

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2022

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires et leurs alliages par la méthode FP-LAPW.

Option: Physique des Matériaux

par

Jazia ZEROUAL

Directeur de Thèse:

Salima LABIDI

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président:

Abdelaziz AMARA

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs:

Mohamed ELLOUZE

Prof.

Université de Sfax, Tunisie

Sofiane LOUIDI

Prof.

Université 20 aout 1955, Skikda

À mes parents

À ma mère qui m'a soutenu jusqu'au bout.

À mes frères et mes sœurs Mehamed, Sabiha, Nabila, Nacira,

À mes filles qui m'ont donné le goût du travail et de la patience Randa et Ferial.

À mon Mari Riad

À mes neveux Ramy, Mehdi, Lyna, Maya

À mes amies, Najet qui m'a soutenu moralement

À toute l'équipe du laboratoire LNTS

Remerciements

*Ce travail de recherche a été effectué au **Laboratoire des Nanomatériaux, Corrosion et Traitements de Surfaces (LNCTS)** du département de Chimie de l'université de Annaba .
je remercie particulièrement ma directrice de thèse Madame **Salima LABIDI** Professeur à l'Université de Annaba pour m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines à fin de réaliser une belle thèse. Je voudrais également la remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'elle m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.*

*Mes chaleureux remerciements s'adressent à Monsieur **Abdelaziz AMARA** Professeur à l'Université de Annaba qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de la thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Monsieur **Mohamed ELLOUZE** Professeur à l'Université de Sfax qui a accepté d'être membre du jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Sofiane LOUIDI**, Professeur à l'Université 20 aout 1955 de Skikda pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.*

*Je remercie très sincèrement tous les membres de mon laboratoire pour leurs soutiens et particulièrement les deux Doctorantes **Ouahiba ramdan** et **Sawsen Belbahi**. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite*

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

Résumé

Ce travail de recherche rapporte les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés SrO, SrS, SrSe, SrTe et leur alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te), ce type de recherche est utile pour découvrir de nouveaux matériaux efficaces adaptés à l'électronique et opto-dispositifs électroniques. Les calculs théoriques sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol), WC-GGA et le potentiel de corrélation d'échange modifié par Becke-Johnson (mBJ)

Les propriétés structurales optimisées révèlent que les paramètres de réseau d'équilibre calculés diminuent avec l'augmentation de la concentration des éléments (S, Se et Te). En outre, la variation du paramètre de réseau est supposé correspondre à la loi de Vegard et la variation de nos résultats est presque linéaire et nous notons une légère déviation par rapport à la loi de Vegard de $-0,377 \text{ \AA}$, $-0,542 \text{ \AA}$ et $-0,950 \text{ \AA}$ (WC-GGA), respectivement. D'autres caractéristiques ont également été calculées, comme le module de compressibilité (B), les paramètres élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et leurs dérivés. En outre, on a identifiés et discutés la variation du gap énergétique en fonction de la composition et les différents rôles des effets structuraux et chimiques sur le gap énergétique. Aussi, la densité des états a été calculée. Enfin, Nous avons calculé la constante diélectrique $\epsilon_1(0)$ et l'indices de réfraction $n(0)$ par la méthode FP-LAPW et d'autres relations empiriques.

Mots-clés : FP-LAPW, DFT, $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te), propriétés électroniques, propriétés optiques.

Abstract

This research work reports the structural, mechanical, electronic, optical and thermodynamic properties of the SrO, SrS, SrSe, SrTe et SrX_{1-x}O_x (X: S, Se et Te) alloys, this type of research is useful for discovering a new efficient material suitable for electronic and opto-electronic devices. The theoretical calculations are performed using density functional theory under the framework of the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW). As exchange-correlation potential we used the generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (*GGA-PBEsol*), WC-GGA and the modified by Becke-Johnson exchange correlation potential (mBJ)

The optimized structural properties reveal that the calculated equilibrium lattice parameters decrease with the increase of the concentration of (S, Se and Te) elements. Furthermore, the variation of the lattice parameter is assumed matching with Vegard's law. In this work, our calculations suggest the deviation of lattice parameter of SrS_{1-x}O_x, SrSe_{1-x}O_x, SrTe_{1-x}O_x from Vegard's law. It requires a marginal upward bowing parameter -0.377 \AA , -0.542 \AA and -0.950 \AA (WC-GGA), respectively. Some other features were computed too, such as the bulk modulus (B), the elastic parameters (C_{11} , C_{12} , and C_{44}) and their derivatives. Furthermore, the different roles of structural and chemical effects on the gap bowing and its variation with composition are identified and discussed. In addition, density of states were calculated. Finally, the zero-frequency limits $\epsilon_1(0)$ and $n(0)$ are calculated by FP-LAPW method and different models based on the analysis of the computed results of the band energies.

Keywords: FP-LAPW, DFT, SrX_{1-x}O_x (X : S, Se et Te), electronic properties, optical properties.

ملخص

يوضح هذا العمل البحثي الخصائص البنيوية والميكانيكية والإلكترونية والضوئية و الترموديناميكية للمركبات الثنائية $SrTe$, SrS , SrO , $SrSe_{1-x}O_x$ و مركباتها الثلاثية $SrSe_{1-x}O_x$ و $SrS_{1-x}O_x$ وهذا النوع من البحث يفيدنا في اكتشاف مادة فعالة جديدة مناسبة للأجهزة الإلكترونية والالكتروضوئية . تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في إطار الموجة المستوية المعززة المتزايدة خطيا (FP-LAPW) . في سياق هذه النظرية قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA-PBEsol), WC- GGA و كيون الارتباط التبادلي المعدل من طرف Becke-johnson لأجل حساب كيون الارتباط التبادلي لمركباتنا.

كما قمنا بحساب ثابت الشبكة (a) ومعامل الإنضغاط (B) حيث كشفت لنا الخصائص البنيوية المحسنة أن ثوابت الشبكة المتوازنة المحسوبة تنخفض مع زيادة تركيز العناصر (S, Te, Se). علاوة على ذلك يفترض أن تغير ثابت الشبكة يتوافق مع قانون Vegard و في هذا العمل تشير حساباتنا إلى تغيرات شبة خطية حيث سجلنا إنحراف طفيف بالنسبة لقانون Vegard بدرجة -1.377, -0.542 و -0.950 (WC-GGA) على التوالي . تم أيضا حساب معاملات أخرى مثل معاملات المرونة (C_{11}, C_{12}, C_{14}) و معامل لإنضغاط (B) . من جهة أخرى درسنا تغيرات طاقة الفجوة بدلالة التركيز ($x = 0-1$) و قمنا بتحديد و مناقشة مختلف الأدوار و التأثيرات البنيوية و الكيميائية عليها . بالإضافة إلى ذلك تم حساب كثافة الحالات . أخيرا تم حساب ثابت العزل الكهربائي $\epsilon_1(0)$ وقرينة الانكسار $n(0)$ باستعمال طريقة FP-LAPW و علاقات أخرى تجريبية .

الكلمات المفتاحية : $SrX_{1-x}O_x$ (x= S,Se , Te) , DFT , FP-LAPW الخصائص الإلكترونية ، الخصائص الضوئية .

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
 Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et FP-LAPW	
I-1 Introduction.....	6
I.2 Equation de Schrödinger.....	6
I.3 Approximation de Born – Oppenheimer.....	7
I.4 L’approximation de Hartree – Fock.....	8
I.5 Approximation de Thomas-Fermi.....	9
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
•Premier Théorème.....	10
•Deuxième Théorème.....	11
I.6.2 Equations de Kohn- Sham	11
I.6.3 Solutions des équations de Kohn et Sham.....	12
I.7 Fonctionnel d’échange-corrélation.....	15
I.7.1 L’approximation de la densité locale(LDA)	15
I.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
I.7.3 Approximation EV-GGA.....	17
I.7.4 Approximation de Tran et Blaha «mBJ».....	17
I.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	19
I.8.1 Introduction.....	19
I.8.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	19
I.8.3 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).....	21
I.8.4 Le rôle d’énergie de linéarisation E_l	22
I.9 Construction des fonctions radiales.....	22
I.9.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	23
I.9.2 Les fonctions radiales relativistes.....	24
I.10 Le code Wien2k.....	25
Référence.....	27

**Chapitre II : Propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des alliages
SrO, SrS, SrSe, SeTe et SrX_{1-x}O_x (X: S, Se et Te)**

II.1 Introduction.....	29
II.2 Détail technique.....	29
II.2.1 Paramètres de technique.....	29
II.2.2 Procédure de calcul.....	30
II.3 Structure cristalline.....	31
II.4 Résultats et discussion.....	31
II.4.1 Etude des paramètres cristallographiques de SrX _{1-x} O _x (X : S, Se et Te).....	31
II.4.2 Etude des propriétés mécaniques.....	46
II.4.2.1 Les constantes élastiques.....	46
II.4.2.2 Les grandeurs mécanique.....	49
II.4.3 Etude des Propriétés thermiques.....	58
II.4.3.1 Modèle quasi-harmonique de Debye.....	58
II.4.3.2 L'effet de la température sur les propriétés structurales.....	61
II.4.3.3 Coefficient de dilatation α	62
II.4.3.4 Capacité calorifique.....	66
II.4.3.5 Température de Debye $\theta(V)$	66
II.5 Propriétés thermodynamiques.....	69
Références.....	73

Chapitre III : Etude des propriétés électroniques et optique

III.1 Introduction.....	76
III.2 Détails de calculs.....	76
III.3 Résultats et discussion.....	77
III.3.1 Propriétés électroniques.....	77
III.3.1.1 Structure de bande.....	77
III.3.1.2 Densité d'états DOS.....	89
III.3.2 Propriétés optiques.....	98
III.3.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique.....	99
III.3.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	100
III.3.2.3 Indice de réfraction.....	103
III.3.2.4 Coefficient d'extinction.....	110
III.3.2.5 Indice de réflexion.....	110
III.3.2.6 Fonction de perte d'énergie.....	110
Références.....	114
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	116

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	14
I.2	division d'une cellule unité en I) Région interstitielle et II) Sphère Muffin-tin	19
I.3	Structure de programme Wien2k	26
II.1	Structure cristallographique des alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe	32
II.2	Structure cristallographique de l'alliage $SrS_{1-x}O_x$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75	33
II.3	Structure cristallographique de l'alliage $SrSe_{1-x}O_x$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75	34
II.4	Structure cristallographique de l'alliage $SrTe_{1-x}O_x$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75	35
II.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SrO, SrS, SrSe, SrTe en utilisant l'approximation WC-GGA	40
II.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $SrS_{1-x}O_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant l'approximation WC-GGA	41
II.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $SrSe_{1-x}O_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant l'approximation WC-GGA	42
II.8	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $SrTe_{1-x}O_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant l'approximation WC-GGA	43
II.9	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec les approximations (GGA-08 et WC-GGA) de l'alliage $SrX_{1-x}O_x$ ($X : S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret) la température pour différentes pression pour $Sr_{0.5}Te_{0.5}O$.	44

II.10	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec les approximations (GGA-08 et WC-GGA) des alliages $SrX_{1-x}O_x$ ($X : S, Se \text{ et } Te$) $0 \leq x \leq 1$ comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret)	45
II.11	Module de Young (E) pour les alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe utilisant l'approximation WC-GGA en trois dimensions (3D)	53
II.12	Module de Young (E) pour les alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe utilisant l'approximation WC-GGA en deux dimensions dans le plan (xz)	54
II.13	Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe	63
II.14	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe	64
II.15	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement	65
II.16	Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement	67
II.17	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement	68
II.18	Diagramme de phase (T-x) de alliage $SrS_{1-x}O_x$ (a), $SrSe_{1-x}O_x$ (b) et $SrTe_{1-x}O_x$ (c).	72
III.1	Structures de bandes électroniques pour les composés binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe calculées par l'approximation mBJ-GGA.	80
III.2	Structures de bandes électroniques pour l'alliage $SrS_{1-x}O_x$ ($x = 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75$) calculées par l'approximation mBJ-GGA	81
III.3	Structures de bandes de l'alliage $SrSe_{1-x}O_x$ ($x = 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75$) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	82

III.4	Structures de bandes de l'alliage $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant l'approximation mBJ-GGA	83
III.5	Variation des Gaps énergétiques des alliages ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement en fonction de la concentration x en utilisant les approximations GGA-08 et mBj-GGA	88
III.6	Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrO en utilisant l'approximation mBJ-GGA	91
III.7	Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA	91
III.8	Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrSe en utilisant l'approximation mBJ-GGA	92
III.9	Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA	92
III.10	Densité d'états totale et partielle de $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant l'approximation mBj-GGA	93
III.11	Densité d'états totale et partielle de $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant l'approximation mBj-GGA	93
III.12	Densité d'états totale et partielle de $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant l'approximation mBj-GGA	94
III.13	Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrO en utilisant l'approximation mBJ-GGA	95
III.14	Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA	95
III.15	Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrSe en utilisant l'approximation mBJ-GGA	96
III.16	Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA	96
III.17	Structure de bandes et densité d'états totale de l'alliage $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant la mBj-GGA	97
III.18	Structure de bandes et densité d'états totale de l'alliage $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant la mBj-GGA.	97

III.19	Structure de bandes et densité d'états totale de l' alliage $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$ en utilisant la mBj-GGA	97
III.20	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	101
III.21	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	102
III.22	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	107
III.23	Variation de l'indice de réfraction statique $n(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement	108
III.24	Variation de la fonction diélectriques statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement	109
III.25	Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	111
III.26	Variation de l'indice de réflexion $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	112
III.27	Variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1	113

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II.1	Paramètre du réseau a (Å) des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x	38
II.2	Module de compressibilité B (GPa) des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x	39
II.3	Constantes d'élasticité : C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés binaires SrX (X = O, S, Se et Te)	48
II.4	Grandeurs mécaniques B , E , G , σ , $C_{12}-C_{44}$, B/G , A , H , en (GPa) et T_m (K) des composés binaires SrX (X : O, S, Se et Te)	57
II.5	Grandeurs mécaniques ρ (Kg/m^3), V_t (m/s), V_l (m/s), V_m (m/s) et Θ_D (K) des composés binaires SrX (X : O, S, Se et Te)	57
III.1	Gaps énergétiques en (eV) des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X= S, Se, Te) calculés avec les approximations: GGA-08 et mBJ-GGA pour différentes compositions x et comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques	79
III.2	Paramètres du désordre b (bowing) des alliages ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$) calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.	86
III.3	Les valeurs expérimentales de différents niveaux énergétiques (Gap direct) Des composés SrO , SrS , SrSe , SrTe .	87
III.4	Les valeurs expérimentales de différents niveaux énergétiques (Gap direct) Des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement	87
III.5	Indices de réfraction statique $n(0)$ calculés des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes concentrations	105
III.6	La fonction diélectrique statique $\epsilon(0)$ calculée des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes concentrations x	106

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux du groupe IIA-VIA ont incontestablement fait leurs preuves dans plusieurs domaines d'application et notamment celui de la catalyse, la microélectronique et l'optoélectroniques [1, 2]. Il est toutefois intéressant à cet égard de mentionner que Les chalcogénures de strontium SrX (X = O, S, Se et Te) ont atteint des taux de rendement élevés dans la fabrication des dispositifs émettant de la lumière ainsi que dans les détecteurs infrarouges [3-6]. Nous devons rappeler à l'occasion que ces matériaux sont stables et peuvent être synthétisés à partir d'un grand éventail d'éléments non onéreux et non toxiques du tableau périodique et sont notamment soit des matériaux absorbeurs, magnétique ou autres. Ils sont des matériaux possédant des propriétés électronique et optiques remarquables (gap énergétiques, constante diélectrique, coefficient d'absorption, coefficient de Seebeck, conductivité,... etc.) [7]. Ils ont aussi, un moment magnétique important par le dopage avec des éléments magnétiques tel que le V, Cr, Mn et Fe [8, 9] dans le but de réaliser des nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques dans la réalisation de nouveaux dispositifs pour la spintronique. Par ailleurs, Les alliages ternaires formés à partir des chalcogénures de strontium ont des applications technologiques importantes en particulier dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques [10-13].

A cet égard, notre thèse constitue une étude fondamentale des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques, thermodynamiques, thermiques des alliages ternaire (SrTe_{1-x}O_x, SrSe_{1-x}O_x, SrS_{1-x}O_x) que nous avons formé à partir des composés binaires SrX (X= Te, S, Se et O) en vue d'éventuelles utilisations industrielles et technologiques : catalyse, optoélectronique, électronique,...etc. Cette étude s'intéresse à l'exploration des propriétés physiques des matériaux en utilisant la méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW) [14-16] implémentée dans le code Wien2k[17]. Cette méthode est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Actuellement cette méthode est l'une des plus efficaces dans le calcul des structures électroniques. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Le travail de cette thèse est représenté en trois parties distinctes. Le premier chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) où on a exposé les notions de base. Certaines approximations ont transformé l'équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. la théorie de la fonctionnelle de

densité (DFT) est fondée sur les deux théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964) [18], dont l'équation de Schrödinger est remplacé par une autre qui est équivalente pour un seule variable c'est la densité électronique et elle est précise mais pour la rendre utilisable on a introduit plusieurs approximations. L'approximation de la densité locale LDA [19], et ses extensions relativement récentes GGA [20] , EV-GGA [21] , WC-GGA et mBJ-GGA [22], nous a donné la solution qui permet le développement des méthodes du premier-principe et d'arriver à un stade très élaboré. Actuellement on peut calculer toutes les propriétés qui en découlent, l'énergie totale, la structure de bandes avec une précision. Dans la partie pratique, pour déterminer l'énergie totale dans le cadre de la DFT on est obligé de passer par la résolution auto-cohérente et d'une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation à un système d'équations de Kohn et Sham [23]. Dans cette procédure on doit choisir une forme approximative du potentiel d'échange-corrélation et un potentiel ionique et d'une base de fonctions d'onde qui développent les fonctions propres de l'Hamiltonien lors de la résolution du système d'équations. Il ya plusieurs méthodes ab-initio qui sont connues et plus utilisables parmi eux la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est utilisé pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Cette méthode est la plus efficace et utilisé pendant plusieurs années . Son avantage ,c'est que elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Par contre les méthodes empiriques ou semi-empiriques utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ mais 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. A travers le deuxième chapitre nous exposons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales afin d'en définir les paramètres de stabilité (paramètre du réseau, module de compressibilité), nous avons également étudié les propriétés mécaniques (constants élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , et les grandeurs mécaniques) des matériaux SrX ($X = O, S, Se$ et Te) et les propriétés thermiques en les mettant sous contraintes sévères telles que la température et la pression. En plus, nous déterminons le diagramme d'équilibre de chaque alliage.

Finalement, le dernier chapitre est consacré pour l'étude des propriétés électroniques (le schéma de la structure de bande et la densité d'état) 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.

Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale qui ouvre des perspectives intéressantes pour nos alliages.

Références

- [1] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [2] L. Abtin and G. Springholz, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 163102.
- [3] H. Luo , R.G. Greene and A. L. Ruoff *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15341.
- [4] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, *Phys. Status Solidi B* 89 (1978) 663.
- [5] R. Pandey and S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [6] K. Syassen, N. E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer and J. Evers *Phys. Rev. B* 35(1987)4052 4052.
- [7] Kaptan Rajput, Debesh R. Roy *Physica E* 119 (2020) 113965.
- [8] N. Hamidane, H. Baaziz, K. Baddari, Z. Charifi . *Comput. condens. Mater* 23(2020) e00458.
- [9] O. Hamidane, A.Meddour and C Bourouis, *Journal of Electronic Materials* 48 (2019) 3276–3284.
- [10] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, *Physica B : Condensed Matter* 404 (2009) 4100-4105.
- [11] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, *Global Journal of Physical Chemistry* (2011) 2.
- [12] J. Zeroual, S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi and F. El Haj Hassan, *Bull. Mater. Sci.* 39 (2016) 827.
- [13] S. Labidi, H Meradji, S Ghemid, M Labidi and F El Haj Hassan, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 N° 44 (2008) 445213 (9pp).
- [14] J.C.SLATER , *Adv. Quant. Chem.* 1 (1964) 5564.
- [15] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN, S. B. TRICKY, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [16] K. SCHWARZ, P. BLAHA, G. K.H. MADSEN, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [17] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, et al. WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna: Vienna University of Technology; 2001
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev B.* 136 (1964) 864.
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1996) 13244.

[20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.

[21] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

[22] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

[23] W. Kohn and L. Sham, J. Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

Chapitre I

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

I.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée en 1964-1965 par Hohenberg et Khon et Sham, c'est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Elle détermine les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes à partir de la densité électronique. Cette théorie décrit un système de fermions en interaction par l'intermédiaire de sa densité et non via sa fonction d'onde à plusieurs corps, en plus c'est une ancienne idée datant principalement des travaux de Thomas [1] et Fermi [2]. Après la reformulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi ont donné une expression approchée de l'énergie totale en fonction de la densité électronique. Pour décrire les propriétés d'un système il faut utiliser la densité électronique comme variable fondamentale, mais elle n'a pas obtenu de preuve qu'après quarante ans plus tard, Khon et Sham [3] ont apporté une révolution dans la description de la structure électronique d'un système solide ou ils ont introduit une expression formelle de l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique.

La mécanique classique s'avère être insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger donc il faut faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui se repose sur les fondements de la mécanique quantique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) et le code de calcul (WIEN2K) ont été utilisés dans ce chapitre avec une présentation de notions théoriques sur leurs développement.

I.2 Equation de Schrödinger

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

Où E : est l'énergie totale du système .

Ψ : sa fonction d'onde elle contient toute l'information du système .

H est l'hamiltonien du système . Généralement l'hamiltonien H est donnée par :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Avec

T_e : est l'énergie cinétique des électrons .

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux .

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron - électron .

V_{eN} : est l'énergie d'interaction électron - noyaux .

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyaux-noyaux .

L'équation de schrodinger [4] contient un nombre élevé de degrés de liberté $3(Z + 1)N$ et d'interactions, dont N est le nombre d'atomes du cristal. . Evidement on obtient pas une solution générale à cette équation. Cela ne revient pas seulement à les difficultés de calcul d'ordre technique, mais à l'impossibilité de faire, parce que la mécanique quantique ne possède pas une méthode pour résoudre des problèmes à un grand nombre de particules . La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) devient impossible sans approximations.

I.3 Approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en partant du principe que les électrons ont une faible masse que celles des noyaux alors, ils se déplacent plus rapidement que ces dernières. La première approximation on prend compte l'évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes.

La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.3})$$

Donc, L'hamiltonien de l'équation (I.2) peut se réduire à un hamiltonien électronique

$$H_{total} = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.4})$$

Dans ce cas on va éliminer de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre , tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés, l'énergie totale est la somme des contributions électroniques des noyaux . On réduisant la complexité du problème, l'équation de Schrödinger reste toujours difficile à résoudre à cause des interactions complexes (électron-électron). Donc il faut faire appel à d'autres approximations pour la résoudre.

I.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1928, Hartree [6] était parmi les premiers qui a appliqué une approximation où il a supposé que chaque électron se déplace indépendamment dans un champs moyen créé par les noyaux des autres électrons du système .

Dans ce cas la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ devienne un produit de N fonction d'ondes à une particule (monoélectronique), désignée par le terme « orbital ». Cette dernière, s'écrit sous la forme suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2)\dots\Psi(r_N) \quad (\text{I.5})$$

La fonction d'onde Ψ appelé « le produit de Hartree ».

Dans ce simple modèle , chaque électron on le traite individuellement : l'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un seul électron.

En effet, l'approximation de Hartree ne considère pas les interactions entre les électrons et les états de spins. Dans ce cas, c'est l'interaction d'échange qui manque, c'est-à-dire on a pas pris en compte le principe d'exclusion de Pauli. Pour décrire complètement la distribution des électrons, on doit introduire la coordonnée de spin ξ , elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$

D'après Fock [7] la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli ce dernier a corrigé ce défaut dont la fonction d'onde multiélectronique Ψ a été remplacé par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.6})$$

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

Ψ représente la fonction d'onde d'un système de N électrons dans la représentation spin-orbite. Pour inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de Ψ . Donc le principe de Pauli-Heisenberg est satisfait parce que les fonctions d'ondes des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister. Pour chercher les fonctions d'ondes spin-

orbitale mono électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ qui minimisent l'énergie, on va résoudre l'équation de Schrödinger dans ce cas il faut insérer $\Psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien H des quatre termes d'énergie, ainsi on obtient :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_x(\vec{r})\right)\Psi_i(r) = E\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.7)$$

tel que :

$U_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r}

$U_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree

U_x est le potentiel d'échange exprimé par l'équation suivante :

$$U_x(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \Psi_i^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r})\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (I.8)$$

l'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ va apparaître un terme d'échange entre un électron situé en \vec{r} et un autre électron situé en \vec{r}' .

Les équations de Hartree-Fock sont difficiles pour résoudre un système qui comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner[8]. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configuration s'est construite sur cette base. L'objectif de Hartree-Fock c'est trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configuration augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Donc, elle ne peut traiter que les systèmes avec peu d'électron. La méthode de Hartree-Fock ne prend pas en considération les effets de corrélations entre électrons de spins antiparallèles. De plus cette méthode pose un problème du fait du caractère non locale du potentiel d'échange, malgré tout elle reste un point de repère indispensable.

I.5 Approximation de Thomas-Fermi

le concept principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité a une approche extrêmement fructueuse pour la description d'état fondamentale des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. Elle décrit un système d'électrons en interaction à travers sa densité électronique (ρ) et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [1] et Fermi [2] en 1927. Ils ont tenté à exprimer l'énergie total d'un système en fonction de sa densité

électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur . La théorie de Thomas et Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ crée par des noyaux fixes.

L'énergie totale du système est composée de :

- L'énergie cinétique des électrons.
- Les interactions des électrons avec les noyaux.
- L'énergie d'échange et corrélation.
- les interactions coulombienne.

La théorie a représenté l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

Comme l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend que de la densité ρ des électrons est défini par :

$$E = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}} / 10m \quad (I.9)$$

I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT a été développée dans les années (1964) et (1965) et elle a réellement été établie avec les deux théorèmes fondamentaux exacts démontrée par Hohenberg et Kohn [9] (1964), ces deux derniers relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique .

L'idée de Hohenberg et Kohn c'est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi pour obtenir une théorie exacte d'un système à plusieurs corps.

Premier Théorème : L'énergie totale de l'état fondamentale E d'un système électronique à la présence d'un potentielle externe $V_{ext}(r)$ donné est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. On écrit E sous la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (I.10)$$

le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons pour un solide tel que $V_{ext}(r)$ est le potentiel crée par les noyaux .

$F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ , indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$ et le nombre d'électrons, elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

D'abord on fait appel à l'approximation de Hartree et comme on peut décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (\text{I.11})$$

Où $T(\rho)$ représente la fonctionnelle de la densité relative à l'énergie cinétique des électrons. $W(\rho)$ c'est le terme d'interaction inter-particules qui ne dépend pas du potentiel extérieur. On peut écrire $W(\rho)$ comme un terme de Hartree qui représente l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge (ρ) , plus des termes quantiques E_{xc} .

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I.12})$$

Et la fonctionnelle universelle de la densité électronique $F[\rho]$ devient :

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I.13})$$

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

Deuxième théorème : Hohenberg et Kohn [9] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamentale.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.14})$$

Pour un système polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamentale deviennent des fonctionnelles des deux densité de spin haut et bas (I.15).

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{I.15})$$

I.6.2 Equations de Kohn- Sham

La (DFT) voit son succès à les équations de Kohn- Sham [3] en 1965. L'objectif de ces équations c'est de déterminer les fonctions d'ondes électroniques φ_i qui minimisent l'énergie totale. Kohn- Sham ont montré que les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à celle de l'équation de Schrödinger d'une façon auto-cohérente. Ces équations sont données par :

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.16})$$

avec

φ_i est la fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$ représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree des électrons présenté par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (I.17)$$

$V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.18)$$

$\rho(r)$ c'est la densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.19)$$

On obtient l'énergie totale à partir de la résolution des équations de Kohn-Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (I.20)$$

$$\rho(r) = \sum_{i \text{ occup}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.21)$$

I.6.3 Solutions des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nous oblige à choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn et Sham écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (I.22)$$

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. La solution de l'équation de Kohn et Sham nous ramène à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution de l'équation séculaire d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.23)$$

où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel de l'énergie cinétique $T(\rho)$. On peut alors écrire l'énergie totale comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (I.24)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait alors d'une manière itérative on utilisant un cycle d'itération auto-cohérent présenté dans la figure I.1 ci-dessous. Pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ on introduit une densité de départ ρ^{in} , il faut qu'on assure que les orbitales sont orthonormales. Ensuite, une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation $(\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2)$.

Si les calculs ne convergent pas, cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.25)$$

Le (i) représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte .

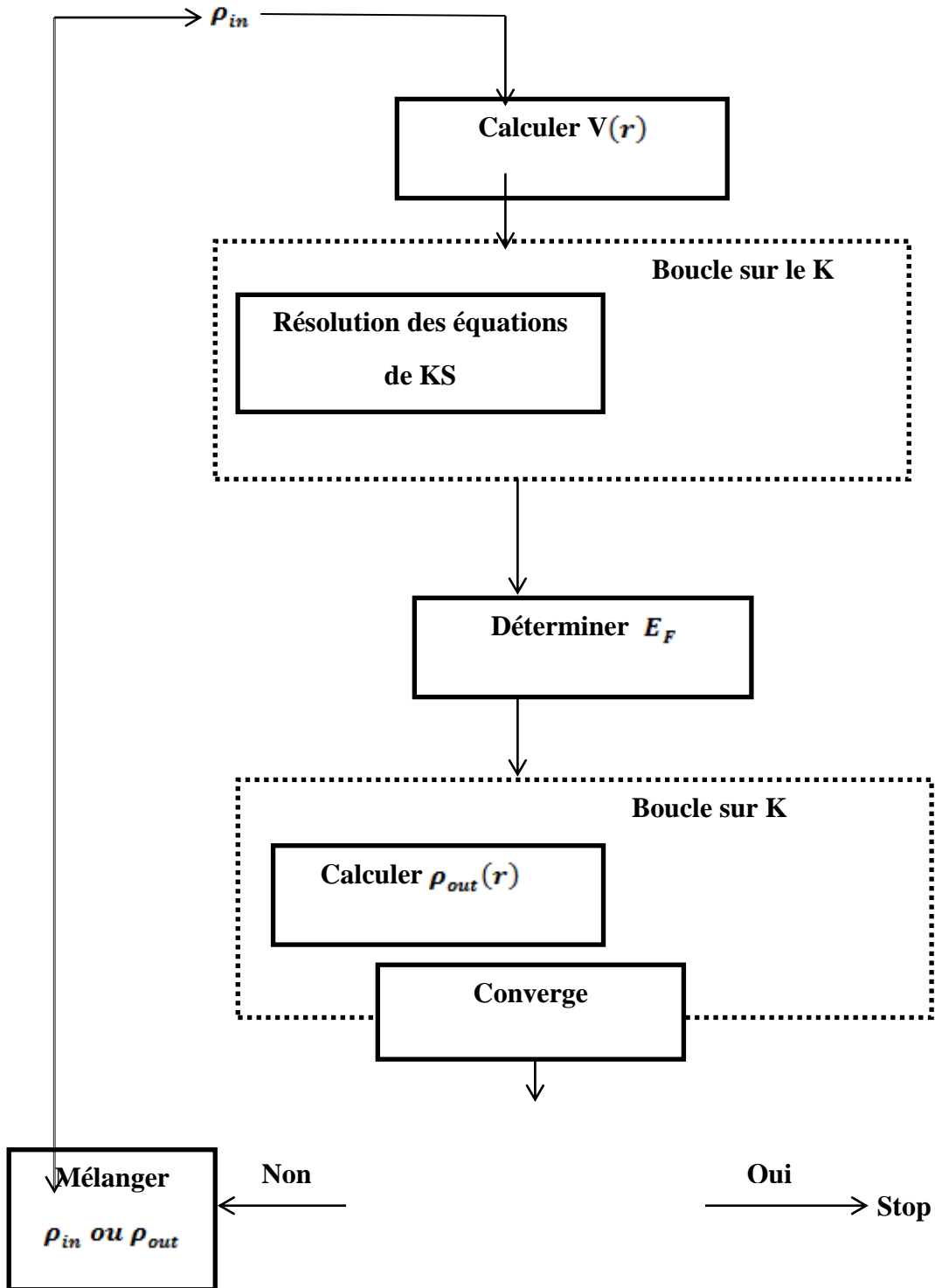


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.7 Fonctionnel d'échange-corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham devient difficile vu à la complexité formelle du terme d'échange-corrélation. Cependant des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité ont été introduites dans cette fonctionnelle, cela est noté l'énergie E_{XC} et elle est donnée sous la forme suivante :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}([\rho], r) d^3r \quad (\text{I.26})$$

$\varepsilon([\rho], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r . Elle dépend de $\rho(r)$ au voisinage de r . Ainsi que, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation est basé sur plusieurs approximations dont on va présenter des définitions de quelques approximations les plus utilisées en outre, un grand progrès a été enregistré par ces dernières.

