

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Etude de premier principe des propriétés physiques des alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}S$, $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ par la méthode FP-LAPW.

Option: Physique des Matériaux

par

Moussa BOUDJENDLIA

Directeur de Thèse:

Salima LABIDI

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président:

Abdelaziz DRICI

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs:

Rachid MASROUR

Prof.

ENSA, Safi, Maroc

Sonia AZZAZA

M. C.A

Université 20 aout 1955, Skikda

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire des Nanomatériaux : Corrosions et Traitements de Surfaces (LNCTS) de l'université de Annaba, Il m'est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma gratitude au directeur de thèse Salima LABIDI, Professeur à l'Université de Annaba qui a dirigé ce travail, et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité. Son savoir en cristallographie et ses compétences en informatique sont des atouts qui se sont avérés essentiels.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelaziz DRICI, Professeur à l'université de Annaba qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Rachid MASROUR, Professeur à l'université ENSA, Safi, Maroc qu'il s'est déplacé depuis le Maroc et de nous avoir honoré d'accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements à Mme Sonia AZZAZA Maître de Conférences à Université 20 aout 1955, Skikda pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont aux membres de l'équipe de recherche et particulièrement Malika LABIDI Maître de Conférences, Salim KADRI Maîtres assistant, Keltoum KLAA, Rabie AMRAOUI et Amel LAKEL pour les discussions que j'ai eues avec eux et qui a été pour moi très stimulante et pour leur soutien précieux et leur générosité. Merci pour tout.

Enfin, je tiens vivement à remercier ma famille pour m'avoir supportée (dans tous les sens du terme) durant ces années de doctorat.

DÉDICACE

Je dédie ce travail aux étoiles qui éclairent ma vie, à ma source de tendresse :

A mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer ce que je leurs dois, pour leur bienveillance, leur affectation et leur soutient trésors de bonté, de générosité et de tendresse, en témoignage de mon profond amour et ma grande reconnaissances " que allah vous garde". **A mes chers frères et sœurs**, en témoignage de mes sincères reconnaissances pour les efforts qu'ils ont consenti pour l'accomplissement de mes études.

A ma petite famille, mon épouse et mes enfants Assil, Aya, Mohammed et Ahmed, de votre amour je puise mes inspirations et mes rêves.

Je leur dédie ce modeste travail en témoignage de mon grand amour et ma gratitude infinie.

A tous mes amis, Malek, Moncef, Jalel, Salim, Rabie, keltoum pour leur soutient moral et technique durant l'élaboration de cette thèse de doctorat.

A toute ma famille,

A toute personne, qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie...

Aimablement.

Moussa BOUDJENDLIA

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre -I- La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)et FP-LAPW

I.1 Introduction	06
I.1 Principe des calculs DFT	06
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	07
I.2.1 Principe de la théorie de le fonctionnelle de la densité.....	07
I.2.2 Théorème de HohenBerg et Kohen	08
I.2.3 Approche de Kohn et Sham.....	09
I.2.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation	11
I.2.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA).....	13
I.2.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
I.2.4.3 Approximation Engel-Vosko-GGA (EV-GGA).....	14
I.2.4.4 Approximation de Tran et Blaha.....	14
I.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	16
I.3.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	17
I.3.2 Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).....	18
I.3.2.1 Pseudo-potentiels.....	18
I.3.2.2 La génération d'un pseudo-potentiel.....	20
I.3.2.3 Procédure de calcul.....	21
I.4. Approches correctifs	21
I.5 Le code Wien2k	23
Références	25

Chapitre -II- Propriétés structurales et stabilité thermique des alliages **$Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te)**

II.1 Introduction	27
II.2 Détails de calculs	27
II.2.1 Structure cristallographique.....	28
II.3 Dépendance en composition des propriétés physiques des alliages AB_xC_{1-x}	29
II.4. Propriétés structurales	30

II.4.1 Résultats et interprétation.....	30
II.5 Propriétés mécaniques	46
II.5.1 Constants élastiques.....	46
II.5.2 Grandeurs mécaniques.....	48
II.5.3 Comportement fragile-ductile.....	52
II.6 Propriétés thermiques	53
II.6.1 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	53
II.6.2 L'effet de la température sur les propriétés structurales.....	54
II.6.3 Coefficient de la dilatation α	62
II.6.4 Capacité calorifique.....	66
II.6.5 Température de Debye.....	70
II.7 Propriétés thermodynamiques	74
Références	79

Chapitre –III- Propriétés électroniques et optiques des alliages

$Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$)

III.1. Introduction	82
III.2 Structures de bandes	82
III.3 Densité d'états électroniques	94
III.4 Propriétés optiques	105
III.4.1 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2K.....	106
III.4.2 Résultats et discussions	108
III.4.2.1. Partie réelle de la fonction diélectrique	108
III.4.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	110
III.4.2.3 Coefficient d'extinction.....	112
III.4.2.4 Indice de réflexion.....	114
Références	117
Conclusion générale	120
PUBLICATIONS	124

Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Figure I.1	Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	12
Figure I.2	Division d'une cellule unité en une région « mufin-tin» S_α et une région interstitielle I.	18
Figure I.3	Diagramme illustrant le remplacement d'une fonction d'onde et un potentiel de cœur par un pseudo-potentiel et une pseudo-fonction	20
Chapitre II		
Figure II.1	Structure cristallographique NaCl-type (B1).	28
Figure II.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires CaX (X : S, Se et Te) en utilisant les approximations : LDA et GGA-08	33
Figure II.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SrX (X : S, Se et Te) en utilisant les approximations : GGA-08 et WC-GGA	34
Figure II.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : LDA et GGA-08.	36
Figure II.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : GGA-08 et WC-GGA.	37
Figure II.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}Te$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : LDA et WC-GGA.	38
Figure II.7	Variation du Paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}S$, comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).	40
Figure II.8	Variation du Paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}Se$, comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).	41
Figure II.9	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}Te$, comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).	42

Figure II.10	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).	43
Figure II.11	Variation du Module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).	44
Figure II.12	Variation du Module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}Te$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).	45
Figure II.13	Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour CaS , SrS , $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.	56
Figure II.14	Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour $CaSe$, $SrSe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.	57
Figure II.15	Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour $CaTe$, $SrTe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.	58
Figure II.16	Variation du Module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour CaS , SrS , $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.	59
Figure II.17	Variation du Module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour $CaSe$, $SrSe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.	60
Figure II.18	Variation du Module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour $CaTe$, $SrTe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.	61
Figure II.19	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour CaS , SrS , $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.	63
Figure II.20	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $CaSe$, $SrSe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.	64
Figure II.21	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $CaTe$, $SrTe$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.	65

Figure II.22	Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.	67
Figure II.23	Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.	68
Figure II.24	Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour CaTe, SrTe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.	69
Figure II.25	Variation de la Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.	71
Figure II.26	Variation de la Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.	72
Figure II.27	Variation de la Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaTe, SrTe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.	73
Figure II.28	Évolution de l'enthalpie de mélange ΔH_m en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te), les lignes continues et pointillée représentent l'enthalpie ΔH_m calculée avec les paramètres d'interaction Ω dépendant et indépendant de x respectivement.	76
Figure II.29	Diagramme de phase (T-x) des alliages (a) $Sr_xCa_{1-x}S$, (b) $Sr_xCa_{1-x}Se$ et (c) $Sr_xCa_{1-x}Te$	78

Chapitre III

Figure III.1	Structures de bandes des composés (a) CaS, (b) CaSe et (c) CaTe en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA respectivement.	83
Figure III.2	Structures de bandes des composés (a) SrS, (b) SrSe et (c) SrTe en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA respectivement.	84
Figure III.3	Structures de bandes du $Sr_xCa_{1-x}S$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA respectivement.	87
Figure III.4	Structures de bandes du $Sr_xCa_{1-x}Se$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA respectivement.	88
Figure III.5	Structures de bandes du $Sr_xCa_{1-x}Te$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA respectivement.	89

Figure III.6	Variation des gaps énergétiques des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$, $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ respectivement en fonction de la concentration x en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA	91
Figure III.7	Structure de bande et densité d'états totale des composées binaires CaX ($X : S, Se$ et Te) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	96
Figure III.8	Structure de bande et densité d'états totale des composées binaires SrX ($X : S, Se$ et Te) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	97
Figure III.9	Structure de bande et densité d'états totale des alliages $Sr_{0.5}Ca_{0.5}X$ ($X : S, Se$ et Te) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	98
Figure III.10	Densité d'états totale et partielle des composées binaires CaS et SrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	99
Figure III.11	Densité d'états totale et partielle de $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	100
Figure III.12	Densité d'états totale et partielle des composées binaires $CaSe$ et $SrSe$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	101
Figure III.13	Densité d'états totale et partielle de $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	102
Figure III.14	Densité d'états totale et partielle des composées binaires $CaSe$ et $SrSe$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	103
Figure III.15	Densité d'états totale et partielle de $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	104
Figure III.16	Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.	107
Figure III.17	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X: S, Se$ et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .	109
Figure III.18	Variation de la constantes d'électriques $\epsilon_1(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te) comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.	110
Figure III.19	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X: S, Se$ et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .	111

Figure III.20	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .	113
Figure III.21	Variation de l'indice de réfraction $n(\theta)$ en fonction de la concentration pour les alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.	114
Figure III.22	Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .	115
Figure III.23	Variation de l'indice de réflexion $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 .	116

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Chapitre II		
Tableau II.1	Positions atomiques des alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te).	29
Tableau II.2	Paramètre du réseau (a) (Å) des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x .	31
Tableau II.3	Module de compressibilité (B) des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X = S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x .	32
Tableau II.4	Paramètres d'élasticité : $C_{11}, C_{12}, C_{44}, B, C_s$, et G en (GPa) du composé binaire CaX ($X : S, Se$ et Te).	47
Tableau II.5	Constants d'élasticité : C_{11}, C_{12}, C_{44} , en (GPa) des composés binaires SrX ($X = S, Se$ et Te).	48
Tableau II.6	Grandeurs mécaniques $B, G, C_s, B/G, E, \sigma, \xi$, et $C_{12}-C_{44}$ en (GPa) des composés binaires CaX ($X : S, Se$ et Te).	51
Tableau II.7	Grandeurs mécaniques $B, G, C_s, B/G, E, \sigma, \xi$, et $C_{12}-C_{44}$ en (GPa) des composés binaires SrX ($X : S, Se$ et Te).	52
Chapitre III		
Tableau III.1	Gaps énergétiques en (eV) calculés avec les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te) pour différentes compositions x .	85
Tableau III.2	Décomposition du paramètre de bowing (b) en trois contributions : (b_{VD}), (b_{CE}) et (b_{SR}) comparés avec celles obtenues par la fonction quadratique.	94

Introduction générale

Introduction générale

Les chalcogénures du groupe IIA-VIA sont techniquement très importants vu leurs applications dans un large domaine scientifique de la catalyse à la microélectronique. Ce qui a motivé les chercheurs d'étudier leurs propriétés structurales, la structure électronique et les propriétés optiques [1-4]. Les chalcogénures alcalinoterreux ont une application potentielle dans le domaine des photodiodes, les diodes électroluminescentes et les diodes laser. Suite à des recherches dans les transitions de la phase structurale, la métallisation et les propriétés élastiques sous haute pression ces chalcogénures ont acquis une grande importance dans ces deux dernières décennies [5-6]. Les calciums chalcogénures alcalinoterreux CaX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) et les strontiums chalcogénures SrX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) subissent une transition de phase de la structure NaCl-type (B1) à une pression atmosphérique et à une température ambiante à la structure CsCl-type (B2) avec une application d'une pression de 40, 38 et 33 GPa pour CaS , CaSe et CaTe , respectivement [7]. Et de 18, 14 et 12 GPa pour SrS , SrSe et SrTe , respectivement [8]. Ces composés montrent une importance dans la technologie des appareils luminescents, l'imagerie et les appareils infrarouges [9, 10]. Les alliages ternaires formés à partir des chalcogénures de calcium et de strontium ont des applications technologiques importantes en particulier dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques [3, 4, 11-15].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, élastiques, thermiques, thermodynamiques et électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) formés à partir des composés binaires CaX et SrX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées [FP-LAPW]. L'étude est focalisée sur l'effet de la concentration sur les grandeurs structurales (paramètre du réseau et module de compressibilité) et électroniques (gap énergétique) et optiques (constantes diélectriques et indice de réfraction). L'étude de l'effet de la température sur les paramètres structurales, coefficient de la dilatation $\alpha(T)$, capacité calorifique $C_v(T)$, Température de Debye (θ_D). Les propriétés thermodynamiques (diagramme d'équilibre) nous ont conduits à déterminer la stabilité thermique de ces alliages.

Le manuscrit est scindé en trois parties distinctes. Dans le premier chapitre, nous présentons les premières méthodes « quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de

Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement.

Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients: elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [16], où l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique.

L'approximation de la densité locale LDA [17], avec ses extensions relativement récentes GGA [18], EV-GGA [19], WC-GGA et mBJ-GGA [20], a apporté la solution qui permet aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes du premier-principe, de se développer et d'arriver à un stade très élaboré. Il est possible actuellement de calculer l'énergie totale, la structure de bandes et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante. Dans la pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT, il est nécessaire de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation d'un système d'équations, dites équations de Kohn et Sham [21]. La procédure nécessite le choix d'un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde et une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation qui serviront à développer les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est la plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux. Ainsi que les principes de base de la méthode utilisée qui est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), avec une petite description du code WIEN2k qui est son implémentation.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), propriétés mécaniques (constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , et les grandeurs mécaniques), ainsi que l'étude de la variation de paramètre du réseau a et le module de compressibilité B , $\alpha(T)$, $C_v(T)$, θ_D en

fonction de la température à différentes pressions. En plus, nous déterminons le diagramme d'équilibre de chaque alliage.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des propriétés électroniques (Structure de bande et Densité d'états électronique (DOS)) et les propriétés optiques (les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'extinction et les indices de réflexion et de réfraction) des composés binaires et leurs alliages ternaires.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] H. Fan, et al., Appl. Phys Lett. 90 (2007) 143116.
- [2] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, Phys. Status. Solidi **89** (1978) 663.
- [3] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. **66** (1992) 515.
- [4] C. Jain, J. R Willis, and R. Bulloch *Adv. Phys.* **39** (1990) 127
- [5] A. Segura, et al., Appl. Phys Lett. 83 (2003) 278.
- [6] A. L. Ruoff and T. A. Grzybowski 1985 *Solid State Physics Under Pressure* ed S Minomura (Tokyo: Terra Scientific)
- [7] H. Luo, R.G. Green, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B.**49** (1994) 15341.
- [8] H.G. Zimmer, H.Winse, K. Syassen, Phys. Rev. B.**32** (1985) 4066.
- [9] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh. Comput. Mater. Sci. **38** (2006) 362-368.
- [10] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids. **52** (1991) 211.
- [11] L. Abtin and G. Springholz, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 163102
- [12] Fatma Saad Saoud, Khenata Rabah, Abdelmadjid Bouhemadou, Jean Claude Plenet, Mohamed Henini, and Rihabe el Houda Djabou, J. electron. Mater. **46** (2017) 766-774
- [13] S. labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi and F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 20, (2008) 445213
- [14] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E. B. Hannech, F. El Haj Hassan. J. Alloys Compd 485 (2009) 642-647.
- [15] F. Ahmadian and A. Salary, J. Korean. Phys. Soc., **68** (2016) 227-237
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev B. **136** (1964) 864
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1996) 13244
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [19] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B **47** (1993) 13164.
- [20] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 226401.
- [21] W. Kohn and L. Sham, J. Phys. Rev. A **140** (1965)1133.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et FP-LAPW

I.1 Introduction

La théorie de densité fonctionnelle est une approche extrêmement fructueuse pour la description des propriétés d'état fondamental des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. Le succès de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est non seulement dans les matériaux solides mais il s'étale aussi aux matériaux complexes comme les protéines et les nanotubes de carbone. L'idée principale de DFT est de décrire un système de fermions en interaction par l'intermédiaire de sa densité et non via sa fonction d'onde à plusieurs corps. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [1] et Fermi [2]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotiv depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [3]. On notera qu'il est intéressant d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales u_0 , à la limite, de six coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable.

I.1 Principe des calculs DFT

A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, ou de concevoir de nouveaux matériaux. Plusieurs obstacles rendent les tâches des chercheurs scientifiques très difficile et même très difficile, mais dans cette dernière décennie plusieurs modèles ont été proposés.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_I\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

où H est l'Hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les

valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associés. Compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques, la résolution du problème s'annonce une tâche difficile. Cependant, on peut reformuler le problème en employant des théorèmes et des approximations adaptés.

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

I.2.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème [4]. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [5] ainsi que Mermin [6], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et aucune fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [3], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [1] et Fermi [2] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [7] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

I.2.2 Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.2})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers ce Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.3})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I.4})$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{I.5})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

I.2.3 Approche de Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité est parmi les méthodes les plus utilisées ses dernières années dans le calcul et la prédiction de la structure électronique des matériaux. Ceci est à cause de l'approche de Kohn et Sham (KS) [3] en 1965. Afin de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules cette approche utilise des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cela a permis d'effectuer des approximations très satisfaisantes.

Kohn et Sham [3] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système simple (sans interaction) qui admet une solution simple. Dans cette approche la densité à l'état fondamentale de ce système est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ce qui implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $F_{xc}[n]$ regroupe tous les termes compliqués et difficiles à évaluer,

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (I.6)$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants (non interagissant) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_S[n] = \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (I.7)$$

E_H est l'énergie de Hartree (l'énergie d'interaction de coulomb) associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_{artree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (I.8)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 n(r) \quad (\text{I.9})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham [3] pour l'état fondamentale peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi qu'on déduit l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{I.10})$$

$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ est la contrainte d'ortho normalisation, ceci nous donne la forme de Kohn et

Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{I.11})$$

\hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien actif, et ε_i représente les valeurs propres.

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{I.12})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{I.13})$$

Les équations (I.11)-(I.13) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamentale du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (I.4).

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - T_S[n] + E_{Hartree}[n] \quad (\text{I.14})$$

où plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{I.15})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$$

I.2.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3 r \quad (\text{I.16})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistre d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions de celles les plus populaires.

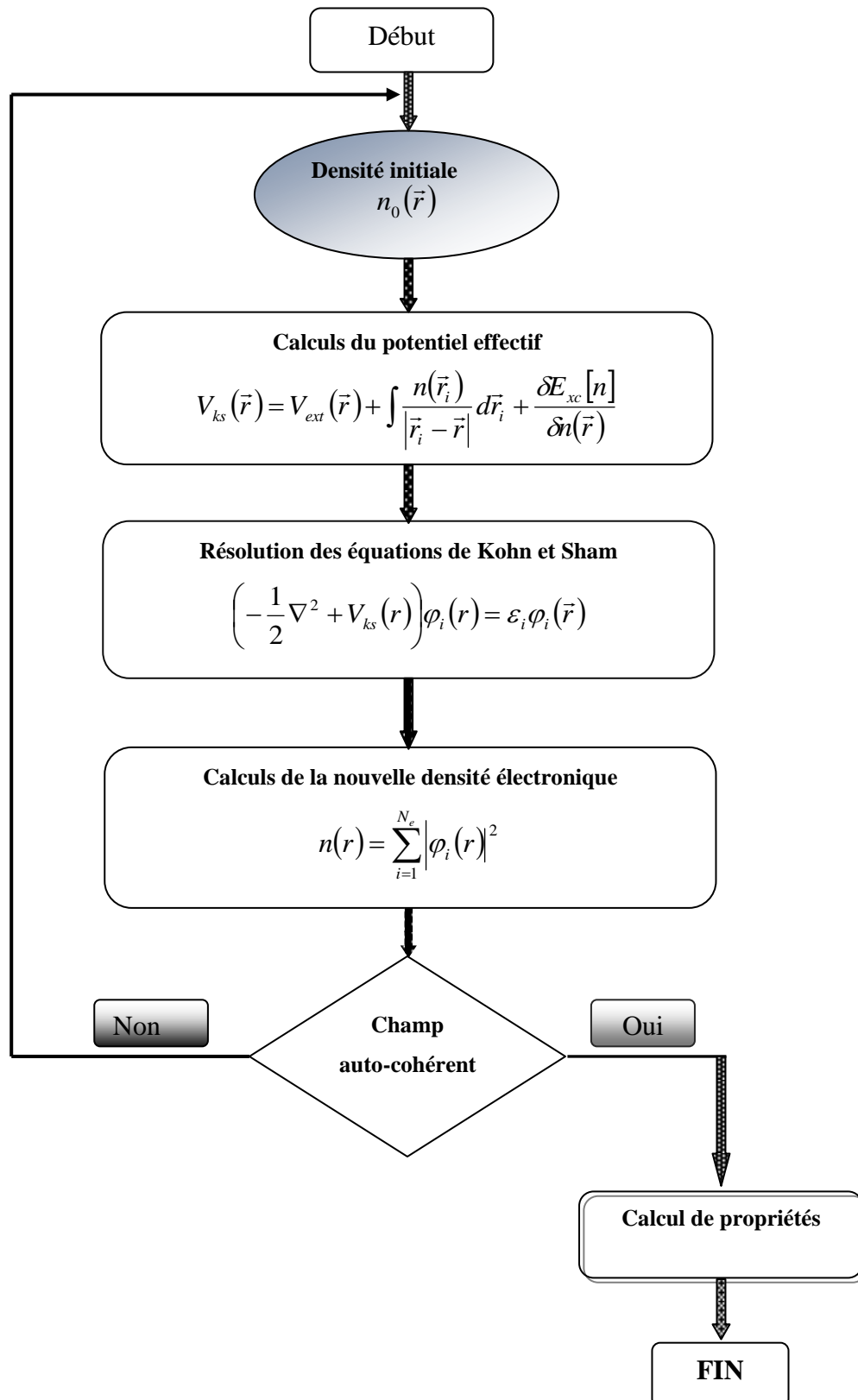


Figure I.1 : Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham. [8]

I.2.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [8] (Local Density Approximation) fait l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation est la même dans un solide que pour un gaz homogène d'électrons libres. L'idée de l'approximation LDA est de considérer le potentiel d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, autrement dit qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. Alors l'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.17})$$

où

$\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation par électron de densité d'un gaz $\rho(\vec{r})$ d'électrons

d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) (Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de deux densités de spin haut et bas

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I.18})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.19})$$

ε_x définit l'énergie d'échange et ε_c définit l'énergie de corrélation.

I.2.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).

Différentes approximations du gradient généralisé (GGA) ont été développées à cause du succès de l'approximation de la densité locale, en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Pour pallier les défauts de l'approximation LDA, l'approximation GGA revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [9]. Cependant, cette approximation n'a pu

apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [10]

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc} [n, |\nabla_n|, \dots] d^3 r \\ &\equiv \int n(r) \varepsilon_x^{\text{hom}} + F_{xc} [n, |\nabla_n|, \dots] d^3 r \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et celle introduite par Becke (B88) [12] et Perdew, Burke et Ernzerhof [13].

I.2.4.3 Approximation Engel-Vosko-GGA (EV-GGA)

Dans les deux approximations LDA et GGA apparaît une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune Engel et Vosko [14] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de Hartre-Fock ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [14] améliore le calcul du gap. Malheureusement, l'EV-GGA demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structuraux.

I.2.4.4 Approximation de Tran et Blaha « Modified Becke Johnson Potentiel »

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [15], a été publiée par Tran et Blaha [16] en 2009. Il s'agit du potentiel MBJ « Modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB: Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [8].

Tran et Blaha [17] ont testé le potentiel d'échange propose par Becke et Johnson (BJ) [15] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-a-d. le potentiel effectif optimise (PEO) « the optimized effective potentiel (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des energies de gap sous-estimees. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha [16] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec

d'autres approches plus couteuses (a cause de leur grande auto-coherence) telles que les fonctionnelles hybrides [18-20] et la méthode GW [21-23].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [16] a la forme suivante :

$$v_{x;\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.21})$$

avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité électronique}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{la densité d'énergie cinétique}$$

le potentiel de Becke-Roussel est donné par :

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{I.22})$$

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) [24] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_{σ} a été déterminé à partir de $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$, $t_{\sigma}(r)$ et $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.23})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (I.21), c a été choisie pour dépendre linéairement de la racine carrée de la

$$\text{moyenne de } \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad [8]$$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.24})$$

α et β ($\alpha = -0.012$, $\beta = 1.023 \text{ Borh}^{1/2}$) sont deux paramètres libres, V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système.

L'équation (I.21) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA.

$U_x^{LDA}[\rho(r)] = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_\sigma(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{LDA}$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [24] $U_{x,\sigma}^{LDA}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$. Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (I.21) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [16] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [24], Tran et Blaha [16] ont utilisé l'équation (I.21) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (I.21) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

I.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. On différencie ces méthodes selon :

- le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}).
- le potentiel d'échange-corrélation.
- la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes

Considérant l'équation (I.25)

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2}_a + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_b + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_c \right\} \phi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i}_d \phi_i(\vec{r}) \quad (I.25)$$

(a) est l'énergie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non

(b) le Potentiel d'interaction électron noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels

- les pseudo-potentiels
- les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) le Potentiel d'échange-corrélation :

- LDA
- GGA

(d) la Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO),
- Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

I.3.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode « Full Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz et al [20-21] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} (mt : muffin tin), ou on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires.

La région II est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. Les deux types de régions, représentées schématiquement sur la figure I.2.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP : Full Potential) qui ne se retreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'ondes près du rayon. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calculs.

Cette méthode est implémentée dans un code nommé WIEN2k, développé par blaha et schwartz depuis 1990 à l'institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

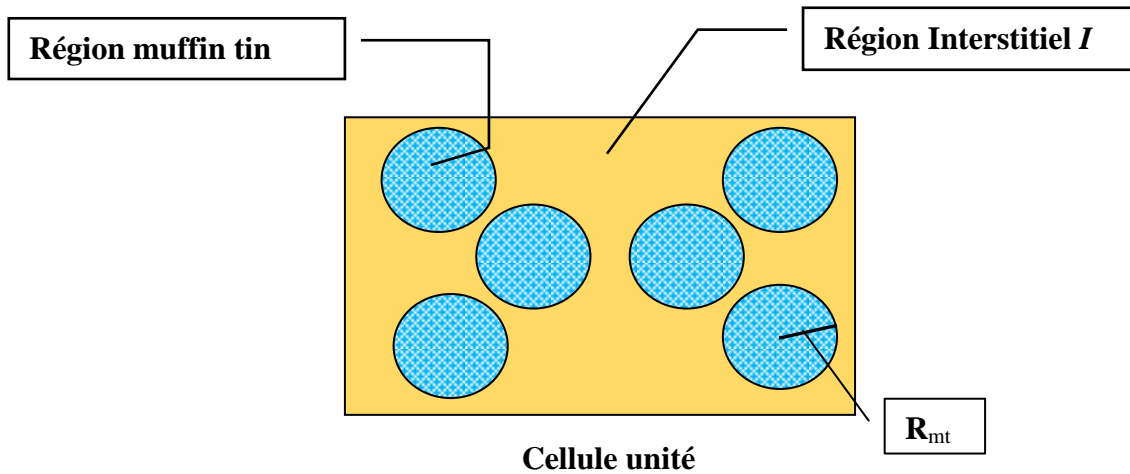


Figure I.2 : Division d'une cellule unité en une région « muffin-tin» S_α et une région interstitielle I. [4]

I.3.2 Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

I.3.2.1 Pseudo-potentiels

En théorie de pseudo-potential, on part du principe que la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence de chacun des atomes. Un pseudo-potential est une approximation du potential réel. En effet, cette approximation vise à substituer le potential d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potential effectif interagissant uniquement avec les électrons qui jouent un rôle dans les liaisons chimiques. Cette approximation apporte un gain en ressources informatiques. L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (majoritaires) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais «frozen-core approximation». Ceci consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte [25]

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie nommée **Ecut-off**. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales électroniques fortement liées. Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants.

Les premiers pseudo-potentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme[26] qui a permis de définir des pseudo-potentiels (PP) sans paramètres ajustables, et qui a eu une meilleure précision et une meilleure transférabilité.

Étant donné que les PP pour un système donné ne sont pas uniques, ils peuvent être créés pour un besoin spécifique et avec des propriétés spécifiques. Par exemple, un PP général pour un système donné conduit généralement à des pseudo-fonctions d'ondes qui ne sont pas orthonormées. Et puisque l'ortho-normalité est une propriété fortement appréciée pour les fonctions d'ondes, des PP à norme conservée NCPP sont développés. Les pseudo-fonctions d'ondes de ces derniers sont solutions normalisées d'un PP choisi pour reproduire les propriétés des électrons de valence dans un calcul tout-électron, ce qui les rend plus précises.

Malgré les performances de la méthode PP, un problème numérique de taille persistait du fait de la "dureté" de ces pseudo-potentiels, qui nécessitait un très grand nombre d'ondes planes. L'approche "*ab initio* norm-conserving" a été étendue notamment par David Vanderbilt [27], avec la création des pseudo-potentiels ultra-doux. En effet, les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure (*Ecut-off*) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudo-potentiels appelés «soft».

Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudo-potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses. Ces pseudo-potentiels sont appelés «ultra-soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudo-potentiels « ultra-soft est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöch [28] implémenté dans le code QUANTUM ESPRESSO. [29] Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte les pseudo-potentiels « classiques », les zones proches des atomes où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est équivalente à celles

des pseudo-potentiels ultra softs (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

I.3.2.2 La génération d'un pseudo-potentiel

La génération d'un pseudo-potentiel s'effectue en deux étapes : tout d'abord un calcul "tout électron" de l'atome seul dans une configuration atomique de référence, en général l'état fondamental, puis la pseudisation des fonctions d'ondes "tout-électron" obtenues, afin de générer les paramètres du pseudo-potentiel. Lors de ce dernier processus, un certain nombre de conditions sont vérifiées :

- les énergies des états propres "tout électron" et "pseudisés" sont égales ;
- les fonctions d'ondes "tout électron" et "pseudisés" sont identiques au-delà du rayon de coupure r_c ;
- les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde "tout électron" et "pseudisés" calculées en r_c sont égales pour les énergies des états propres.

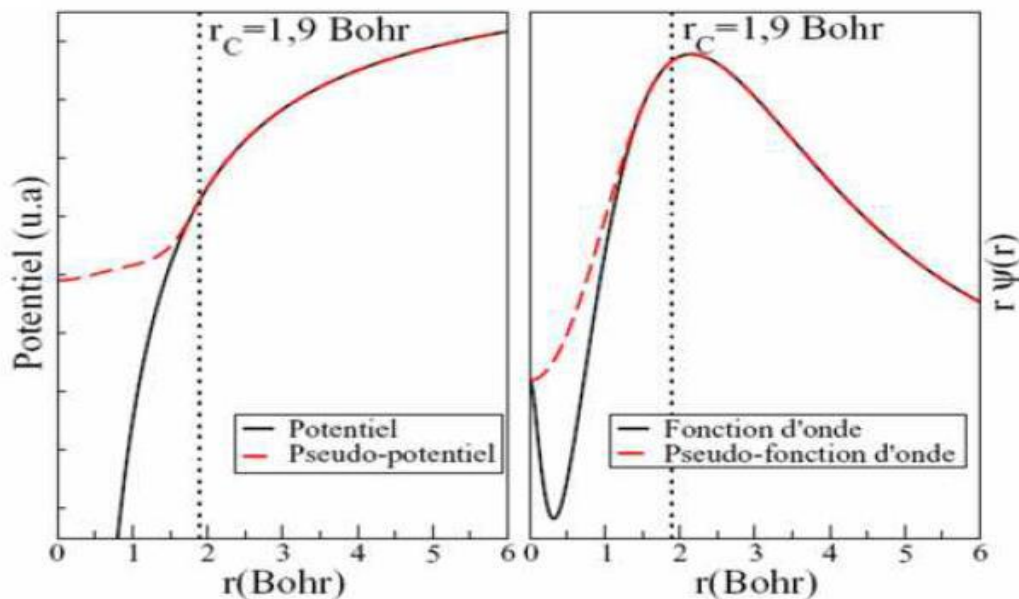


Figure I.3 : Diagramme illustrant le remplacement d'une fonction d'onde et un potentiel de cœur par un pseudo-potentiel et une pseudo-fonction. [30]

I.3.2.3 Procédure de calcul.

En utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA ou GGA), et de manière relativiste ou non, le calcul "tout électron" est effectué dans le formalisme DFT. Le calcul étant à symétrie centrale, la résolution se fait sur une grille radiale. Il faut donc spécifier pour cette partie plusieurs paramètres :

- le numéro atomique de l'atome.
- la fonctionnelle d'échange de corrélation, doit être en accord avec le calcul effectué par la suite
- les effets relativistes sur les électrons de cœur peuvent être pris en compte et c'est fait lors de la génération du pseudo-potential.
- la précision de la grille radiale, donne la précision du calcul. mais a peu d'impact sur la rapidité du pseudo-potential.
- la configuration électronique de référence, est en générale l'état fondamental non polarisé.

En résumé, cette méthode introduit comme seule approximation le fait que les électrons de cœur ne sont pas influencés par l'environnement des atomes. On parle de l'approximation de cœur gelé. Cette approximation peut provoquer des erreurs non négligeables dans le cas de calcul d'énergie avec extraction d'un électron de cœur. Même s'il est possible à partir du formalisme PAW de prendre en compte la relaxation des électrons de cœur, comme l'ont montré M. Marsman en 2006 [31].

I.4. Approches correctifs

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas réalisé dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme

de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour des systèmes comportant des électrons d ou f en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées, elles tentent de corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente la DFT elle-même.

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde d'un seul électron s'écrit:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r)\psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r) \quad (I.26)$$

$v_{eff,\sigma}^{KS}(r) = v_{ext} + v_H + v_{xc,\sigma}$, est le potentiel multiplicative effective qui est la somme du potentiel externe. Hartree et le terme d'échange corrélation (XC). Le dernier terme est donné approximativement alors que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités. Cela dit que les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou les isolants.

Parmi les solutions possibles l'utilisation du potentiel optimisé effective [31] appliqué au fonctionnel exchange exacte permet d'avoir le gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme xc peut être empirique.

Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [30] qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier les approches suivantes :

- LDA+U [32] peut être appliqué au système corrélé et les électrons localisés 3d ou 4f, méthode très réussite en la combinant avec la DMFT [33].
- GW [34].
- L'approche TB-mBJ.

I.5 Le code Wien2k

Afin de réaliser notre étude, nous avons utilisé le code Wien2k basé sur la méthode FP-LAPW. Ou les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : ce programme nous donne les distances entre plus proches voisins et détermine le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Références

- [1] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (1927) 542-548.
- [2] E. Fermi, Z. Phys. **48** (1928) 73.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. **140** (1965) A1133,
- [4] Abid BERGHOUT, Thèse de doctorat. Etude ab initio de composés et alliages ternaires II-VI à base de Béryllium. Université PAUL VERLAINE-METZ (2007).
- [5] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [6] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **137** (1965) A1441-1443.
- [7] P. A. M. Dirac, n *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26** (1930) 376-385.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [9] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 807.
- [10] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. **57** (1996) 309-319.
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244-13249.
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098-3100.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865-3868.
- [14] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B **47** (1993) 13164.
- [15] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- [16] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- [17] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter* **19** (2007) 196208.
- [18] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- [19] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 154709.
- [20] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 249901.
- [21] W. G. Aulbur, M. Stadele and A. Gorling, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121.
- [22] M. Shishkin and G. Kresse, *Phys Rev B* **75** (2007) 235102.
- [23] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde and T. Kotani, *phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 126406
- [24] J.C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951) 385.

- [25] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 807.
- [26] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- [27] Vanderbilt D. Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [28] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B, vol. **50** (1994) 17953.
- [29] P. Gianozzi et al. J. Phys.: Condens. Mater **21** (2009) 395502 <http://www.quantum-espresso.org>.
- [30] W. E. Pikett. Computer Physics Report **9** (1989) 115
- [31] M. Marsman et G. Kresse, J. Chem. Phys. **125** (2006) 104101.
- [32] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling, Phys. Rev. B **59** (1999) 10031
- [33] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, J. Chem. Phys. **123** (2005) 174101
- [34] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44** (1991) 943

Chapitre II

*Propriétés structurales et stabilité thermique
des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te)*

II.1 Introduction

Les nouvelles technologies et les appareils développés récemment nécessitent beaucoup d'information pour mieux comprendre le comportement des matériaux utilisés dans ces appareils soumises à des conditions normales ou quand elles sont sous l'effet des contraintes comme la température, la composition ou la pression. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs et spécialement les chalcogénures du groupe IIA-VIA et leurs alliages qui sont techniquement très important vue leurs applications dans un large domaine scientifique de la catalyse à la microélectronique [1-2]. Ce qui a motivé les chercheurs d'étudier leurs propriétés structurales [3], la structure électronique [4] et les propriétés optiques [5-6]. Ce qui nous a motivés d'étudier les propriétés structurales des composés binaires SrX ($S, Se \text{ et } Te$), CaX ($S, Se \text{ et } Te$) et leurs alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$) dans la structure cubique. L'étude des propriétés structurales est une étape essentielle pour déterminer les autres propriétés : élastiques, thermiques, électroniques, optiques et thermodynamiques.

II.2 Détails de calculs

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [7]. Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à l'aide de l'utilisation des trois approximations suivantes :

1. L'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Wang et al [9].
2. L'approximation du gradient généralisée (GGA) développée par Pedrew et al [10].
3. L'approximation du gradient généralisé développée par Pedrew et al (WC-GGA) [11]

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure (cutoff) $R_{MT}K_{max} = 8$. Le paramètre $R_{MT}K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{max} = 14(Ryd)^{1/2}$. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental. Le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRy . En moyenne 7 itérations sont suffisantes pour atteindre la convergence.

Les rayons muffin-tin (a.u) utilisés dans nos calculs sont 2.5, 2.2, 2.1, 2.3 et 2.4 pour Ca, Sr, S, Se et Te respectivement et le nombre de point spéciaux dans la zone de Brillouin est égale à 47 pour composés binaires CaX et SrX ($X = S, Se \text{ et } Te$) et égale à 125 pour les alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}S$, $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$.

II.2.1 Structure cristallographique

La compréhension de l'ensemble des propriétés physiques des matériaux nécessite une étude détaillée de la structure cristalline de ces matériaux. Les nouvelles technologies sont liées à l'étude dans des conditions normales et sous l'effet des contraintes de la composition et de la température. Les chalcogénures alcalino-terreux sous une pression atmosphérique et dans une température ambiante se cristallisent dans la phase NaCl-type (B1) et avec l'application d'une pression la structure NaCl subit une transition de phase structurelle CsCl-type (B2) avec la structure de coordination octuple. CaS, CaSe et CaTe montrent une transition de phase avec l'application d'une pression de 40, 38 et 33 GPa [12] respectivement, et de 18, 14 et 12 GPa pour SrS, SrSe et SrTe respectivement [13-15]

Le réseau de bravais est cubique à face centrée d'un atome de Sr ou Ca et d'un atome de S, Se ou bien Te séparés par la demi diagonale du cube figure II.1.

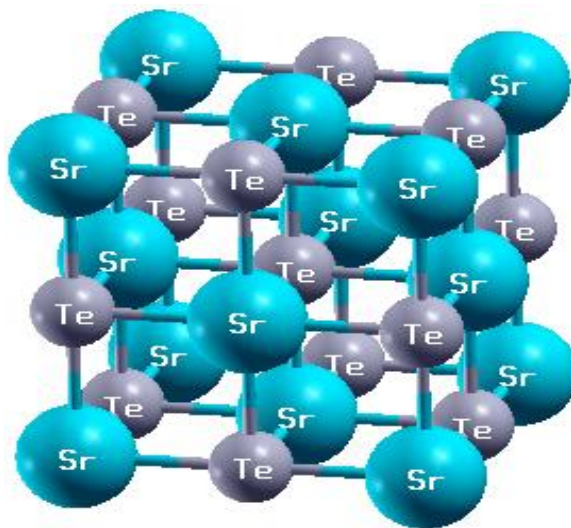


Figure II.1 : Structure cristallographique NaCl-type (B1).

Les alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes (quatre atomes de X et quatre atomes à partager entre Ca et Sr). Le tableau II.1 résume les positions atomiques de nos alliages dans la structures cubique pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Tableau II.1 : Positions atomiques des alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) [16].

x	atome	Position d'atomes
0.25	X	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Ca	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0), (0 1/2 0)
	Sr	(0 0 1/2)
0.5	X	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Ca	(1/2 1/2 1/2), (1/2 0 0)
	Sr	(0 1/2 0), (0 0 1/2)
0.75	X	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2)
	Ca	(1/2 1/2 1/2)
	Sr	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)

II.3 Dépendance en composition des propriétés physiques des alliages AB_xC_{1-x}

L'alliage ternaire AB_xC_{1-x} est composé de molécules AB avec une fraction molaire x et des molécules AC avec une fraction $(1-x)$. La valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant :

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{II.1})$$

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau qui est donné par [17]:

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{II.2})$$

où a_{AC} est la constante du réseau du composé AC, a_{BC} est la constante du réseau du composé BC et x est la constantes molaire.

II.4 Propriétés structurales

L'optimisation des paramètres d'équilibre : le paramètre de réseau (a) et le module de compressibilité (B) constituent l'étape fondamentale pour la suite des calculs. Un calcul auto cohérent de l'énergie totale a été effectué pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [18]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{II.3})$$

où E_0, V_0, B et B' sont respectivement: l'énergie totale, le volume de la maille unitaire à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.4})$$

II.4.1 Résultats et interprétations

Le minimum de la courbe $E(V)$ donne le paramètre du réseau à l'équilibre. Les figures II : (2-6) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composées CaX et SrX et leurs alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$) $0 \leq x \leq 1$. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points avec l'équation d'état de Murnaghan (II.3). Les valeurs des paramètres du réseau a (Å) et du module de compressibilité B calculés par les approximations LDA, GGA-08 et WC-GGA de ces composées sont reportés dans les tableaux II.2 et II.3. Afin de bien mettre nos calculs en évidence ces tableaux contiennent également des résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Tableau II.2 : Paramètre du réseau a (Å) des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x .

		Paramètre du réseau a (Å)				
x		Nos calculs			Exp.	Autres calculs
		LDA	GGA-08	WC-GGA		
$Sr_xCa_{1-x}S$	0	5.569	5.644	5.640	5.689 ^a , 5.69 ^b	5.717 ^e , 5.65 ^f
	0.25	5.665	5.732	5.734		5.66 ^f , 5.736 ^f
	0.5	5.752	5.819	5.821		5.757 ^f , 5.903 ^f
	0.75	5.831	5.899	5.900		5.83 ^f , 5.898 ^f
	1	5.905	5.973	5.973	6.024 ^c	5.972 ^f
$Sr_xCa_{1-x}Se$	0	5.795	5.968	5.875	5.916 ^a	5.968 ^g
	0.25	5.888	5.967	5.966		
	0.5	5.973	6.050	6.051		
	0.75	6.051	6.128	6.128		
	1	6.123	6.200	6.200	6.236 ^a	
$Sr_xCa_{1-x}Te$	0	6.209	6.294	6.298	6.35 ^a	6.414 ^g
	0.25	6.300	6.382	6.386		
	0.5	6.381	6.463	6.468		
	0.75	6.455	6.538	6.543		
	1	6.526	6.611	6.612	6.660 ^d	6.76 ^h

^aRef. [12], ^bRef. [19], ^cRef. [13], ^dRef. [15], ^eRef. [20], ^fRef. [21], ^gRef. [22], ^hRef. [23],

Tableau II.3 : Module de compressibilité (B) des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X= S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x.

		Module de compressibilité B (GPa)				
x		Nos calculs			Exp.	Autres calculs
		LDA	GGA-08	WC-GGA		
$Sr_xCa_{1-x}S$	0	68.139	62.198	61.4	64 ^a	61.70 ^a
	0.25	64.975	58.627	59.0		59.34 ^a
	0.5	62.406	56.262	56.5		62.91 ^c , 52.41 ^c
	0.75	60.257	54.205	54.4		55.50 ^a
	1	58.390	53.575	53.3	58 ^b	53.11 ^a , 57.981 ^f
$Sr_xCa_{1-x}Se$	0	57.699	52.910	52.064	51 ^a	52.28 ^e
	0.25	55.240	50.293	50.025		
	0.5	53.274	48.503	48.323		
	0.75	51.595	46.854	46.637		
	1	49.922	45.304	45.172	45 ^c	41 ^e , 49.845 ^f
$Sr_xCa_{1-x}Te$	0	43.839	40.678	40.101	42 ^a	43.26 ^e
	0.25	42.941	39.023	39.023		
	0.5	41.440	37.719	37.697		
	0.75	40.257	36.596	36.715		
	1	39.272	35.201	35.579	39.5 ^d	36 ^e , 39.008 ^f

^aRef. [12], ^bRef. [13], ^cRef. [14], ^dRef. [15], ^eRef. [23], ^fRef. [24]

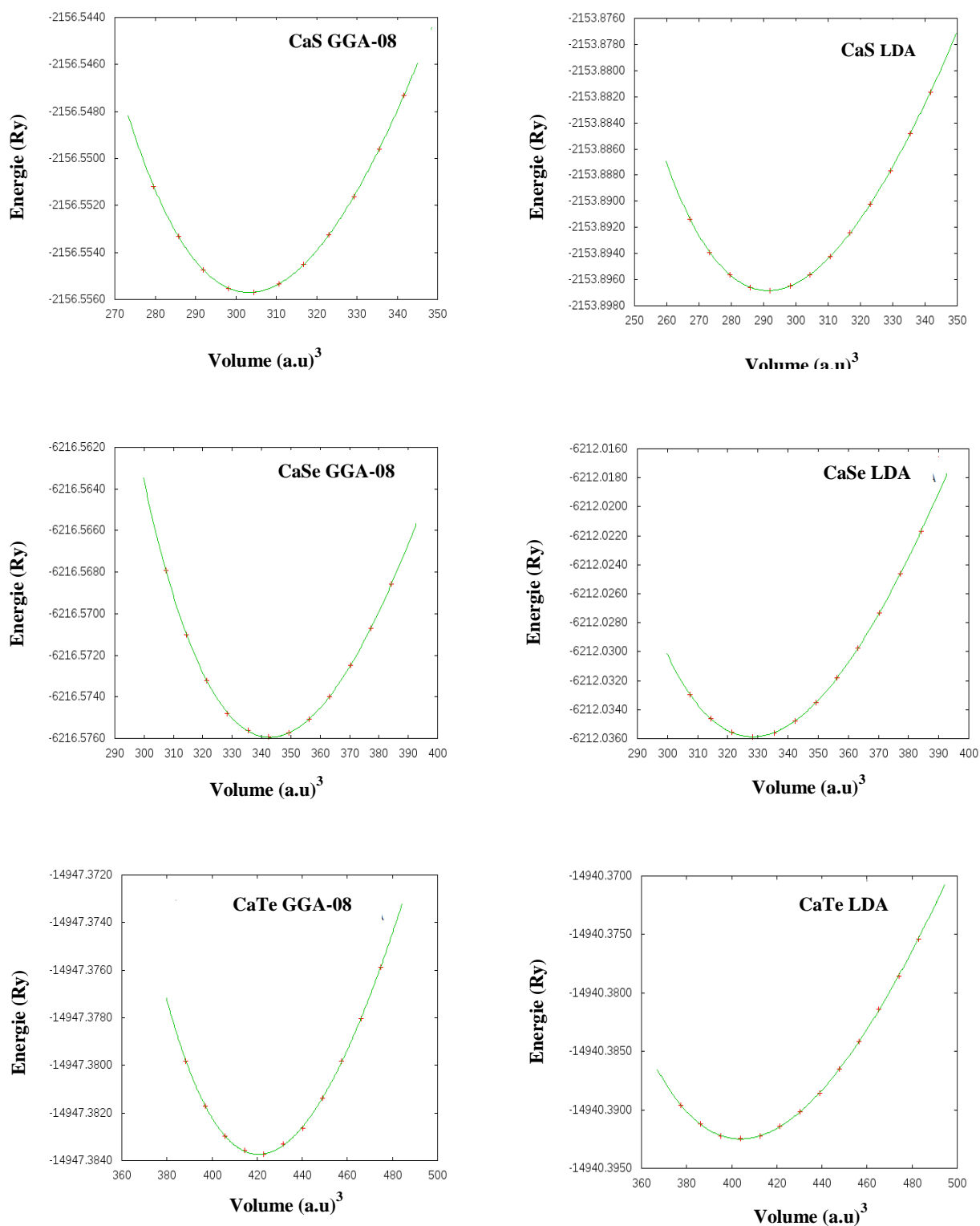


Figure II.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires CaX ($X : S, Se \text{ et } Te$) en utilisant les approximations : LDA et GGA-08

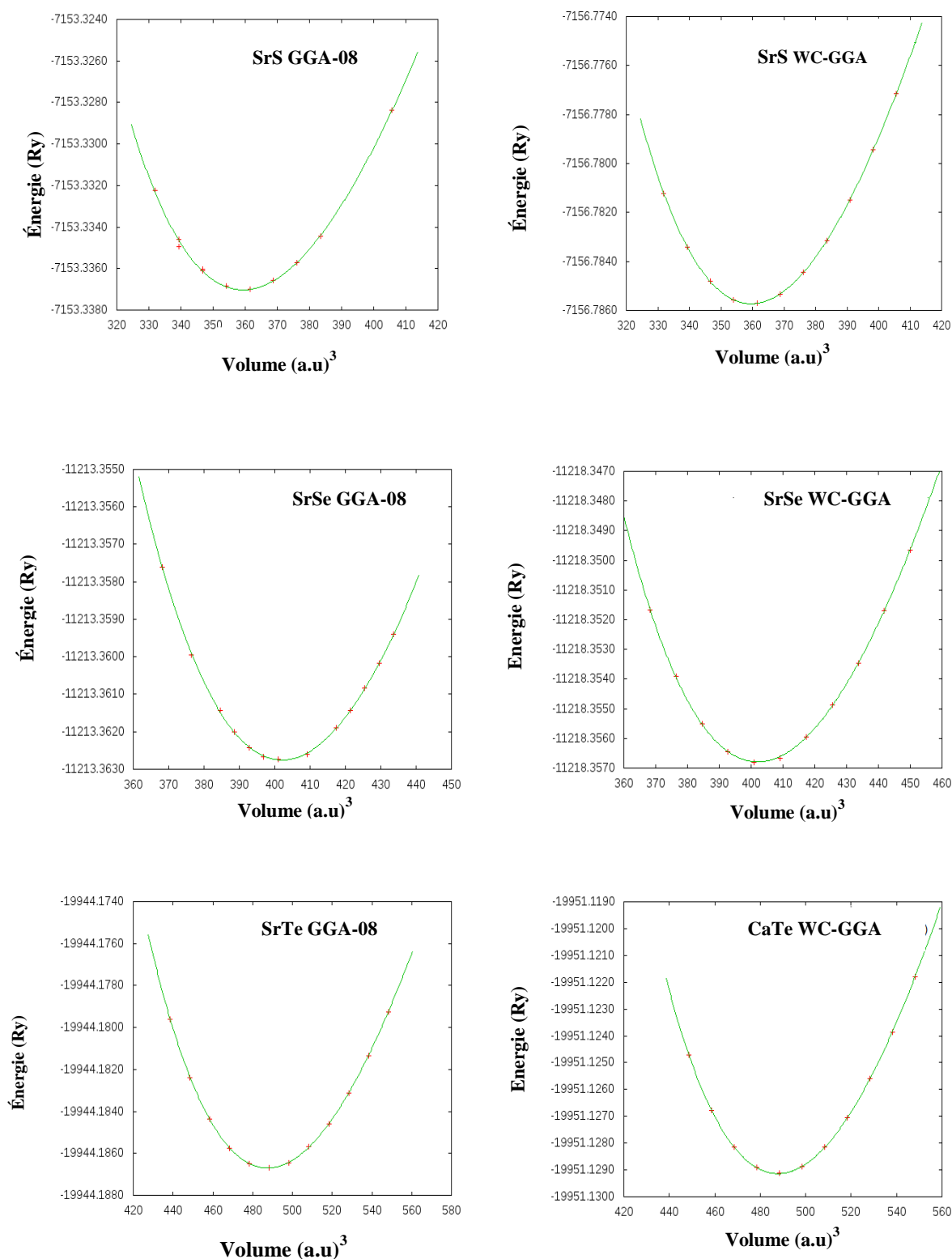


Figure II.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SrX ($X : S, Se$ et Te) en utilisant les approximations : GGA-08 et WC-GGA.

Généralement on peut dire que les valeurs du paramètre du réseau a (Å) obtenues en utilisant les approximations GGA-08 et WC-GGA concernant les composés binaires sont en adéquation avec les résultats expérimentaux aussi bien qu'avec d'autres estimations théoriques. D'autre part l'approximation LDA à un comportement général connu comme la LDA qui sous-estime les paramètres cristallins ceci est dû à la sous-estimation du volume. En effet, ces sous-estimation par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de 2.12 %, 2.04 % et 2.22 % pour les binaires CaX ($X= S, Se \text{ et } Te$) et de 1.95 %, 1.81 % et 2.01 % pour les binaires SrX ($X= S, Se \text{ et } Te$) respectivement par rapport à l'expérience [12, 13, 15]. En comparant nos résultats avec ceux obtenus par d'autres calculs théoriques comme S. Ekbundity et al [19] et A. Shaukat et al [21]. On trouve un bon accord ce qui nous aide mieux à valider nos résultats. En générale, le paramètre du réseau croît avec le nombre atomique du nombre atomique inférieur au plus élevé (S^{16} , Se^{34} et Te^{52}) c.à.d. du CaS au $CaTe$ et du SrS au $SrTe$.

Contrairement, pour le module de compressibilité nous remarquons des valeurs sous-estimées par la GGA-08 de l'ordre de 12.06%, 4.41 %, 5.26 %, 0.60 % et 10.88 % pour CaS , $CaSe$, $CaTe$, SrS et $SrTe$ par rapport à l'expérience trouver par H. Luo et al. [12] K. Syassen et al. [13], H.G. Zimmer et al. [15], à l'exception du composé $SrSe$ qui est surestimé de 0.06 %. Et les surestimations par la LDA est de l'ordre de 6.46 %, 13.13 %, 4.38 %, 8.33 %, 10.93 % pour CaS , $CaSe$, $CaTe$, SrS et $SrSe$ respectivement. On remarque aussi une légère sous-estimation de l'ordre de 0.57 % pour $SrTe$.

Les résultats nous montrent clairement que le module de compressibilité diminue du CaS au $CaTe$ (SrS au $SrTe$) du nombre atomique inférieur au plus élevé (S^{16} , Se^{34} et Te^{52}). Cela suggère que $SrTe$ est plus compressible que les deux autres composés ainsi que pour les composés de SrX .

Pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 on ne trouve pas d'autres résultats théoriques concernant ces matériaux à l'exception du $Sr_xCa_{1-x}S$.

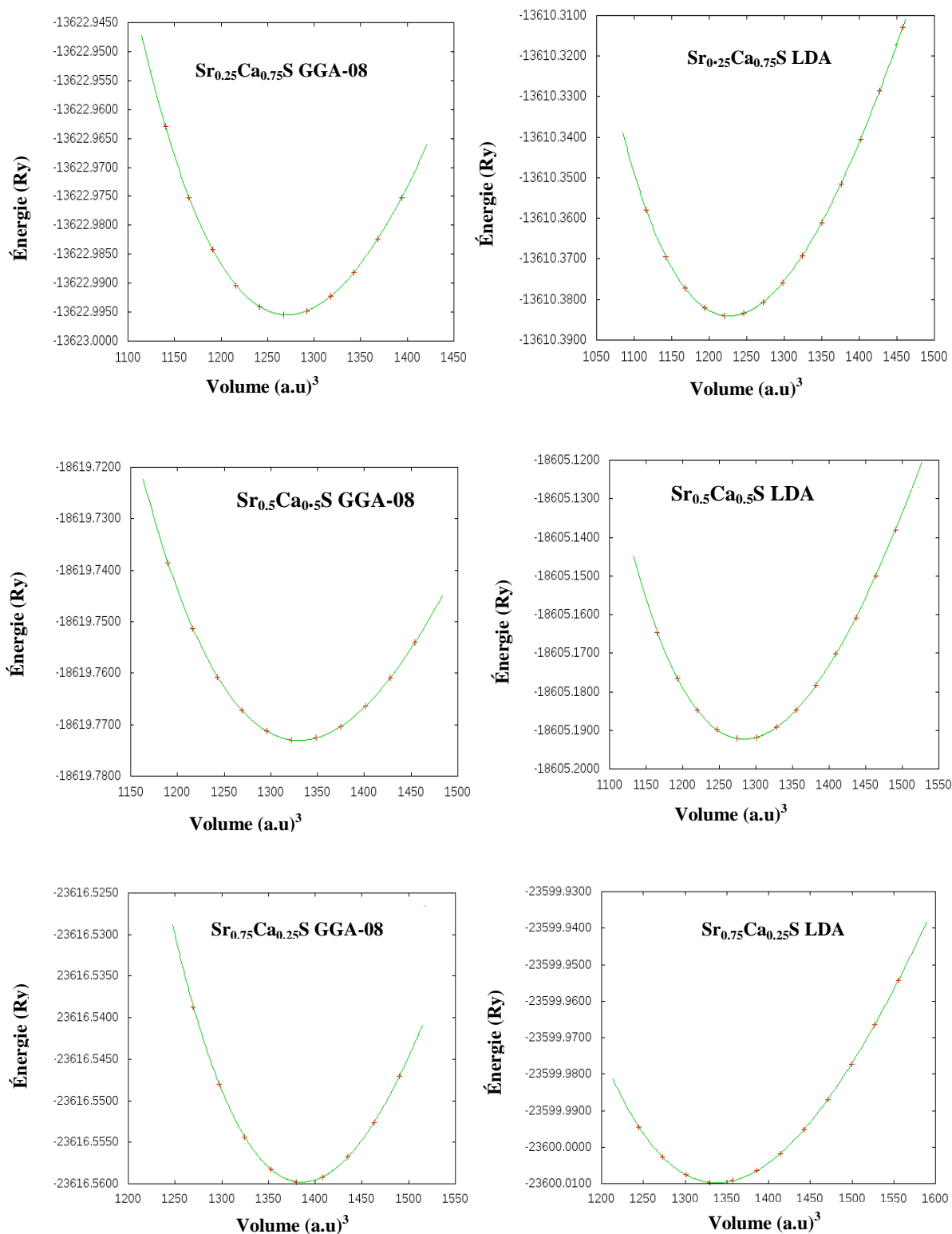


Figure II.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$

($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : LDA et GGA-08.

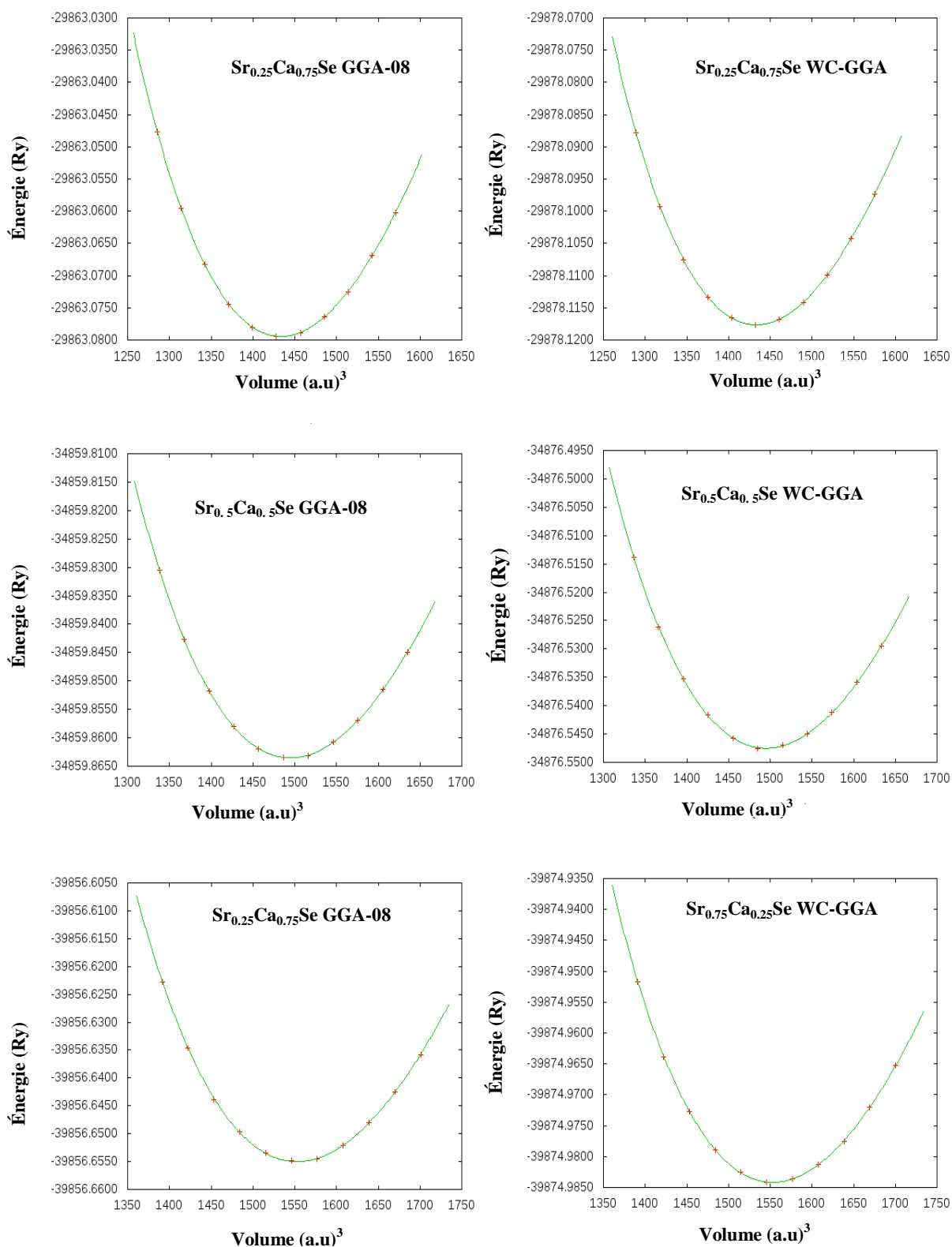


Figure II.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : GGA-08 et WC-GGA.

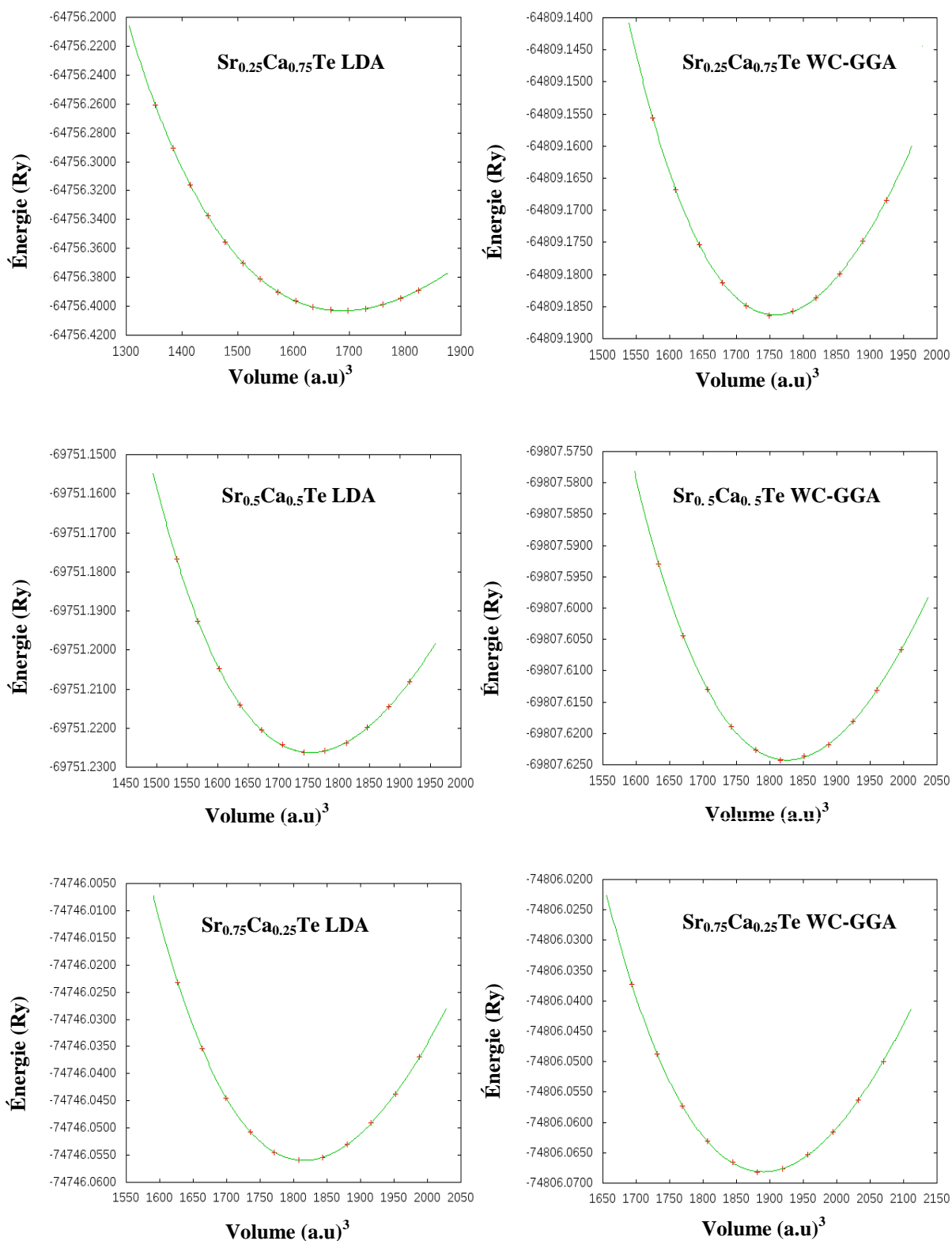


Figure II.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages $Sr_xCa_{1-x}Te$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant les approximations : LDA et WC-GGA.

