

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

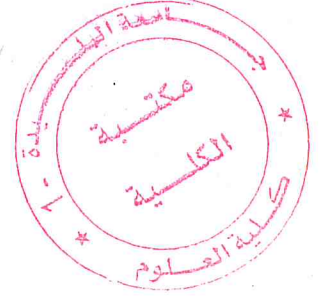
جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



كلية العلوم – دائرة الفيزياء

Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Matière Rayonnements

Présenté par : MAMMERI Youcef

THEME

Etude du premier principe de la structure électronique des
composés « Chalcogénures de strontium »

SrX ($X = O, S, Te$ et Se)

Année universitaire 2016 / 2017

Soutenu Publiquement le : 19/06/2017 devant le jury :

Président

BENAMAR Mohamed El Amine

Professeur

Université de Blida 1

Encadreur

AIDOUNI Ahmed Amine

docteur

Université de Blida 1

Examineur

OULD MOHAMED Mounir

M.A.A

Université de Blida 1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

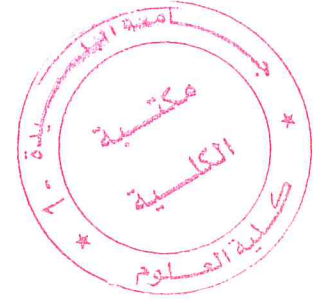
جامعة سعد دحلب البليدة 1

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1



كلية العلوم – دائرة الفيزياء

Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Matière Rayonnements

Présenté par : MAMMERI Youcef

THEME

Etude du premier principe de la structure électronique des
composés « Chalcogénures de strontium »

SrX (X = O, S, Te et Se)

Année universitaire 2016 / 2017

Soutenu Publiquement le : 19/06/2017 devant le jury :

Président

BENAMAR Mohamed El Amine Professeur Université de Blida 1

Encadreur

AIDOUNI Ahmed Amine docteur Université de Blida 1

Examineur

OULD MOHAMED Mounir M.A.A Université de Blida 1

Remerciements

« Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant de me donner l'occasion de poursuivre mes études à l'université de Blida 1 »

Ce travail a été mené au sein du laboratoire « FUNDAPL » du département de physique, faculté des sciences, Université de Blida 1.

*J'exprime mes sincères remerciements et ma grande gratitude à **AIDOUNI Ahmed Amine** pour avoir accepté d'être le promoteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordé. Je voudrais le remercier de m'avoir épaulé et d'avoir amélioré mes connaissances scientifiques.*

*Mes remerciements vont également au Monsieur le professeur **BENAMAR Mohamed El Amine** directeur de laboratoire à l'Université de Blida 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **OULD MOHAMED Mounir**, d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire.*

*J'exprime également ma gratitude pour Dr **MAMMERRI Ster** et Dr **BABA AHMED**.*

Un grand merci à tous les autres membres du laboratoire « FUNDAPL ».

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A toute ma famille :

Mes parents

Mes sœurs

Mes Frères et leurs

femmes et leurs enfants .

*Finalement, je dédie ce travail à
tous mes camarades du group, à
tous mes chers amis pour les
moments inoubliables qui on a
passé ensemble.*

YOUSSEF

Table des matières

Remerciement	i
Dédicaces	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Résumé	vi
Abstract	vii
ملخص	viii
Introduction générale	1

Chapitre I :

Partie théorique

Partie 1 : Rappels sur les méthodes ab-Initio

1- Introduction	5
2- Approches ab-initio	5
2.1- Equation de Schrödinger	5
2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer	6
2.3- La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	7
2.3.1- Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964)	7
2.3.2- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965)	8
2.4- Les équations de Kohn et Sham	8
2.5- Fonctionnelles d'échange-correlation	9
2.5.1- Approximation de la densité locale (LDA)	9
2.5.2- Approximation de gradient généralisé (GGA)	10

Partie 2 : Les méthodes de calcul

1- Introduction	12
2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	12
2.1- La méthode APW	12
2.2- Principe de la méthode FP-LAPW	15

2.3- Les rôles des énergies de linéarisation (<i>El</i>)	16
2.4- Le développement en orbitales locales	17
2.5- La méthode LAPW+LO	17
2.6- La méthode APW+lo	17
2.7- Le concept de la méthode FP-LAPW	18
2.7- Code Wien2k	19
2.7. a- Initialisation	19
2.7. b- Calcul auto-cohérent	20
2.7. c- Détermination des propriétés	20

Références Bibliographiques

Chapitre II :

Résultats et discussions

1- Introduction	25
2- Présentation des matériaux étudiés	25
3- Les principales structures étudiées	28
3.1- Structure de type NaCl (B1)	28
3.2- Structure de type CsCl (B2)	29
3.3- Structure de type ZnS (blende)(B3).....	30
4- Résultats et discussions	31
4.1- Détails de calcul	31
4.2- Propriétés structurales	32
4.3- Propriétés électroniques	40
4.3. a- Structure de bandes	40
4.3. b- Densité d'états (DOS)	46
4.3. c- Couplage spin orbite (ΔSO)	51
4.4- Pression de transition	56
Conclusion générale	66

Références Bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
Figure I.2 : Potentiel «Muffin-Tin»	13
Figure I.3 : L'organigramme du code WIEN2k	21
Figure. (II.1) : Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl	28
Figure. (II.2) : Maille élémentaire de chlorure de césium CsCl	29
Figure (II.3) : Maille élémentaire de ZnS blende.....	30
Figure (II.4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrTe dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA)	36
Figure (II.5) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrSe dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA)	37
Figure (II.6) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrS dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).	38
Figure (II.7) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrO dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA)	39
Figure (II.8) : présente les structures de bandes du SrO en utilisant les deux approximations	41
Figure (II.9) : présente les structures de bandes du SrS en utilisant les deux approximations	42
Figure (II.10) : présente les structures de bandes du SrSe en utilisant les deux approximations	43
Figure (II.11) : présente les structures de bandes du SrTe en utilisant les deux approximations	44
Figure (II.12) : La densité d'état (total et partiel) du SrO	47
Figure (II.13) : La densité d'état (total et partiel) du SrS	48
Figure (II.14) : La densité d'état (total et partiel) du SrSe	49
Figure (II.15) : La densité d'état (total et partiel) du SrTe	50
Figure (II.16) : Structure de bande de SrO avec l'interaction spin-orbite	52
Figure (II.17) : Structure de bande de SrS avec l'interaction spin-orbite	53

Figure (II.18) : Structure de bande de SrSe avec l'interaction spin-orbite	54
Figure (II.19) : Structure de bande de SrTe avec l'interaction spin-orbite	55
Figure (II.20) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrO.	57
Figure (II.21) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrS.	58
Figure (II.22) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrSe.	59
Figure (II.23) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrTe.	60

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude des propriétés des composés binaires de la famille des II-VI à base de Strontium SrX (X = O, S, Se et Te), telle que les propriétés structurales et électroniques (structure de bande, les densités d'états électroniques (DOS) total et partiel ainsi l'effet de la pression sur la structure cristalline de chaque matériau) en utilisant une méthode de premier principe FP-LAPW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui implémentée dans le code Wien 2K.

Ensuite, nous avons tenté de faire une étude sur l'effet de l'interaction spin orbite sur la structure de bande de chaque matériau.

A travers un calcul statique de l'énergie libre de Gibbs, Nous avons également caractérisé les pressions de transition de la structure la plus stable NaCl vers la structure CsCl.

Mot clés : SrS, DFT, FP-LAPW, Wien2K, LDA, GGA, structure de bande, DOS

Abstract

The main objective of this work is the study of different properties of II-VI binary compounds based on Strontium SrX (X = O, S, Se and Te), such as structural, electronic (band structure, total and partial electronic density state (DOS)) and the pressure effect on the crystalline structure of each material) using a first principle method FP-LAPW based on functional theory of DFT (DFT) which is implemented on Wien2K code.

Then, we are going to study the effect of the spin-orbit interaction on the band structure of each material.

Moreover, on the base of a statistical calculus of Gibbs's free energy, we will characterize transition Prussians of most NaCl's stable structure to the CsCl structure.

Key words : SrS, DFT, FP-LAPW, Wien2K, LDA, GGA, band structure, DOS.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة مختلف خصائص المركبات الثنائية التي أساسها السترونتيوم من العائلة II-VI ($X = O, S, Se$) , كالخصائص البنيوية, الإلكترونية (بنية النطاق الإلكتروني, كثافات الحالات (DOS) الإلكترونية الكاملة والجزئية وكذلك فعل الضغط على بنى كل من المواد) باستعمال طريقة المبدأ الأول FP-LAPW التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) المرفقة في برنامج Wien 2K.

فيما يلي، نقوم بدراسة على تأثير التفاعل غزل-مدار على بنية النطاق الإلكتروني لكل مادة.

عبر حساب إحصائي لطاقة جيبس الحرة، سنقوم بالتوازي بخصوصية ضغوطات الانتقال من بنية NaCl الأكثر استقراراً نحو البنية CsCl.

الكلمات المفتاحية : SrS ,DFT ,PF-LAPW ,Wien2K ,LDA ,GGA ,بنية النطاق الإلكتروني, DOS.

Introduction générale

Introduction :

La physique des matériaux est au cœur de beaucoup de grandes révolutions techniques. Elle est présente depuis des décennies, dans plusieurs domaines : électronique (ordinateurs, lectures de CD et DVD, les téléphones portables), l'aéronautique, les énergies renouvelables (panneaux solaires), nanotechnologies, etc.

La physique des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). L'aspect de la physique des matériaux est de donner une description quantique des composants fondamentaux des matériaux.

Actuellement, la technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles, propres à l'alliage. De ce fait, un grand nombre de la communauté des chercheurs sont tournées vers la science des matériaux.

En parallèle, l'informatique s'avère comme un outil de base dans la modélisation et la simulation numérique dans le domaine de la physique des matériaux. Les modèles théoriques servant ainsi dans l'explication des observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelles soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et de la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent, et d'orienter l'industrie (génie des matériaux) vers les meilleurs choix en assurant un minimum de coût, sachant que les nombreuses méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe qui est basé sur la connaissance des propriétés d'un matériau donné et qui est liée à la détermination de son énergie totale.

Ces nouvelles techniques de calcul sont en général structurées sur des théories du premier principe (ab-initio), qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes les plus complexes. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé des méthodes de calculs de type ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1]. Cette théorie a principalement pour objet de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement une fonction de trois variables.

Pour le choix de type de la fonction d'onde introduite dans cette théorie, plusieurs méthodes existent, nous avons choisi celle des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], où le potentiel est considéré complet (tous les électrons sont pris en considération). Cette méthode est implémentée dans le code de simulation WIEN2K, qui représente un programme informatique permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques, il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne.[3]

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW dans le but de déterminer les différentes propriétés des composés binaires à base de strontium (Sr). Au cours des dernières décennies, les Chalcogénures de strontium SrX ($X = O, S, Se$ et Te) ont attirés beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés structurales, électroniques, optiques... etc. leur domaine d'application s'étale de l'optoélectronique vers la chimie de la catalyse (dans l'image de la télévision tube de verre, microélectronique, dispositifs luminescents, Dosimétrie de rayonnement, résolution optique rapide ses dispositifs luminescents stimulé) [4].

L'objet de notre travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques des matériaux suivants : l'oxyde de strontium, sulfure de strontium, sélénium de strontium et tellure de strontium en utilisant la méthode FP-LAPW.

Ce manuscrit sera subdivisé en deux grands chapitres :

Le premier chapitre comprend deux grandes parties, un rappel sur le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et une présentation plus au moins détaillée de la méthode de calcul utilisée FP-LAPW (full potential- linearized augmented plane Wave) basée sur la DFT.

Dans le deuxième chapitre, nous discuterons l'ensemble des résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, nous présenterons les différentes propriétés structurales et électroniques de nos composés, ainsi que l'effet de la pression sur les propriétés structurales des matériaux étudiés.

Finalement notre manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références de l'introduction

- [1] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26 :1,1913. [2]. N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:857,1913.
- [2] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* F 5, 2041 (1975).
- [3] P.Blaho, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.Kvasnicand G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) 2001.
- [4] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driza, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar B339 (2003) 208.

Chapitre I :

Partie théorique

Partie I : Rappels sur les méthodes ab-Initio

1- Introduction :

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

Dans ce premier chapitre, nous présentons des rappels sur les fondement théoriques des méthodes ab-initio où nous introduisons tout d'abord les approximations quantiques fondamentales, notamment celle de Born-Oppenheimer, indispensables pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) principalement basée sur la théorie d'Hohenberg et Kohn (1964), ainsi que sur l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous présentons un traitement exhaustif sur le potentiel d'échange-corrélation avec différentes approximations (Local Density Approximation LDA et Approximation de gradient généralisé GGA).

2- Approches ab-initio :

Les calculs ab-initio utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique, décrites dans la partie présentée ci-dessous.

2.1- Equation de Schrödinger :

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

Une première problématique posée est comment calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique via l'équation de Schrödinger [1] :

$$\hat{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots (I.1)$$

Où E , \hat{H} et ψ sont, respectivement, l'énergie totale du système et l'opérateur hamiltonien avec sa fonction d'onde.