I.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [10] consiste qu'on peut traiter localement la densité électronique d'un système sous la forme d'un gaz homogène. En autre terme cette supposition considère le potentiel d'échanges –corrélation comme une quantité local définie en un point (r) et elle dépend faiblement à les variations de la densité autour de ce dernier. En un point r où correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation qu'on peut le comparé à un gaz d'électrons de même densité $\rho(r)$. La fonctionnelle de l'énergie d'échanges –corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad (\text{I.27})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. Cette fonction $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ peut être divisée en une énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ et en une énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$.

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{I.28})$$

Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ a été calculé avec précision on utilisant la technique Monte-Carlo par Ceperley et all [11] qui ont introduit le rayon de Wigner-Seitz pour tabuler ce terme :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.29})$$

Plusieurs travaux de paramétrisations pour $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ nous ramènent à des résultats similaires comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [12], Wigner [13], Hedin et Lundqvist [14] et Ceperly et Alder [15].

La (LDA) a été étendue pour qu'on peut traiter les système à spin polarisé, il s'agit de l'approximation de la densité local à spin polarisé LSDA. Cette approche a été initialement proposé par Slater [10] (slimani) . L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (\text{I.30})$$

avec :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(r)) \quad (\text{I.31})$$

On détermine le terme ε_{XC} à l'aide de calculs précis (Monte-Carlo quantiques) et par des procédures de paramétrisation.

Hormis la nature locale du terme d'échange –corrélation , l'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents et elle a donné naissance à de nouvelles idées pour l'amélioration.

I.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La naissance de l'approximation du gradient généralisé dite (GGA) [16-17] a été après l'amélioration des résultats obtenus par la LDA. Les corrections qui ont été introduites à la (LDA) sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla_{\rho}(r)$. Les approximations noté GGA (Generlized Gradient Approximation) considèrent la variation de la densité et expriment les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité et de son gradient. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (\text{I.32})$$

Il existe des différentes fonctionnelles de la GGA parmi eux sont celles qui ont été proposé par Perdew et Wang [18] et A.P Becke [19]. Notamment les plus utilisées sont de Perdew [17], de Lee, Yang et Parr [20] et de Perdew et Wang [18].

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

I.7.3 Approximation EV-GGA

L'inconvénient qu'on le trouve en utilisant les deux approximations (LDA et GGA) c'est l'estimation du gap ce dernier est due au terme de corrélation qu'on a pas pris en considération. Engel et Vosko [21] ont corrigé les termes d'échange et de corrélation, en mixant le second ordre avec le terme d'échange et de corrélation de Hartree-Fock. En effet l'amélioration de calcul du gap a été réalisée par la nouvelle forme (EV-GGA). Mais malheureusement, cette dernière est insuffisante si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

I.7.4 Approximation de Tran et Blaha «mBJ»

En 2006 Beecke et Johnson [22] ont proposé une nouvelle fonctionnelle dite mBJ « modified Beck Johnson » ou le potentiel d'échange a été modifié pour la première fois. Le 3 Juin 2009 les deux chercheurs Tran et Blaha [23] ont proposé une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson et ils ont testé leur potentiel d'échange [24]. En effet, ils ont observé que l'utilisation du potentiel mBJ a prouvé son efficacité en les comparant avec les autres approximations utilisées tel que la LDA et la GGA. Ainsi, ils ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que la fonctionnelle hybride [25- 27] et la méthode GW [28-29].

Le potentiel modifié (mBJ) de Tran et Blaha [23] est donné sous la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (I.33)$$

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et l'indice σ

représente la notation de spin.

On note que la modification principale dans l'équation (I.34) se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Si on prend $c = 1$ on retrouve la fonctionnelle de mBJ [2006]. Tran [24] a mentionné qu'en faisant varier c d'un matériau

donné, l'énergie de gap augmente d'une manière monotone avec c . Ce pendant ce paramètre a été choisi d'une manière qu'il dépende linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [24]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.34})$$

α et β sont des paramètres ajustables et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

I.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I.8.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de band, ces derniers années les chercheurs ont développé des méthodes basés sur des notions théoriques. Ces idées sont commencées à partir de développement de la méthode des ondes planes augmentées (APW) en 1937 par Slater [30]. Après quelque modification faite par Anderson [31], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

I.8.2 la méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode (APW) (augmented plane wave)

Pour déterminer le potentiel cristallin, Slater propose l'approximation de d'écrire le potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans la figure II.1.

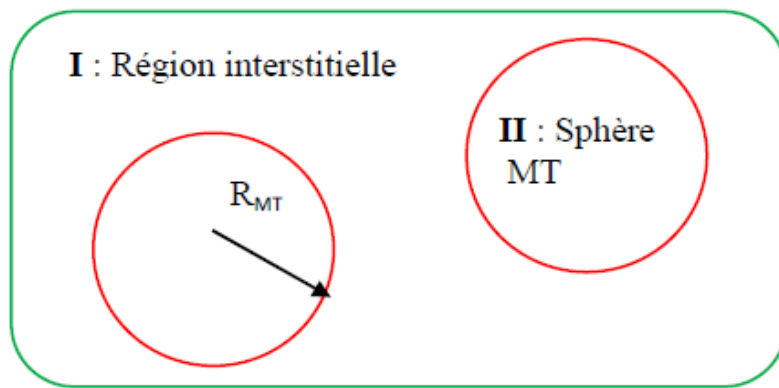


Figure I.2: division d'une cellule unité en Région interstitielle et II) Sphère Muffin-tin.

Slater considère que l'espace est divisé à deux Région (Fig I.2): région de sphère Muffin-tin (région de cœur) et région interstitielle, ou la région près du noyau a un potentielle et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé. Cette région limité par une sphère atomique (MT) de rayon R_{MT} et le potentiel possède une symétrie sphérique. Au niveau de la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Alors, la fonction d'onde $\varphi(r)$ s'écrit sous la forme suivante:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi^1(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \varphi^2(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (I.35)$$

R_{MT} : représente le rayon de la sphère MT .

Ω : est le volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : sont les coefficients de développement .

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation suivante [32] donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.36)$$

E_l est l'énergie de linéarisation

$V(r)$ est la composante sphérique dans la sphère.

Les fonctions radiales sont présentées par l'équation précédente, sont orthogonale à toute étape propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [30] comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.37)$$

U_1 et U_2 sont les solutions radiales d'énergie E_1 et E_2 respectivement.

Slater a proposé un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il traduit que les fonctions d'ondes sont des solutions à l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel prend une valeur constante. D'autre part, les fonctions radiales sont des solutions dans le cas de potentiel sphérique. Donc la valeur de E_l est égale la valeur propre de E .

Cette approximation est plus satisfaisante pour les matériaux ont des symétries (structure cubique à face centré). Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existent dans la région interstitielle. En effet, Après quelque simplification algébrique [33] nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l \left((K + g |R_{MT}) \right) Y_{lm}^* (K + G) \quad (I.38)$$

Où J_l représente la fonction de Bassel.

Pour l'énergie E_l , les fonction APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparait dans l'équation (I.37) est dépendant de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les

ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces derniers, on cite le travail d'Anderson [31], ainsi que celui de Koelling et Abrman [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère MT par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs première dérivées $U_l'(r)$ par rapport à l'énergie, donnant aussi naissance à la (FP-LAPW).

I.8.3 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l Y_m$ et leurs dérivés $U_l'(r) Y_m(r)$ par rapport à l'énergie

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $U_l'(r) Y_m$ doit satisfaire la condition suivante

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.39)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (I.40)$$

A_{lm} coefficient correspondant à la fonction $U_l(r)$

B_{lm} coefficient correspondant à la fonction $U_l'(r)$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développés au voisinage de E_l [32] comme suit:

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (I.41)$$

où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique

La méthode de (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $O((\varepsilon - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((\varepsilon - E_l)^4)$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.

I.8.4 le rôle d'énergie de linéarisation E_l

Nous avons déjà cité au dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E-E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier. Métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement accepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les basses (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et elles sont hautement localisées dans la sphère, et elles ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

I.9 Construction des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) Les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$ soient continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

1-les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$

2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfaisent aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes, G_{max} . Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud

maximum de $2 l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est à dire la distance de $2\pi R_{\alpha}$ ou $l_{max} / \pi R_{\alpha}$. nœud / a_0 en unités atomique. D'un autre coté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max} / \pi \cdot \text{nœud}) a_0$ En réalisant ceci, on suggère un critère $R_{\alpha} G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{\alpha} G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$

I.9.1 les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas des fonctions non relativistes, les fonctions radiales $U_{lm}(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une valeur d'énergie fixe E_l .

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.42)$$

$V(r)$: la composante sphérique de potentiel dans la sphère MT.

La dérivée par rapport à l'énergie $U_l'(r)$ est d'après [32] :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (I.43)$$

Où Slater [25] a défini l'orthogonalité par :

$$\int_0^{R_{\alpha}} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (I.44)$$

Avec le choix de la norme $\|U_l'\|$ permet l'indication de range pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée. Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [34].

I.9.2 les fonctions radiales relativistes

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (I.42) et (I-43) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harmon [35] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit (Rosicky [36], Wood et Boring [37] Takeda [38], Macdonald et Al [39].

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (I.45)$$

k: le nombre quantique relativiste.

$\chi_{\kappa\mu}$ est le spin-orbit à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé. Koelling et Harmon [33] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (I.46)$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (I.47)$$

g'_{κ} : Est la dérivée radiale de g_{κ}

m : est la masse

C : est la vitesse de la lumière dans le vide

La solution en fonction des nombres quantiques habituelle lm [31] s'écrit comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (I.48)$$

Où $\chi_{\kappa\mu}$: est le spinor non relativiste.

Définissant P_{rg} et Q_{rC0} , l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{I.49})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{I.50})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicateur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

I.10 le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [40]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur 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 Brouillin.

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 coeur et les densités.

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

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure I.3

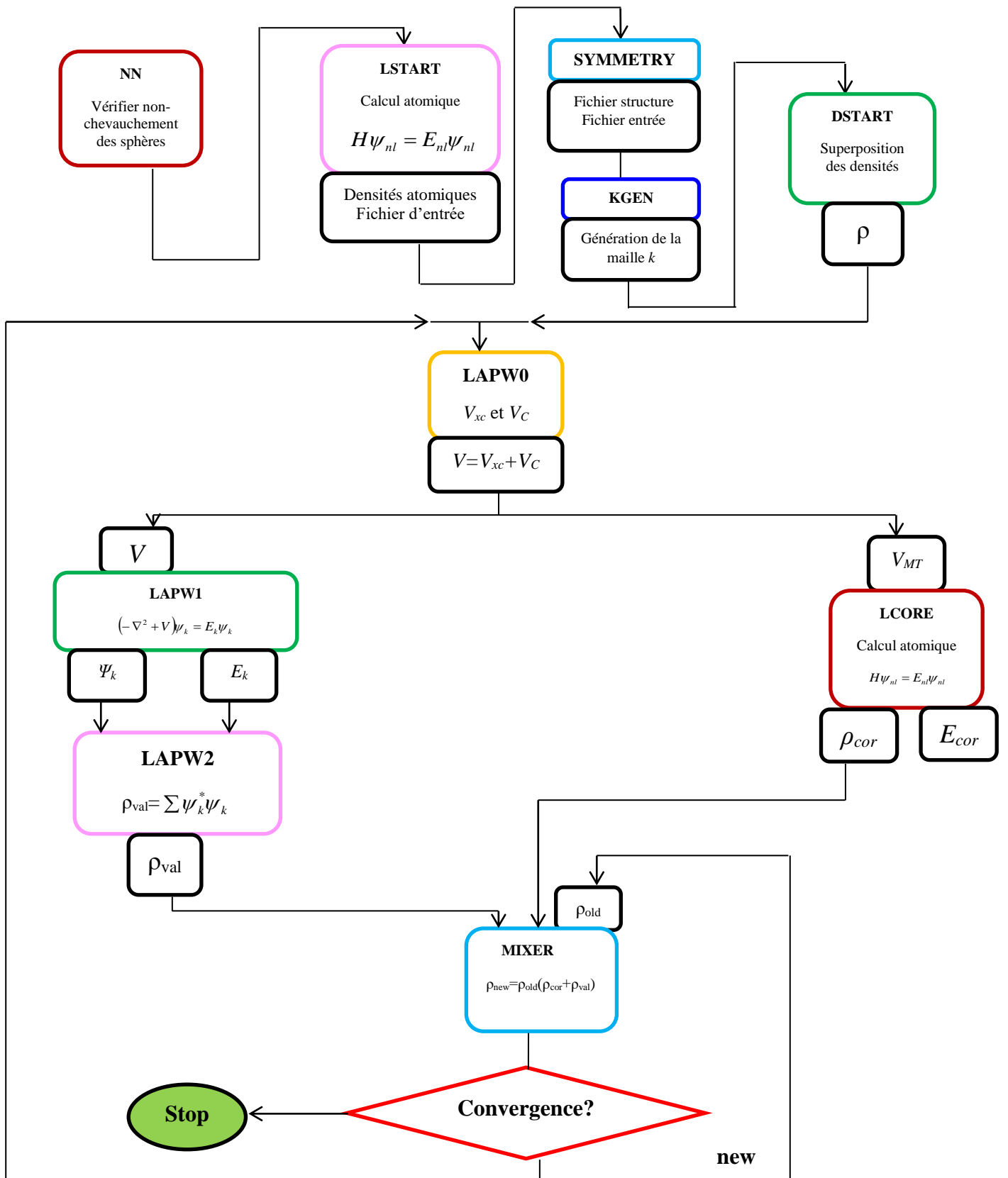


Figure I.3 : Structure de programme Wien2k.

Références

- [1] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542, .
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6 (1927) 602.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 (1965) 140.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84 (1926) 361.
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62 (1930) 795.
- [8] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [10] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [11] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [12] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [13] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46 (1934) 1001.
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [15] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [16] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865 .
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [19] A.P. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098 .
- [20] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [21] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164.
- [22] A D. Becke and E R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [23] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [24] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Cond. Matt.* 19 (2007) 196208.
- [25] J. Heyd, J E. Peralta, G E. Scuseria and R L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [26] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 154709.
- [27] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I C. Gerber and J G. Angyan, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 249901.
- [28] W G. Aulbur, M. Stadelé and A. Gorling, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 7121.

- [29] S V. Faleev, M V. Schilfgaard and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [30] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846 .
- [31] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [32] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [33] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [34] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47 (1993) 9881.
- [35] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) 3107.
- [36] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9 (1976) 2971.
- [37] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18 (1978) 2701.
- [38] T. Takeda, J. Phys. F 9 (1979) 815.
- [39] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13 (1980) 2675.
- [40] P.Blaho., K.Schwarz, G.KH.Medsen, D.Kvasnicka, et J.Luitz. WIEN2k, Un programme d'orbitales locales à ondes planes augmentées pour le calcul des propriétés des cristaux, Technologie de l'Université de Vienne, Vienne, Autriche (2001).

Chapitre II

*Propriétés structurales, mécaniques et
thermodynamiques des alliages SrO, SrS,
SrSe, SeTe et SrX_{1-x}O_x (X: S, Se et Te)*

II.1 Introduction

La compréhension de l'ensemble des propriétés physiques des matériaux nécessite une étude détaillée de la structure cristalline de ces matériaux. Au cours de ce deuxième chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus des propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des alliages SrO, SrS, SrSe, SrTe et $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te) à $0.25 < x < 0.75$ dans la structure NaCl. Ces résultats sont obtenus par des calculs théoriques. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2K. En effet, au niveau de nos calculs de ces matériaux, les approximations du gradient et généralisée GGA-PBEsol(08) et WC-GGA ont été appliquées pour définir l'énergie de stabilisation de structures et pour déterminer les paramètres cristallographiques. D'autre part, nous allons étudier les propriétés mécaniques. De plus, les nouvelles technologies sont liées à l'étude des matériaux dans des conditions normales et sous l'effet des contraintes de la pression et de la température. Par ailleurs, la connaissance des propriétés thermiques des composés binaires SrO, SrS, SrSe, SrTe, et la détermination de la température critique de stabilité des alliages ternaires $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te) à $0 < x < 1$ en utilisant le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) sont présentés dans ce chapitre pour bien analyser leur futur comportement dans leur environnement. Sachant que les composés binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe se cristallisent dans les conditions ambiantes à la structure cubique de type chlorure de sodium NaCl-type (B1) dans l'espace de groupe 225 (Fm3m); quand on applique une pression, SrO 36 GPa [1], SrS 18 GPa [2], SrSe 14 GPa [3], SrTe 12 GPa [4] la structure NaCl subit une transition de phase structurale CsCl-type (B2) dans le groupe d'espace 221 (Pm3m). Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la structure rock-salt (B1).

II.2 Détail technique

II.2.1 Paramètres de technique

La méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) [5-7] implémentée dans le code Wien2k [8] et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer les propriétés structurales. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans ce travail par les approximations de gradient généralisé dans ses nouvelles formes proposées par Perdew- Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) [9] et Wu et Cohen (WC-GGA) [10]. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées sur une base

de combinaison harmoniques sphériques multipliée par les fonctions radiales à l'intérieure des sphères non chevauchées qui entourent les sites atomique (sphère muffin-tin), c'est-à-dire, le nombre orbitale quantique l (rayon de coupure) a été limité à $l=10$, et sur une base des ondes planes dans le reste de l'espace (région interstitiel) avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Au niveau de ce travail, les rayons muffin-tin utilisés dans nos calculs sont 2.2, 2.1, 2.2 et 2.4 ,2,1 (a.u) pour le O, S, Se , Sr ,Te, respectivement. Le nombre de k points est égale 47 et 125 points pour les binaires et les alliages ternaires respectivement. En effet, la convergence de chaque calcul auto cohérent est nécessaire pour l'optimisation des propriétés structurales, donc le précédé d'itération est répété jusque à l'énergie totale converge au moins de 10^{-4} Ry, la force entre les atomes converge à moins de 1 mRy/u.a et l'énergie qui sépare les états de valence et ceux de cœur a été égale à -6 Ry.

II.2.2 Procédure de calcul

les propriétés structurales des matériaux à l'équilibre sont obtenus par une procédure commune. Cette procédure résume dans une évaluation d'énergie totale en fonction de volume. Les résultats obtenus de paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés après l'ajustement de l'évaluation $E(V)$ à une équation d'état semi empirique, ou cette équation d'état de Marnaghan [11] est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] \quad (\text{II.1})$$

Ou V_0 est le volume à l'état stable de la maille élémentaire. Le paramètre de la maille à l'équilibre est déduit par le minimum de courbe $E(V)$, il est donné par l'expression suivante:

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B_0' P}{B_0'} \right]^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (\text{II.2})$$

B et B_0 sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression ou B_0 est déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (\text{II.3})$$

Et la dérivée de module de compression est déterminée à partir de l'équation (II.4)

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] \quad (\text{II.4})$$

II. 3 Structure cristalline

Dans ce travail nous avons choisi l'étude des composés SrO , SrS, SrSe et SrTe dans leurs structure cubique de type chlorure de sodium (NaCl) dans le groupe d'espace 225 (Fm3m) (B1) et nous avons choisi une supercell de huit atomes pour les alliages ternaire **SrS_{1-x}O_x**[12], **SrSe_{1-x}O_x**[13] et **SrTe_{1-x}O_x**[14] ($0 \leq x \leq 1$). Les figure II. (1- 4) exposent la structure cristalline de nos alliages à $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

II.4 Résultats et discussion

La détermination de la structure cristalline d'un matériau à l'équilibre thermodynamique constitue l'étape fondamentale et la plus important dans les calculs ab-initio , car elle permet de savoir des informations sur la structure microscopie du matériau et prédictions des autres propriétés.

II.4.1 Etude des paramètres cristallographiques de SrX_{1-x}O_x (X : S, Se et Te) à 0 < x < 1

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats obtenus pour les paramètres cristallographiques tel que le paramètre de réseau a et le module de compression B qu'ils sont calculés par les approximations GGA-PBEsol et WC-GGA. Le pourcentage d'erreur au niveau de calcul par rapport au résultat expérimental est identifié par la relation:

$$a\% = \frac{a_{\text{exp}} - a_{\text{cal}}}{a_{\text{exp}}} * 100 \quad (\text{II.5})$$

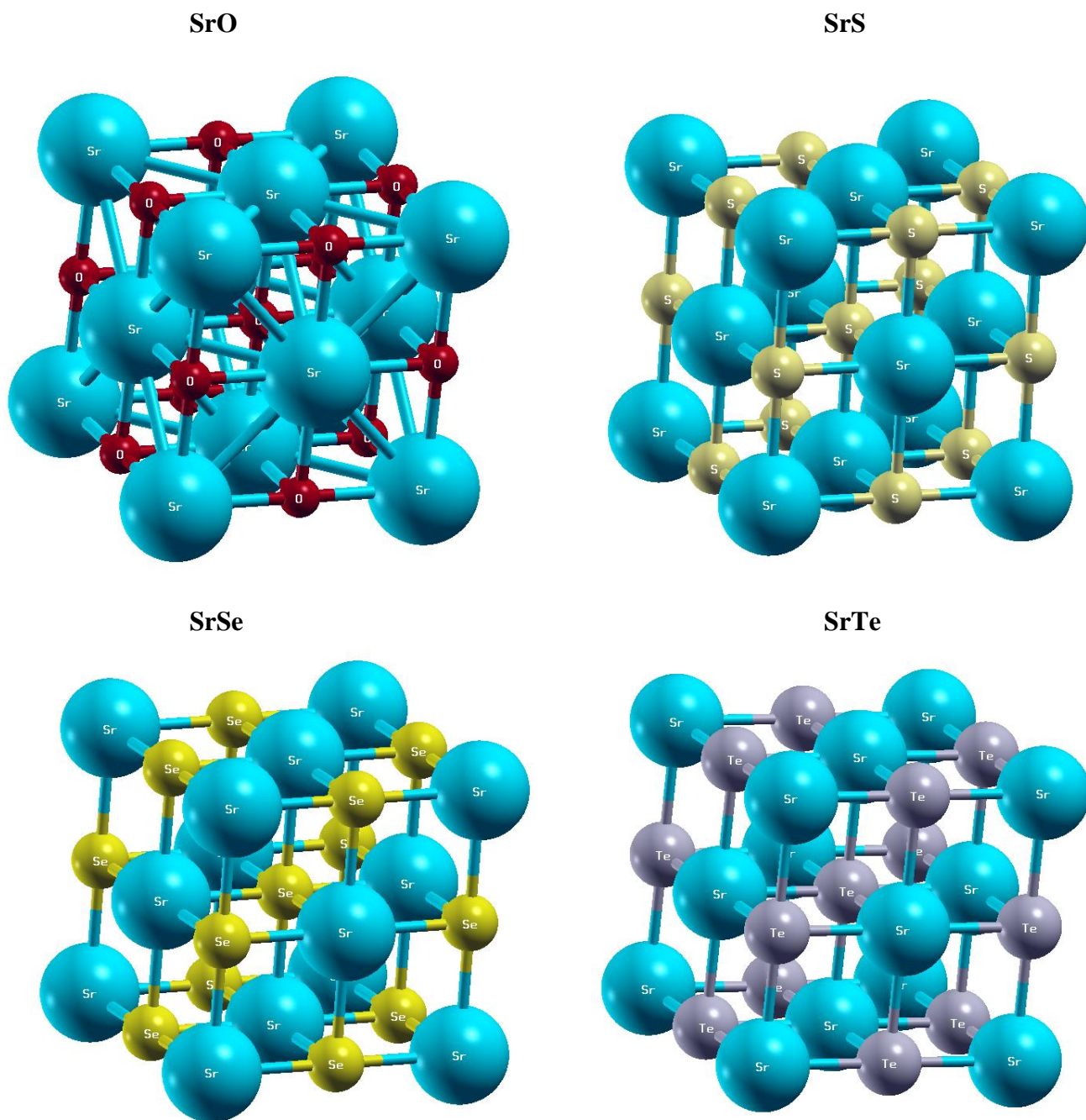


Figure II.1 : Structure cristallographique des alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe.

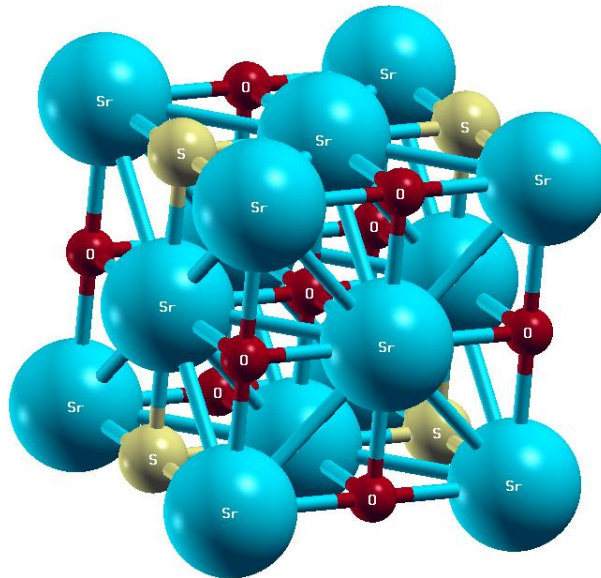
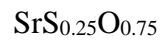
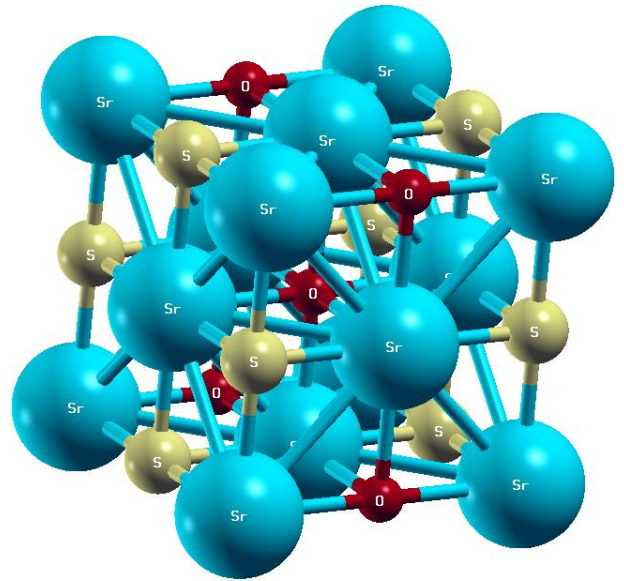
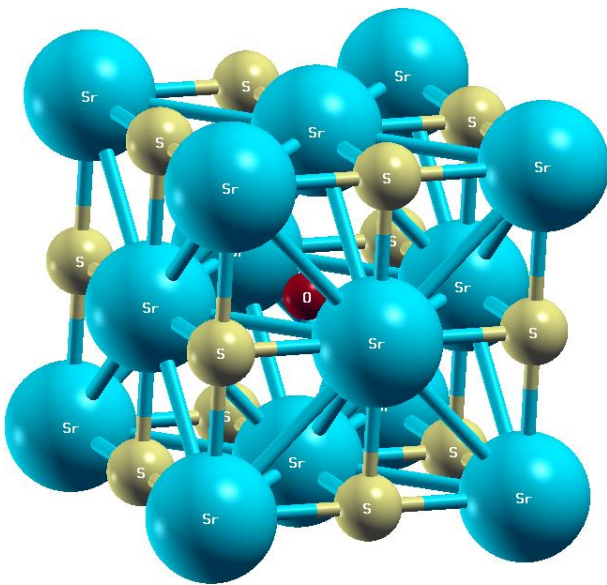
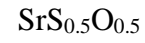
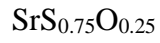


Figure II.2 : Structure cristallographique de l'alliage $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ pour les concentrations $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 .

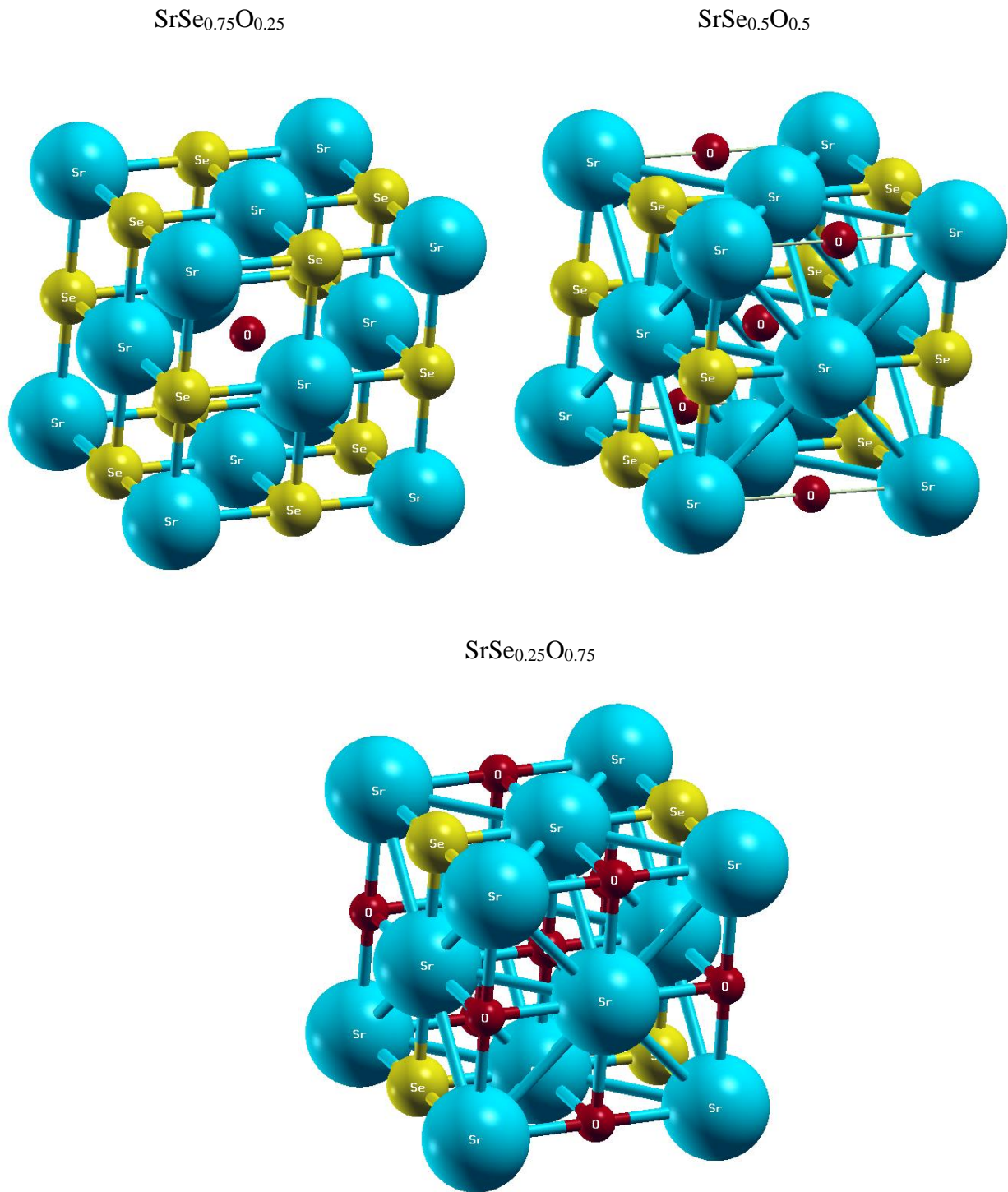


Figure II.3 : Structure cristallographique de l'alliage $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ pour les concentrations $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 .