La variation des paramètres du réseau à l'équilibre calculés en fonction de la concentration x des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Sr \text{ et } Te$) est illustrée sur les figures II : (7-9). Les mêmes figures représentent aussi les paramètres calculés à l'aide de la loi de Végard [17].

Nous constatons une légère déviation par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de «bowing» (écart à la linéarité) égales à -0.059, -0.042 et -0.054 Å pour $Sr_xCa_{1-x}S$, -0.021, -0.055 et -0.055 Å pour $Sr_xCa_{1-x}Se$ respectivement, et -0.041, -0.052 et -0.050 Å pour $Sr_xCa_{1-x}Te$ en utilisant les approximations LDA, GGA-08 et GGA-WC respectivement, obtenues par le Fit des valeurs calculées avec la fonction polynomiale. En générale on peut dire que ces alliages obéissent à la loi de Végard. Ce comportement est expliqué par le faible écart entre les paramètres du réseau des composés binaires qui constituent l'alliage. Le changement du paramètre de réseau est à cause de la différence du rayon atomique entre l'atome du Ca et Sr où le rayon du Ca est égal à 0.114 nm est plus petit que le rayon du Sr qui est égale à 0.132 nm, et quand l'atome Sr est remplacé par Ca, cela conduit à une augmentation du paramètre de réseau. Cet effet n'est pas pris en compte dans la loi de Végard.

La variation du module de compressibilité des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$) en fonction de concentration x par les trois approximations LDA, GGA-08 et WC-GGA sont représentées respectivement sur les figures II : (10-12). Ces courbes sont comparées avec celles obtenues par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). On peut voir une déviation positive par rapport à la loi de (LCD) avec un facteur de bowing égale à 3.314, 7.085 et 3.428 GPa pour $Sr_xCa_{1-x}S$, 2.635, 2.124 et 1.33 pour $Sr_xCa_{1-x}Se$ et 0.798, 0.164 et 0.261 pour $Sr_xCa_{1-x}Te$ avec LDA, GGA-08 et GGA-WC respectivement.

La déviation par rapport à la (LCD) est attribuée aux différences qui existantes entre les valeurs du module de compressibilité des composés binaires SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$) et CaX ($X : S, Se \text{ et } Te$) comme le montre le tableau II.3. Nous constatons que le module de compressibilité décroît avec la croissance du numéro atomique de l'atome calogène. En effet, en comparant les chalcogénures de strontium et de calcium nous concluons que SrTe et CaTe sont plus compressibles.

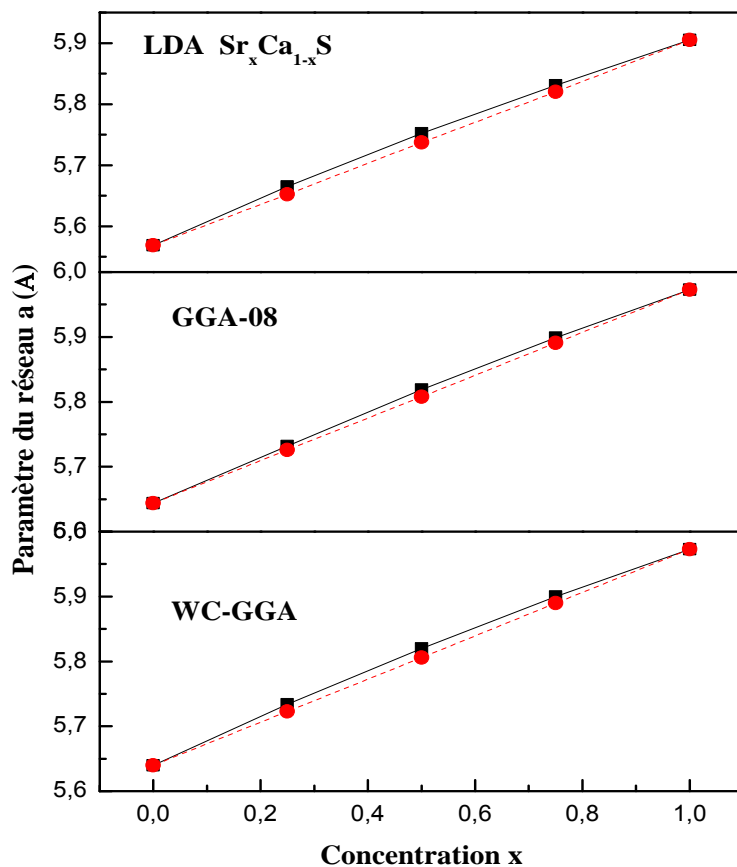


Figure II.7 : Variation du Paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}S$, comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).

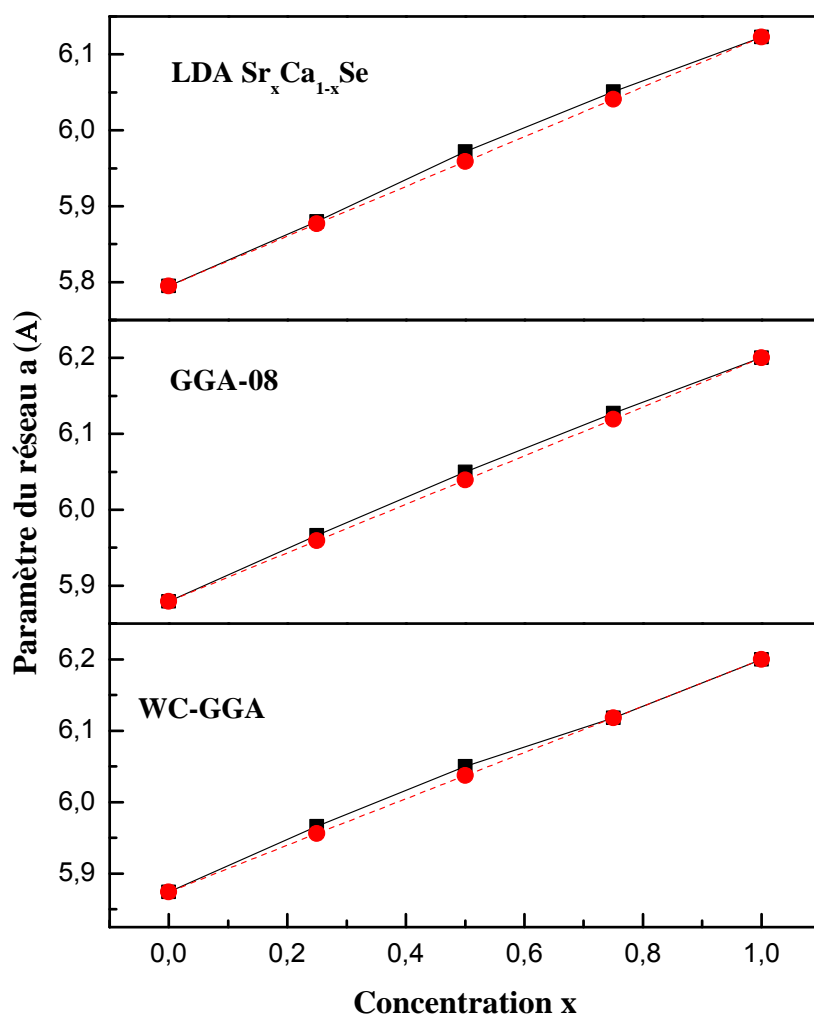


Figure II.8 : Variation du Paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}Se$, comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).

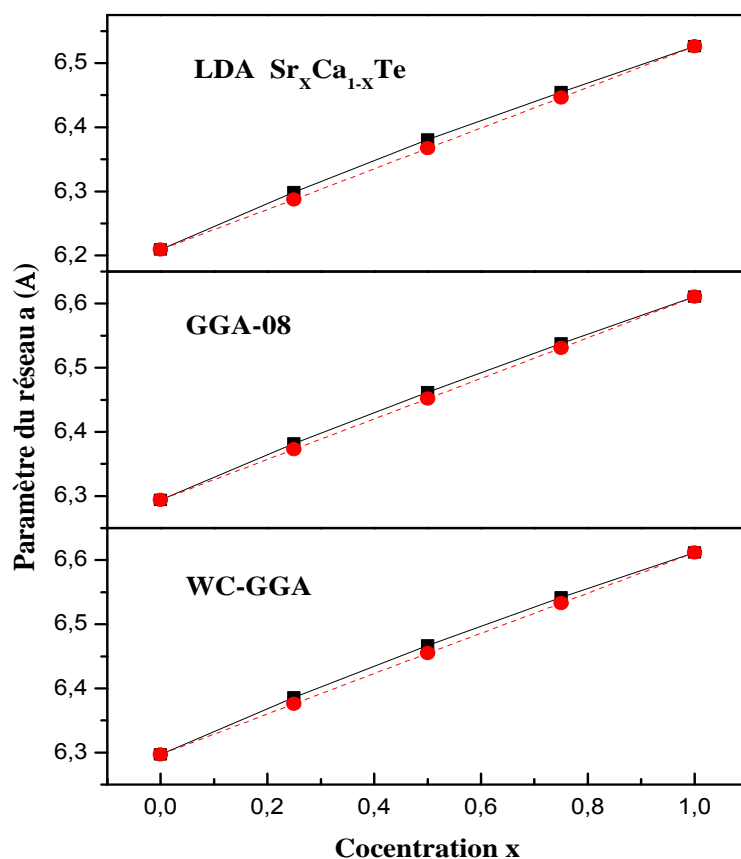


Figure II.9 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations de l'alliage $Sr_xCa_{1-x}Te$, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (petit tiret).

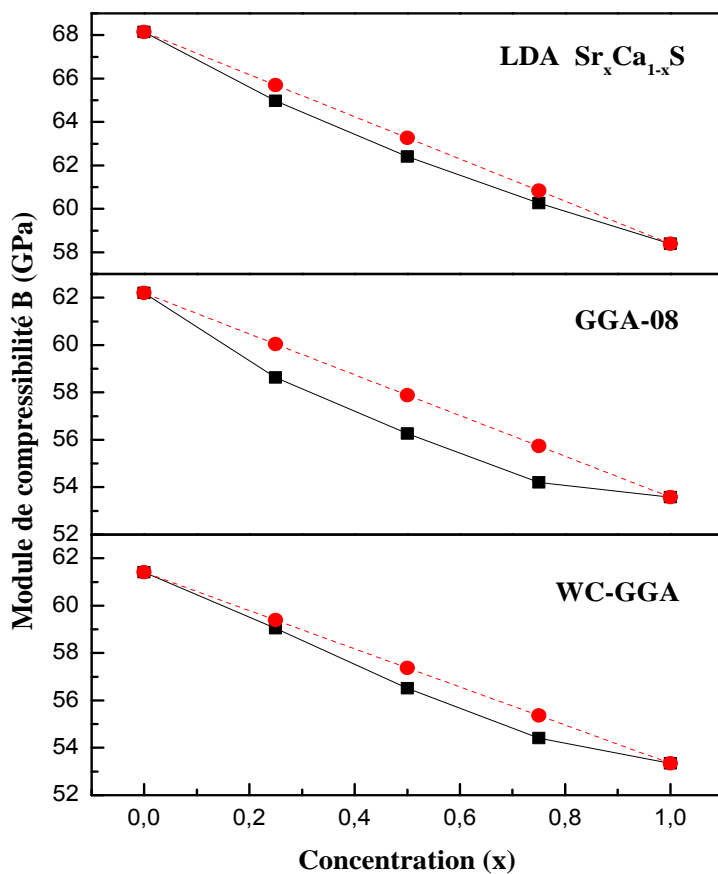


Figure II.10 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret)

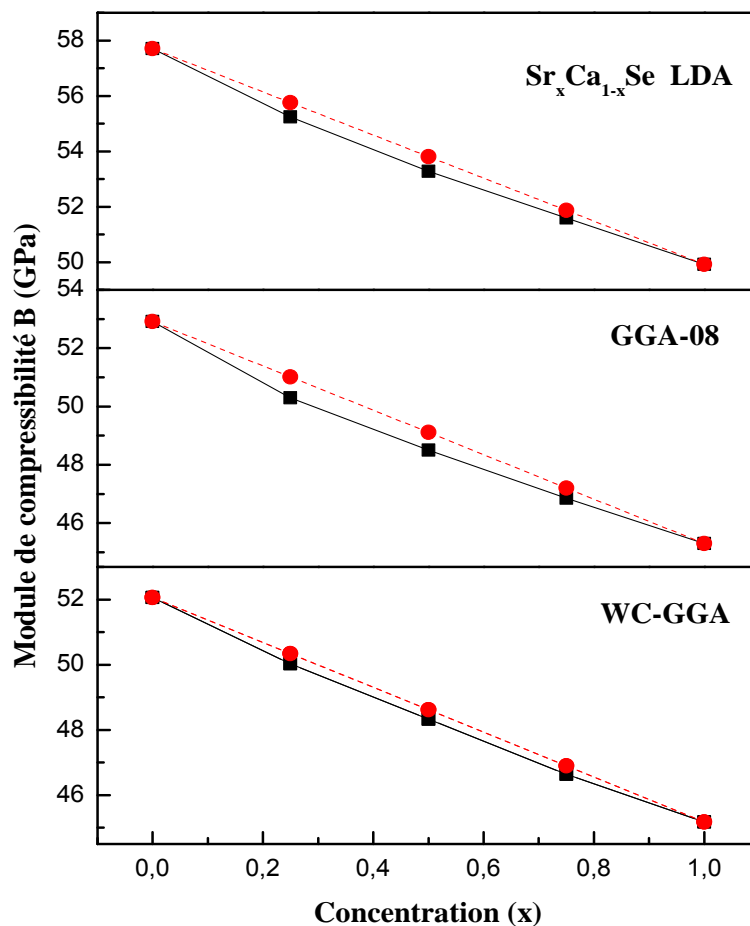


Figure II.11 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).

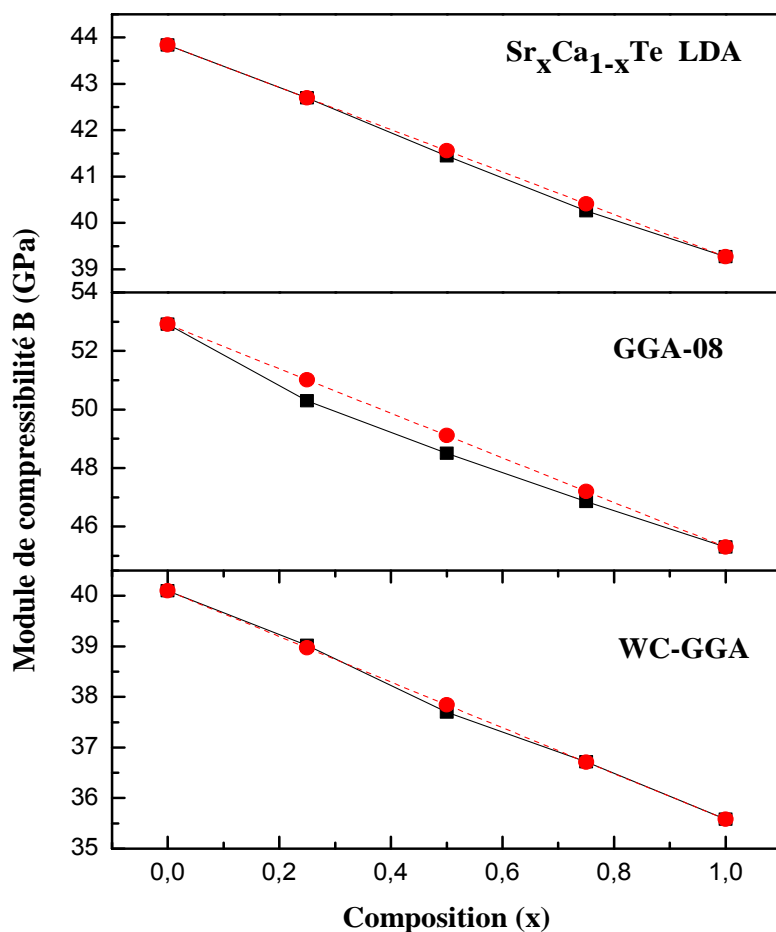


Figure II.12 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec différentes approximations des alliages $Sr_xCa_{1-x}Te$, comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).

II.5 Propriétés mécaniques

II.5.1 Constantes élastiques

Les constantes d'élasticité jouent un rôle très important dans la détermination des propriétés mécaniques et fournissent une information concernant la nature des forces interatomiques, ainsi on peut utiliser ces informations pour comprendre le type de liaison atomique. En particulier, ils nous informent sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Autrement, au travers la variation des propriétés élastiques on peut prédire l'évolution d'autres propriétés comme l'effet des contraintes sur les propriétés électroniques [20]. Dans ce travail, nous calculons les constantes d'élasticité (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour les composés binaires CaX et SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$) en utilisant la méthode de calculs numérique du premier principe avec les approximations LDA et GGA-08. Généralement les systèmes cubiques sont caractérisés par les constantes d'élasticité indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

La première C_{11} (élasticité de la longueur) est la mesure de la résistance produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant la direction $\langle 100 \rangle$.

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

La dernière C_{12} ces contributions linéaires avec C_{11} nous donnent le module de compressibilité (B) (élasticité volumique) qui est le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume par cette pression, et le module de cisaillement (G) qui est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction $\langle 110 \rangle$.

Les résultats des calculs des constantes d'élasticité des deux chalcogénures de calcium et de strontium CaX et SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$) sont présentés dans les tableaux II.4 et II.5 respectivement, et afin de mettre nos résultats en évidence nous faisons appel aussi d'autres calculs théoriques et expérimentaux disponibles.

Les conditions de stabilités mécaniques aux constantes d'élasticité pour les cristaux cubiques à pression nulle son connus comme suit $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et $C_{44} > 0$ ce qui fait que nos résultats du constantes d'élasticité obéissent a ces conditions de stabilités, nous ne trouvons pas de résultats expérimentaux pour les composés binaires CaX ($X : S, Se \text{ et } Te$). Tandis que, pour les chalcogénures de strontium SrX nos valeurs calculées à partir des paramètres optimisés sont plus grandes que celles trouver expérimentalement par L. Shi et al. [25], cela est dû au faite que la LDA sous-estime le volume. Théoriquement, nos valeurs sont relativement en bon accord avec ceux de Z. Charifi et al. [26], Y. Cheng et al. [27] avec une différence de celles calculées par S. Boucenna et al. [28] et avec K. Syassen et al [13], qui peut être due aux différences des paramètres de calculs.

Tableau II.4 : Constantes d'élasticité : C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés binaires CaX (X : S, Se et Te) [29].

		Constantes d'élasticité (GPa)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
CaS	GGA	108.17	32.01	36.08
	LDA	122.87	39.66	41.91
Autres calculs		108.23 ^a , 119.57 ^b	32.01 ^a , 21.95 ^b	36.08 ^a , 33.02 ^b
CaSe	GGA	95.17	25.56	27.11
	LDA	106.76	23.12	29.90
Autres calculs		95.17 ^a , 101.15 ^b	25.56 ^a , 17.6 ^b	27.11 ^a , 26.4 ^b
CaTe	GGA	89.27	14.77	18.52
	LDA	97.42	17.33	23.99
Autres calculs		89.26 ^a , 81.48 ^b	14.77 ^a , 14.06 ^b	18.52 ^a , 26.4 ^b

^aRef.[25]. ^bRef.[26].

En comparant les valeurs des constantes d'élasticité calculées à partir des paramètres optimisés à l'aide des approximations LDA et GGA-08 on peut apercevoir que les valeurs obtenues en utilisant la LDA sont plus grandes que celles obtenues par la GGA-08, ceci est dû au fait que les constantes d'élasticité sont reliées au module de compressibilité B qui est surestimé par la LDA. D'autre part, en comparant les valeurs C_{11} , C_{12} et C_{44} du même composé pour tous les composés CaX et SrX (X = S, Se et Te) on remarque que la valeur de C_{11} est clairement plus grande que les deux autres constantes, ce qui signifie que la résistance de ces matériaux au changement de longueur est plus importante que leur résistance au changement de forme C_{12} et de volume C_{44} et on peut dire aussi que ces matériaux ont une résistance faible aux déformations de cisaillement. On remarque aussi que la valeur des constantes d'élasticité diminue avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome X (S^{16} , Se^{32} et Te^{52}) donc on peut déduire que le composé CaTe est le plus compressible parmi les trois chalcogénures de calcium, et de même pour le SrTe pour les trois chalcogénures de strontium.

Tableau II.5 : Constantes d'élasticité : C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés binaires SrX ($X = S, Se \text{ et } Te$).

		Constantes d'élasticité (GPa)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
SrS	GGA	128	15.1	26.6
	LDA	137.7	18.9	26.8
Exp.				
Autres calculs		141 ^a , 113.9 ^b	17.2 ^a , 19.4 ^b	26.5 ^a , 30.3 ^b
SrSe	GGA	103.4	15.5	20.9
	LDA	120	14.8	22.2
Experiment		92.9 ^c	13.0 ^c	22.1 ^c
Autres calculs		97.2 ^a , 131 ^d	13.4 ^a , 17.6 ^d	28.6, 30.4 ^d
SrTe	GGA	91.8	6.8	15.1
	LDA	96.7	10.7	15.4
Exp.		74.5 ^c ,	8.6 ^c	15.4 ^c
Autres calculs		97.7 ^a , 95.02 ^e	7.8 ^a , 6.14 ^e	14.1 ^a , 40,01 ^e

^aRef.[23], ^bRef.[27], ^cRef.[25], ^dRef.[30], ^eRef.[31].

II.5.2 Grandeurs mécaniques

La détermination des constantes élastiques C_{ij} joue un rôle très important dans le calcul des grandeurs mécaniques tel que les modules de compressibilité et de cisaillement B et G, la constante de cisaillement C_s , le module de young E et le coefficient de poisson σ .

Généralement, on ne peut pas calculer les modules B et G directement à partir des constantes C_{ij} . En employant ces constantes A. Reuss [32] et Voigt [33] découvrent les limites inférieures (B_R et G_R) et supérieures (B_V et G_V) pour tous les réseaux. R. Hill a prouvé qu'on peut rapprocher les modules efficaces réels par la moyenne arithmétique des deux limites G_H [34].

La relation II-5 donne l'expression du module de compressibilité B pour un système cubique

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-5})$$

Les limites sur le module de cisaillement G sont données par les relations II-6

$$\begin{cases} G = \frac{G_R + G_V}{2} \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

$$G_R < G < G_V \quad (\text{II-7})$$

La constante de cisaillement C_S , on la connaît comme le module de rigidité qui est défini par le rapport de l'effort de cisaillement (shear stress) à la tension de cisaillement the (shear strain) et il explique la réponse du matériau aux tensions de cisaillement. Pour un cristal cubique, C_S est donnée par :

$$C_S = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II-8})$$

Le paramètre de Kleinman, ξ , décrit les positions relative du cation et de l'anion du sous réseau sous contraintes de déformation a volume constant auxquelles ces positions non fixée par la symétrie. Il est connu qu'à des valeurs faibles de ξ impliquées il y a une grande résistance contre la déformation de la courbure de la liaison et l'angle de la liaison et vice versa [35.36]. La valeur ξ sera calculée par la relation suivante [37]:

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{II-9})$$

On peut donner l'expression du module de young E et le coefficient de poisson par les relations suivantes :

$$\begin{cases} E = \frac{9BG}{3B+G} \\ \sigma = \frac{3B-E}{6B} \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Les tableaux II.6 et II.7 présentent les valeurs calculées des grandeurs mécaniques. On constate que les valeurs calculées du module de compressibilité B à partir des constantes d'élasticité par la relation (II-5) sont approximativement les mêmes valeurs obtenues par l'ajustement EOS (en utilisant l'équation de Murnaghan). Ceci pourrait être une estimation de la fiabilité et de l'exactitude de nos constantes d'élasticité calculées pour CaX et SrX (X : S, Se et Te). Nos valeurs du module de compressibilité B rependent à la règle générale des calculs du premier principe en utilisant les approximations GGA-08 et LDA celle que la GGA-08 sous-estime le module de compression, tandis que la LDA le surestime par-rapport aux résultats expérimentaux trouver par H. Luo et al. [12] et Y. D. Guo et al. [37] cette sous-estimation est de 10.29%, 4.5 % et 5.95% respectivement pour CaS , $CaSe$ et $CaTe$, tandis que la surestimation est de 5.29 %, 0 % et 4.54 % respectivement, de même pour les composés SrX , ou la sous-estimation est de 9.08%, 0.44% et 11.06% respectivement pour SrS , $SrSe$ et $SrTe$, tandis que la surestimation est de 0.88 %, 10.77 % et 0.20 % respectivement.

On constate une concordance totale de nos résultats avec ceux de Z. Charifi et al [26]. on note que les modules de compression et de cisaillement ainsi que la constante de cisaillement diminue avec l'augmentation de nombre atomique Z des atome S, Se et Te pour CaX et SrX (X : S, Se et Te).

Le paramètre de Kleinman ξ calculer en utilisant l'approximation GGA-08 est égale à 0.445, 0.417 et 0.318 pour CaS , $CaSe$ et $CaTe$ respectivement, et 0.268, 0.301 et 0.22 pour SrS , $SrSe$ et $SrTe$ respectivement. Ces valeurs diminuent avec les démontions des atomes des chalcogénures du $S \rightarrow Te$. Le module de Young E et le coefficient de Poisson σ sont fréquemment mesurés pour les matériaux polycristallins en étudiant leur dureté. Le module de Young est une mesure de la rigidité d'un matériau donné, tandis que le coefficient de Poisson σ , est le rapport, quand un échantillon est étiré de la contraction ou de la tension transversale (perpendiculaire à la charge appliquée) à l'extension ou de la tension axiale (en direction de la charge appliquée). Ces quantités sont liées au module de compressibilité B et à la constante de cisaillement C_s .

Les valeurs concernant le module de young E et le coefficient de poisson σ sont donnés dans les tableaux II.6 et II.7. On constate que le module de Young E du CaS , $CaSe$ et $CaTe$ sont les plus bas ; ces matériaux sont les plus doux. La valeur du coefficient de Poisson σ pour les matériaux covalents

est petite ($\sigma = 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques une valeur typique de σ est 0,25[34]. Dans notre cas la valeur de σ est environ de 0,24, c.-à-d., une contribution ionique forte dans la liaison intra-atomique pour ces composés devrait être assumée. En raison du manque de données expérimentales et théoriques concernant ξ , G , E , σ et C_s pour CaS, CaSe et CaTe, nos résultats sont des prévisions et peuvent servir à une référence pour les travaux futurs.

Tableau II.6 : Grandeurs mécaniques B , G , C_s , B/G , E , σ , ξ , et $C_{12}-C_{44}$ en (GPa) des composés binaires CaX ($X : S, Se \text{ et } Te$).

		Constantes d'élasticité (GPa)							
		B	G	C_s	B/G	E	σ	ξ	$C_{12}-C_{44}$
CaS	GGA	57.41	37.87	38.11	1.53	90.57	0.23	0.445	-4.07
	LDA	67.39	41.80	41.6	1.61	103.91	0.24	0.468	-2.28
Exp.		64 ^a							
		65.3 ^b							
Autres calculs		57.24 ^c	38.63 ^e						
		67.4 ^d							
CaSe	GGA	48.71	29.78	34.8	1.58	74.27	0.24	0.417	-1.55
	LDA	51	34.20	41.82	1.49	83.85	0.22	0.367	-6.78
Exp.		51 ^d							
Autres calculs		57.21 ^c ,	40.78 ^e						
		48.75 ^c							
CaTe	GGA	39.50	24.56	37.24	1.61	61.067	0.24	0.318	-3.75
	LDA	44.02	28.83	40.04	1.51	70.99	0.23	0.329	-6.66
Exp.		42 ^e							
Autres calculs		39.6 ^c ,	17.3 ^e						
		44.3 ^c							

^aRef.[36]. ^bRef.[13]. ^cRef.[26]. ^dRef.[12]. ^eRef.[37].

Tableau II.7 : Grandeurs mécaniques B , G , C_s , B/G , E , σ , ξ , et $C_{12}-C_{44}$ en (GPa) des composés binaires SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$).

		Constants d'élasticité (GPa)							
		B	G	C_s	B/G	E	σ	ξ	$C_{12}-C_{44}$
SrS	GGA	52.73	36.13	56.45	1.46	88.23	0.22	0.268	-11.5
	LDA	58.51	37.10	59.4	1.57	91.89	0.24	0.288	-7.9
Exp.		58 ^a							
Autres calculs									
SrSe	GGA	44.8	28.28	43.95	1.58	70.09	0.23	0.301	-5.4
	LDA	49.85	31.61	52.6	1.57	78.85	0.24	0.274	-7.4
Exp.		45 ^a							
Autres calculs									
SrTe	GGA	35.13	23.2	42.5	1.51	57.04	0.23	0.222	-8.3
	LDA	39.58	23.62	43.0	1.67	59.05	0.25	0.261	-4.7
Exp.		39.5 ^b							
Autres calculs		35.76 ^c ,	23.54 ^e	43.84 ^e	0.94 ^e	64.77 ^e			
		44.0 ^d							

^aRef.[14], ^bRef.[19], ^cRef.[23], ^dRef[26]. ^eRef[38].

II.5.3 Comportement fragile-ductile

La nature fragile-ductile des matériaux est souvent discutée en termes des constantes élastiques du matériel pertinent. La pression de Cauchy, est définie comme une différence entre les deux constantes élastiques particulières $C_{12} - C_{44}$. Elle est considérée utile comme indication de malléabilité. Si la pression est positive (négatif), on s'attend à ce que le matériau soit malléable (fragile). Selon la formule empirique de Pugh [39], on peut estimer les comportements fragiles et malléables des matériaux polycristallins en considérant le module de compressibilité B comme résistance à la fracture et le module de cisaillement G comme résistance à la déformation plastique. Cette formule déclare que la valeur critique du rapport de B/G sépare le comportement malléable et fragile des matériaux est environ de 1,75 c.-à-d., si $B/G > 1.75$ le matériau se comporte d'une façon malléable ; autrement le matériau se comporte d'une façon fragile. Les rapports obtenus de B/G pour CaX et SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$) sont moins de 1,75 (matériau fragile). La conséquence de fragilité est plus de

sensibilité pour des chocs thermiques, car le matériau ne peut pas absorber efficacement la contrainte thermique par l'intermédiaire des déformations plastiques. Ainsi, un solide fragile ne peut pas soutenir de grands chocs thermiques.

