REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE MEDEA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En physique

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Par :
Zaitri Sarra
Sakouchi Naoual

Thème :

Etude théorique de l'effet de pression sur les propriétés structurales et électroniques des composés SrX (X=Se, Te)

Evalué par le jury composé de :

Houatis Djamel	Grade :MCB	U. Médéa	Président
Boukaoud Abdelali	Grade :MCA	U. Médéa	Examinateur
Radjai Missoum	Grade :MCA	U. Médéa	Examinateur
Haireche Sofiane	Grade :MCB	U. Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Louange à Dieu, le Compatissant, le Miséricordieux, qui a éclairé notre chemin vers la connaissance qui nous a donné la volonté, la santé et l'opportunité de continuer et de terminer travail dans de bonnes conditions.

Il nous est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma notre gratitude à notre encadreur ***le Dr Haireche*** *Sofiane, qui a eidé.*

Les mêmes remerciements vont également au président du jury le ***Dr Houatis Djamel*** *et aux membres du jury le* ***Dr Boukaoud Abdelalli*** *et le* ***Dr Radjai Missoum*** *de Université Médéa pour avoir accepté de juger cette œuvre.*

Nous remercions ***le professeur Badis Bennasr*** *et le* ***Dr Mourad Souadkia****, de l'Université de Guelma pour nous avoir aidés avec les informations.*

Un grand merci à tous les professeurs de physique département SM Université Médéa pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont fournies tout au long de notre carrière académique et pour leurs efforts considérables pour créer un environnement d'étude dynamique, convivial et chaleureux.

Tous ceux qui ont participé directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail, merci.

Si en plus d'être une expérience scientifique qui tiendra toujours une place particulière dans nous vie, ces années d'études avaient été pour nous une opportunité de découvrir des personnes dont l'amitié nous aurait été précieuse. Dans un premier lieu, nous pensons à tous nos amis avec qui nous avons partagé avec eux de très beaux souvenirs. Nous ne pouvons pas oublier les gens avec lesquels nous avons de merveilleux moments en dehors des heures d'études et avec lesquels nous avons noué une forte amitié. Nous remercie tous nous amis pour ces temps passés ensemble.

Enfin, nous voudrions adresser tous nos remerciements à nos parents, qui nous ont définitivement donné un avant-goût du savoir pour leur soutien moral et financier inconditionnel, et à nos frères et sœurs.

Dédicace :

Grâce à "Dieu"je dédie ce modeste travail:

Aux personnes les plus chères de ma vie

A mesparents...

A ceux qui ont partagé avec moi mes joies et mes peines

A mes sœurs

(Imen,Youssra ,Nadjet.,KHouloud)

A mon seul frère

(Moncef)

A mes cousines

(Widade, KHawla)

A mes tantes

A toute la famille Zaitri et Bouzidi .

Au superviseur M. Haireche Sofiane pour ses conseils techniques

et son assistance illimitée.

A tous chers amis (Zola, Nana, Imen, Hadjer, Romaissa ...)

Sans oublier mon binôme pour son soutien morale sa patience

et sa compréhension tout au long de ce projet.

Enfin, à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Sarra



Dédicace :

Grâce à "Dieu" je dédié ce modeste travail:

Aux personnes les plus chères de vie

N'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui .Ce modeste travail est le fruit de tous tes sacrifices que as déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et Je demande à Dieu Tout-Puissant de vous donner une bonne santé et une vie longue et heureuse

A mes chères sœurs ...Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères...Pour leur appui et leur encouragement.

A Mon mari Adel la personne qui a su guider mes pas égarés vers un horizon plus clair, plus joyeux Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé, Merci d'être toujours là pour moi. Et toute ma deuxième famille Rahmani, Merci pour leur appui et leur encouragement.

À mon beau-frère, Riadh en gage de ma profonde gratitude pour ce tu me l'as donné. Vous m'avez soutenu et aidé, Je te dis merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.

Toute 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.

A mes amies Sara, Hadjer, Wafa, Naima et Rofida, êtes pour moi sont mes sœurs et des amies sur qui je peux compter. 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.

Du profond de mon cœur je dédie ce travail à

Tous ceux qui me sont chers.

Naouel

Résumé

Une étude théorique des propriétés structurales et électroniques des composés SrX (X = Se, Te) du groupe II-VI a été réalisée. Nous avons étudié les propriétés physiques sous l'effet de la pression hydrostatique pour les deux matériaux selon les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2). Nos calculs utilisent la méthode de pseudo-potentiel (PP) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code CASTEP. L'énergie d'échange et de corrélation a été introduite, en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew Burke-Ernzerhof GGA PBEsol.

Nos résultats montrent qu'aux conditions ambiantes, les deux composés étudiés sont plus stables dans la phase de type NaCl (résultats confirmés par l'enthalpie H). Sous l'effet de la pression, les deux matériaux subissent une transition de phase pour se cristalliser dans la structure de type CsCl à des pressions de transition P_T égales à 15 GPa et 12,5 GPa pour les composés SrSe et SrTe respectivement. Le paramètre de maille, le volume de la cellule, l'énergie de gap et la densité d'état sont discutés sous l'effet de la pression pour les deux binaires dans les deux phases. L'analyse de la structure de bande dans des conditions de pression et de température nulle montre que les deux composés sont des semi-conducteurs de type direct.

Nous avons remarqué que l'énergie de gap diminue de 2.3 eV à 0.043 eV lorsque la pression augmente de 0 à 45 GPa dans le cas de SrSe. Cela montre que notre matériau a la tendance d'être métallique. Dans le même contexte le SrTe devient métallique lorsque la pression proche de 13.2 eV. Même remarque a été observé dans l'allure du paramètre et du volume de la maille primitive. Nos résultats obtenus ont été discutés et comparés avec ceux de la bibliographie.

Mots Clés : SrSe, SrTe, DFT, Energie de gap, DOS, pression de transition.

ملخص

تم إجراء دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبين(SrX (X = Se, Te، للمجموعة II-VI من الجدول الدوري. درسنا الخصائص الفيزيائية وتأثير الضغط الهيدروستاتيكي للمادتين حسب النظامينNaCl (B1) و CsCl (B2). استخدمنا طريقة شبه الكمون (PP) كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتم تنفيذها في كود CASTEP، حيث عالجنا التبادل وطاقة الارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم ل Perdew Burke-Ernzerhof GGA PBEsol

تظهر نتائجنا أنه في الحالة المستقرة، يكون المركبان المدروسان أكثر استقرارًا في نظام كلوريد الصوديوم (B1) (النتائج تم تأكيدها بواسطة الأنتالبي H). تحت تأثير الضغط المركبان تتغير البلورات من النظام (B1) إلى نظام (B2) عند ضغط يساوي 15 جيجا باسكال و12.5 جيجا باسكال للمركبين SrSe وSrTe على التوالي. تم مناقشة ثابت الشبكة وحجم الخلية وطاقة الفجوة وكثافة الحالة تحت تأثير الضغط في المرحلتين. يوضح تحليل بنية الطاقة تحت شروط الضغط ودرجة الحرارة لمعدومة أن كلا المركبين هما أشباه نواقل من طاقة المنع المباشرة.

لقد لاحظنا أن الفجوة الطاقية تنقص من 2.3 إلكترون فولت إلى 0.043 إلكترون فولت عندما يزيد الضغط من 0 إلى 45 جيجا باسكال في حالة SrSe. هذا يدل على أن مادتنا تميل إلى أن تكون معدنية. في نفس السياق، يصبح SrTe معدنيًا عندما يقترب الضغط من 13.2جيجا باسكال. لوحظت نفس الملاحظة في ثابت الشبكة وحجم الخلية البدائية. تمت مناقشة النتائج المتحصل عليها ومقارنتها مع تلك الموجودة في قائمة مراجع البحث.

الكلمات المفتاحية: SrSe، SrTe، DFT ، GGA-PBE، الفجوة الطاقية، الضغط انتقالي،DOS .

Abstract

A theoretical study of the structural and electronic properties of SrX (X = Se, Te) compounds of group II-VI was studied. We have studied the physical properties under the effect of hydrostatic pressure for the two materials according to the two phases NaCl (B1) and CsCl (B2). We used the pseudo-potential (PP) method as part of the density functional theory (DFT) implemented in the CASTEP code. The exchange and correlation energy was introduced, using the generalized gradient approximation of Perdew Burke-Ernzerhof GGA PBEsol.

Our results show that at ambient conditions, the two compounds studied are more stable in the NaCl-type phase (results confirmed by H enthalpy). Under the effect of the pressure, the two materials undergo a phase transition to crystallize in the CsCl type structure at transition pressures P_t equal to 15 GPa and 12.5 GPa for the SrSe and SrTe compounds respectively. The lattice parameter, cell volume, gap energy and density of state are discussed under the effect of pressure for the two bits in the two phases. Analysis of the band structure under conditions of pressure and zero temperature shows that both compounds are direct-type semiconductors.

We have noticed that the gap energy decreases from 2.3 eV to 0.043 eV when the pressure increases from 0 to 45 GPa in the case of SrSe. This shows that our material tends to be metallic. In the same context the SrTe becomes metallic when the pressure close to 13.2 eV. The same remark was observed in the shape of the parameter and the volume of the primitive cell. Our results obtained were discussed and compared with those in the bibliography.

Keywords : SrSe, SrTe, DFT, Castep, GGA-PBE, band gap, DOS, transition pressure.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale 1

Bibliographie 3

CHAPITRE I : Etat de l'art des semiconducteurs SrSe et SrTe)

Introduction 5

1 L'existence en écores terrestre 5

2 Etat de l'art sur le processus expérimental de SrSe et SrTe et leurs applications 6

3 Propriétés physiques des semi-conducteurs SrSe et SrTe 8

3.1- Propriétés structurales . . . . . **..8**

3.1.1- Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1**) 8**

3.1.2- Structure de type Chlorure de Césium CsCl (B2) . . . . . **.9**

3.1.3- Structure Würtzite (hexagonale) **10**

3.1.4- Changement de phase et pression de transition statique **12**

3.2- Propriétés électroniques . . . . . **.13**

3.2.1- Structure de Bande . . . . . **.15**

3.3- Propriétés thermodynamiques **19**

3.3.1- Capacité calorifique à volume constant CV. . . . . **.20**

3.3.2- Pression de transition en fonction de la température . . . . . **.20**

3.4- Propriétés optiques . . . . . **.21**

3.5- Propriétés chimiques **23**

Bibliographie 24

CHAPITRE II : Méthodes et modèles théoriques

Introduction 27

1 Équation de Schrödinger 27

2 Approximations fondamentale 29

2.1- L'approximation de Born – Oppenheimer **29**

2.2- Approximation de Hartree **30**

2.3- Approximation de Hartree-Fock 31

3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 33

Introduction 33

3.1- Théorèmes de Hohenberg-Kohn 33

3.1.1- Premier théorème 34

3.1.2- Deuxième théorème 34

3.2- Les équations de Kohn-Sham. 34

4 Approximations utilisées en DFT 37

4.1- Approximation de la Densité Locale (LDA) 37

4.2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA**) 39**

5 Pseudo-potentiels 40

Introduction 40

5.1- Théorème de Bloch 41

5.2- Une base d'onde plane 42

5.3- L'approximation du cœur gelé 43

5.4- Méthode du pseudo potentiel 44

5.4.1- La transférabilité d'un pseudo potentiel 45

5.4.2- Pseudo potentiel à norme conservée 45

5.4.3- Pseudo potentiel ultra-doux (USPP) 46

Conclusion 46

Bibliographie 47

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction 50

1 Détaille de calcule 50

2 Modèle géométrique et optimisation des paramètres de convergence Ecut et NK-point 51

3 Propriétés physiques des composés SrSe et SeTe à la phase NaCl et CsCl 53

3.1- Propriétés structurales 53

3.2- Propriétés électronique 54

3.2.1- Structure de bande 54

3.2.2- Densités d'états (DOS) 57

4 Effet de la pression sur les propriétés physiques des composés SrSe et SrTe 58

4.1- Propriétés structurales **58**

4.2- Changement de phase et pression de transition **60**

4.3- Propriétés électroniques **62**

Bibliographie 70

Conclusion générale 72

Liste des figures

Chapitre I : Etat de l'art des semi-conducteurs SrSe et SrTe

Figure 2.1: Schéma de Principe de Préparation de couches minces SrSe par dépôt à paroi chaud **7**

Figure 3.1 Maille conventionnelle de chalcogénures de strontium$SrX(X = Se, Te)$ **9**

Figure 3.2: Maille conventionnelle de chalcogénures de strontium $SrX(X = Se, Te)$ en modèle CsCl **10**

Figure 3.3 : Représentation planaire de chalcogénures de strontium $SrX(X = Se, Te)$ en phases monocouches hexagonales **11**

Figure 3.4: Détermination de la pression de transition de phase à travers le graphe de l'enthalpie en fonction de la pression pour SrSe et SrTe. **13**

Figure 3.5: Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie . . **14**

Figure 3.6 : Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie . .**14**

Figure 3.7 : Structures de bandes électroniques $SrSe$ pour phases monocouches hexagonales **15**

Figure 3.8: Structures de bande et de densité de cas du $SrSe$ polymorphe: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) h-MgO et (e) B8 .....**16**

Figure 3.9 : Dépendance calculée de la bande interdite d'énergie sur la pression pour (a) la phase B1 et (b) la phase B2 de $SrSe$ **17**

Figure 3.10.Structures de bandes électroniques $SrTe$ pour phases monocouches hexagonales. **18**

Figure 3.11 : Structures de bande et de densité de cas du $SrTe$ polymorphe: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) h-MgO (e) B8 et hexagonal structure monocouche hexagonale **. 18**

Figure 3.12: Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour $SrSe\ et\ SrTe$, dans la phase B1 et la phase B2 **. 20**

Figure 3.13 : Pression de transition de la phase B1- B2 en fonction de la température pour $SrSe$ et $SrTe$(carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l'effet de l'énergie de point zéro). **. 21**

Figure 3.14. Panneau supérieur: partie imaginaire calculée de SrTe la fonction diélectrique. **. 21**

Chapitre II : Méthodes et modèles théoriques

Figure 5.1 Le pseudo potentiel et la pseudo-fonction d'onde. **. 45**

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 2.1 : Variation de l'énergie en fonction de la valeur d'Ecutoff du SrSe pour la phase B1 et B2. **. 52**

Figure Figure 2.2 : Variation de l'énergie en fonction des confuguration Nkpt pour k du SrSe selon les deux phases B1 et B2 **. 52**

Figure 2.3 : Variation de l'énergie en fonction de l'énergie d'Ecutoff dSrTe pour la phase B1 et B2 **. 52**

Figure 2.4 : Variation de l'énergie en fonction des valeurs la grille de points k du SrTe pour la phase B1 et B2. 53

Figure 3.1: représente les structures de bandes du SrSe dans la phase NaCl (B1). **55**

Figure 3.2: Structure de bandes du SrTe dans forme NaCl(B1) . . . . . **.56**

Figure 3.3 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les deux composés SrSe et SrTe en phase B1 à 0 GPa . . . . . **.58**

Figure 4.1 : Variation du paramètre de la maille et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrSe dans la phase (B1) et (B2**)** . . . . . **.59**

Figure 4.2 : Dépendance du volume et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrSe dans la phase (B1) et (B2**)**. . . . . **.59**

Figure 4.3 : Variation du paramètre de la maille et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrTe dans la phase (B1) et (B2**)**. . . . . **.59**

Figure 4.4 : Variation du volume et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour *SrTe* dans la phase (B1) et (B2**)**. . . . . **.60**

Figure 4.5 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression de SrSe et SrTe **.** . . . . . **.61**

Figure 4.6 : représente les structures de bandes calculés pour SrSe et SrTe à Pt=15GPa et Pt=12.5GPa respectivement dans la phase B2. . . . . **.63**

Figure 4.7 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les deux composés SrSe et SrTe en phase B2 à P=Pt. **64**

Figure 4.8 : Structures de bandes en fonction de la pression pour le matériau SrSe**.** **66**

Figure 4.9: Structures de bandes en fonction de la pression pour le matériau SrTe **67**

Figure 4.10 : variation de l'énergie de gap en fonction de la pression pour SrSe et SrTe dans la phase B1 et B2 . . . . . **.67**

Liste des tableaux

Chapitre I : Etat de l'art des semi-conducteurs SrSe et SrTe

Tableau 2.1 : Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces **6**

Tableau 2.2 : Quelques avantages et inconvénients des méthodes de la préparation de couches **8**

Tableau 3.1: Quelques propriétés structurales du modèle NaCl **9**

Tableau 3.2 : Quelques propriétés structurales du modèle CsCl **10**

Tableau 3.3 : Paramètre de réseau a_0(A°), module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée B′ des composés $SrSe$ et $SrTe$ dans les phases $NaCl$ ($B1$) et $CsCl$ ($B2$) et phases hexagonal **12**

Tableau 3.4: Valeurs de l'énergie de gap direct et indirect de SrSe selon le modèle NaCl **17**

Tableau 3.5 : Valeurs de l'énergie de gap direct et indirect de SrSe selon le modèle CsCl.. .**19**

Tableau 3.6. Positions de pic de $\varepsilon_2(\omega)$avec les contributions dominantes à chaque pic **22**

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 3.1: Paramètre de réseau a (Å) des composés SrSe et SrTe dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2) **54**

Tableau 3.2 : L'énergie des écarts directs (Γ- Γ) et indirects (Γ-X) (eV) de SrSe et SrTe dans la phase B1 à pression nulle **56**

Tableau 4.1 : Pression de transition Pt (en GPa), volumes de transition de phase (en$Å^3$) pour SrSe et SrTe **62**

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

B88 Becke88.

B Module de compressibilité (Bulk modulus).

B' Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.

CVD Chemical Vapor Depositon (Dépôt de vapeur chimique).

CFC Cubique à Face Centré.

CBM Conduction-Band Minimum (Bande de conduction minimale).

C_v Capacité calorifique à volume constant.

C_{ij} Tenseur des constantes élastiques.

DH Double Hétérogène (Heterogeneous double).

DFT-LDA Density Functional Theory Local Density Approximation (Théorie de la fonctionnelle de la densité Approximation de la densité locale).

DFT Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

E(k) l'équation de dispersion (The dispersion equation).

E_g Bande interdit (Energy band gap).

E_{xc} Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).

ε_{xc} Fonctionnelle d'échange-corrélation (exchange-correlation functional).

$E_{cut-off}$ Cutoffenergy **(**Energie de coupure).

FP-LAPW Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (potentiel complet-onde plane augmentée et linéarisée.

F_{hk} Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

GGA Generalised Gradient Approximation (Approximation du gradient généralisé).

G l'énergie libre de Gibbs.

$\vec{G}$ Vecteur du réseau réciproque.

HF Hartree-Fock.

H Enthalpie.

H_{ks} Hamiltonien de Kohn et Sham

K	Vecteur d'onde.
LDA	Local Density Approximation (Approximation de la densité locale).
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave (Ondes planes augmentées linéarisées).
LSDA	Local Spin Density Approximation (Approximation de la densité de spin locale).
MQW	Multiple Quantum Well (laser multi-puits).
Ppm	Parties Par Million.
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof .
PW	Plane Wave (Onde plane).
$\mathbf{P_t}$	Pression de transition (transition pressure).
$\mathbf{r_c}$	Rayon de coupure (cut-off radius).
$\vec{R}$	Vecteur du réseau direct.
TB-LMTO	Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbitals.
TDOS/PDOS	Total/Partial Density Of States (Densité d'états totale/partielle).
$\mathbf{T_{sub}}$	Températures de substrat (substrate temperatures).
$\mathbf{T_{sr}}$	Températures de strontium (strontium temperatures).
$\mathbf{T_{se}}$	Températures de selenide (selenide temperatures).
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
TFEL	thin films electroluminescent (Films minces électroluminescentes).
USPP	Ultra-Soft Pseudopotentiel (Pseudopotentiels ultradoux).
VBM	Valence-Band Maximum (Bande de valence maximale).
V_{xc}	Potentiel d'échange-corrélation (Exchange-correlation potential).
V_{eff}	Potentiel externe effectif (effective external potential).
$\mathbf{V_H}$	Potentiel d'Hartree.
$\mathbf{V_{ext}}$	Potentiel externe d'interaction Coulombienne.
$\mathbf{V_{ee}}$	Energie d'interaction électrons-électrons.
$\mathbf{V_{nn}}$	Energie d'interaction noyaux-noyaux.
$\mathbf{V_{ne}}$	Energie d'interaction noyaux-électrons.