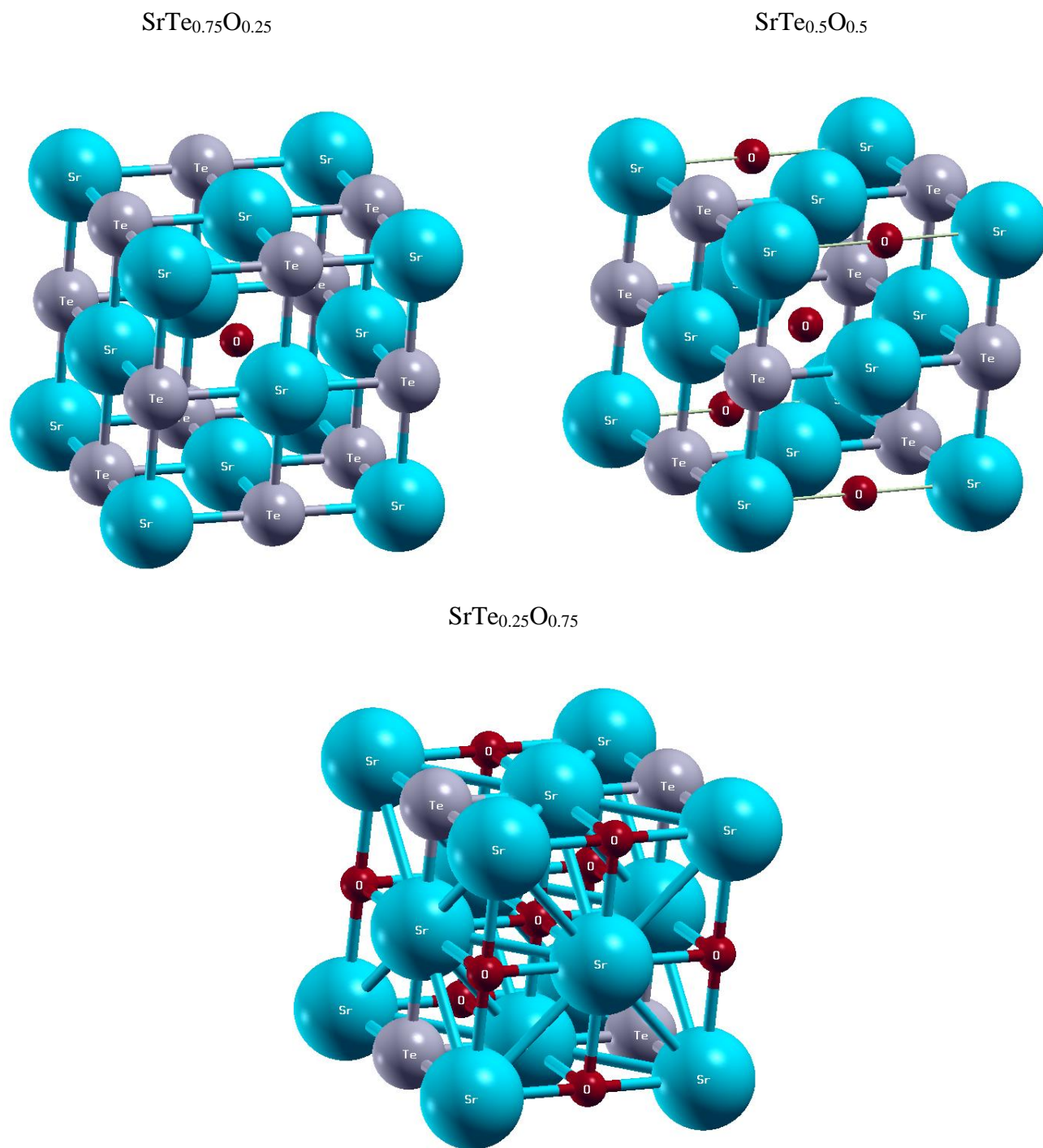


Figure II.4 : Structure cristallographique de l'alliage $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour les concentrations $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 .

Pour obtenir le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B), on doit ajuster la courbe de l'énergie totale ($E_{\text{tot}}(a)$) obtenu à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [11].

La variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation WC-GGA des composées binaires SrO, SrS, SrSe, SrTe et leurs alliages est représentée sur les figures II: (5-8) . La ligne continue représente le meilleur ajustement des points avec l'équation d'état de Murnaghan (expression (II.1)).

Les Tableaux II.1 et II.2 résument les résultats obtenus du paramètre de cristal a (Å) et le module de compression B (GPa) en utilisant les approximations GGA-PBEsol et WC-GGA relatifs aux $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), respectivement. Dans ces mêmes tableaux une comparaison est faite avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 on ne trouve pas d'autres résultats expérimentaux concernant ces matériaux .

Il est clair que les valeurs du paramètre du réseau a (Å) qui sont obtenus par l'approximations GGA-WC sont sous-estimées de l'ordre 0.77 %, 0.84%, 0.59 % et 0.75% pour les composés binaires SrX (X= O, S , Se et Te) respectivement par rapport à l'expérience [2, 19, 4 , 16]. Alors que celles obtenus par l'approximations GGA-PBEsol sont surestimées d'environ de 0.79%, 0.68%, 1.07% et 1.12% pour les binaires SrX (X= O, S, Se et Te) respectivement on les comparant à l'expérience [2, 19, 4 , 16]. En comparant nos résultats avec ceux obtenus par d'autres calculs théoriques comme celle de S. labidi, et *al.* [18] et M, Labidi, et *al.* [22], on trouve un bon accord ce qui nous aide mieux à valider nos résultats. En effet, le paramètre du réseau croît avec le nombre atomique c.à.d du nombre atomique inférieur au plus élevé (O^8 , S^{16} , Se^{34} et Te^{52}) du SrO au SrTe.

Pour le module de compressibilité nous remarquons des valeurs sous-estimées obtenu par la GGA-PBEsol de l'ordre de 2.96%, 20.17%, 8.66%, 18.46% pour SrO, SrS, SrSe et SrTe, respectivement par rapport à l'expérience [2, 19, 4 , 16]. Concernant l'approximation WC-GGA cette dernière surestimations les composés SrO et SrSe de l'ordre de 5.60%, 0.22% respectivement, et sous-estimées les composés SrS et SrTe de 8.62%, 10.37% respectivement par rapport à l'expérience.

En conclusion les résultats nous montre que le module de compressibilité décroît du (SrO au SrTe) du nombre atomique inférieur au plus élevé (O^8 , S^{16} , Se^{34} et Te^{52}). Cela confirme que SrTe est plus compressible que les trois autres composés.

Autre aspect d'étudier les propriétés structurales, est l'étude de la variation des paramètres cristallographiques tel que le constante de la maille et le module de compression en fonction de la concentration x .

Les figures II-9 représentent La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x des l'alliages $SrX_{1-x}O_x$ ($X : S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ avec la variation de paramètre de réseau calculé par la loi de Vegard [23], où cette loi indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique, cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$a(A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1-x) a_{BC}$ où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AB et AC respectivement. Cependant la violation de cette loi a été observée pour des alliages semi- conducteurs expérimentalement [24] et théoriquement [25, 26].

D'après la figure :(II-9) on remarque pour les alliages $SrX_{1-x}O_x$ ($X=SrS, SrSe, SrTe$) une faible déviation par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de "bowing" (écart à la linéarité) vers le haut égales à $-0.344, -0.377 \text{ \AA}$ pour $SrS_{1-x}O_x$, $-0.408, -0.542 \text{ \AA}$ pour $SrSe_{1-x}O_x$ et $-0.930, -0.950 \text{ \AA}$ pour $SrTe_{1-x}O_x$ avec les approximations GGA-PBEsol et WC-GGA respectivement. Ces paramètres ont été déterminés par ajustement des courbes obtenus par une fonction polynomiale de degré deux. Cette faible déviation est principalement due aux faibles écarts entre les paramètres du réseau des composés binaires SrO (5.16 \AA) SrS (6.024 \AA) $SrSe$ (6.236 \AA) et $SrTe$ (6.66 \AA) qui constituent l'alliage.

La figure II-10 montre la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x des l'alliages $SrX_{1-x}O_x$ ($X : S, Se$ et Te) $0 \leq x \leq 1$ qu' est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD, Linear Concentration Dependence). D'après le tableau II-2 une importante déviation positive par rapport à la LCD est constatée pour les alliage $SrX_{1-x}O_x$ ($X : S, Se$ et Te) avec un facteur de bowing égal à $40.43, 41.91 \text{ GPa}$ pour $SrS_{1-x}O_x$, $44.68, 54.62 \text{ GPa}$ pour $SrSe_{1-x}O_x$ et $93.94, 88.11 \text{ GPa}$ pour $SrTe_{1-x}O_x$ avec les approximations GGA-PBEsol, WC-GGA respectivement. L'écart à la linéarité observé pour la variation du module de compressibilité avec la Concentration x est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaires ($SrO, SrS, SrSe$ et $SrTe$) qui est montrée dans le Tableau II.2. Nos résultats montrent que le module de compressibilité des

alliages considéré croît avec l'augmentation de la concentration de O. On peut en déduire qu'en faisant varier x de 0 à 1, ces alliages deviennent moins compressibles [18].

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

	Paramètre du réseau a (Å)			
			Exp.	Autres calculs
	GGA-08	WC-GGA		
SrS	6.065	5.973	6.024 ^a	6.076 ^b , 6.065 ^c
SrS_{0.75}O_{0.25}	5.903	5.821		
SrS_{0.50}O_{0.5}	5.718	5.639		
SrS_{0.25}O_{0.75}	5.494	5.417		
SrO	5.201	5.12	5.16 ^d , 5.159 ^e	5.197 ^f , 5.09 ^g , 5.201 ^h
SrSe	6.303	6.199	6.236 ⁱ	6.323 ^b , 6.303 ^c
SrSe_{0.75}O_{0.25}	6.118	6.017		
SrSe_{0.50}O_{0.5}	5.873	5.793		
SrSe_{0.25}O_{0.75}	5.501	5.510		
SrO	5.201			
SrTe	6.735	6.610	6.66 ^k	6.76 ^b , 6.735 ^c
SrTe_{0.75}O_{0.25}	6.485	6.389		
SrTe_{0.50}O_{0.5}	6.204	6.100		
SrTe_{0.25}O_{0.75}	5.793	5.703		
SrO	5.201	5.12		

^aRef. [2], ^bRef. [17], ^cRef. [18], ^dRef. [19], ^eRef. [15], ^fRef. [20], ^gRef. [21], ^hRef. [22], ⁱRef. [4], ^kRef. [16].

Tableau II.2 : Module de compressibilité B (GPa) des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X : S, Se et Te) $0 \leq x \leq 1$ pour différentes concentrations x.

	Module de compressibilité B (GPa)			
	Nos calculs		Exp.	Autres calculs
	GGA-08	WC-GGA		
SrS	46.3	53.0	58 ^a	47 ^b , 46.3 ^c
SrS_{0.75}O_{0.25}	52.5	58.1		
SrS_{0.5}O_{0.5}	57.9	64.4		
SrS_{0.25}O_{0.75}	65.6	74.6		
SrO	88.3	96.1	91 ^d , 88 ^e	143.89 ^f , 105 ^g , 88.3 ^h
SrSe	41.1	45.1	45 ⁱ	41 ^b , 41.1 ^c
SrSe_{0.75}O_{0.25}	41.9	49.4		
SrSe_{1-x}O_{0.5}	56.87	56.9		
SrSe_{1-x}O_{0.75}	64.2	71.4		
SrO	88.3	96.1		
SrTe	31.8	35.4	39.5 ^k	36 ^b , 31.8 ^c
SrTe_{0.75}O_{0.25}	32.9	38.3		
SrTe_{0.5}O_{0.5}	37.0	45.3		
SrTe_{0.25}O_{0.75}	51.1	57.0		
SrO	88.3	96.1		

^aRef. [2], ^bRef. [17], ^cRef. [18], ^dRef. [19], ^eRef. [15], ^fRef. [20], ^gRef. [21] ^hRef. [22], ⁱRef. [4], ^kRef. [16].

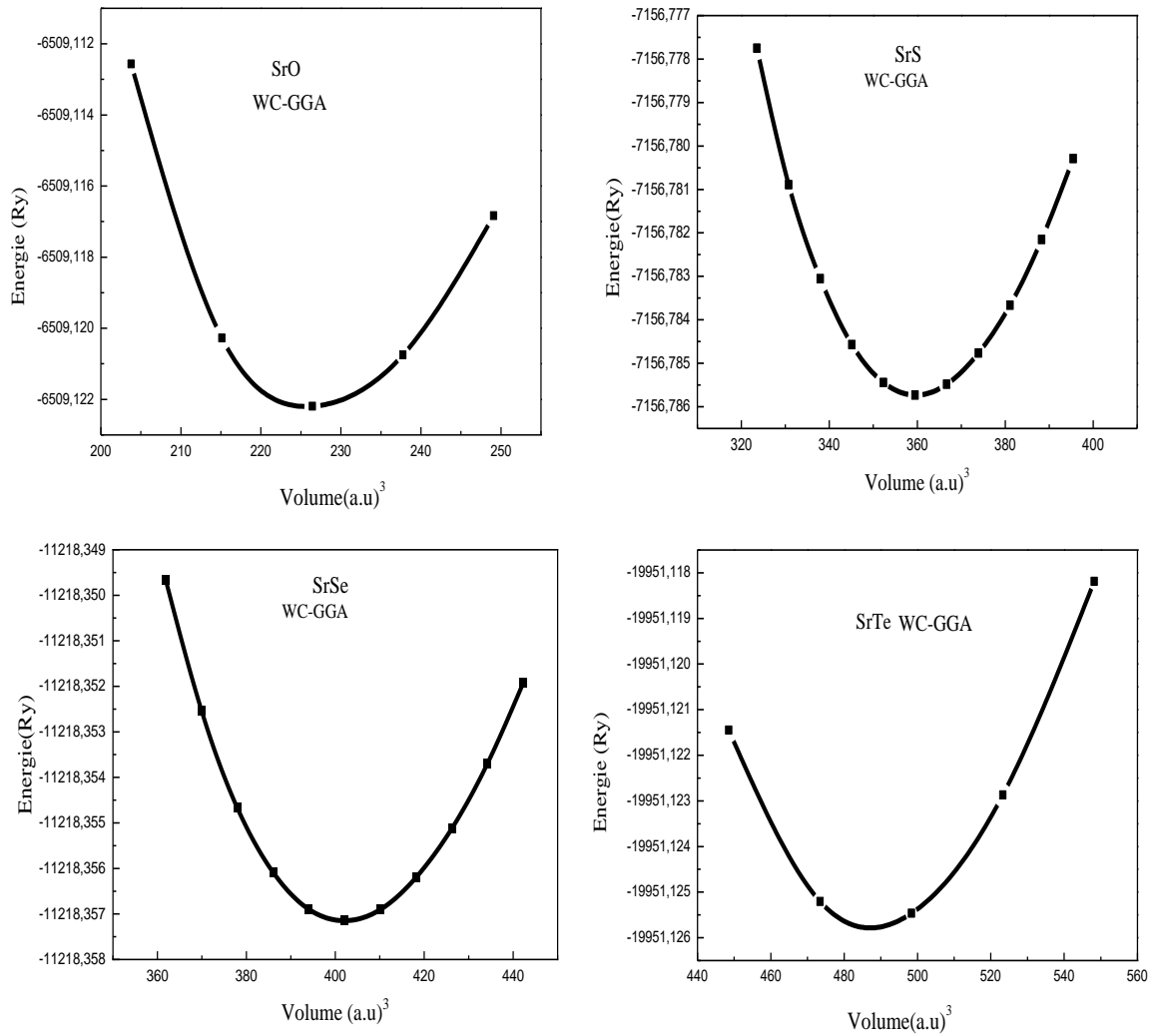


Figure II.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires SrO, SrS, SrSe, SrTe en utilisant l'approximation WC-GGA.

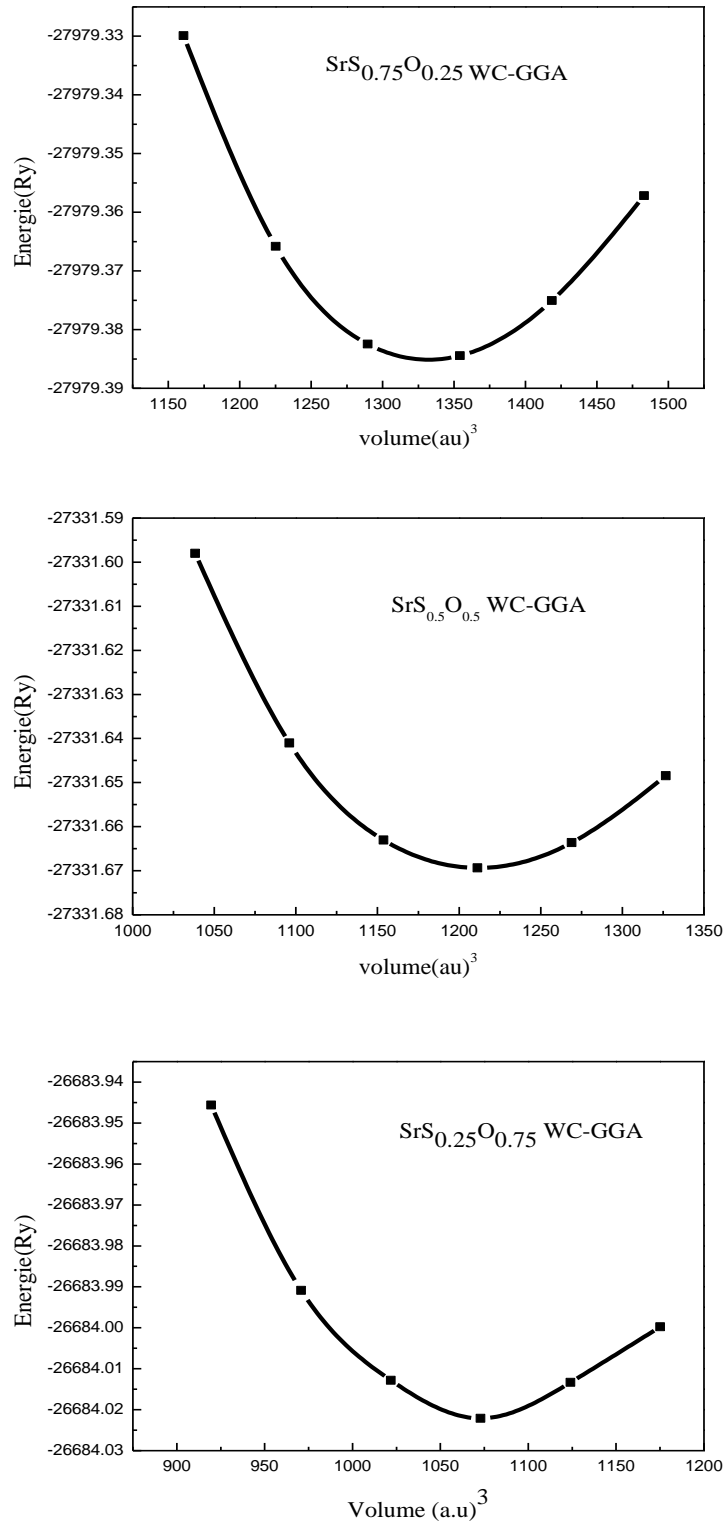


Figure II.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) en utilisant l'approximation WC-GGA.

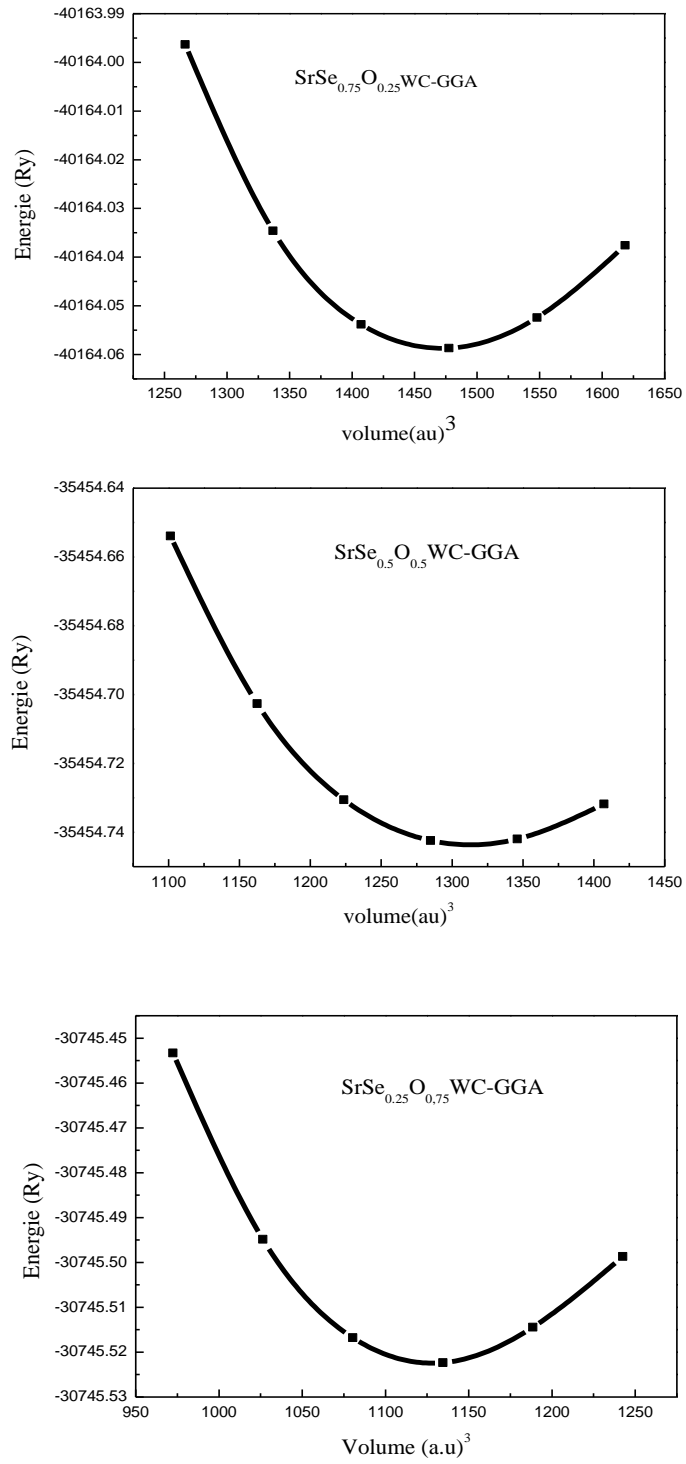


Figure II.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire SrSe_{1-x}O_x (x=0.25, 0.5, 0.75) en utilisant l'approximation WC-GGA.

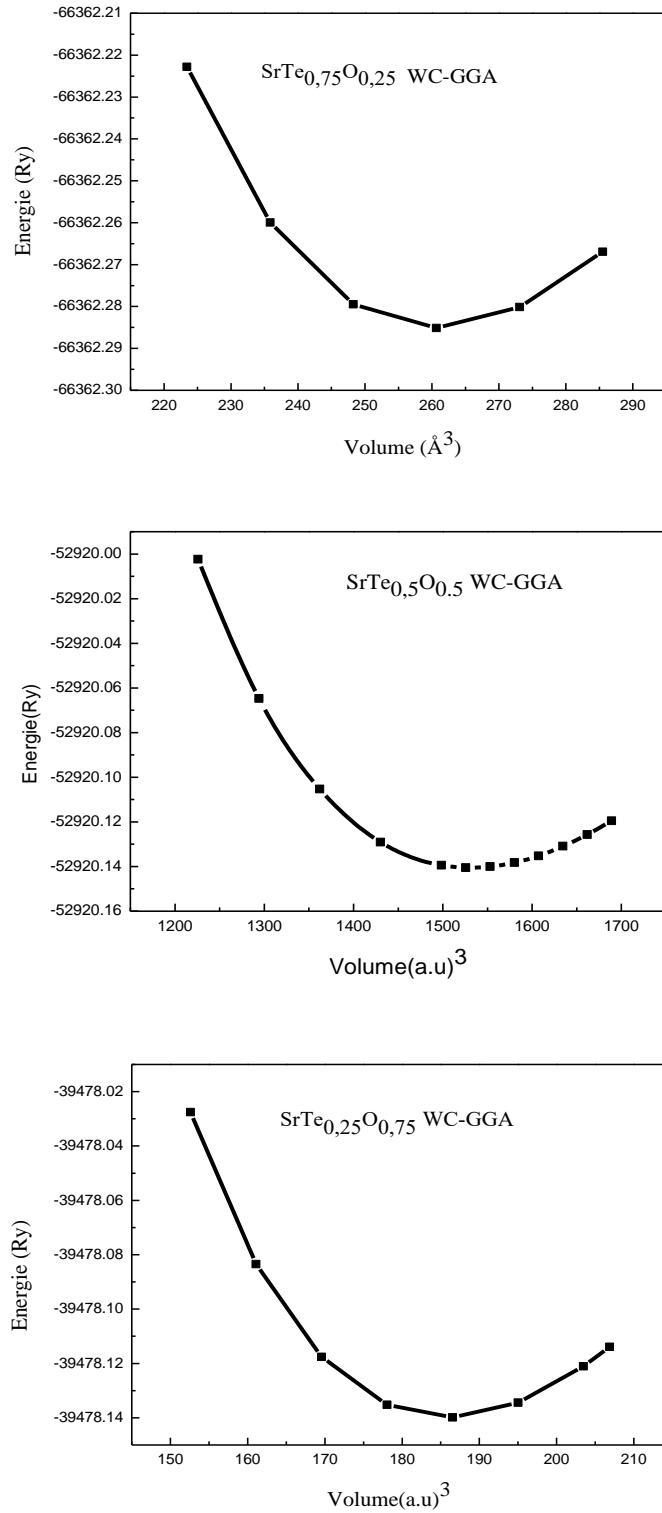


Figure II.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire SrTe_{1-x}O_x (x=0.25, 0.5, 0.75) en utilisant l'approximation WC-GGA.

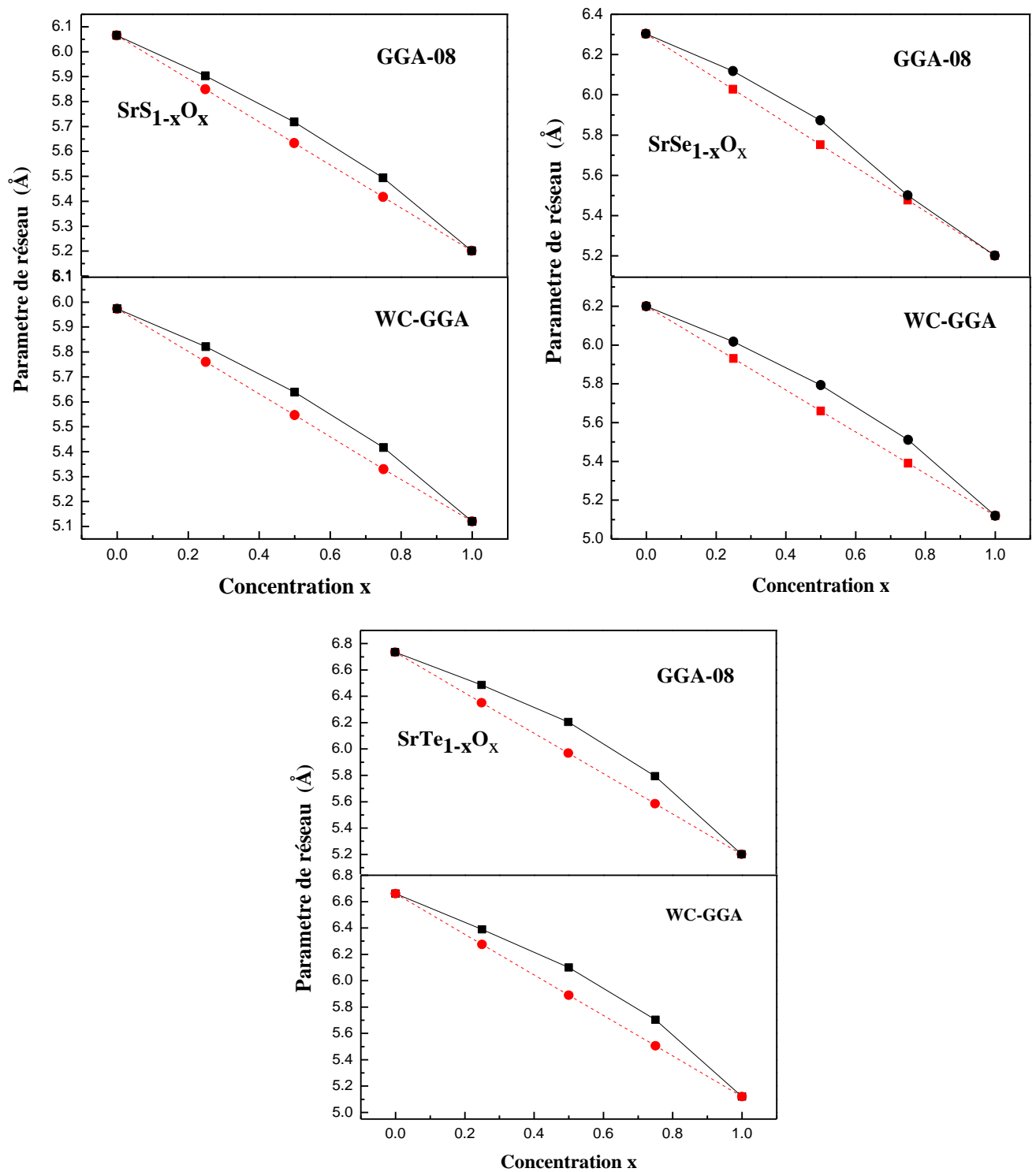


Figure II.9 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x calculés avec les approximations (GGA-08 et WC-GGA) de l'alliage $SrX_{1-x}O_x$ (X : S, Se et Te) $0 \leq x \leq 1$ comparée avec celle obtenue par la loi de Végard (petit tiret).

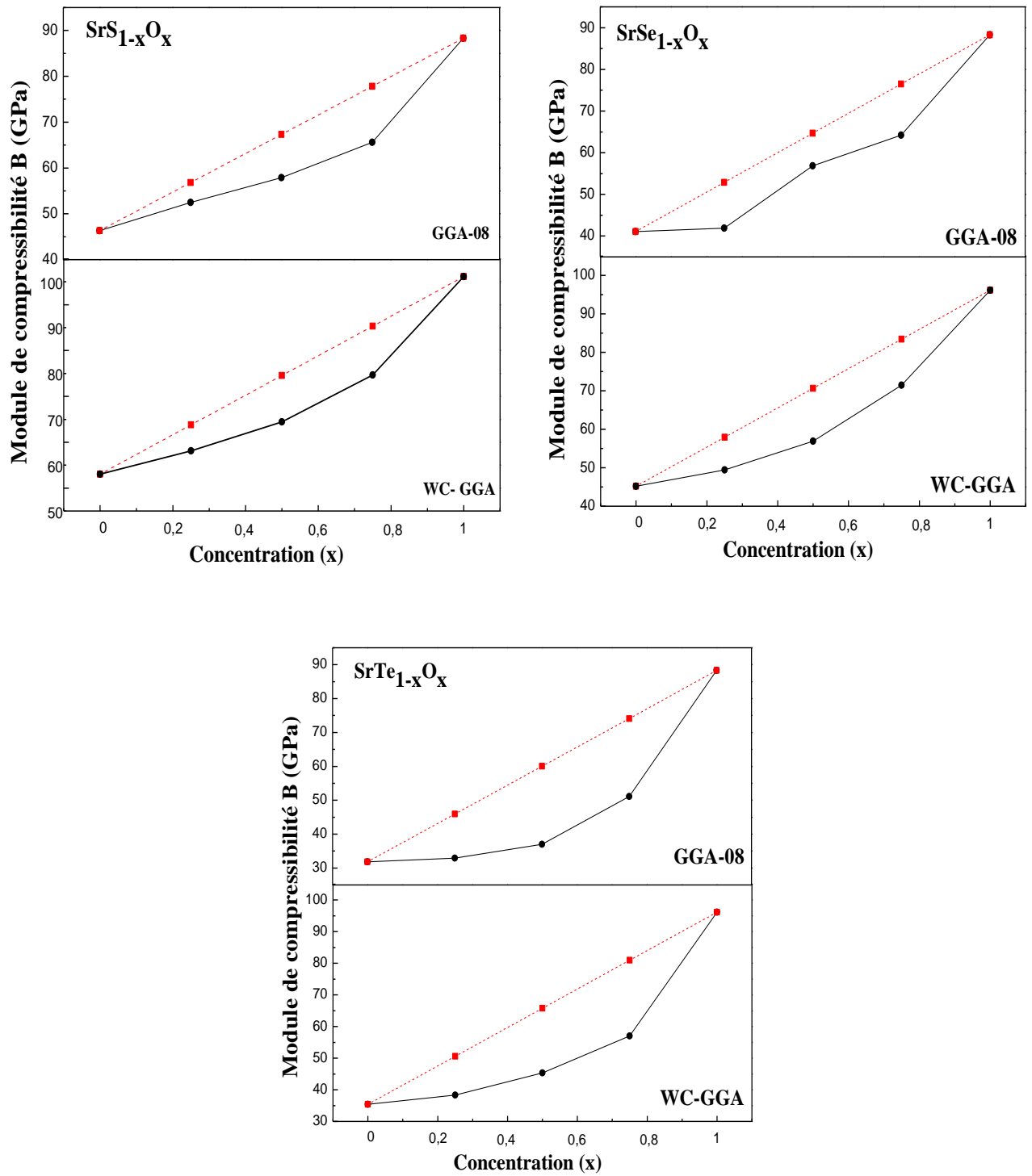


Figure II.10 : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x calculés avec les approximations (GGA-08 et WC-GGA) des alliages $SrX_{1-x}O_x$ (X : S, Se et Te) $0 \leq x \leq 1$ comparée avec celle obtenue par la loi de la dépendance linéaire de la concentration (petit tiret).