II.6 Propriétés thermiques

II.6.1 Modèle quasi-harmonique de Debye

Pour étudier les propriétés thermiques des composés binaires CaX et SrX ($X : S, Se \text{ et } Te$) et leurs alliages ternaires à haute température et à haute pression, nous appliquons le modèle quasi-harmonique de Debye [40], dans lequel la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V ; P, T)$ peut être écrit sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{II.11})$$

où $E(V)$ représente l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de pression à l'état hydrostatique, $\theta(V)$ la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut s'écrire en utilisant le modèle de Debye de la densité d'états des phonons comme suit [32,33] :

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{II.12})$$

n est le nombre d'atomes par unité de forme, $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, le θ est exprimé par la relation [32] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f\left(\sigma \sqrt{\frac{B_s}{M}}\right) \quad (\text{II.13})$$

M étant la masse moléculaire par unité de cellule et B_s le module de compressibilité adiabatique, rapproché par la compressibilité statique [37] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{II.14})$$

$f(\sigma)$ est donné par [36,14] ; le coefficient de poisson σ est pris en tant que 0.25 [36].

Par conséquent, la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V ; P, T)$ en fonction de $(V ; P, T)$ peut être réduite au minimum en ce qui concerne le volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{II.15})$$

En résolvant l'équation (II.14.), on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de la dilatation thermique α sont donnés par [36] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{II.16})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (\text{II.17})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{II.18})$$

où γ est le paramètre de Grüneisen, qui est définie par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{II.19})$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, on a pu calculer les quantités thermiques de toute température et pression des composés binaires à partir des données à l'équilibre E-V calculés à $T = 0 \text{ K}$ et à $P = 0 \text{ GPa}$.

L'étude des propriétés thermiques a montré un comportement presque identique vis à vis des grandeurs étudiées (Coefficient de la dilatation α , Capacité calorifique et Température de Debye) pour les concentrations 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1 ; pour l'approximation WC-GGA avec de petites différences dans les détails. Pour cette raison, nous allons présenter dans l'étude des propriétés thermique uniquement l'étude de la concentration 0, 0.5 et 1 qui sont un prototype pour tous les autres en utilisant l'approximation WC-GGA.

II.6.2 L'effet de la température sur les propriétés structurales

Les figures II : (13-15) illustrent la variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour les composés CaX , SrX aussi que leurs alliages $Sr_{0.5}Ca_{0.5}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$). D'après les figures, on remarque que la variation du paramètre de réseau est presque linéaire pour les températures inférieures de 100 K, et au-delà de 100 K, on considère que le paramètre de

réseau augmente avec l'augmentation de la température T. D'autre part, et lorsque en augmente la pression à une température donnée on constate que le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la pression. Ceci est dû au fait que l'effet de la température sur la cellule est de provoquer une expansion de celle-ci, par contre la pression à l'effet inverse c.-à-d. qu'elle supprime l'effet de la température ce qui explique la diminution des valeurs du paramètre du réseau avec la croissance de la pression P.

Les figures II : (16-18) montre la variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour les composées précédentes. La variation du module de compressibilité est similaire à celle du paramètre de réseau, c.-à-d. qu'à des températures T inférieures à 100 K la variation du module est presque linéaire, tandis qu'à $T > 100$ K, le module décroît avec la croissance de la température, par contre et sous l'effet de la pression, à une température donnée on constate que lorsque la pression augmente le module de compressibilité augmente aussi. À faible pression l'effet de la température sur le module compressibilité est considérable puisque l'effet de la pression est l'inverse de celui de la température ce qui fait la suppression de celui-ci. Alors plus que la pression est faible plus que l'effet de la température est important. D'après nos calculs le module de compressibilité à $T = 0$ K et à $P = 0$ GPa égale à 60.68 GPa, 51.39 GPa, 40.156 GPa, 52.745 GPa, 44.87 GPa et 35.22 GPa pour CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe et SrTe respectivement est en bon accord avec celui que nous avons calculé à l'aide des constantes élastiques : 57.41, 48.71, 39.50, 52.73, 44.8 et 35.13 GPa pour les même composées.

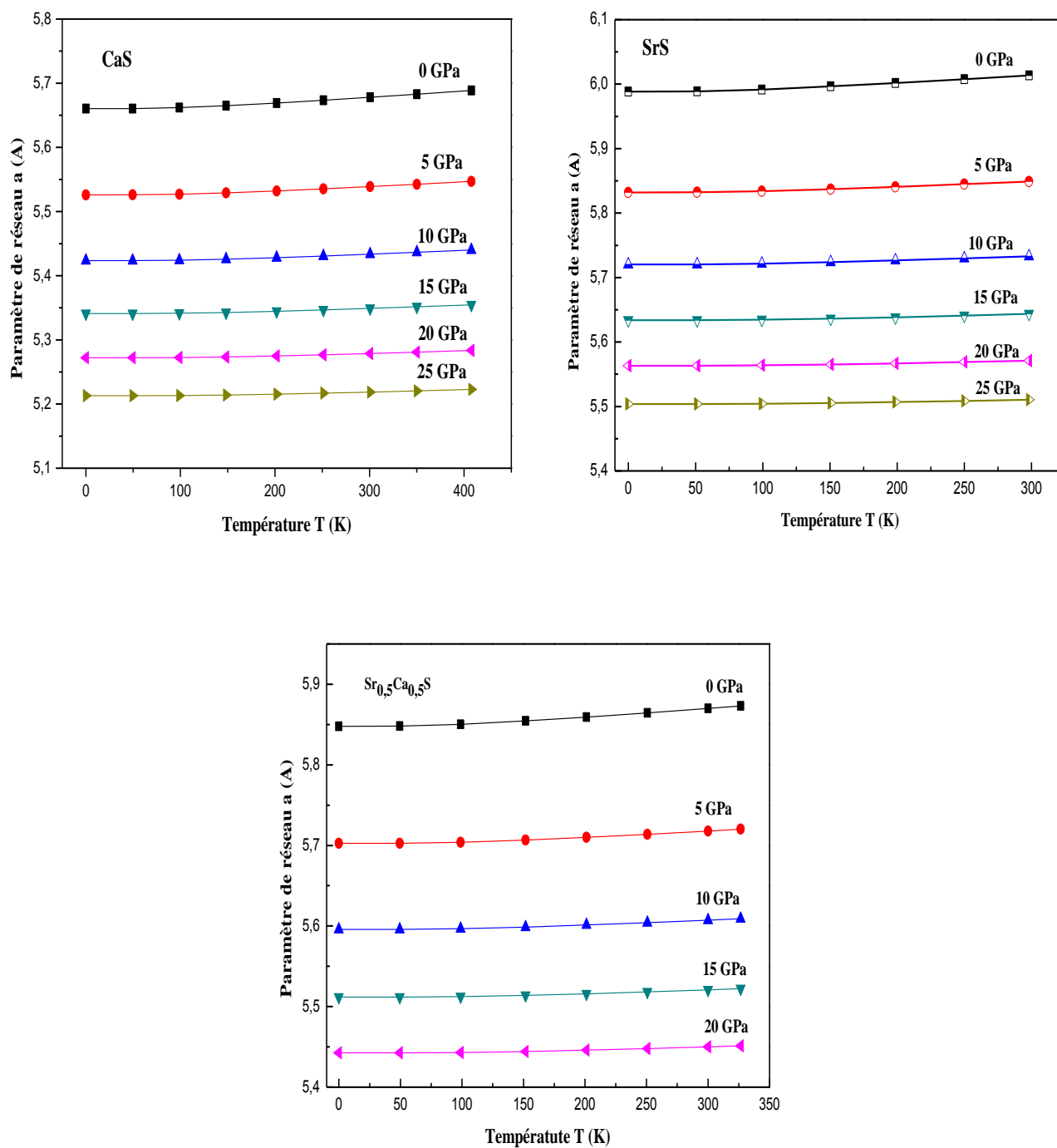


Figure II.13 : Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.

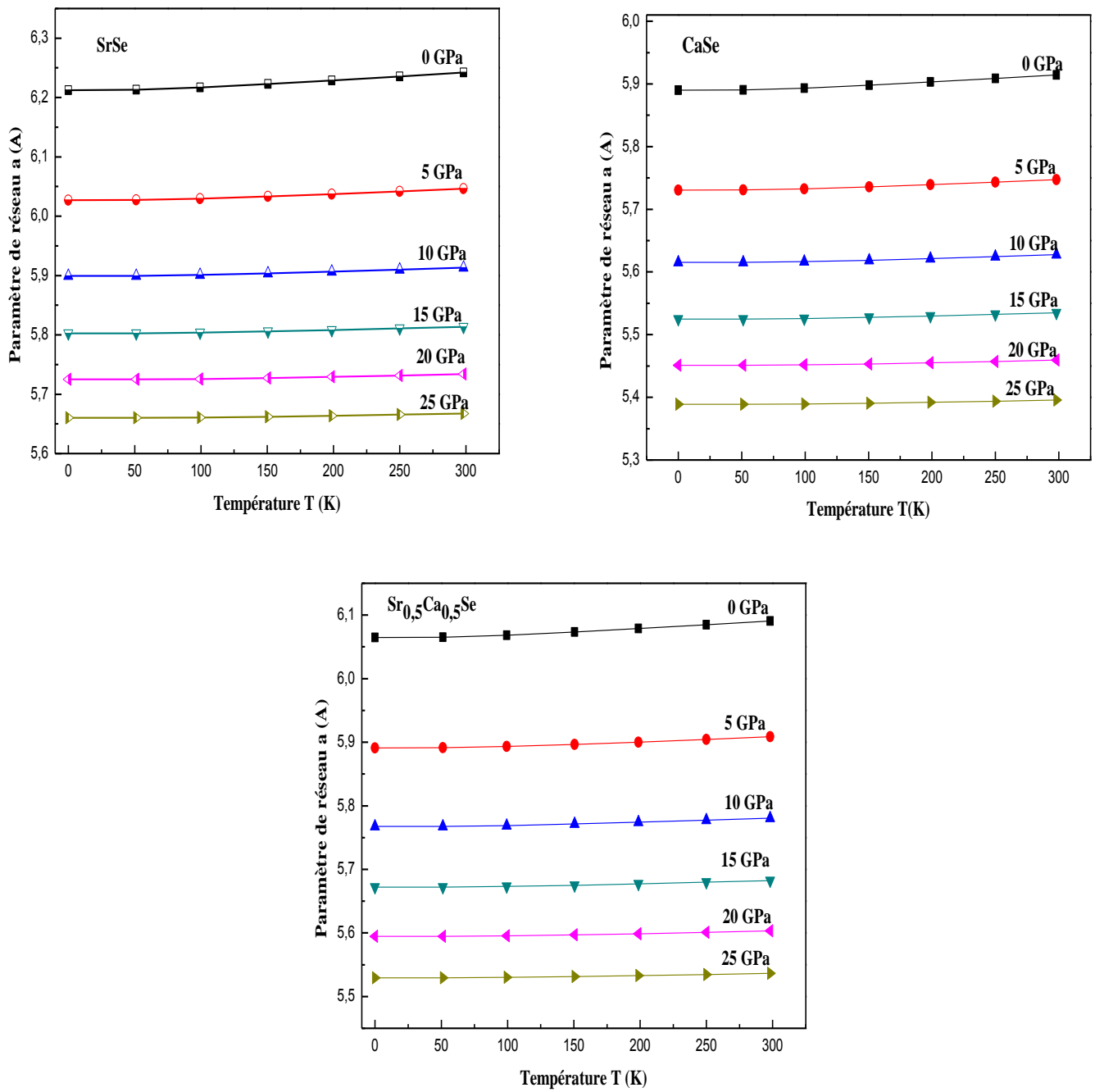


Figure II.14 : Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se respectivement.

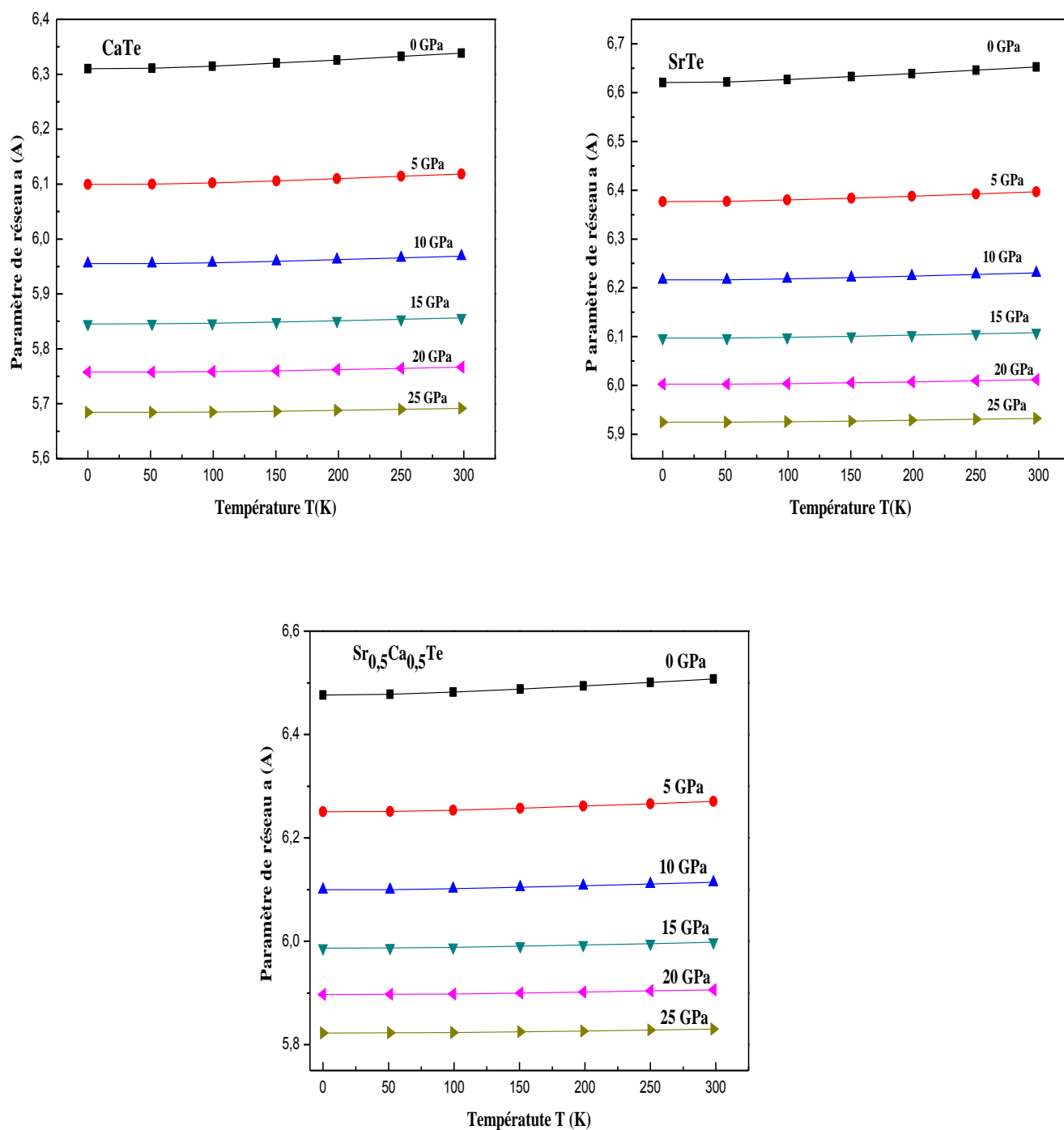


Figure II.15 : Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour CaTe, SrTe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.

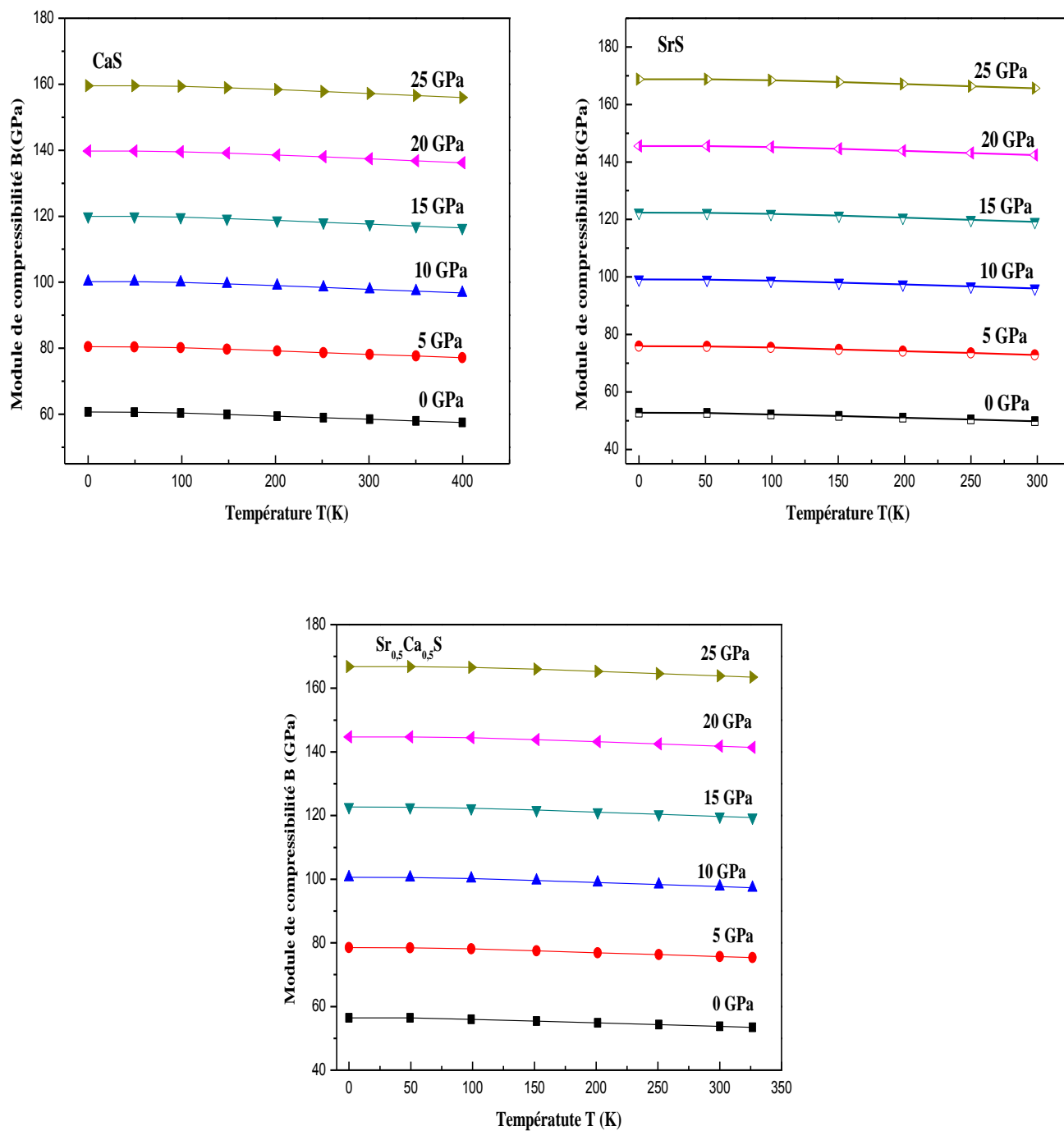


Figure II.16 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.

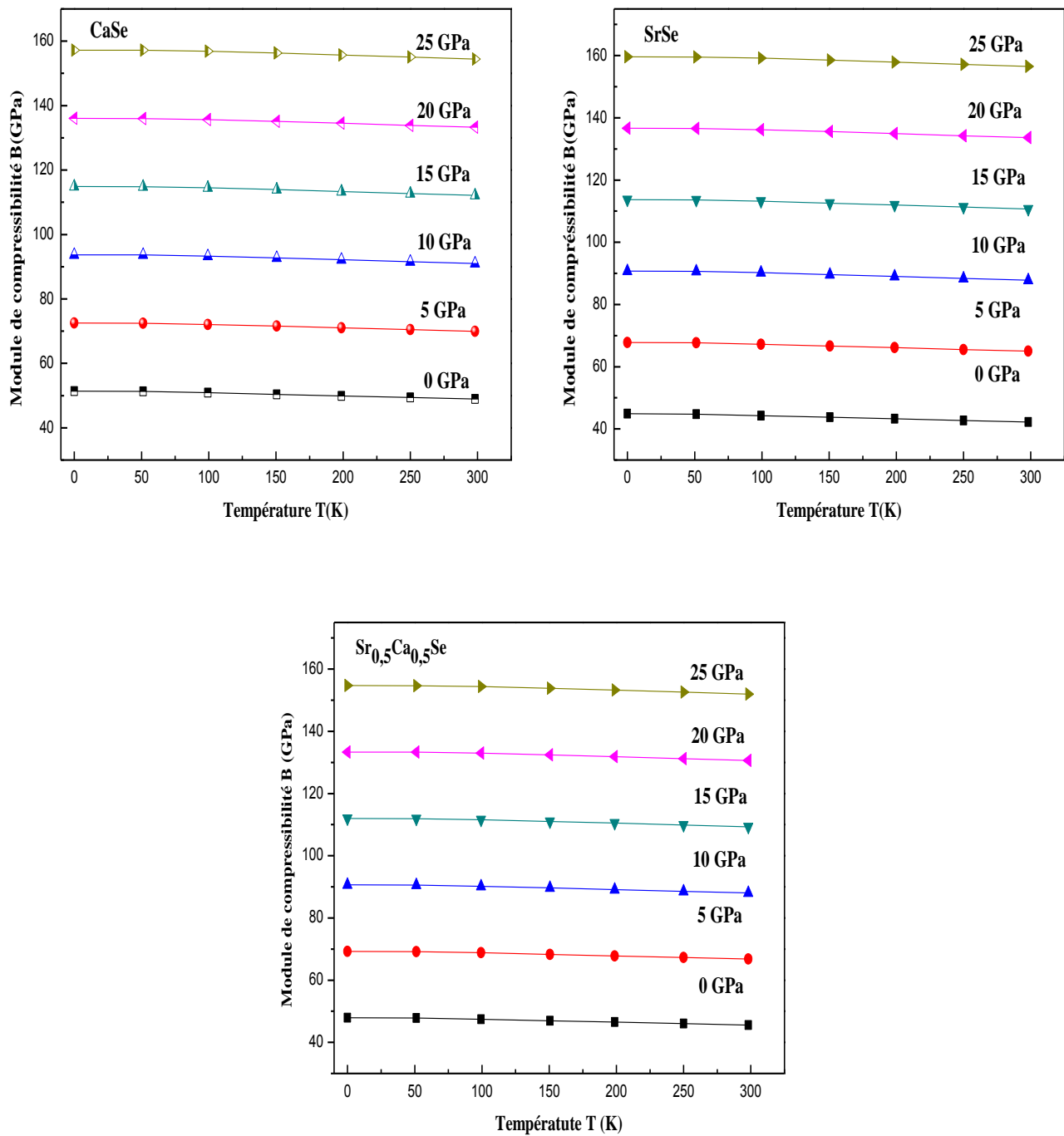


Figure II.17 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se respectivement.

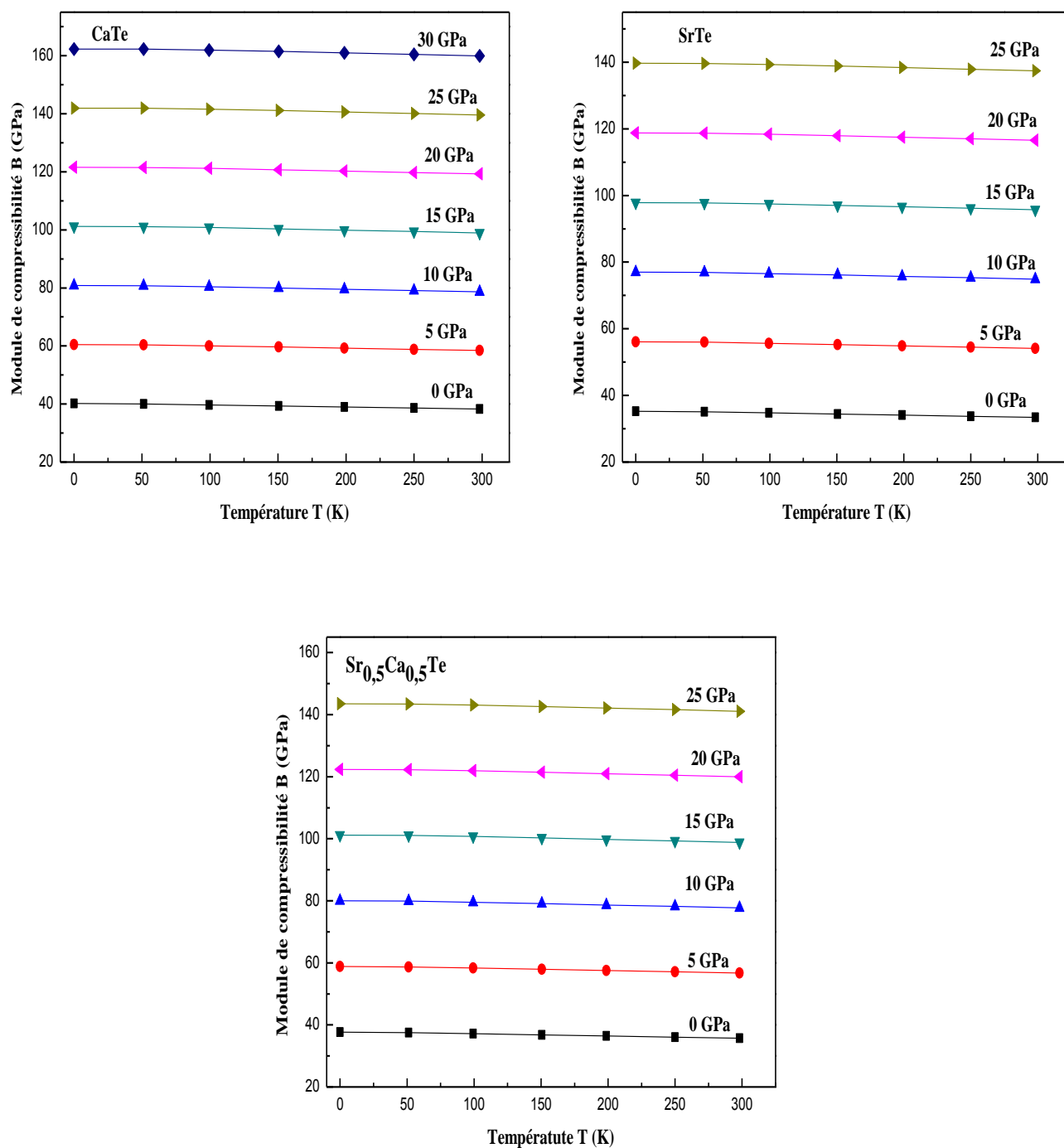


Figure II.18 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour CaTe, SrTe et Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te respectivement.

II.6.3 Coefficient de la dilatation α

Le coefficient de la dilatation thermique $\alpha(T)$ est une quantité liée aux effets de la température pour une pression fixe, comme le montre les figures II :(19- 21). Ces figures montre que la variation du coefficient de dilation thermique α subit une augmentation brusque à partir du $\sim 20K$ pour les faibles températures (jusqu'à 100 K). Au-delà du 100 K la variation du coefficient de dilatation se rapproche d'une augmentation linéaire avec une croissance modérée, alors on constate que la dilatation thermique α à une dépendance en température qui devient très faible pour hautes températures et qui tend à converger vers une valeur constante. D'autre part plus la pression augmente plus le coefficient de la dilation diminue cela est le comportement inverse de l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique α .

Nos valeurs calculées du coefficient α à $T = 300$ K et à $P = 0$ GPa égales à 5.069, 6.028, 6.120, 6.215, 6.597, 6.282 $10^{-5}K^{-1}$, pour CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe et SrTe respectivement et pour les alliages $Sr_{0.5}Ca_{0.5}X$ (X : S, Se et Te) est égale à 5.811, 6.041 et 6.356 $10^{-5}K^{-1}$ respectivement. En outre, ces composées montrent approximativement un comportement semblable pour tout le domaine de la température.

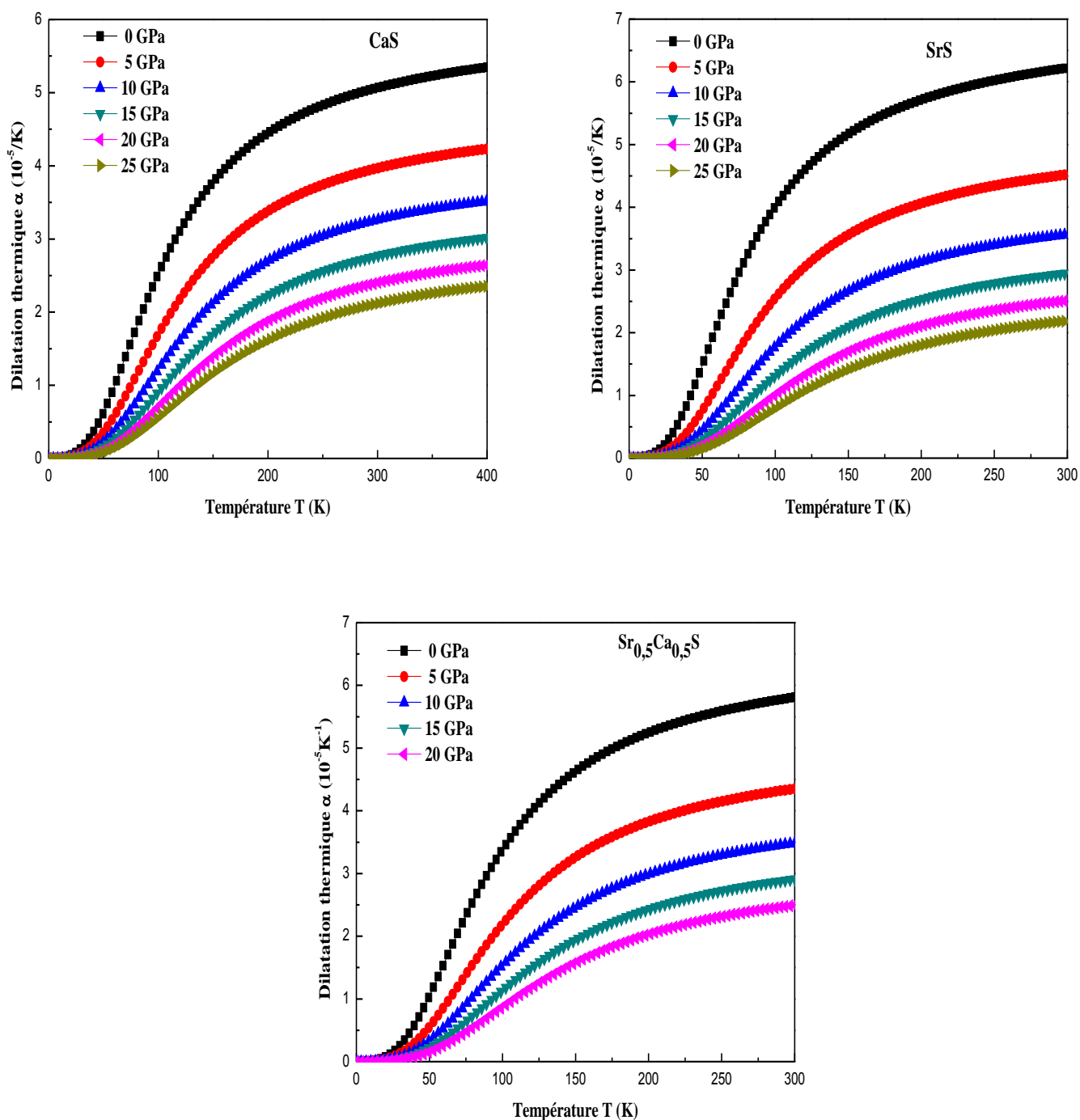


Figure II.19 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.