L'hamiltonien H est donné par la relation suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{N-e} \dots\dots\dots (I.2)$$

Avec T_N (ou T_e) est l'énergie cinétique des noyaux (ou des électrons), les trois autres quantités V_{e-e} , V_{N-N} et V_{N-e} sont des termes d'interaction répulsives (électron-électron, noyau-noyau) et attractive (noyaux - électron).

La solution de l'équation (I.2) conduit donc à la résolution d'un problème à $(4N+3A)$ variables. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous faisons appel aux approximations et en premier lieu nous introduisons celle de Born-Oppenheimer.

2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation proposée en 1927 [2], le mouvement des noyaux est presque négligé dû au fait qu'elles sont plus lourdes par rapport aux électrons (le rapport de masse de l'ordre de 1/3600). Nous tenons principalement en compte le mouvement des électrons dans un réseau rigide et périodique des potentiels nucléaires. Ainsi, l'énergie cinétique T_N des noyaux est négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{N-N} devient alors constante et qui peut être choisie comme origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots (I.3)$$

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

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.3) de $4N$ variable reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe ainsi une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

2.3- La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.3.1- Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :

« Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». [3]

$$E = E[\rho(r)] \dots \dots \dots (I.4)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.5)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \dots \dots \dots (I.6)$$

avec :

- ❖ $T[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons.

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \dots \dots \dots (I.7)$$

- ❖ $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie potentielle composée de deux termes ; le premier correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho(\vec{r})]$, et le second terme dit non-classique est appelé « énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ » :

- ❖ $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques qui est défini par :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \dots \dots \dots (I.8)$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction entre un électron et les N noyaux.

- ❖ $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.9) :$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon qui prend en compte tous les effets interélectroniques. Elle est indépendante du potentiel externe et donc valable quelque soit le système étudié. sa forme exacte fonctionnelle n'est pas connue avec précision mais il faut toujours faire des approximations.

2.3.2- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965) :

« l'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [4].

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (I.10)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie total d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique. Cependant, le manque d'information sur la fonctionnelle F_{HK} limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.4- Les équations de Kohn et Sham : [5]

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, sa densité totale soit strictement équivalente à celle du système réel.

Chacun des ses électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie l'équation suivante :

$$\hat{h}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \dots \dots \dots (I.11)$$

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \dots \dots \dots (I.12)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (I.11), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n] \dots \dots \dots (I.13)$$

Ce système possède la densité de charge du système réel :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2 \dots\dots\dots(I.14)$$

alors :

on suposant : $F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(I.15)$

où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \dots\dots(I.16)$$

L'énergie totale du système d'après l'équation (2-28) :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots(I.17)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dont l'expression exacte est uniquement connue pour un gaz d'électrons libres.

2.5- Fonctionnelles d'échange-correlation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ et finalement à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

2-5-1- Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans leur article original [5], Kohn et Sham ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ; LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace ;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \dots\dots\dots(I.18)$$

où ϵ_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA* : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \dots (I.19)$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.20)$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ε_{xc} peut-être une constante.

Le terme de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électriques (la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [6]).

2-5-2- Approximation de gradient généralisé (GGA) :

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient ;

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \dots \dots \dots (I.21)$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expression analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [7] et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) [8] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang (PW91) [9]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

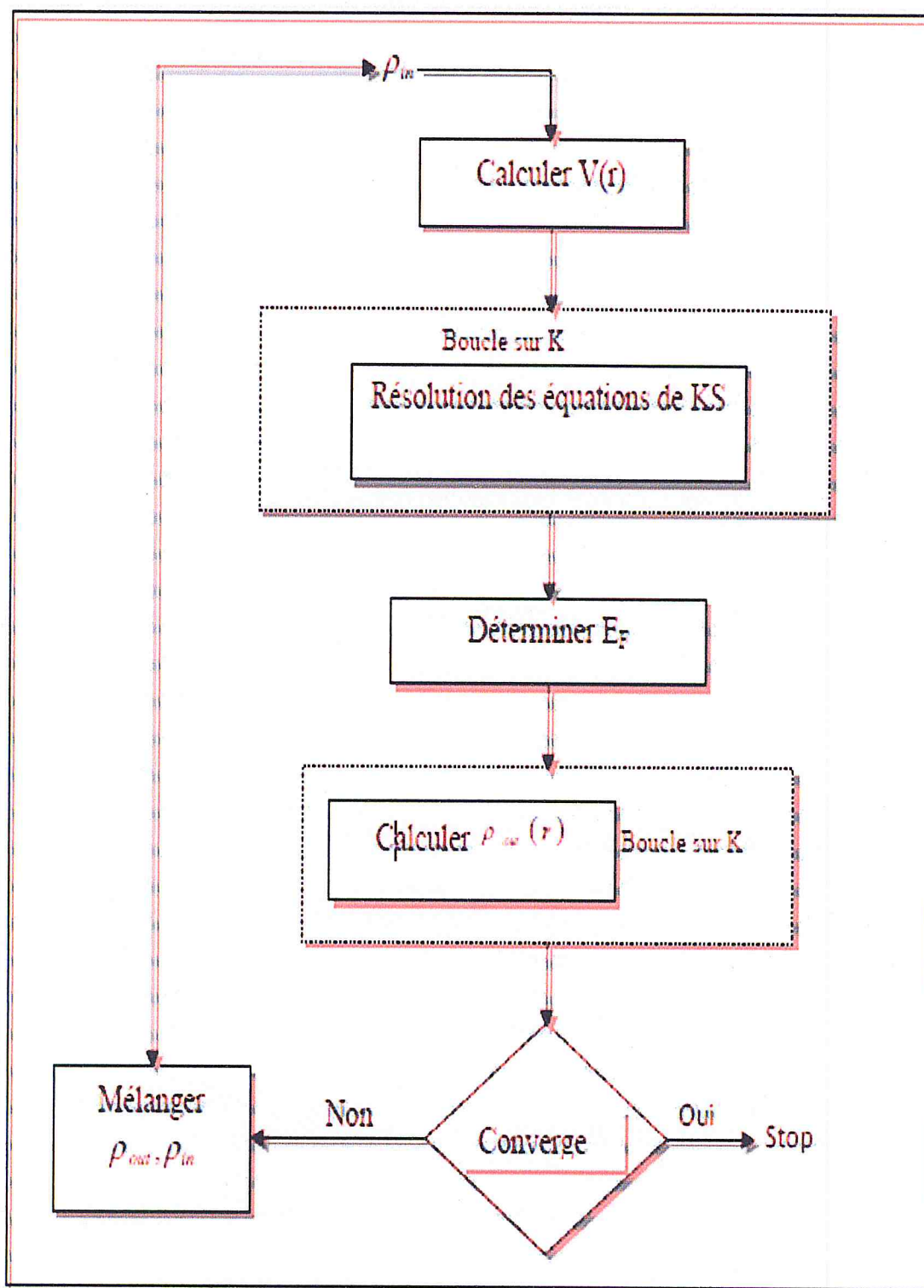


Figure 1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Partie II : Les méthodes de calcul

1- Introduction :

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [10] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) : "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves"

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [10] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [11]. Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [12].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [13] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{array} \right. \dots \dots \dots (II. 1)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

2.1- La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [14]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_0 . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En

Cette approximation est très meilleure pour les matériaux à structure cubique à faces centrées (cfc), et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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 existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G c_G J_l(|K+g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \dots \dots \dots (II.5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes c_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [15] et par Andersen [10]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.2- Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(R\alpha) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \dots \dots \dots (II.6)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW, soit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (II.7)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (II.8)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère de MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque ceci n'est pas possible, on peut généralement diviser en

deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [16] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [15] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

2.3- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes et pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

2.4- Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semicoeur.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [13], Smrcka [17], Petru [18] et Schanghnessy [19]. Récemment Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \dots \dots (II. 9)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.5- La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base.

L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{\ell m} = [A_{\ell m}U_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + B_{\ell m}\dot{U}_{\ell}(r, E_{1,\ell}) + C_{\ell m}U_{\ell}(r, E_{2,\ell})]Y_{\ell m}(r) \quad r < R_{\alpha} \dots (II. 10)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.6- La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [21] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en

énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (II.11)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots (II.12)$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [22].

2.7- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (II.13)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots (II. 14)$$

2.8- Code Wien2k :

Tous les calculs dans ce travail sont effectués avec le code WIEN2K, et la méthode FPLAPW a été implémentée dans ce code [30].

Le code a été développé par Blaha, Schwartz et Luitz [24] et appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [25], les systèmes supraconducteurs à haute température [26], les minéraux [27], les surfaces des métaux de transition [28] et les oxydes non ferromagnétiques [29] et même les molécules [25].

Le code WIEN2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT, Le calcul se fait en trois étapes :

2.8.1- Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2.8.2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de coeur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

2.8.3- Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

Références de Chapitre I

- [1] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, 2ième édition Mir Moscou (1975).
- [2] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] W. Khon, Review of Modern Physics, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [5] W. Khon, L. J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133-1138. (1964).
- [6] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200. (1980).
- [7] A. D. Beck, Phys. Rev. B38, 3098. (1988).
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, B37, 785. (1988).
- [9] (a) Perdew, J. P, P. Ziesche, H. Eschrig, "Electronic Structure of solids", Akademie Verlag, Berlin, (1991). (b) Perdew, J. P. Phys. Rev, B33, 8822, (1986) .
- [10] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [11] J.C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [13] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* 5, 661 (1979).
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [16] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* 5, 661 (1979).
- [17] L. Smrcka, *Czech. J. Phys.* B 34, 694 (1984).
- [18] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys.* B 35, 62 (1985).
- [19] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671(1987).

- [20] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [21] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000)
- [22] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64,195134 (2001).
- [23] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [25] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe ", *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [26] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO ", *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [27] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [28] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of $\text{Mo}(110)$ ", *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [29] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, "The hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (0001) surface : Evidence for domains of Distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnic and G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) 2001.
- [31] Virginie Trinite, "Etude théorique des Phases du Titane", *Docteur de l'Ecole Polytechnique*, (2006)

Chapitre II :

Résultats et discussions

1- Introduction :

Cette partie de travail traite en détail les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales et électroniques de nos matériaux binaires dans les trois structures cristallographiques (NaCl ; CsCl ; ZnS), ainsi que l'effet de la pression sur la structure des matériaux.

2- présentation des matériaux :

Au cours des dernières décennies, les matériaux II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba, Ra, Sr ; X = O, S, Se, Te), ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Ce sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique et sont connus sous le nom «chalcogénures des alcalins de terre»,

2.1- Les alcalins de terre :

Les alcalino-terreux sont les éléments de la **deuxième** colonne du tableau périodique de Mendeleïev, ce sont des métaux mous gris-argent à l'état naturel, chimiquement assez réactifs à température et pression ambiantes, et ils sont caractérisés par la présence de deux électrons dans la couche de valence.

Ce sont six éléments de la configuration fondamentale $(ns)^2$:

Béryllium ${}_4\text{Be} : [\text{He}] 2s^2$

Magnésium ${}_{12}\text{Mg} : [\text{Ne}] 3s^2$

Calcium ${}_{20}\text{Ca} : [\text{Ar}] 4s^2$

Strontium ${}_{38}\text{Sr} : [\text{Kr}] 5s^2$

Baryum ${}_{56}\text{Ba} : [\text{Xe}] 6s^2$

Radium ${}_{88}\text{Ra} : [\text{Rn}] 7s^2$

Nous nous sommes intéressés au quatrième élément qui est le « **strontium** ».

Il a été découvert par William Cruickshank en 1787 et a été isolé (Sr pur) pour la première fois en 1808 par Humphry Davy, c'est un élément de forme élémentaire doux, solide blanc argenté qui tourne rapidement vers le jaune lorsqu'il est exposé à l'air. La masse atomique de strontium est de l'ordre de 87.6 uma, de masse volumique égale à 2.64 g.cm^{-3} , d'un rayon atomique de 215 pm et il est caractérisé par une température de fusion égale $777 \text{ }^\circ\text{C}$. [1]

2.2- les chalcogènes :

Les chalogènes sont les éléments chimiques de la sixième colonne (VI) du tableau périodique, Elle comprend l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) radioactif et un élément synthétique, le livermorium (Lv).

Dans cette colonne le caractère métallique des éléments augmente et leur électronégativité diminue, le soufre et l'oxygène sont des isolants, tandis que le selenium et le tellure ont un aspect semi-conducteur.

Les éléments de la colonne (VI) se caractérisent par une configuration électronique fondamentale $(ns)^2, (np)^4$, soit 6 électrons de valence.

L'oxygène (O, Z=8) ($[He] : (2s)^2(2p)^4$)

Le soufre (S, Z=16) ($[Ne] : (3s)^2(3p)^4$)

Le sélénium (Se, Z=34) ($[Ar] : (4s)^2(4p)^4$)

Le tellure (Te, Z=52) ($[Kr] : (5s)^2(5p)^4$)

Le polonium (Po, Z=84) ($[Xe] : (6s)^2(5d)^{10}(4f)^{14}(6p)^4$) est un métal radioactif. c'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter 2 électrons ou à former deux liaisons pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet.

2.3- Présentation des matériaux étudiés et leurs applications :

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié les différentes propriétés des chalcogènes à base de strontium SrX (X = O, S, Se et Te).