II.4.2 Etude des propriétés mécaniques

L'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte dans l'étude des forces mécaniques. Dans ce cas les forces sont décrites par des tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. On appelle le rapport contrainte/déformation module élastique. Ce module est constant pour des petites contraintes et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne aux conditions initiales une fois les contraintes sont supprimées.

II.4.2.1 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques nous informent sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Les études du premier principe basées sur la DFT sont utilisées pour obtenir des résultats fiables concernant les propriétés élastiques des composés binaires.

Nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k [8]. Les constantes élastiques exigent la connaissance du paramètre du réseau (a). Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} et C_{44} .

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 $\langle 100 \rangle$.

tandis que C_{44} (élasticité de la forme) est la mesure de la résistance à la déformation quand on applique une contrainte de cisaillement sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales.

C_{12} (élasticité volumique) ces contributions linéaires avec C_{11} nous donnent le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G) 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 obtenus sont rassemblés dans le tableau II-3 et on a fait appel à d'autres calculs expérimentaux et théoriques pour mettre nos résultats en évidence .

Les critères de stabilités mécaniques aux constantes d'élasticité pour les cristaux cubiques à pression nulle sont connus comme suit :

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; (C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{12} < B < C_{11} [27,28],$$

Nous remarquons que les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilités mécaniques et par conséquent les composés considéré stables.

On n' a pas trouvé des résultats expérimentaux pour les composés binaires SrS , SrSe et SrTe. Tandis que, pour le composé SrO nos valeurs calculées à partir des paramètres optimisés (C_{11} , C_{44}) sont petite que celles trouver expérimentalement par O. Madelung [15]. Théoriquement, nos valeurs calculés des composés SrX (X: O, S, Se et Te) sont relativement en bon accord avec ceux de Liwei Shi et al [16], R. Khenata et al [17] et Dinesh Varshney et al [29] avec des différences qui sont due aux différences des paramètres des calculs .

En effet, après la comparaison des valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du même composé pour tous SrX (X =O, S, Se et Te) obtenu par la WC-GGA on remarque que la valeur de C_{11} est clairement plus grandes que les deux autres constantes, ce qui indique que la résistance de ces matériaux au changement de longueur est plus importante que leurs 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 déformation de cisaillement. En outre, la valeur de la constante d'élasticité C_{44} diminue avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome X (O^8 , S^{16} , Se^{32} et Te^{52}) dans ce cas on peut conclure que le composé SrTe est plus compressible que SrO, SrS, SrSe .

Tableau II.3 : Constantes d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} en (GPa) des composés binaires SrX (X = O, S, Se et Te).

		Constantes d'élasticité (GPa)		
		C_{11}	C_{12}	C_{44}
SrO	WC-GGA	116.7	69.5	52.8
	Exp.	175.5 ^a	49.1 ^a	55.9 ^a
	Autres calculs	197.2 ^b , 133 ^c , 183.2 ^d	51.6 ^b , 34.05 ^c , 47.1 ^d	55.5 ^b , 46.8 ^c , 57.7 ^d
SrS	WC-GGA	128	15.1	26.6
	Exp.	-	-	-
	Autres calculs	79.9 ^c , 141 ^e , 113.9 ^f ,	17.81 ^c , 17.2 ^e , 19.4 ^f ,	26.6 ^c , 26.5 ^e , 30.3 ^f ,
SrSe	WC-GGA	103.4	15.5	20.9
	Exp.	-	-	-
	Autres calculs	57.3 ^c , 97.2 ^e , 131 ^g	14.74 ^c , 13.4 ^e , 17.6 ^g	23.9 ^c , 28.6 ^e , 30.4 ^g
SrTe	WC-GGA	91.8	6.8	15.1
	Exp.	-	-	-
	Autres calculs	54.8 ^c , 101.5 ^e , 98.4 ⁿ 52.1 ^m	13.0 ^c , 7.8 ^e , 10.2 ⁿ 32.8 ^m	21.0 ^c , 44.8 ^e , 15.6 ⁿ , 6.14 ^m

^a Ref. [15], ^b Ref. [21], ^c Ref. [29], ^d Ref. [30], ^e Ref. [17], ^f Ref. [31], ^g Ref. [32], ⁿ Ref. [33],
^m Ref. [34]

II.4.2.2 Les grandeurs mécaniques

Après avoir déterminé nos constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , on peut calculer d'autres grandeurs mécaniques très intéressantes tel que: le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B^*) le module de Young (E), le coefficient de Poisson (σ) et la constante de cisaillement C_S .

L'expression du module de compressibilité (B^*) pour un système cubique est donnée par la relation suivante :

$$B^* = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II.6})$$

On donne l'expression du module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) par les relations suivantes :

$$\begin{cases} E = \frac{9BG}{3B + G} \\ \sigma = \frac{3B - E}{6B} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Les limites sur le module de cisaillement G sont données par les relations II-7

$$\begin{cases} G = \frac{G_R + G_V}{2} \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Sachant que :

G_R est le module de cisaillement de Reuss[35] correspondant à la limite inférieure de G .

G_V est le module de cisaillement de Voigt [36] correspondant à la limite supérieure de G .

Le coefficient de Poisson (σ) dépend des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0,5. Généralement si $\sigma = 1/3$ (0.33) les matériaux sont ductiles et si non ils sont fragiles. Il

existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux auxétiques .

Le paramètre de Kleinman ξ est relié au tenseur de déformation interne ,il indique la position relative du cation et de l'anion quand le réseau cristallin est soumis à une contrainte à volume constant . 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 [37.38]. La valeur ξ sera calculée par la relation suivante [39]:

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

La constante de cisaillement (C_s) est une grandeur physique qui décrit la réponse du matériau aux contraintes de cisaillement et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement.

Elle est connu le module de rigidité et définie par le rapport de compression de cisaillement à la contrainte de cisaillement. (C_s) est relié aux constantes élastiques par l'équation suivante :

$$C_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II.10})$$

La micro dureté (H) est une mesure qui reflète la résistance d'un matériaux à la déformation plastique et dépend des constantes élastiques . Plus Précisément, la dureté de Vicker's d'un matériau est généralement définie par la l'équation suivante [40]:

$$H = \frac{(1 - 2\sigma)E}{6(1 + \sigma)} \quad (\text{II.11})$$

Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est une mesure du degré d'anisotropie élastique des solides . Il est définit par l'équation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{II.12})$$

Si $A=1$ le solide est élastiquement isotrope et il est uniformément déformable dans toute les directions du corps [41]. Si $A < 1$ il est anisotrope (c-à-dire que le solide est plus rigide le

long des axes <110> du cube et si $A > 1$ le solide est plus rigide le long de l'axe <111> diagonales du corps.

Pour calculer la température de Melting (température de fusion) (T_m) des binaires on utilise l'équation suivante :

$$T_m = 553 + 5.911C_{11} \quad (\text{II.13})$$

La température de Debye $\theta(V)$ est un paramètre fondamental important établissant de nombreuses relations avec des propriétés physiques telles que les constantes élastiques et la température de fusion. Au basses températures les excitations vibrationnelles proviennent uniquement des vibrations acoustiques. On a calculé la température de Debye en fonction de vitesse moyennes (V_m), vitesse longitudinales (V_l) et vitesse transversales (V_t) du son par la relation suivante [42,43]:

$$\theta_D = \frac{h^3}{K_B} \sqrt[3]{\frac{n^3 N_A \rho}{4\pi M} V_m} \quad (\text{II.14})$$

d'où h est la constante de Planck, k est la constant de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par unité de formule, M est la masse moléculaire par unite de formule, $\rho (= M/V)$ est la densité et V_m est la vitesse moyenne du son qui depend de vitesse longitudinales (V_l) et transversales (V_t) est défini par la relation :

$$V_m = \left(\frac{3}{V_l^{-3} + 2V_t^{-3}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.15})$$

(V_l) (V_t) sont défini par les relations suivante :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.16})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.17})$$

Les valeurs calculées des grandeurs mécaniques sont illustrées dans les **tableaux: II.4 et II.5**. D'après, ces tableaux on remarque que les valeurs calculées du module de compressibilité \mathbf{B}^* en fonction des constantes d'élasticité par la relation (II-4) sont approximativement les mêmes valeurs obtenues par l'ajustement EOS (en utilisant l'équation de Murnaghan). Ceci nous montre une estimation de la fiabilité et de l'exactitude de nos valeurs calculées des constantes d'élasticité pour SrX (X :O, S, Se et Te). D'après le tableau précédent on note que les modules de compressibilité \mathbf{B}^* , de cisaillement G et de Young E décroît avec l'augmentation de nombre atomique Z des atome (O, S, Se et Te) pour SrX (X :O, S, Se et Te). En outre, les valeurs du module de Young E sont petit ce qui influe sur la ductilité et les composés se révèlent moins rigide.

Il est maintenant super intéressant de calculer le module de Young (E) en deux dimensions (2D) et en trois dimensions (3D) car c'est la méthode la plus pratique de visualiser l'anisotropie élastique dans un matériau. Sachant que dans un système isotrope, la surface fermée 3D represent le module de Young (E) sur les directions cristallographiques devrait avoir une forme sphérique. Ainsi, la largeur de la déviation de la représentation 3D de la dépendance de direction cristallographique du module de Young de la forme sphérique donne l'étendue de l'anisotropie élastique.

Figure II.11 montre que la représentation 3D de la dépendance de la direction cristallographique du module de Young de SrX (X = S, Se, Te, O) s'écarte sensiblement de la forme sphérique, ce qui indique que ces composés sont caractérisés par une anisotropie élastique considérable. Pour une visualisation plus claire de l'anisotropie élastique, les sections transversales des surfaces (2D) fermées dans le plan [010] des composés examinés sont également montrées dans **Figure II.12**. On peut noter que la déviation de la section efficace est importante pour ces composés, ce qui indique l'élasticité anisotropique élevée de ces composés. Cette caractéristique du module de Young a été observée de la même façon dans des travaux récents [44-46].

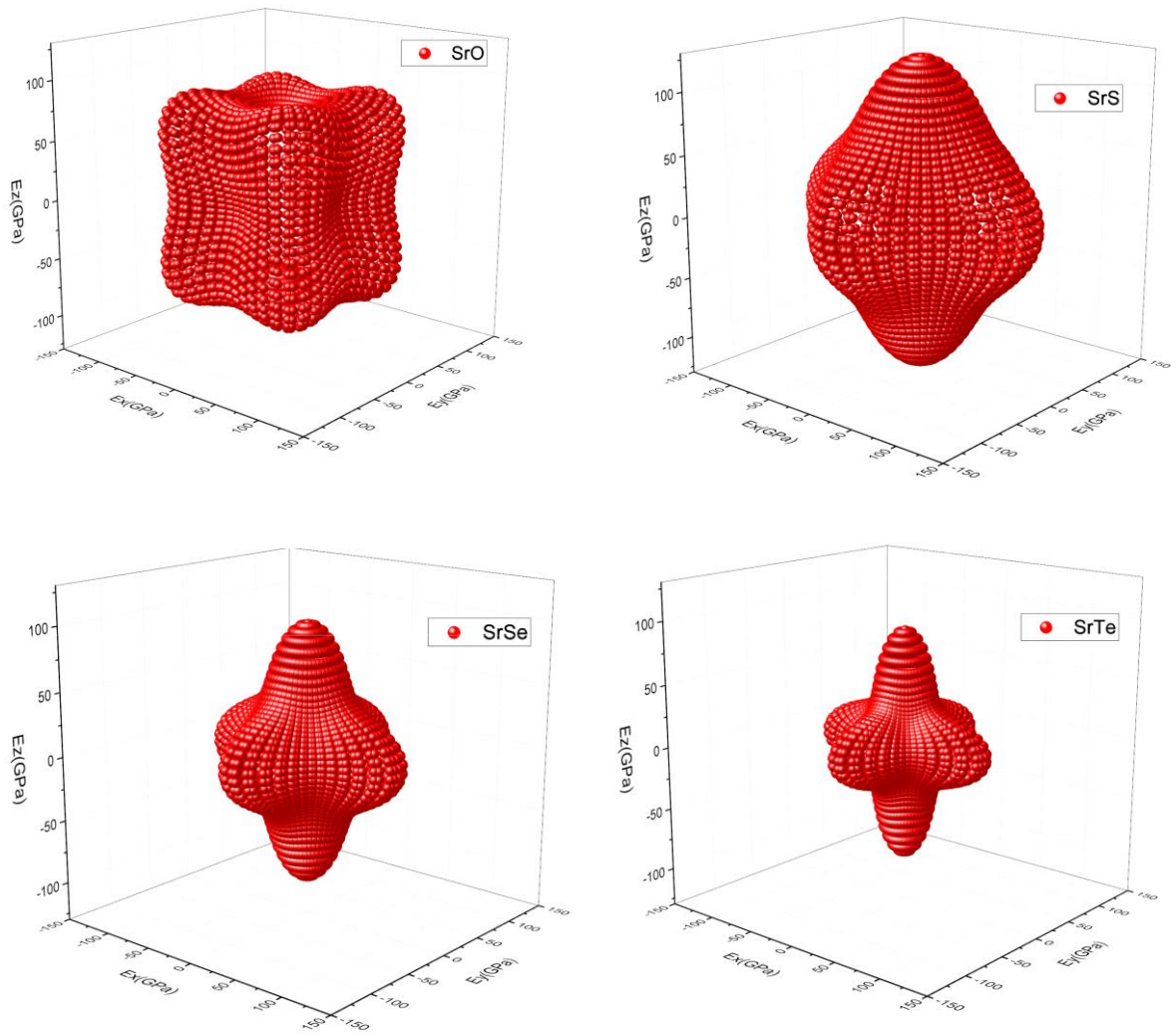


Figure II.11 : Module de Young (E) pour les alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe utilisant l'approximation WC-GGA en trois dimensions (3D).

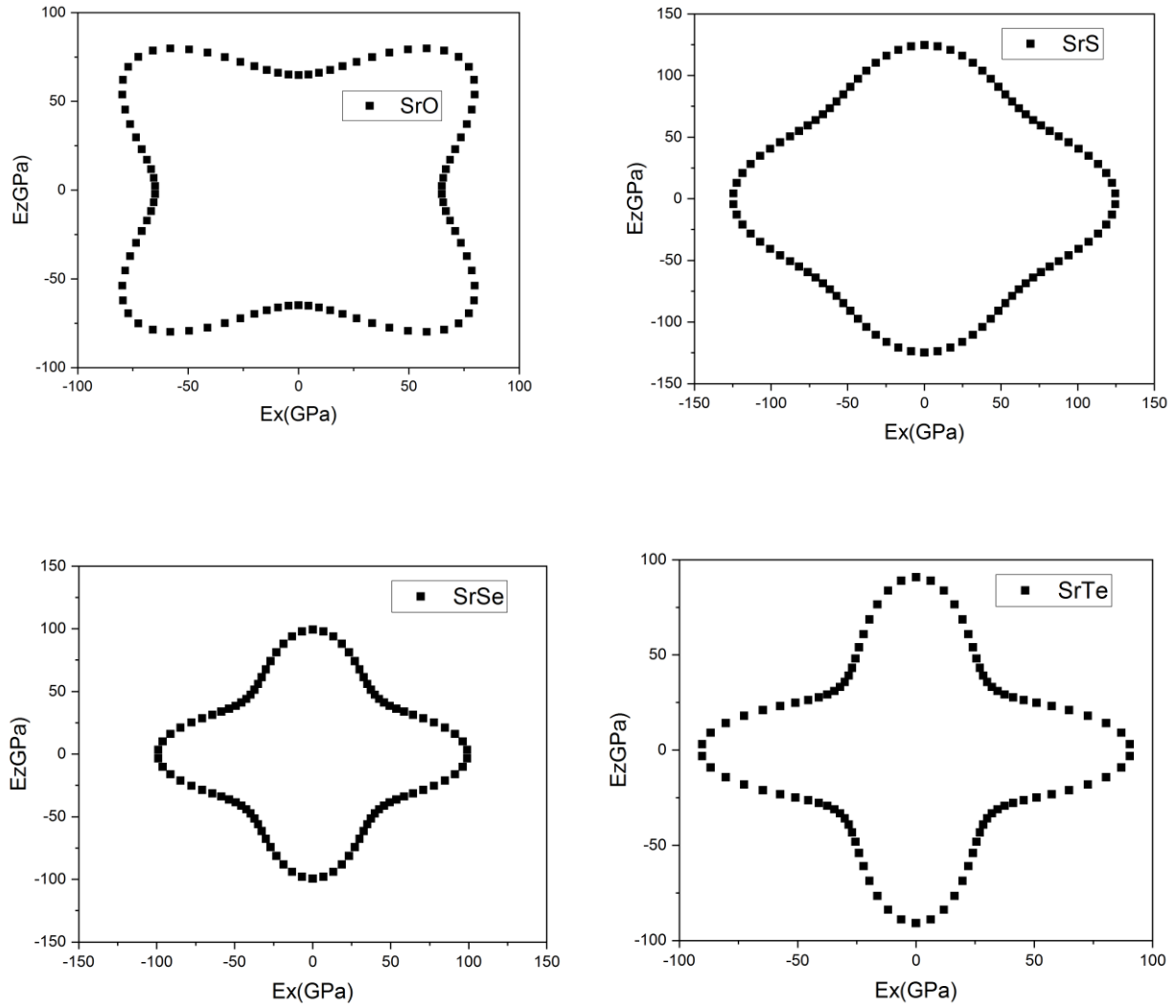


Figure II.12 : Module de Young (E) pour les alliages SrO, SrS, SrSe et SrTe utilisant l'approximation WC-GGA en deux dimensions dans le plan (xz).

Le coefficient de Poisson peut prédire la stabilité des réseaux cristallins contre le cisaillement[47]. la stabilité de ces derniers est lié relativement à la faible valeur du coefficient de Poisson. Les valeurs du coefficient de poisson σ des composés SrS, SrSe et SrTe sont 0.22, 0.24, 0.23 respectivement ces valeurs obtenues sont inférieures à la valeur critique 0.26 ce qui indique la fragilité de ces composés et pour le SrO sa valeur de σ est 0.30 cela indique la ductilité de ce composé.

En effet, la détermination de la pression de Cauchy C_P aide à estimer le caractère de la liaison atomique dans les métaux et les composés soit fragiles ou bien ils sont ductile[48]:

$$C_P = C_{12} - C_{44} \quad (\text{II.18})$$

Pour nos composés, la valeur de la pression de Cauchy C_P calculée pour le composé SrO est positive ce qui indique que la contribution des liaisons est très forte, les liaisons sont à caractère métallique et il confirme la ductilité de ce composé. Pour SrS, SrSe et SrTe la pression de Cauchy est négative, alors les liaisons ont un caractère covalent cela confirme la fragilité de ces composés.

La ductilité désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. Nous pouvons dire aussi que la ductilité est l'aptitude d'un matériau à résister à cette propagation. Selon la formule empirique de Pugh[49], on peut estimer les comportements fragiles et ductiles 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 $B/G = 1.75$ est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux. Lorsque ce rapport (Fragile $< 1.75 <$ ductile). Donc on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est Fragile. S'il y résiste bien, il est dit ductile, sinon il est dit 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.

Il est clairement visible que les rapports obtenus de B/G pour les composés SrS, SrSe et SrTe sont inférieurs à la valeur critique 1.75 (composés fragiles) par contre, pour le SrO le rapport de B/G est supérieur à la valeur critique 1,75 Ceci confirme que l'oxyde de strontium est un composé ductile. Dans ce présent travail les valeurs calculés du facteur de Zener sont 2.24, 0.471 ,0.475 et 0.36 pour les composés SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement $A \neq 1$ ça nous

indique que les alliages SrS SrSe SrTe SrO sont anisotropes. Par ailleurs, les valeurs calculées du paramètre de Kleinman sont faibles cela signifie qu'il y a une grande résistance contre la déformation de la courbure de la liaison et l'angle de la liaison. Nos valeurs calculées de la micro dureté H égalent à 5, 6 , 5, 4.2 pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement sont inférieures à 10[50,53] Il est bien clair que nos composés se révèlent moins rigide.

En comparant nos valeurs de la température de Debye $\theta(V)$ obtenu par la relation (II-14) aux valeurs obtenu par le code Gibbs [54] on remarque des surestimations de l'ordre 7.85%, 3.31%, 5.21% pour SrS, SrSe et SrTe respectivement par contre, pour le SrO on remarque sous-estimation de l'ordre 15.51% .

Tableau II.4 : Grandeurs mécaniques B , E , G , σ , C_{12} - C_{44} , B/G , A , ζ , H , en (GPa) et T_m (K) des composés binaires SrX (X : O, S, Se et Te).

	B^* (GPa)	E GPa	G	σ	C_P	B/G	A	ζ	H	T_m
SrO	85.23	99.75	38.22	0.30	16.7	2.23	2.24	0.70	5	1242.7
SrS	52.73	88.253	36.14	0.22	-11.5	1.46	0.471	0.268	6	1309.5
SrSe	44.8	70,10	28.28	0.24	-5,4	1.58	0.475	0.30	5	1164.1
SrTe	35.13	57.05	23.20	0.23	-8.3	1.51	0.36	0.22	4.2	1095.5

Tableau II.5: Grandeurs mécaniques ρ (Kg/m³), V_t (m/s), V_l (m/s), V_m (m/s) et Θ_D (K) des composés binaires SrX (X : O, S, Se et Te).

	ρ (Kg/m ³)	V_t (m/s)	V_l (m/s)	V_m (m/s)	Θ_D (K)	
					relation (II.14)	Gibbs
SrO	5127.91	2730.0737	5153.5612	3051.3503	354.9241	420.11
SrS	3730.5364	3112.3979	5201.1169	3443.9558	343.3827	318.38
SrSe	4642,5537	2468,2759	4215,8087	2736,82767	262,8870	254.45
SrTe	4945.2898	2166,1159	3667,5060	2399.09784	216.0867	205.38

II.4.3 Etude des Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont des grandeurs qui caractérisent le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une variation de la température. L'étude de ce type de propriétés nous permet de modéliser les transferts thermiques dans les systèmes complexes et de prédire leurs comportements thermiques. De plus, l'étude des propriétés thermiques des matériaux représente un enjeu important pour la quasi-totalité de l'activité industrielle: métallurgie, mécanique (résistance des matériaux soumis à des gradients de température), génie climatique, bâtiment (isolation thermique) et électronique (dissipation thermique dans les composants). Par ailleurs, la connaissance des propriétés thermodynamiques nous permet d'accéder à la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux (stabilité thermique et chimique) et d'autre part de doter des données importantes sur ces matériaux pour bien analyser leur futur comportement dans leur environnement.

Les résultats obtenus dans cette partie ont été réalisés totalement par l'application d'une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la température et la pression sont égales à zéro, donc cette méthode nous permet d'étudier les propriétés de nos matériaux seulement dans l'état fondamentale. En effet, le modèle de quasi harmonique de Debye a été présenté pour bien traiter les propriétés thermodynamiques dans des points des températures et des pressions différentes à zéro où ce dernier a été basé essentiellement sur l'optimisation d'énergie ($E-V$) par la méthode ab-initio.

Dans cette étude nous allons présenter l'effet de la température et de la pression sur les paramètres cristallographiques (paramètre du réseau et module de compression), capacité calorifique (C_v), coefficient de dilatation thermique et la température de Debye de nos composés binaires et la stabilité thermodynamique des alliages ternaires dans la structure Rocksalt (NaCl), nous utilisons une méthode approximative basée sur la combinaison du modèle quasi-harmonique de Debye [55-57].

II.4.3.1 Modèle quasi-harmonique de Debye

L'étude des propriétés thermiques des matériaux nous montre leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température sur les paramètres cristallographiques et sur les paramètres thermodynamiques à partir d'optimisation $E-V$ calculé à $T=0$ et $P=0$. Dans cette partie on va appliquer une méthode approximative basée sur la combinaison du modèle quasi-harmonique de Debye [55-57] et le calcul du premier principe

($E-V$) pour calculer les propriétés thermiques des alliages SrO, SrSe, SrTe et SeTe. Cette méthode a été implémentée dans le programme de Gibbs [54]. Elle résout essentiellement la fonction de Gibbs $G(V; P)$ où cette dernière est représentée dans la relation suivante:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{II. 19})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule .

PV la constante de pression à l'état hydrostatique,

$\theta(V)$ la température de Debye.

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 [58]:

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (\text{II.20})$$

n représente le nombre d'atomes par unité de volume, $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ est l'intégrale de Debye, pour un solide isotrope, θ est donnée par la relation [59] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f \left(\sigma \sqrt{\frac{B_s}{M}} \right) \quad (\text{II.21})$$

Où $V, M, n, f(\sigma), k$ représentent respectivement, le volume, la masse molaire, le nombre d'atomes par formule unité, la fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et la constante de Boltzmann.

B_s le module de compressibilité adiabatique, rapproché par la compressibilité statique [59] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{II.22})$$

Et le $f(\sigma)$ est donné par [60]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[\left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{II.23})$$

Mais 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 [61].

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{II.24})$$

On obtient l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ par la résolution de l'équation (II.24). La capacité calorifique C_V et le coefficient de la dilatation thermique α sont donnés par [59] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{II.25})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (\text{II.26})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{II.27})$$

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

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{II.28})$$

II.4.3.2 L'effet de la température sur les propriétés structurales

La variation du paramètre de réseau (a) en fonction de la température à différentes pressions pour les composées SrO, SrS, SrSe et SrTe est illustrée dans la Figure II.13.

D'après la figures, on constate que la variation du paramètre de réseau est presque linéaire pour les températures $T < 100$ K. Ainsi que, pour $T > 100$ K le paramètre de réseau est inversement proportionnel à la pression, tout à fait le contraire pour la température c'est-à-dire le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de la température mais le taux d'augmentation est très réduit. 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 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 .

La relation entre le module de compression β et la température à différentes pression des composées précédentes SrO, SrS, SrSe et SrTe est indiquée dans la figure II.14 . On remarque que la variation du module de compressibilité est similaire à celle du paramètre de réseau à $T < 100$ K (la variation de β est presque linéaire). tandis qu'à $T > 100$ K, le module décroît avec la croissance de la température par contre, sous l'effet de la pression, à une température donnée on constate que lorsque la pression augmente le module de compressibilité augmente aussi. Mais à faible pression l'effet de la température sur le module de 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.

Le module de compression diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée, ce qui explique que la liaison cristalline devient plus compressible avec la croissance de la température.

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 93.92 GPa, 52.745 GPa, 44.87 GPa et 35.22 GPa pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement alors nos résultats concordent mieux avec celui que nous avons obtenu à l'aide des constantes élastiques : 52.73, 44.8 et 35.13 GPa pour les composées SrS, SrSe et SrTe .

II.4.3.3 Coefficient de dilatation α

Le coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ dépend aux effets de la température pour une pression fixe. La figure II .15 représente la variation du coefficient de dilatation thermique α , elle nous a montré pour une pression définit, $\alpha(T)$ augmente proportionnellement avec la température. Mais quand la pression augmente, cette augmentation de $\alpha(T)$ devienne très réduite par rapport à la température et qui tend à converger vers une valeur constante à hautes températures. Alors, α est inversement proportionnelle à la pression. Ce qui explique que le coefficient de dilatation α se croit avec la température à basse pression (P= 0 GPa). Nos valeurs calculées du coefficient α à T = 300 K et à P = 0 GPa égales à : 6.215, 6.597,6.282 $10^{-5}K^{-1}$, pour SrS, SrSe et SrTe respectivement.

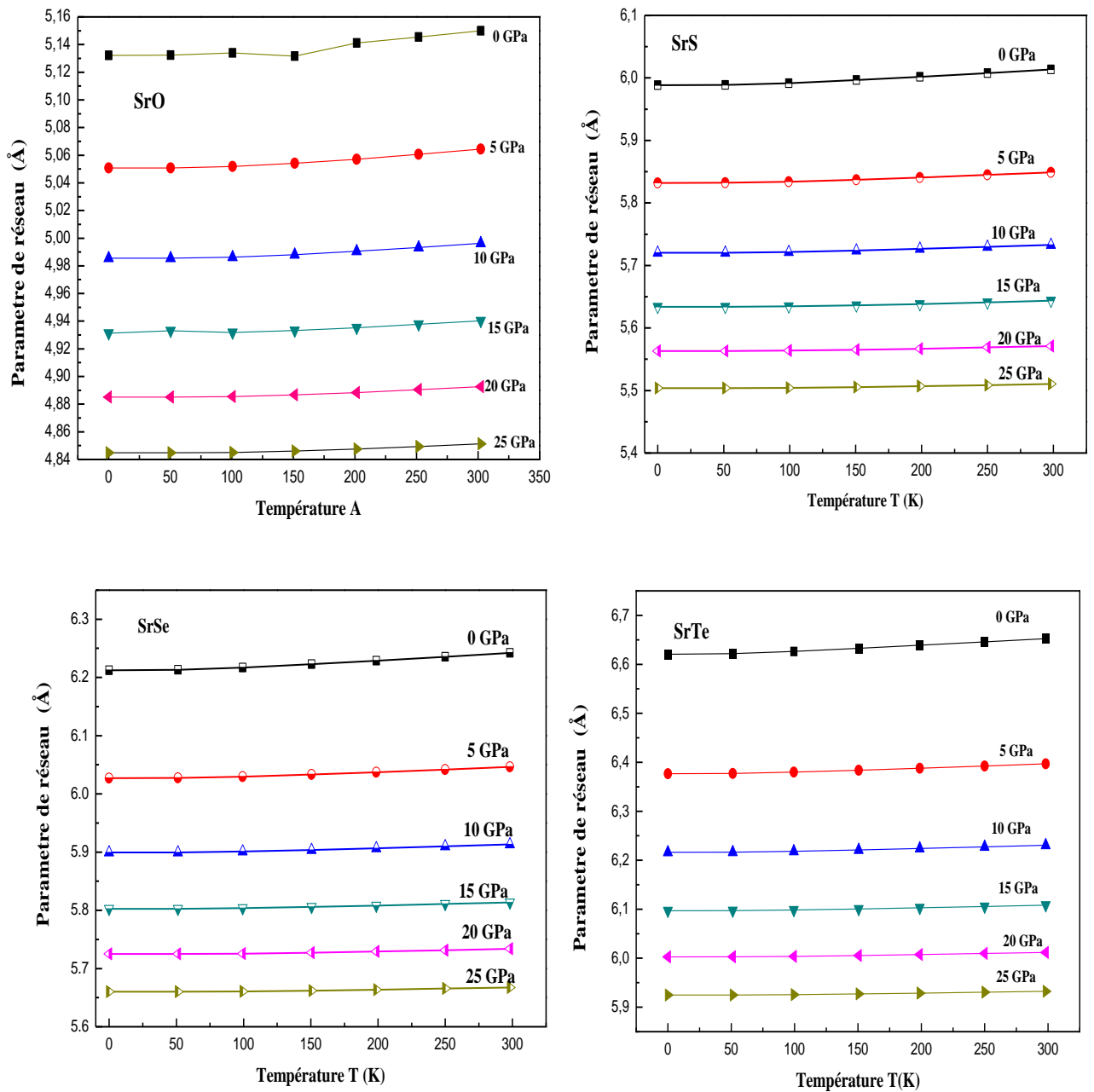


Figure II.13 : Variation du paramètre de réseau a en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe.