$\boldsymbol{\rho(\mathbf{r})}$	Densité électronique.
$\boldsymbol{\psi_n}$	Fonction d'onde nucléaire.
$\boldsymbol{\psi_e}$	Fonction d'onde électronique.
$\boldsymbol{\psi\,(\mathbf{r})}$	Fonctions d'ondes.
$\boldsymbol{\varphi_{ps}}$	Pseudo-fonctions d'ondes.

Introduction générale

Introduction générale

Les sciences des matériaux reposent sur la relation entre les propriétés physiques (électriques, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques, chimiques, … etc.), et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, céramiques, composites, semi-conducteurs... etc.). Cette dernière remonte à environ d'un demi-siècle, avec l'invention du transistor en 1947 par Bardeen et Shockley [**1**]. Dans ce domaine, il existe de nouvelles familles constituées de divers matériaux binaires, ternaires,…etc., tels que les semi-conducteurs IV-IV, I-VII, II-VI et III-V. Ce qui est particulièrement important en raison de son utilisation technique dans divers dispositifs optoélectroniques [**2-10**].

Les semi-conducteurs binaires sont des matériaux optoélectronique à une énergie interdite assez large avec un gap supérieur à 2eV [**11-12**], formés par des éléments du groupe II et VI qui appelé chalcogénes alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C(S, Se, Te, O). Ces composés forment un système ionique à coque fermée très important, cristallise dans la structure de type NaCl aux conditions ambiantes sauf le MgTe et les chalcogénures de béryllium. Ces composés représentent un groupe important de matériaux utilisés dans les applications des dispositifs luminescents dont ils présentent un intérêt technologique et scientifique. Parmi ces composés, les chalcogénures de strontium (SrX, X = Se, Te) subissent une transition de phase structurelle de la structure de type NaCl (Bl) à la structure de type CsCl (B2) respectivement sous une pression hydrostatique. Cette transition de phase ouvert un intérêt particulier dans le domaine de l'optoélectronique et notamment dans la fabrication des lasers.

L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques du SrX (X=Se, Te) et aussi leur transition de phase. Plusieurs travaux ont été menés pour décrire et caractériser les propriétés physiques de ces matériaux que ce soit sur le plan théorique [**13-17**] ou expérimental [18]. Malgré ces nombreux travaux, l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés physiques de ces composés reste toujours ouvert et peu étudié et notamment à haute pression.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui vise à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et électroniques des composés SrSe et SrTe. Pour mener cette étude de genre calcul théorique, nous nous sommes basé sur la technique de

simulation qui représente à côté de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques. Dans notre travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) en employant la méthode du pseudo-potentiel sous l'approximation de gradient généralisée GGA (Generalized Gradient Approximation) et cela est implantée dans le logiciel CASTEP.

La rédaction de ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre est destiné à une présentation générale des matériaux ainsi que la description de leurs propriétés physiques et ses applications. la méthodologie de travail, en focalisant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode du pseudopotentiel utilisée par la méthode de calcul est consacré au deuxième chapitre. Le troisième chapitre résume les résultats obtenus, nos interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux .On finalisent notre travail par une conclusion générale.

Références

[1]. S Lenfle, Loïc Petitgirard, l'invention du transistor aux Beli labs ou la création d'une expertise sur un domaine inconnu n° 98 | pages 94 à 119(2020).

[2]. H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4ème édition, Masson (1998).

[3]. H. M. Wang et al, Journal of Crystal Growth, 208, 253-258 (2000).

[4]. R. Pandey, S. Sivaraman, Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides, J. Phys. Chem. Solids 52, 211-225 (1991).

[5]. Y.Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Preparation and luminescent properties of SrSe:Ce thin films, Appl. Surf. Sci. 65, 515-519 (1993).

[6]. R.P. Rao, The preparation and thermoluminescence of alkaline earth sulphide phosphors, J. Mater. Sci. 21, 3357-3386 (1986).

[7]. Rahul Bhattacharjee, Surya Chattopadhyaya, Solid State Sciences 71, 92-110 (2017).

[8]. S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Status Solidi B89, 663-673 (1978).

[9]. N. Yamashita, T. Ohira, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 419-426 (1984).

[10]. R.P.Rao, J.Mat.Sci. 5, 3357-3386 (1986).

[11]. J.COULOMBE, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).

[12]. H.Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris (1999).

[13]. S. Labidi, Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and El Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and SrS1−xSex alloy, Phys. Procedia, 2, 1205-1212 (2009).

[14]. I. B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. Low Temp. Phys. 112 , 211 (1998).

[15]. F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).

[16]. R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs and B. Abbar, Physica. B 339, 208 (2003).

[17]. P. Cortona, Int. J. Quant. Chem. 99 , 828 (2004).

[18]. H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruo, Phys. Rev. B 49, 15341 (1994).

Chapitre I:

Etat de l'art des semi-conducteurs SrSe et SrTe

Introduction :

Les semi-conducteur II-VI sont des composés constitués par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique (généralement appelés chalcogénures alcalino-terreux). Il a suscité des réactions à la fois expérimentales et théoriques. Il peut être vu que cela est dû à ses applications techniques potentielles allant de la région spectrale bleue à la région proche ultraviolette **[1]**. Ils sont caractérisés par une large bande interdite supérieure à 2eV, et la plupart d'entre eux cristallisent dans une structure de sel gemme (NaCl) dans des conditions normales dans ce chapitre, nous présentons les propriétés fondamentales des strontiums SrX(X=Se, Te).

1- L'existence en écores terrestre :

Le strontium est omniprésent dans l'environnement avec une présence prédominante. C'est le quinzième élément le plus abondant sur terre, représentant 0,034% de l'écores terrestre. Il est présent dans les roches en quantités moyennes de 450 ppm. Les types de roches individuelles présentent différentes concentrations de strontium avec une teneur plus élevée dans les roches de basalte (Pierre volcanique) et de carbonate et une plus faible quantité de strontium dans le grès et le granite à faible teneur en calcium. Sa présence est supérieure à celle du carbone ou du chlore et légèrement inférieure à celle du soufre ou du fluor. Parce que le strontium a un rayon atomique similaire à celui du calcium, il se substitue facilement au calcium dans les minéraux. Il existe plus de 20 types de minerai contenant du strontium; les deux principaux minéraux sont sous la forme du sulfate minéral célestine (SrSo4) et le carbonate de strontianite (SrCo3) **[2]**. La concentration moyenne de strontium stable dans le sol est d'environ 240 ppm, mais les sols agricoles peuvent contenir plus de 600ppm s'ils sont traités avec un engrais phosphaté ou du calcaire.

Le strontium est l'un des cinq principaux cations existant dans l'eau de mer à une concentration moyenne de 8.1 ppm par exemple, aux États-Unis, les valeurs se situaient entre 0,002 et 1,2ppm, selon la source et la dureté de l'eau. Des concentrations de strontium de 0,19 à 3,2 mg L^{-1}1 ont été signalées dans l'eau potable canadienne, Selon les roches fondatrices, alors que seulement 1,5 à 570µg Sr L^{-1} ont été démontrés dans des échantillons d'eau norvégiens. **[3]**

les concentrations de strontium observées dans des aliments courants variaient d'une année à l'autre et d'une ville à l'autre au Canada**[4]** les concentrations de strontium variaient de 40 à 500 µg/kg dans le jus de pomme, de 200 à 11 000 µg/kg dans le fromage, de 100 à 1 800 µg/kg dans les œufs, de 100 à 2 500 µg/kg dans les tomates, de 200 à 800 µg/kg dans le lait entier et de 50 à 678 µg/kg dans le thé, pour atteindre jusqu'à 100 000 µg/kg dans les herbes et les épices.

2- Etat de l'art sur le processus expérimental de SrSe et SrTe et leurs applications :

La préparation d'une couche mince est une étape expérimentale indispensable pour mise en œuvre le lien entre les propriétés physiques obtenues et celles optimisée. Selon la nature du processus, les techniques utilisées pour L'élaboration de couches minces peuvent être divisées en deux groupes : les processus chimiques et les processus physiques **[5]**.

Procédés physiques	Procédés chimiques
• Evaporation thermique sous vide. • Ablation laser. • Pulvérisation cathodique. • Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	• Spray pyrolyse. • Sol gel. • Electrodéposition • Dépôt à vapeur chimique (CVD).

Tableau 2.1 : Classification des principales méthodes de dépôt en couches minces.

Les chalcogénures alcalino-terreux sont des matériaux technologiquement importants qui ont de nombreuses applications allant de la catalyse à la microélectronique. Dans le domaine des dispositifs électroluminescents **[6]**, des films minces de SrSe dopés ont été envisagés pour la source de lumière bleue.

Ces dernières années, l'amélioration de la luminance et de la chromaticité des matériaux TFEL émettant du bleu a été un domaine de recherche important pour le développement de l'affichage TFEL panneaux en couleur.

Des films minces SrSe ont été pour la première fois préparés par la technique de dépôt par paroi chaude. Il est bien connu que la technique est excellente pour réaliser des super-réseaux constitués de composés II-VI ou IV-VI **[7]**, dans cette technique les films $SrSe$ ont été déposés sur des substrats en verre de quartz à l'aide d'un appareil de dépôt mural composé de deux creusets, l'un pour Sr et l'autre pourSe, comme le montre la figure 2.1.

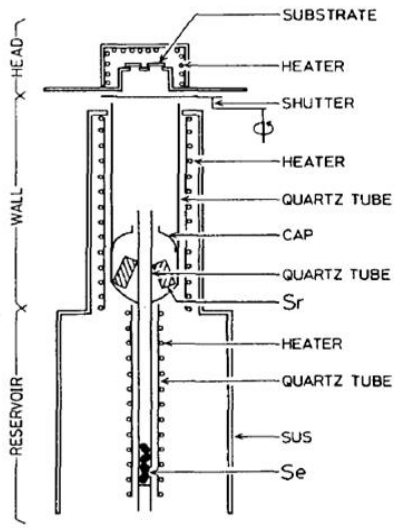


Figure 2.1: Schéma de Principe de Préparation de couches minces SrSe par dépôt à paroi chaud [7].

Son utilisation principale de SrSe était dans l'élaboration des verres infrarouges transparents, à cause des caractéristiques importantes qui présentent, le SrSe est favorisé dans l'industrie microélectronique à grand échelle. **[8]**

En ce qui concerne le SrTe Des films Pb1-xSrx Te ont été préparés par des rides de paroi chaude sur des substrats BaF2 (111). L'analyse par diffraction des rayons X, la mesure par transmission optique, la mesure Hall et l'EPMA ont été réalisées sur des films. Il a été observé que l'augmentation du taux statique du réseau des membranes Pb1-xSrxTe contenant une teneur en SrTe était significativement plus élevée que celle estimée dans la loi de Vegard. Le Pb1-xSrxTe/PbTe pour la structure double hétérogène (DH) et le laser multi-puits (MQW) a également été préparé pour la première fois par épitaxie à paroi chaude. Des procédés laser pulsés ont été obtenus jusqu'à 227 K (4,1 μm) pour le laser DH et jusqu'à 220 K (3,5 μm) pour le laser MQW. De grandes différences de puissance de sortie sont observées en raison d'une pression insuffisante dans la couche active**. [9]**

Le tellurure de strontium n'est pas utilisé dans l'industrie à quelque fin que ce soit, et la littérature scientifique s'y rapportant est largement répandue **[9]** mais il peut être utilisé comme duplicateur de fréquence, comme peut être utilisé pour l'égalisation de phase **[10]**
Les autres techniques utilisées pour la préparation des films SrSe et SrTe :

- L'épitaxie par faisceau moléculaire ~MBE. **[11]**
- Le dépôt multi-sources. **[12]**

- La croissance flottante de la zone de fusion. **[13]**

	Avantages	Inconvénients
MBE	• Faible contamination • Basses températures	• Système très compliqué • Faible vitesse de croissance
Zone fondue	• Faible contamination • Contrôle de la composition chimique est facile. • Dopage en surface ou volume accessible.	• Limitation du diamètre des échantillons. • L'existence du gradient de tension interfaciale sur les surfaces libres.

Tableau 2.2 : Quelques avantages et inconvénients des méthodes de la préparation de couches minces.

La technique MBE peut réduire les problèmes de croissance des îlots et de désorientation des cristaux. Cet avantage par rapport à d'autres méthodes, telles que le dépôt à paroi chaude, le dépôt multi-source et la croissance en zone de fusion flottante, peut produire des films monocristallins de meilleure qualité. Étant donné que la constante de réseau du cristal de BaF2 correspond à celle de SrSe, BaF2 constitue un substrat naturel pour soutenir la croissance du film de SrSe. De plus, le substrat BaF2 sera moins susceptible d'interférer avec la caractérisation du film et les performances du dispositif en raison de sa nature transparente et isolante. **[14]**

3- Propriétés physiques des semi-conducteurs $SrSe$ et $SrTe$:

3.1. Propriétés structurales :

Les chalcogénures de strontium SrX (X=Se, Te) forment un important système ionique. Dans les conditions normales de température et de pression, ces composés se cristallisent dans la structure$NaCl$. Sous l'effet de la pression, ils se transforment à la structure$CsCl$ **.**

3.1.1. Structure de type chlorure de sodium $NaCl$ (B1):

Dans cette structure, figure 3.1. Les ions Sr 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 (X=Se,Te) occupent les sites octaédriques du réseau c'est à dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube **[15]**.

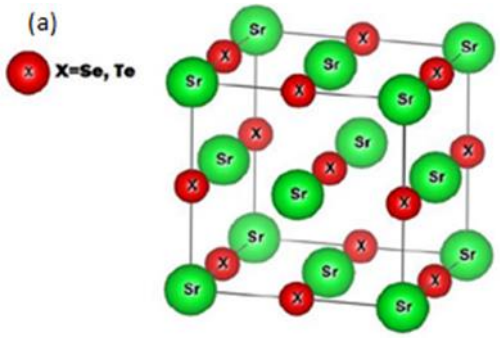


Figure 3.1 Maille conventionnelle de chalcogénures de strontium$SrX(X = Se, Te)$.

Le réseau spatial est CFC et la base comporte un ion Sr en (0,0,0) et un ion (X=Se, Te) en ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$). Le tableau 3.1 récolte les principales caractéristiques de la structure CFC

Motif formulaire	NaCl
Mode de réseau	Cubique F
Positions atomiques	$Na^+(0,0,0)$ $Cl^-(\frac{1}{2},0,0)$
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$ (n°225)
Notation Schönflies	O_H^5
Strukturbericht	B1 [Ref 8]
Symbole de Pearson	cF_8 [Ref 9]
Coordinence	$[Na^+]$=6 $[Cl^-]$=6

Tableau 3.1: Quelques propriétés structurales du modèle NaCl.

3.1.2. Structure de type Chlorure de Césium $CsCl$ (B2):

Les chalcogénures de strontium possède une autre structure selon le modèle CsCl Dans cette structure, figure 3.2, les anions $X = Sr, Te$ forment un réseau cubique simple : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Sr occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type (½½½) les positions des ions sont (origine sur l'anion) **[15]**:

$X = Se, Te$: (0 0 0)

$Sr = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$

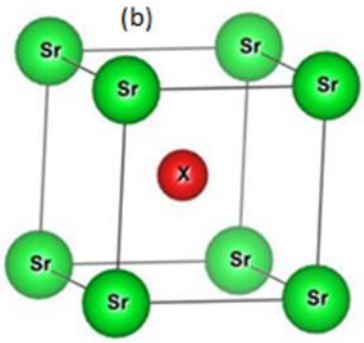


Figure 3.2: Maille conventionnelle de chalcogénures de strontium $SrX(X = Se, Te)$ en modèle CsCl.

Le réseau est cubique simple et la base comporte un ion $X = Se, Te$ en (0 0 0) et un ion Sr en(½½½).Le tableau 3.2 récolte les principales caractéristiques de la structure CS.

Motif formulaire	CsCl
Mode de réseau	Cubique P
Positions atomiques	$Cs^+(0,0,0)$ $Cl^-(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$(n°221)
Notation Schönflies	O_H^1
Strukturbericht	B2
Symbole de Pearson	cP_2 [Ref **9**]
Coordinence	$[Cs^+]$=8 $[Cl^-]$=8

Tableau 3.2 : Quelques propriétés structurales du modèle CsCl.

3.1.3 Structure Würtzite (hexagonale) :

D'autres travaux ont rapporté qu'il existe une autre structure c'est la structure monocouche hexagonale [**16**] La structure Zinc blende (B3) et la Structure h-MgO et La structure NiAs (B8) [**17**] La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les cations Sr occupent les positions (0 0 0) et ($\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$) et les anions (X = Se, Te) occupent les sites (0,0, u) et ($\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}+$ u) avec u = $\frac{3}{8}$ les cations Sr est entouré de quatre anions X = (Se, Te) disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est $P\overline{6_3}mc$

(selon la notation d'Hermann-Mauguin), ou "186" (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie). La désignation Strukturbericht est "B4"et symbole de Pearson est $hP4$.

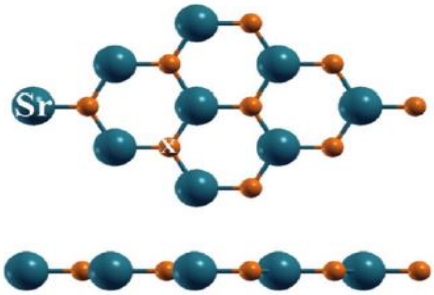


Figure 3.3 : Représentation planaire de chalcogénures de strontium $SrX(X = Se, Te)$ en phases monocouches hexagonales. **[16]**

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B', au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Plusieurs travaux théoriques sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan **[18]** qui est donnée par l'expression suivante **[15]** :

$$\boldsymbol{E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'(B'-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0\right] + \frac{B_0}{B'}(V - V_0)} \quad \textbf{(1)}$$

Où $E(V_0)$ est l'énergie totale au volume d'équilibre, V0 est le volume d'équilibre.
Le module de compressibilité est donné par :

$$\boldsymbol{B_0 = -V\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)} \quad \textbf{(2)}$$

Et sa dérivé B' est donnée par :

$$\boldsymbol{B' = \frac{\partial B_0}{\partial P}} \quad \textbf{(3)}$$

Les résultats théoriques et excrémenteux obtenus par les chercheurs pour les paramètres structuraux lorsque les composés $\boldsymbol{SrSe}$ et $\boldsymbol{SrTe}$ sont en équilibre dans la structure $\boldsymbol{NaCl}$ (phase B1), structurelle (phase B2) $\boldsymbol{CsCl}$ et les phases hexagonales sont présentés dans le tableau 3.3.

Phases	SrSe	a_0	B_0	B'
B1	Autres	6.023[1], 6.32[3] 6.30[4]	52[1], 46[2], 41[3] 41.1[4]	3.76[3]
	Expt	6.23[7]	45[7]	4.5[7]
B2	Autres	3.63[1] 3.83[3]	59[1] 43[3]	3.88[3]
	Expt	3.77[7]	46[7]	4.5[7]
Hexagonal	Théo	4.760[5] 4.841[6]		

Phases	SrTe	a_0	B_0	B'
B1	Autres	6.48[1], 6.76[3], 6.73[4]	44[1], 48[2], 36[3] 31.8[4]	3.23[3]
	Expt	6.66[7]	39.5[7]	5[7]
B2	Autres	3.95[1], 4.12[3]	45[1], 35[2]	3.56[2]
	Expt	3.99[8]		
Hexagonal	Théo	5.050[6] 4.950[5]		

Tableau 3.3 : Paramètre de réseau a_0(A°), module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée B' des composés $SrSe$ et $SrTe$ dans les phases $NaCl$ $(B1)$ et $CsCl$ $(B2)$ et phases hexagonal.

[1]Ref. [**19**].TB-LMTO+LDA.[2]Ref. [**20**].Modèle de potentiel.[3]Ref. [**21**].FP-LAPW+GGA.
[4]Ref. [**1**]. FP-LAPW+GGA.[5]Ref. [**22**].[6]Ref. [**16**].[7]Ref. [**23**]. Données expérimentales.
[8]Ref. [**24**]. Données expérimentales.