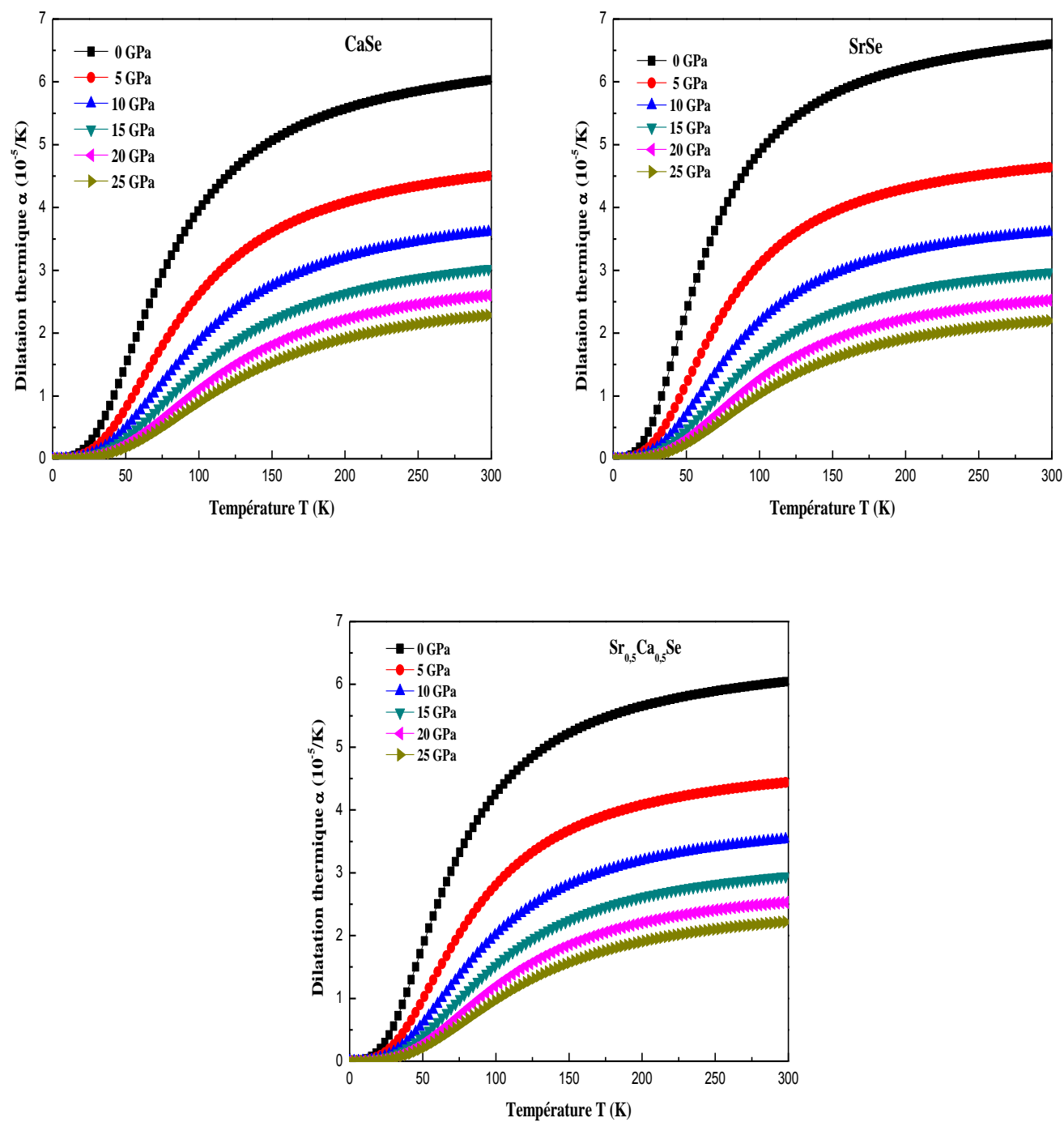


Figure II.20 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.

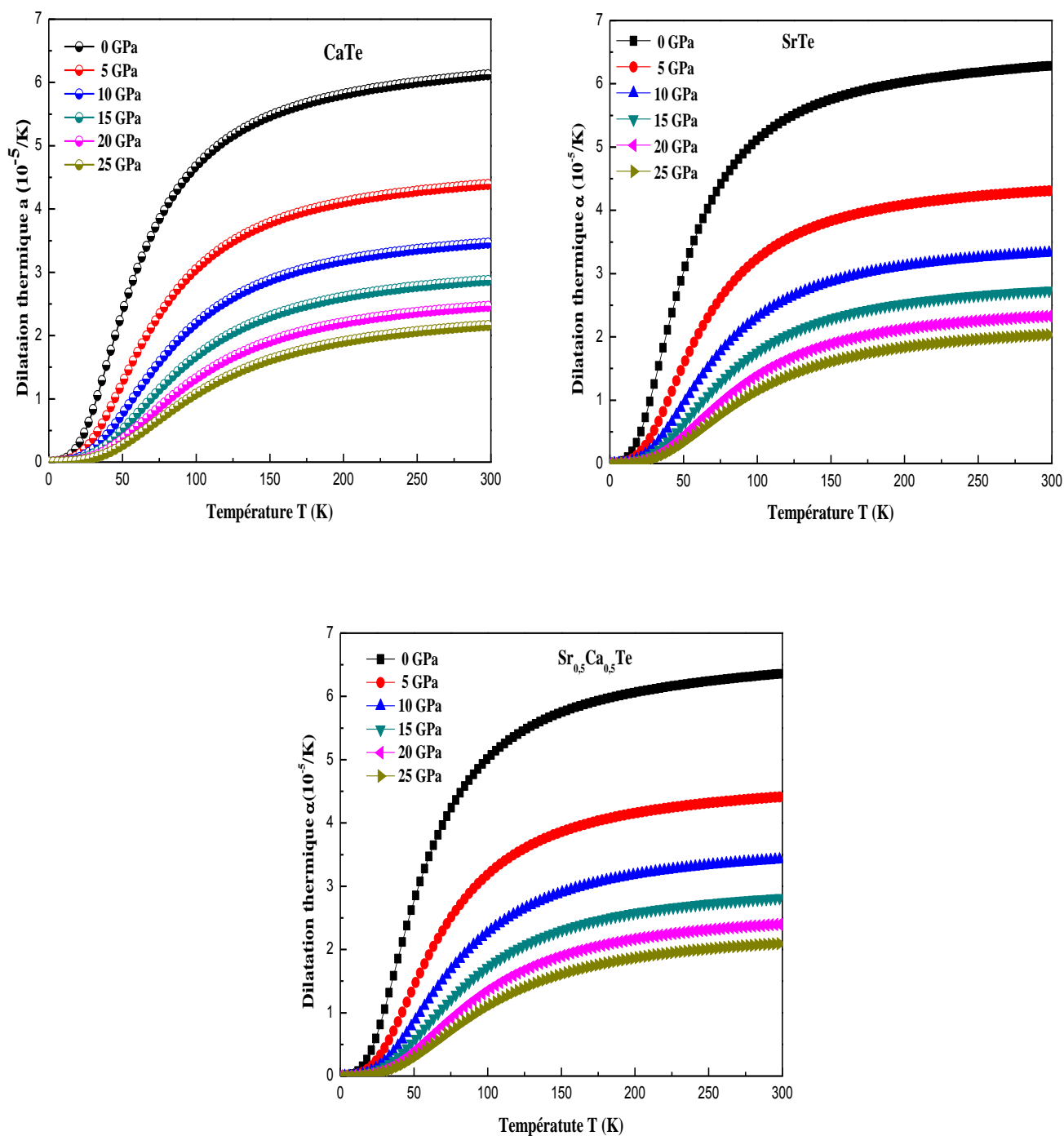


Figure II.21 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrTe, SrTe, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.

II.6.4 Capacité calorifique

Les technologies et ces appareils développées récemment sont très délicates et sensibles à la variation de la température c'est pour ça que la connaissance des propriétés physiques des matériaux utilisées est un élément majeur. Parmi ces propriétés on trouve la capacité calorifique à volume constant $C_v(T)$ qui n'est pas seulement essentielle mais nécessaire pour comprendre le comportement de ces matériaux.

Sur les figures II : (22-24), sont représentées les capacités calorifiques à volume constant $C_v(T)$ en fonction de la température à différentes pressions pour les composés binaires et leurs alliages. On constate que la variation de la capacité calorifique en fonction de la température révèle deux comportements : à basses températures $C_v(T)$ croît rapidement avec la température où elle est proportionnelle à (T^3) [41] ce qui met en évidence l'utilisation de l'approximation du modèle de Debye. Cependant, à haute température $C_v(T)$ tend vers la limite de Dulong-Petit [42], la variation de la capacité calorifique devient presque indépendante de la température. On remarque, lorsque la température croît C_v croît amplement à basses températures ensuite cette croissance devient lente à hautes températures jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit, où elle devient presque constante. Nos valeurs calculées du C_v à $T = 300$ K et à $P = 0$ GPa sont égales à 45.318, 47.35, 48.35, 47.28, 48.21 et 48.78 J/mol*K respectivement pour CaX et SrX (X= S, Se et Te) et égales à 48.20, 47.84 et 48.59 J/mol*K pour $Sr_{0.5}Ca_{0.5}X$ (X : S, Se et Te). On peut déduire que le changement de la pression n'a pas d'effet important sur la capacité calorifique.

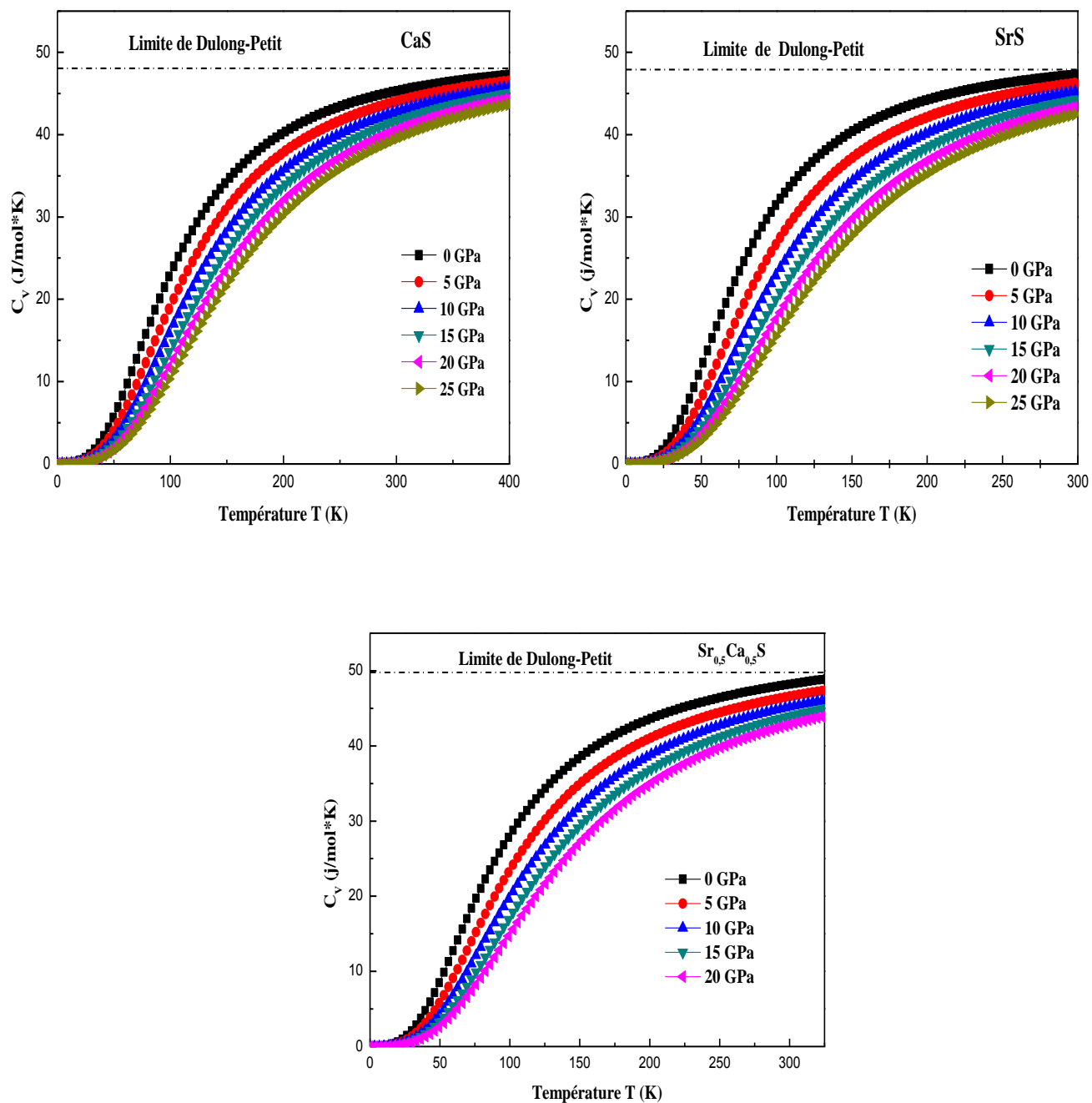


Figure II.22 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.

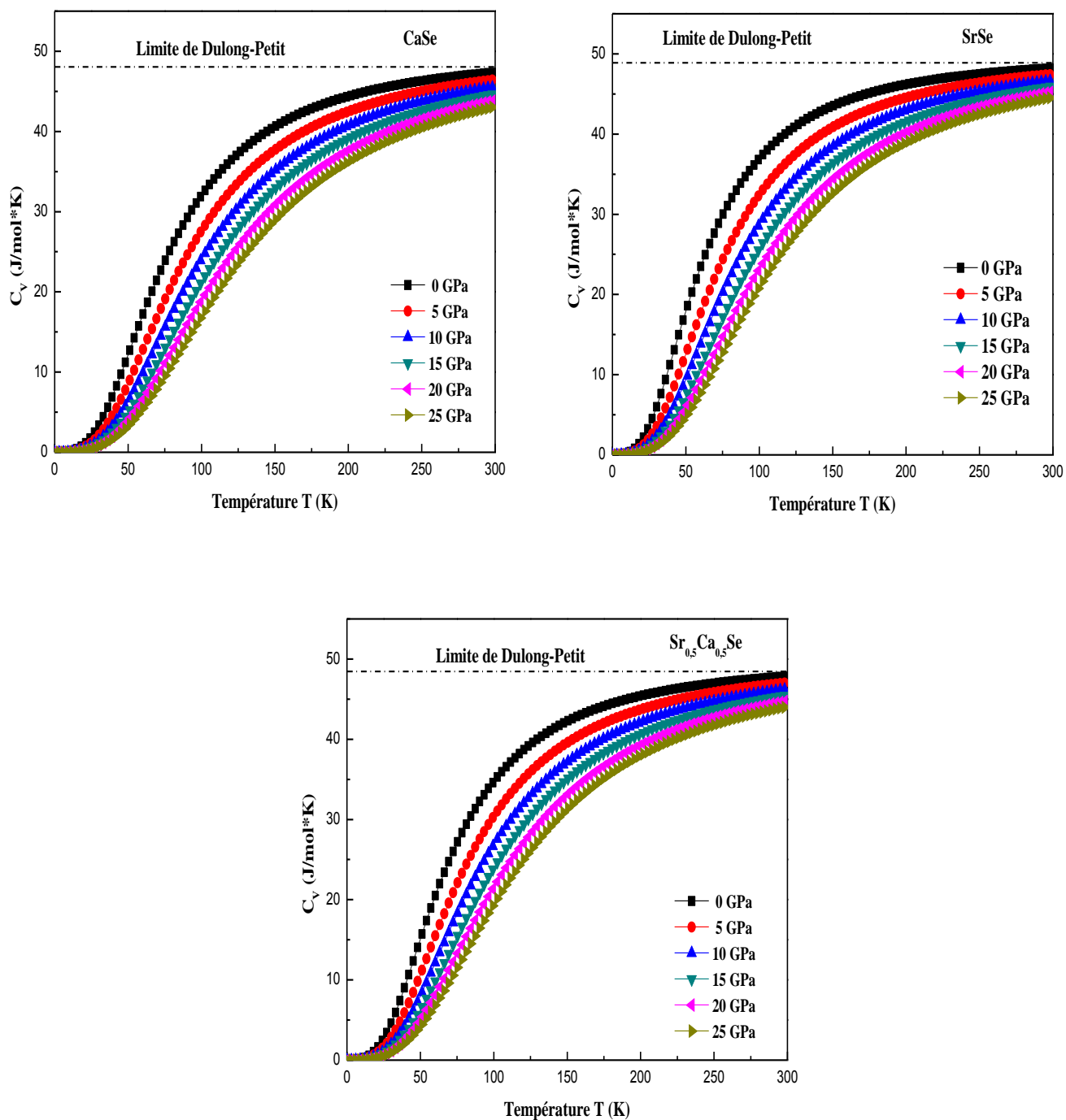


Figure II.23 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour $CaSe$, $SrSe$ et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se$ respectivement.

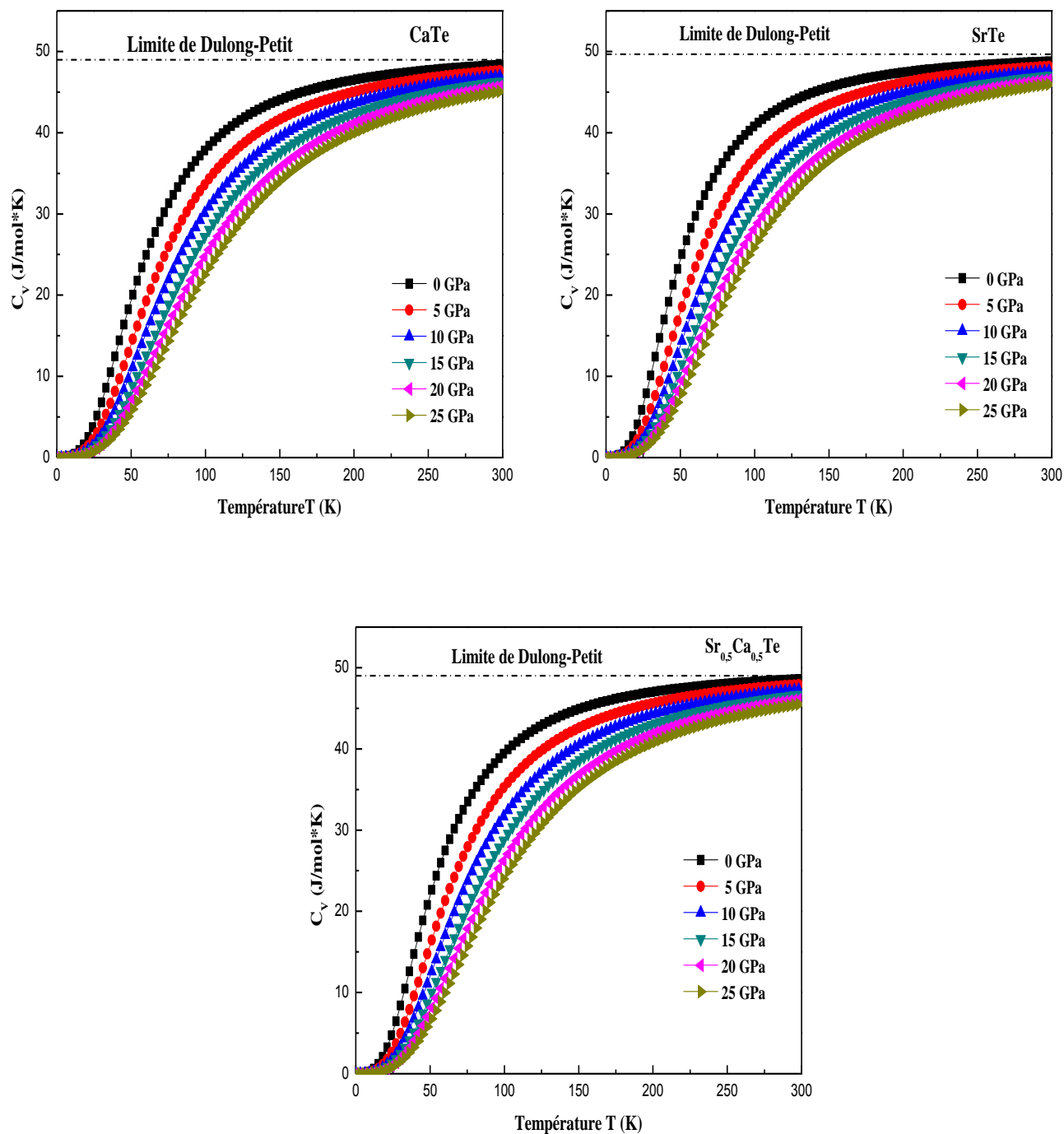


Figure II.24 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour $CaTe$, $SrTe$ et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.

II.6.5 Température de Debye

Plusieurs propriétés physiques comme la chaleur spécifique et la température de fusion sont profondément liées à la température de Debye θ_D , ce qui rend cette température un paramètre très important dans l'étude de ces propriétés. Les figures II : (25-27) montrent la variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions. Ces figures montrent qu'à une pression donnée la température de Debye est presque constante pour les températures de 0 K à 100 K, au-delà de 100 K elle subit une diminution presque linéaire avec l'augmentation de la température, et à une température donnée, plus que la pression appliquée augmente plus que la température de Debye augmente.

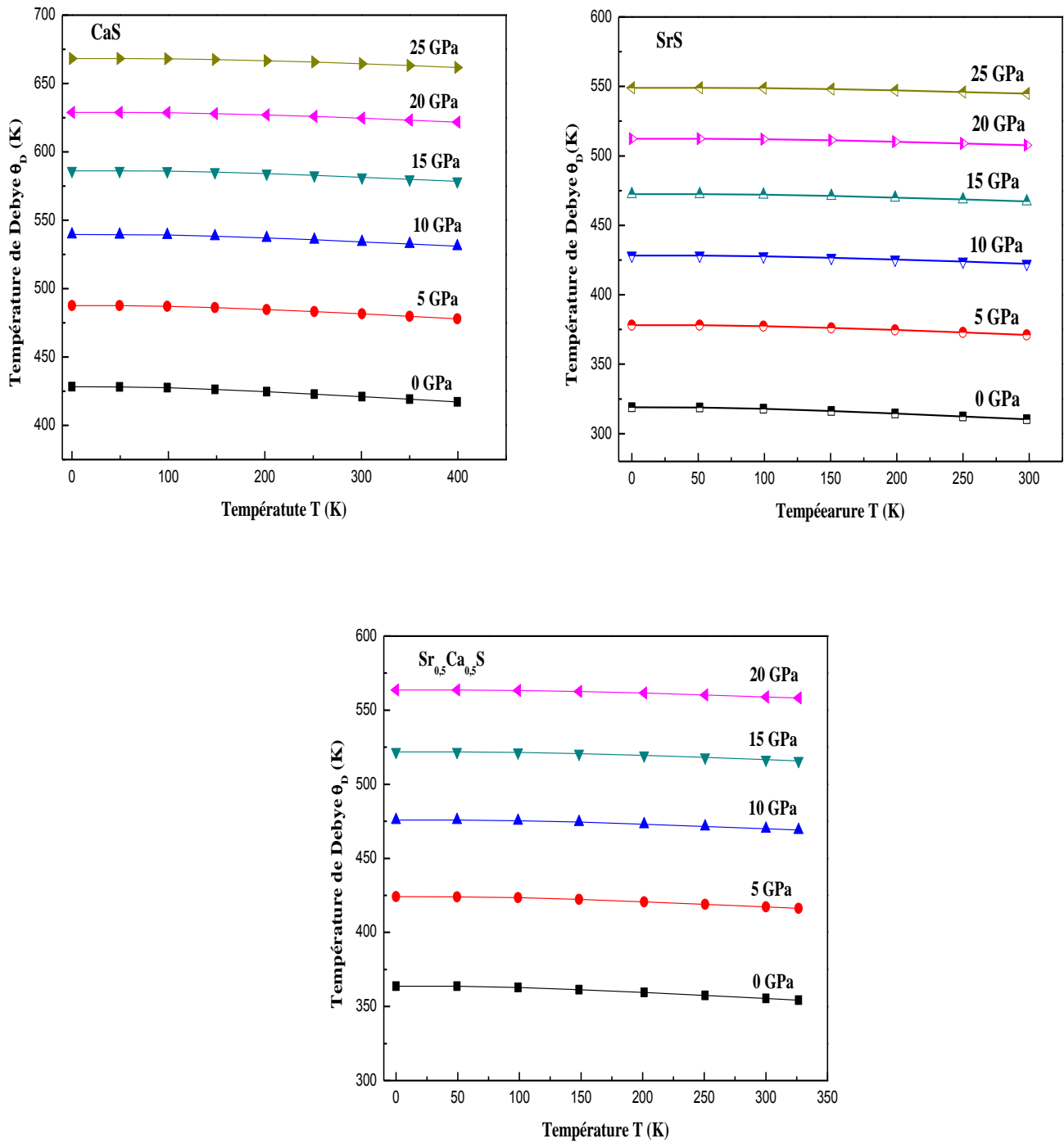


Figure II.25 : Variation de la Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaS, SrS et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}S$ respectivement.

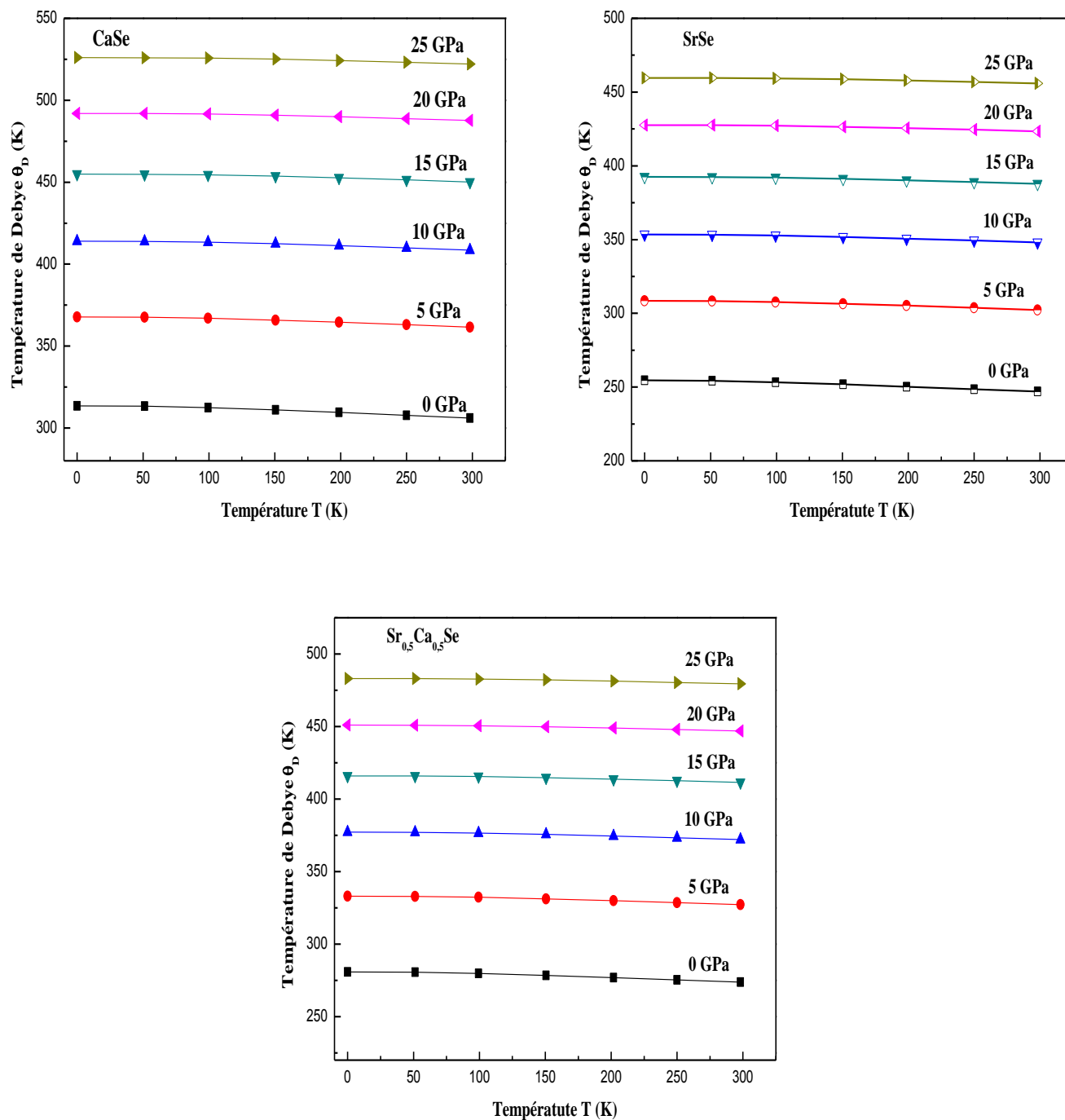


Figure II.26 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaSe, SrSe et Sr_{0.5}Ca_{0.5}Se respectivement.

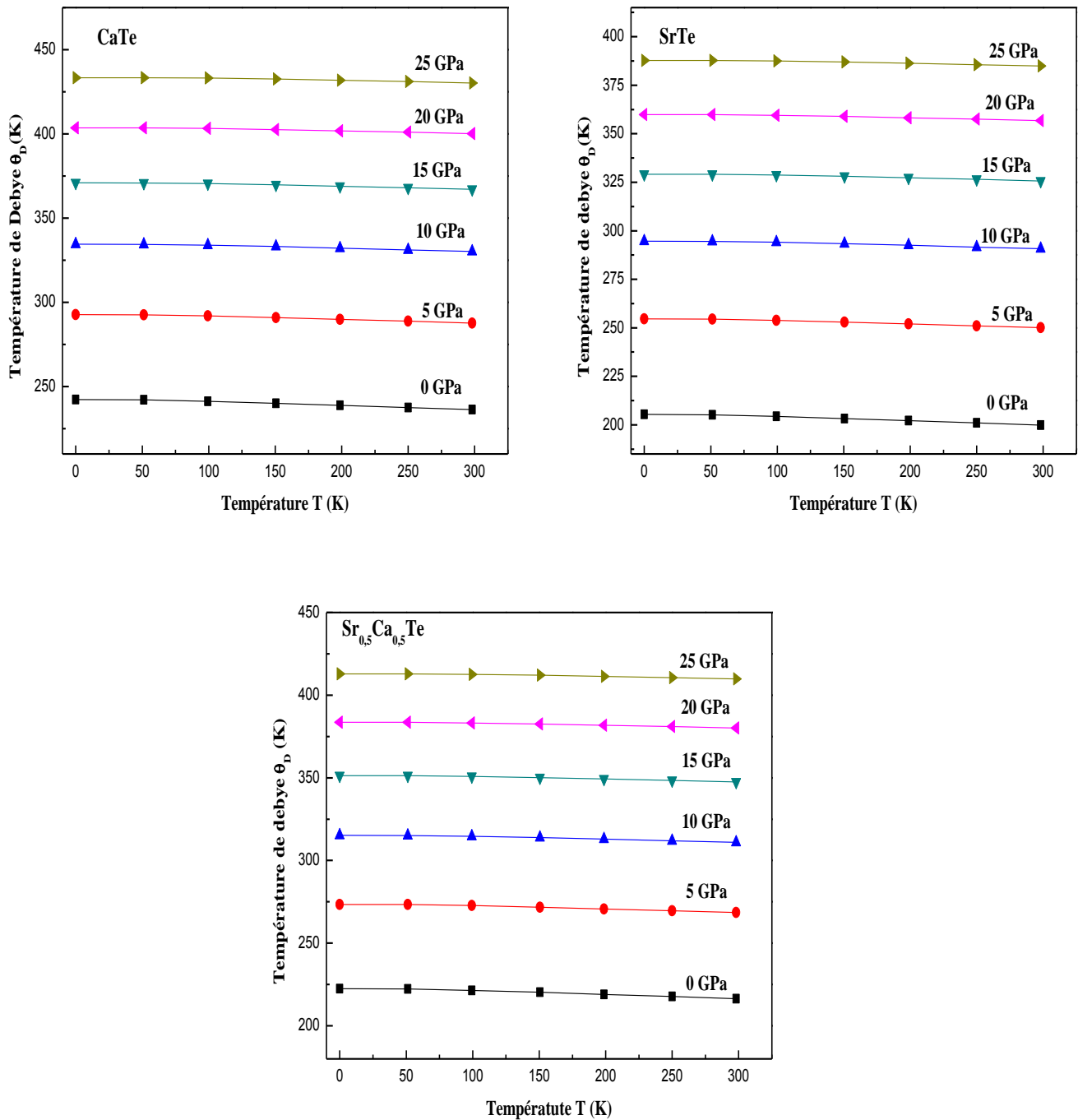


Figure II.27 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour CaTe, SrTe et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Te$ respectivement.