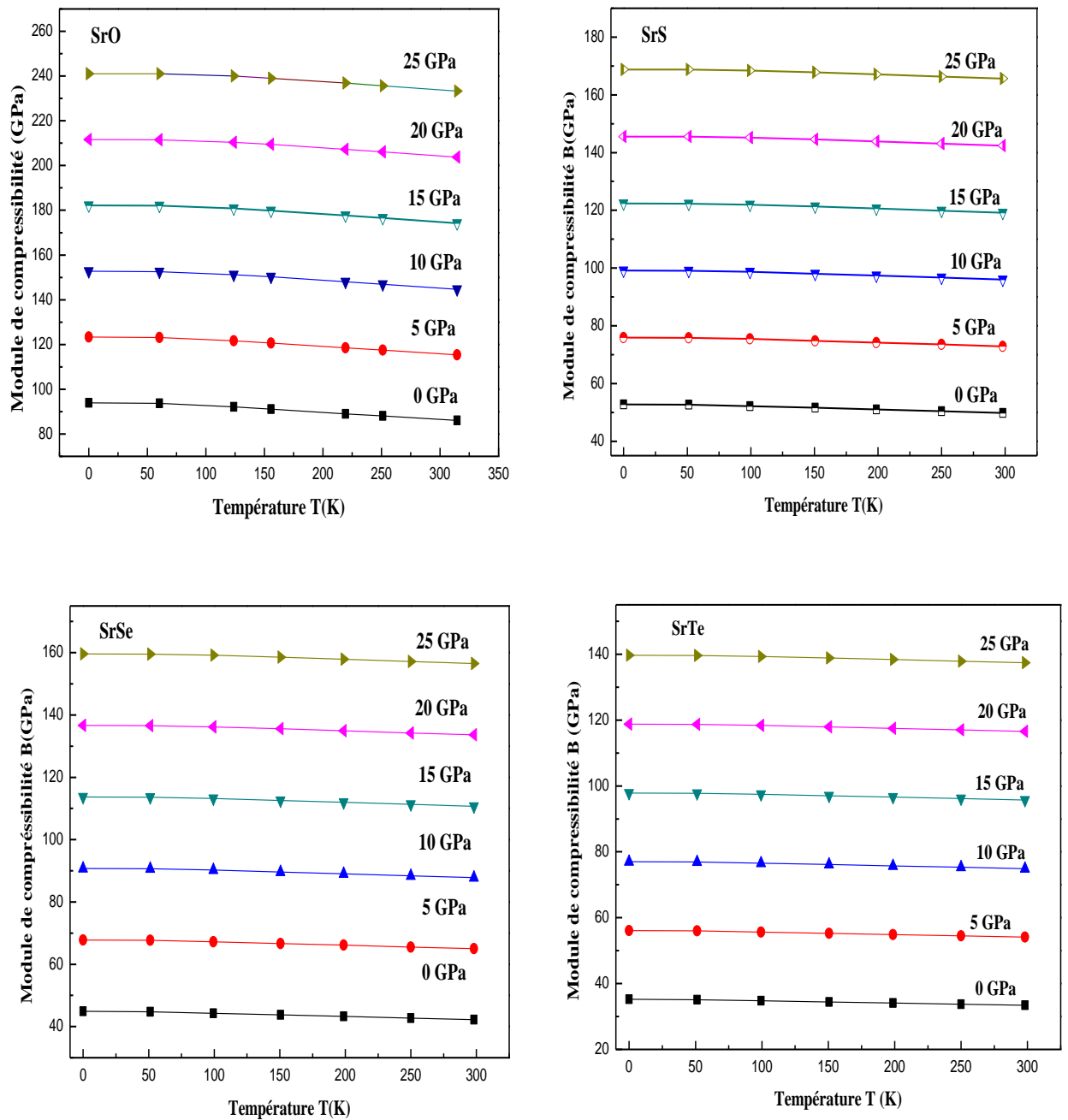


Figure II.14 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe.

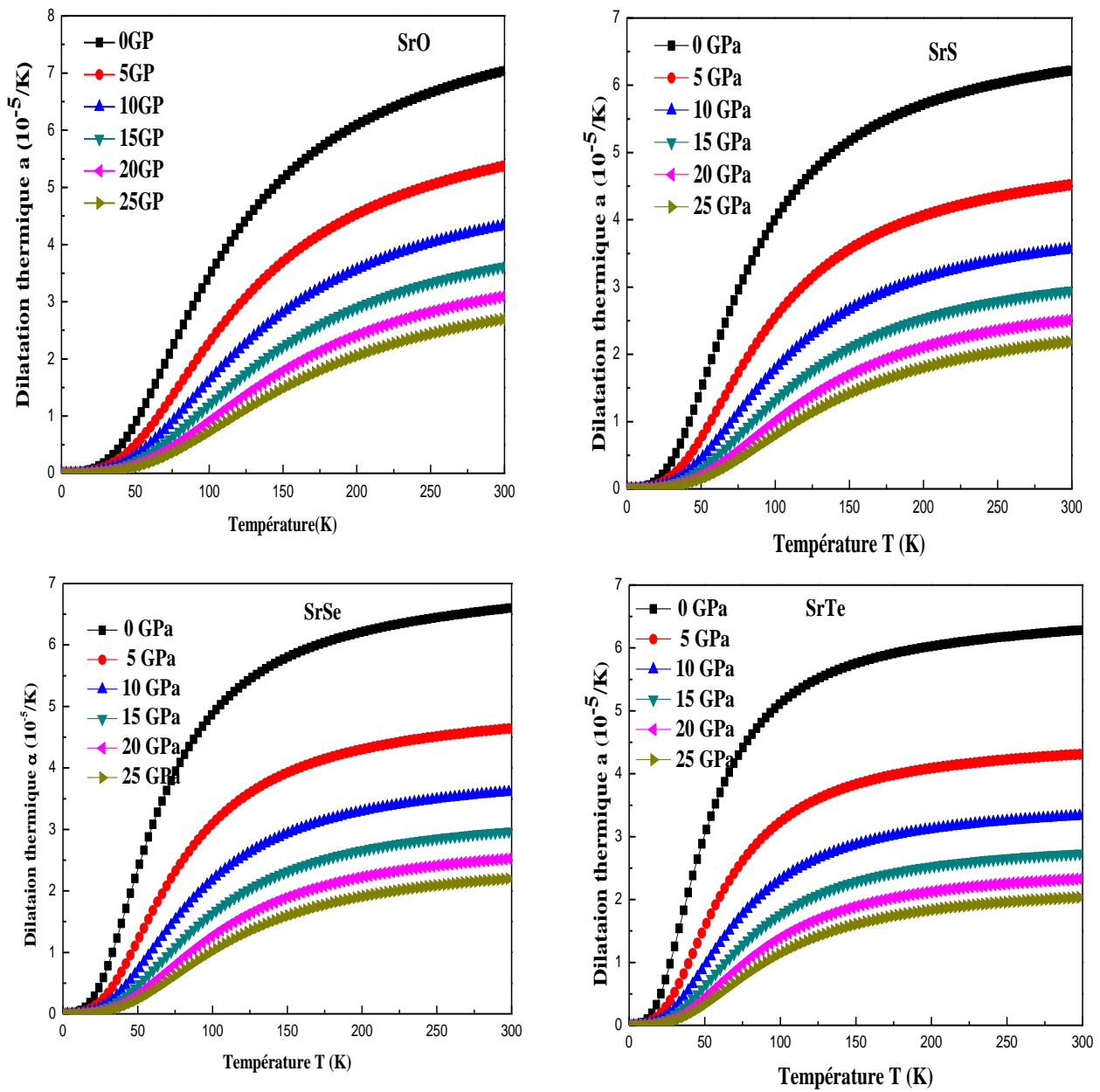


Figure II.15 : Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement.

II.4.3.4 Capacité calorifique

La variation de la température agit sur les appareils développées récemment c'est pour ça on doit connaître les propriétés physiques des matériaux utilisées. Par exemple la capacité calorifique à volume constant $C_v(T)$ c'est une propriétés nécessaire pour comprendre le comportement de ces matériaux.

La figures II.16 illustre la dépendance en température et pression de la capacité calorifique $C_v(T)$ à volume constant C_v pour les composés SrO, SrS, SrSe et SrTe.

La variation de la capacité calorifique en fonction de la température se révèle en deux comportements : à basses températures $C_v(T)$ croit rapidement avec la température ou elle est proportionnelle à (T^3) [54] 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 [62], la variation de la capacité calorifique devient presque indépendante de la température. Lorsque la température croît on remarque que $C_v(T)$ croît amplement à basses températures ensuite cette croissance devient lente à hautes températures jusqu'à atteindre la limite de Dulong-Petit, ou elle devient presque constante. On a déterminé les valeurs du $C_v(T)$ à $T = 300$ K et à $P = 0$ GPa sont 46, 47.28, 48.21 et 48.78 J/mol*K pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement. On conclut que le changement de la pression n'a pas d'effet important sur la capacité calorifique.

II.4.3.5 Température de Debye $\theta(V)$

La température de Debye $\theta(V)$ est une propriété thermique qui est en fonction de plusieurs propriétés physiques comme les constantes élastiques, chaleur spécifique et la température de fusion, d'où cette température devient un paramètre très important pour étudier ces propriétés.

La figure II. 17 représente la variation de la température de Debye $\theta(V)$ en fonction de la température à différentes pressions. D'après cette figure on remarque qu'à une pression donnée la température de Debye est presque constante pour les températures de ($T=0$ K jusqu'à 100 K), mais quand $T > 100$ K elle diminue de façon 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 linéairement.

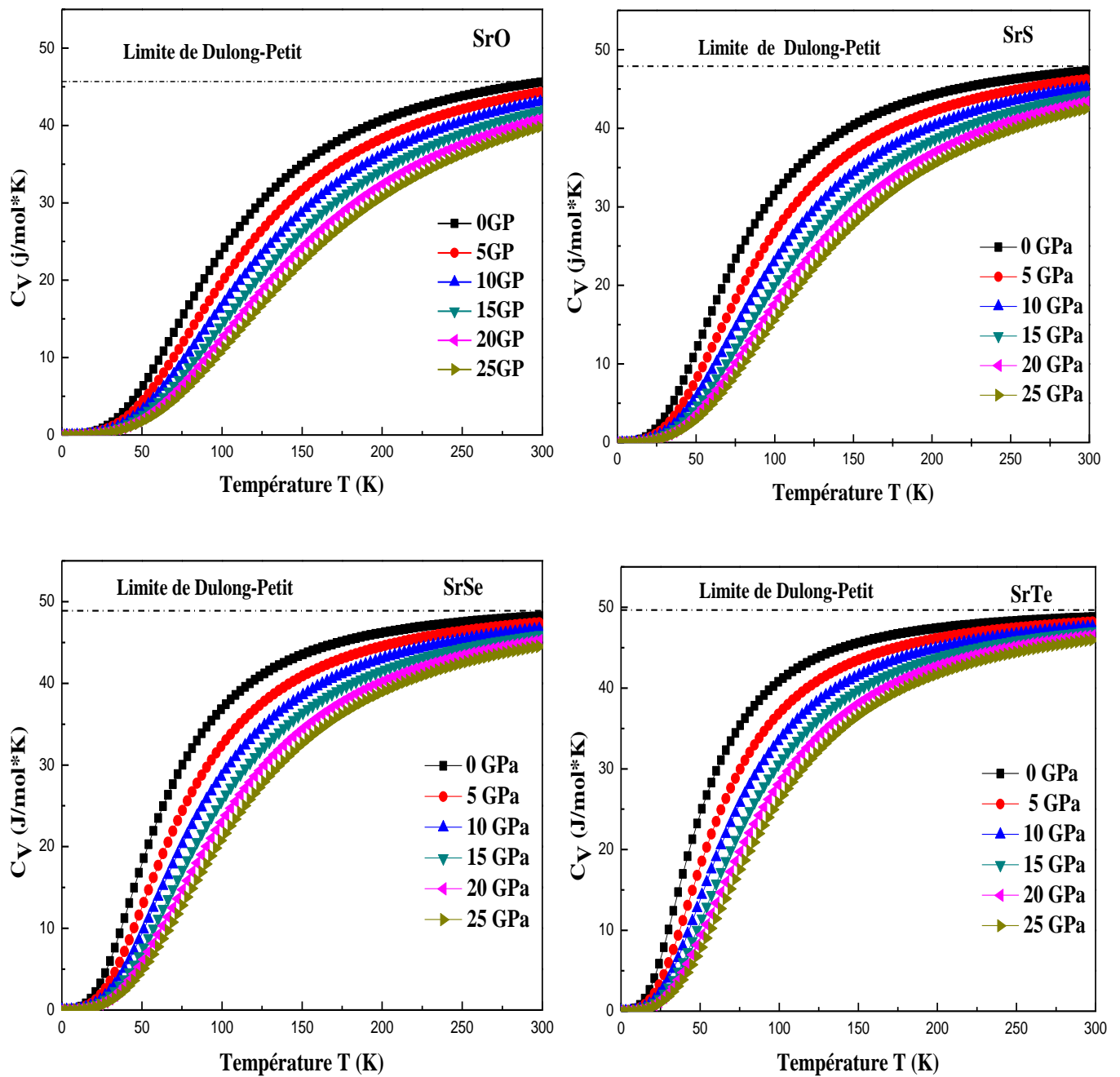


Figure II.16 : Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement.

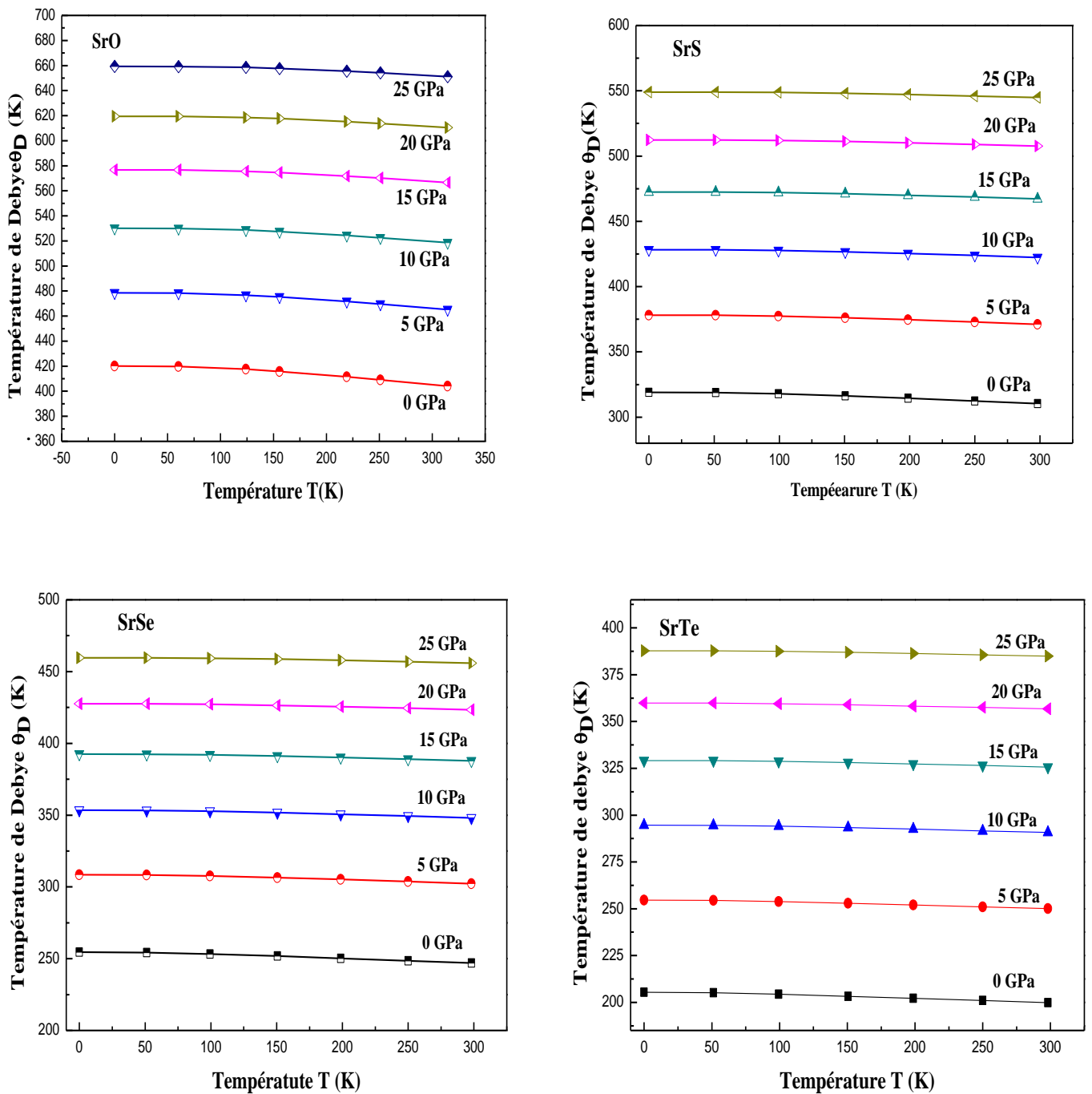


Figure II.17 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour SrO, SrS, SrSe et SrTe respectivement.

II.6 Propriétés thermodynamiques

La compréhension de comportement des matériaux dans leurs environnements réels nous oblige de déterminer les propriétés thermodynamiques car elles nous informent sur la stabilité thermique, le comportement mécanique et les phases stables de ces matériaux. dans cette partie du travail nous allons évaluer les propriétés thermodynamiques la stabilité thermodynamique de nos alliages en utilisant le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) [63]. L'énergie libre de Gibbs de fusion est donnée par la relation:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{II.29})$$

où ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange.

T : est la température absolue.

L'énergie de mélange ΔH_m peut encore être exprimée selon la forme :

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{II.30})$$

Où Ω représente le paramètre d'interaction relative au système étudié.

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II.31})$$

R : est la constante de gaz parfait.

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 :

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{II.32})$$

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 composées binaires AB et AC. En reformulant l'équation (II.30) d'une autre manière :

$$\Omega = \frac{\Delta H_m}{x(1-x)} \quad (\text{II.33})$$

On peut déduire pour chaque valeur de x , une valeur de Ω à partir des valeurs calculées (DFT) de ΔH_m . Le paramètre d'interaction Ω dépendant de x est obtenu par un ajustement linéaire aux valeurs Ω obtenues. Les meilleurs ajustements donnent les expressions suivantes :

$$SrS_{1-x}O_x \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 14.49x + 13.60 \quad (II.34)$$

$$SrSe_{1-x}O_x \Rightarrow \Omega(kcal/mol) = 27.8x + 18.5 \quad (II.35)$$

$$SrTe_{1-x}O_x \Rightarrow \Omega(Kcal/mol) = 57.12x + 26.72 \quad (II.36)$$

Les figures II.18(a-c) présentent les diagrammes de phases (T-x) des alliages ($SrS_{1-x}O_x$, $SrSe_{1-x}O_x$, $SrTe_{1-x}O_x$).

D'abord on calcule l'énergie de Gibbs ΔG_m à différents concentrations en utilisant les équations II (29-30-31) pour qu'on puisse établir le diagramme de phase (T-x) du mélange. Ce dernier est bien asymétrique, explicite les régions stables, instables et métastables des alliages. Aussi, il nous permis 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 déterminer par $\partial(\Delta G_m)/\partial x = 0$ et celle correspondante à la courbe spinodale est déterminer 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 les figures II.18(a-c) pour les trois alliages. Les températures critiques obtenues sont 5248 K, 816 K et 2885 K pour les alliages ($SrS_{1-x}O_x$, $SrSe_{1-x}O_x$, $SrTe_{1-x}O_x$) respectivement. A propos, les températures et les concentrations au-dessus de la courbe spinodale un composé homogène est prédit. Sert, pour les températures et les concentrations comprises entre les deux courbes binodale et spinodale le composé est dans la phase métastable.

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

Dans notre présent travail les diagrammes de phases obtenues indique que nos alliages étudiés ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$) sont plus stables à haute température, contrairement au $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, qui est stable à une température basse par rapport au autres alliages.

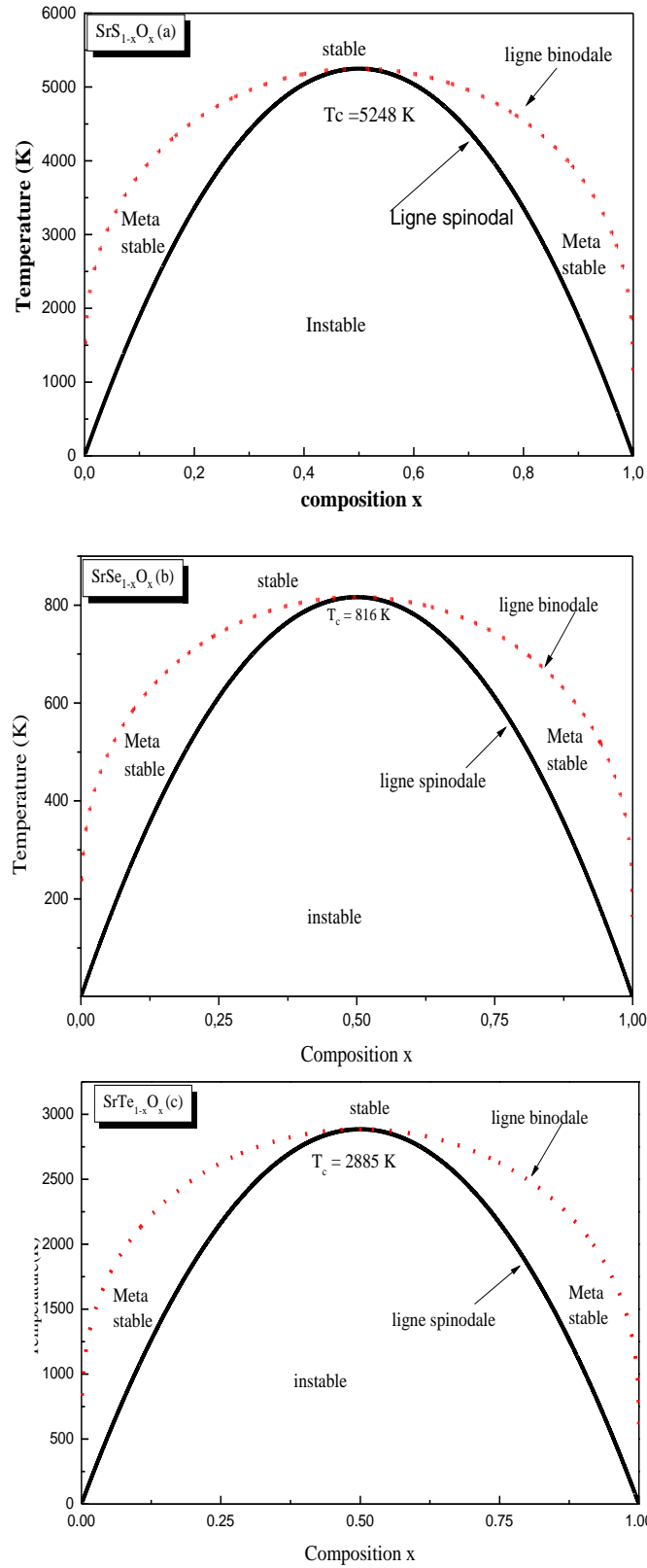


Figure II.18 : Diagramme de phase (T-x) de alliage $SrS_{1-x}O_x$ (a), $SrSe_{1-x}O_x$ (b) et $SrTe_{1-x}O_x$ (c).

Références

- [1] Sato, Y., Jeanloz, R.: Phase Transition in SrO. J. Geophys. Res. Solid Earth 86 (1981) 11773
- [2] K. Syassen, Phys. Status Solidi A 91 (1985) 11
- [3] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **49** (1994) 15341.
- [4] H. G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (1985) 4066
- [5] J.C.SLATER , Adv. Quantum. Chem., 1 (1964) 5564.
- [6] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN, S. B. TRICKY, Comput. Phys. Commun., 59 (1990) 399.
- [7] K. SCHWARZ, P. BLAHA, G. K.H. MADSEN, Comput. Phys. Commun., 147 (2002) 71.
- [8] P.Blah., K.Schwarz, G.KH.Medsen, D.Kvasnicka, et J.Luitz. WIEN2k, Un programme d'orbitales locales à ondes planes augmentées pour le calcul des propriétés des cristaux, Technologie de l'Université de Vienne, Vienne, Autriche (2001).
- [9] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [10] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [11] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressure", Proceeding of the National Academy of the Science of United States of America 30 (1944) 244-247.
- [12] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Physica B : Condensed Matter 404 (2009) 4100.
- [13] **S. Labidi**, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, Global Journal of Physical Chemistry (2011) 2.
- [14] J. Zeroual, **S. Labidi**, H. Meradji, M. Labidi, F. El Haj Hassan, Bull. Mater. Sci, 39 (2016) 827.
- [15] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2004).
- [16] L. shi, Y.duan, X.yang, L.qin, physica b 406(2011)181.
- [17] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B 339 (2003) 208.
- [18] S. labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi ,F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 445213

- [19] K. Syassen, N. E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, and J. Evers, *Phys. Rev. B* **35**, (1987) 4052.
- [20] A. K. Srivastava, Noor Danish Ahrar Mundari, *Comput. Mater. Sci.* **67** (2013) 384-389
- [21] Y. Duan, L. Qin, G. Tang, and L. Shi, *Eur. Phys. J. B* **66** (2008) 201.
- [22] M. Labidi, S. Labidi, F. ElHaj Hassan, M. Boudjendlia, R. Bensalem, *Mater. Sci. in Semicond. Process.* **16** (2013)1853.
- [23] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- [24] J. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard ,G. Landwehr *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 97
- [25] F. El Haj Hassan, *Phys. Status Solidi b* **242** (2005) 909.
- [26] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.***50** (2011) 1077-1082
- [27] G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 6989.
- [28] J. H. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, D. Wolf *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4182.
- [29] D.Varshney, S. Jain, S. Shriya, R. Khenata, *J Theor Appl Phys* **10** (2016) 163.
- [30] C.Yan , L.Lai-Yu, J.Ou-He · G.Qing-Quan , *Commun. Theor. Phys.* **49** (2008) 1611
- [31] C. Yan, L. Lai-Yu, L. Ou-He, J. Xiang-Rong, *Chin. Phys. B* **17** (2008)1355.
- [32] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 1707.
- [33] L.Shi, Y.Duan, X.Yang, L.Qin, *Physica B* **406** (2011)181.
- [34] D.Rached,M.Rabah,N.Benkhattou,B.Soudini,H.Abid,*Phys.Stat.Sol.B* **241** (2004) 2529.
- [35] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech*, **9** (1929) 49.
- [36] 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.
- [37] L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **12** (1962) 2614.
- [38] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, (Dover, New York, 1989).
- [39] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, *J. Phys. Condens. Matter* **20** (2008) 115-203.
- [40] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, J.M. Schneider, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193402.
- [41] R.E.Newnham. *Properties of materials: Anisotropy, symmetry, structure* . USA: Oxford University Press, (2005) 45.
- [42] S. Daoud, N. Bioud, N. Lebgaa, *J. Cent. South Univ.* **21** (2014) 58
- [43] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Stricht, P.C. Schmidt, *Intermettalics* **11** (2003) 23

- [44] C.Wu, W.Zheng, W.Feng, W.Jiang. J. Phys. Soc. Jpn. 89 (2020) 064713
- [45] A. Bouhemadou, D. Allali, K. Boudiaf, B. Al Qarni, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri. J. Alloys. Compnd. 774 (2019) 299-314.
- [46] S. Amara, S. Labidi, R. Masrour, A. Jabar, M. Ellouze, Chemical Physics Letters 787 (2022) 139261.
- [47] D. G. Pettifor: Mater. Sci. Technol., 8 (1992) 345-49.
- [48] M. A. Ali, M. A. Hadi, M. M. Hossain¹, S. H. Naqib, and A. K. M. A. Islam Phys. Status Solidi B, 1700010 (2017) / DOI 10.1002/pssb.201700010
- [49] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [50] G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz, and N. Korozlu, J. Elect. Mat. 45, 4256 (2016).
- [51] G. Surucu, C. Kaderoglu, E. Deligoz, and H. Ozisik, Mater. Chem. Phys. 189, 90 (2017).
- [52] B. Kocak, Y.O. Ciftci, and G. Surucu, J. Elect. Mat. 46, 247 (2017).
- [53] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, Intermetallics 19, 1275 (2011).
- [54] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, , Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [55] P. Debye, D. Ann. Phys. 39 (1912) 789.
- [56] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. Kent, Phys. Rev. B, 80 (2009) 024304.
- [57] S. Feng, S. Li and H. Fu, Comput. Mater. Sci, 82 (2014) 45.
- [58] P. Singh and T. W. Ahmad, J. Pure. Appl & Ind. Phys, vol. 1 (2), (2011) 107.
- [59] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, Comput. Phys. commun, 158 (2004) 57-72.
- [60] F. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendas and A. Costales, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 1595.
- [61] J. P. Poirier, Oxford: Cambridge university press, 39 (2000).
- [62] A. T. Petit and P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys, 10 (1819) 395.
- [63] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (Wiley, New York, 1961).

Chapitre III

*Propriétés électroniques et optiques et des
alliages SrO, SrS, SrSe, SeTe et SrX_{1-x}O_x
(X: S, Se et Te)*

III.1 Introduction

Les propriétés électroniques d'un matériau ont une grande importance parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bande, la densité d'états électroniques partiel et totale et la densité de charge électronique.

Pour mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et opto-électronique il faut moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques tel que constante diélectrique, coefficient d'absorption, conductivité,... etc[1].

Au cours des dernières décennies, on a mis au point de nombreuses techniques pour le calcul de la structure électronique et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer, des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire. Parmi les méthodes ab-initio, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes augmentées alinéatisées (FP-LAPW) [2-4] qui est fiable, en les comparants avec les mesures expérimentales.

Au cours de ce troisième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés électroniques et optiques de nos alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 \leq x \leq 1$ obtenus par la méthode des ondes planes augmentés linéairement (FP-LAPW). Nous commençons tout d'abord par traiter la structure de bande électronique et le gap énergétique. Ensuite nous concentrons notre étude sur la densité d'états électroniques partiel et totale et finalement nous clôturons notre étude par le calcul de fonction diélectrique, la constante diélectrique et l'indice de réfraction

III.2 Détails de calculs

L'ensemble de nos calculs des propriétés électroniques et optiques ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) [2-4] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code Wien2K [5]. Nous utilisons l'approximation GGA-PBEsol[6] et le potentiel modifié par Back-Johnson GGA-mBJ [7,8]. Cette dernière approximation est utilisée pour l'amélioration des valeurs de gap afin qu'ils soient les plus proches possibles des résultats obtenus expérimentalement. Pour l'intégration

de la première zone de Brillouin, nous avons pris 47 k points pour les composés binaires et 27 k points pour les alliages ternaires. En effet, la convergence de chaque calcul auto-cohérent est nécessaire pour l'optimisation des propriétés électroniques. L'itération est répétée jusqu'à convergence de l'énergie totale à moins de 10^{-4} Ry. La force entre les atomes converge à moins de 1 mRy/u.a et l'énergie séparant les états de valence et ceux du cœur à -6 Ry.

Le calcul de la densité d'état et les propriétés optiques nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Nous avons utilisé 84 k points pour les composés binaires et 64 k points pour les alliages ternaires pour le calcul de la densité d'état, et pour le calcul des propriétés optiques nous avons pris 104 k points pour les composés binaires et 216 k points pour les alliages ternaires

III.3 Résultats et discussion

les résultats obtenus des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde de Strontium (SrO) lors de la substitution par les éléments S, Se et Te notamment $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ seront globalement exposés dans ce chapitre. nous examinons d'abord les propriétés électroniques des composés binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe visant à connaître la structure de bande électronique et le gap énergétique. A savoir l'influence des atomes S, Se et Te sur l'optimisation de la structure électronique et les propriétés optiques de l'oxyde de Strontium (SrO). Dans ce but nous avons choisi une super-cellule de huit atomes. La méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) basée sur la (DFT) a été appliquée avec l'utilisation de l'approximation GGA-PBEsol et le potentiel modifié par Back-Johnson (mBJ).

III.3.1 Propriétés électroniques

III.3.1.1 Structure de bande

On a réalisé les calculs des structures de bandes des alliages SrO, SrS, SrSe, SrTe et $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X= S, Se, Te) suivant les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant le paramètre du réseau calculé dans le Chapitre précédent et en se basant sur les approximations GGA-08 et mBJ (GGA). Les structures de bande des composés binaires SrO, SrS, SrSe, SrTe sont illustrées sur la figures III.1 d'après ces figures on constate que les composés étudiés sont des semi-conducteurs à larges gaps indirects suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$). Ce résultat est en bon accord avec les autres résultats expérimentaux et théoriques [9-18]. Les valeurs des gaps pour SrO, SrS, SrSe, SrTe sont représentées dans le Tableau

III.1. Il est évident que notre valeur de gap calculée par GGA-mBJ est en bon accord avec les résultats théoriques. Toutefois, elle est sous-estimée en comparaison avec la valeur obtenue par les refs [9, 10]. Les valeurs des gaps énergétiques obtenus par l'approximation GGA-08 sont aussi sous-estimées par rapport au résultat expérimentale celle de Y. Kaneko et al [9] et R. Pandey et al [12], ces sous-estimations sont de l'ordre 41.61%, 41.29%, 40.52%, 58.17%. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est du au fait que la DFT étant une théorie exacte de l'état fondamental, en principe elle ne peut pas prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités [19].

Les structures de bandes électroniques suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0.25 \leq x \leq 0.75$ obtenus par la GGA-mBJ sont respectivement illustrées par les Figures III. (2-4). Elles montrent que les structures de bandes sont caractérisées par trois régions de valence: la première occupe la région la plus basse autour de -15 eV, la deuxième domine entre les énergies -10 eV et la troisième de -3 eV jusqu'au niveau de Fermi. D'autre part, On note que le minimum de la bande de conductivité (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se rassemble au point Γ ce qui résulte un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) pour nos alliages étudiés.