2.3.1- Oxyde de strontium (SrO) :

Oxyde de strontium poudre (sèche) de masse molaire 103.61 g/mol, de densité égale à 4.7g/cm³ et une température de fusion de 2938 K. [43]

L'Oxyde de strontium entre dans la composition de certains catalyseurs de déshydrogénation, il est proposé. comme catalyseur dans la ré-estérification des corps gras par le glycérol. [2]

Il a été largement utilisé dans le verre pour les tubes cathodiques de téléviseurs couleur pour éviter les émissions de rayons X, c'est un composant actif des séchoirs à peinture, et également utilisé pour préparer le strontium pur sur le chauffage avec de l'aluminium sous vide. Il est parfois utilisé pour améliorer la qualité de certaines glaçures de potterrie. Le SrO est aussi utilisé dans les industries des verres, émaux et céramiques. [3]

2.3.2- Sulfure de Strontium(SrS) :

Ce matériau est une poudre gris (sèche) de masse molaire 120 g/mol, de densité égale à 3.7 g/cm³ et une température de fusion de 2000 k. [4]

Le sulfure de strontium est utilisé pour l'élimination de métaux lourds dans les solutions acides industrielles et utilisé beaucoup plus pour le verre de couleur noire ou ambrée. Il entre dans la fabrication de céramique et le traitement de surface. [5]

2.3.3- Tellure de strontium (SrTe) :

A une formule moléculaire de SrTe et une masse moléculaire de 215.2238 g/mol, il peut être préparé par l'échauffement des éléments (Sr et Te) dans un atmosphère inert.

La température de fusion de tellure est 450°C et celle de strontium est de 778 °C. une température de 750°C est suffisante pour causer une réaction complète. Ainsi que sa densité égale à 4.83 g/cm³. [6]

Le tellure de strontium a des caractéristiques importantes, il peut être utilisé comme dupliateur de fréquence, comme peut être utilisé pour l'égalisation de phase. [7]

2.3.4- sélénium de strontium :

A une formule moléculaire de SrSe et une masse moléculaire de 166.591 g/mol, de température de fusion égale à 1600 °C et densité de 4.54 g/cm³. [8]

Il est utilisé dans l'élaboration des verres infrarouges transparents, à cause des caractéristiques importantes qui présente, le SrSe est favorisé dans l'industrie microélectronique à grande échelle ; utilisé parallèlement en tant que bon catalyseur en chimie. [9]

3- Les principales structures étudiées :

Notre étude a pour but de déterminer la phase la plus stable et de calculer par la méthode (FP-LAPW) les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée) des structures zinc blende (ZB), NaCl (rock-salt) et CsCl.

Nous décrivons ci-dessous brièvement quelques propriétés des structures cristallines simples d'un intérêt générale; nous verrons ainsi les structures de chlorure de sodium (NaCl), chlorure de césium (CsCl) et les structures du sulfure de zinc (ZnS).

3.1- Structure de type NaCl (B1) :

La structure du chlorure de sodium NaCl est présentée sur la **figure (II.1)**.

Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées (F); la base contient deux atomes de Na et de Cl séparés par une demi-diagonale de cube. Nous retrouvons quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

$$Cl^- : 000 ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$Na^+ : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; 00 \frac{1}{2} ; 0 \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 00$$

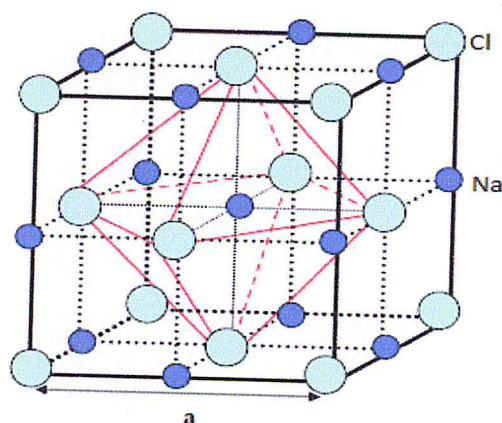


Figure. (II.1) : Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl

- CFC pour les Cl^- et sites Oh occupés par Na^+
- 2 réseaux CFC décalés $(a/2, 0, 0)$

- Coordination : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ions } Na^+ : 6 \text{ voisins } Cl^- \text{ à } a/2 \\ \text{Ions } Cl^- : 6 \text{ voisins } Na^+ \text{ à } a/2 \end{array} \right. : \text{Coordination } (6; 6)$

- Ions Cl^- : $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ion à chaque sommet: } 8 \times 1/8 \\ + \\ 1 \text{ ion au centre de chaque face: } 6 \times 1/2 \end{array} \right\} = 4 \text{ ions } Cl^-/\text{maille}$

- Ions Na^+ : $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ion au milieu de chaque arête: } 12 \times \frac{1}{4} \\ + \\ 1 \text{ ion au centre du cube: } 1 \end{array} \right\} = 4 \text{ ions } Na^+/\text{maille}$

3.2- Structure de type CsCl (B2) :

la structure du chlorure de césium est schématisée sur la **figure (II.2)** .

la maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $Cs^+ : 000$ et $Cl^- : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ du réseau cubique simple (P). chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit .

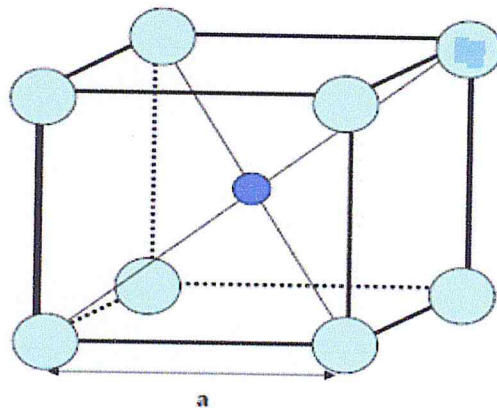


Figure. (II.2) : Maille élémentaire de chlorure de césium CsCl.

- Cubique simple (CS) de Cl^- et Cs^+ au centre du cube
- 2 réseaux CS décalés de $(a/2, a/2, a/2)$
- Coordination : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ions } Cs^+ : 8 \text{ voisins } Cl^- \text{ à } a \sqrt{3}/2 \\ \text{Ions } Cl^- : 8 \text{ voisins } Cs^+ \text{ à } a \sqrt{3}/2 \end{array} \right. : \text{Coordination } (8; 8)$
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ions } Cl^- : 1 \text{ ion à chaque sommet: } \frac{8 \times 1}{8} = 1 \text{ ions } Cl^-/\text{maille} \\ + \\ \text{Ions } Cs^+ : 1 \text{ ion au milieu du cube: } 1 = 1 \text{ ions } Cs^+/\text{maille} \end{array} \right\}$

3.3- Structure de type ZnS (blende)(B3) :

La structure du sulfure de zinc cubique (blende) est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre, comme le montre la **figure (II.3)** . La maille conventionnelle est cubique.

Les coordonnées des atomes sont :

$$\text{Zn}^{+2} : 000 ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$\text{S}^{-2} : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} ; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} ; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} ; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$$

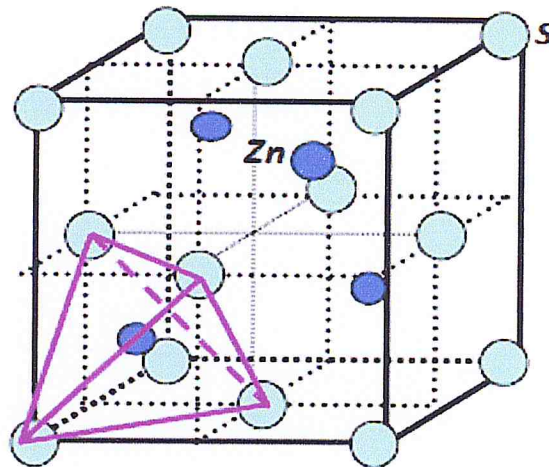


Figure (II.3) : Maille élémentaire de ZnS blende

- CFC pour les S^{-2} et $\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques pour les Zn^{+2}
- Deux réseaux CFC décalés ($a/4, a/4, a/4$)
- Coordinence : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ions } \text{Zn}^{+2} : 4 \text{ voisins } \text{S}^{-2} \text{ à } a\sqrt{3}/4 \\ \text{Ions } \text{S}^{-2} : 4 \text{ voisins } \text{Zn}^{+2} \text{ à } a\sqrt{3}/4 \end{array} \right. : \text{Coordinence } (4; 4)$
- Ions $\text{S}^{-2} : \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ion à chaque sommet: } 8 \times 1/8 \\ + \\ 1 \text{ ion au centre de chaque face: } 6 \times 1/2 \end{array} \right\} = 4 \text{ ions } \text{S}^{-2} / \text{maille}$
- Ions $\text{Zn}^{+2} : \left\{ \frac{1}{2} \text{ site tétraédrique : } 4 \right\} = 4 \text{ ions } \text{Zn}^{+2} / \text{maille}$

4- Résultats et discussions :

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [10], dans le but de déterminer la phase la plus stable parmi les trois structures B1, B2 et B3. Cette méthode est implémentée dans le code **Wien-2K**, développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [11].

Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats obtenus, ainsi qu'à la comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentale disponibles dans la littérature.

4.1- Détails de calculs :

L'ensemble des calculs sont basé sur les deux approximations LDA et GGA pour le traitement des énergies d'échanges et de corrélation.

Les calculs effectués sont relativiste à cause de nombre atomique élevé de strontium.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10, R * k_{max} = 8$ celui-ci détermine la taille de la base utilisée dans cette région où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Le nombre de k points assure la convergence de l'énergie totale E_{tot} , le module de compression B et le paramètre de maille a_0 du système avec la meilleure précision possible.

Les paramètres utilisés sont présentés dans le tableau (II.1) :

		SrTe	SrSe	SrS	SrO
Rmt (LDA)	NaCl	2.5	2.5	2.5	2.28
	CsCl	2.5	2.5	2.5	2.36
	ZnS	2.5	2.5	2.5	2.18
Rmt (GGA)	NaCl	2.5	2.5	2.5	2.31
	CsCl	2.5	2.5	2.5	2.39
	ZnS	2.5	2.5	2.5	2.20
Kpoint		1000	1000	1000	1000
R*Kmax		8	8	8	8

Tableau (II.1) : Paramètres utilisés dans les calculs.

4.2- Propriétés structurales :

Les propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle important, elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact important sur la prédiction des autres propriétés.

Cette étape consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a), le module de compressibilité B et son dérivé B' pour chaque matériau, c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [12] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{\tilde{B}} \left[\left(\frac{V_0}{B} \right)^{\tilde{B}} - 1 \right] - \frac{BV_0}{\tilde{B}-1} \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec :

V_0 : est le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

E_0 : L'énergie a l'équilibre.

Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe $E_{tot}(V)$:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\tilde{B}P}{B_0} \right)^{-1/\tilde{B}} \dots\dots\dots (II.2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (II.3)$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée par :

$$\tilde{B} = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots (II.4)$$

Les valeurs des paramètres structuraux sont obtenues avec les deux approximations LDA et GGA dans les trois structures (NaCl, CsCl, ZnS), sont illustrés dans les tableaux (II.2, II.3, II.4, II.5) comparés avec les données théoriques et les mesures expérimentales disponibles.

Les figures (II.4, II.5, II.6, II.7) représentent les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés aux deux approximations (LDA et GGA) dans les trois structures (NaCl, CsCl, ZnS).

Nous avons trouvé :

- Que les résultats obtenus par l'approche GGA sont plus proches des résultats expérimentaux par rapport à ceux obtenus par l'approche LDA.
- L'énergie minimale coïncide avec la phase structurale NaCl par rapport aux deux autres structures étudiés CsCl et ZnS.
- A haute pression, la transition de phase se fait vers la structure CsCl et non ZnS.

SrO	Résultats		Resultat expérimental	autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	5.07	5.20	5.16 ^f	5.22 ^g	
B	162.19	85.11	91 ^f	104 ^g	
B'	5	4.70	4.30 ^f	4.47 ^g	
(B2)					
a	3.05	3.15	3.05 ^L	3.09 ^k	
B	143	87.86	11.53 ^L	13 ^k	
B'	5	3.97	4.72 ^L	3.48 ^k	
(B3)					
a	5.50	5.45	-	-	
B	109.67	131.72	-	-	
B'	5	5	-	-	

Tableau (II.2) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le composé SrO comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl.

SrS	resultats		resultat expériméntal	autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	5.91	6.06	6.02 ^e	6.07 ^b , 5.92 ^c	
B	60.19	48.77	58 ^e	47 ^b , 54 ^c	
B'	3.78	4.13	-	-	
(B2)					
a	3.56	3.66	3.61 ^e	3.68 ^b , 3.48 ⁱ	
B	63.48	51.74	-	50 ^b , 67.3 ⁱ	
B'	4.35	4.81	-	3.88 ^b	
(B3)					
a	6.52	6.68	-	-	
B	39.87	32.27	-	-	
B'	4.27	3.27	-	-	

Tableau (II.3) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le composé SrS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl.