Les études théoriques qui ont été faites montrent que le paramètre de maille augmente avec la taille des éléments chalcogéniques (Se→Te).Contrairement au coefficient de compressibilités.

3.1.4. Changement de phase et pression de transition statique :

Des études expérimentales et même théoriques ont montré que lorsque la pression change, un changement de phase de la structure NaCl vers CsCl se produit. Les résultats expérimentaux ont montré une transition de phase de structure NaCl vers CsCl pour les composés SrSe et SrTe sont 14GPa **[23]** et 12GPa **[24]** respectivement. Il a été également constaté que ces composés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques. Quelques travaux théoriques ont donné des valeurs théoriques sur la pression de la transition de phase de ces

composés pour le composé SrSe 13.5GPa **[19]** 13.6GPa [15]. Afin de déterminer la pression de transition Pt pour ces composés, ils ont calculé l'énergie libre de Gibbs G des structures NaCl et CsCl, qui est donnée par la formule thermodynamique suivante :

$$\boldsymbol{G = E_{Tot} + PV - TS} \ \textbf{(4)}$$

A température nulle T = 0, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie H donnée par :

$$\boldsymbol{H = E_{Tot} + PV} \ \textbf{(5)}$$

Donc, pour détermine la pression de transition P_t, en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales $H_{B1} = H_{B2}$.

La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les deux composés $SrSe, SrTe$ dans les deux phases (B1 et B2) a été étudiée par M.souadkia. Ces travaux nous montre la méthode graphique pour l'obtention de la pression de transition de phase (figure3.4) est présentée dans la figure3.4

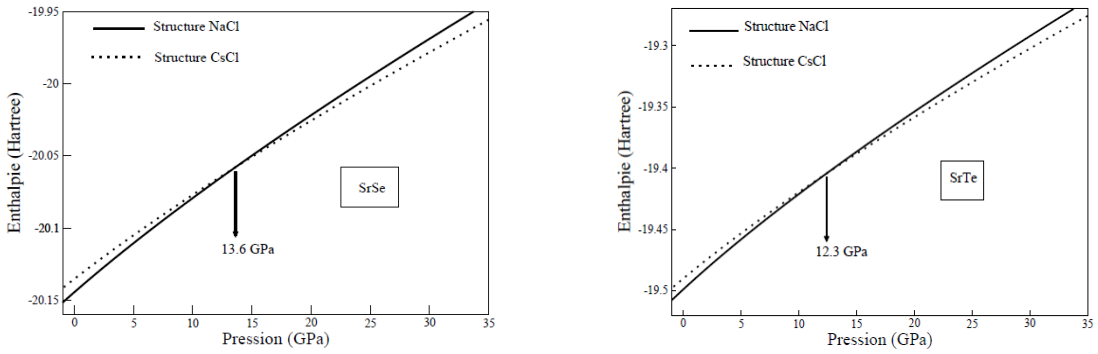


Figure 3.4: Détermination de la pression de transition de phase à travers le graphe de l'enthalpie en fonction de la pression pour SrSe et SrTe **[15]**.

3.2. Propriétés électroniques :

En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k. A partir de l'équation de dispersion E(k) qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les énergies de gap (Eg), les densités d'états.

Les chalcogénures de strontium Sr(X=Se, Te) sont des semi-conducteurs de type IIA-VIA. Les configurations électroniques des atomes Sr, Se et Te choisies pour le calcul DFT sont respectivement $5s^2$, $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$ et $4d^{10}5s\ ^2 5p^4$ respectivement.

Habituellement, les propriétés physiques du système sont calculées dans l'espace K, et il suffit de considérer l'état k de l'unité de base appartenant au réseau réciproque. Cette unité de base avec le plus petit volume est appelée la première zone Brillouin. Pour la structure de type $NaCl$, la forme de la première zone de Brillouin est un octaèdre, qui est coupé par les six faces du cube (Figure 3.5) Nous avons également remarqué les points très symétriques à travers les lettres Γ, X, L, etc. Les cordonnées des points de haute symétrie sont [25] :

Γ: $(0\ 0\ 0)$,X: $(0\ \frac{1}{2}\frac{1}{2})$,$L$: $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, W: $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\ \frac{1}{2})$, U: $(\frac{1}{4}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$, K: $(\frac{3}{8}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{8})$

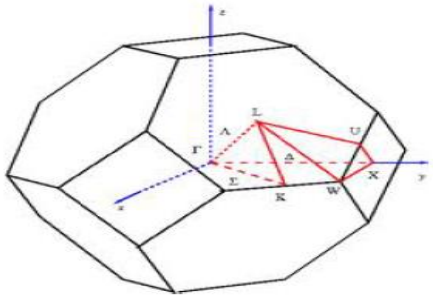


Figure 3.5: Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie **[25]**

La première zone de Brillouin ainsi les points de haute symétrie sont illustrés dans la figure 3.6 Les coordonnées des points de haute symétrie sont **[25]:**

Γ: $(0\ 0\ 0)$, R: $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, X: $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, M: $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$

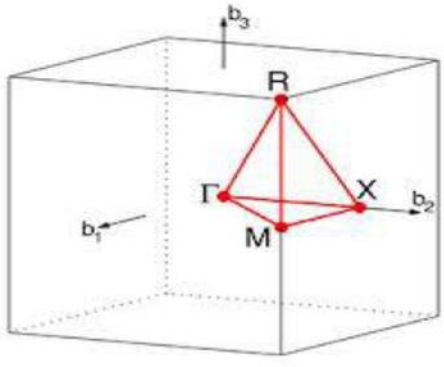


Figure 3.6 : Première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie **[25]**

3.2.1 Structure de Bande :

La connaissance des structures de bande d'énergie de $SrSe$ et $SrTe$ dans toutes ces phases possibles est essentielle pour fournir des informations précieuses concernant son utilité potentielle dans la fabrication de divers dispositifs. Les structures de bande, la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) des polymorphes $SrSe$ et $SrTe$ calculées aux volumes d'équilibre dans DFT-LDA sont illustrées sur la figure 3.8 (a –d) indiquant la structure de bande d'énergie fortement dépendante de l'arrangement atomique schéma. La variation de la bande d'énergie est associée au changement de symétrie lors de la transformation structurelle. Comme le montre la figure3.8.

- **Pour $SrSe$:**

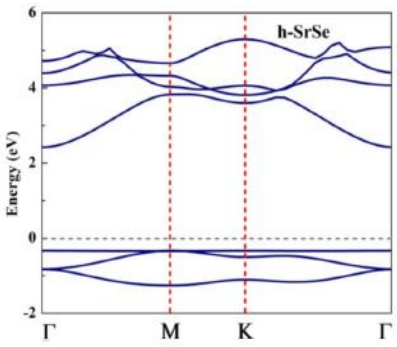


Figure 3.7 : Structures de bandes électroniques $SrSe$ pour phases monocouches hexagonales. **[16]**

Au réf **[16]**, il a été montré que les structures de bande des phases monocouches de $SrSe$ indiquent leur nature indirecte où Le VBM se situe au point M Le CBM se situe à Γ.

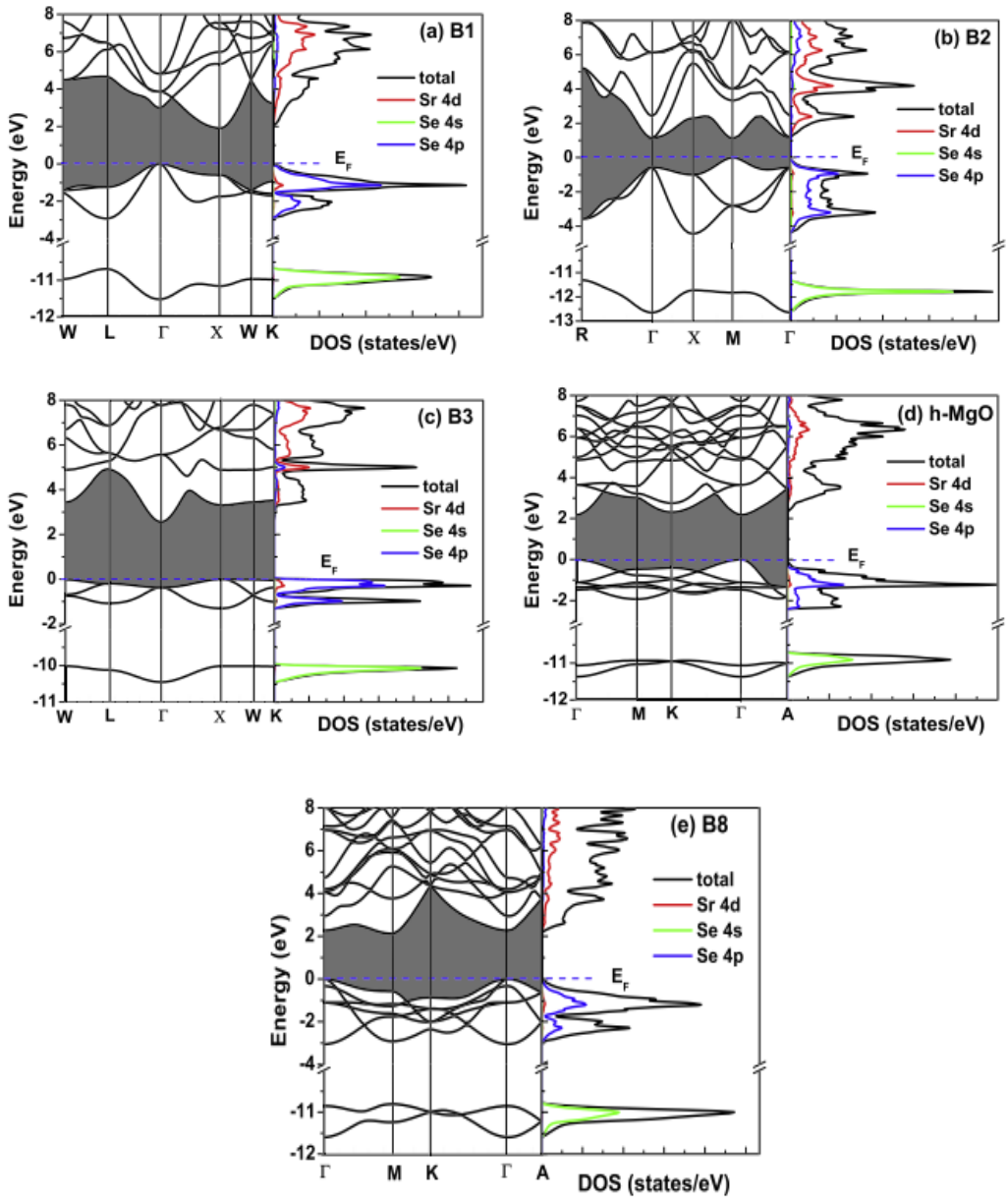


Figure 3.8: Structures de bande et de densité de cas du $SrSe$ polymorphe: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) h-MgO et (e) B8. **[17]**

D'après réf **[17]** il a été montré que la bande interdite est directe dans les phases B2 et h-MgO, et indirecte dans toutes les autres phases. Ou le VBM se produit en Γ dans les phases B1, h-MgO et B8, alors qu'il se produit en M en B2 et X en phase B3. Le CBM se produit en M dans les phases B2 et B8, et en X pour B1 et Γ dans les phases B3 et h-MgO, respectivement.

Les résultats théoriques et excrémenteux obtenus par les chercheurs pour l'énergie de gap de SrSe dans la structure NaCl (phase B1) sont présentés dans le tableau 3.4.

Directe			Indirecte		Méthode	Référence
$\Gamma-\Gamma$	$X-X$	$L-L$	$\Gamma-L$	$\Gamma-X$		
3.22	2.75	5.77	4.72	2.19	LAPW−GGA	[21]
2.998	2.559	6.363	5.184	2.046	LMTO−LDA	[30]
2.86	2.51	5.99	5.614	2.13	LMTO−LDA	[19]
				3.813	Expt	[26]

Tableau 3.4: Valeurs de l'énergie de gap direct et indirect de SrSe selon le modèle NaCl.

À partir de la référence **[17]** pour vérifier l'effet de la pression sur l'écart d'énergie, Les bandes interdites sont vérifiées dans des points de symétrie spécifiques en fonction de la pression, qui sont représentées sur la figure 3.9 a pour la phase B1 et b pour la phase B2, respectivement.

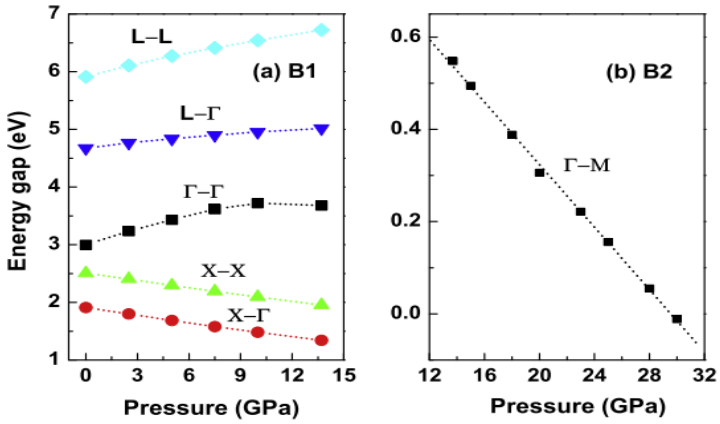


Figure 3.9 : Dépendance calculée de la bande interdite d'énergie sur la pression pour (a) la phase B1 et (b) la phase B2 de $SrSe$**[17].**

Ils ont été observés que pour la phase B1, les différences d'énergie $(L-L)$ et $(L-G)$ augmentaient linéairement sous pression, contrairement à $(X-X)$ et $(X-C)$ diminuaient linéairement avec l'augmentation de la pression. De plus, ils ont été observés que la différence $(G-G)$ augmente de manière non linéaire avec la hauteur de pression.

➢ **Cas de SrTe :**

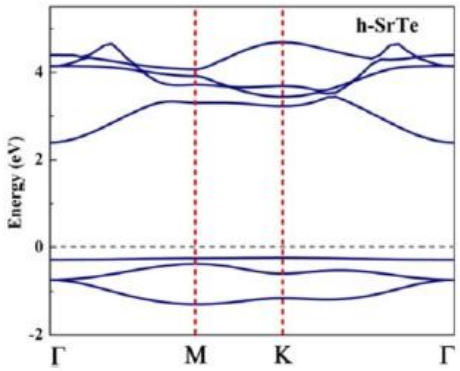


Figure 3.10.Structures de bandes électroniques $SrTe$ pour phases monocouches hexagonales. **[16]**

Dans la réf **[16]**, il est montré que les structures de bande des phases monocouches de $SrTe$ indiquent leur nature indirecte; où le VBM est situé au point K et le CBM est situé à Γ.

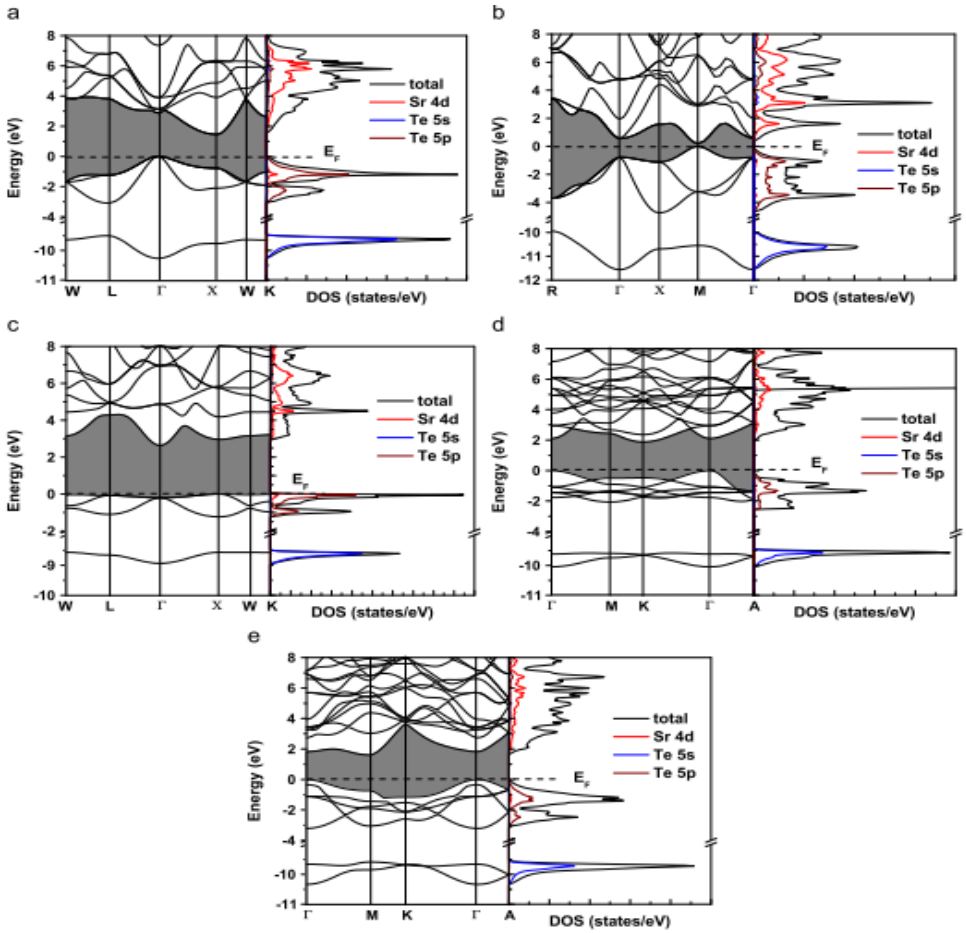


Figure3.11 : Structures de bande et de densité de cas du $SrTe$ polymorphe: (a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) h-MgO (e) B8 et hexagonal structure monocouche hexagonale. **[27]**

D'après réf **[27]** il a été montré que la bande interdite n'est directe que dans la phase B2 et indirecte dans toutes les autres phases de SrTe ou le VBM apparaît au point Γ dans les étapes B1, h-MgO et B8, et au point M dans l'étape B2 et au point X dans l'étape B3, le CBM se produit au point M des phases B2 et B8, alors qu'elle apparaît aux points X, Γ et K des phases B1, B3 et h-MgO, respectivement.

Les résultats théoriques et excrémenteux obtenus par les chercheurs pour l'énergie de gap de SrTe dans la structure NaCl (phase B1) sont présentés dans le tableau 3.5.

Directe			**Indirecte**		**Méthode**	**Référence**
$\Gamma-\Gamma$	$X-X$	$L-L$	$\Gamma-L$	$\Gamma-X$		
3.2	2.44	5.03	3.98	1.73	LAPW−GGA	[21]
2.881	2.214	5.471	4.268	1.552	LMTO−LDA	[30]
2.93	2.38	6.29	5.10	1.64	LMTO−LDA	[19]
				2.9	Exp	[28]

Tableau 3.5 : Valeurs de l'énergie de gap direct et indirect de SrSe selon le modèle CsCl.

3.3. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermiques des matériaux sont à la base de la physique du solide et des applications techniques. Il est nécessaire de les étudier afin d'élargir notre compréhension du comportement spécifique des matériaux soumis à des contraintes à haute pression ou à haute température.

D'après nos références, l'énergie libre F (V, T) a été calculée par l'approximation quasi-harmonique pour discuter l'effet du mouvement du point zéro sur le module et la compression du réseau. L'énergie libre F (V, T) doit être calculée par l'approximation quasi-harmonique **[15]**:

$$\boldsymbol{F(V,T)=E(v)+F_{vib}} \quad \textbf{(6)}$$

Où E(V) est l'énergie totale de l'état fondamental, et F_{vib} représente la contribution vibratoire de l'énergie libre qui est donnée par la formule suivante **[31]** :

$$\boldsymbol{F_{vib}=3NK_BT\int_0^{w_l} Ln\{2\sinh\frac{\hbar\omega}{2K_BT}\}\, g(\omega)d\omega} \quad \textbf{(7)}$$

Où $g(\omega)$ est l'intensité des états de phonons et la fréquence maximale des phonons

Afin d'obtenir les propriétés thermodynamiques à partir de l'équation d'état, des relations thermodynamiques classiques sont utilisées.