II.7 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques nous permis de comprendre les comportements des matériaux dans leurs environnements réels à cause des informations qu'elles peuvent nous fournée pour notre analyse comme (la stabilité thermique, le comportement mécanique et les phases ...). Dans ce travail nous allons déterminer la stabilité thermodynamique de nos alliages en utilisant le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) [43]. L'énergie libre de Gibbs de fusion s'exprime par la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{II.20})$$

où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{II.21})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II.22})$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange, Ω est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau considéré, R est la constante de gaz parfait et T est la température absolue.

L'enthalpie du mélange est définie par la différence en énergie entre celle de l'alliage et celles des constituant pondérée par leur concentrations telle que :

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{II.23})$$

où $E_{AB_xC_{1-x}}$, E_{AB} et E_{AC} sont les énergie totales respectives de l'alliage AB_xC_{1-x} et des composéé binaires AB et AC. Les enthalpies de formations résultantes des alliages sont indiquées dans la figure II.28.

En reformulant l'équation (II.21) d'une autre manière :

$$\Omega = \frac{\Delta H_m}{x(1-x)} \quad (\text{II.24})$$

Ainsi, et à partir des valeurs calculées (DFT) de ΔH_m on peut déduire pour chaque valeur de x, une valeur de Ω . En suite et en effectuant un ajustement linéaire aux valeurs Ω obtenus, on peut obtenir le paramètre d'interaction Ω dépendant de x. Les meilleurs ajustements donne les expressions suivantes :

$$Sr_xCa_{1-x}S \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 2.395 - 1.478x \quad (II.25)$$

$$Sr_xCa_{1-x}Se \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 3.092 - 2.059x \quad (II.26)$$

$$Sr_xCa_{1-x}Te \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 5.895 - 3.409x \quad (II.27)$$

La valeur moyenne de Ω sur l'intervalle de concentration $0 \leq x \leq 1$ est obtenue pour $x = 0.5$ soit 1.656, 2.062 et 4.190 kcal/mol pour les alliages $Sr_xCa_{1-x}S$, $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ respectivement.

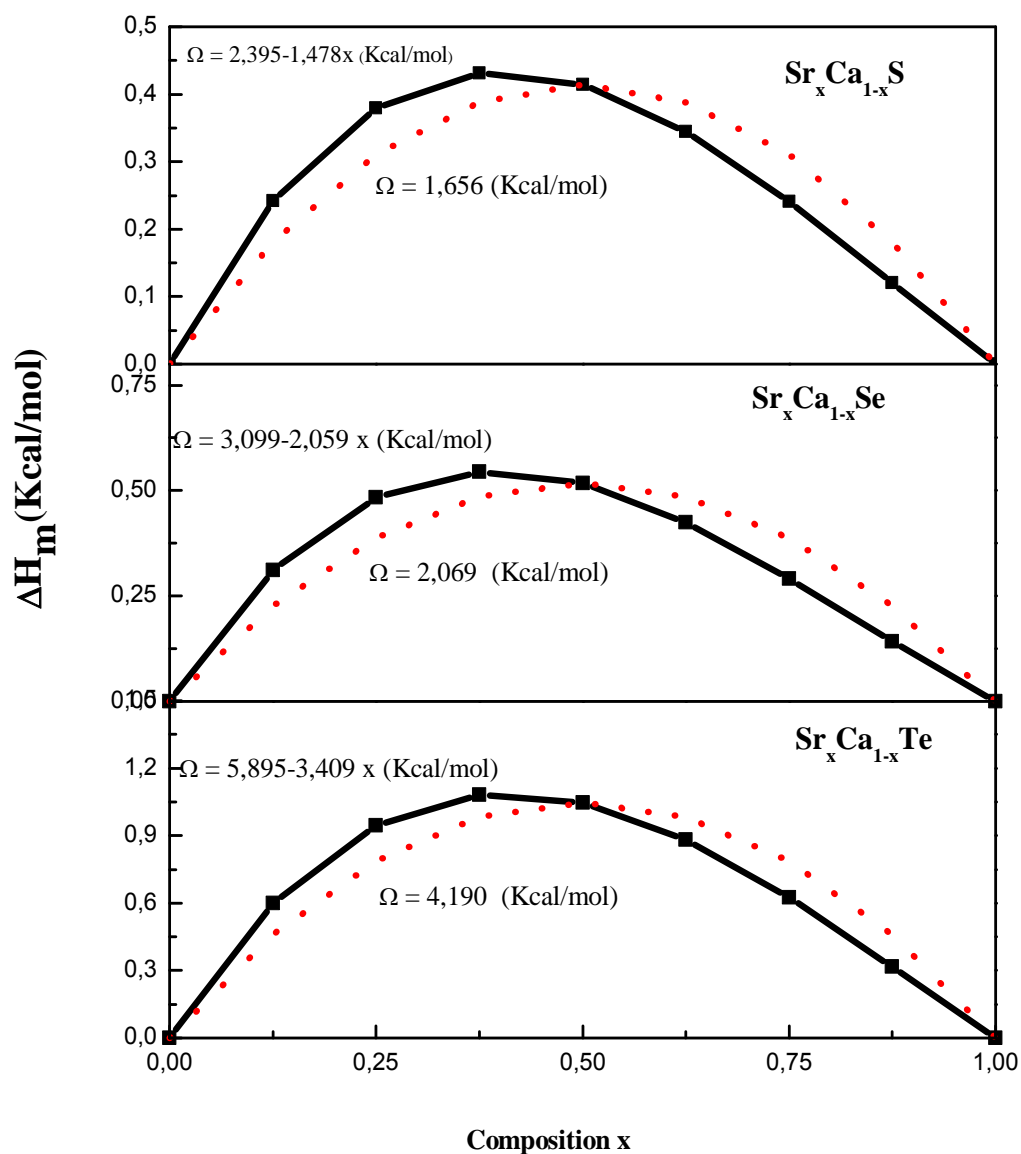


Figure II.28 : Évolution de l'enthalpie de mélange ΔH_m en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te), les lignes continues et pointillée représentent l'enthalpie ΔH_m calculée avec les paramètres d'interaction Ω dépendant et indépendant de x respectivement.

La figure II.28 représente la variation des valeurs de ΔH_m calculées avec la dépendance explicite de Ω en fonction de la concentration x (lignes continues) et la variation de ΔH_m calculées avec Ω indépendante de x sont reproduites (en pointillés). On constate que la courbe en pointillés est symétrique par rapport à $x = 0.5$ tandis que la courbe incluant la dépendance en x du paramètre Ω est asymétrique ce comportement est le même pour les trois composées, cette asymétrie est d'une importance à une faible déviation vers la gauche ou vers la droite. Cet effet de l'asymétrie apparaît spectaculairement sur le diagramme de phase reproduit en figure II.29. En utilisant les équations II-(20-22) nous pouvons calculer l'énergie de Gibbs ΔG_m à différentes concentrations c'est ainsi qu'on peut établir le diagramme de phase (T-x) du mélange. Ce diagramme de phase est bien asymétrique explicite les régions stables, instables et métastables des alliages. Il nous permis aussi de définir la température critique T_C au-dessus de laquelle le composé est stable à toute concentration. A une température inférieure à la température critique T_C la température correspondante à la courbe binodale est déterminée par $\partial(\Delta G_m)/\partial x = 0$ et celle correspondante à la courbe spinodale est déterminée comme les points aux quelles la seconde dérivée du ΔG_m est nulle ($\partial^2(\Delta G_m)/\partial x^2 = 0$).

La température critique de la formation du composé est présente au point où la première et la deuxième dérivée de l'énergie libre sont nulles, comme le montre la figure II.29 pour les trois alliages. Les températures critiques obtenues pour ces alliages sont 754.417, 592.42 et 1159.036 K respectivement.

Pour les températures et les concentrations au-dessus de la courbe spinodale un composé homogène est prédit.

Pour les températures et les concentrations comprises entre les deux courbes binodale et spinodale le composé est dans la phase métastable.

Pour les températures et les concentrations au-dessous de la courbe spinodale le composé est dans la phase instable.

D'après les diagrammes de phases obtenues dans notre travail on constate que nos alliages étudiés $Sr_xCa_{1-x}X$ (X=S, Se et Te) sont plus stables et susceptibles de se former pour de hautes températures.

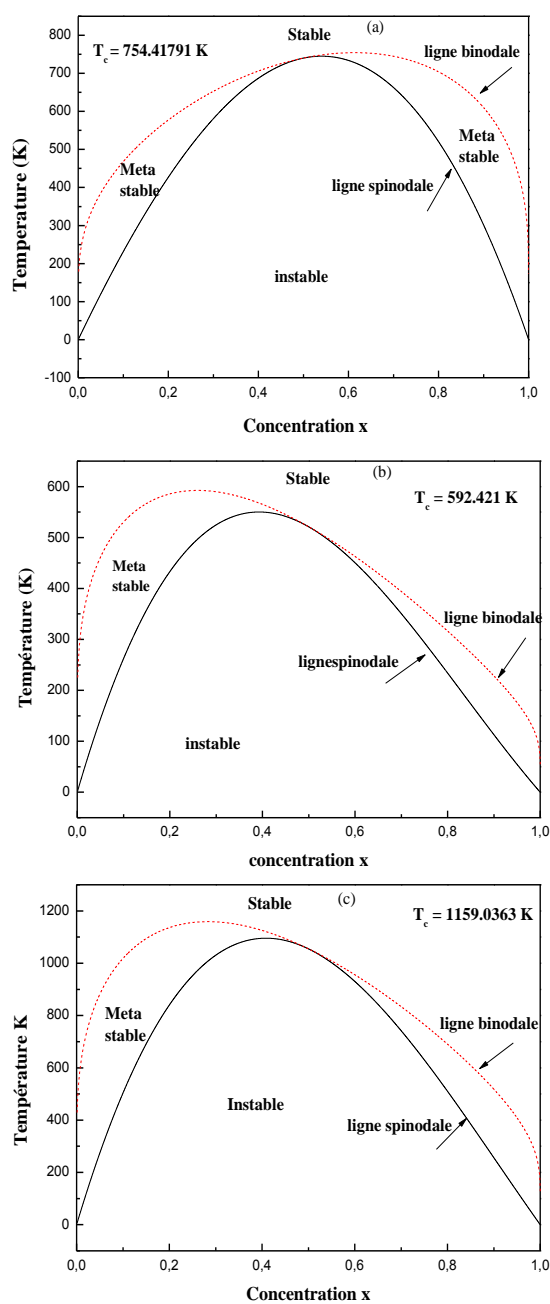


Figure II.29 : Diagramme de phase (T-x) des alliages (a) $Sr_xCa_{1-x}S$, (b) $Sr_xCa_{1-x}Se$ et (c) $Sr_xCa_{1-x}Te$.

Références

- [1] H. Fan, A. S. Bernard, and M. Zachareias, Appl. Phys Lett. **90** (2007) 143116.
- [2] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjón, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys Lett. **83** (2003) 278.
- [3] El Haj Hassan F Phys. Status Solidi b **242** (2005) 909.
- [4] A. Zunger, S. H Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard. Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 353
- [5] A. Hasegawa and A. Yanase, J. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) 1995.
- [6] M. Dadstani and A. Pourghazi. Phys. Rev. B **73** (2006) 195102.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A 1133.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [11] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [12] H. Luo, R.G. Greene, K.G. Handehari, T. Li, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B **50** (1994) 16232.
- [13] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A **91** (1985) 11.
- [14] H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B **49** (1994) 15341.
- [15] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B **32** (1985) 4066.
- [16] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, F. El Haj Hassan. Physica B **404** (2009) 4100-4105.
- [17] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [18] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944) 5390.
- [19] S. Ekbundity, A. Chizmeshya, R. LaViolette, G. H. Wolff, J. Phys. Condens. Matter **80** (1996) 8251.
- [20] M. A. Ghebouli, H. Chouri, and N. Bouarissa, Mater. Sci. Semicond. Process. **18** (2014) 71-79.
- [21] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, M. Tanweer, physica B **404** (2009) 3964-3972.
- [22] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Réat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs. Pyisica B **371** (2006).
- [23] R. Khenata, H. Baltache, M. Réat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar. Pyisica B: Condens. Matter **339** (2003) 208.

- [24] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia and F. El Haj Hassan. *Physics Procedia* **2** (2009) 1205-1212.
- [25] L. Shi, Y. Duan, X. Yang, L. Qin. *Physica B* **406** (2011) 181-186.
- [26] Z. Charifi, H. Baaziz, F. E. Haj Hassan, and N. Bouarissa, *J. Phys. Condens. Matter* **17** (2005) 4083.
- [27] C. Yan, L. Lai-Yu, J. Ou-He, and G. Qing-Quan, *Commun. Theor. Phys.* **49** (2008) 1611.
- [28] S. Boucenna, Y. Medkour, L. Louail, M. Boucenna, A. Hachemi, and A. Roumili, *Comput. Mater. Sci.* **68** (2013) 325.
- [29] S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi, and R. Bensalem, *Chin. J. Phys.* **52** (2014) 1093-1102
- [30] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichnot, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1707.
- [31] P. Bhardwaj, S. Singh, and N.K. Gaur, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **897** (2009) 95-99.
- [32] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.*, **9** (1929) 49.
- [33] M. J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic Compounds: Principle and Practiec, Volume I: Principles*, J. H. Westbrook and R. L. Fleicheir, eds., John Wiley and Sons (London, 1995), Ch. 9, p. 195-210.
- [34] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, **65** (1952) 350.
- [35] L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **12** (1962) 2614.
- [36] W. A. Harison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, (Dover, New York, 1989).
- [37] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 115-203.
- [38] F.S. Saoud, R. Khenata, A. Bouhemadou, J.C. Plenet, M. Henini, and R.E. Djabou, *J. Electron. Mater.* **46** (2017) 766-774.
- [39] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1945) 823.
- [40] Debye, *Ann. Phys.* **39** (1912) 789.
- [41] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña ; *comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57.
- [42] A. T. Petit, P. L. Dulong, *Ann. Chem. Phys.* **10** (1981) 395.
- [43] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (Wiley, New York, 1961).

Chapitre III

Propriétés électroniques et optiques des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se \text{ et } Te$)

III.1 Introduction

Dans le domaine des applications optoélectronique on trouve les applications des dispositifs semi-conducteurs où le gap énergétique est un des paramètres très importants dans ces dispositifs. La connaissance des énergies des structures de bandes fournit de précieuses informations concernant leurs utilisations potentielles dans le domaine de l'industrie des dispositifs électroniques, où on trouve que les chalcogénures du calcium et de strontium CaX et SrX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) et leurs alliages sont des matériaux promoteurs pour l'application des dispositifs à l'état solide [1-3].

La bande interdite (gap énergétique) est une caractéristique des semiconducteurs, les composés binaires CaX et SrX dans la structure NaCl possèdent un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$ où l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X [4]. L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. L'objectif dans ce chapitre est d'étudier les propriétés électroniques des composés binaires CaX et SrX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) et leurs alliages tels que les structures de bandes et les densités d'états. D'autre part et en raison de l'importance technologique de ces matériaux dans plusieurs domaines tel que les dispositifs optiques, la connaissance des propriétés optiques (transmission, absorption, réflexion,...) s'avère très importante pour bien comprendre les structures électroniques et atomiques de ces matériaux.

III.2 Structures des bandes.

Les calculs des structures de bandes pour les composés binaires suivant les différentes directions de haute symétrie de la zone de Brillouin ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé à l'aide de l'approximation WC-GGA.

Les configurations électroniques pour chaque alcalin terreux sont: Sr: $[\text{Kr}]. 5s^2$, Ca : $[\text{Ar}]. 4s^2$, S: $[\text{Ne}]. 3s^2 3p^4$, Te: $[\text{Kr}]. 4d^{10} 5s^2 5p^4$

Les figures III.1 et III.2 illustrent les structures de bandes des composés CaX et SrX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te), ces figures montrent que les composés binaires étudiés ont des gaps indirects suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$

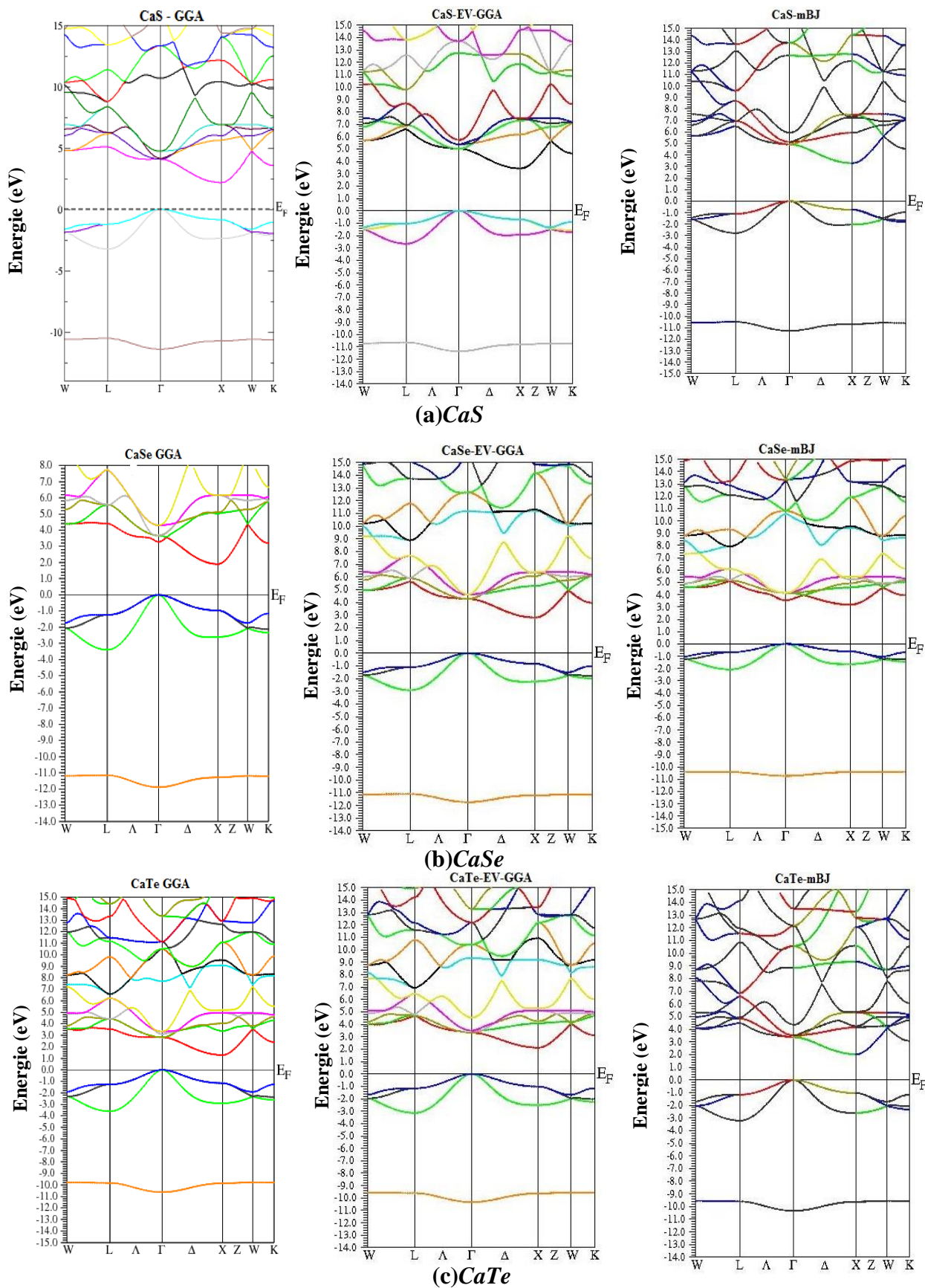
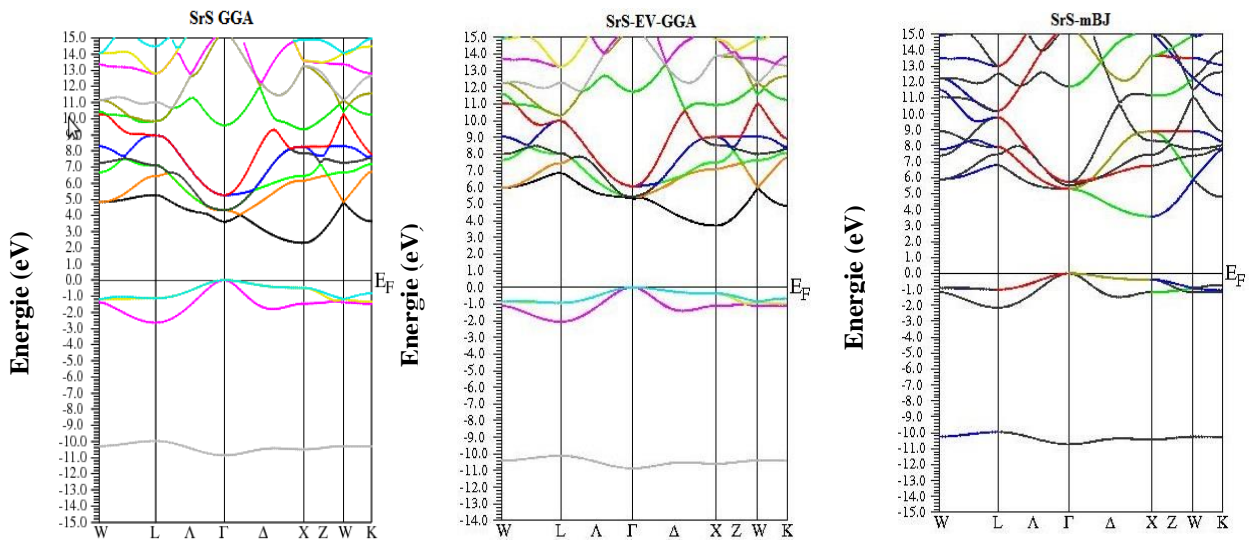
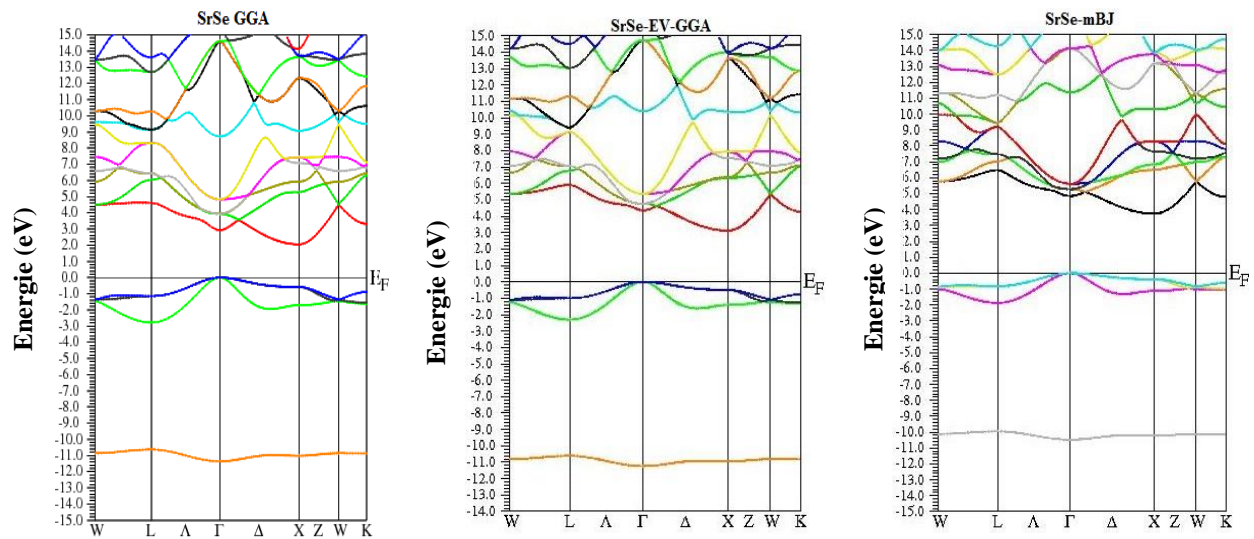


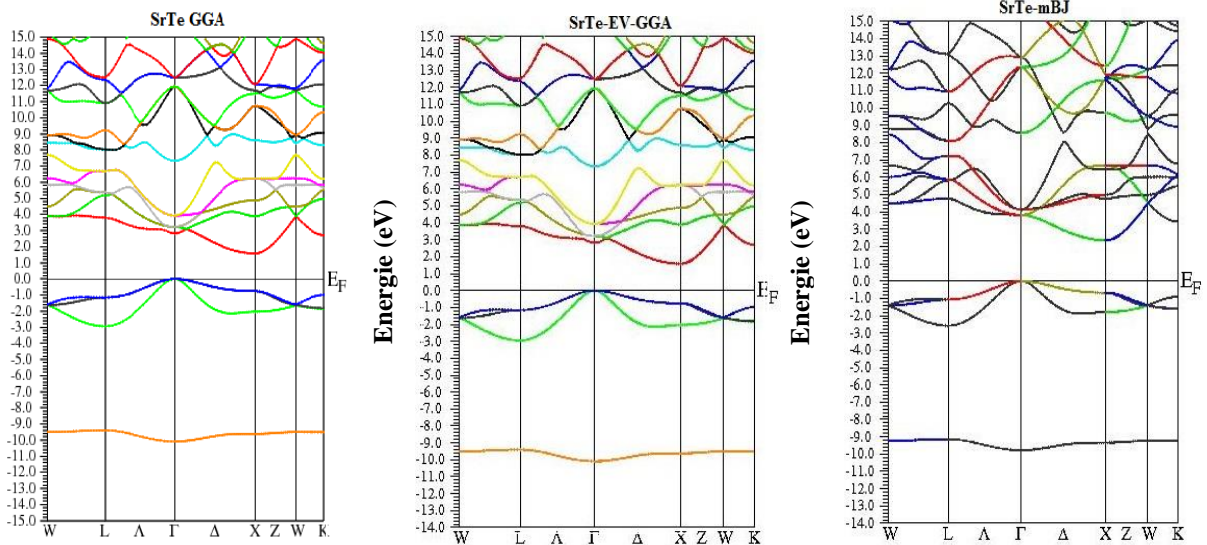
Figure III.1: Structures de bandes des composés (a) CaS, (b) CaSe et (c) CaTe en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA.



(a) SrS



(b) SrSe



(c) SrTe

Figure III.2: Structures de bandes des composés (a) SrS, (b) SrSe et (c) SrTe en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA.

Tableau III.1 : Gaps énergétiques en (eV) calculés avec les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) pour différentes compositions x

	x	E_g (eV)						
		Nos calculs			Exp.	Autres calculs		
		GGA-08	EV-GGA	mBJ-GGA		GGA-08	EV-GGA	mBJ-GGA
$Sr_xCa_{1-x}S$	0	2.179	3.417	3.318	4.434 ^a	2.15 ^d , 2.32 ^d	3.20 ^j , 3.18 ^f	3.32 ^k
	0.25	2.191	3.453	3.354		2.5 ^d		
	0.5	2.228	3.521	3.382		2.4 ^d		
	0.75	2.265	3.606	3.463		2.4 ^d		
	1	2.304	3.7	3.593	4.32 ^a	2.5 ^d , 2.3 ^e	3.40 ^k	3.60 ^k
$Sr_xCa_{1-x}Se$	0	1.903	2.798	2.816	3.85 ^b	2.034 ^f , 2.1 ^b , 2.08 ^e	2.23 ^b	2.83 ^k
	0.25	1.933	2.667	2.986				
	0.5	1.969	2.818	3.048				
	0.75	2.011	2.889	3.119				
	1	2.048	3.122	3.740	3.81 ^a	2.193 ^f , 2.13 ^g , 2.19 ^h	3.07 ^k	3.00 ^k
$Sr_xCa_{1-x}Te$	0	1.287	2.113	2.018	4.07 ^c	1.61 ⁱ , 1.51 ^b	2.30 ^k , 2.23 ^b	2.18 ^k
	0.25	1.422	2.189	2.231				
	0.5	1.473	2.261	2.306				
	0.75	1.527	2.333	2.386				
	1	1.583	3.122	2.352	2.90 ^c	1.73, 1.64 ⁱ	2.60 ^k , 2.55 ⁱ	2.42 ^k

^aRef.[5], ^bRef.[6], ^cRef.[7], ^dRef.[8], ^eRef.[9], ^fRef.[10], ^gRef.[11], ^hRef.[12], ⁱRef.[13],
^jRef.[14], ^kRef.[15].

Le tableau (III.1) résume les valeurs des gaps énergétiques des alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X = S, Se et Te), en utilisant les approximations GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA avec les valeurs expérimentales disponibles et celles obtenues par les calculs théoriques.

Les recherches expérimentales ont trouvés que les composés binaires ont un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$ d'une largeur de 4.43 eV, 3.85 eV et de 4.07 eV, respectivement pour les composés CaX (X=S, Se et Te) [5-7] et de 4.32 eV, 3.81 eV et 2.90 eV, respectivement pour les composés SrX (X=S, Se et Te) [5,7]. Autrement, du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées par des chercheurs et qui ont montré aussi que ces composés se caractérisent par un gap énergétique indirect [12, 14,16].

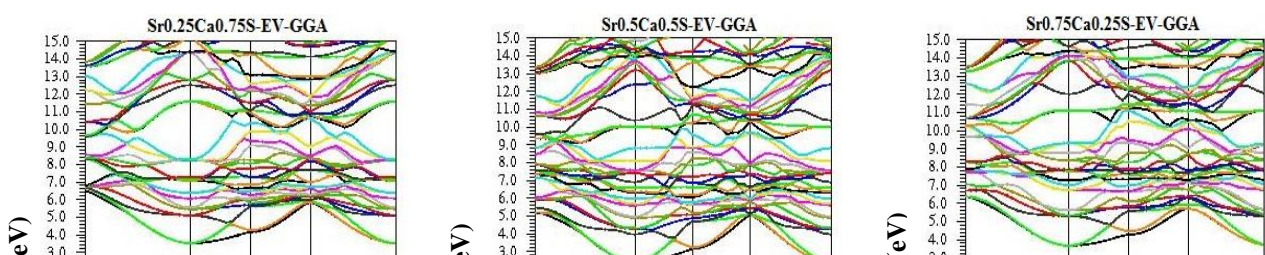
Les valeurs calculées des gaps énergétiques en utilisant l'approximation GGA-08, sont égales à 2.179, 1.903, 1.287, 2.304, 2.048 et 1.583 eV respectivement, où nous constatent que cette

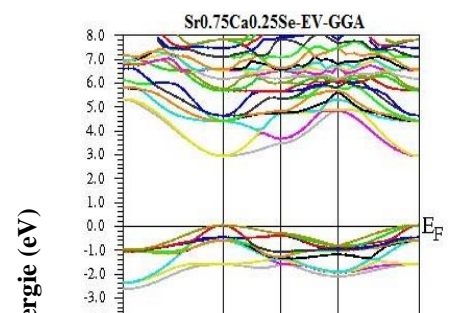
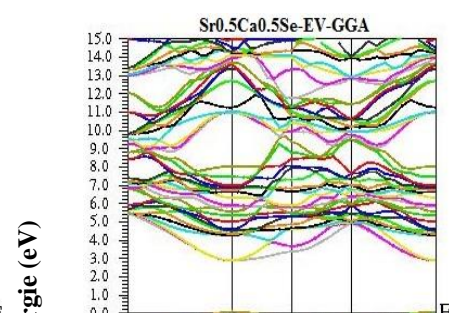
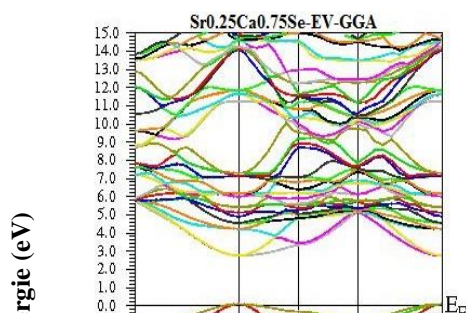
approximation sous-estiment les calculs des gaps énergétiques par rapport aux gaps énergétiques expérimentaux de 50.85%, 50.57%, 68.37%, 46.66%, 46.24% et 58.61 % à cause de sa forme simple et quelle est pas suffisamment flexible pour produire avec exactitude l'énergie des champs de corrélations et ces dérivés de charges [17]. Engel et Vosko, et par prendre en considération ce point faible ils on pu développer la nouvelle forme fonctionnelle du GGA (EV-GGA) qu'elle peut reproduire au mieux le potentiel d'échange. Cet approche EV-GGA produit un meilleur gap aussi que d'autres propriétés, lequel surtout dépendant de la précision du champ de corrélation. Effectivement, les résultats des gaps énergétiques calculés par les approximations EV-GGA ainsi que mBJ-GGA sont plus proches de celles obtenus expérimentalement par Y. Kaneko et al. [5]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques de A. Shaukat et al. [8], A. Felszar. [9] et R. Khenata et al. [13].