SrSe	Resultats		Resultat expériméntal	Autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	6.12	6.29	6.24 ^d	6.32 ^d , 6.15 ^c	
B	50.55	42.22	45 ^d	41 ^d , 47 ^c	
B'	4.41	4.58	4.5 ^d	3.76 ^d	
(B2)					
a	3.70	3.82	3.77 ^d	3.84, 3.63 ⁱ	
B	54.46	44.15	46 ^d	43, 59 ⁱ	
B'	4.10	4.31	4.5 ^d	3.88 ⁱ	
(B3)					
a	6.78	6.95	-	-	
B	32.88	28.01	-	-	
B'	4.10	4.13	-	-	

Tableau (II.4) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le composé SrSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl.

SrTe	Resultats		Resultat expérimental	Autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	6.52	6.72	6.66 ^a	6.76 ^b , 6.54 ^c	
B	38.75	32.17	39.5 ^a	36 ^b , 38 ^c	
B'	3.38	4.28	5 ^a	3.23 ^b	
(B2)					
a	3.96	4.08	3.99 ^a	4.12, 3.95 ⁱ	
B	42.19	35.39	–	35, 45 ⁱ	
B'	3.04	3.84	–	-, 3.56 ⁱ	
(B3)					
a	7.27	7.47	-	-	
B	25.07	21.48	-	-	
B'	4.04	3.97	-	-	

Tableau (II.5) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le composé SrTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl.

(^aref) : [13], (^bref) : [14], (^cref) : [15], (^dref) : [16], (^eref) : [17], (^fref) : [18], (^gref) : [19],
 (^href) : [20], (ⁱref) : [21], (^kref) : [44], (^lref) : [45]

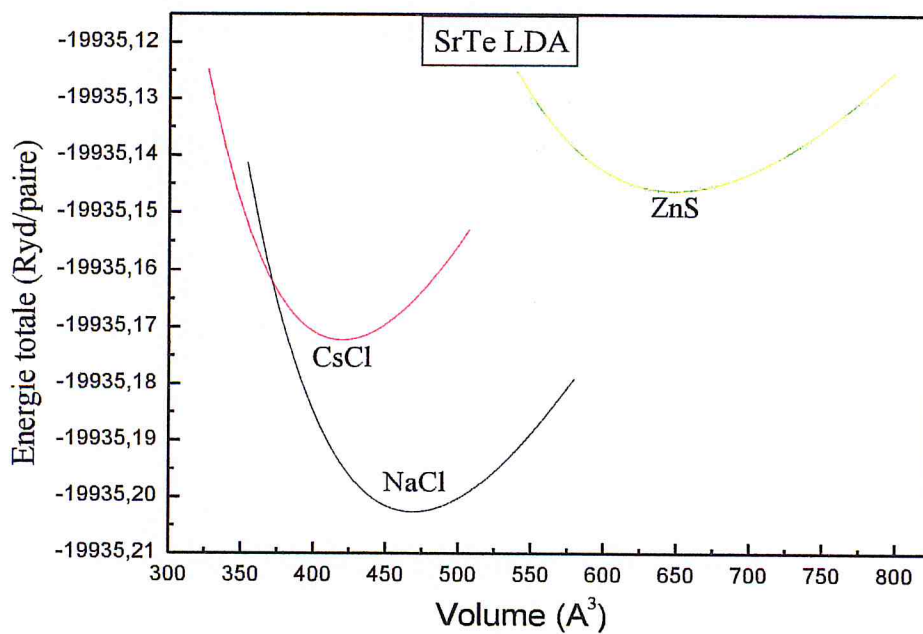
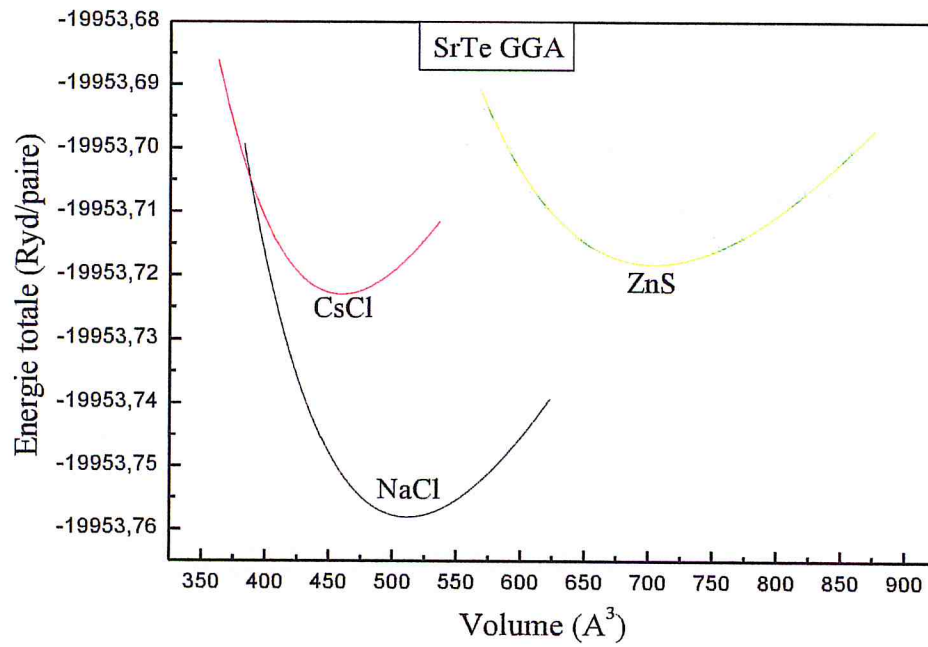


Figure (II.4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrTe dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).

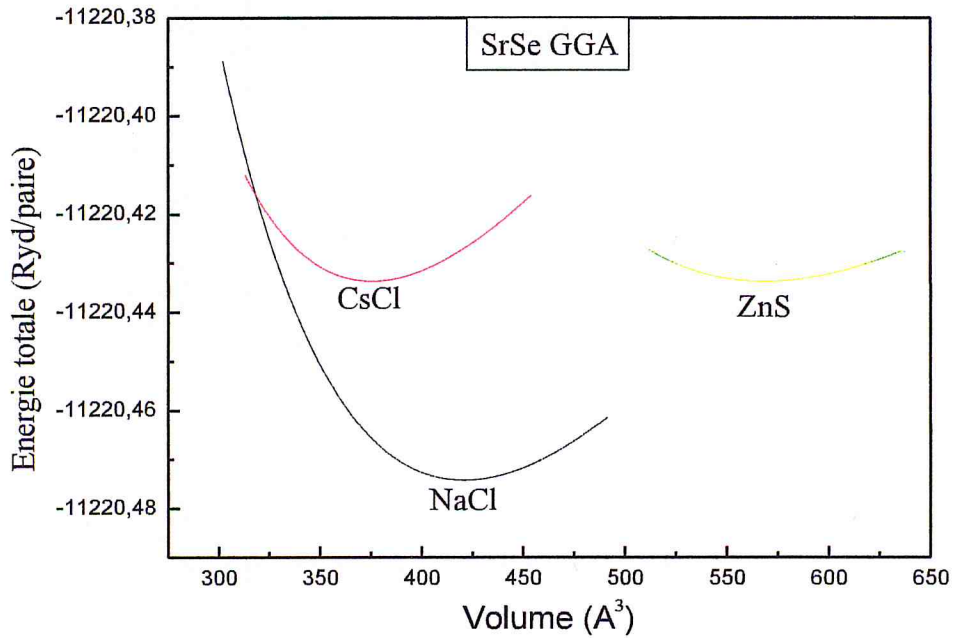
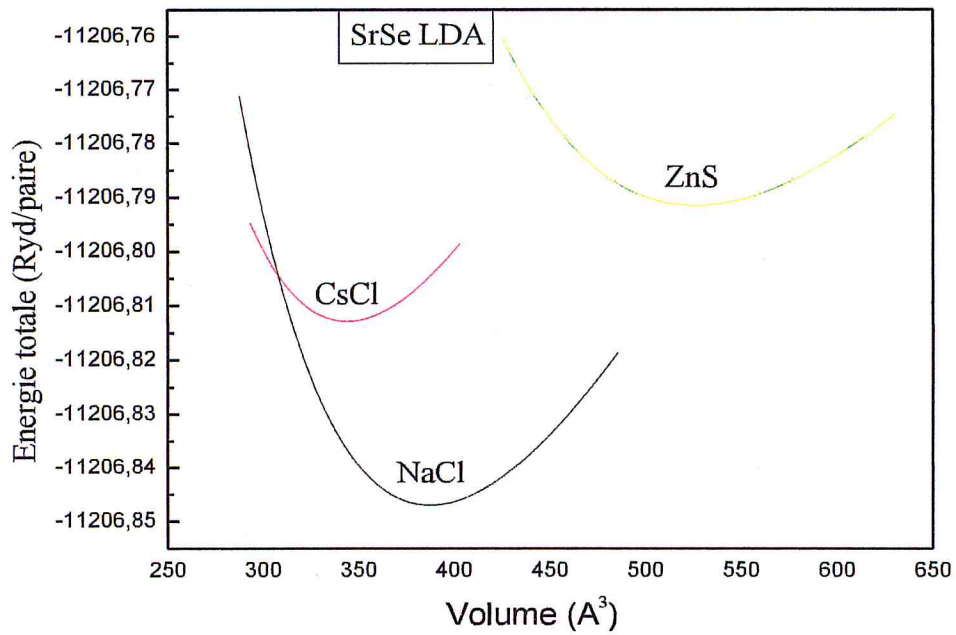


Figure (II.5) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrSe dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).

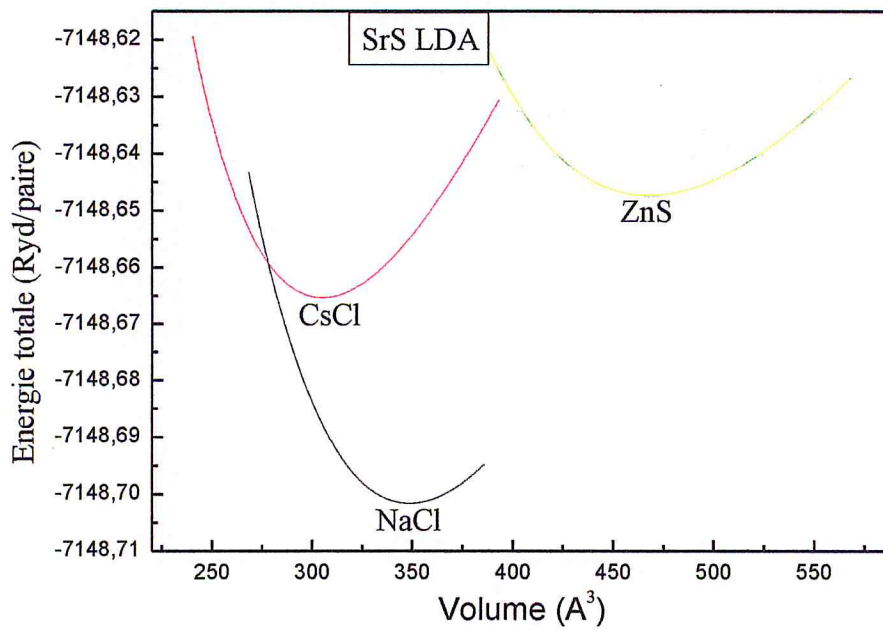
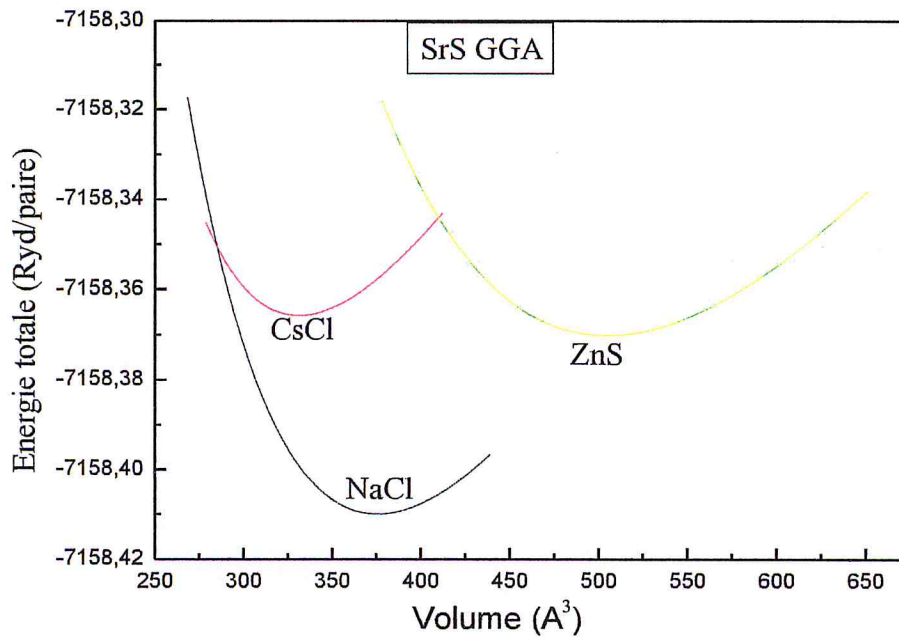


Figure (II.6) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrS dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).