3.3.1 Capacité calorifique à volume constant Cv

La chaleur spécifique à volume constant est donnée par la relation [15] :

$$C_v = 3_n N\kappa_B \int_0^{\omega_l} \left(\frac{\hbar\omega}{2\kappa_B T}\right)^2 \operatorname{csc} h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2\kappa_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (8)$$

Les résultats obtenus en fonction de la température et de la pression pour SrSe et SrTe dans les deux phases Sont étudié par M.Souadkia [15]. Leurs résultats théoriques ont pu tracer la chaleur spécifique en fonction de la température (figure 3.12)

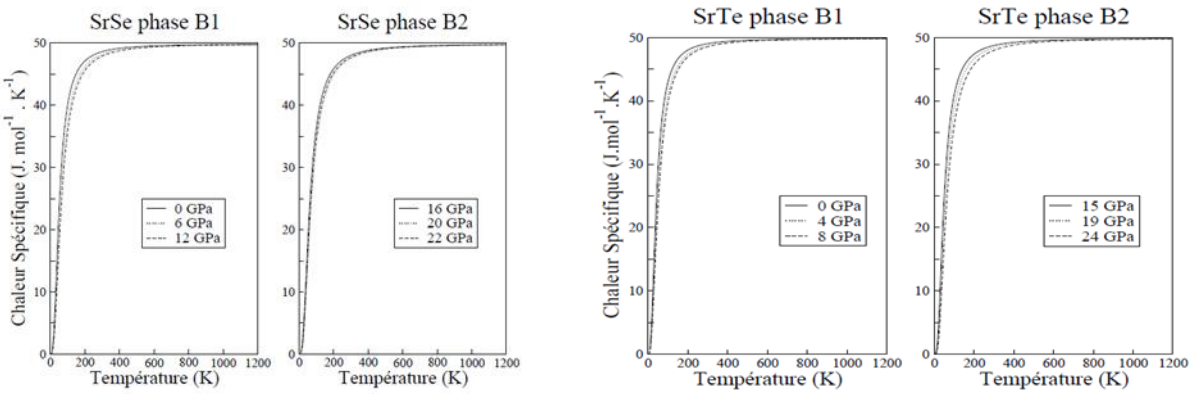


Figure 3.12: Capacité calorifique en fonction de la pression et de la température pour $SrSe\ et\ SrTe$, dans la phase B1 et la phase B2. **[15]**

3.3.2 Pression de transition en fonction de la température :

Afin de déterminer la relation entre la pression de transition P_t et la température de ces composés, l'énergie libre de Gibbs G d'une structure $NaCl$et $CsCl$ donnée peut être calculée par la formule suivante:

$$G = F(V,T) + PT \ (9) \ \text{avec} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T (9)$$

A pression de transition, l'énergie libre de Gibbs du système dans la phase B1 est égale à l'énergie libre de Gibbs dans la phase B2 pour une température donnée. La variation de pression de transition en fonction de température est représentée dans la figure 3.13 :

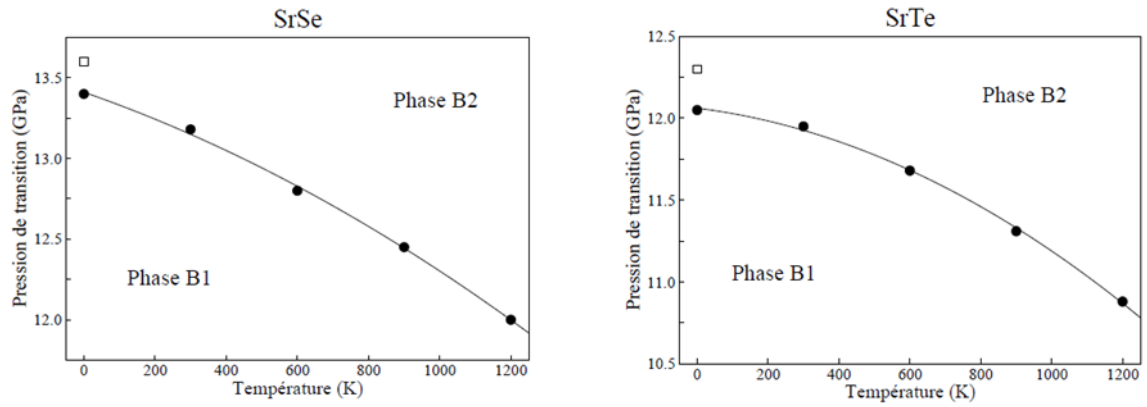


Figure 3.13 : Pression de transition de la phase B1- B2 en fonction de la température pour $SrSe$ et $SrTe$(carré est la valeur statique et les cercles sont les valeurs avec l'effet de l'énergie de point zéro). **[15]**

Il est clair que la pression de transition diminue avec l'augmentation de la température, les courbes ont des pentes négatives$\left(\frac{dP_t}{dT} < 0\right)$.

3.4. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique ε(ω) qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

La figure 3.14 montre la partie imaginaire qui a été calculée pour la fonction diélectrique de ces deux composés en présence de couplage spin-orbite, et les résultats expérimentaux de Kaneko, Morimoto et Koda [34] qui peuvent être utilisés pour SrSe. À l'exception de SrTe, les résultats ont été obtenus sans couplage rotationnel orbital. **[29]**

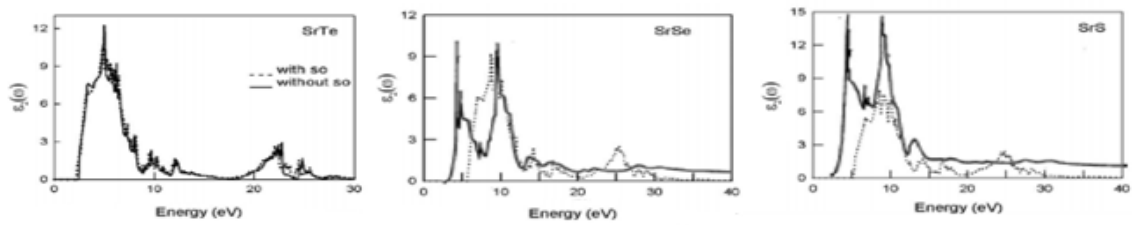


Figure 3.14. Panneau supérieur: partie imaginaire calculée de SrTe la fonction diélectrique pour. Panneau du milieu: partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique avec la ligne pointillée de couplage spin-orbite avec la ligne solide expérimentale pour SrSe. Panneau du bas: partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique avec couplage spin-orbite en pointillé et en trait plein expérimental pour SrS**. [29]**

Le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est quelque peu similaire à ces trois composés, mais les détails sont différents. Le $\varepsilon_2(\omega)$calculé à un pic majeur appelé a – e sur la figure 3.14. Ils ont également observé que lorsque la valeur du pic passe de S à Te, toutes les structures de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (à l'exception du pic e) se déplacent vers moins d'énergie.

Pour déterminer la transition responsable de la structure dans $\varepsilon_2(\omega)$, ils ont utilisé la structure de domaine calculée. Le tableau 3.6 montre la position du pic atteint à ε_2 (ω) et la principale contribution à la transition inter-bandes de chaque pic. **[29]**

	Positions de pic (eV)		**Les transitions dominantes**		
Pic	**SrTe**	**SrSe**	**De bands**	**Aux bands**	**Un site de relocalisation directe dans la zone BZ**
A	3.39	4.07	6 et 7	8	K
B	4.99	5.81	7	8	L
C	9.70	11.20	7	15	$\Gamma - X$
D	12.04	13.76	7	17	$L-\Gamma$
E	22.79	22.30	1 et 3	10	$W - L$ et $X - W$

Tableau 3.6. Positions de pic de $\varepsilon_2(\omega)$avec les contributions dominantes à chaque pic. **[29]**

Il a été conclu que dans ces transitions visuelles, l'état p chalcogène et l'état Sr 4d jouent un rôle majeur dans l'état principal et l'état final, respectivement. Ils ont également souligné que la rotation et le couplage orbital n'avaient aucun effet significatif sur le résultat. De ce fait, le couplage orbital rotatif ne modifie la valeur propre que d'environ 0,1 eV, ce qui n'est pas important pour le calcul des propriétés optiques Alors que cela a également été trouvé

dans d'autres calculs FP-LAPW linéaires des orbites muffin-étain au plein potentiel de WSe2 et HgI2.**[32,33]**

3.5. Propriétés chimiques :

Le tellurure de strontium a la formule moléculaire de $SrTe$ et un poids moléculaire de 215,2238 g / mol. Il peut être préparé en chauffant les éléments ensemble dans une atmosphère inerte.

Te fond à 450 ° C, tandis que Sr fond à 778 ° C. Une température de chauffage de 750 ° C est suffisante pour provoquer une réaction complète. La poudre de $SrTe$ peut également être préparée en faisant réagir des quantités stœchiométriques de Sr et Te dans un creuset en graphite pur sous vide à 480 ° C pendant 48 heures. Son poids moléculaire est de 166,58 g / mol. Le tellurure de strontium a un numéro CAS de 12040-08-3. C'est un solide cristallin blanc d'une densité de 4,83 g /cm^3. Il à une structure de sel gemme avec une coordination octaédrique du cationSr^{2+}. L'indice de réfraction est de 2,408. S'il est chauffé à 1605 ° C, il se décomposera. **[9]**

Le séléniure de strontium a la formule moléculaire de $SrSe$ et le poids moléculaire de 166,5852 g / mol. Il s'agit d'un cristal cubique blanc dont le numéro CAS est 1315-07-7. Son point de fusion est de 1605 ° C et sa densité de 4,54 g / cm3. Il réagit avec l'eau et ne peut donc pas être préparé par une méthode de précipitation aqueuse. Il peut être préparé par la réaction de l'oxyde avec le métal Se .

$$\boldsymbol{2SrO + Se + chaleur \rightarrow SrSe + SeO_2} \textbf{(10)}$$

Il peut également être préparé en réduisant le sélénate avec de l'hydrogène gazeux:

$$\boldsymbol{SrSeO_4 + 4H_2 + chaleur \rightarrow SrSe + 4H_2O} \textbf{(11)}$$

Le séléniure de strontium et le séléniure de baryum ont tous deux une structure cubique simple, avec des arêtes de cube égales à 3,117m^3 et 3,308m^3, respectivement. Dans le cas de $SrSe$, les ions aux coins sont Sr^{++}et Se^{--}. **[35]**

Références

[1].S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia and F. El Haj Hassan, Phys.Proc. 2 .1205(2009).

[2].S.C. Skoryna Effects of oral supplementation with stable strontium. Can. Med. Assoc. J., 125(7): 703-712, (1981).

[3].V. Höllriegl, in Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition), (2019).

[4].Santé Canada.Tableaux des apports nutritionnels de référence. Bureau d'innocuité des produits chimiques, Direction générale des produits de santé et des aliments, Ottawa, Ontario, (2007b).

[5].S, Houyem. Thèse sur Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. (26 Nov 2019).

[6].R. Pandey and S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52, 211 (1991).

[7].Preparation of SrSe thin film by hot wall deposition. Y Nakanishi, TY Nakanishi,, Suzuki.

[8].L.F.Jiang and W.Z.Shen J.Appl.Phys, 91(11), (1 June 2002).

[9].T.Yanada and Hiroshi Iwasaki, Phys.Lett.21, 3, (1972).

[10]. E.Valery,a,Zavodnik, Sergey A.Ivanova,b and Adam I Stasha, Acta Cryst.E63,i151(2007)

[11]. A. Lambrecht, N. Herres, B. Spanger, S. Kuhn, H. Bottner, and M. Tacke, J. Cryst. Growth 108, 301 (1991).

[12]. Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 65,515, (1993).

[13]. Y. Kaneko and T. Koda, J. Cryst. Growth 86, 72 (1988).

[14]. L. F. Jiang, W. Z. Shen, and H. Z. Wu. Applied Physics 91, 9015 (2002)

[15]. Souadkia. Semi-conducteurs polaires Etude des propriétés structurales, vibrationnelles et thermodynamiques. (2013).

[16]. K.Rajput, D.R. Roy Physica E 119113965,(2020).

[17]. L.Shi, Yifeng Duan, X.Yang, L. Qin. China 49, 524-529 (2010).

[18]. F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).

[19]. I. B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. Low Temp. Phys. 112, 211 (1998).

[20]. F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).

[21]. R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs and B.Abbar, Physica. B 339 , 208 (2003).

[22]. H. Zheng, X.-B. Li, N.-K. Chen, S.-Y. Xie, W.Q. Tian, Y. Chen, H. Xia, S.B. Zhang, H.-B. Sun, Monolayer II-VI semiconductors a first-principles prediction, Phys. Rev. B92, 115307 (2015).

[23]. H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruo, Phys. Rev. B 49, 15341 (1994).

[24]. H. G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B 32, 4066 (1985).

[25]. D. Richard M. Martin, Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Cambridge university press (2004).

[26]. K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, Phys. Rev. B 35 ,4052 (1987).

[27]. L.Shi , Y,Duan,X,Yang,L.Qin, Physica B406 , 181–186 (2011).

[28]. V.S. Stepanyuk, A. Szasz, O.V. Farberovich, A.A. Grigorenko, A.V. Kozlov,V.V. Mikhailin, Phys. Stat. Sol. B 155 , 215 (1989).

[29]. Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles. Received 4 November 2005; revised manuscript received 10 January 2006; published (1 May 2006).

[30]. D. Rached, M. Rabah, N. Benkhettou, B. Soudini, H. Abid, Phys. Status Solidi (b) 241, 2529 (2004).

[31]. C. Lee and X. Gonze, Phys. Rev. B 51, 8610 (1995).

[32]. R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, and J. M. Wills,Phys. Rev. B 54, 10419 (1996).

[33]. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M. A. Khan, P. Blaha, and S. Auluck, Phys. Rev. B 60, 8610 (1999).

[34]. Y. Kaneko, K. Morimoto, and T. Koda, J. Phys. Soc. Jpn. 52,4385 (1983).A.F.trotman-dickenson.(ed)In comprehensive inorganic chemistry .pergamon.oxford. UK.(1973).

Chapitre II:
Méthodes et modèles théoriques

Introduction :

Une molécule ou un solide n'est rien de plus qu'un ensemble de N_n noyaux et de N_e électrons en interaction, et l'expression formelle hamiltonienne d'un tel système est bien connue. Cependant, les électrons et le noyau qui composent les matériaux forment un système multi-corps hautement réactif, ce qui rend impossible la solution directe de l'équation de Schrödinger. Une formalité datant des années 1960 connue sous le nom de Théorie Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) est à la base de calculs numériques sur plusieurs cycles, dont les résultats coïncident généralement très bien avec l'expérience.Bien que ses fondements soient très anciens, la force de cette théorie ne s'est concrétisée qu'après la grande augmentation de la puissance des machines de calculs, ce a finalement rapporté un prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998.

1- Équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base en physique quantique, tout comme les lois de Newton en physique classique. Trouvé pour décrire différents phénomènes, que ce soit en optique quantique (lasers), en physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), en technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoire), en physique des plasmas du point de vue de la science, l'astrophysique, les microscopes électroniques, et neutrons, chimie et même mathématiques, L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de d´écrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r},t)$ à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. [1]

Cette fonction satisfait :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\Psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\boldsymbol{\nabla}}^2 + \boldsymbol{V}(\vec{\boldsymbol{r}})\right]\boldsymbol{\Psi}(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t}) \qquad \textbf{(1.1)}$$

Où $\vec{r}$ est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace ; $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de la particule étudiée, $\vec{\nabla}$ est le vecteur gradient dont les trois composantes sont $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$, i désigne le nombre imaginaire pur fondamental, m est la masse de la particule.

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres observables décrivent de la structure électronique du système étudié à « N électrons » et « M noyaux ». La mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi = \boldsymbol{E}\psi \qquad \textbf{(1.2)}$$

Avec :

$\hat{H}$: L'opérateur Hamiltonien.

ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

L'opérateur Hamiltonien du système {n noyaux +N électrons} donné par :

$$\boldsymbol{H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}} \qquad \textbf{(1. 3)}$$

Où l'on définit les termes comme suit :

· Energie cinétique des électrons :

$$\boldsymbol{T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_I} \quad \text{Avec } \boldsymbol{m} \text{ la masse électronique} \qquad \textbf{(1.4)}$$

· Energie cinétique des noyaux :

$$\boldsymbol{T_n = \sum_{\lambda=1} T_\lambda = \sum_{\lambda=1} -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_\lambda} \quad \text{Avec } \boldsymbol{M} \text{ la masse d'un noyau} \qquad \textbf{(1.5)}$$

· Energie d'interaction électrons-électrons :

$$\boldsymbol{V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N_e} V_{ij}} \qquad \textbf{(1.6)}$$

· Energie d'interaction noyaux-noyaux :

$$\boldsymbol{V_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda,\beta=1 \\ \lambda\neq\beta}}^{N_e} \frac{Z_\lambda Z_\beta e^2}{|R_\lambda - R_\beta|} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda,\beta=1 \\ \lambda\neq\beta}} V_{\lambda\beta}} \qquad \textbf{(1.7)}$$

· Energie d'interaction noyaux-électrons :

$$\boldsymbol{V_{ne} = -\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\lambda=1}^{N_n} \frac{Z_\lambda e^2}{|r_i - R_\lambda|} = \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\lambda=1}^{N_n} V_{i\lambda}} \qquad \textbf{(1.8)}$$

L'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(\boldsymbol{T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e})\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r_1, r_2}, \dots., \boldsymbol{R_1, R_2} \dots.) = \boldsymbol{E\psi}(\boldsymbol{r_1, r_2}, \dots, \boldsymbol{R_1, R_2}, \dots) \quad \textbf{(1.9)}$$

Pour certains systèmes très simples, l'équation a des solutions analytiques, tandis que pour très peu d'atomes, il existe des solutions numériques. Cependant, pour un grand nombre de particules en interaction ($N_e + N_n$), un traitement précis s'avère impossible. Pour cette raison, il est nécessaire de se rapprocher de la simplification, qui a été décrite dans ce chapitre.

2. Approximations fondamentales

2.1 L'approximation de Born – Oppenheimer :

Cette approximation a été développée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [2], ce qui prend en compte l'énorme différence de masse entre le noyau et l'électron. Le noyau est beaucoup plus lourd ($M \approx 1800m$ est relativement plus lourd), donc la mobilité est inférieure à celle des électrons. Par conséquent, nous pouvons les «geler» dans une position constante et supposer que les électrons sont en équilibre instantané avec eux. Il est utilisé comme méthode de premier niveau pour résoudre le problème à plusieurs corps, mettant en évidence l'énorme écart entre la masse électronique et le noyau atomique dans le système. En d'autres termes, cette approximation est basée sur l'idée que les noyaux atomiques ont des mouvements plus longs que les électrons, de sorte qu'ils peuvent être ignorés sans trop d'erreur. Par conséquent, seul l'hamiltonien électronique reste à résoudre. Si nous supposons que le noyau est au repos, L'équation de Schrödinger est considérablement simplifiée car le terme énergie cinétique des noyaux T_n est nul et le terme énergie d'interaction inter-noyaux V_{nn} est réduit à une constante qui peut être rendue nulle par un choix approprié de l'origine de l'énergie potentielle. La fonction d'onde électroniqueΨ_e, et définir un nouveau hamiltonien électronique [3].

$$\boldsymbol{H = T_e + V_{ee} + V_{en}} \quad \textbf{(2.1)}$$

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_N(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad \textbf{(2.2)}$$

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer est adiabatique et permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, ‘‘l'équation électronique ’’restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du system dépend des cordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée. Des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

2.2. **Approximation de Hartree :**

L'approximation de Hartree [5] est basée sur l'hypothèse de l'existence d'électrons libres et suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ généré par d'autres électrons et noyaux atomiques. Nous simplifions le système électronique complexe N en un seul système électronique. Par conséquent, la fonction d'onde totale ($\vec{r}$) de N électrons est écrite comme le produit de la fonction d'onde électronique à l'échelle nanométrique $\Psi_i(\vec{r}_i)$.

$$\boldsymbol{\psi(\overrightarrow{r}) = \prod_{i=1}^{n} \psi_i(r_i)} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Dans ce cas chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient :

$$(-\frac{\hbar}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Avec $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente le potentiel externe d'interaction Coulombienne (attractive) entre l'électron $\vec{r}_i$ et les noyaux $\vec{R}$ et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree qui détermine les fonctions d'ondes nanoélectroniques, issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée $\vec{r}_i$ plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées $\vec{r}_j$ [6].