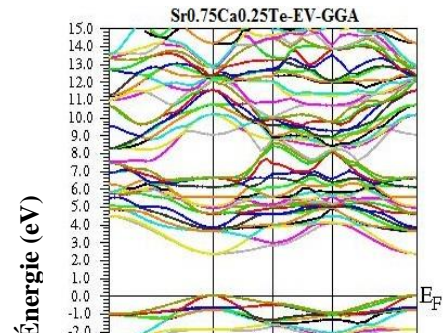
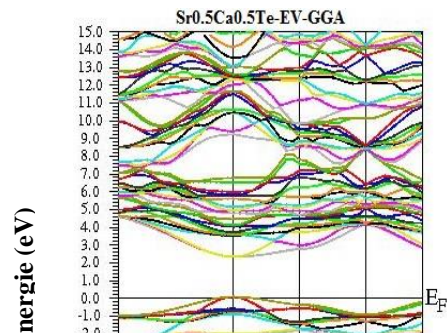
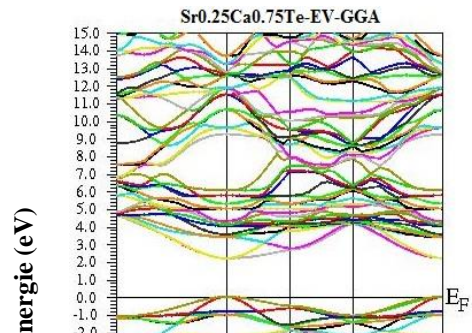
En ce qui concerne les alliages les concentrations 0.25, 0.5 et 0.). On constate que plus que l'atome de strontium est incorporé dans l'alliage plus le gap énergétique augmente. Aussi qu'on peut déduire que pour les alliages étudiés le gap diminue en allons de l'atome S à l'atome Te. Les figures III : (3-5) illustrent les structures de bandes ces alliages ternaires. On peut déduire que lorsque la composition x égale à 0.25, 0.5 et 0.75, le minimum de la bande de valence (MBV) et le maximum de la bande de conductivité (MBC) se rassemble au point Γ qui résulte un gap direct (Γ - Γ) pour tous les alliages étudiés.

Ainsi que le gap énergétique augmente avec l'augmentation de x (la concentration de l'atome Sr) cela est pour les trois alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te). On peut déduire clairement et comme il est mentionnée précédemment que les valeurs du gap énergétiques calculées par les approximations EV-GGA et mBJ-GGA sont élevées comparé à l'approximation GGA-08 qui sous-estime le gap énergétique ~ 50 %. Les valeurs du gap énergétique des deux alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ calculés à l'aide de la mBJ-GGA sont plus grandes que celles calculés à l'aide de l'approximation EV-GGA, ce comportement est inversé avec les valeurs du gap pour l'alliage $Sr_xCa_{1-x}S$. du coté théorique nos résultats sont en bon accord avec celles trouvées par A. Shaukat et al. [8] pour l'alliage $Sr_xCa_{1-x}S$.

A notre connaissance il n'existe pas de données théoriques et expérimentales disponibles des gaps énergétiques des alliages $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ pour les concentrations (x = 0.25, 0.5 et 0.75) a fin de les comparer. Ce qui fait de notre travail une référence pour les futures études de ces alliages.







La variation du gap énergétique en fonction de la composition x des alliages étudiés est montrée sur la figure III.6. Le gap varie d'une manière non linéaire, cette non-linéarité est observée dans les alliages semi-conducteurs [18] est originaire de la non-linéarité de la structure de bande en fonction des potentiel électroniques, l'origine physique de cette non-

linéarité sont les trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} , conclu par l'approche de Bernard et Zunger [19].

Le tableau III.2 présente les valeurs calculées des facteurs de désordre "bowing". La bande du gap énergétique E_{gABC} d'un alliage tel que $AB_{1-x}C_x$ n'est pas donné par la concentration x qui est la moyenne des gaps de $AC(E_{gAC})$ et $BC(E_{gBC})$ mais elle a une forme quadratique,

$$E_{gABC} = xE_{gAC} + (1-x)E_{gBC} - bx(1-x) \quad (III.1)$$

où b est le paramètre de bowing.

Le facteur du désordre total b "bowing" est calculé en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique.

Les résultats obtenus obéissent aux expressions analytiques suivantes, obtenues par ajustement avec une fonction polynomiale de degré 2:

$$Sr_xCa_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA08}(x) = 2.176 + 0.068x + 0.061x^2 \\ E_g^{EVGGA}(x) = 3.414 + 0.135x + 0.152x^2 \\ E_g^{mBJGGA}(x) = 3.324 - 0.011x + 0.275x^2 \end{cases} \quad (III.2)$$

$$Sr_xCa_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA08}(x) = 1.902 + 0.124x + 0.022x^2 \\ E_g^{EVGGA}(x) = 2.777 - 0.392x + 0.740x^2 \\ E_g^{mBJGGA}(x) = 2.875 - 0.248x + 1.041x^2 \end{cases} \quad (III.3)$$

$$Sr_xCa_{1-x}Te \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA08}(x) = 1.297 + 0.456x - 0.177x^2 \\ E_g^{EVGGA}(x) = 2.175 - 0.765x + 1.628x^2 \\ E_g^{mBJGGA}(x) = 2.024 + 0.888x - 0.558x^2 \end{cases} \quad (III.4)$$

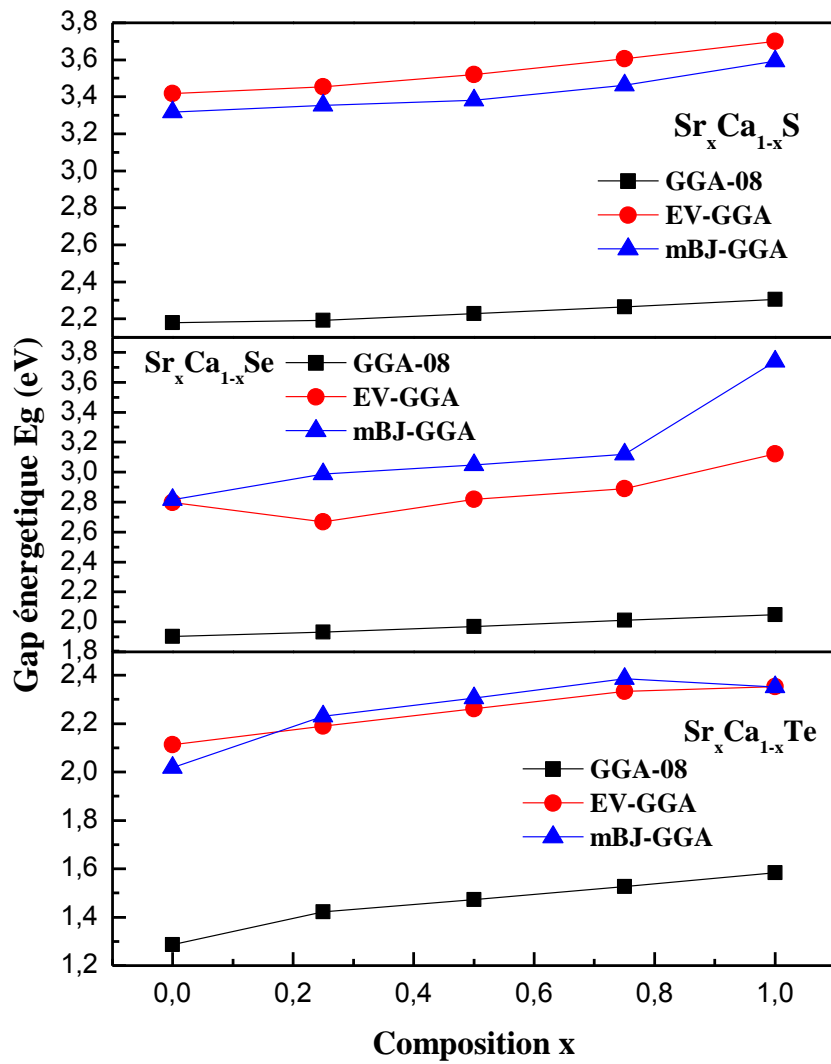
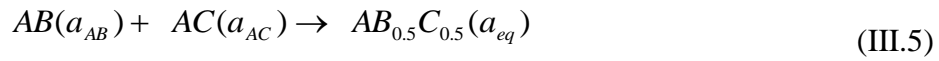
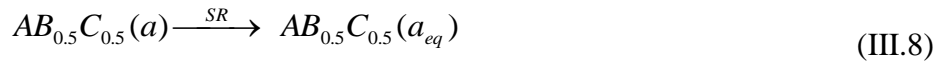
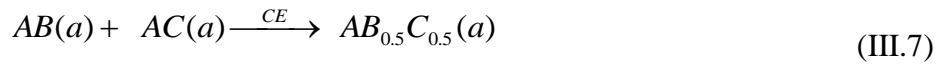
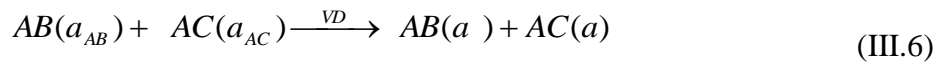


Figure III.6 : Variation des gaps énergétiques des alliages $Sr_xCa_{1-x}S$, $Sr_xCa_{1-x}Se$ et $Sr_xCa_{1-x}Te$ respectivement en fonction de la concentration x en utilisant les approximations : GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA

Il est visiblement clair que le gap énergétique montre un paramètre de bowing positif pour les trois alliages et pour les approximations GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA à l'exception de celui du $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$ calculé à l'aide de la GGA-08 et la mBJ-GGA. Principalement, nous constatons que le paramètre de bowing est dû aux différences des paramètres de réseau et des facteurs d'ionicités des composés binaires parents [20, 21]. Afin de mieux comprendre l'origine physique du paramètre de désordre, nous adoptons la procédure de Bernard et Zunger [19], où le paramètre (b) est décomposé en trois contributions distincts. En considérant le fait que la dépendance du paramètre du désordre à la composition est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à $x = 0.5$. Le coefficient global du paramètre du désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction :



où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. Nous décomposons la réaction (III.5)



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre, sa contribution correspondante (b_{VD}) représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, dans ce cas il provient du changement des paramètres de leurs réseaux individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de Végard). La seconde contribution, est celle du transfert de charge (b_{CE}), la contribution (b_{CE}) reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a . La dernière étape mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé par (b_{SR}). Par conséquent, le paramètre du désordre total " bowing " est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{III.9})$$

où

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (\text{III.10})$$

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (\text{III.11})$$

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (\text{III.12})$$

où ε est le gap énergétique calculé pour les structures atomiques et les paramètres cristallins indiqués. Tous les termes des équations (III.10)-(III.12) sont déterminés par un calcul de structure de bandes. Cependant, les différentes contributions du gap direct du bowing sont obtenues en utilisant GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA, dans le tableau III.2 on trouve aussi des valeurs du paramètre de désordre obtenues par ajustement de la variation des gaps en fonction de la concentration x , par une fonction quadratique. Ces paramètres quadratiques sont très proches de ceux calculés par l'approche de Zunger pour les trois approximations GGA-08, EV-GGA et mBJ-GGA. On constate que pour les alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$ le facteur de désordre b est dû principalement par la contribution de la déformation de volume b_{VD} qui peut être liée à la différence entre les paramètres du réseau des composés qui forme l'alliage. Pour l'alliage $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ la contribution principale du paramètre de bowing b est celle de la transformation de charge b_{CE} , ceci est dû à la différence d'électronégativité des atomes Sr (0.95), Ca (1.00), S (2.5). L'alliage $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ est celui qui possède le paramètre de désordre le plus grand parmi les trois composés. Finalement, nous valeurs calculés par mBJ-GGA du paramètre du bowing sont plus grandes que celles calculés par GGA-08 et EV-GGA.

Tableau III.2 : Décomposition du paramètre de bowing (b) en trois contributions : (b_{VD}), (b_{CE}) et (b_{SR}) comparés avec celles obtenues par la fonction quadratique.

		Nos calculs					
		L'approche de Zunger			Fonction quadratique		
		GGA-08	EV-GGA	mBJ-GGA	GGA-08	EV-GGA	mBJ-GGA
Sr_xCa_{1-x}S	b_{VD}	0.042	1.484	0.082			
	b_{CE}	0.072	0.074	0.264			
	b_{SR}	-0.061	-1.408	-0.052			
	b	0.054	0.150	0.294	0.061	0.152	0.275
Sr_xCa_{1-x}Se	b_{VD}	2.360	0.540	1.424			
	b_{CE}	-2.286	0.064	-1.796			
	b_{SR}	-0.048	-0.036	1.292			
	b	0.026	0.568	0.920	0.022	0.740	1.041
Sr_xCa_{1-x}Te	b_{VD}	-0.118	1.638	0.076			
	b_{CE}	0.022	-0.128	-0.828			
	b_{SR}	-0.056	-0.084	0.268			
	b	-0.153	1.429	-0.484	-0.177	1.628	-0.558

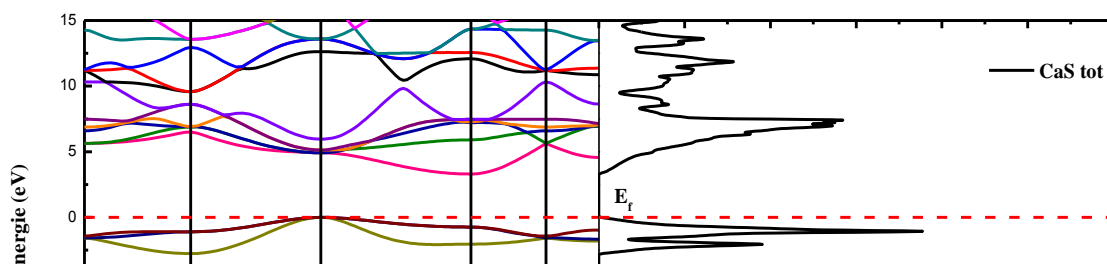
III.3 Densité d'états électroniques

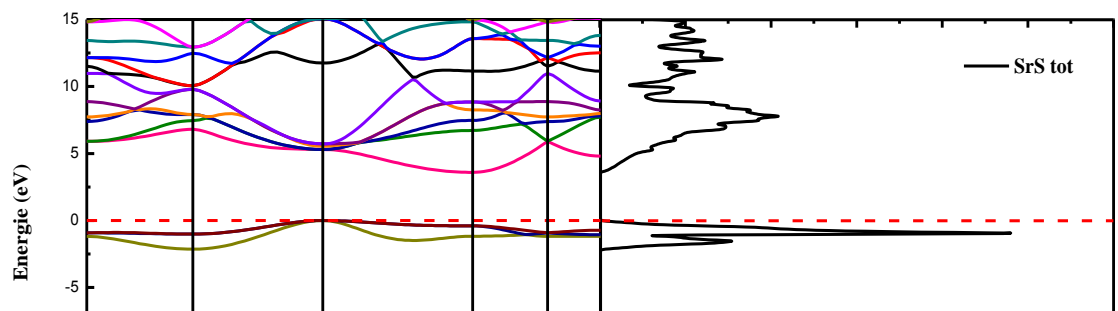
La distribution des états électroniques du système est en fonction de l'énergie, alors on peut définir la densité d'états d'un solide comme un nombre d'états par unité d'énergie. Les termes de fonctions continues $E_n(k)$ qui représente la périodicité du réseau réciproque décrit les niveaux d'énergie d'un électron. La structure de bande d'un électron d'un solide étudié est définie par ces fonctions $E_n(k)$, où le nombre entier n est un indice discret appelé indice de bande et k est une variable continue de l'espace réciproque des k limitée à la première zone de Brillouin la densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande, elle est définie par :

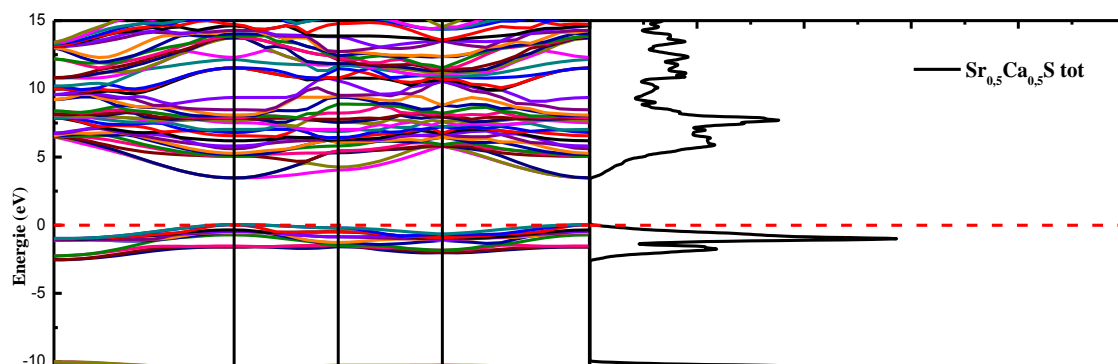
$$n(k) = \sum_n \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III.13})$$

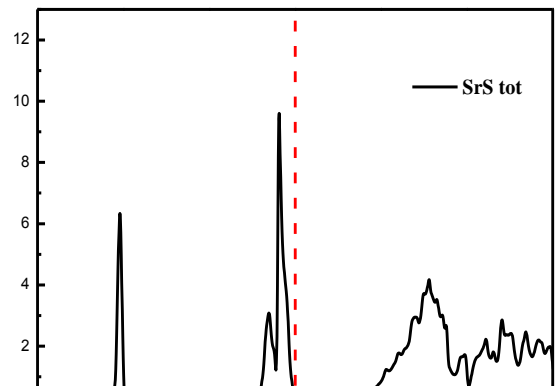
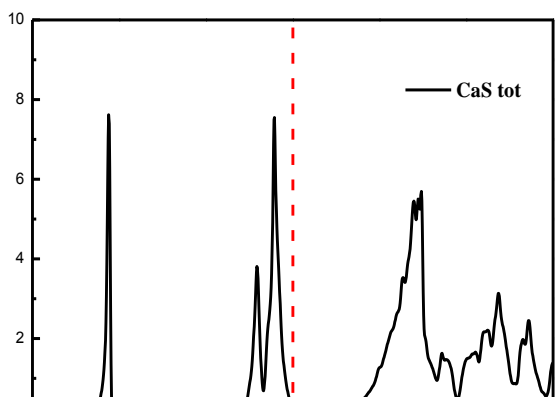
Les densités d'états totales et partielles des composées binaires CaX et SrX et leurs alliages $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{X}$ (X : S, Se et Te) sont calculées en utilisant les paramètres d'équilibre optimisés par l'approximation WC-GGA, et sont illustrées sur les figures III : (7-15). La concentration (x = 0.5) est choisie parce que le comportement est similaire pour les deux autres concentrations (x = 0.25 et 0.75). Les figures III : (7- 9) représente les structures de bandes électroniques complétées avec la densité d'états totale correspondantes obtenues à l'aide de l'approximation mBJ-GGA pour les composées CaX et SrX et leurs alliages $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{X}$ (X : S, Se et Te) respectivement.

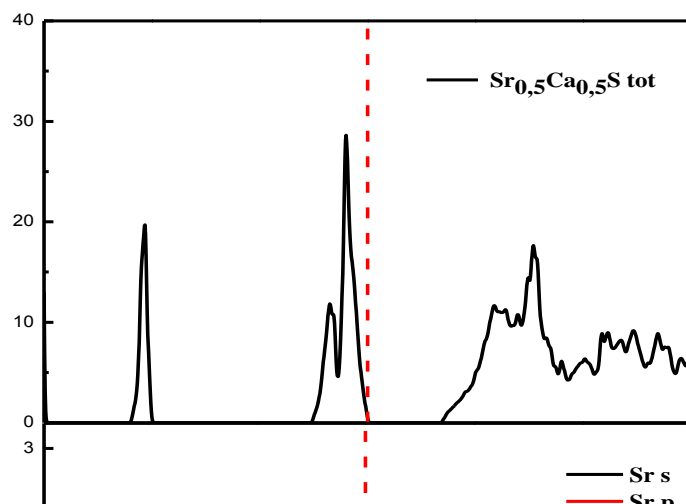
Les figures III : (10, 12, 14) illustrent les résultats obtenues des densités d'états des composées binaires CaX et SrX. On distingue deux régions dans la bande de valence (BV). La première où $E < -10$ eV est dominée par les états s des anions S, Se et Te avec une faible contribution de l'état p de l'atome Sr et qui est la région la plus basse de la bande de valence. La deuxième région la plus proche du niveau de Fermi (E_f) est formée principalement des états p toujours des anions S, Se et Te avec une faible contribution des états d des cations Ca et Sr. Tandis que la bande de conduction (BC) est dominée principalement par les états d des cations Ca et Sr avec une faible contribution de l'état p des anions S, Se et Te avec un gap énergétique 3.35, 3.17, 2.04, 3.64, 3.79 et 2.38 eV pour CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe et SrTe respectivement et de 3.50, 3.30 et 2.2 eV pour $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{X}$ (X : S, Se et Te) respectivement. Les figures III : (11, 13, 15) montrent les résultats obtenues des densités d'états des alliages $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{X}$ (X : S, Se et Te). On constate un comportement similaire où on à deux régions dans la bande de valence celle la plus basse est dominée principalement par les états s et celle proche du niveau de fermi (0 eV) est dominée par les états p toujours des anions S, Se et Te. Avec une faible contribution des états p de l'atome Sr dans la région la plus basse de BV et des états d de l'atome Ca dans la région proche du niveau de fermi. D'autre part, et pour des énergies supérieures au gap énergétiques de chaque composé la bande de conduction est dominée toujours par les états d de l'atome Ca et l'atome Sr

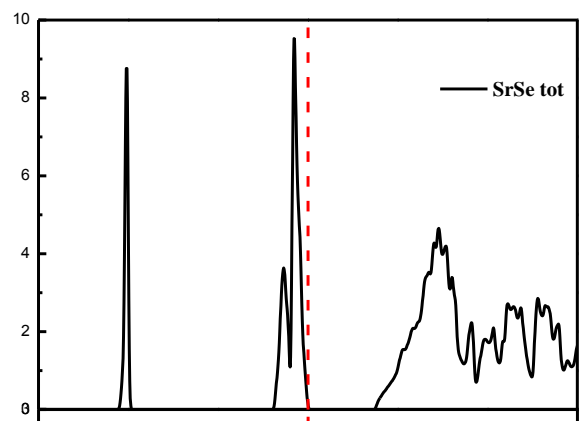
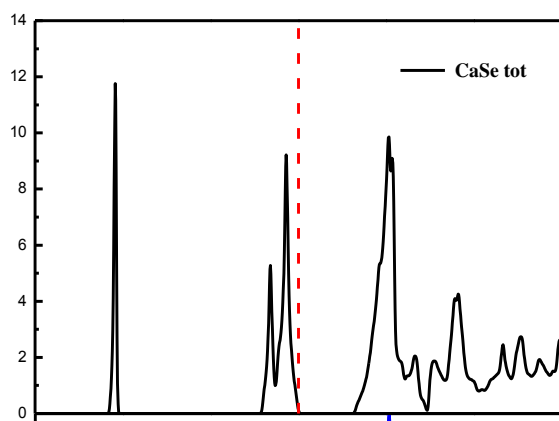


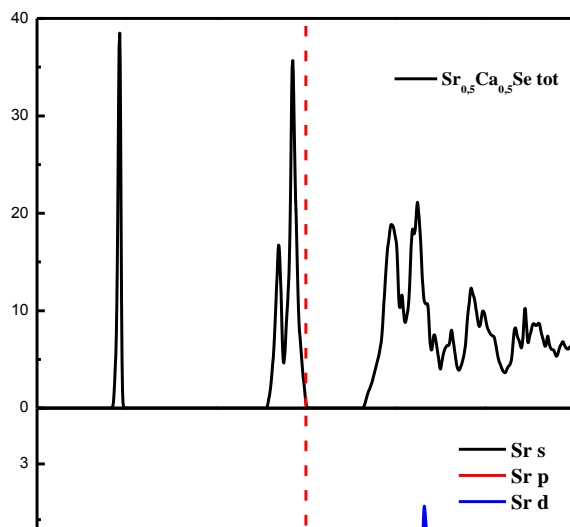


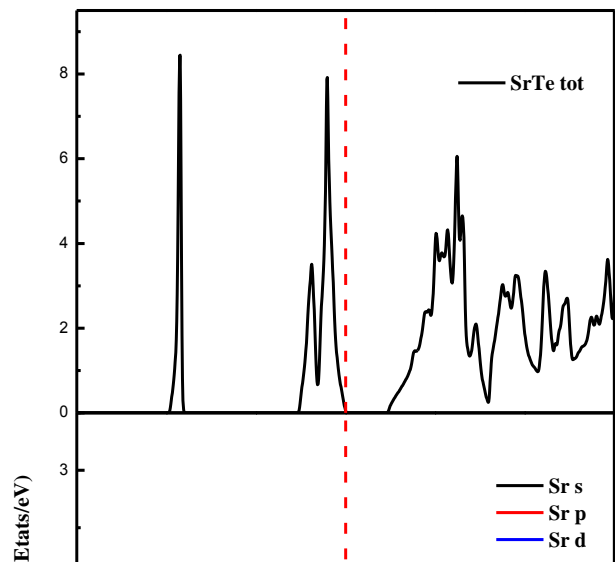
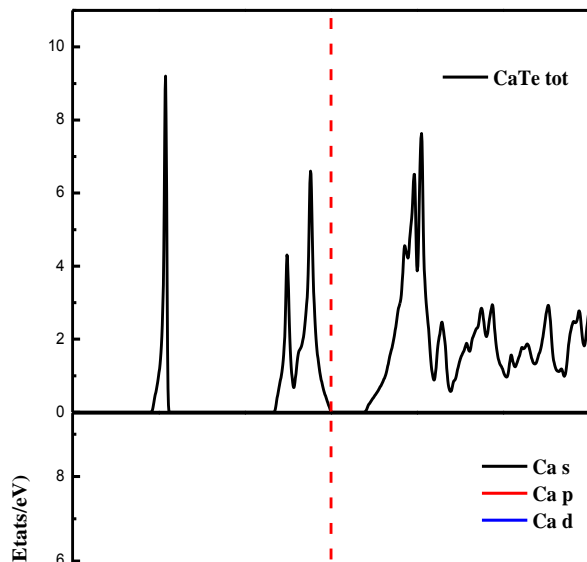


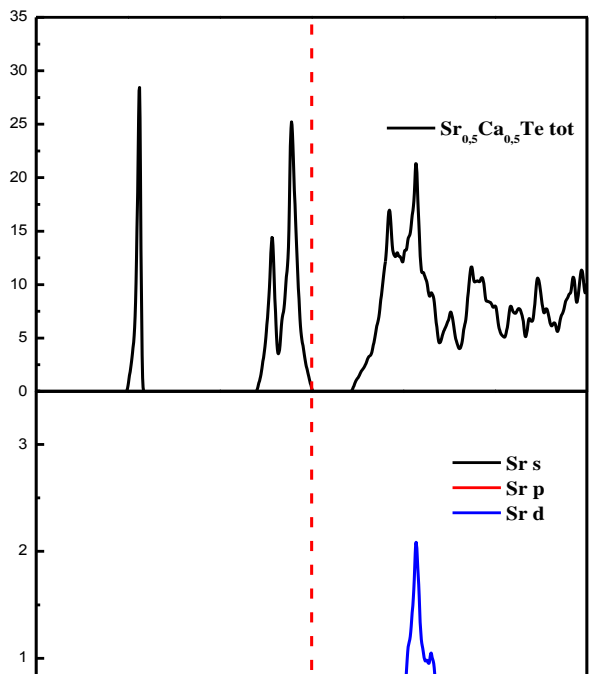












III.4 Propriétés optiques

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ dépend de la structure de bande d'un cristal, et ses études avec le spectre optique est un outil très important pour la détermination du comportement globale des bandes d'un matériau. Cette fonction se compose de deux parties, réel et imaginaire [22]. La relation qui relie ces deux parties réel et imaginaire s'appelle relation de Kramers-Kronig, alors la constante diélectrique est donnée par la relation suivante [23, 24]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{III.14}$$

où $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la constant diélectrique du composé, et elle est calculé par l'équation suivante [22] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{BZ} |P_{m'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{m'}(k)} \quad (\text{III.15})$$

$\varepsilon_2(\omega)$ dépend de la densité d'états S_k , $\omega_{m'}$ et de l'élément de la matrice de vitesse $P_{m'}$. On peut calculés la partie réel $\varepsilon_1(\omega)$ à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.16})$$

Les valeurs de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ seront comme un élément de base pour les calculs de l'indice complexe de réfraction $n(\omega)$, celui-ci est donné par la relation :

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

où $n(\omega)$ est la partie réel de l'indice de réfraction est $k(\omega)$ représente sa partie imaginaire ou le coefficient d'extinction. Les relations III.18 et III.19 donnent l'expression de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ respectivement [25,27]

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.18})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

Pour la plus part des phénomènes optiques et dans l'absence du champ magnétique, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligeable, car la longueur d'onde de la lumière est plus grande comparer aux dimensions du système [27], alors on obtient :

$$\begin{cases} n = \sqrt{\varepsilon_1} \\ k = \frac{\varepsilon_2}{2n} \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

L'équation (III.20) montre que l'indice de réfraction est déterminé par la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, alors que le coefficient de l'absorption est déterminé par la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Cette généralisation n'est valide qu'à basse température.

En utilisant les paramètres optiques précédents $n(\omega)$ et $k(\omega)$, on peut calculer le paramètre de réflectivité $R(\omega)$ par la relation :

$$R(\omega) = \frac{|\tilde{n} - 1|}{|\tilde{n} + 1|} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.21})$$

III.4.1 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2K

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la Figure III.14.

- La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire

$$\langle \varphi_{fk} | e_h \cdot p | \varphi_{ik} \rangle.$$

- Le calcul des composantes de ϵ_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 30 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ϵ_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ϵ_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui prend compte de l'élargissement expérimental.