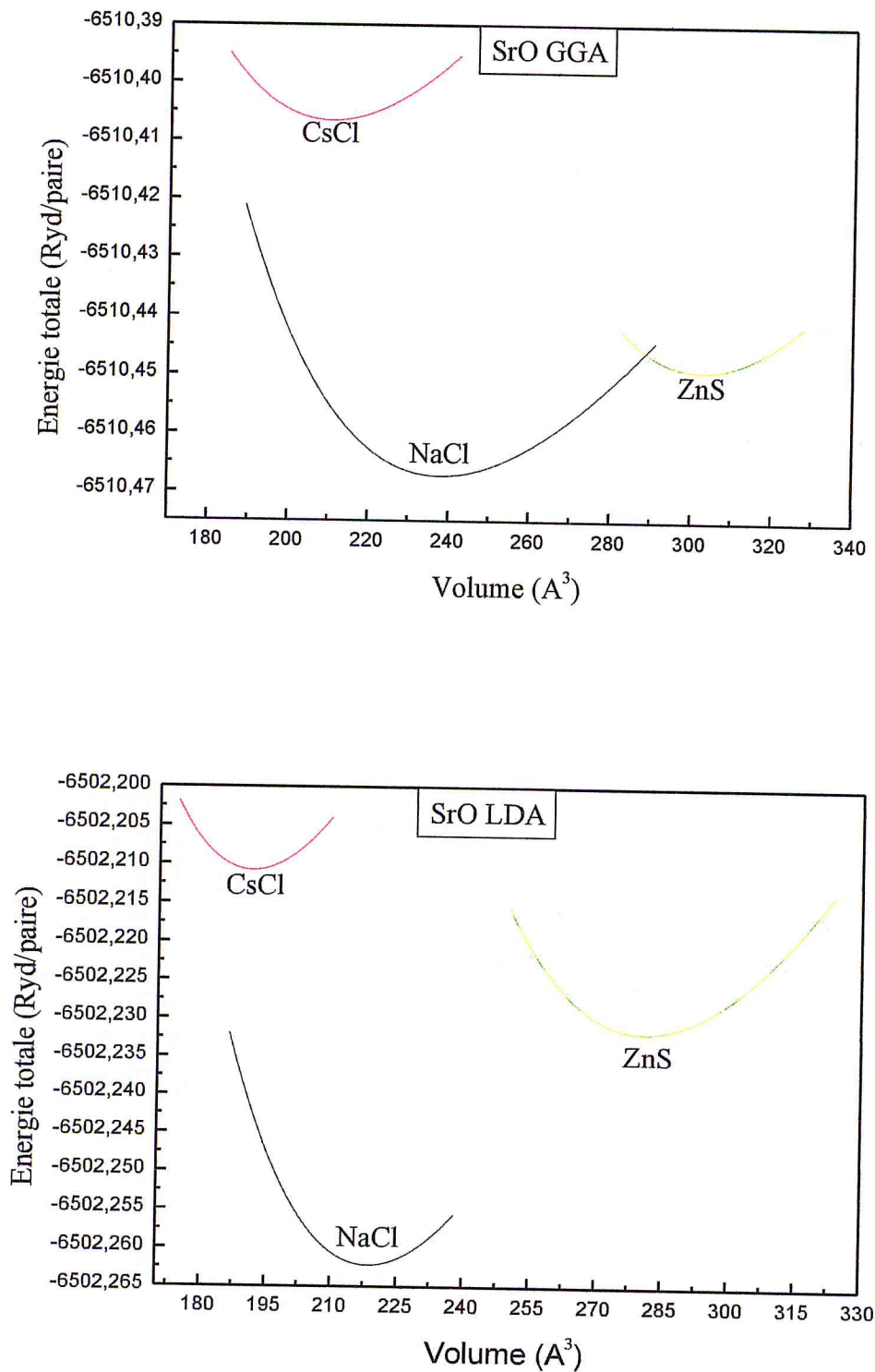


Figure (II.7) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrO dans les différentes structures cubiques ; ZnS, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).

4.3- Propriétés électroniques :

Nous avons calculé les structures de bandes avec et sans interaction spin-orbite et les densités d'état électronique (*DOS*) des quatre matériaux binaires SrX dans la phase la plus stable (NaCl) pour les deux approximations.

4.3.1- Structures de bande :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

De façon générale, ces électrons ont la possibilité de prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des «bandes » d'énergie interdites. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal, et conducteur.

Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations GGA et LDA. Les structures de bande sont illustrées sur les figures (II.8, II.9, II.10, II.11).

Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble de tous les matériaux étudiés. Ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X , et par conséquent ces composés ont un aspect semi-conducteur à gap indirect.

Il est clair aussi que la bande de valence des quatre binaires est caractérisée par la présence d'un grand splitting en X , ce qui explique leur caractère ionique.

Le tableau (II.6) représente les différentes valeurs d'énergies de transitions dans différentes direction des composés étudiés et avec les deux approximations GGA et LDA comparés à d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques et des mesures expérimentales.

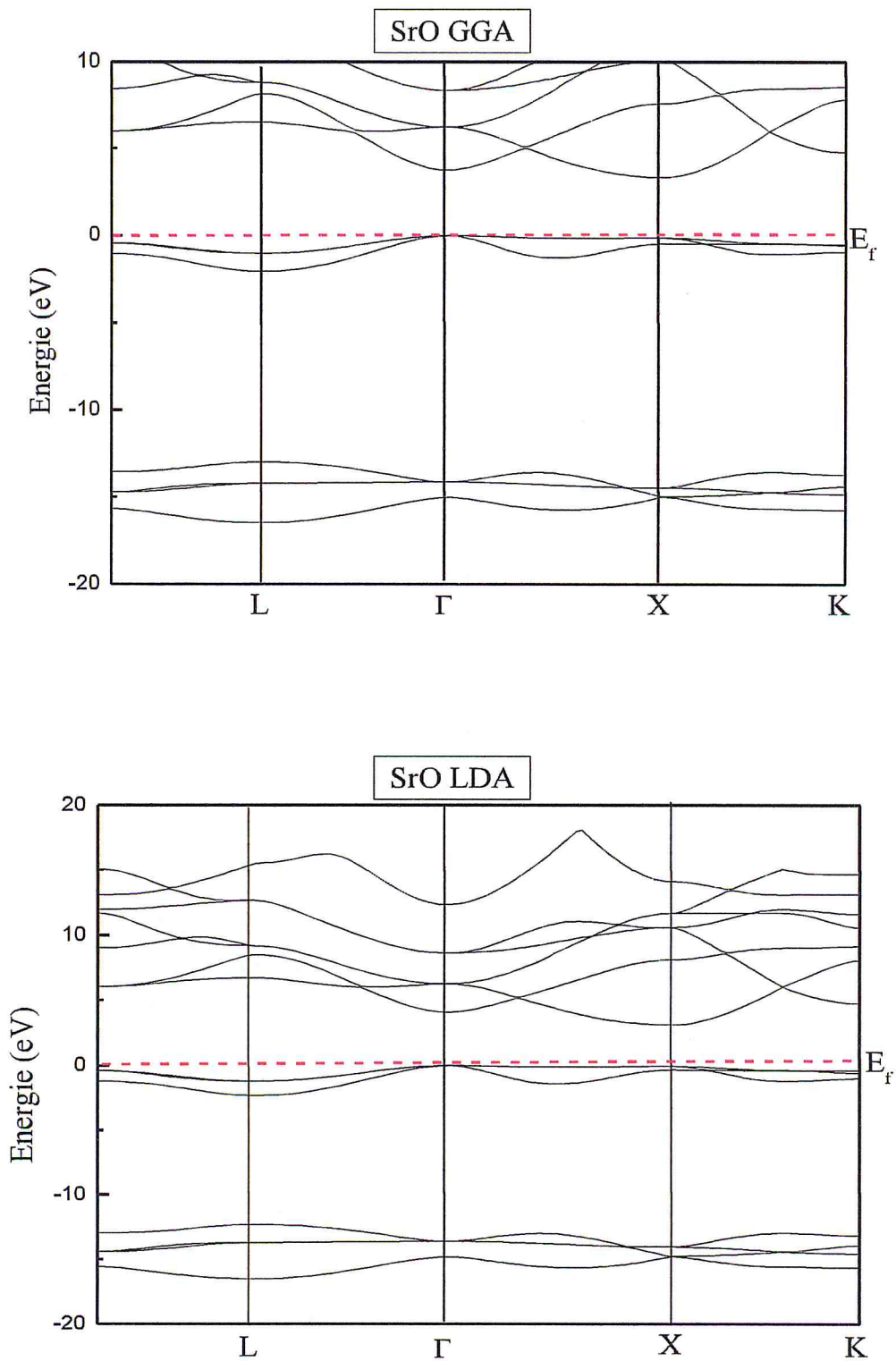


Figure (II.8) : présente les structures de bandes du SrO en utilisant les deux approximations.

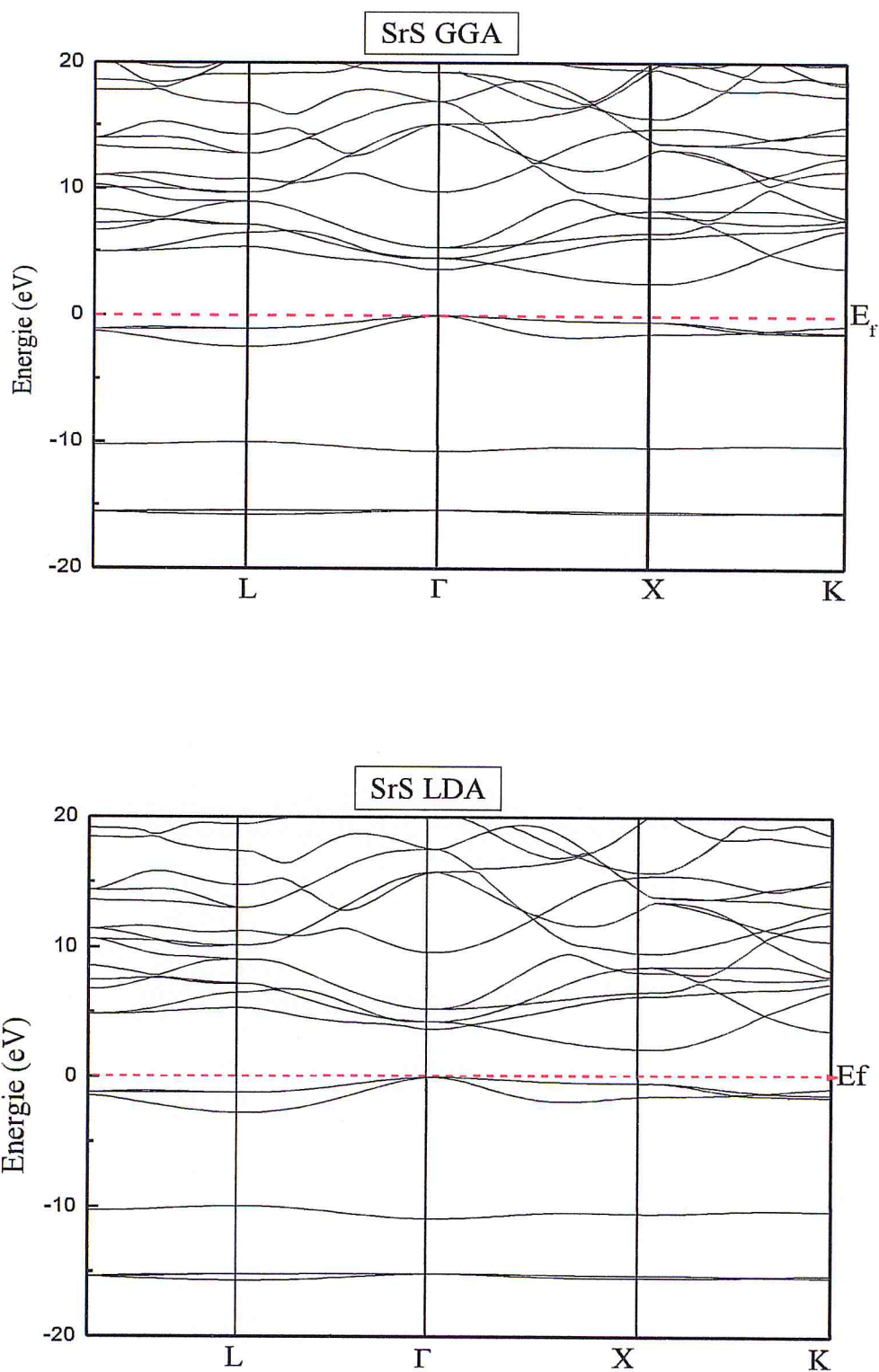


Figure (II.9) : présente les structures de bandes du SrS en utilisant les deux approximations