Dans cette approximation, la corrélation est ignorée et les électrons sont considérés comme non rotationnels. Par conséquent, les solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli, Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. [7]

Inconvénients:

1. La solution est simple, mais l'effet n'est pas bon.
1. Un gros problème est que chaque électron a sa propre charge.

2. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [9].

2.3. Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree (2.3) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapportà l'échange de deux particules quelconques. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [9] On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [10].Formé par les fonctions d'onde monoélectroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange.

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots\vec{r}_n)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1)\\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n)\end{vmatrix} \qquad \textbf{(2.5)}$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation et ψ est la fonction d'onde d'un système de n électrons

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$[T_{ee}+V_{en}+V_{Hartree}+V_{Fock}(\{\psi(r)\})]\psi_i(r)=\varepsilon_i\psi_i(r) \qquad \textbf{(2.6)}$$

$$\begin{cases} V_{Hartree}=\sum_j\int dr'\psi_j(r)\psi_j^*\frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock}=-[\sum_J\int dr'\,\psi_i(r')\psi_j(r')^*\frac{1}{|r'-r|}]\frac{\psi_j(r)}{\psi_j(r)}(\sigma_i-\sigma_j)\end{cases} \qquad \textbf{(2.7)}$$

Une propriété importante du déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminants de Slater [9].

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel pour trouver le Φ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les Φ_i(à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [10] :

$$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} E[\Phi_{SD}] \quad \textbf{(2.8)}$$

Oui est

$$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} \langle \Phi_{SD}|T + V_{ee} + V_{ext}|\Phi_{SD}\rangle \quad \textbf{(2.9)}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier terme est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \Phi_{SD}|V_{ee}|\Phi_{SD}\rangle = E_H[\Phi_{SD}] + E_X[\Phi_{SD}] \quad \textbf{(2.10)}$$

Le premier terme est la contribution de Hartree.
Le deuxième terme l'intégrale d'échange. [10]

L'approximation de Hartree Fock [8] prend en compte plus en détail les interactions. En fait, la méthode Hartree-Fock ne considère pas correctement l'interaction des électrons. Malheureusement, le nombre de configurations augmente rapidement avec le nombre d'électrons impliqués et rend la résolution plus compliquée, limitant ainsi la portée de ces calculs à de très petits systèmes. Ces limitations ont été contournées par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), dans laquelle l'équation de Schrödinger est résolue par la densité électronique au lieu de la fonction d'onde.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Introduction :

Le problème quantique à plusieurs corps obtenu après l'approximation (Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que le problème d'origine, mais il reste difficile à résoudre. Il existe plusieurs façons de simplifier l'équation **(1.2)** sous une forme approximative mais gérable. Une méthode très importante dans l'histoire est la méthode Hartree-Fock (HF). Il est très efficace sur les atomes et les molécules, il a donc été largement utilisé en chimie quantique.

Cependant, pour les solides, sa précision est plus faible. Nous ne discuterons pas de HF, mais présenterons une méthode plus moderne et peut-être plus puissante : **DFT** (DFT, abréviation de Density Functional Theory), et les tests occupent une place très importante dans les méthodes utilisées pour la caractérisation système. Il présente l'avantage d'introduire des effets électroniques à N corps de manière simple et efficace. Cela rend difficile une description quantitative précise. L'idée de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920, DFT a été développée par Hohenberg et Kohn2 en 1964.

Etat fondamental :

L'objectif principal de la théorie de la densité fonctionnelle est de remplacer la fonction d'onde d'électrons multiples par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs, qui consiste en un nombre fixe d'électrons dans l'interaction de Coulomb et des noyaux ponctuels. La fonction d'onde de N électrons est fonction de 3N coordonnées spatiales et de N coordonnées de spin.

La densité électronique est définie par :

$$\rho(r) = N \sum \int dx_2 \ldots . \int dx_N |\Psi(r, \sigma, x_2 \ldots x_N)|^2 \qquad \textbf{(3.1)}$$

Dans cette partie, nous décrirons les fondements de base de cette théorie.

3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn est applicable pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

3.1.1 Premier théorème :

Pour un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel externe$V_{ext}(r)$, l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ qui peut s'écrire comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(3.3)}$$

Où : $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho(\vec{r})]$: L'interaction électron-électron

3.1.2 Deuxième théorème :

Ce théorème stipule que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental$\rho_0(\vec{r})$. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = min\ E[\rho(\vec{r})] \quad \textbf{(3.4)}$$

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 $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

3.2. Les équations de Kohn-Sham :

Thomas et Fermi, avaient tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Mais les résultats obtenus ont donné une précision inférieure à celle de la méthode de Hartree-Fock, dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Ensuite Dirac a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant aux travaux de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans l'approche de Thomas-Fermi-Dirac. Et c'est finalement l'approche proposée par Kohn-Sham qui s'est imposée. En 1965, Walter Kohn et Lu Sham supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants soumis à un potentiel fictif tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel, la fonctionnelle de l'énergie peut et évoluant dans un potentiel externe effectif $V_{eff}(r)$. Etant

donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système (le terme d'échange et de corrélation).

La fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \textbf{(3.5)}$$

L'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ n'est malheureusement pas connue. Et le mieux que l'on puisse faire est de trouver une approximation de cette fonctionnelle. En général elle se décompose comme toute énergie à la somme de l'énergie cinétique $T[\rho]$ et en termes d'interaction électronique$W[\rho]$.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + W[\rho] \quad \textbf{(3.6)}$$

Le terme $W[\rho]$peut s'écrire comme la sommation d'un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charger ρ et des termes quantiques E_{xc}

$$W[\rho] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad \textbf{(3.7)}$$

Reste à déterminer les termes énergie cinétique $T[\rho]$ et la fonctionnelle $E_{xc}[(\rho)]$ appelées (énergie d'échange - corrélation)qui rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes et contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, et des corrections à de l'énergie cinétique proposé par $Kohn$ et $Sham$ qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction par un système d'électrons tous indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif V_{eff} . Dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_s = T_s + V_{eff} \quad \textbf{(3.8)}$$

Et on eut dire qu'il existe une fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn d'écrite par :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{eff}(r)\rho(r)d^3r \quad \textbf{(3.9)}$$

Dont cette minimisation donne une densité exacte de l'état fondamental ρ_s . Le terme cinétique $T_s[\rho]$est une fonctionnelle de la densité, représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction.

$$T_s[\rho] = \sum_i^N k_i < \psi_i^* \left|(-\frac{1}{2}\nabla_i^2)\right| \psi_i > \quad \textbf{(3.10)}$$

où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles et k_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq k_i \leq 1$. Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg- Kohn, une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N < \psi_i^* | (-\frac{1}{2}\nabla_i^2) | \psi_i > \quad \textbf{(3.11)}$$

Cette équation n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle (k_i = 1 pour les N orbitales et k_i = 0 pour le reste) en d'autre terme la fonction d'onde du système de référence est donnée par un déterminant de Slater avec la contrainte que les fonctions monoélectroniques satisfont la condition d'orthonormalisation.

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.

$$[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \textbf{(3.12)}$$

$$\left[\underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)}_{H_{KS}}\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \textbf{(3.13)}$$

AvecH_{KS}est appelé hamiltonien de Kohn et Sham

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad \textbf{(3.14)}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \textbf{(3.15)}$$

Où $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation est déterminé grâce au potentiel associé

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \textbf{(3.16)}$$

Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Jusqu' ici la **DFT** est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[n(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

4. Approximations utilisées en DFT :

4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

En 1965, ont proposé kohn et Sham une l'approximation (**LDA** : Local Density Approximation) [14], et leur idée était de considérer l'inhomogénéité générale des systèmes électroniques comme étant localement homogène, ce qui signifie que les solides peuvent souvent être homogènes. On la considère proche de la limite homogène du gaz d'électrons pour laquelle les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est exprimée en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation pour chaque particule ε_{xc} e par l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad \textbf{(4.1)}$$

Le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad \textbf{(4.2)}$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x\big(\rho(r)\big) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad \textbf{(4.3)}$$

La contribution d'échange est déterminée analytiquement pour un gaz d'électrons homogène telle que calculée par Dirac [14].

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad \textbf{(4.4)}$$

Pour les systèmes magnétiques, la **LDA** doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (**LSDA** :*Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [16-17], donc on obtient:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]d^3r \quad \textbf{(4.5)}$$

Avec: $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$

4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Pour améliorer l'approximation de la densité locale qui n'est pas systématique et difficile. Se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et,, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, ont été proposées l'approximation , entre 1986 et 1996[3] **GGA** (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation **GGA** comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad \textbf{(4.6)}$$

Fonctionnelle de Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE)

L'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew,Burke et Ernzerhof (**PBE**) [18] 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, et un terme d'échange (où la densité dépend du sens du spin (up↑ ou down↓)) :

$$E_{xc}^{GGA-PBE}[\rho_\uparrow + \rho_\downarrow] = E_x^{GGA-PBE}[\rho_\uparrow + \rho_\downarrow] + E_c^{GGA-PBE}[\rho_\uparrow + \rho_\downarrow] \quad \textbf{(4.7)}$$

la fonctionnelle d'échange est donnée par :

$$E_x^{GGA-PBE}[+] = \int d^3r \rho \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x(s)$$

$$= -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{-\frac{1}{3}} F_x(s) d^3r \qquad \textbf{(4.8)}$$

Où $s = \frac{\vec{\nabla}_\rho}{2n(3\rho\pi)^{\frac{1}{3}}}$donc la forme de $F_x(s)$ est choisit à l'aide de :

- $F_x(0) = 1$, le cas deLDA, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons.
- pour s grand, $F_x(s) \rightarrow$ constante. [3]

Donc :

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{(1+\frac{\mu s^2}{k})} \qquad \textbf{(4.9)}$$

Où $k = 0.804$ et μ=0.235

5-Pseudo-potentiels :

Introduction

Grâce aux précieuses contributions de la physique numérique, de grands progrès ont été réalisés dans la recherche théorique et expérimentale dans le domaine de la science des matériaux, ce qui a conduit à la découverte de technologies de calcul haute performance, telle que les méthodes empiriques, semi-empiriques et de premier principe (ab-initio).

Les méthodes de premier principe, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bande d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des semi-conducteurs, dont la largeur du gap.

Les méthodes de premier principe utilisées pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont la méthode du pseudo-potentiel (**PW**) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées ($FPLAPW$). Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des matériaux

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham d'un cristal, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde, et une méthode pour définir la forme du potentiel.

La méthode du pseudo-potentiel consiste à considérer que le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur est un pseudo-potentiel ni. Ce potentiel simplifie la résolution de l'équation de Kohn etSham, en considérant un développement des fonctions d'ondes sur une base relativement petite d'ondes planes. On considère un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume **Ω**. Les états propres de l'équation de Kohn et Sham pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ sont donnés par :

$$H_{eff}(r)\varphi_i(r) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \qquad \textbf{(5.1)}$$

Dans un cristal, le potentiel effectif est périodique et peut être développé en séries de Fourier sommées sur tous les vecteurs G du réseau réciproque :

$$V_{eff} = \sum_G V_{eff}(G)\exp(iG.r) \qquad \textbf{(5.2)}$$

Nous pouvons écrire l'énergie potentielle sous la forme :

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(r)\exp(-iG.r)\,dr \qquad \textbf{(5.3)}$$

Où Ω_{cell}cell est le volume de la maille primitive.

5.1 : Théorème de Bloch :

En 1928, Felix Bloch [**19**] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème de $Bloch$ dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(ik.R)$ et d'une fonction $u_{i.k}(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})exp\left(i\,\vec{k}\vec{r}\right) \qquad \textbf{(5.4)}$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \qquad \textbf{(5.5)}$$

k est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, $\vec{R}$est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i\ (\vec{r})$on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\overrightarrow{r}) \quad \textbf{(5.6)}$$

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

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

Somme d'ondes planes.

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i.k+G} e^{i(k+G)\vec{r}} \quad \textbf{(5.7)}$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points k déterminés par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points$k$, et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point k Les états occupés à chaque point $k$contribuent dans le calcul de la densité $n(r)$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers

($n(r)$, V(r),E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points $k$identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point k. Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points$k$.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux $k$dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points, l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points.

5.2 Une base d'onde plane :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients C_{ik+G} pour les

ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2$ [20] sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff energy" Ecut.

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. Autres avantages des ondes planes :

- il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes.

Mais l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages :

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de $Kohn-Sham$ doivent être orthogonales entre elles ; induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo-potentiel.

5.3. L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique.

Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [21].

Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence. [20-21].

5.4 Méthode du pseudopotentiel :

La résolution de l'équation de $Kohn$ et $Sham$ revient à déterminer le potentiel effectif, ce potentiel est exprimé à l'aide de l'approximation du pseudopotentiel. L'idée du pseudopotentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la des années 1950 [22], et par Heine et Cohen 1970 [23] et Yin et Cohen 1982 [24]. 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 (l'effet d'électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel effectif). Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel. L'approximation du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. 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 $\varphi_{ps}(r)$ 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 pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{cases} V_{ps} = V(r) \\ \varphi_{ps} = \Psi(r) \end{cases} \quad \text{Pour } \|r\| > r_c \qquad \textbf{(5.8)}$$

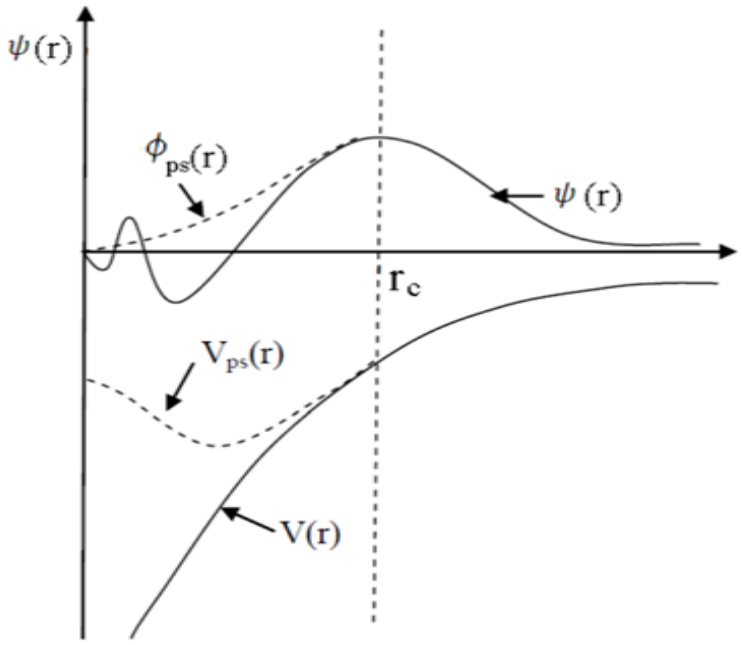


Figure 5.1 Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

5.4.1 La transférabilité d'un pseudopotentiel

Un pseudopotentiel doit être transférable, c'est à dire un pseudopotentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements chimique (Massif, Surface, etc.). La transférabilité d'un pseudopotentiel est très influencée par le choix du rayon de cœur r_c Plus r_c est petit plus la capacité de transférabilité du pseudopotentiel sera assurée. Il existe quatre grands types des pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

1. Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [25]
2. Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [26]
3. Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [27]
4. Les pseudopotentiels projetés PAW, qui ne conservent pas la norme [28].

5.4.2 Pseudopotentiel à norme conservée :

Un pseudopotentiel à norme conservée [25] est un potentiel doux car il nécessite peu d'ondes planes. Ce potentiel est transférable et généré pour une configuration atomique

donnée, et peut être utilisé pour d'autres configurations de manière précise. Pour cela, on utilise le concept de conservation de norme.

Dans ce concept, les pseudopotentiels sont formulés de façon à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur r_c.

5.4.3 Pseudopotentiel ultra-doux (USPP) :

Les pseudopotentiels ultra-doux (ultra-soft) **USPP** sont utilisés pour l'étude des métaux de transition car ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important [29].

En 1990, Vanderbilt [26] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. An de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée.

L'avantage de ce type de pseudo-potentiels réside dans la description des orbitales localisées qui ne demande pas une grande énergie de coupure (E_{cutoff}) avec un grand rayon de coupure r_c comparé avec les pseudo-potentiels à norme conservée. En plus, ce type de pseudo-potentiels nécessite peu d'onde plane pour la description des fonctions d'ondes et donc un gain dans le temps de calcul.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. D'autre part, nous avons mis en évidence les simplifications requises pour pouvoir appliqué cette théorie. Nous avons commencé par l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et 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 Nous avons introduit le concept de Pseudo-Potentiel qui permet, d'une part, de préciser le nombre d'électrons pour chaque type d'atome qui sera explicitement pris en compte pour construire le gaz de particules fantômes et d'autre part de réduire la taille de la bases d'ondes planes nécessaires pour représenter ces états imaginaires.

Références

[1]. S. E. Schrödinger Ann. d. Phys. 79 361, x3 (1926)

[2]. M. Born et J. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)

[3]. J. Kohanoff and N.I. Gidopoulos, Density Functional theory: Basic, New trends and application, Volume 2, part 5, chapter 26, pp532-568 (2003).

[4]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).

[5]. D Hartree., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89-110, (1928).

[6]. Q. Brulin, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Palaiseau, (2006).

[7]. S.Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).

[8]. W.Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density FunctionaNobel Lecture (January 28, 1999).

[9]. J. C Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev., 81, 385(1951).

[10]. K.Burke and freinds, The ABC of DFT, Irvine, (April 2007).

[11]. B. Silvi, Méthode de Hartree fock, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616) Université Pierre et Marie Curie (Preprint).

[12]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)

[13]. E. H. Lieb in Density Functional Methods in Physics, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, (Plenum, New York, 1985).

[14]. P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930) 376.

[15]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof `Generalized Gradient Approximation Made Simple' Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[16]. J.Perdew,and Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23, 5048-5079, (1981).

[17]. R. G .Parr, and Yang, W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).

[18]. J. Perdew, Burke, S., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, 3865, (1996).

[19]. P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).

[20]. M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64,1045, (1992)

[21]. U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222, (1980).

[22]. J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116, 287 (1959).

[23]. V.Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970)

[24]. M. T.Yin and L. Marvin . Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981)

[25]. D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, Phys. Rev. 59, 208 (1929).

[26]. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).

[27]. S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996)

[28]. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (24), 17953 (1994).

[29]. G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schulter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III:
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

L'étude des propriétés structurales et électroniques joue un rôle très important dans les sciences de la matière condensée et notamment, la prédiction des propriétés des matériaux sous des conditions externes telles que la température, la pression...etc. Dans notre travail, qui vise à étudier l'effet et de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques précisément, les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau a et électronique telles que la structure de bandes, la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de composés semi-conducteurs binaire SrX(X=Se,Te) ces composés se cristallisent dans la structure NaCl et appartiennent au groupe $F_{m\bar{3}m}$ (N°225)Sous l'effet de la pression, ils se transforment à la structure $CsCl$ qui appartiennent au groupe $P_{m\bar{3}m}$ (N°221) .

Avant de calculer les différentes propriétés précitées, le test de convergence est effectué sur deux paramètres fondamentaux le premier est l'énergie de coupure "cut-off énergie", qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. Ce paramètre (E_{cut}) fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul, il est donc important d'optimiser cette grandeur. Le deuxième test est effectué sur le nombre de Points irréductibles (k) considérés dans l'intégration à travers la première zone Brillouin (1ZB). Après avoir déterminé L'énergie de coupure et la confugairation de nombres de points N_{kpt} de l'énergie totale, nous commençons nos calculs de l'optimisation géométrique et l'énergie totale en se basant sur les deux paramètres optimisés.

1- Détaille de calcul :

Le domaine des matériaux cristallins procède plusieurs codes de simulation qui nous aident à déterminer leurs propriétés physiques sans passer par l'expérience dans le but de minimiser le coût. Dans nos calculs, nous utilisons le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [**1**] qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT). Ce code est un outil puissant pour le calcul théorique des énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique plus au moins complexe ainsi que la détermination de la géométrie optimale, les structures de bandes électroniques, les spectres optiques et autres propriétés physiques. Ce logiciel est développé initialement par le professeur M. C. Payne dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger [**2**].