Les valeurs des gap énergétique pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0.25 \leq x \leq 0.75$ sont totalement représentées dans le Tableau III.1. Il est évident que nos valeurs de gap calculées par GGA-mBJ est surestimée en comparaison avec les valeurs obtenues par la GGA-08 et en bon accord avec les résultats obtenu par les refs.[20-22]. Toutefois l'analyse par GGA-mBJ montre que ces matériaux ont un large gap direct centré aux points de haute symétrie (Γ).

Tableau III.1 : Gaps énergétiques en (eV) des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X= S, Se, Te) calculés avec les approximations: GGA-08 et mBJ-GGA pour différentes compositions x et comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

	E_g (eV)					
	Nos calculs		Exp.	Autres calculs		
	GGA-PBEsol	mBJ-GGA		GGA-PBEsol	GGA	mBJ-GGA
SrS	2.536	3.577	4.32 ^a	2.15 ^b	2.536 ^k	3.60 ^c
SrS_{0.75}O_{0.25}	2.144	2.407			2.144 ^k	
SrS_{0.5}O_{0.5}	2.220	3.106			2.220 ^k	
SrS_{0.25}O_{0.75}	2.718	3.985			2.718 ^k	
SrO	3.334	5.142	5.71 ^d	3.33 ^e	3.334 ^k	5.142 ^f
SrSe	2.266	3.081	3.81 ^a	2.19 ^g , 2.12 ^h		
SrSe_{0.75}O_{0.25}	1.905	2.560				
SrSe_{0.5}O_{0.5}	2.007	2.726				
SrSe_{0.25}O_{0.75}	2.554	3.745				
SrO	3.334	5.142				
SrTe	1.807	2.489	4.32 ^d	1.73 ⁱ , 1.89 ^j	1.807 ^m	
SrTe_{0.75}O_{0.25}	1.373	1.749			1.373 ^m	
SrTe_{0.5}O_{0.5}	1.479	1.898			1.479 ^m	
SrTe_{0.25}O_{0.75}	2.234	3.118			2.234 ^m	
SrO	3.334	5.142			3.334 ^m	

^aRef.[9], ^bRef.[10], ^cRef.[11], ^dRef.[12], ^eRef.[13], ^fRef.[14], ^gRef.[15], ^hRef.[16], ⁱRef.[17], ^jRef.[18], ^kRef.[20], ^mRef.[22].

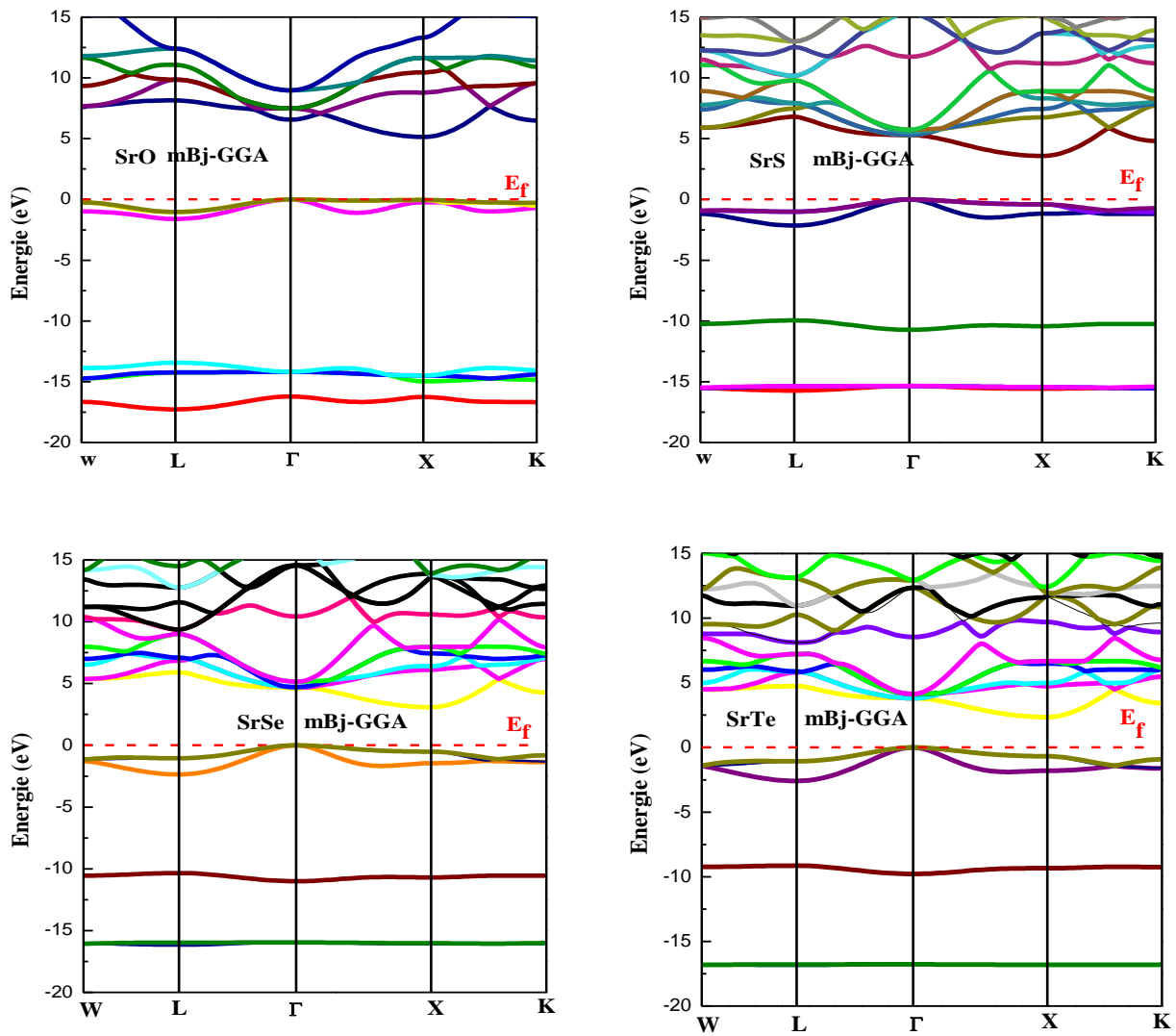


Figure III.1: Structures de bandes électroniques pour les composés binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe calculées par l'approximation mBJ-GGA.

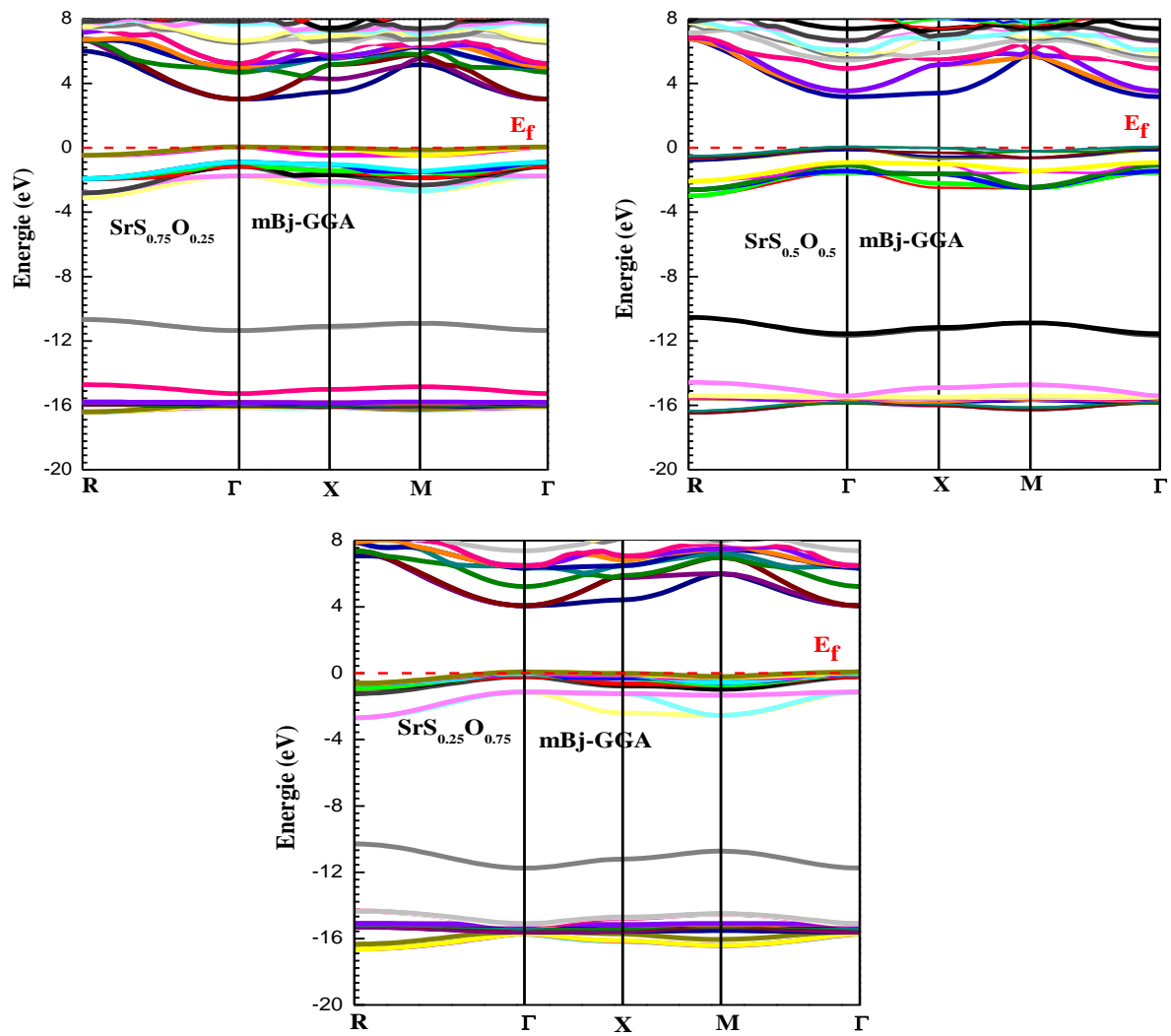


Figure III.2: Structures de bandes électroniques pour l'alliage $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) calculées par l'approximation mBj-GGA.

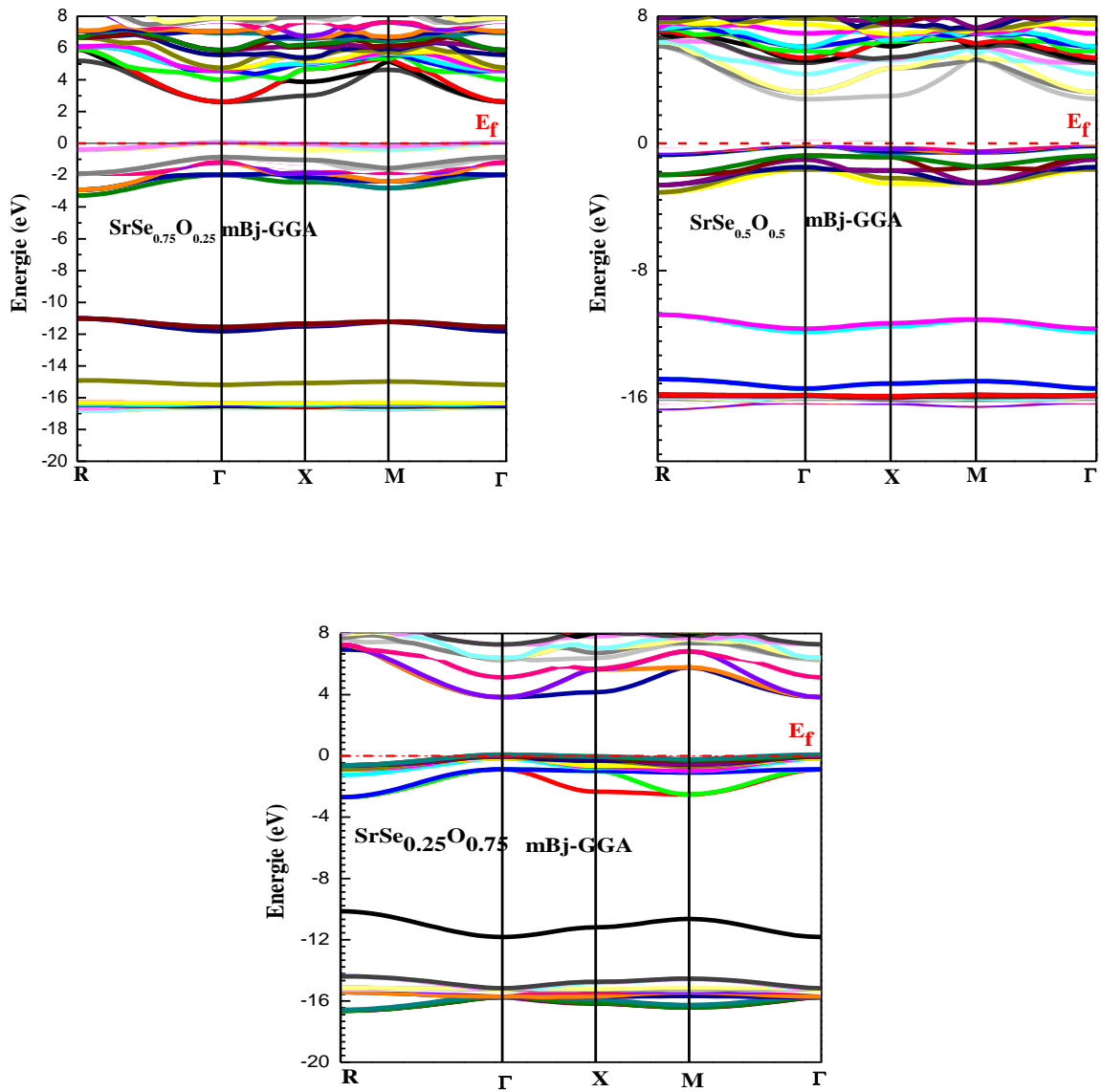


Figure III.3: Structures de bandes de l'alliage $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

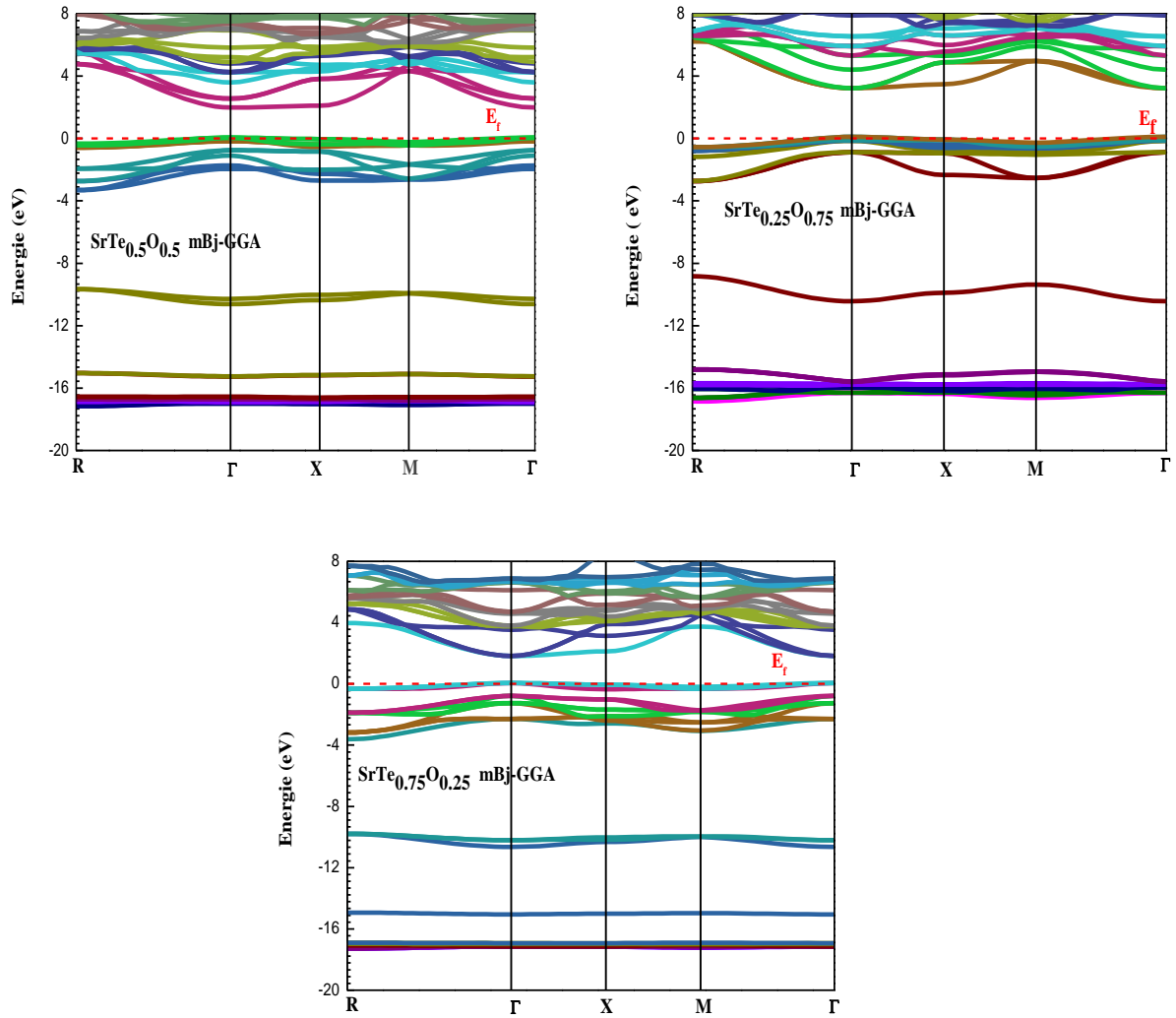


Figure III.4: Structures de bandes de l'alliage $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

La figure III.5 montre la variation du gap énergétique en fonction de la composition x des alliages étudiés. Le gap varie d'une manière non linéaire, nous avons calculé le facteur de « bowing (b) » en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus obéissent aux variations suivante :

$$SrS_{1-x}O_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 2.504 - 1.918x + 2.786x^2 \\ E_g^{mBjGGA}(x) = 3.392 - 3.639x + 5.522x^2 \end{cases} \quad (III.1)$$

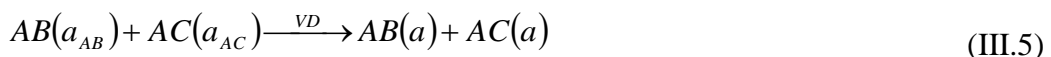
$$SrSe_{1-x}O_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 2.240 - 1.940x + 3.070x^2 \\ E_g^{mBjGGA}(x) = 3.059 - 3.234x + 5.357x^2 \end{cases} \quad (III.2)$$

$$SrTe_{1-x}O_x \Rightarrow \begin{cases} E_g^{GGA}(x) = 1.793 - 2.682x + 4.248x^2 \\ E_g^{mBjGGA}(x) = 2.486 - 4.871x + 7.541x^2 \end{cases} \quad (III.3)$$

Il a été constaté que le paramètre de bowing est principalement du aux différences des pas de réseau et des facteurs d'ionicités des composés binaires parents [23]. Pour mieux comprendre l'origine physique du paramètre de bowing, nous adoptons la procédure de Bernard et Zunger [24, 25], dans laquelle ce paramètre (b) est décomposé en trois contributions distinctes. 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.4) en trois étapes :



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, qui dans ce cas provient du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de Végard). La seconde contribution, est celle du transfert de charge (CE). La contribution b_{CE} reflète l'effet de transfert de charge qui est du au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a . La dernière étape mesure le changement du 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 est défini comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (III.8)$$

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (III.9)$$

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

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (III.11)$$

où ε est le gap énergétique calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Tous les termes des équations (III.9)- (III.10) -(III.11) sont déterminés par un calcul de structure de bandes, les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau III.2. Il est utile de constater que les paramètres du désordre obtenus par ajustement quadratique concordent mieux avec ceux déterminés par l'approche de Zunger.

Comme perceptible dans le Tableau III.2, le paramètre du désordre de l'alliage $SrTe_{1-x}O_x$ est plus important que ceux des autres alliages. On peut clairement voir que la contribution principale est celle du terme b_{VD} pour ces alliages. Ce dernier est attribué à la grande différence relative des valeurs des paramètres cristallins des composés binaires SrS, SrSe et SrTe comparée à ceux constituant les alliages $SrS_{1-x}O_x$, $SrSe_{1-x}O_x$ et $SrTe_{1-x}O_x$. L'effet de transfert de charge est aussi significatif pour les alliages, Ce comportement est expliqué par la différence entre les électronégativités des atomes O (3.44), S (2.58), Se (2.55) et Te (2.1), et aussi à la différence des gaps énergétiques entre les composé binaire $E_g(SrTe) < E_g(SrSe) < E_g(SrS) < E_g(SrO)$. Pour ces alliages, la contribution de la relaxation structurale est faible il est du au fait que les alliages sont considérés ordonnés. En effet les valeurs calculées du paramètre de désordre par la mBj-GGA sont plus grande que celles calculées par la GGA-08. Les tableaux III.3-III.4 représentent les valeurs des gaps direct des composés binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe et leurs alliages $SrX_{1-x}O_x$ (X= S, Se, Te) respectivement.

Tableau III.2 : Paramètres du désordre b (bowing) des alliages ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$) calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique.

		Notre travail			
		Approche de Zunger		Ajustement quadratique	
		GGA-PBEsol	mBJ-GGA	GGA-PBEsol	mBJ-GGA
$\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$	b_{VD}	3.134	1,908		
	b_{CE}	-0.130	3,215		
	b_{SR}	-0.144	-0,111		
	b	2.858	5,012	2.786	5.522
$\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$	b_{VD}	1,625	3,490		
	b_{CE}	1,585	2,155		
	b_{SR}	-0,118	-0,105		
	b	3,092	5,541	3.070	5.357
$\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$	b_{VD}	5,289	4.090		
	b_{CE}	-0.518	3.720		
	b_{SR}	-0.406	-0.108		
	b	4.366	7.702	4.248	7.541

Tableau III.3 : Les valeurs théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct)des composés SrO , SrS ,SrSe, SrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA .

	Gap direct (eV)				
	W-W	L-L	$\Gamma-\Gamma$	X-X	K-K
SrO	7.918	9.178	6.568	5.180	6.767
SrS	6.826	7.816	5.296	3.976	5.529
SrSe	6.715	6.957	5.430	3.594	5.077
SrTe	5.912	5.812	3.803	3.029	4.338

Tableau III.4 : Les valeurs théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct)des alliages SrS_{1-x}O_x ,SrSe_{1-x}O_x ,SrTe_{1-x}O_x en utilisant l'approximation mBJ-GGA .

	Gap direct (eV)				
	R-R	$\Gamma-\Gamma$	X-X	M-M	$\Gamma-\Gamma$
SrS_{1-x} O_x					
0.25	6.479	3.080	3.484	5.623	3.080
0.50	7.645	3.234	3.396	5.931	3.234
0.75	7.681	4.142	4.442	6.219	4.142
SrSe_{1-x} O_x					
0.25	5.591	2.668	3.023	4.785	2.668
0.50	6.575	2.846	3.030	5.494	2.846
0.75	7.547	3.918	4.197	6.011	3.918
SrTe_{1-x} O_x					
0.25	4.289	1.876	2.174	5.629	1.876
0.50	5.114	2.035	2.138	4.573	2.035
0.75	6.773	3.331	3.543	5.250	3.331

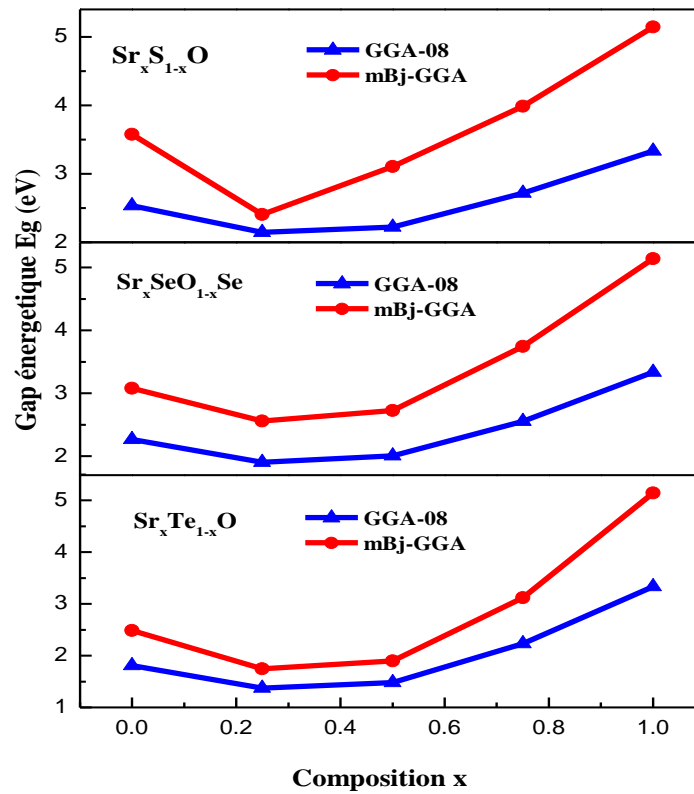


Figure III.5: Variation des Gaps énergétiques des alliages ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$) respectivement en fonction de la concentration x en utilisant les approximations GGA-08 et mBj-GGA.

III.3.1.2 Densité d'états DOS

La densité d'états d'un solide est connu comme un nombre d'états par unité d'énergie parce que les états électroniques du système sont distribués en fonction de l'énergie. Premièrement, on va analyser les structures électroniques du calcul des alliages ($\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$) $0 < x < 1$. Le but, est de discuter et analyser les densités d'états des composés substitués au niveau de Fermi qui peuvent donner une idée sur la tendance de l'ordre.

La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande. Elle est définie par:

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III.12})$$

Les figures III : (6-12) illustrent les densités d'états totales et partielles des composés SrO, SrS, SrSe, et SrTe et leurs alliages $\text{SrX}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ (X= S, Se, Te) calculés en utilisant les paramètres d'équilibre optimisés. Pour les alliages on a choisi la concentration ($x=0.5$) parce que le comportement est similaire pour les deux autres concentrations ($x = 0.25$ et 0.75).

A partir de l'origine des énergies, nous pouvons distinguer trois régions de valence importantes :

La région I est formée principalement des états quantiques p de l'atome Sr avec une faible contribution des états s de l'atome O .

La région II est dominée par les états quantiques s des atomes Se et Te avec une faible contribution des états s de l'atome O et S .

La région III la plus proche du niveau de Fermi (0 eV), est dominée par les états quantiques p des atomes Se et Te et une faible domination des états quantiques p des atomes O et S.

La bande de conduction (BC) est dominée par une faible domination des états p des atomes Se et Te et aussi elle est dominée par une faible domination des états d de l'atome Sr.

D'après les figures III : (10-11-12) on distingue trois régions dans la bande de valence. La première est principalement dominée par les états p de l'atome Sr et par des états s des atomes S, Se et Te avec une faible domination des états s de l'atome O. La deuxième région est principalement dominée par les états s de l'atome O. Pour la troisième région celle la plus proche du niveau de Fermi (E_f) est formée principalement des états p des atomes O, S, Se, Te.

Tandis que la bande de conduction (BC) est dominée par une faible domination des états quantiques p de l'atomes O et aussi par une faible domination des états quantiques d de l'atomes Sr .

Les figures III.(13-19) illustrent la projection de la structures de bandes électroniques complétées avec la densité d'états totale correspondantes obtenues par l'approximation mBJ-GGA pour les composées SrX (X :O, S, Se et Te) et leurs alliages Sr X_{0.5}O_{0.5} (X : S, Se et Te) respectivement.

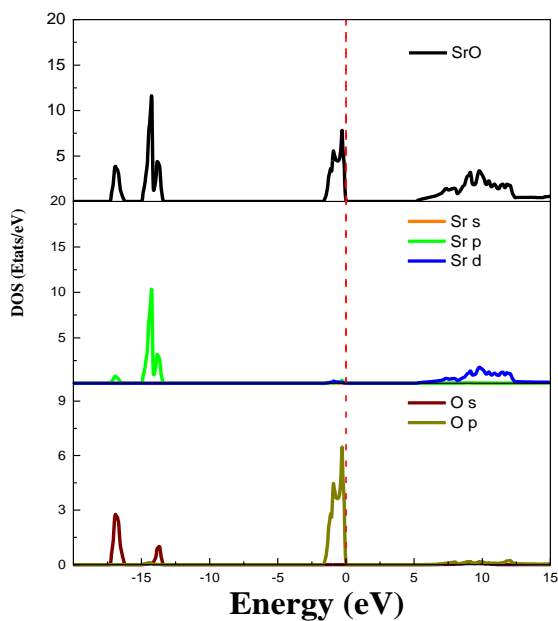


Figure III.6 : Densité d'états totale et partielle des composé binaire SrO en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

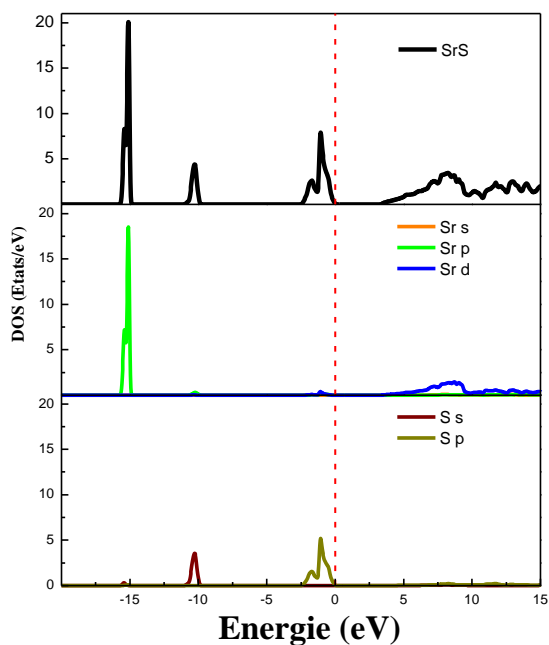


Figure III.7 : Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

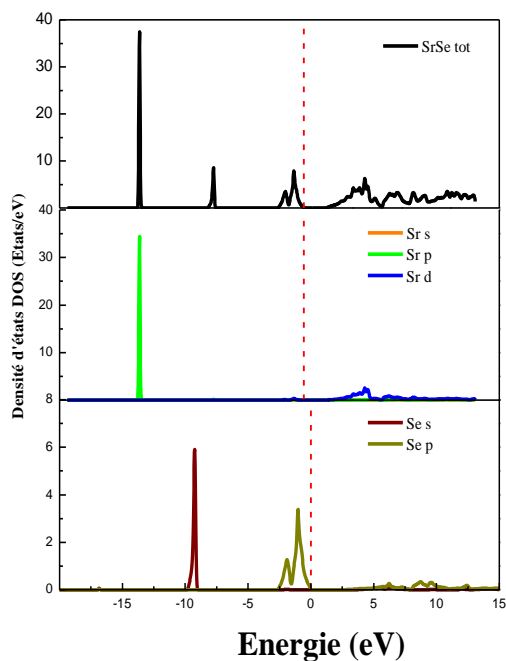


Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrSe en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

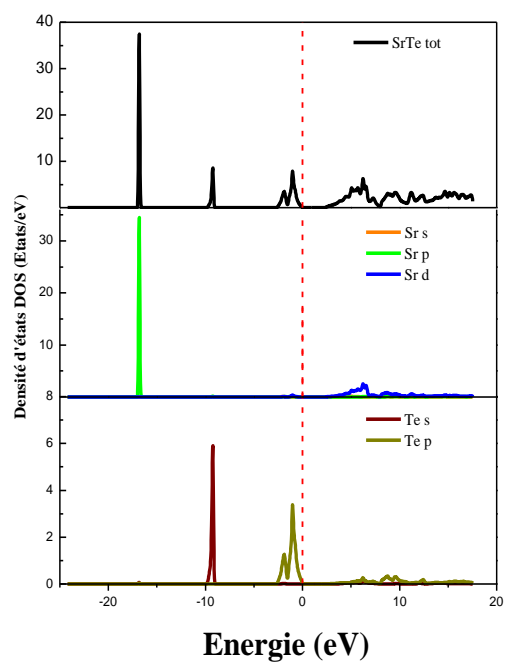


Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle du composé binaire SrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

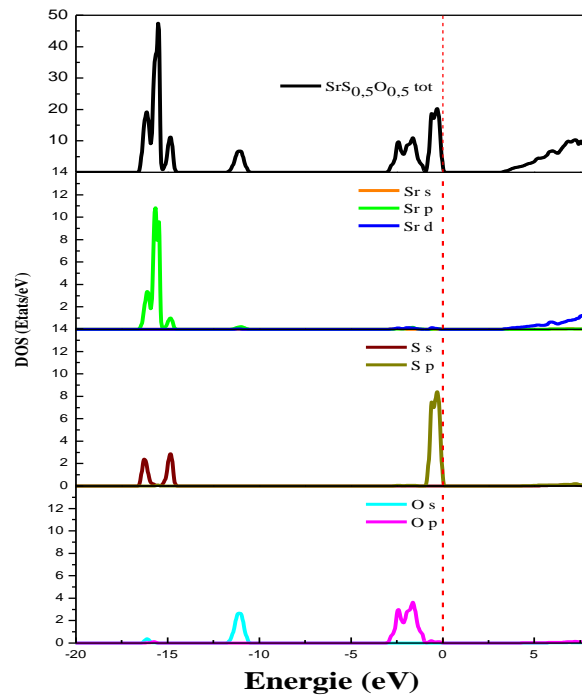


Figure III.10 : Densité d'états totale et partielle de SrS_{1-x}O_x 0<x<1 en utilisant l'approximation mBj-GGA.