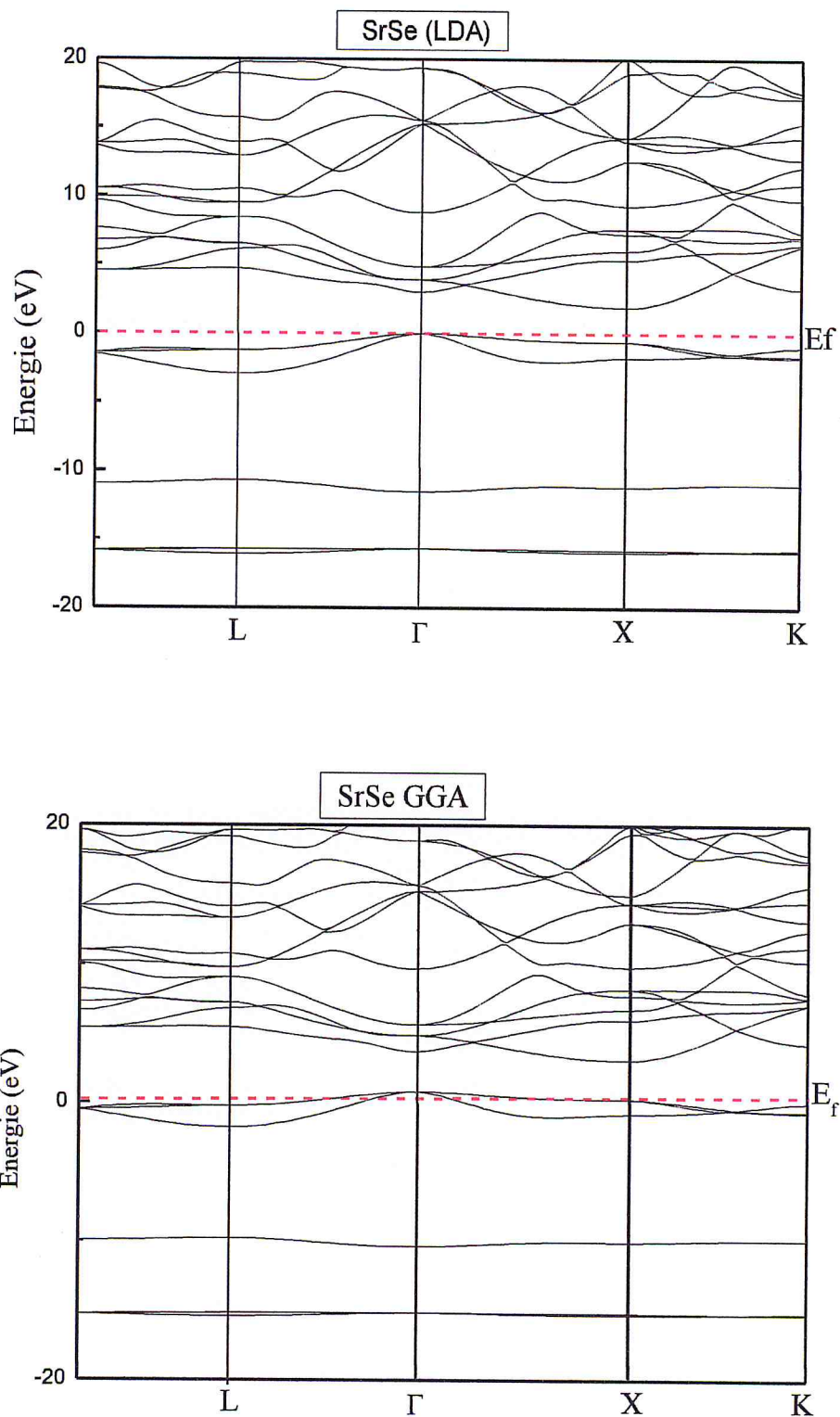


Figure (II.10) : présente les structures de bandes du SrSe en utilisant les deux approximations.

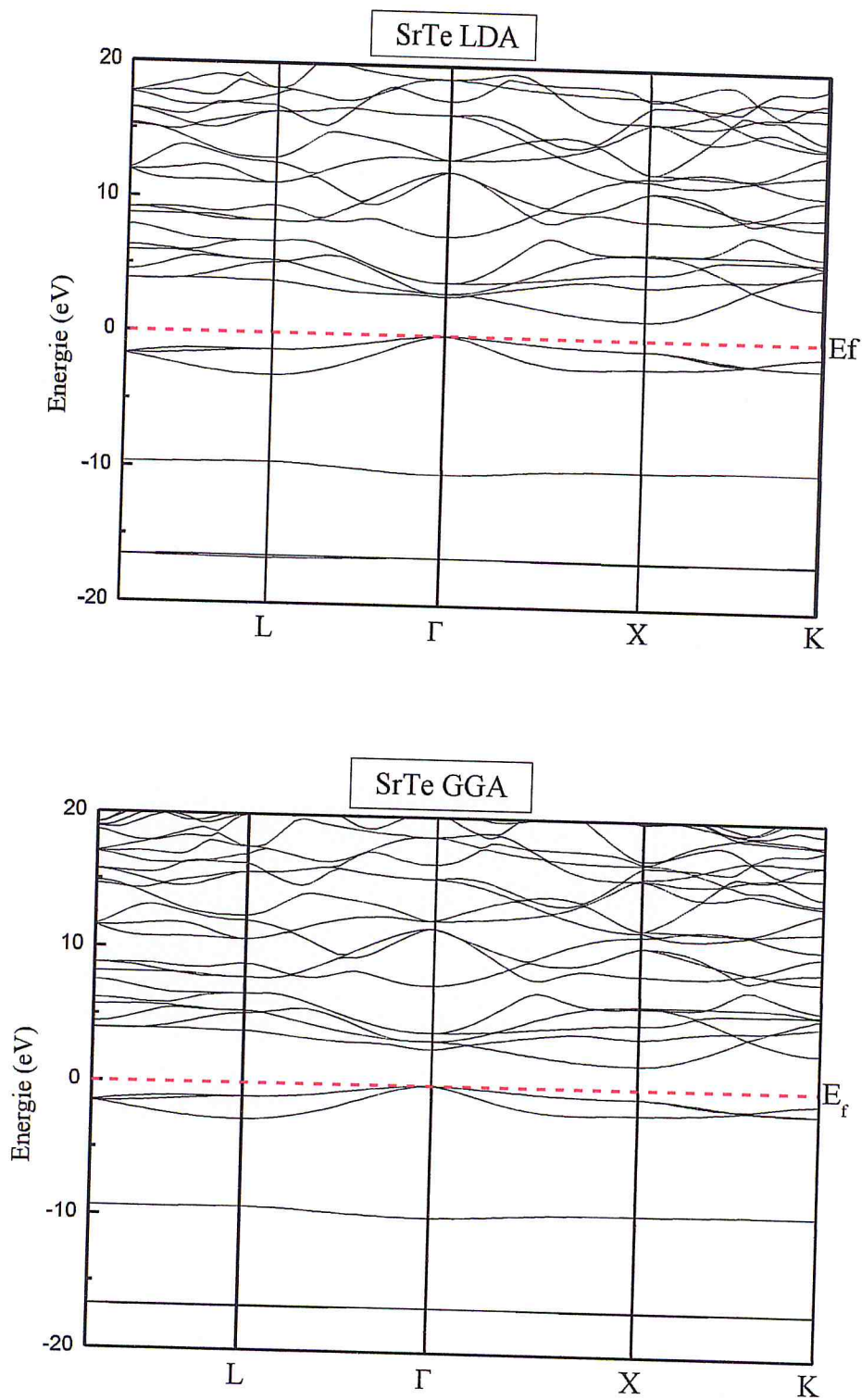


Figure (II.11) : présente les structures de bandes du SrTe en utilisant les deux approximations.

	Calculée		Autres (GGA)	Expérimental	
	LDA	GGA			
Gap Energétique (eV)	SrO				
	($\Gamma - X$)	2.87	3.17	3.44 ^d , 3.90 ^e	5.72 ^f
	($\Gamma - \Gamma$)	4.06	3.83	-	-
	($\Gamma - L$)	6.61	6.52	-	-
	SrS				
	($\Gamma - X$)	2.19	2.56	2.25 ^a , 2.45 ^b	4.32 ^c
	($\Gamma - \Gamma$)	3.60	3.64	-	-
	($\Gamma - L$)	5.26	5.31	-	-
	SrSe				
	($\Gamma - X$)	2.48	2.33	2.12 ^a , 2.19 ^b	3.81 ^c
	($\Gamma - \Gamma$)	2.97	4.25	-	-
	($\Gamma - L$)	4.53	6.06	-	-
	SrTe				
	($\Gamma - X$)	1.46	1.73	1.71 ^a , 1.73 ^b	-
	($\Gamma - \Gamma$)	2.86	2.82	-	-
($\Gamma - L$)	3.76	3.87	-	-	

Tableau (II.7) : Gaps énergétiques des Chalcogénures de strontium calculés par la GGA et LDA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

(^a ref) : [22], (^b ref) : [23], (^c ref) : [24], (^d ref) : [25], (^e ref) : [26], (^f ref) : [27]

4.3.2- Densités d'états (DOS) :

La densité d'états (DOS : *Density of States*) est une grandeur qui permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Nous présentons les densités d'états totale et partielles projetées, entre -10 et 18eV calculées en utilisant l'approximation LDA et GGA. Ces densités DOS sont représentées par les figures (II.12, II.13, II.14, II.15).

Nous constatons que le haut de cette bande est dominé par les états p de l'anion X (X= O, S, Se et Te). Les états s de cation sont prédominants dans la bande de conduction.

Nous avons donc constaté que le maximum de la bande de valence des quatre matériaux est caractérisé par la forte présence (absence) des états p de l'anion X(X= O, S, Se et Te) (des états s de Cation Sr), ce là signifie qu'il y'a un transfert de charges très important vers l'anion, et par conséquent ces matériaux présentent un très fort caractère ionique.