Ce travail consiste à un calcul ab initio à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le pseudo potentiel pour les électrons de valence, en ce qui

concerne l'énergie d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [3].

L'énergie de coupure « cut-off energie » E_{cut} a été fixée à 700eV avec les k-points 8*8*8 pour les deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases $NaCl$ et $CsCl$ dans la première zone de Brillouin.

2- Optimisation des paramètres de convergence E_{cut} et NK-point :

Avant de commencer le calcul des différentes propriétés physiques il est indiponsable de concevoir les cellules unitaires des composés binaires SrSe et SrTe, On été conçus dans la phase de type NaCl (B1) (groupe d'espace n°225,$F_{m\bar{3}m}$) avec son paramètre de réseau expérimental qui a été fixé à 6.23Å et 6.66Å[4] respictivement,et avec la configuration atomique suivante $(0,0,0)$ pour l'atome Sr,$(0.5\ ,\ 0.5\ ,\ 0.5)$ pour les atomes Se,Te ,pour du la phase $CsCl$ (B2)(groupe d'espace n°221,$p_{m\bar{3}m}$) avec son paramètre de réseau expérimental qui a été fixé à 3.77Å [4] et 3.99Å[5] respectivement. Tout en respectant.la configuration atomique suivante:$(0.5, 0.5, 0.5)$pour l'atome Sr et $(0,0,0)$ pour les atomes Se, Te.

Dans la méthode **(PP)**, deux paramètres de base doivent être fixés avant de commencer le calcul. Le premier paramètre est l'énergie de coupure (E_{cut}) qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'onde planes. Et le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence de ces paramètres.

Nous avons commencé par fixer la configuration Nkpt dan la 1ère zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie totale pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure, et on choisit Ecut à partir duquel l'énergie totale est stabilisée. Ensuite, on fixe cette valeur de l'énergie et on cherche à optimiser l'échantillonnage de la zone Brillouin en trouvant le nouveau minimum de l'énergie totale en fonction du nombre de points k. De plus, le choix du pseudopotentiel est nécessaire pour tester dans un environnement bien connu afin de vérifier s'il peut bien reproduire les résultats souhaités. Nous présentons dans les figures (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) l'optimisation des paramètres Ecutoff et Nkpt pour les deux matériaux.

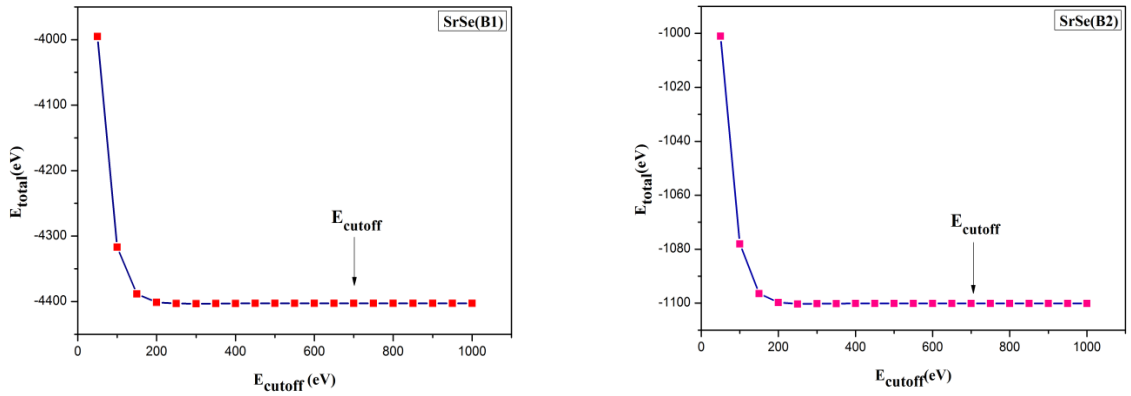


Figure 2.1 : Variation de l'énergie en fonction de la valeur d'Ecutoff du SrSe pour la phase B1 et B2.

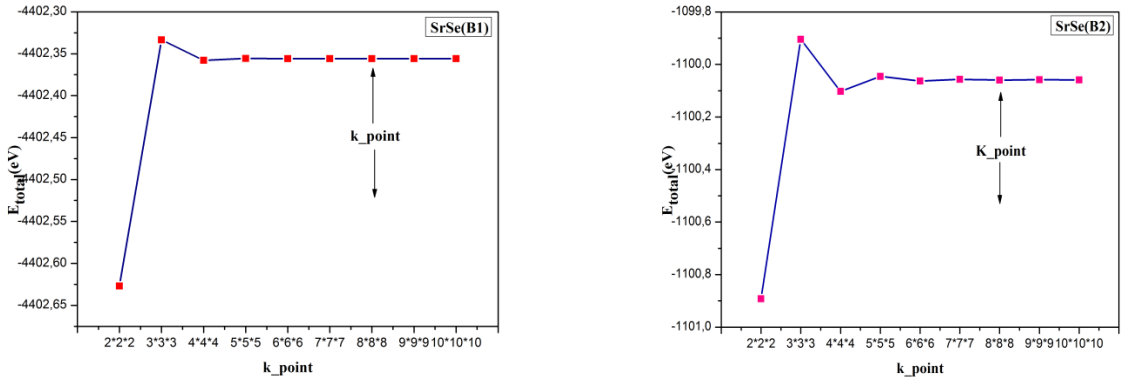


Figure 2.2 : Variation de l'énergie en fonction des configurations Nkpt pour k du SrSe selon les deux phases B1 et B2.

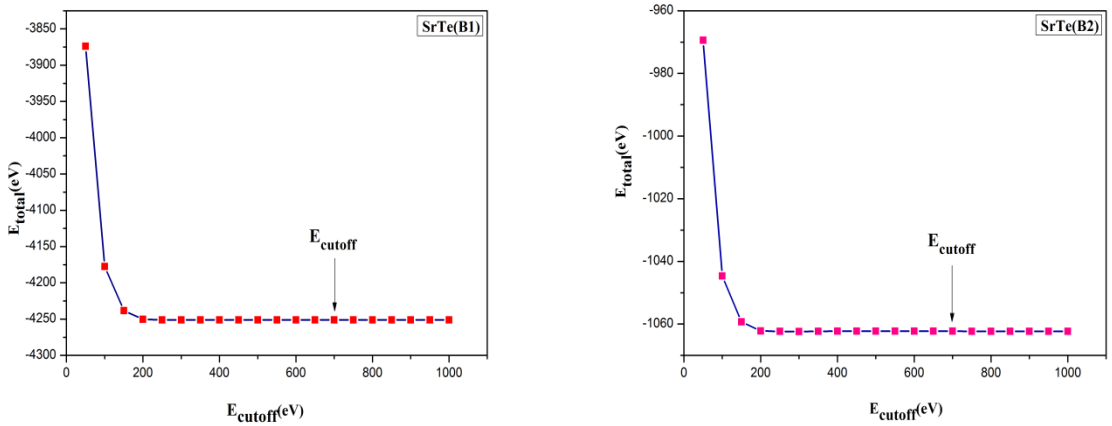


Figure 2.3 : Variation de l'énergie en fonction de l'énergie d'Ecutoff dSrTe pour la phase B1 et B2.

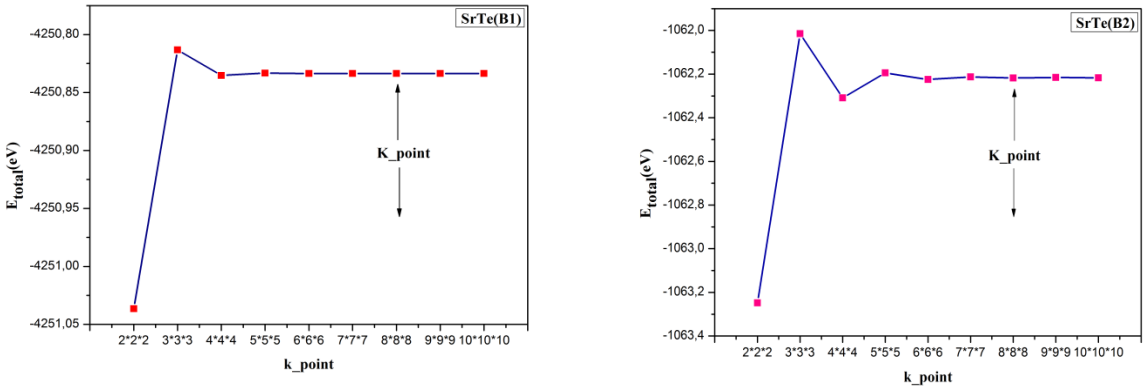


Figure 2.4 : Variation de l'énergie en fonction des valeurs la grille de points k du SrTe pour la phase B1 et B2.

L'énergie de coupure « cut-off energie » Ecut a été fixée à 700eV avec les k-points 8*8*8 pour les deux composés SrSe et SrTe dans les deux phases NaCl et CsCl dans la première zone de Brillouin. Plusieurs calculs ont été nécessaires pour aboutir à de tels résultats.

3- Propriétés physiques des composés SrSe et SeTe à la phase NaCl et CsCl

3.1 Propriétés structurales :

Nous allons présenter dans cette partie l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce type de recherche présente beaucoup d'attention car il peut collecter des informations sur la microstructure du matériau, de sorte que la prédiction d'autres propriétés aura un impact relativement important. Le calcul de la maille unitaire «*a*» pour but de déterminer les propriétés structurelles de ces matériaux.

Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre des composés SrSe et SrTe dans les deux phases NaCl structure (phaseB1) et CsCl structure (phaseB2) sont illustrés dans le tableau 3.1.

Pour valider nos résultats, nous avons comparé nos valeurs améliorées avec d'autres résultats expérimentaux [**4-5**] et théoriques [**7-8,12**] obtenus par différentes méthodes. Nous notons que les résultats du paramètre de réseau trouvés de SrSe sont en très accord avec les résultats expérimentaux calculé par H. Luo [**4**] dans les deux phases et même pour le SrTe . Le paramètre de réseau trouvé est plus proche a la valeur expérimentale et même a les théoriques.

		Paramètre de la maille a (Å)	
		Phase (NaCl) B1	**Phase (CsCl) B2**
SrSe	Présent	6,23	3,77
	Expt	6,23 6.23[1]	3,77 3.77[1]
	Autre	6.023[2],6.32[3] 6.30[4]	3.63[2],3.83[3]
SrTe	Présent	6.69	4.06
	Expt	6.66[1]	3.99[5]
	Autre	6.48[2],6.76[3] 6.73[4]	3.95[2],4.12[3]

Tableau 3.1: Paramètre de réseau a (Å) des composés SrSe et SrTe dans les phases NaCl (B1) et CsCl (B2).

[1]Ref. [4].[2]Ref. [8].TBLMTO+LDA.[3]Ref. [7].FPLAPW+GGA,[4]Ref.[12].FPLAPW+GGA

[5]Ref [5].

3.2 Propriétés électroniques :

Nous avons calculés les structures de bandes avec et sans interaction spin-orbite et les densités d'état électronique (*DOS)* des deux matériaux binaires SrX(X=Se, Te) dans les deux phases NaCl et CsCl.

3.2.1 Structure de bandes :

La structure de bande représente l'énergie possible de l'électron en fonction du vecteur d'onde k. Par conséquent, ces bandes d'énergie sont exprimées dans l'espace réciproque, et afin de simplifier le calcul, seule la direction de symétrie la plus élevée dans la première zone de Brillouin est traitée.

D'une manière générale, ces électrons ne peuvent prendre que la valeur énergétique contenue dans certains intervalles, qui sont séparés par la bande interdite.

Selon la répartition de ces bandes d'énergie, la différence de comportement électrique entre isolants, semi-conducteurs et conducteurs peut au moins s'expliquer schématiquement.

Les calculs en étaient effectué en utilisent le paramètre de réseau calculé dans la section présidente. Les structures de bandes sont illustrées sur les figures (3.1) et (3.2).

La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une zone étroite de 2,30 eV de SrSe et 1,74 eV de SrTe. Notez également que la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale est au point de symétrie G dans les deux cas(Le centre de la 1ère zone de Brillouin). En conséquence, ces deux composés sont des semi-conducteurs à bande interdite directe.

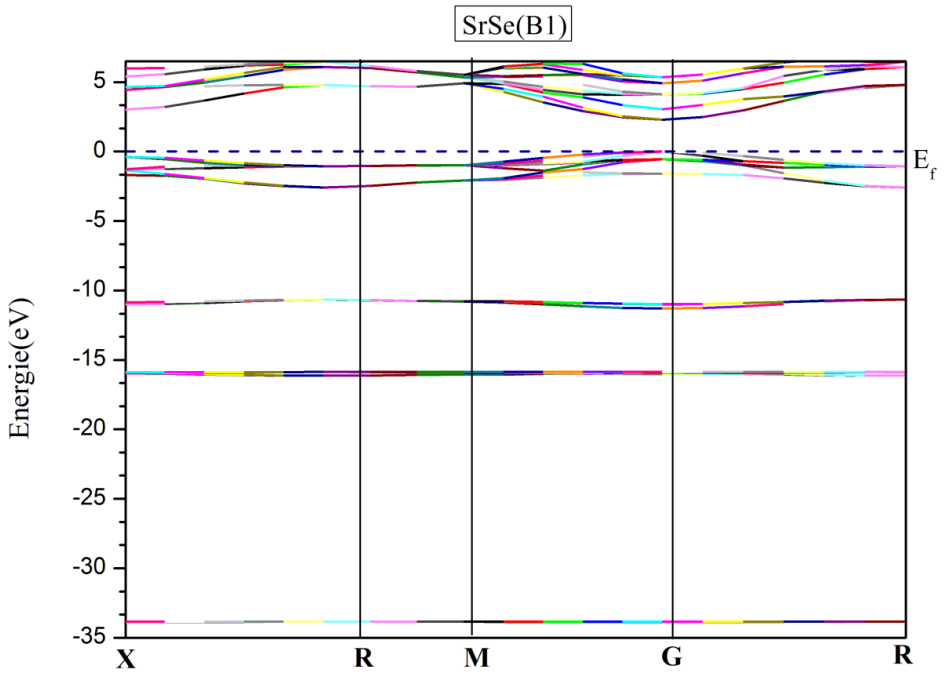


Figure 3.1: représente les structures de bandes du SrSe dans la phase NaCl (B1).

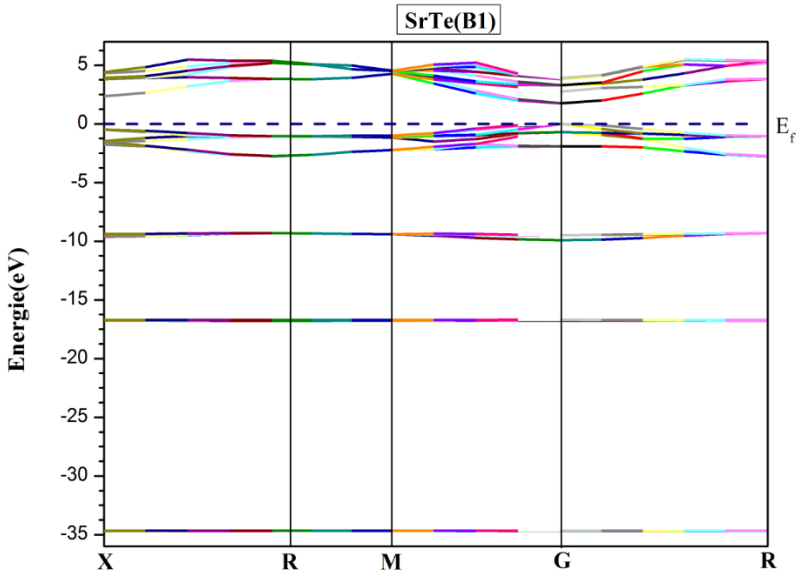


Figure 3.2: Structure de bandes du SrTe dans forme NaCl(B1).

Tableau 3.2 contient les différentes valeurs de l'écart énergétique calculé des deux structures, avec la disponibilité de données expérimentales et théoriques dans la littérature. Dans le cas des deux composés étudiés, les valeurs obtenues grâce à nos calculs étaient inférieures à celles donnée expérimentalement, et en comparant nos résultats avec les résultats théoriques donnés dans le tableau 3.2, on constate une amélioration de la valeur de déflexion en SrSe.

		Directe	**Indirecte**
Structure	Références	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - X$
SrSe	Present	2.30	
	LAPW-GGA[3]	3.22	2.19
	LMTO-LDA[4]	2.998	2.046
	LMTO-LDA[5]	2.86	2.13
	Expt[1]		3.813[1]
SrTe	Present	1.74	
	LAPW-GGA[3]	3.2	1.73
	LMTO-LDA[4]	2.881	1.552
	LMTO-LDA[5]	2.93	1.64
	Expt[2]		2.9[2]

Tableau 3.2 : L'énergie des écarts directs (Γ- Γ) et indirects (Γ-X) (eV) de SrSe et SrTe dans la phase B1 à pression nulle.

[1]Ref. [14] ,[2]Ref. [15] ,[3]Ref. [7].[4]Ref. [16] ,[5]Ref .[8]

3.2.2 Densités d'états (DOS) :

La densité d'états est une grandeur qui permet de comprendre la nature des liaisons chimiques dans le matériau, et ainsi de comprendre le transfert de charge entre orbitales et atomes.

Le TDOS et le PDOS pour les deux composés sont illustrés à la figure (3.3). Le TDOS et le PDOS des deux matériaux SrSe et SrTe sont similaires avec quelques différences dans les détails. De plus, on peut voir que le TDOS peut être divisé en quatre régions distinctes en ce qui concerne l'énergie pour les deux composés. La première région est située entre -36 eV et -15 eV. Cette région est due à la contribution des états p des atomes Sr et Se au composé SrSe et uniquement aux orbitales p de l'atome Sr dans le composé SrTe. La deuxième région est située entre -11 eV et -9 eV. Cette région est dominée par les orbitales P et S des atomes Se (Te) pour le composé SrSe (SrTe). La région suivante est comprise entre -3 eV et le niveau de Fermi à 0 eV. Cette région est principalement due aux orbitales p pour les atomes Se et Te, avec une très faible contribution des orbitales s de l'atome Sr. La dernière région se situe entre le niveau de Fermi à 0 eV et 9 eV. Cette région dérive principalement des orbitales d de l'atome de Sr pour les deux composés avec une petite contribution de l'orbitale s de l'atome de Sr. On constate que l'écart énergétique des deux composés se situe entre une énergie maximale de la bande de valence formée des états p-Sr pour le composé SrSe et des états p-Te pour le composé SrTe et un minimum d'énergie qui vient essentiellement à partir des états d de l'atome de Se pour les deux matériaux.