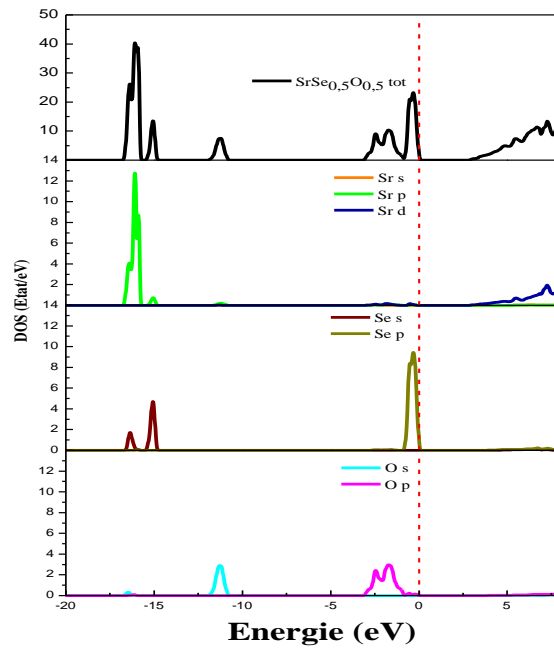


Figure III.11 : Densité d'états totale et partielle de SrSe_{1-x}O_x 0<x<1 en utilisant l'approximation mBj-GGA.

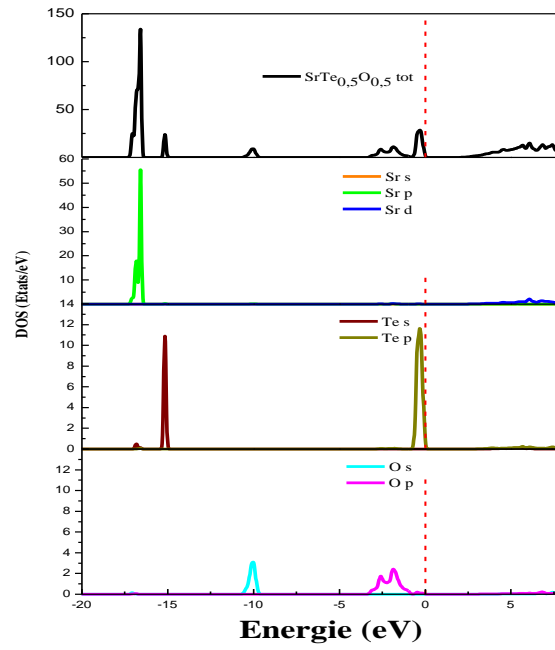


Figure III.12 : Densité d'états totale et partielle de SrTe_{1-x}O_x 0<x<1 en utilisant l'approximation mBj-GGA.

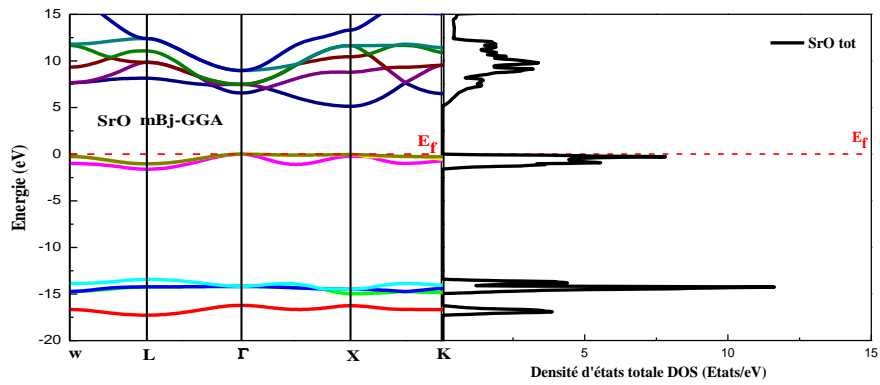


Figure III.13 : Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrO en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

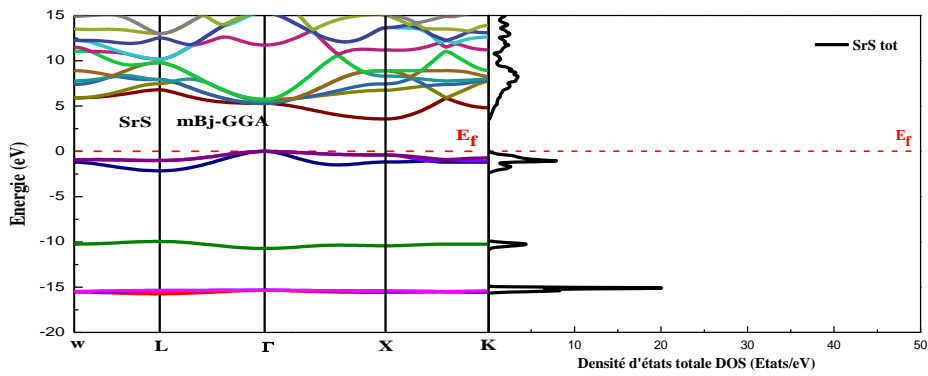


Figure III.14 : Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

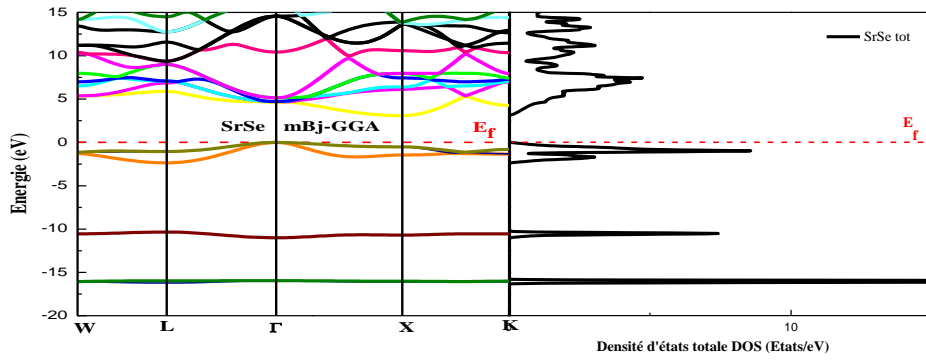


Figure III.15 : Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrSe en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

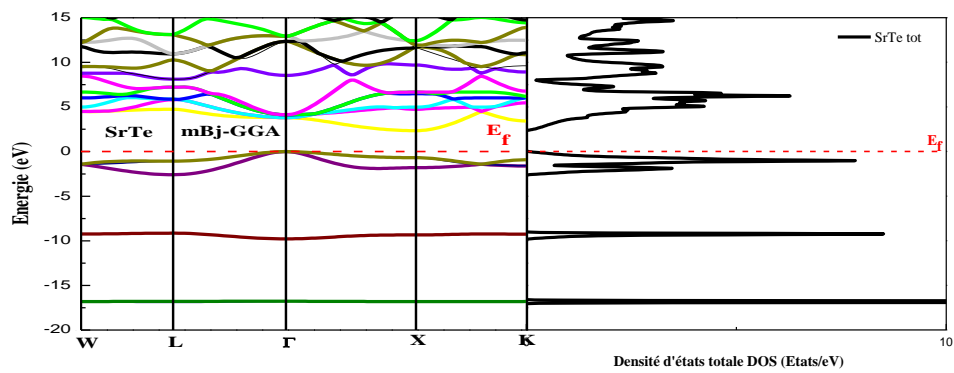


Figure III.16 : Structure de bande et densité d'états totale du composé binaire SrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

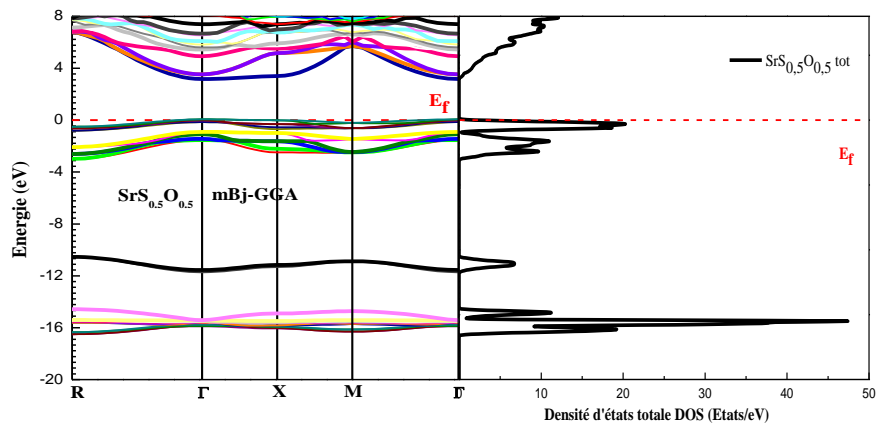


Figure III.17 : Structure de bandes et densité d'états totale de l'alliage $\text{SrS}_{0.5}\text{O}_{0.5}$: mBj-GGA.

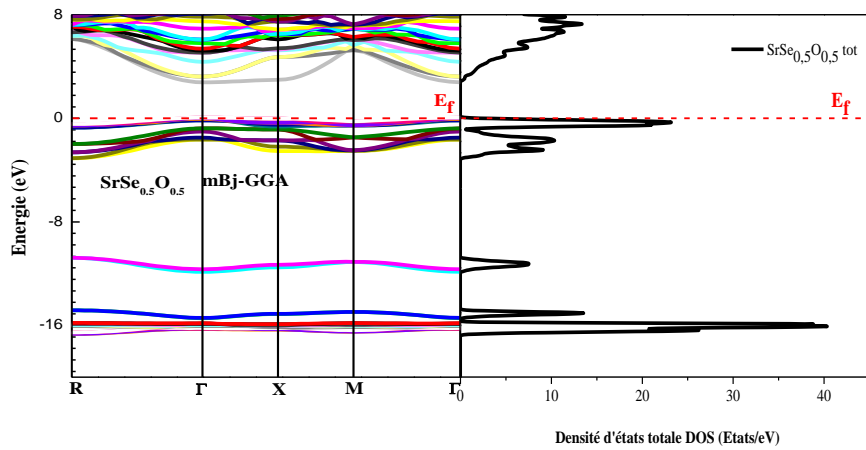


Figure III.18 : Structure de bandes et densité d'états totale de l' alliage $\text{SrSe}_{0.5}\text{O}_{0.5}$: mBj-GGA.

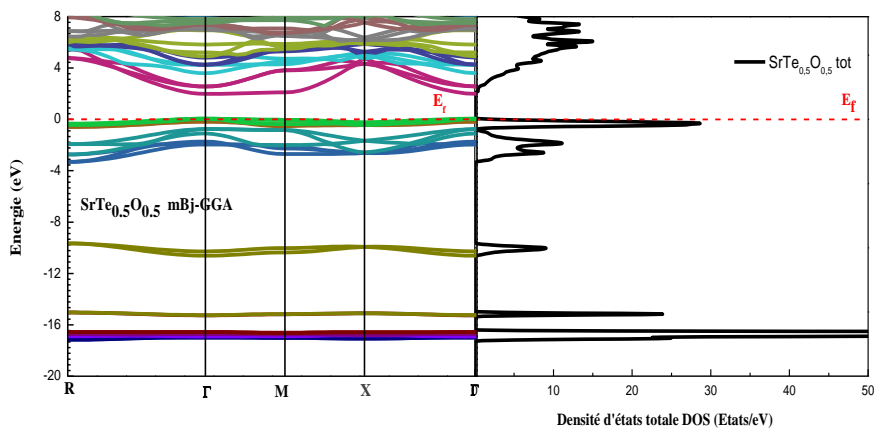


Figure III.19 : Structure de bandes et densité d'états totale de l' alliage $\text{SrTe}_{0.5}\text{O}_{0.5}$: mBj-GGA.

III.3.2 Propriétés optiques

Les Propriétés optiques d'un solide sont généralement déterminées par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ qui provient principalement des structures électroniques. Cette dernière se compose de deux parties, réel et imaginaire .

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.13})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est la partie qui décrit l'absorption dans les matériaux elle a été obtenus directement à partir du calcul de la structure électronique en utilisant la densité d'états conjointe et la matrice optique , la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique qui détermine les propriétés de propagation peut être évaluer de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers–Kronig [26] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum_{m'} \int_{BZ} |P_{m'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{m'}(k)} \quad (\text{III.14})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.15})$$

Tous les autres paramètres optiques pourraient être dérivés de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'extinction $K(\omega)$,le paramètre de réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ peuvent être calculé [27, 28]:

l'indice complexe de réfraction $n(\omega)$ est donné par la relation suivante:

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

où la partie réel de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est lié à la dispersion et la partie imaginaire $k(\omega)$ (coefficient d'extinction) est directement liée au coefficient d'absorption, elles sont données par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.19})$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{III.20})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.21})$$

II.3.2.1 Partie réelle de la fonction diélectrique

La figure III.20 illustre la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement en utilisant l'approximation mBJ-GGA. On observe que tous les spectres relatifs aux alliages sont presque similaire, avec de petites différences dans les détails. D'après ces figures on note que les spectres de tous les alliages étudiés ont des pics de haute intensité situé dans la région des basse énergies à 2.84, 3.14, 2.87, 3.03 et 3.52 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 3.46, 3.14, 2.73, 3.09 et 3.52 eV respectivement pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, 2.65, 2.54, 2.27, 2.60 et 3.52 respectivement pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$.

La partie réelle de la fonction diélectrique est annulée (c'est-à-dire, le passage à zéro où $\varepsilon_1(\omega) = 0$) aux énergies 7.63, 8.06, 8.06, 8.48 et 8.48 eV respectivement pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, 6.66, 7.21, 7.63, 8.48 et 8.48 eV respectivement pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, 5.93, 5.93, 6.78, 7.21 et 8.48 eV respectivement pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$. A ces valeurs énergétiques, on note l'apparence des pics pour le coefficient d'extinction (Figure III.25).

Le pic principal de $\varepsilon_1(\omega)$ est suivi d'une structure oscillant autour de zéro et puis le spectre devient négatif. Après avoir atteint un minimum, elle croit vers zéro pour les énergies élevées.

La fonction diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est obtenue comme la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique près des fréquences nulles ($\omega = 0$) est donnée par :

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (\text{III-22})$$

II.3.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ reflète l'absorption du matériau. La variation de cette partie en fonction de l'énergie est représentée sur la figure III.21. Les transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction sont déduites à partir des pics apparaissant sur les courbes obtenues.

On note que l'absorption commence par un premier point critique optique de la fonction diélectrique appelé seuil d'absorption fondamentale aux énergies 2.51, 2.32, 2.40, 2.70 et 2.81 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 2.16, 1.91, 2.00, 2.57 et 2.81 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 1.80, 1.48, 1.61, 2.19 et 2.81 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement. Ces énergies correspondent aux gaps énergétiques par identification avec la structure de bande. On constate aussi que tous les spectres optique de $\varepsilon_2(\omega)$ des alliages étudiées possèdent un maximum d'absorption qui correspond aux énergies 6.78, 6.51, 6.68, 7 et 8.39 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 5.56, 5.86, 7.08, 6.87 et 8.39 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 4.88, 5.97, 6.24, 6.40 et 8.39 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement. Ces pics peuvent être liés à la transition inter-bandes dans les bandes d'énergie, essentiellement, des transitions optiques entre les états O-p, (S, Se, Te)-p et Sr-d

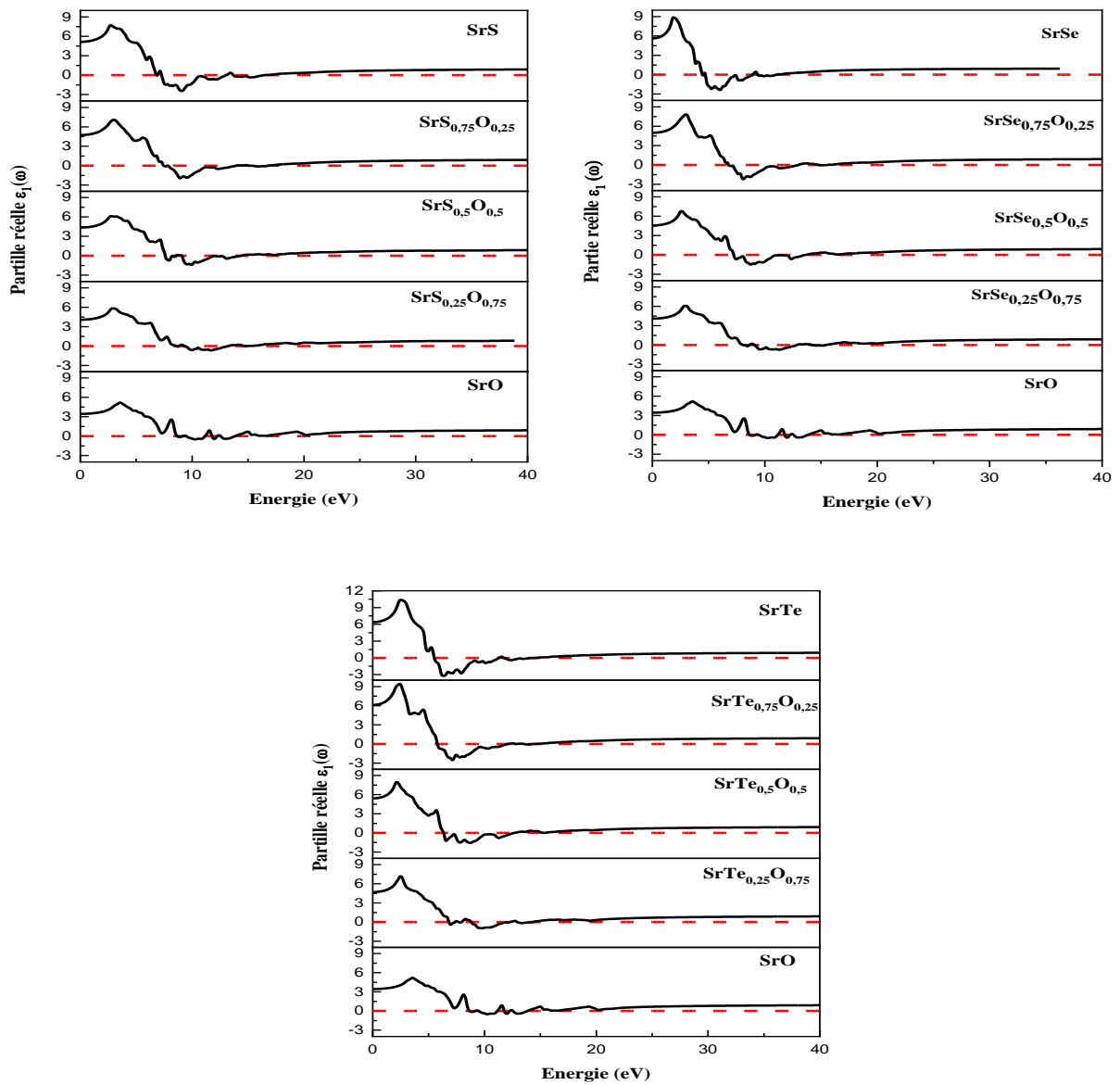


Figure III.20: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

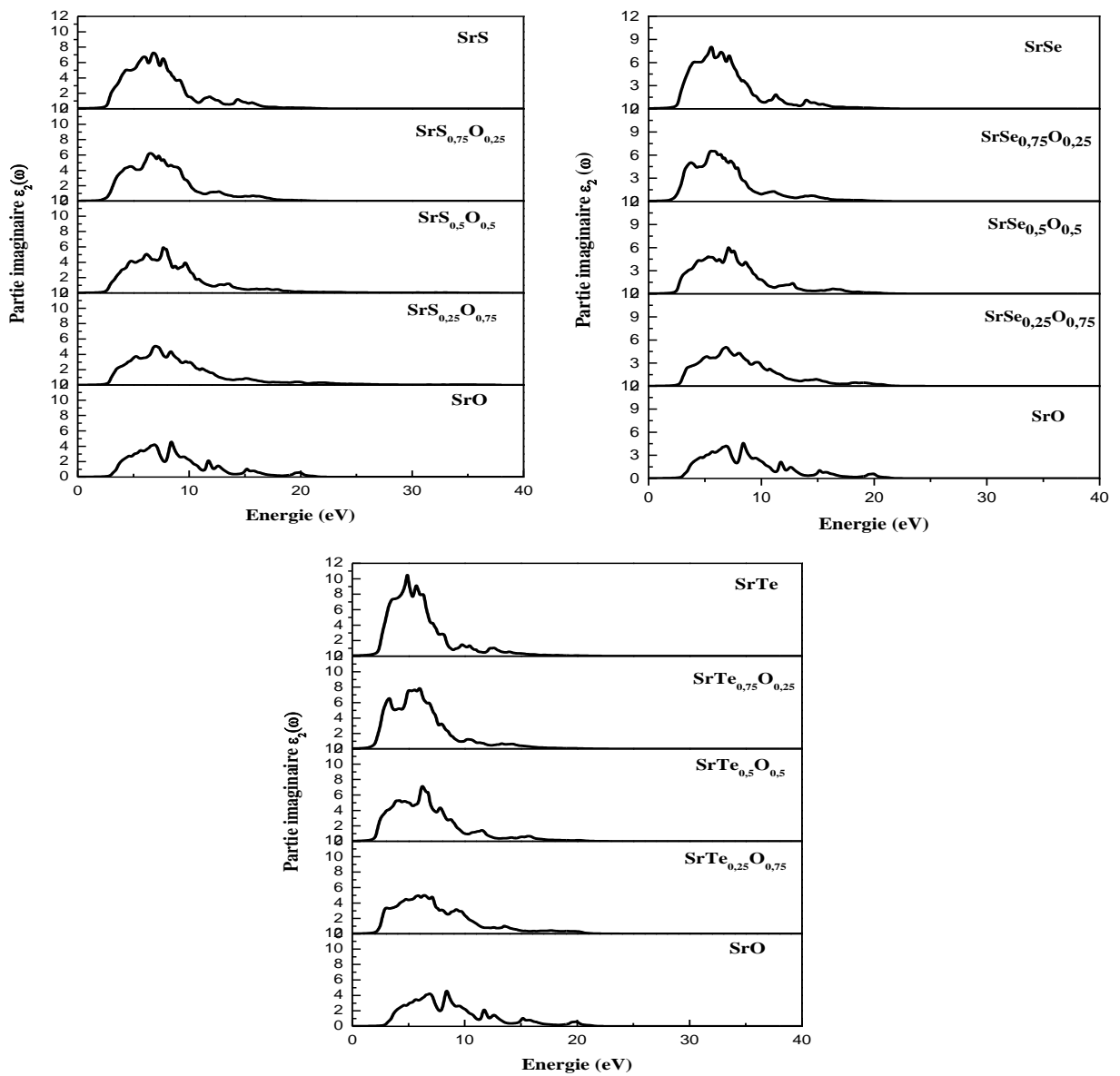


Figure III.21 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

III.3.2.3 Indice de réfraction

La figure III.22 illustre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) ou nous constatons l'existence d'un pic principale d'une intensité maximale pour tous les alliages étudiés correspondant aux énergies 2.87, 3.22, 3.92, 3.17 et 3.57 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 3.95, 3.22, 2.73, 3.19 et 3.57 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 2.95, 2.59, 2.29, 2.57 et 3.65 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement ensuite on remarque que cette courbe diminue et se déplace aussi dans la région de haute énergie

La grandeur statique tel que l'indice de réfraction $n(0)$ est nécessaire pour étudier la dépendance des propriétés optiques avec la concentration pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ $0 < x < 1$. De plus, l'indice de réfraction, est une mesure de la transparence du semi-conduction du rayonnement spectral incident et il est essentiel pour les dispositifs tels que les cristaux photoniques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs [32].

Il existe des relations empiriques [33-35] relient l'indice de réfraction à l'écart de bande d'énergie pour un grand jeu de semi-conducteurs.

Les modèles suivants sont utilisés:

La formule de Moss [23] basée sur un modèle atomique :

$$E_g n^4 = k \quad (\text{III.23})$$

Où E_g est le gap énergétique, k est une constante sa valeur est 108 eV [33].

L'expression proposée par Ravindra et al. [34]

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{III.24})$$

avec $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

La relation empirique de Hervé et Vandamme [35] est donnée par :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{III.25})$$

25)

avec $A = 13.6 \text{ eV}$ et $B = 3.4 \text{ eV}$.

Les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour différentes concentrations x et cela pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$, en utilisant la méthode FP-LAPW et les différents modèles empiriques décrits ci-dessus sont illustrées dans le tableau III.5 et les confronté à des résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Il est clairement visible que nos résultats pour les composés binaires (SrO , SrS , SrSe et SrTe) obtenus par la méthode de FP-LAPW sont dans un accord raisonnable avec ceux de l'expérience[36-38]. aussi on note que l'indice de réfraction statique $n(0)$ augmente avec la croissance du numéro atomique de l'atome chalcogène ($O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$). La variation de l'indice de réfraction statique $n(0)$ en fonction de la concentration pour nos alliages étudié est illustrée dans la figure III.23.

La constante diélectrique est calculé d'après l'expression (III.22), Les valeurs obtenues pour la fonction diélectriques statique des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes concentrations x en utilisant la méthode FP-LAPW et les différents modèles empiriques décrits sont reportées dans le tableau III.6 et elles sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Selon le tableau on observe que les valeurs de la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ obtenues à partir des calculs FP-LAPW sont en bon accord avec les refs [20, 22,29-31] par rapport aux autres relations utilisées.

La figure III.24 représente La variation de la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la composition pour les alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$. On voit que les courbe sont presque similaire avec des légères différences, elles augmentent d'une manière monotone sur la gamme entière de concentration 0-1.

Tableau III.5: Indices de réfraction statique $n(0)$ calculés des alliages $SrS_{1-x}O_x$, $SrSe_{1-x}O_x$ et $SrTe_{1-x}O_x$ pour différentes concentrations.

	Notre travail							Exp.	Autres calculs	
	FP-LAPW	Relation (III.23)		Relation (III.24)		Relation (III.25)				
		GGA-08	mBj-GGA	GGA-08	mBj-GGA	GGA-08	mBj-GGA			
SrS	2.269	2.555	2.344	2.512	1.866	2.500	2.191	2.10 ^{ab}	2.11 ^c	2.217 ^d
SrS_{0.75}O_{0.25}	2.178	2.664	2.588	2.755	2.592	2.649	2.547			2.148 ^d
SrS_{0.5}O_{0.5}	2.088	2.641	2.428	2.708	2.158	2.618	2.317			2.098 ^d
SrS_{0.25}O_{0.75}	2.018	2.511	2.282	2.399	1.613	2.438	2.096			2.030 ^d
SrO	1.855	2.386	2.141	2.017	0.896	2.254	1.880	1.80 ^{ab}	1.84 ^c	1.911 ^d
SrSe	2.375	2.627	2.433	2.679	2.174	2.600	2.325	2.21 ^{ab}	2.15 ^c	
SrSe_{0.75}O_{0.25}	2.234	2.744	2.549	2.903	2.497	2.752	2.491			
SrSe_{1-x}O_{0.5}	2.130	2.708	2.509	2.840	2.394	2.707	2.435			
SrSe_{1-x}O_{0.75}	2.025	2.550	2.317	2.501	1.762	2.493	2.150			
SrO	1.855	2.386	2.141	2.017	0.896	2.254	1.880			
SrTe	2.455	2.780	2.567	2.964	2.541	2.797	2.517	2.41 ^{a,b}	2.29 ^c	2.448 ^d
SrTe_{0.75}O_{0.25}	2.474	2.978	2.803	3.233	3.000	3.020	2.824			2.261 ^d
SrTe_{0.5}O_{0.5}	2.326	2.923	2.747	3.167	2.907	2.961	2.755			2.211 ^d
SrTe_{0.25}O_{0.75}	2.169	2.637	2.426	2.699	2.151	2.613	2.314			2.143 ^d
SrO	1.855	2.386	2.141	2.017	0.896	2.254	1.880		1.84 ^c	1.911 ^d

^a Ref [36], ^bRef [37], ^cRef [38], ^dRef [20] , ^eRef [22].

Tableau III.6 : Fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée des alliages $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes concentrations x .

	Notre travail							Exp.	Autres calculs	
	FP- LAPW	Relation III.23		Relation III.24		Relation III. 25				
		GGA- 08	mBj- GGA	GGA- 08	mBj- GGA	GGA- 08	mBj- GGA			
SrS	5.147	6.526	5.495	6.309	3.483	6.249	4.800	4.09 ^a	5.20 ^b	4.915 ^d
SrS_{0.75}O_{0.25}	4.736	7.097	6.698	7.588	6.717	7.018	6.485			4.615 ^d
SrS_{0.5}O_{0.5}	4.360	6.975	5.897	7.331	4.658	6.856	5.370			4.402 ^d
SrS_{0.25}O_{0.75}	4.074	6.304	5.206	5.754	2.603	5.942	4.391			4.123 ^d
SrO	3.436	5.692	4.583	4.068	0.803	5.079	3.535	3.35 ^a	3.12 ^c	3.651 ^d
SrSe	5.629	6.904	5.921	7.177	4.725	6.761	5.403	4.33 ^a	5.46 ^b	
SrSe_{0.75}O_{0.25}	4.985	7.529	6.495	8.427	6.234	7.572	6.207			
SrSe_{1-x}O_{0.5}	4.563	7.336	6.294	8.064	5.731	7.327	5.929			
SrSe_{1-x}O_{0.75}	4.094	6.503	5.370	6.253	3.105	6.217	4.623			
SrO	3.436	5.692	4.583	4.068	0.803	5.079	3.535	3.35 ^a	3.12 ^c	
SrTe	6.387	7.731	6.587	8.783	6.456	7.822	6.333	4.91 ^a	6.32 ^b	5.993 ^e
SrTe_{0.75}O_{0.25}	6.118	8.869	7.858	10.451	8.998	9.119	7.976			5.112 ^e
SrTe_{0.5}O_{0.5}	5.402	8.545	7.543	10.030	8.452	8.770	7.590			4.889 ^e
SrTe_{0.25}O_{0.75}	4.702	6.953	5.885	7.284	4.626	6.827	5.354			4.581 ^e
SrO	4.436	5.692	4.583	4.068	0.803	5.079	3.535	3.35 ^a	3.12 ^c	3.651 ^e

^a Ref [29], ^b Ref [30], ^c Ref [31], ^dRef [20], ^eRef [22].