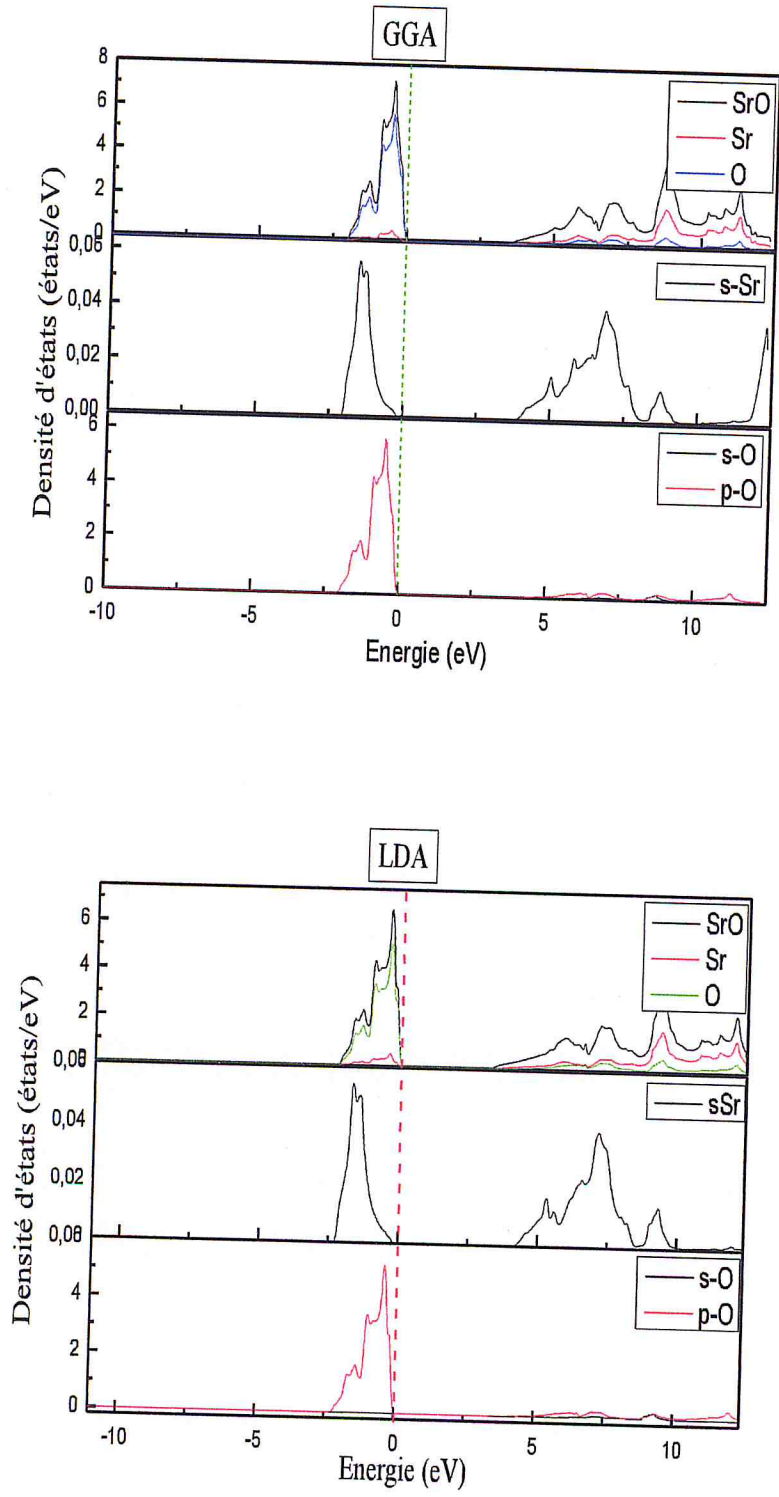


Figure (II.12) : La densité d'état (total et partiel) du SrO

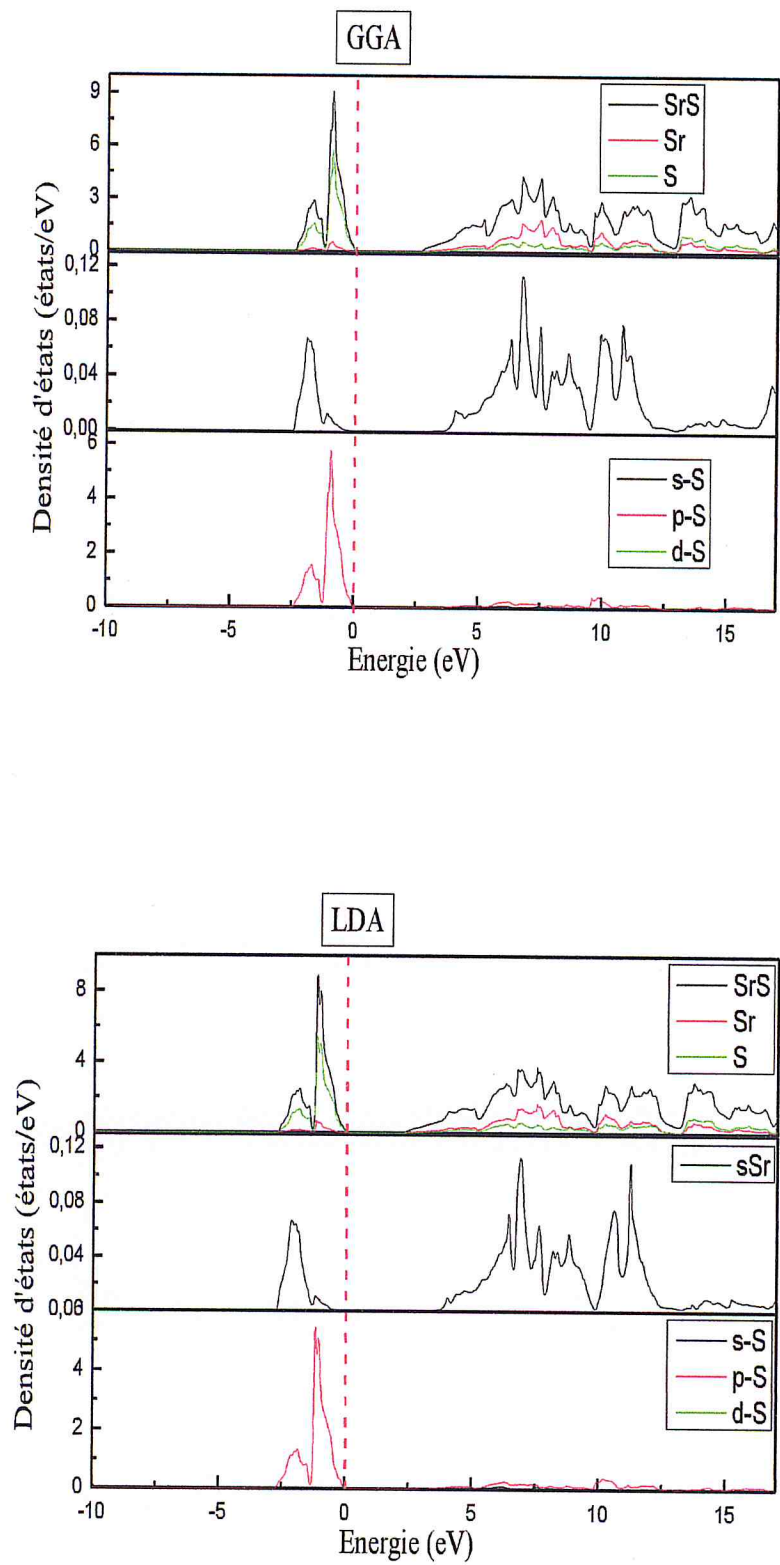


Figure (II.13) : La densité d'état (total et partiel) du SrS.

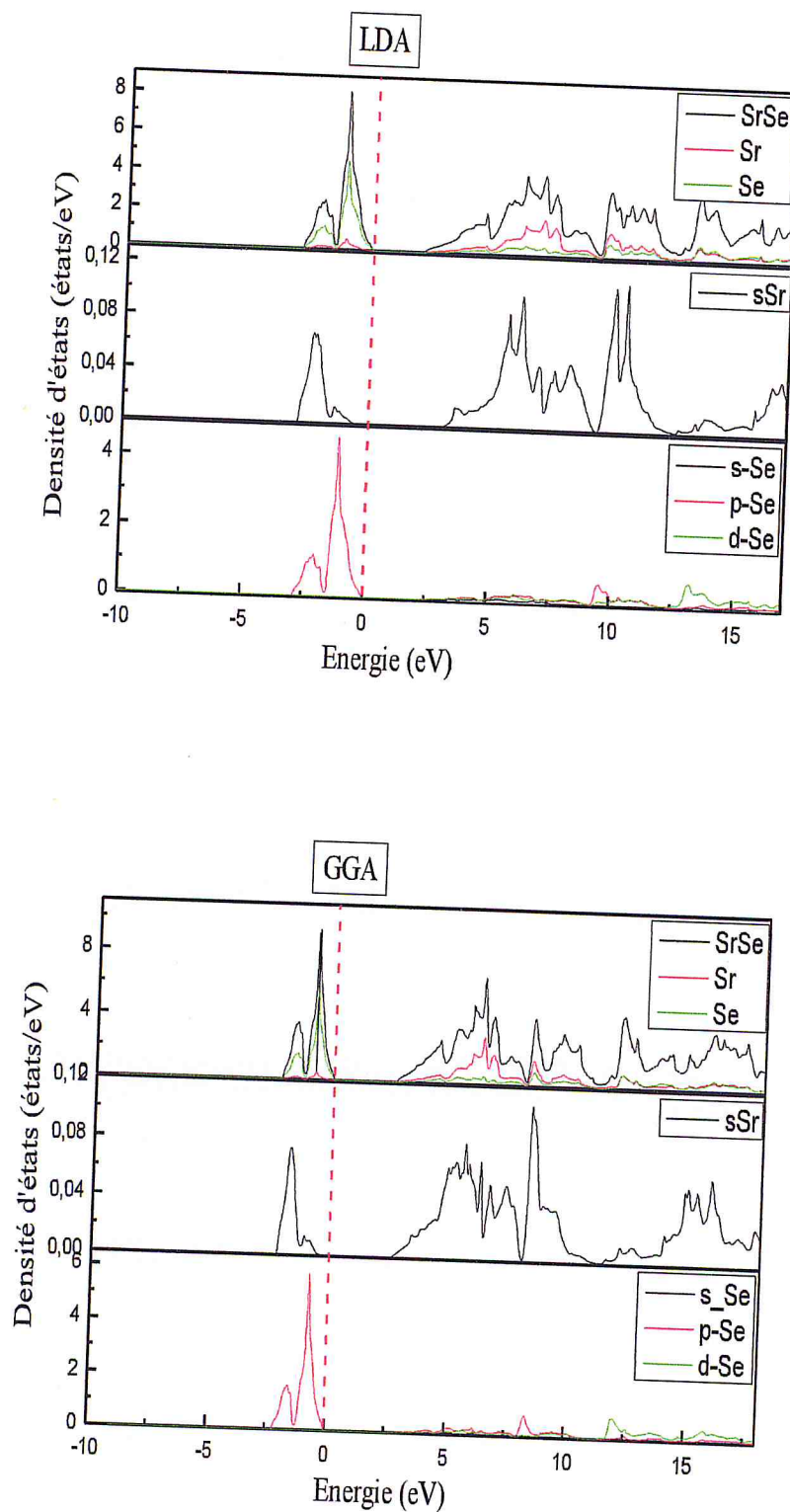


Figure (II.14) : La densité d'état (total et partiel) du SrSe.

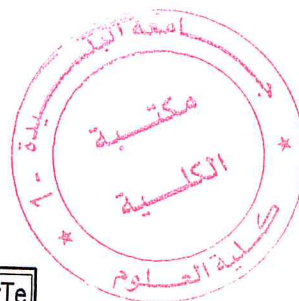
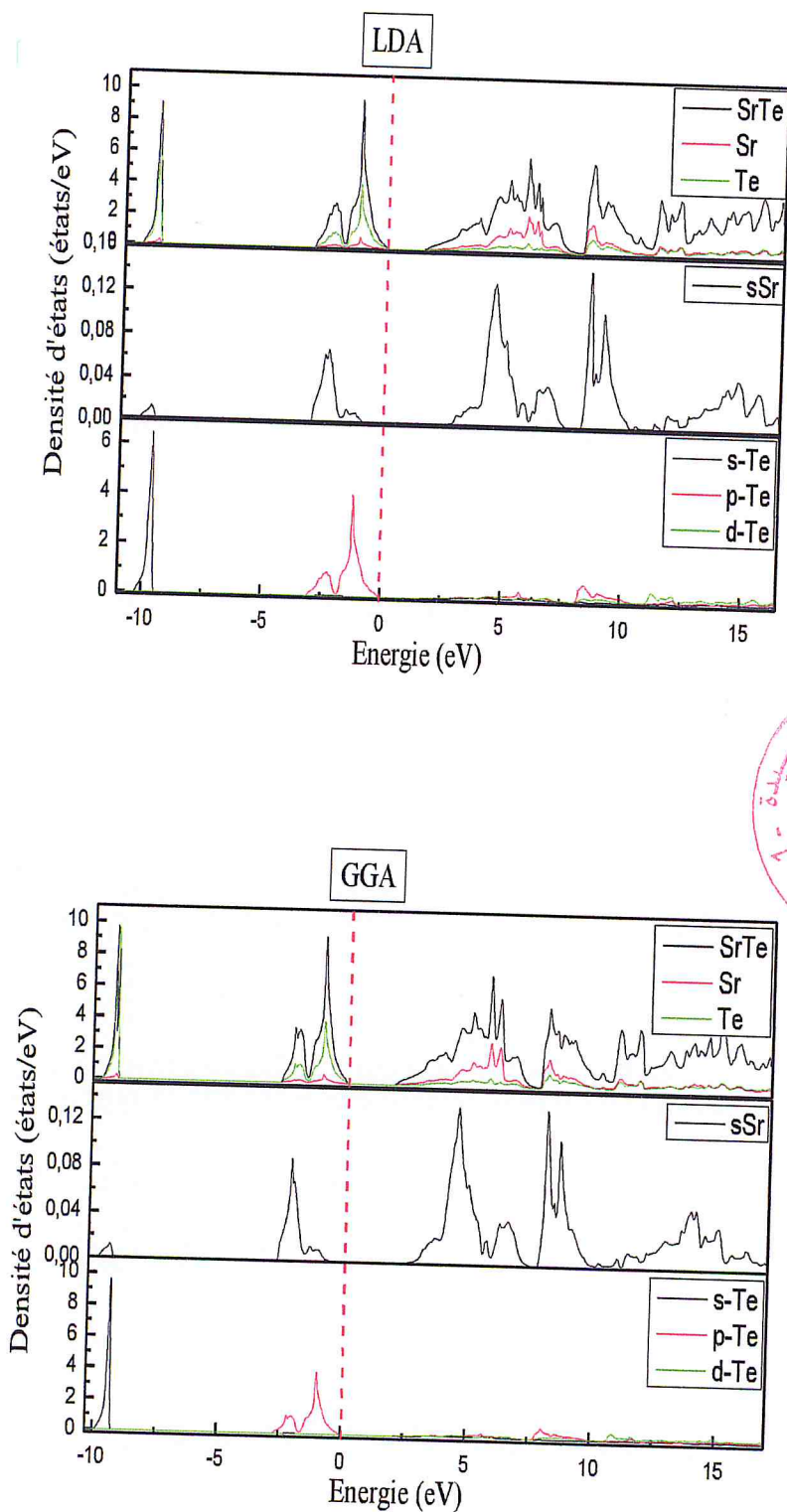


Figure (II.15) : La densité d'état (total et partiel) du SrTe.

4.3.c- Interaction spin-orbite :

L'interaction spin-orbite est importante pour les matériaux lourds, elle ne peut en aucun cas être négligée dans les calculs de la structure de bandes des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

L'une des premières réalisations expérimentales d'un transport électrique dépendant du spin a été faite, en 1988, dans des multicouches Fe/Cr [28]. L'idée fut le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide.

Ainsi une réponse au besoin d'un accès rapide aux données est à l'origine de la course qui a favorisé la recherche de nouveaux systèmes et dispositifs ayant des propriétés magnétiques particulières (intéressantes) pour l'électronique de spin.

Couplage spin orbite :

L'éclatement spin orbite (splitting) au maximum de la bande de valence (Γ_{15V}) est un paramètre important pour déterminer les transitions des électrons dans les matériaux [29]

En présence de couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales de type p du sommet de la bande de valence (Γ_{15V}) donne naissance à une bande Γ_{8V} doublement dégénérée et une bande Γ_{7V} distant de ΔSO (splitting spin-orbite) [30], cet éclatement augmente aussi avec la charge nucléaire Z .

$$\Delta SO = E(\Gamma_{8V}) - E(\Gamma_{7V}) \dots\dots\dots (II.5)$$

Les figures (II.15, II.16, II.17, II.18) illustrent l'éclatement du top de la bande de valence et du bas de la bande de conduction pour les quatre composés étudiés SrX (X=O, S, Se et Te) dans l'approche GGA.