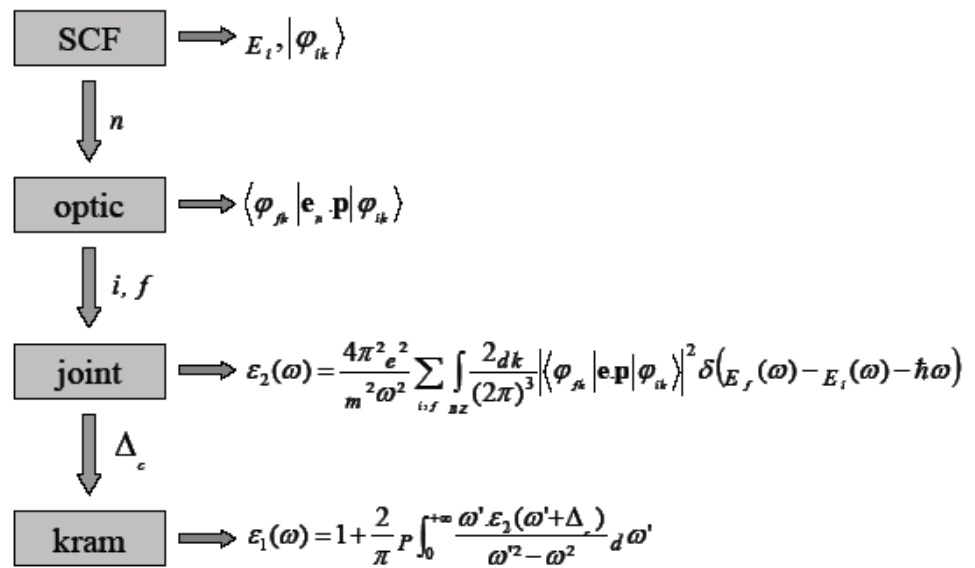


Figure III.16 : Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

III.4.2 Résultats et discussions

II.4.2.1. Partie réelle de la fonction diélectrique

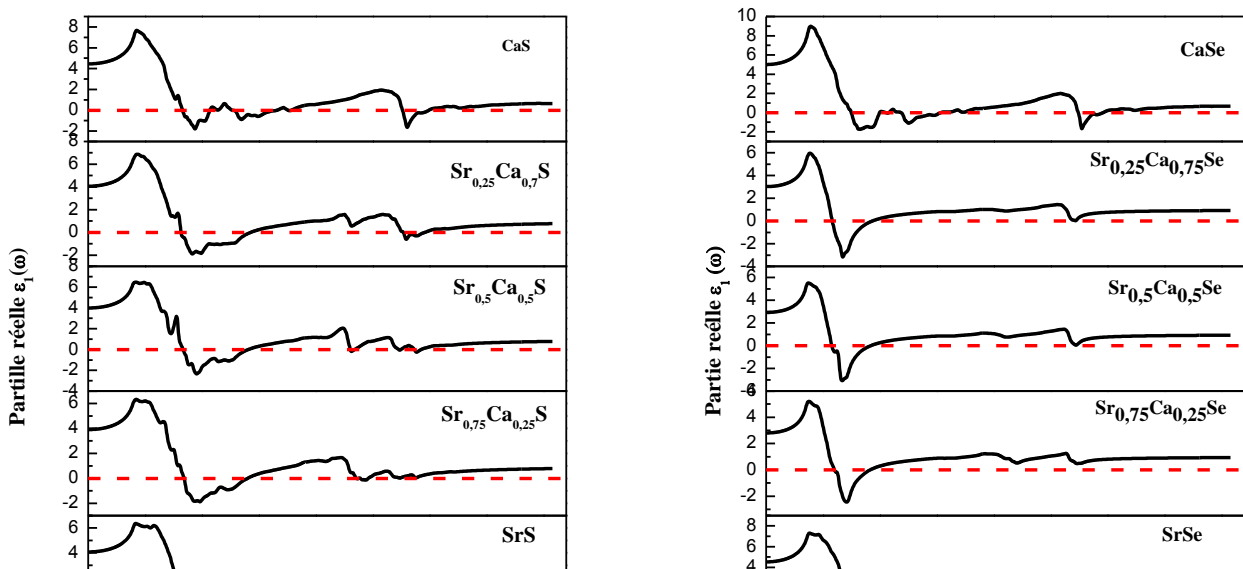
La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ des alliages considérés sont illustrées dans la figure III.17 dans la gamme de l'énergie 0-40 eV en utilisant l'approximation mBJ-GGA. D'une manière générale, on voit que tous les spectres relatifs aux alliages ont presque la même allure, avec de petites différences dans les détails. La figure III.17. montre que pour tous les alliages étudiés il existe un pic principale d'une intensité élevée autour de 4.26, 4.31,

4.46, 4.20 et 4.17 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$, 3.90, 3.85, 3.68, 3.74 et 3.79 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$, et de 3.25, 3.25, 3.17, 3.17 et 3.22 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$. Ainsi que le passage de la partie réelle par le niveau zéro se produit à 8.28, 8.15, 8.34, 8.42 et 8.42 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$, 7.47, 5.78, 5.75, 6.00 et 7.66 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et 5.83, 4.88, 4.88, 5.07 et 6.21 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$, puis la courbe de $\epsilon_1(\omega)$ sera oscillante autour de zéro à la fin elle tend vers une valeur positive suivi par une lente progression vers zéro.

Une des grandeurs la plus importante dans cette partie réelle de la fonction diélectrique est sa valeur statique $\epsilon_1(0)$, qui représente la réponse diélectrique à un champ électrique statique. $\epsilon_1(0)$ symbolise la valeur de $\epsilon_1(\omega)$ à très basses énergies, elle est donnée par le model de Penn [28], dont l'expression de $\epsilon_1(0)$ est donnée par :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.24})$$

Les valeurs obtenues pour cette quantité sont mentionnées dans la figure III.18 et sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nous remarquons que nos valeurs s'approchent des valeurs expérimentales. Ainsi, Il est bien clair que $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnel au gap énergétique E_g [29, 30]. Un grand gap produit une petite valeur de $\epsilon_1(0)$.



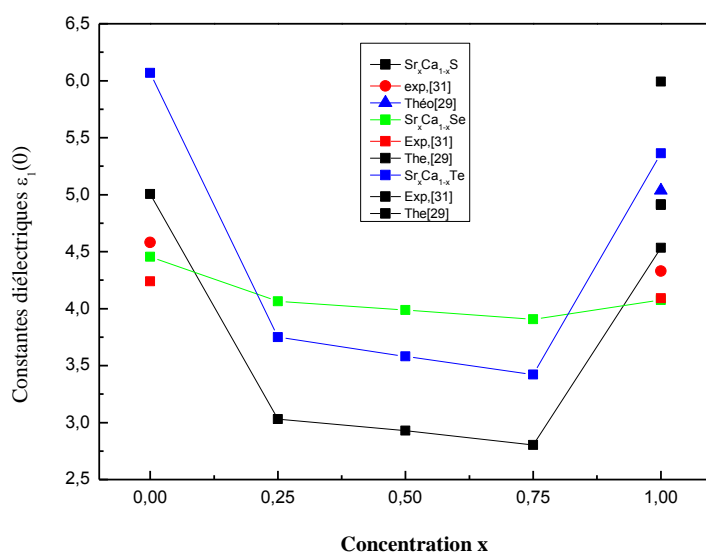


Figure III.18 : Variation de la constantes d'électriques $\epsilon_1(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ (X : S, Se et Te) comparés à d'autres valeurs expérimentales [31] et théoriques [29].

III.4.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La figure III.19 montre la variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des alliages étudié pour différentes compositions x. L'analyse de cette courbe montre que tout les spectres d'absorption commence par un point critique qui correspond aux énergies 3.25, 3.49, 3.41, 3.51 et 3.79 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$, 2.95, 3.19, 3.22, 3.17 et 3.30 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et 2.57, 2.32, 2.13, 2.32 et 2.73 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$. Ces énergies correspondent aux gaps énergétiques. Les différents pics observés sur ces spectres correspondent à des transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction. Aussi que, tous les spectres optique de $\epsilon_2(\omega)$ des alliages étudiées possèdes un maximum d'absorption qui correspond aux énergies 6.79, 6.95, 6.97, 6.45 et 7.82 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$, 6.21, 5.56, 5.40, 5.43 et 6.73 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et 5.32, 4.53, 4.47, 4.53 et 5.70 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$. On observe aussi, deux autres pics le premier est autour de 22 eV et le dixième est autour de 26 eV pour les alliages étudiés, le premier évolue avec l'augmentation de l'incorporation de l'atome Sr, ce qui provoque la diminution du deuxième pic.

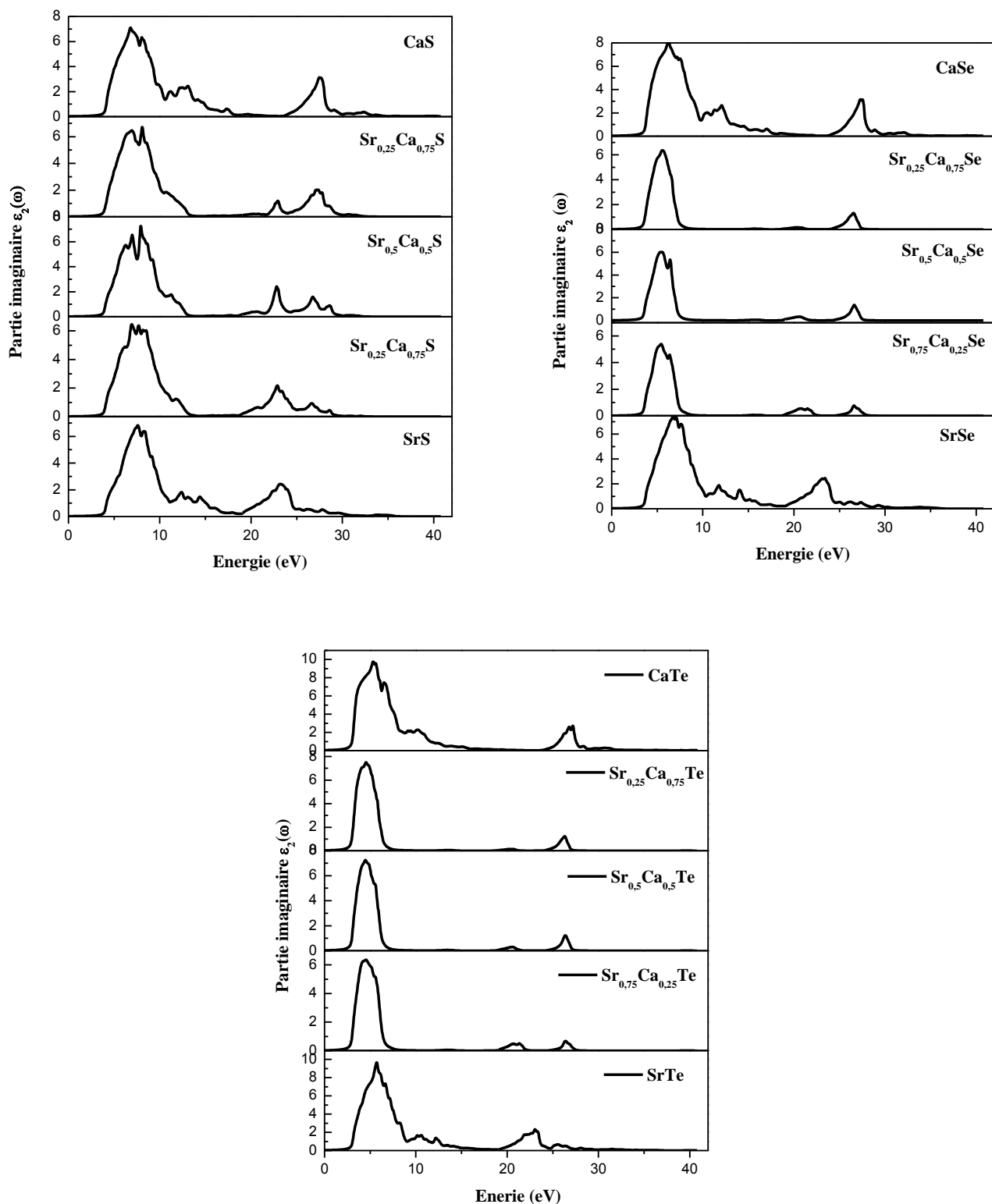


Figure III.19 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

La figure III.20 représente la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie. On constate que tous les spectres ont un pic de valeur maximale aux énergies 4.23, 4.42, 5.40, 5.56 et 5.97 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$, 7.71, 6.65, 6.54, 6.76 et 7.87 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et 3.30, 3.33, 3.22, 3.30 et 3.28 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$. Notons que l'indice de réfraction n 'a une valeur appréciable que dans la gamme d'énergie 0-10 eV, au-delà de cette dernière énergie sa valeur chute brusquement. Les spectres de l'indice de réfraction ont une résonance dans le domaine de l'ultra violet, ce qui correspond aux transitions interbandes [32].

À une fréquence nulle l'indice de réfraction a une valeur statique. La variation de cette valeur statique $n(0)$ en fonction de la composition x pour les alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ (X: S, Se et Te) comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques est représentée sur la figure III.21. Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires. Nos valeurs obtenues pour les composés binaires sont en bon accord avec celles trouvées expérimentalement par T. S. Mass et al [33] et par R. R. Reddy et al [34]. On constate que l'indice de réfraction $n(0)$ augmente avec la croissance du numéro atomique de l'atome chalcogène ($S \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$). Qualitativement, la dépendance avec la composition de la fonction diélectrique des alliages a la même tendance que celle de l'indice de réfraction.

III.4.2.3 Coefficient d'extinction.

La figure III.22 montre la variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie. À première vue nous remarquons que la courbe du coefficient d'extinction suit la même tendance que celle de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, ou nous constatons l'existence d'un pic principale d'une intensité maximale pour tous les alliages étudiés correspondant aux énergies 8.42, 8.61, 8.72, 8.16 et 8.50 eV respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ et 7.71, 6.65, 6.54, 6.79 et 7.78 respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Se}$ et 6.87, 5.83, 5.70, 5.89 et 6.79 respectivement pour $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}$. On note que ces valeurs maximales de $k(\omega)$ correspondent à celle où la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est nulle avec des légères différences.

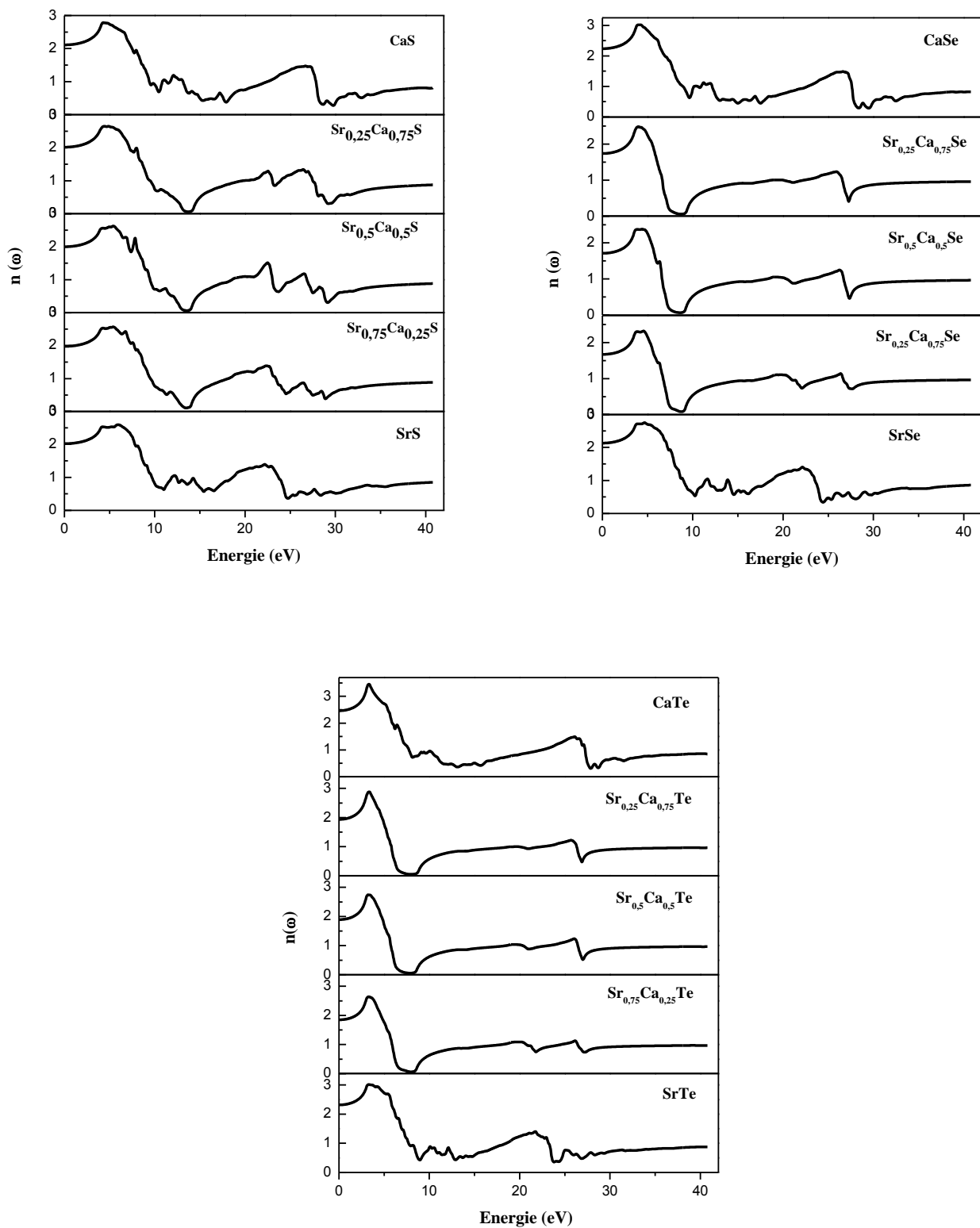


Figure III.20 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

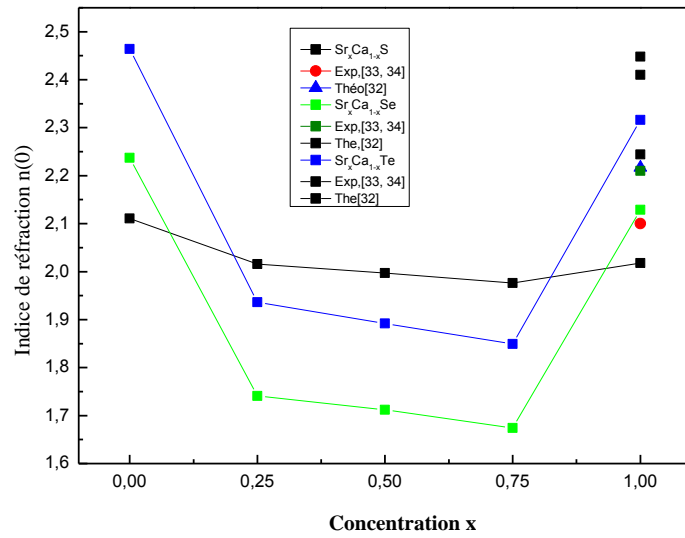
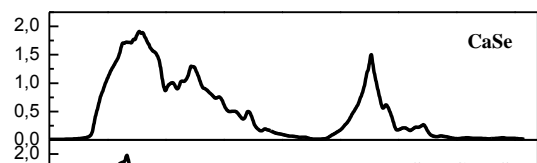
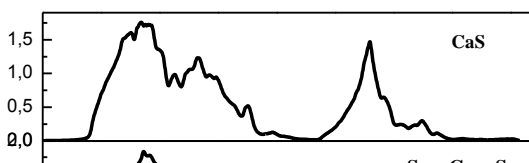


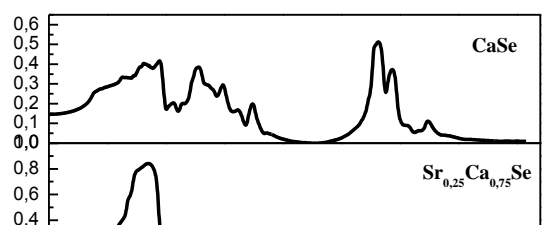
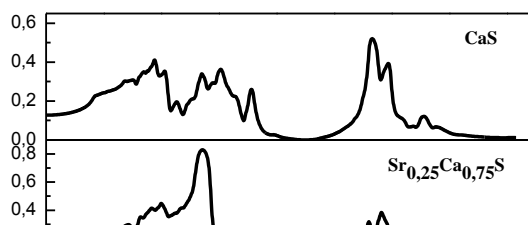
Figure III.21 : Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ ($X : S, Se$ et Te) comparés à d'autres valeurs expérimentales [33, 34] et théoriques [32].

III.4.2.4 Indice de réflexion

Un autre paramètre très important, le coefficient de réflexion R , qui caractérise la partie d'énergie réfléchiée à l'interface du matériau. Le spectre de réflectivité $R(\omega)$ est montré sur la figure III.23 pour les alliages étudiés. On constate que les spectres de réflectivités pour les alliages ternaires $Sr_xCa_{1-x}X$ $0 \leq x \leq 1$ sont similaires et présentent des caractéristiques significatives dans trois régions, la région des énergies faibles, la région des énergies moyennes (région de chute) et la région des énergies élevées.

Nous voyons que le spectre de réflectivité pour $Sr_xCa_{1-x}X$ $0 \leq x \leq 1$ à partir de $R(0)$ augmente et des pics apparaissent dans la région des énergies faibles, ensuite les spectres décroissent doucement et deviennent constants dans la région de chute. En outre, de nouveaux pics apparaissent dans le spectre de réflectivité dans la région de haute énergie.





Références

- [1] R. Pandey, Mater. Sci. **5** (1986) 3357.
- [2] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Stat. Sol. **89** (1978) 663.
- [3] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. **66** (1992) 515.
- [4] M. S. Jin, N. O. Kim, H. G. Kim, C. S. Yoon, C. I Lee, M. Y. Kim, W. T. Kim, J. Korean Phys. Soc. **39** 692 (2001)
- [5] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth **86** (1988) 72.
- [6] I. B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan, M. Yousuf, Int. J. Mod. Phys. B **12** (1998) 1709.
- [7] K. Syassan, N. E. Chistiansen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, Phys. Rev. B **35** (1987) 4052.
- [8] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, M. Tanweer. Physica B **404** (2009) 3964-3972.
- [9] A. Fleszar, Phys. Rev. B **64** (2001) 245204.
- [10] Y. S. Stepanyuk, A. Szasz, O.V. Farberovich, A.A. Grigorenko, A.V. Kozlov, V.V. Mikhailin. Phys. Stats. Sol. B **155** (1989) 215.
- [11] S. M. Alay-e-Abbas, and A. Sajid, Chin J. Phys **51** (2013) 790-801.
- [12] Z. Charifi, H. Baaziz, F. E. Haj Hassan, and N. Bouarissa, J. Phys. Condens. Matter **17** (2005) 4083
- [13] R. Khenata, H. Baltache, M. Réat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, and B. Abbar. Pyisica B **339** (2006) 208-215.
- [14] W. Y. Ching, F. Gan, M. Z. Huang, Phys. Rev. B **52** (1995) 1596.
- [15] R. Ali, S. Mohammad, Hamid Ullah, S.A. Khan, H. Uddin, M. Khan, N.U. Khan. Physica B **410** (2013) 93-98.
- [16] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Réat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs. Pyisica B **371** (2006) 12-19
- [17] Y. S. Stepanyuk, A. Szasz, O.V. Farberovich, A.A. Grigorenko, A.V. Kozlov, V.V. Mikhailin. Phys. Stats. Sol. B **155** (1989) 215.
- [18] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E. B. Hannech, F. El Haj Hassan. J. Alloys Comp. **485** (2009) 642-647.
- [19] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. Lett **34** (1986) 5992.
- [20] Z. Charifi, H. Baaziz and N. Bouarissa N. Int. J. Mod. Phys. B **18** (2004) 137.
- [21] J. Van Vechten, and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. Lett. **31** (1970)3351.

- [22] B. Amin, M. Iftikhar Ahmad, S. Maqbool, Goumri-Said, R. Ahmad, J. Appl. Phys. **109** (2011) 023109
- [23] J. S. Tell, Phys. Rev. **104** (1956) 1760.
- [24] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12** (1926) 547.
- [25] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B **54** (1996) 1673.
- [26] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).
- [27] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [28] D. R. Penn, Phys. Rev **128** 2093 (1962).
- [29] S. labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi and F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 445213
- [30] Jazia Zeroual, Salima Labidi, Malika Labidi, Rachid Bensalem, Phys. Status Solidi C **13** (2016) 623-628
- [31] M. E. Lines Phys. Rev. B **41** (1990) 3372.
- [32] Salima LABIDI, Thèse de doctorat. Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs SrS, SrSe et SrTe et leurs alliages par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Université Badji Mokhtar Annaba (2009).
- [33] T. S. Moss, G. J. Burrell and B. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics (London: Butterworths) (1973).
- [34] R. R. Reddy, M. R. Kumar and T. V. R Rao, Infrared Phys. **34** (1993) 103.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, thermiques et thermodynamiques des alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X} : \text{S}, \text{Se}$ et Te) ($0 \leq x \leq 1$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation LDA, l'approximation GGA-08 et l'approximation WC-GGA proposé par Wu et Cohen (WC) pour l'étude des propriétés structurales. Pour l'étude des propriétés électroniques en plus de l'approximation GGA-08, l'approximation d'Engel et Vasco (EV-GGA) et l'approximation mBJ-GGA (Modifier par Becke-Johnson (mBJ)) ont été appliqués. Les résultats des propriétés structurales à partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, montrent que le paramètre du réseau (a) des alliages ternaires croît avec la concentration de strontium (Sr) avec une déviation par-rapport à celui de la loi de Végard. Par contre le module de compressibilité (B) décroît avec la concentration avec une déviation par-rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD). Nous constatons que les valeurs obtenue par l'approximation GGA-08 et WC-GGA sont les plus proches de celles de l'expérimentale.

Les propriétés mécaniques calculés telles que les paramètres élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} , le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G) montrent que les composés binaires sont de nature fragile à cause du rapport $\frac{B}{G}$ qui est moins de 1.75.

Basés sur une approche ab-initio utilisant l'énergie de Gibbs, l'étude de la stabilité thermique de nos composés binaires CaX et SrX ($\text{X} : \text{S}, \text{Se}$ et Te) a constaté que à une pression donnée et pour différentes températures (0-350 K):

- Le paramètre de réseau augmente à partir de 100 K, par contre le module de compressibilité décroît.
- Le coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ augmente avec la croissance de température, et diminue avec l'augmentation de pression.
- La capacité calorifique $C_v(T)$ croît rapidement avec la température, à basse température $C_v(T)$ est proportionnelle à (T^3) ce qui met en évidence l'utilisation de

l'approximation du modèle de Debye. Cependant, à haute température $C_v(T)$ tend vers la limite de Dulong-Petit, la variation de la capacité calorifique devient presque indépendante de la température

- la température de Debye est presque constante pour les températures de 0 K à 100 K, au-delà de 100 K elle subit une diminution presque linéaire avec l'augmentation de la température.

L'étude des propriétés thermodynamiques nous a permis d'obtenir le diagramme de phase après avoir évalué l'enthalpie de mélange ΔH_m en fonction de la concentration pour différentes températures. Le calcul indique une température critique de stabilité est égale à 754.417, 592.42 et 1159.036 K pour $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) respectivement. Les diagrammes de phases obtenues dans notre travail des alliages ternaires plus stables et susceptibles de se former pour des hautes températures, ces résultats indiquent aussi que les alliages sont instables sur une gamme de composition intermédiaire très étendue pour des températures de croissance normales.

L'étude de la structure électronique a révélé que nos alliages étudiés possèdent :

- un gap énergétique indirect au point de haute symétrie Γ -X, pour les composés binaires CaX et SrX (X : S, Se et Te)
- un gap énergétique direct au point de haute symétrie Γ - Γ , pour les alliages $Sr_xCa_{1-x}X$ (X : S, Se et Te) pour ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)
- Les gaps énergétiques du $Sr_xCa_{1-x}X$ (X= S, Se et Te) sont de l'ordre de 2.018 ~ 3.593 eV .ce qui favorise ses matériaux dans le domaine de la fabrication des dispositifs optiques.

Le comportement non linéaire qui est traduit par le facteur de désordre « bowing », où la principale contribution du bowing est élevé par-rapport à la contribution b_{CE} cela est dû à une large différence de l'électronégativité de l'atome Sr (0.95) et de l'atome Ca (1.00), un important effet du volume de déformation b_{VD} , peut être clairement attribué à la grande différence relative des valeurs des paramètres du composés binaires correspond. Ainsi que La contribution de la relaxation structurale b_{SR} est faible. Nous constatons que les valeurs calculées sont en très bon accord avec les calculs similaires pour les composés du groupe IIA-VIA. Cependant, on remarque que nos valeurs calculées par l'approximation GGA-08 sont sous-estimés, par contre celles calculées par les approximations EV-GGA et mBJ-GGA qui sont en bon accord avec l'expérimentale.

Les états caractéristique de la bande de valence et de conduction des composés binaires CaX et SrX et leurs alliages $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{X}$ (X : S, Se et Te) ont été étudiées en concluant la densité d'état totale et partielle.

Concernant les propriétés optiques, nous avons déterminé les grandeurs optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction. Les résultats acquis sont prédictifs et servent de bonnes références pour futurs travaux expérimentaux.

Résumé

Le but principal de ce travail est de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, optique et thermodynamiques des alliages $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te) ($0 \leq x \leq 1$) dans la phase cubique en utilisant la méthode (ab initio) des ondes planes augmentées linéarisées (PL-APW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation des propriétés structurales est calculé par l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA-08 et la nouvelle forme GGA-WC améliorée à partir du Pedrew-Burke-Ernzerof (PBE), tandis que pour les propriétés électroniques, L'alternative forme changée du GGA proposée par Engel et Vasko (EV-GGA) et le potentiel d'échange et de corrélation modifié par Becke-Johnson (mBJ-GGA) ont été aussi appliqués. Les propriétés d'état fondamentale telles que les paramètres de réseau (a), le module de compressibilité B et les paramètres élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), ont été directement calculés et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponible. Les études sur les effets de la composition sur les paramètres de réseau, le module de compressibilités et le gap énergétique des alliages ternaires montrent la dépendance presque non linéaire en fonction de la composition (x). En outre, les propriétés thermiques, y compris les coefficients de dilatations et la capacité calorifique, ont été estimées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. D'autre part, la stabilité thermodynamique de ces alliages est étudiée en calculant l'enthalpie du mélange ΔH_m et le diagramme d'équilibre, nous avons pu déterminer la température critique qui établie la stabilité de chaque alliage. L'étude des propriétés optiques et diélectriques ont à montrer que les indices de réfraction ainsi que les constantes diélectriques sont non linéaires en fonction de la composition x .

Mots-clés: FP-PLAPW; $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te), alliages, DFT, Matériaux optoélectroniques.

Abstract

The principal purpose of this work is to further the understanding of the structural, electronic, optical and thermodynamic properties of the $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se et Te}$) alloys ($0 \leq x \leq 1$) in cubic phase, using the full potential augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory. The exchange-correlation potential for structural properties was calculated by the standard local density approximation (LDA), GGA-08 and the new form of GGA (WC) which is an improved form of the most popular Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), while for electronic properties, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (GGA-EV) and modified by Becke-Johnson exchange correlation potential (mBJ) are also applied. Ground state properties such as the lattice parameters a , bulk modulus B and the elastic parameters (C_{11} , C_{12} and C_{44}), have been directly calculated and compared to previous experimental and theoretical results when available. It is shown that investigation on the effect of composition on lattice constant, bulk modulus, and band gap for ternary alloys shows almost nonlinear dependence on the composition. Thermal properties, including the expansion coefficients and the heat capacity, have been estimated using a quasi-harmonic Debye model. On the other hand, the thermodynamic stability of these alloys was investigated by calculating the excess enthalpy of mixing ΔH_m as well as the phase diagram. In addition, the optical study, show that, the calculated refractive indices and optical dielectric constants are nonlinearly with composition x .

Keywords: FP-LAPW; $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se et Te}$), alloys, DFT, Opto-electronics materials.

الملخص

الهدف الأساسي من هذا البحث هو تعزيز فهم الخواص البنيوية، الالكترونية، البصرية و الترموديناميكية للمركبات الثلاثية $Sr_xCa_{1-x}X$ حيث $(X = S, Se, Te)$ و $0 \leq x \leq 1$ في صيغها المستقرة، بتطبيق طريقة الأمواج المستوية و المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT).

لتعيين كمون التبادل والارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA-08) ، تقريب (LDA) والصيغة الجديدة WC-GGA المحسنة انطلاقا من Pedrew-Burke-Ernserof (PBE) الشهيرة. بالنسبة لدراسة للخواص الالكترونية زيادة على التقريبين السابقين طبقنا أيضا تقريبي (Angel) و (EV-GGA)Vasco و كمون التبادل و الارتباط المحسن من طرف (mBJ) Becke-Johnso. الخواص الأساسية كوسيط الشبكة البلورية (a) ، معامل الانضغاطية (B) و معاملات المرونة C_{11} , C_{12} , C_{44} تم حسابها ومقارنها مباشرة مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة. الدراسات المنجزة بدلالة التركيز (x) على وسيط الشبكة البلورية (a)، معامل الانضغاطية (B) وفجوة الطاقة (E_g) للمركبات الثلاثية تبين أن الارتباط غير خطي تقريبا. كما انه تم حساب الخواص الحرارية بما فيها معاملات التمدد الحراري، السعة الحرارية باستعمال النموذج شبه التوافقي لديباي. من جهة أخرى لدراسة التوازن الترموديناميكي لهذه المركبات قمنا بحساب انتالبييا الخليط (ΔH_m) وكذلك مخطط الأطوار.

الدراسة بينت انه كل من معامل الانكسار و كذلك ثوابت دالة العزل الكهربائي غير خطية حسب التركيب x.

كلمات المفاتيح: FP-PLAPW ، $Sr_xCa_{1-x}X$ (X= S, Se et Te) ، المركبات الثلاثية ، DFT، المواد الضوئية