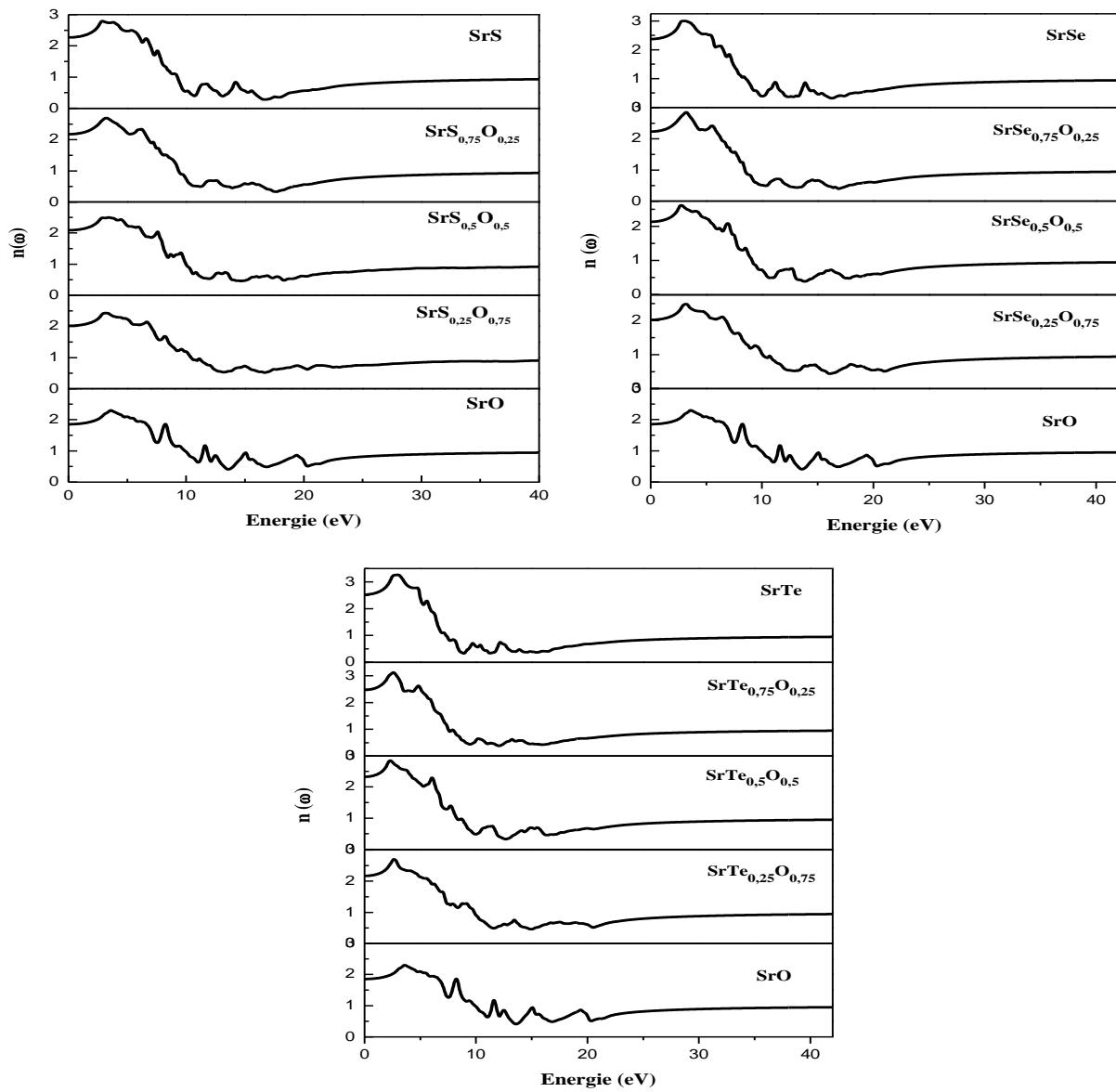


Figure III.22 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

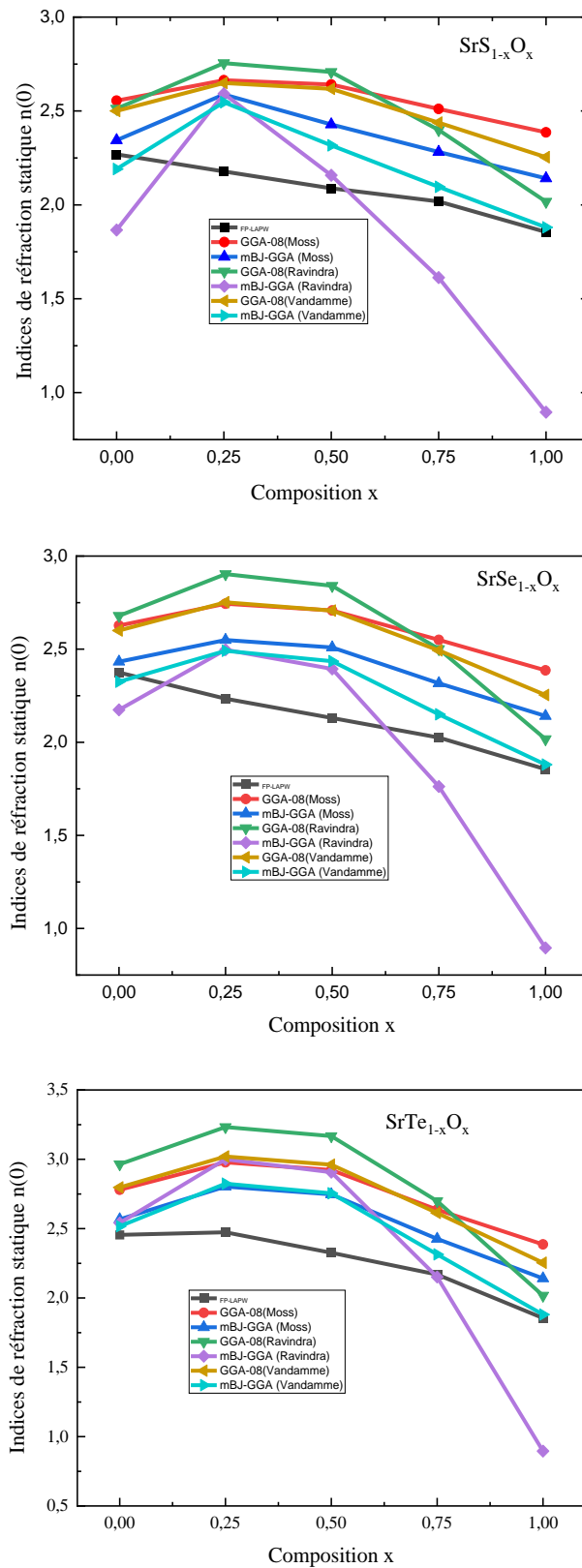


Figure III -23 : Variation de l'indice de réfraction statique $n(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages $SrS_{1-x}O_x$, $SrSe_{1-x}O_x$ et $SrTe_{1-x}O_x$ respectivement.

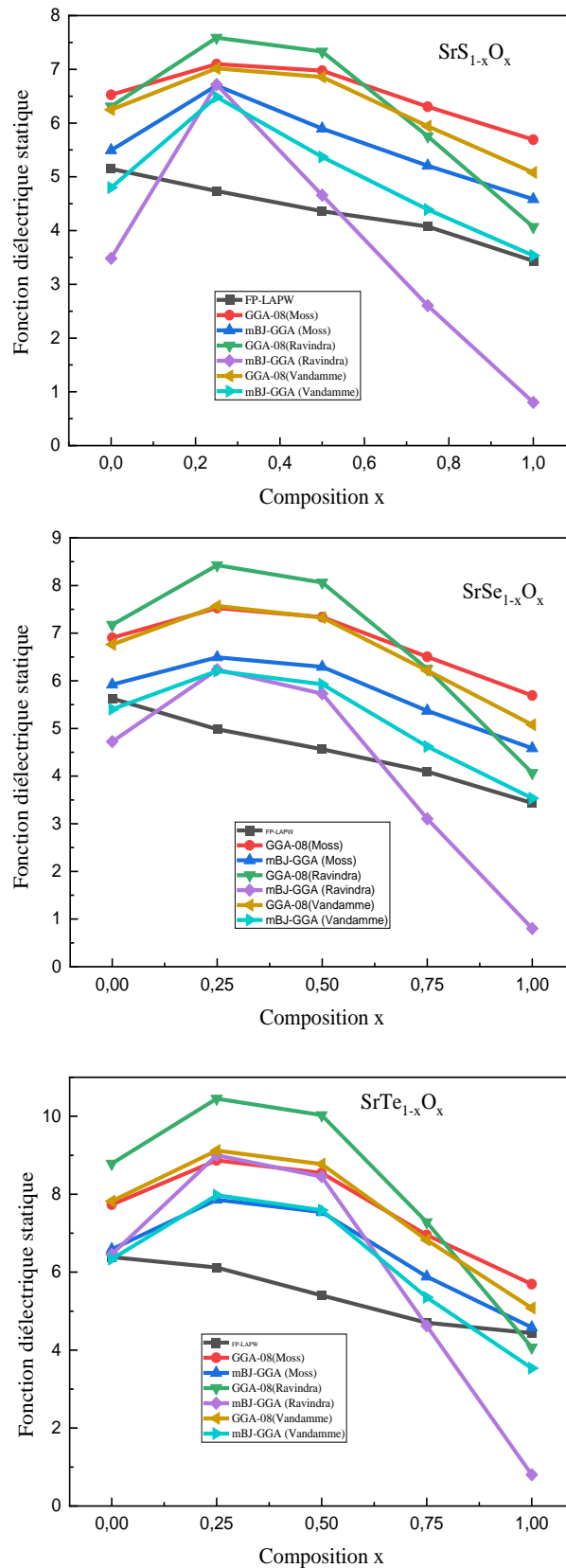


Figure III.24 : Variation de la fonction diélectriques statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la concentration pour les alliages SrS_{1-x}O_x, SrSe_{1-x}O_x et SrTe_{1-x}O_x respectivement.

III.3.2.4 Coefficient d'extinction

La variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie est représenté sur la figure III.25. On remarque que la courbe de $k(\omega)$ a la même allure que celle de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, nous notons des pics importants pour tous les alliages étudiés aux énergies 7.87, 9.26, 8.01, 8.45 et 8.53 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 7.27, 8.39, 7.68, 8.14 et 8.53 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 6.43, 6.13, 6.81, 7.19 et 8.53 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement. D'un autre côté, on remarque que ces valeurs énergétiques, correspondent à celle où la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)=0$ avec des petites différences.

III.3.2.5 Indice de réflexion

le spectre de la réflectivité $R(\omega)$ est montré sur la figure III.26. la réflectivité $R(\omega)$ est un paramètre très important car il caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du matériau.

On observe un pic de haute intensité pour tous les alliages étudiés dans la région à basse énergie ces pics sont situés aux énergies 9.72, 10.21, 10.48, 12.55 et 13.40 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 9.83, 9.29, 10.48, 12.01 et 13.40 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 8.58, 9.10, 9.75, 11.25 et 13.40 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement.

On note que la courbe de $R(\omega)$ reste élevée pour une large gamme d'énergies jusqu'à ce qu'elle diminue fortement et tend vers zéro dans la région des énergies élevées.

III.3.2.6 Fonction de perte d'énergie

La figure III.27 montre la variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1. On note un pic d'une intensité maximale pour tous les alliages étudiés aux énergies 17.97, 17.83, 18.38, 16.77 et 16.93 eV pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 17.40, 16.99, 17.83, 16.53 et 16.93 eV pour $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement, 15.63, 16.17, 16.96, 15.14 et 16.93 eV pour $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement.

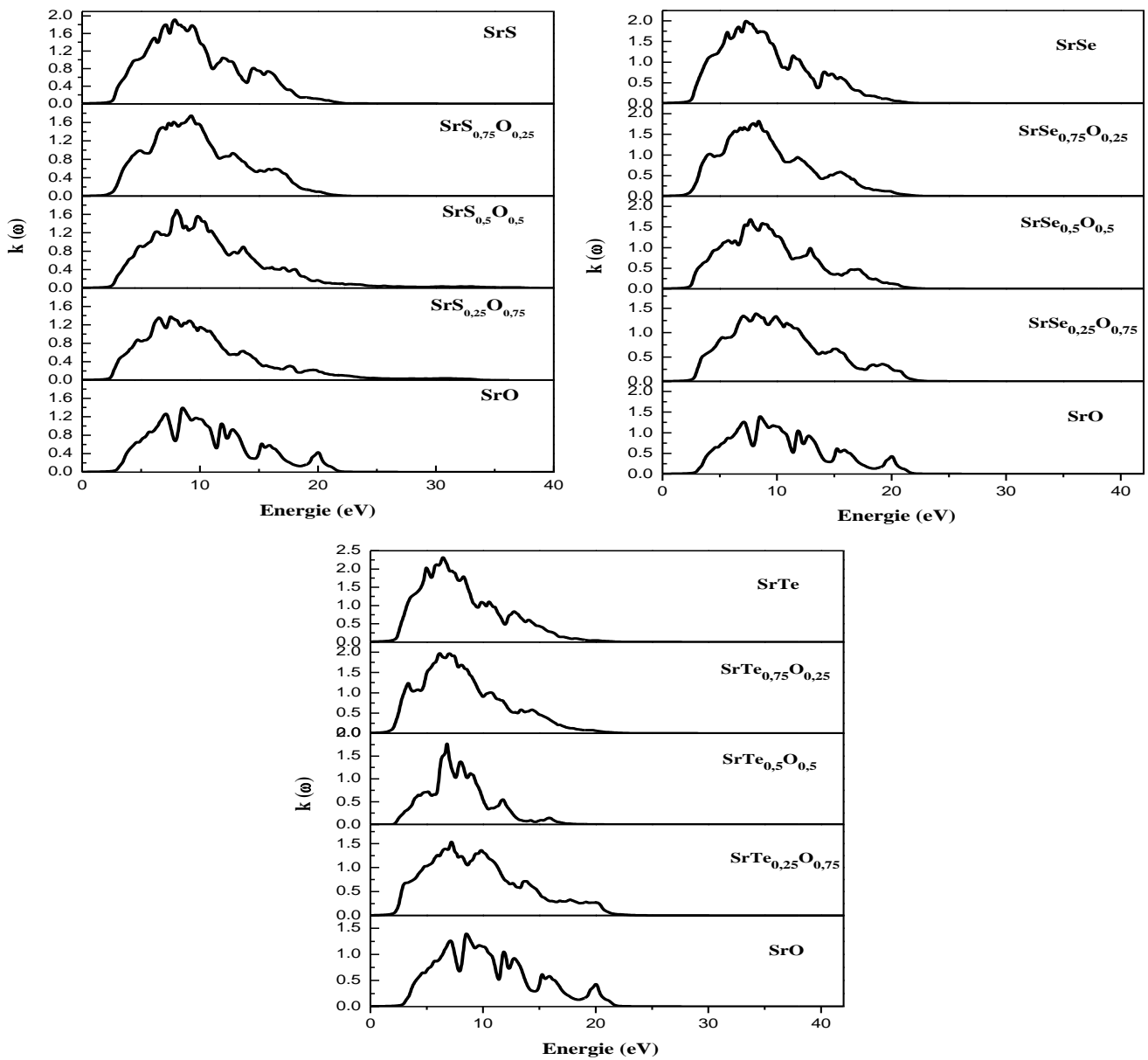


Figure III.25 : Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

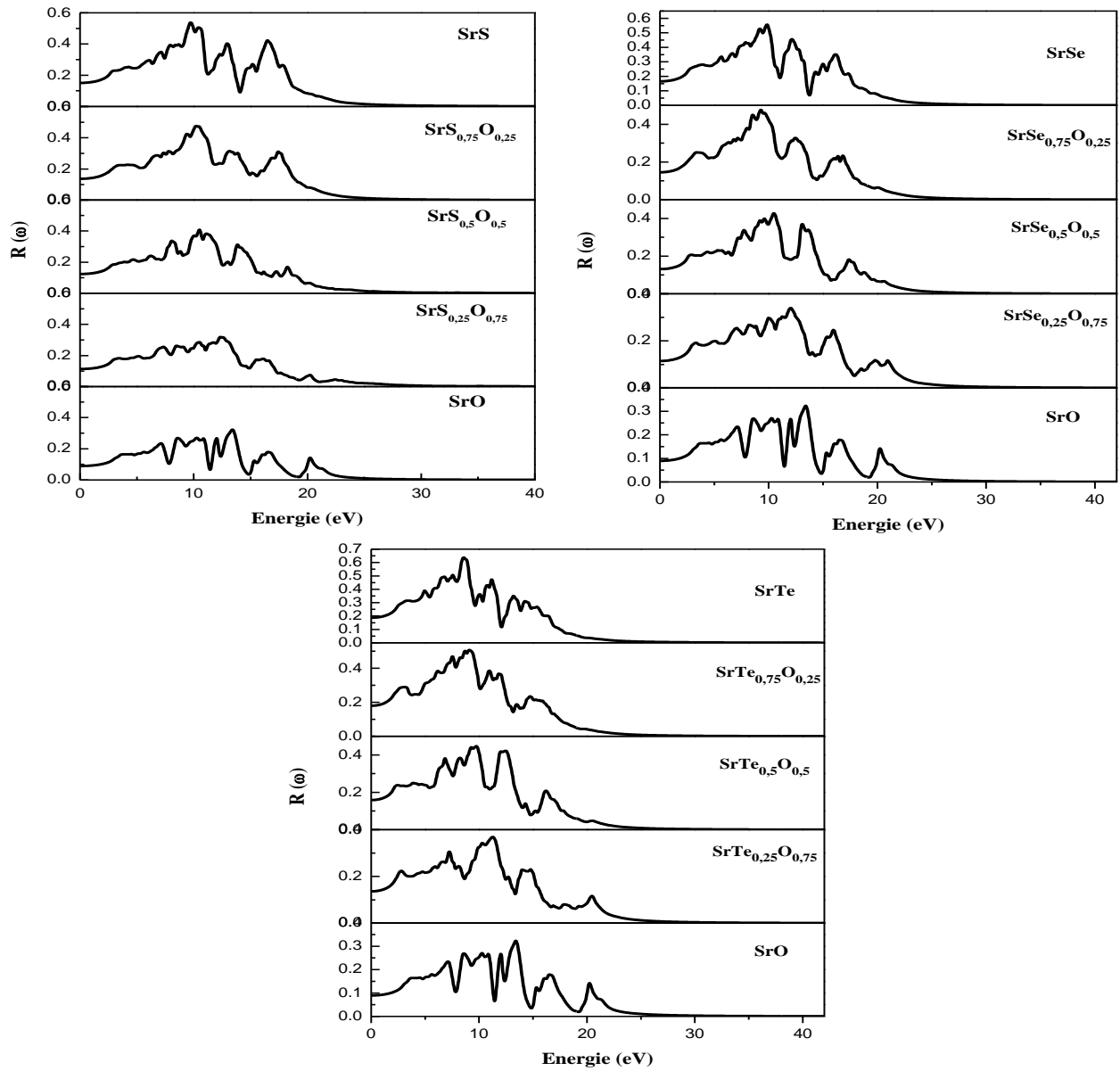


Figure III.26 : Variation de l'indice de réflexion $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $\text{SrX}_{1-x}\text{O}_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

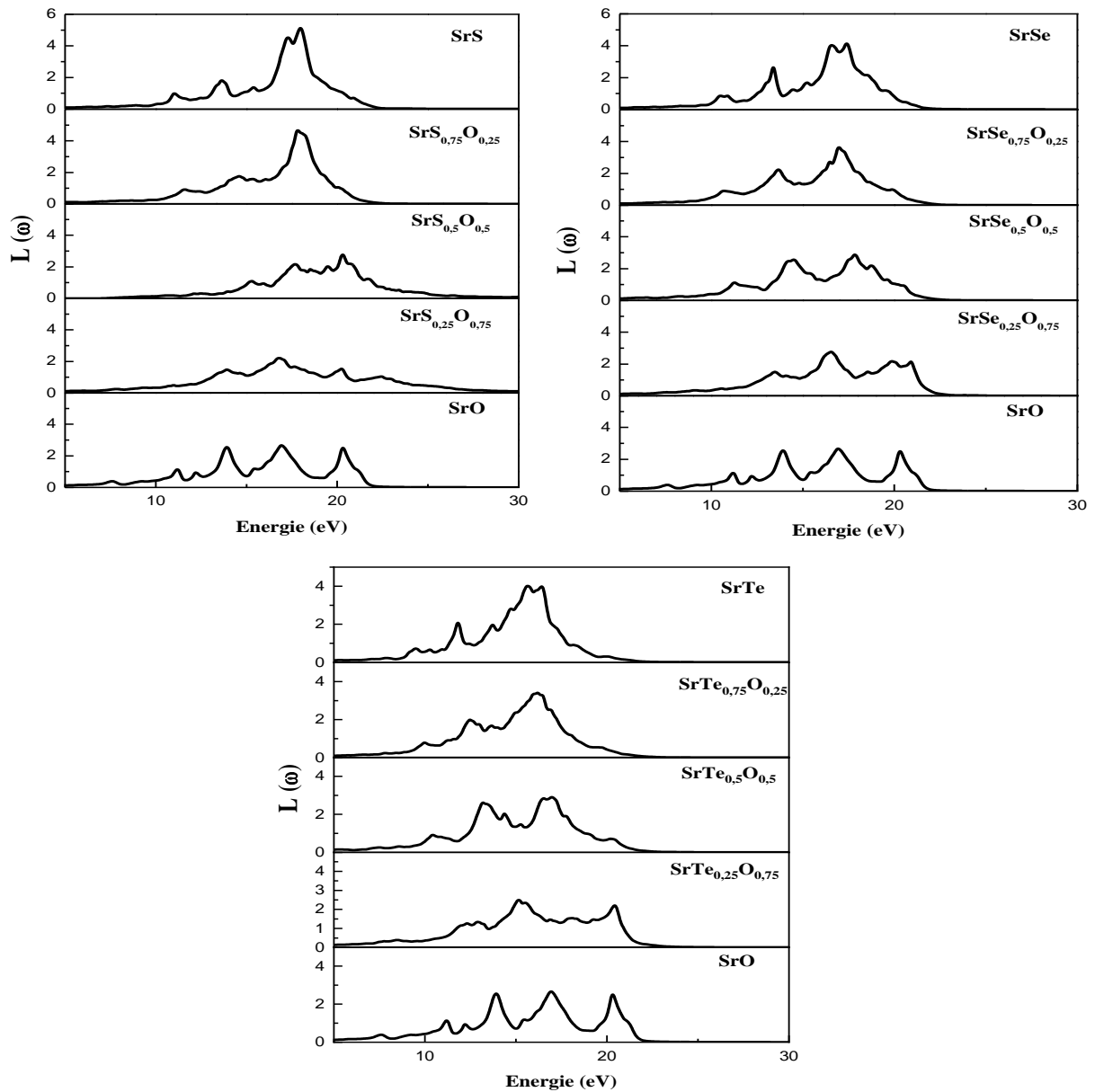


Figure III.27 : Variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des alliages $SrX_{1-x}O_x$ (X: S, Se et Te) respectivement pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.

Références

- [1] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [2] J.C.SLATER , *Adv. Quant. Chem.*, 1 (1964), 5564.
- [3] P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. SORANTIN, S. B. TRICKY, *Comput. Phys. Commun.*, 59 (1990) 399.
- [4] K. SCHWARZ, P. BLAHA, G. K.H. MADSEN, *Comput. Phys. Commun.*, 147 (2002), 71.
- [5] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, et al. WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna: Vienna University of Technology; 2001
- [6] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406-4
- [7] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401
- [8] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 196208
- [9] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Crystal. Growth* 86 (1988) 72.
- [10] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, and M. Tanveer, *Physics B* 404 (2009) 3964.
- [11] R. Ali, S. Mohammad, H. Ullah, S. A. Khan, H. Uddin, M. Khan, and N. U. Khan, *Physic B* 410 (2013) 93.
- [12] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9228.
- [13] M. Dadsetani and R. Beiranvand, *J. Solid State Sci* 11 (2009) 2099.
- [14] S. Labidi, J. Zeroual, M. Labidi, K. Klaa, and R. Bensalem, *Solid State Phenomena* 257 (2017) 123
- [15] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* 339 (2003) 208
- [16] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Phys.Rev. B* 73 (2006) 195102.
- [17] H. G. Zimmer, H. Winzen et K. Syassen , *Phys. Rév. B* 32 (1985) 4066.
- [18] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R. L. Martin, . *Phys.* 123 (2005) 1
- [19] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279
- [20] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, *Physica B : Condensed Matter* 404 (2009) 4100-4105

- [21] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, Global Journal of Physical Chemistry (2011) 2.
- [22] J. Zeroual, S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi and F. El Haj Hassan, Bull. Mater. Sci. 39 (2016) 827
- [23] J. Van Vechten, T. K. Bergstresser, Phys. Rev. Lett. 31 (1970) 3351.
- [24] J.E. Bernard ,A. Zunger, Phys. Rev. B 34 (1986) 5992.
- [25] S-H. Wei ,A. Zunger, Phys. Rev. B 43 (1991) 1662.
- [26] B. Amin, M. Iftikhar Ahmad, S. Maqbool, Goumri-Said, R. Ahmad, J. Appl. Phys. 109 (2011) 023109.
- [27] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [28] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [29] M. E. Lines Phys. Rev. B 41 3372 (1990).
- [30] M. Dadsetani and A. Pourghazi, Phys. Rev. B 73. 195102 (2006).
- [31] M. Dadsetani and R. Beiranvand, J. Solid State Sci 11 (2009) 2099-2105.
- [32] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50 (2007) 21
- [33] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 10 (1980) 715.
- [34] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. B 93 (1979) 155.
- [35] J.P.L. Herve, L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [36] R.R. Reddy, M.R. Kumar, T.V.R. Rao, Infrared Phys. 34 (1993) 103.
- [37] T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics, Butterworths, London, 1973.
- [38] M.A. Salem, Chin. J. Phys. 41 (2003) 288.

Conclusion générale

Conclusion général

Les chalcogénures de strontium et leurs alliages ont une importance réelle dans les applications technologique, ils sont utilisés dans un large domaine de l'industrie comme la fabrication des dispositifs émettant la lumière et aussi les détecteurs infrarouges. Notre travail présente une étude d'ab-initio des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques et thermodynamiques, des semi-conducteurs et leurs alliages à base de strontium en utilisant la méthode FP-LAPW qui est fondée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2K. On a appliqué l'approximation du gradient généralisée GGA-PBEsol(08), WC-GGA et le potentiel modifié (mBJ-GGA) pour déterminer les propriétés physiques de nos matériaux.

L'étude des propriétés structurales a montré que les résultats obtenus en utilisant l'approximation GGA-PBEsol(08) concordent mieux avec les données théoriques que expérimentales disponibles dans la littérature. D'après les calculs du paramètre du réseau a et le module de compressibilité B , il a été remarqué que le paramètre du réseau croît avec le numéro atomique de l'atome chalcogène du nombre atomique inférieur au plus élevé (O^8 , S^{16} , Se^{34} et Te^{52}) contrairement pour le module de compressibilité, il décroît avec le numéro atomique de l'atome chalcogène (O^8 , S^{16} , Se^{34} et Te^{52}).

Aussi, on a montré dans l'étude structurale des alliages que le paramètre du réseau ne varie pas linéairement avec la concentration comme le stipule la loi de Vegard, on a remarqué des déviations pour les alliages étudiés par rapport à celle-ci. Ces déviations sont principalement dues aux faibles écarts entre les paramètres du réseau des composés binaires SrO (5.16 Å), SrS (6.024 Å), SrSe (6.236 Å) et SrTe (6.66 Å) qui constituent l'alliage. Pour le module de compressibilité on a constaté le même comportement où on a noté une déviation de celui-ci par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD). Dans l'étude des propriétés mécaniques on a calculées les valeurs du module de compressibilité B^* en fonction des constantes d'élasticité elles sont approximativement les mêmes que les valeurs calculées obtenues par l'ajustement EOS (en utilisant l'équation de Murnaghan) et aussi on a calculé les valeurs du module de Young E qui étaient petites donc nos composés se révèlent moins rigides, les valeurs obtenues du facteur de Zener A sont indifférentes de un $A \neq 1$ ça nous indique que nos matériaux sont anisotropes et ça a été démontré dans la représentation 3D et 2D de la dépendance de la direction cristallographique du module de Young qui a écarté sensiblement de la forme sphérique.

Pour l'étude des propriétés thermiques on a réalisé des résultats par l'application d'une méthode basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la température et la pression sont égales à zéro. On a présenté l'effet de la température et de la pression sur les paramètres cristallographiques (paramètre du réseau et module de compression), capacité calorifique (C_v), coefficient de dilatation thermique et la température de Debye de nos composés binaires, on a constaté que la variation du paramètre de réseau est presque linéaire pour les températures $T < 100$ K mais pour $T > 100$ K le paramètre de réseau augmente et il est inversement proportionnel à la pression tout à fait le contraire pour le module de compression β à $T > 100$ K, le module décroît avec la croissance de la température par contre, sous l'effet de la pression, à une température donnée on constate qu'il augmente avec l'augmentation de la pression, tandis qu'à $T < 100$ K la variation du module de compressibilité est similaire à celle du paramètre de réseau. Nos calculs du module de compressibilité à $T = 0$ K et à $P = 0$ GPa pour nos composés SrO, SrS, SrSe et SrTe concordent mieux avec celui que nous avons obtenu à l'aide des constantes élastiques.

Concernant le calcul de la structure électronique des composés SrO, SrS, SrSe et SrTe on a étudié la variation du gap énergétique en fonction de la concentration x et on a noté que ces composés ont des gaps indirects suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Ensuite un comportement non linéaire a été observé et qui est traduit par un facteur de désordre "bowing". L'origine physique de celui-ci a été expliquée par l'approche de Zunger. Le paramètre du désordre de l'alliage $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ est plus important que ceux de $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$. La contribution principale de ces alliages est celle du terme b_{VD} . L'utilisation de la densité d'états partielle et totale c'était pour expliquer les différentes bandes énergétiques.

Dans l'étude des propriétés optiques, il a été noté que nos résultats obtenus par la méthode FP-LAPW sont en bon accord avec la littérature pour les composés SrO, SrS, SrSe et SrTe. En raison du manque de données expérimentales et théoriques concernant les alliages étudiés, nos résultats sont des prévisions et servent de référence pour les travaux futurs.

Nous avons présenté une étude générale sur les propriétés thermodynamiques et la stabilité thermodynamique des alliages étudiés en utilisant le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) ou on a noté que nos calculs indiquent une température critique de stabilité de 5248 K, 816 K et 2885 K pour $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ respectivement. Nous pouvons dire que l'alliage $\text{SrSe}_{1-x}\text{O}_x$ est stable à basse température, par contre $\text{SrS}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{SrTe}_{1-x}\text{O}_x$ sont stables à haute température.

Travaux scientifique

Travaux scientifique

Publications Internationales :

1- Ab initio calculation of fundamental properties of SrTe_{1-x}O_x alloys in rock-salt structure

J. Zeroual, S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi and F. El Haj Hassan

Bull. Mater. Sci, VOL 39, NO. 3 (2016) 827-835

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12034-016-1189-8>

2- Effects of strontium concentration upon structural, electronic, optical and thermodynamic properties of Pb_{1-x}Sr_xS

Jazia. Zeroual, Salima Labidi, Malika Labidi and Rachid Bensalem

Phys. Status Solidi C 13, No. 7-9, 623-628 (2016)

DOI 10.1002/pssc.201510237

3- Structural, electronic and thermodynamic properties of Sr_xCa_{1-x}S: A first-principles study

S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi, **J. Zeroual**, R. Bensalem, and F. El Haj Hassan

Phys. Status Solidi C 13, No. 7-9, 629-634 (2016) /

DOI: 10.1002/pssc.201510247

4- Structural electronic and optical properties of MgO, CaO and SrO binary compounds:
Comparison study

S. Labidi, **J. Zeroual**, M. Labidi, K. Klaa, and R. Bensalem

Solid State Phenomena, 257(2017) pp 123-126

www.scientific.net/SSP.257.123

Communications Internationales :

1- J. Zeroual, S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi, A. Lakel and R. Bensalem

Structural, elastic and thermal properties of SrO crystal: A first-principles study

2^{èmes} Journées scientifiques Franco-Maghrébines : Caractérisation des Matériaux Complexes

JFSM-CMC, Annaba 10-13 Octobre 2015

2- M. Labidi, J. Zeroual, S. labidi, , A. lakel and R. Bensalem

8th ICCHMT, Istanbul, 25-28 May 2015

Ab initio study of structural, electronic and optical properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO under pressure effect

3- S. Labidi, J. Zeroual, M. Boudjendlia, M. labidi, , A. lakel and R. Bensalem

8th ICCHMT, Istanbul, 25-28 May 2015

Theoretical investigations of physical properties of $Pb_{1-x}Sr_xS$ ternary alloys.

4- M. Labidi, S. Labidi, M. Boudjendlia J. Zeroual and R. Bensalem

17th International Conference on II-VI Compounds and related Materials

Paris 13-18 September 2015

Structural, electronic and thermodynamic properties of $Sr_xCa_{1-x}S$: A first-principles study

5- S Labidi, J. Zeroual, M. Labidi, K. Klaa and R. Bensalem

20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements” SCTE-2016

Zaragoza (Spain), April 11th to 15th, 2016

Calculation of structural and thermal properties of orthorhombic TiB

6- S. Labidi, M. Labidi, M. Boudjendlia, J. Zeroual and A. Lakel

Le 3^{ème} Séminaire sur les Technologies Mécaniques Avancées

08 et 09 Novembre 2014 à Tlemcen

«Theoretical investigations of structural and mechanical properties of $PbS_{1-x}Se_x$ ».

7- K. Klaa, S. Labidi, J. Zeroual, M. Labidi

1st International Workshop on the thermodynamics of metallic alloys WITAM'2015

Batna(Algeria), November 17-18, 2015

Communications Nationales :

1- Theoretical investigations of physical properties of SrSe_{1-x}O_x ternary alloys: Modified Becke-Johnson potential

S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi and **J. Zeroual**

11^{er} Congrès *National de la Physique et de ses Applications*

Blida du 26 au 27 Novembre 2014