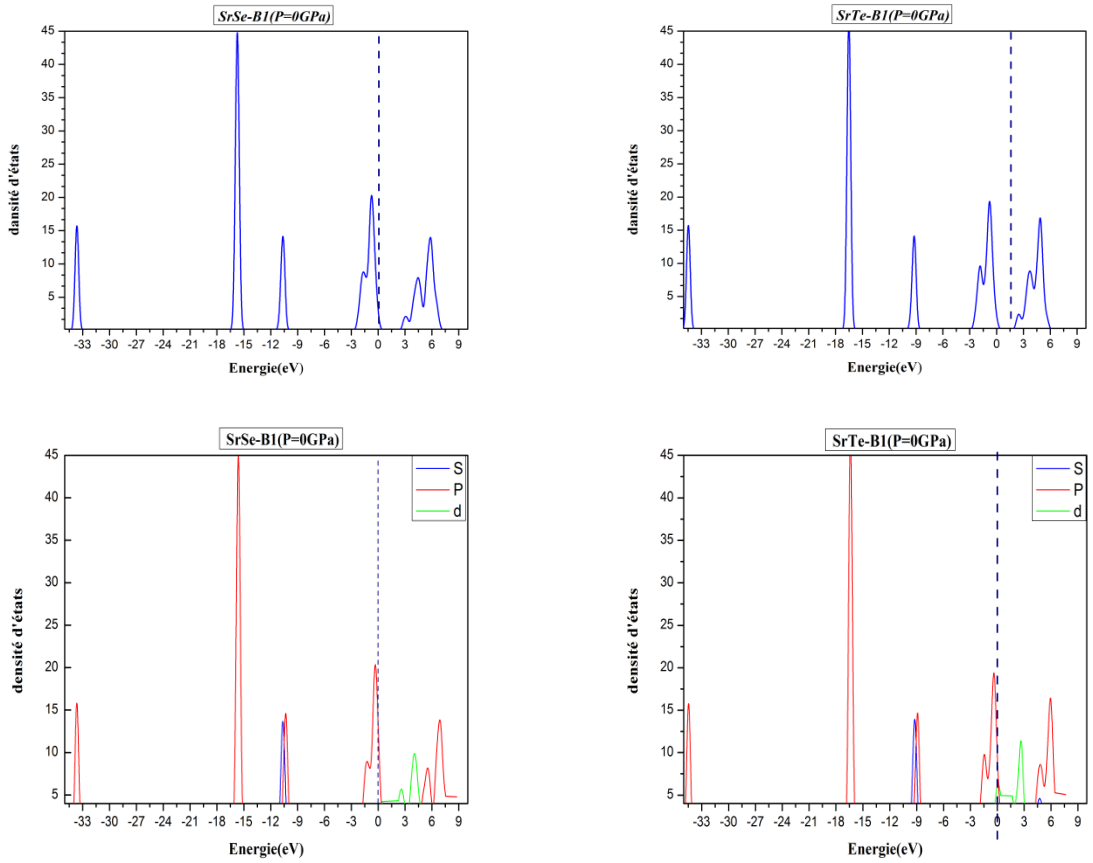


Figure 3.3 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les deux composés SrSe et SrTe en phase B1 à 0 GPa.

4- Effet de la pression sur les propriétés physiques des composés SrSe et SrTe :

4.1 Propriétés structurales :

Afin de montrer comment se comporte le paramètre du réseau «*a*» Sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculés ce paramètre à des pressions qui varient de 0 à 45GPa à pas de 5GPa.

La dépendance de paramètre et le volume de la maille et leur variation relative $(\frac{a}{a_0})$ et $(\frac{V}{V_0})$ avec la pression hydrostatique de ces composés calculés sont représentés en la figure (4.1), (4.2), (4.3) et (4.4).

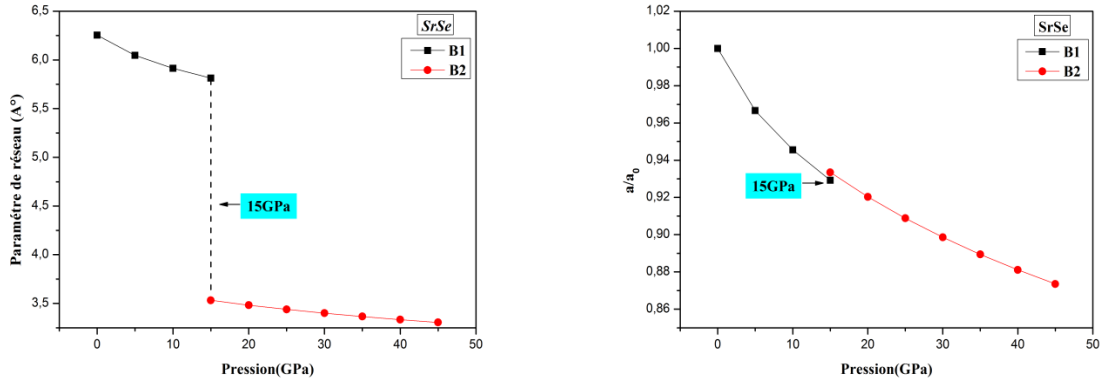


Figure 4.1 : Variation du paramètre de la maille et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrSe dans la phase (B1) et (B2).

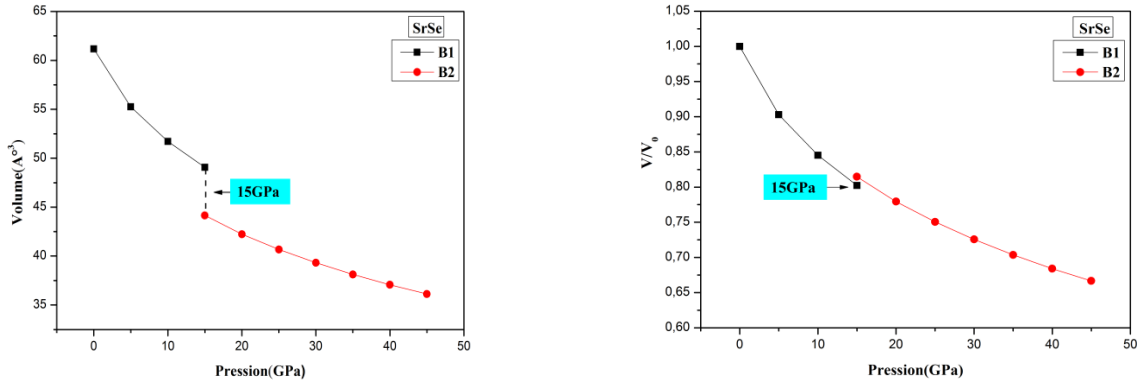


Figure 4.2 : Dépendance du volume et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrSe dans la phase (B1) et (B2).

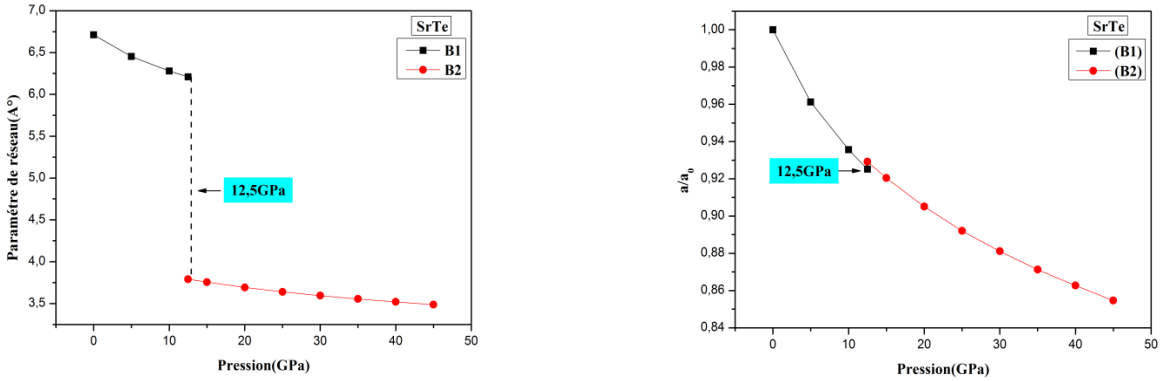


Figure 4.3 : Variation du paramètre de la maille et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour SrTe dans la phase (B1) et (B2).

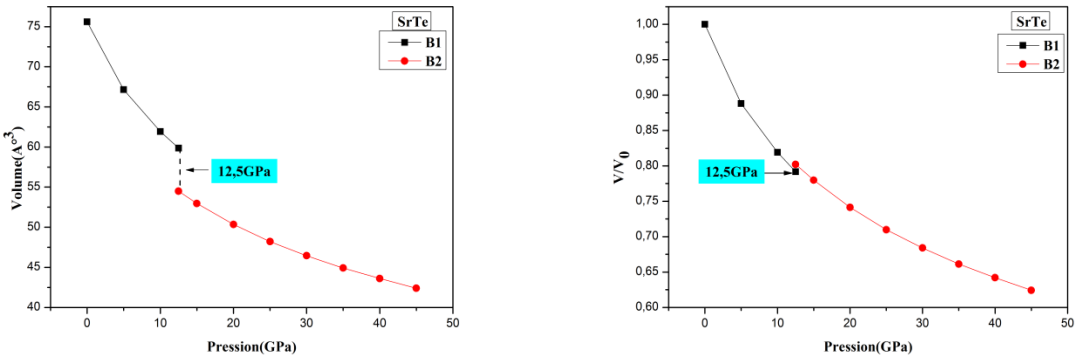


Figure 4.4 : Variation du volume et sa variation relative avec la pression hydrostatique pour *SrTe* dans la phase (B1) et (B2).

D'après ces figures on remarque que la pression hydrostatique est inversement proportionnelle à la variation du volume et paramètre de maille car sous une pression hydrostatique les atomes seront rapprochées ce qui diminue le paramètre « a » de réseau.

4.2 Changement de la phase cristalline :

Nous avons montré que les composés SrSe et SrTe cristallisent dans la structure *NaCl*, à hautes pressions ces composés adoptent la structure *CsCl* .Donc nous nous sommes intéressés à calculer les pressions auxquelles ce changement de phase se produit.

Pour déterminer la pression de transition on fixe d'abord les phases NaCl et CsCl à étudier, puis pour chaque valeur de pression hydrostatique, on détermine l'énergie totale ou énergie de Gibbs G = E + PV – TS ou l'enthalpie adoptée H est ici égale à E + PV Car on travaille à T = 0 et d'autre part le paramètre du réseau correspondant à cette pression injectée. La phase qui a la plus basse G ou H aux conditions normales sera la phase la plus stable. La pression de transition Pt d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de pression lorsque les deux enthalpies des deux phases B1 et B2 sont égales. Le résultat de notre calcul de la variation de l'enthalpie en fonction de la pression est représenté dans la figure .A partir de ces figures, on remarque que la structure la plus stable est la phase (NaCl) B1. La transition vers la phase B2 apparaît à une Pression Pt de l'ordre de 15GPa et 12.5 GPa pour *SrSe* et *SrTe* respectivement.

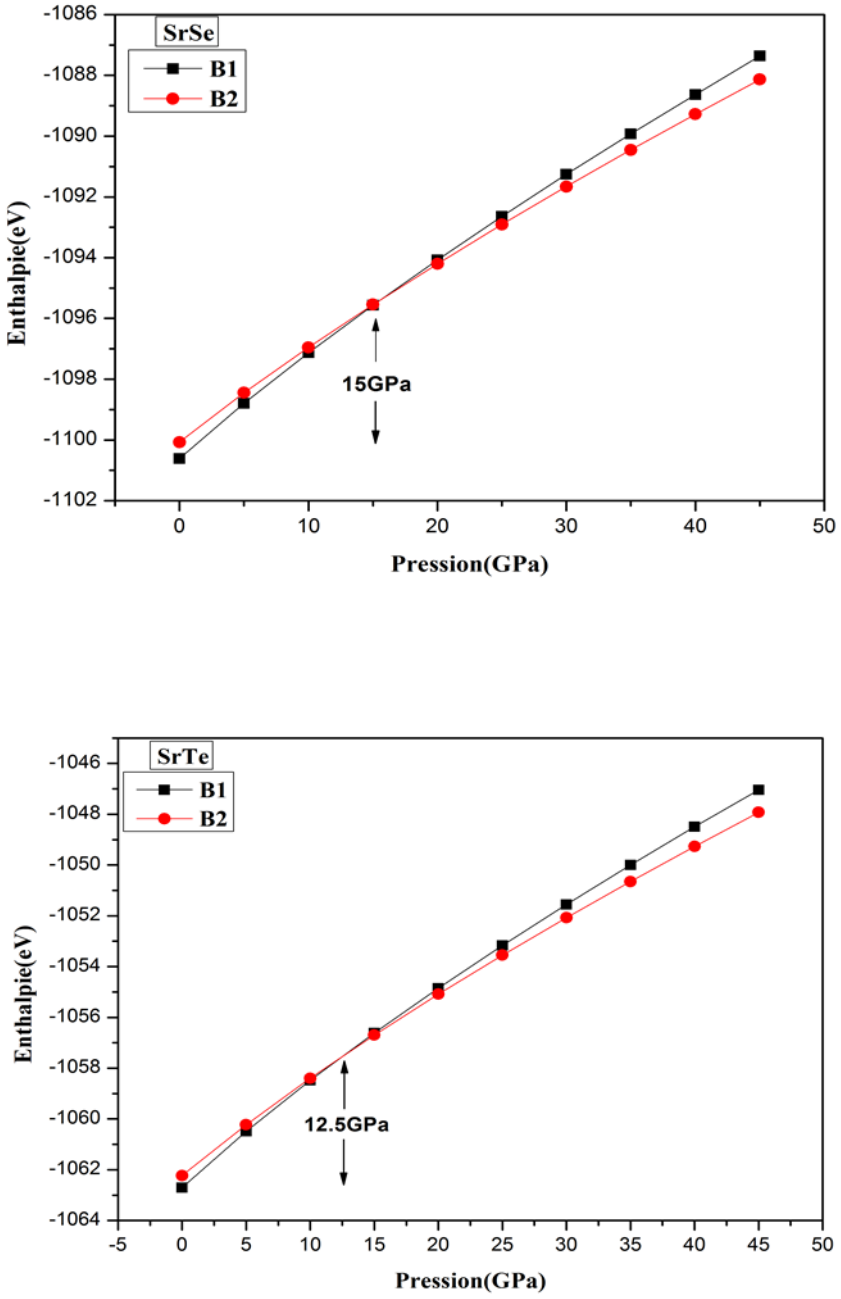


Figure 4.5 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression de SrSe et SrTe.

Du tableau 4.1, on constate bien que nos valeurs calculées pour les deux composés sont en plus proches avec les données expérimentales [4-5] et aussi avec les valeurs théoriques calculées par R. Khenata et al [7] utilisant la méthode FP-LAPW+GGA et les valeurs calculées par D.Varsheny [9].

	P_T	V_{Pt}(B1)(Å^3)	V_{Pt}(B2)(Å^3)
SrSe			
Présent	15	49.08	44.14
Expt[1]	14	49.9	43.69
Autre	13.5[4], 14.5[6]	50.33[3],45.85[4]	45.97[3],40.89[4]
SrTe			
Présent	12.5	59.87	54.48
Expt[2]	12	60.62	53.89
Autre	12.5[5], 10.3[3] 11.2[4]	62.83[3], 56.78[4]	58.24[3], 52.23[4]

Tableau 4.1 : Pression de transition Pt (en GPa), volumes de transition de phase (enÅ^3) pour SrSe et SrTe.

[1]*Ref*.[4], [2]*Ref*.[5], [3]*Ref*.[7], [4]*Ref*.[8], [5]*Ref*.[9], [6]*Ref*. [13]

4.3 Propriétés électroniques

L'influence de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques est liée au changement de la distance entre les atomes. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charge et des liaisons covalentes et affectent donc tous les paramètres importants, tels que le gap d'énergie [10]. Sous l'effet de la pression hydrostatique appliquée au matériau semi-conducteur, il se produit une variation significative de la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette pression provoque parfois une variation du gap énergétique, ce qui affecte le type de transition entre les bandes [11].

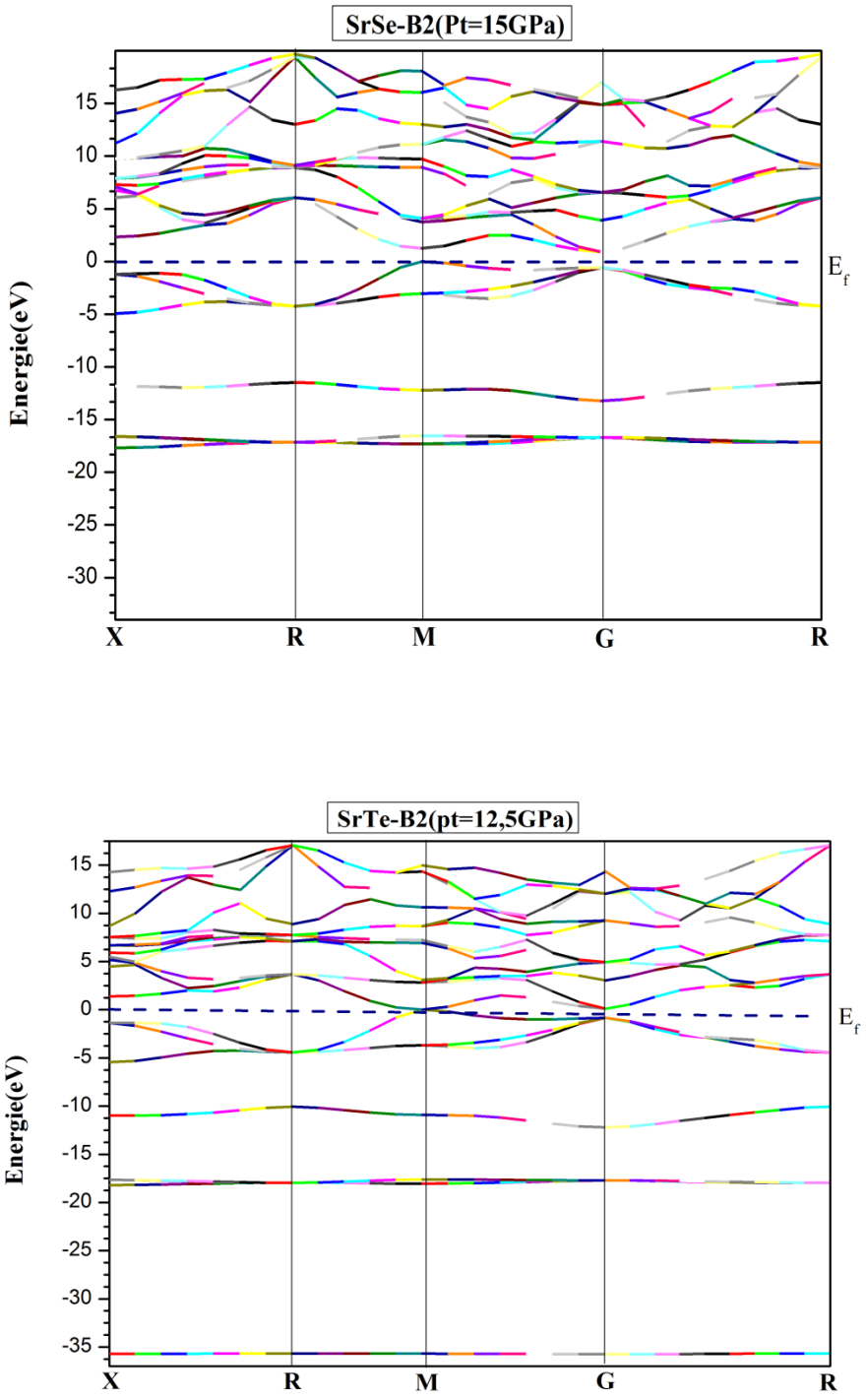


Figure 4.6 : représente les structures de bandes calculés pour SrSe et SrTe à Pt=15GPa et Pt=12.5GPa respectivement dans la phase B2.

On remarque que le VBM est situé au point M dans les deux cas et le CBM est situé à G pour SrSe et M pour SrTe ce qui montre que la nature du gap reste directe pour SrTe. Tandis que le gap du complexe SrSe devient indirect sous l'influence de la pression.

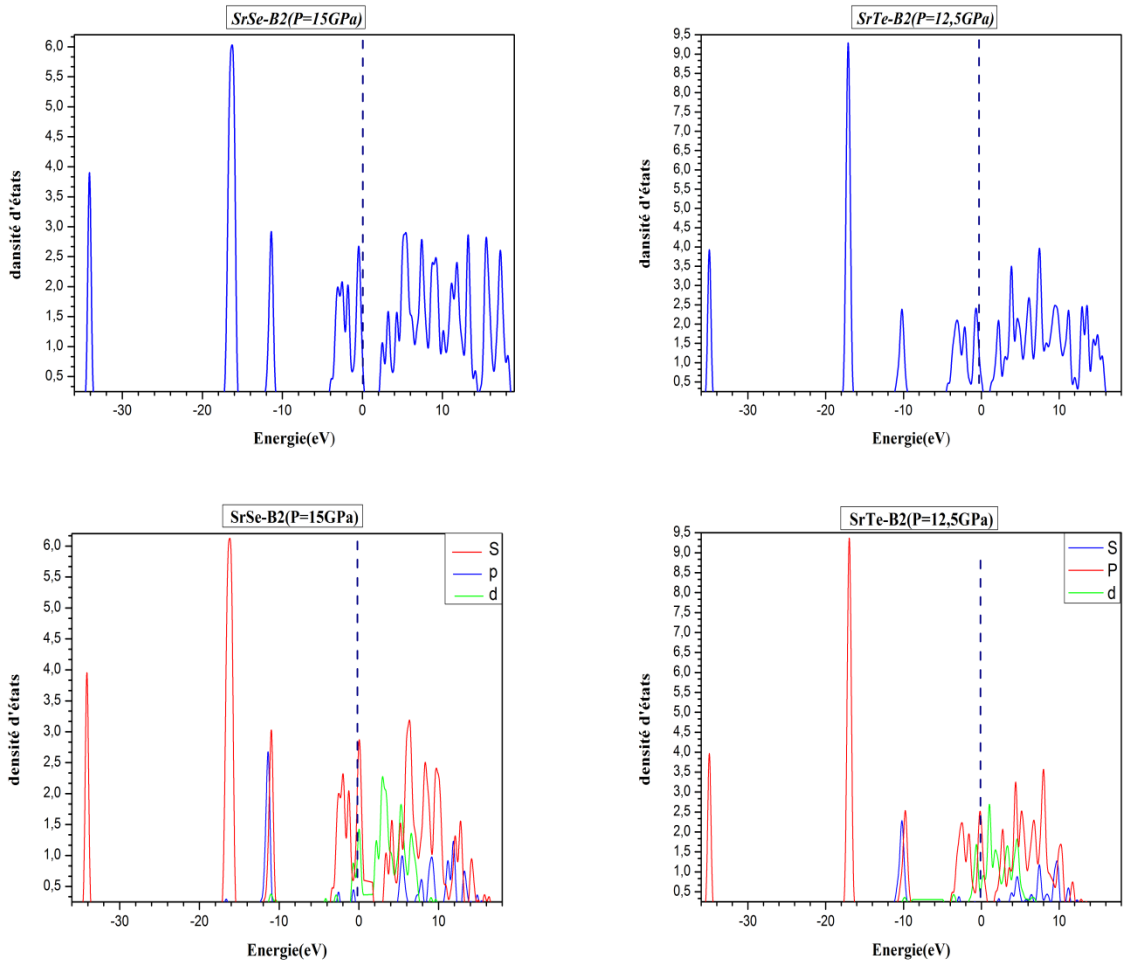
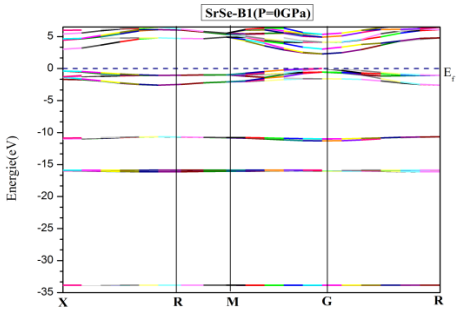
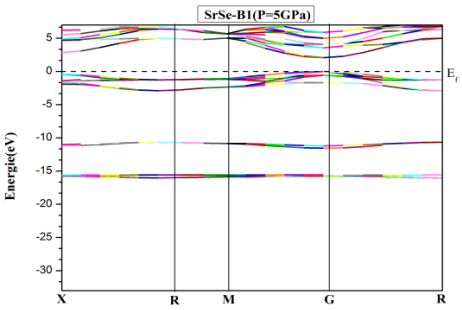


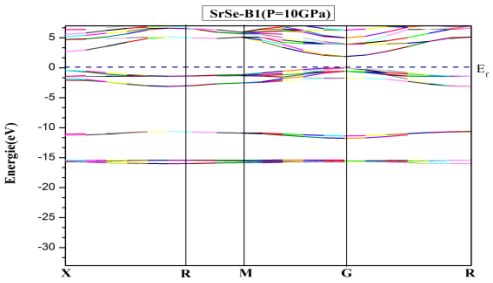
Figure 4.7 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les deux composés SrSe et SrTe en phase B2 à P=Pt.

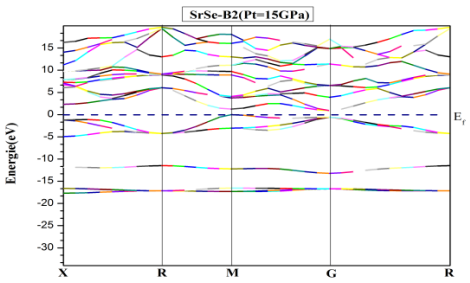
Il est nécessaire d'étudier la structure électronique des matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique couvrant la stabilité de la phase B2. La figure 4.8 et 4.9 illustre les structures de bandes calculées pour les deux composés SrSe et SrTe à pression allant de 0GPas à 45 GPa.

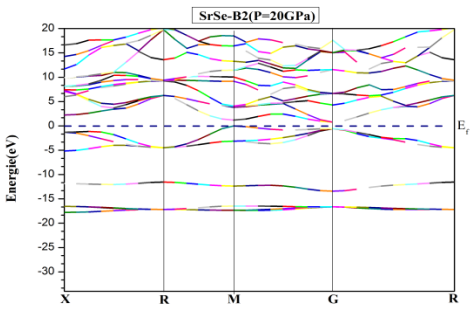
Selon les figures, on remarque que la nature de gap reste indirecte pour le SrSe. Contrairement, au gap du composé SrTe devient indirect sous l'effet de pression. Ce comportement a été observé dans plusieurs travaux théoriques

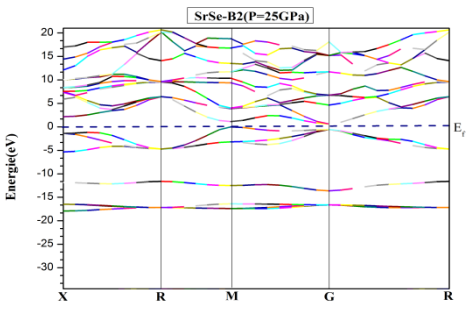

SrSe-B1(P=0GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f

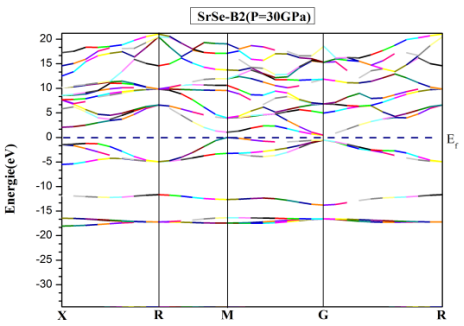

SrSe-B1(P=5GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f

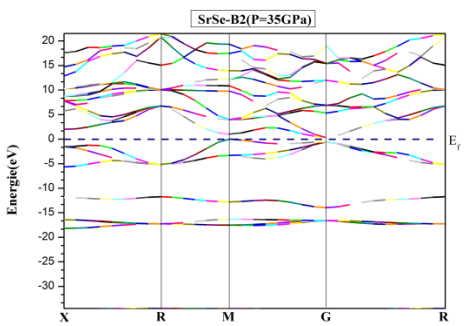

SrSe-B1(P=10GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f


SrSe-B2(Pt=15GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f


SrSe-B2(P=20GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f


SrSe-B2(P=25GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f


SrSe-B2(P=30GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f


SrSe-B2(P=35GPa)
Energie(eV)
X
R
M
G
R
E_f

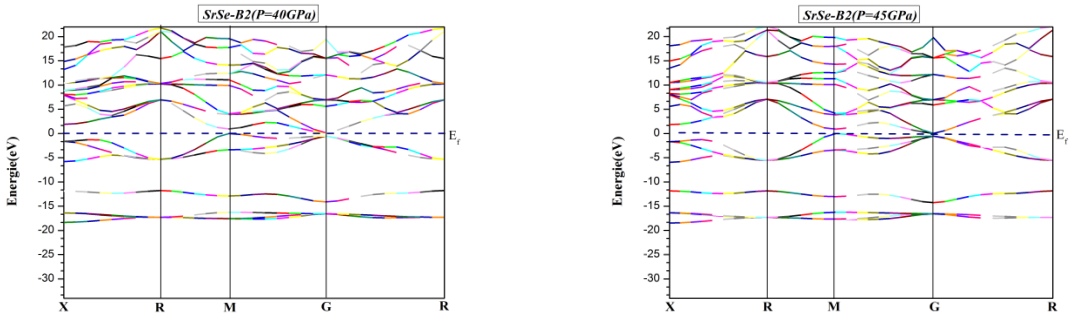
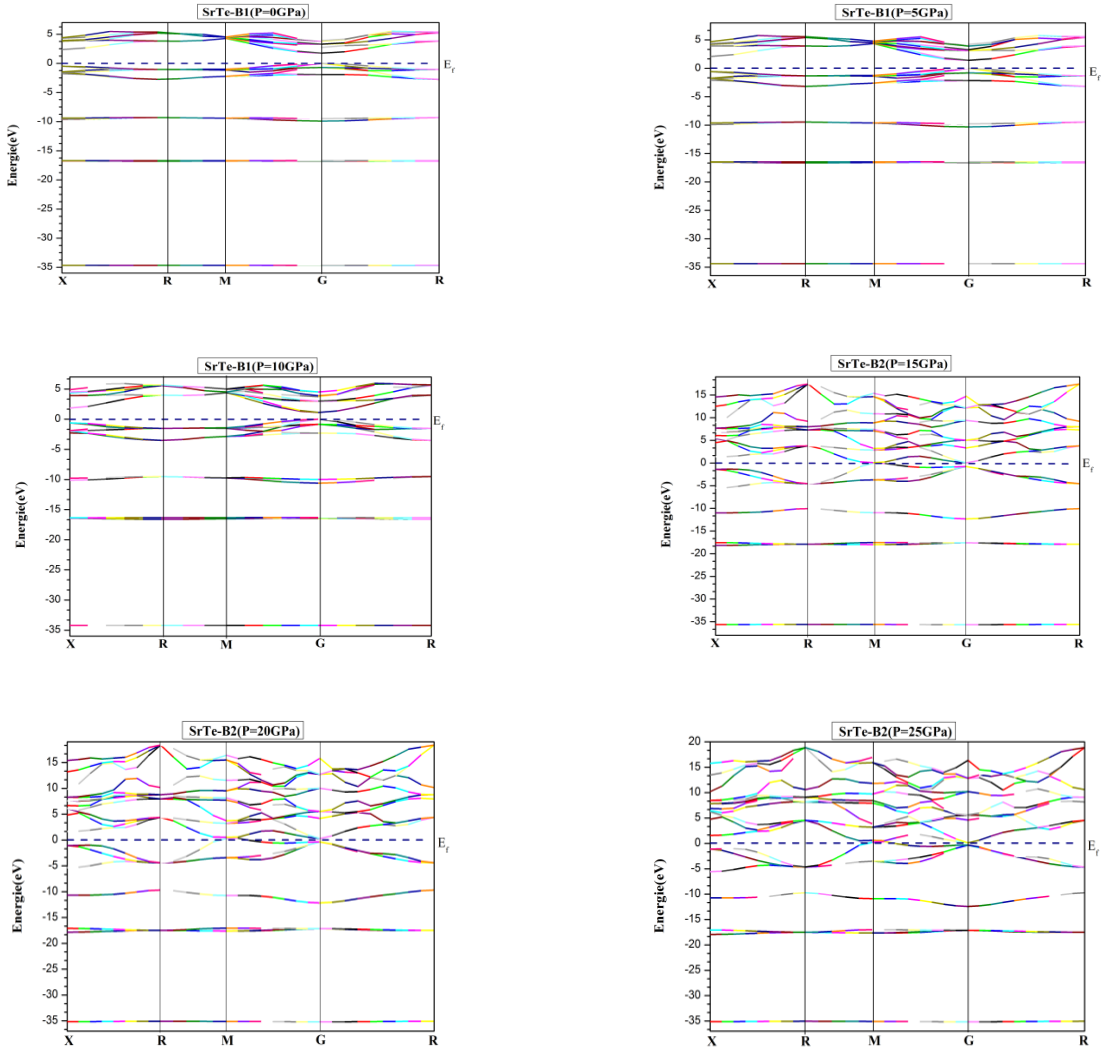


Figure 4.8 : Structures de bandes en fonction de la pression pour le matériau SrSe



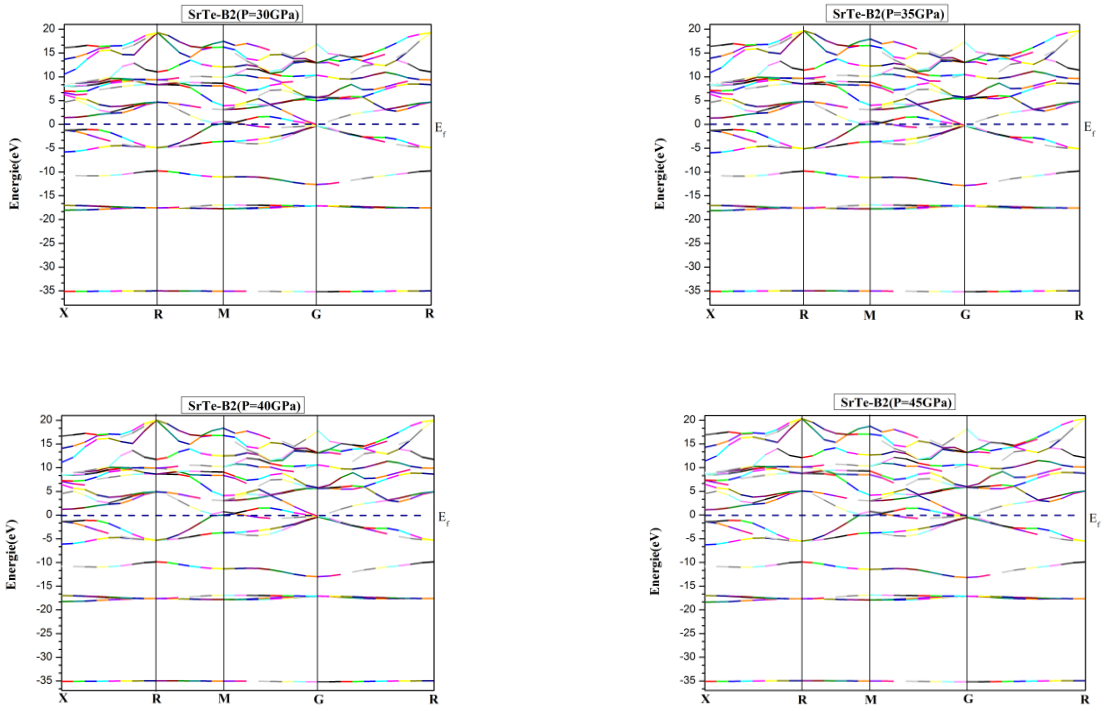


Figure 4.9: Structures de bandes en fonction de la pression pour le matériau SrTe

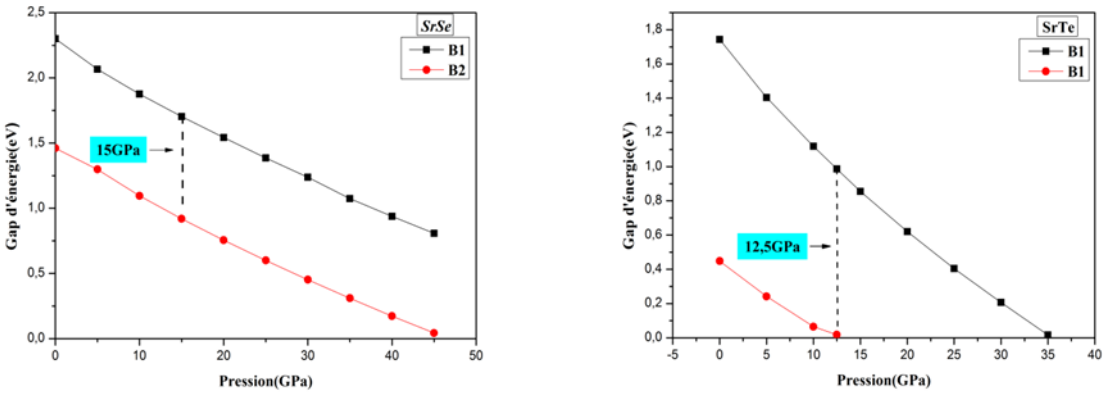


Figure 4.10 : variation de l'énergie de gap en fonction de la pression pour SrSe et SrTe dans la phase B1 et B2.

La figure 4.10 représente la variation de l'énergie de gap avec la pression hydrostatique de chaque composé dans les deux phases. On remarque que la valeur de l'écart diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique des deux composés dans les deux phases.

Conclusion :

Nous avons étudié théoriquement l'effet de la pression sur les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs appartenant à la famille des chalcogénures de strontium SrSe et SrTe.

Nous trouvons un bon accord entre nos paramètres de maille calculés et le volume V dans les deux phases B1(NaCl) et B2(CsCl) des deux composés Avec les résultats expérimentaux précédents. Sous pression hydrostatique, nous avons constaté que ces composés subissent des transitions de phase d'environ 15 GPa et 12,5 GPa pour SrSe et SrTe, respectivement. L'analyse de la structure de la bande à pression nulle indique la présence d'un espace direct dans la direction G−G.Avons étudié l'effet de la pression sur les propriétés physiques des deux composés dans les deux phases B1 et B2. A des pressions supérieures à 45 GPa pour le SrSe et 13.2 GPa pour le SrTe, la phase B2 devient métallique (nulle gap). Les résultats obtenus sont en bon accord avec de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ce qui donne plus de crédibilité à nos résultats.

Référence :

[1]. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne,Z. Kristallogr. 220, 567, (2005).

[2]. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "IterativeMinimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097 (1992).

[3]. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77, 3865 (1996).

[4]. H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruo, Phys. Rev. B 49, 15341 (1994).

[5]. H. G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B 32, 4066 (1985).

[6]. Preparation of SrSe thin film by hot wall deposition. Y Nakanishi, TY Nakanishi,, Suzuki, H Tatsuoka*, H Kuwabara*, H Fujiyas, Y Fukuda and G Shimaoka,. 4-6, s.l. : Great Britain, Vol. 41,(1990).

[7]. R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs and B.Abbar, Physica. B 339, 208 (2003).

[8]. I. B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman,J. Low Temp. Phys. 112) 211 (1998).

[9]. D. Varsheny, N. Kaurav, R. Kinge and R.K. Singh, Comput. Mater. Sci. 41, 529 (2008).

[10]. A. Berghout, Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz, France, (2007).

[11]. L. Hedin, S. Lundqvist, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1; A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B. 56, 10228, (1997).

[12]. S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia and F. El Haj Hassan, Phys.Proc. 2 .1205(2009).

[13]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 14, p. 2717, (2002).

[14]. K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, Phys. Rev. B 35, 4052 (1987).

[15]. V.S. Stepanyuk, A. Szasz, O.V. Farberovich, A.A. Grigorenko, A.V. Kozlov, V.V. Mikhailin, Phys. Stat. Sol. B 155, 215 (1989).

[16]. D. Rached, M. Rabah, N. Benkhettou, B. Soudini, H. Abid, Phys. Status Solidi (b) 241, 2529 (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons effectué une étude théorique qui consiste à l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales et électroniques des composés chalcogénures de strontium SrX (X = Se, Te) dans les phase NaCl(B1) et CsCl(B2).

Les calculs ont été effectués avec la méthode DFT en utilisant le modèle des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP_PW), et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les simulations ont été réalisées avec le code CASTEP.

Le SrX (Se, Te) sous pression hydrostatique subit un changement de phase structurale, en passant de la phase la plus stable B1 (NaCl) présente aux conditions normales vers la phase B2 (CsCl) à partir des pressions de l'ordre de 15 GPa12.5 GPa dans le cas de SrSe et SrTe respectivement. Cette dernière qui constitue la pression de transition Pt est en bon accord avec ceux de la bibliographie du SrSe et SrTe.

Les résultats obtenus montrent clairement que le paramètre de maille et volume diminue progressivement avec l'augmentation de la pression. Concernant les propriétés électroniques, on a trouvé que ces matériaux sont des semiconducteurs à gap direct au centre de la 1ère zone de Brillouin. Les valeurs du gap obtenues par calcul sont en bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques et expérimentaux.

Sous l'effet de la pression, les deux composés ont la tendance d'être des métaux à des pressions supérieures à 45 GPa. Cela est obtenue dans le cas de SrSe à une pression de 13.2 GPa. Dans le cas de SrTe, la phase B2 devient purement métallique (gap nul) à partir de 25GPa.

Les résultats obtenus dans ce mémoire sont en bon accord avec de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ce qui donne plus de crédibilité à nos résultats.