Le tableau (II.8) présente les valeurs de l'interaction spin orbite ΔSO , calculées pour les matériaux dans l'approche GGA.

On remarque que le splitting spin-orbite ΔSO croit très rapidement avec le nombre atomique Z des éléments (O, S, Se, Te).

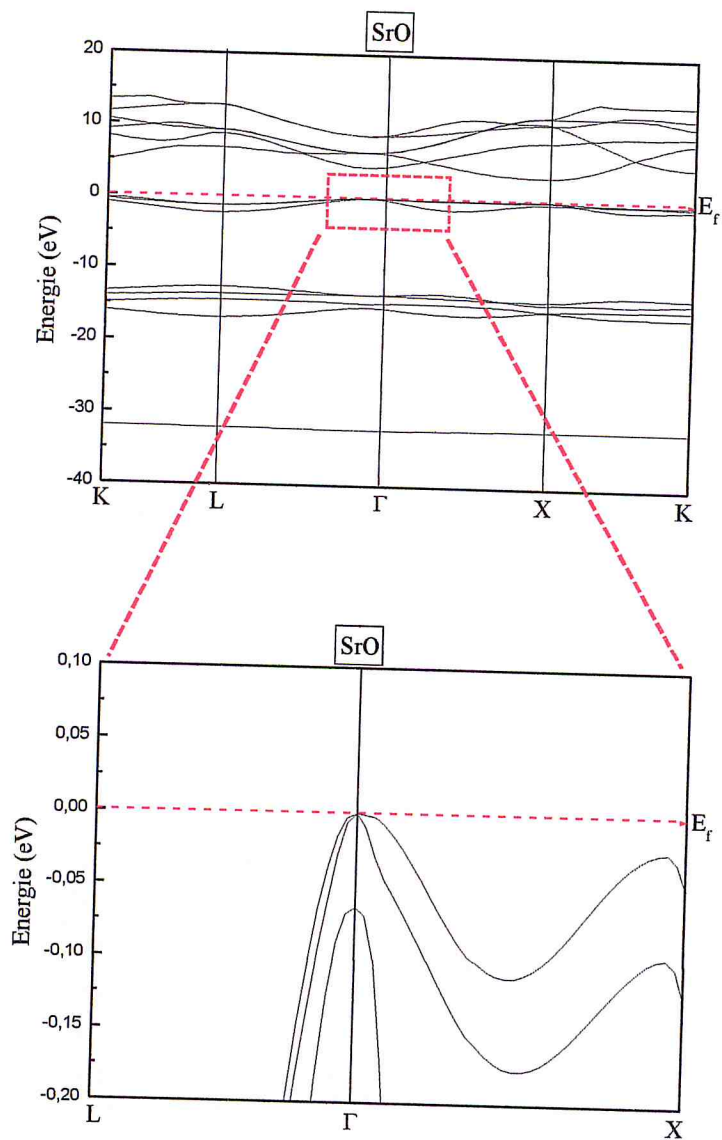


Figure (II.16) :| Structure de bande de SrO avec l'interaction spin-orbite

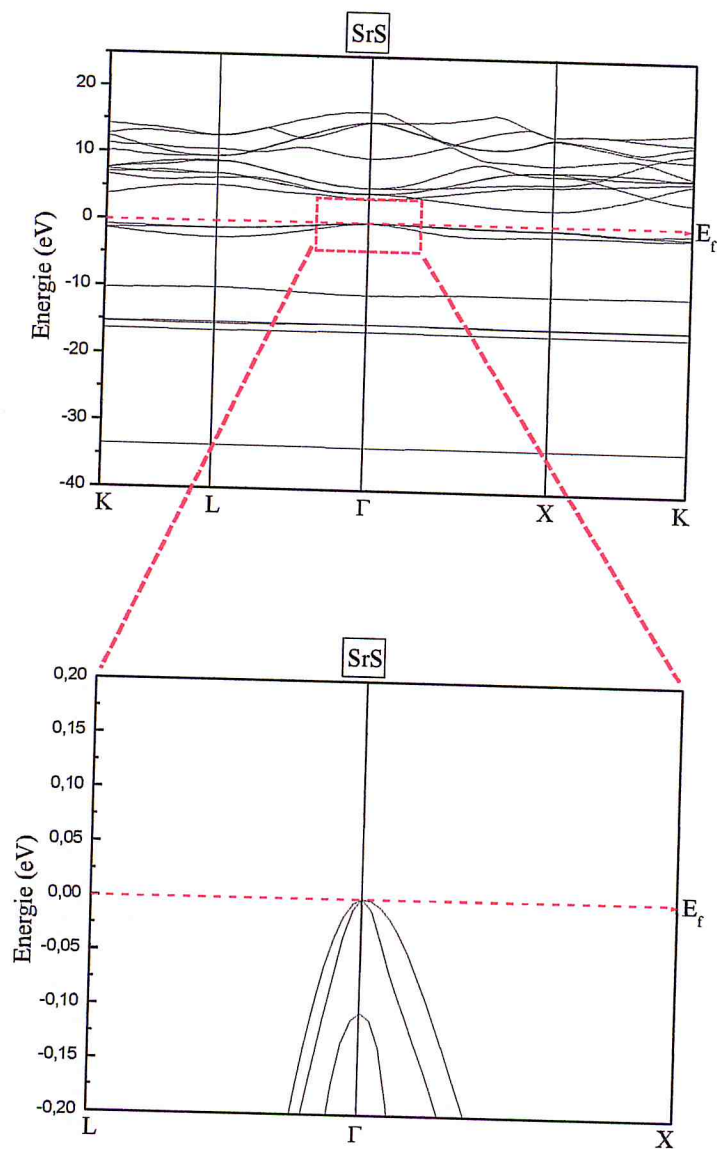


Figure (II.17) : Structure de bande de SrS avec l'interaction spin-orbite

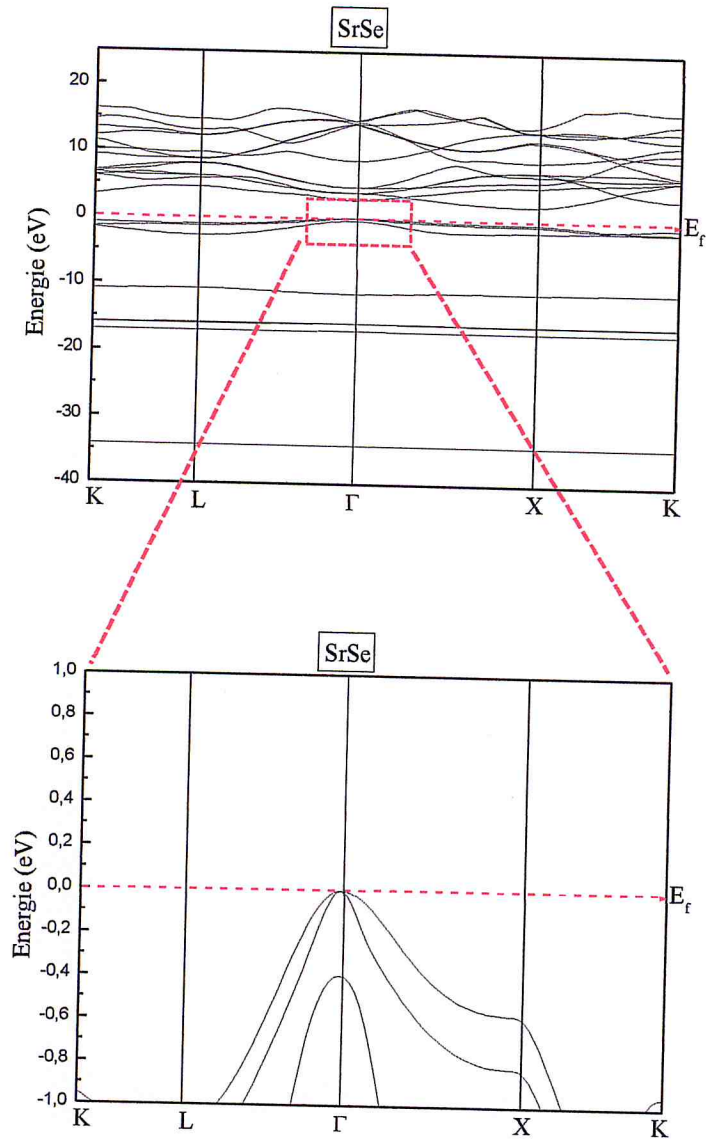


Figure (II.18) : Structure de bande de SrSe avec l'interaction spin-orbite

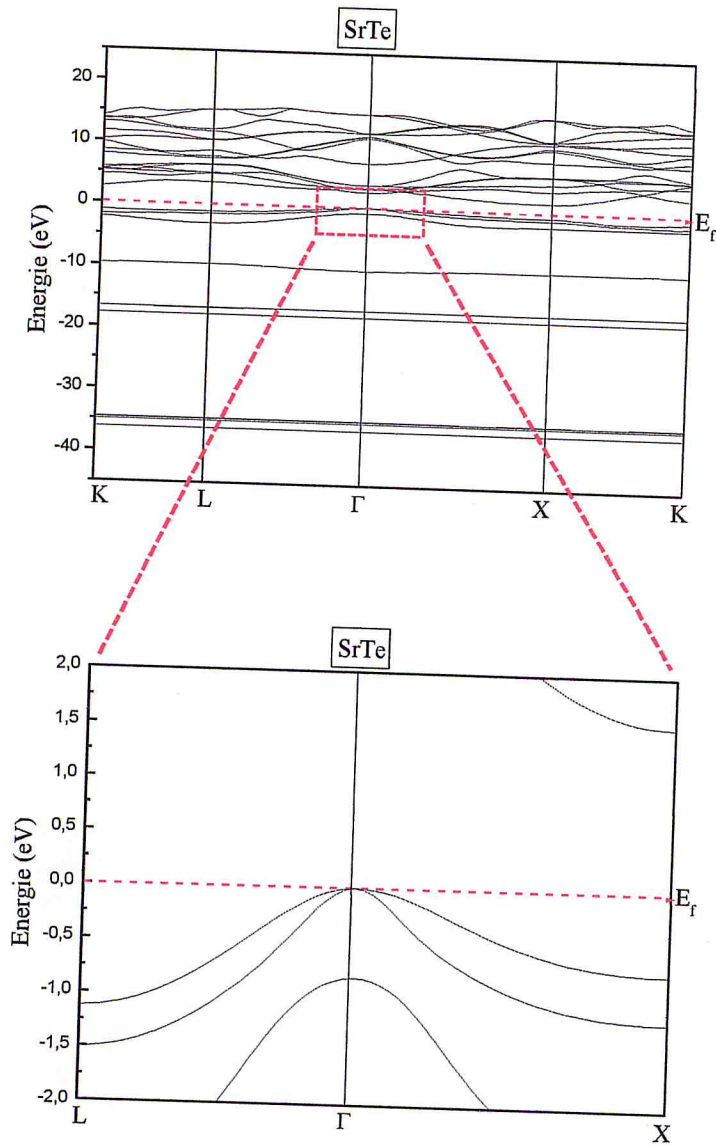


Figure (II.19) :| Structure de bande de SrTe avec l'interaction spin-orbite

	SrO	SrS	SrSe	SrTe
ΔSO (eV)	0.064	0.105	0.389	0.812
Z (cation)	8	16	34	52

Tableau (II.8) : Valeurs du splitting spin-orbite

III.4- Effet de la pression sur la structure cristallin :

Nous avons montré que les quatre matériaux cristallisent dans la structure NaCl, et qu'à haute pression ces binaires adoptent la structure CsCl et non la structure ZnS. Maintenant il reste à savoir à quelle pression de transition ce changement de phase se produit.

La transition de phase se produirait à une pression où les énergies libres de Gibbs des deux structures sont identiques. Et puisque tous nos calculs sont réalisés à une température 0 K, l'énergie libre de Gibbs [31] :

$$G = E + PV - TS \dots\dots\dots (II.6)$$

Avec :

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B-1} \left[\left(1 + \frac{BP}{B_0} \right)^{\frac{B-1}{B}} - 1 \right] \dots\dots\dots (II.7)$$

Et

$$P(V) = \frac{B_0}{B} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \dots\dots\dots (II.8)$$

Sera égale à l'enthalpie :

$$H = E + PV \dots\dots\dots (II.9)$$

La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les différents composés est illustrée dans les figures (II.20, II.21, II.22, II.23).

Les valeurs des pressions de transition de la phase NaCl vers la phase CsCl pour chacun des matériaux sont regroupés dans le tableau (II.9) et comparer avec des valeurs expérimentales.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs et les valeurs expérimental, et les calculs obtenus par GGA sont plus proches par rapport aux valeurs obtenues par LDA.

Finalement, on remarque d'après les courbes de dispersion de l'enthalpie en fonction de la pression, que les composés SrX ont changées leurs structure NaCl vers la structure CsCl à des pressions de l'ordre de 36, 18, 15, 12 GPa respectivement pour les matériaux SrO, SrS, SrSe et SrTe.

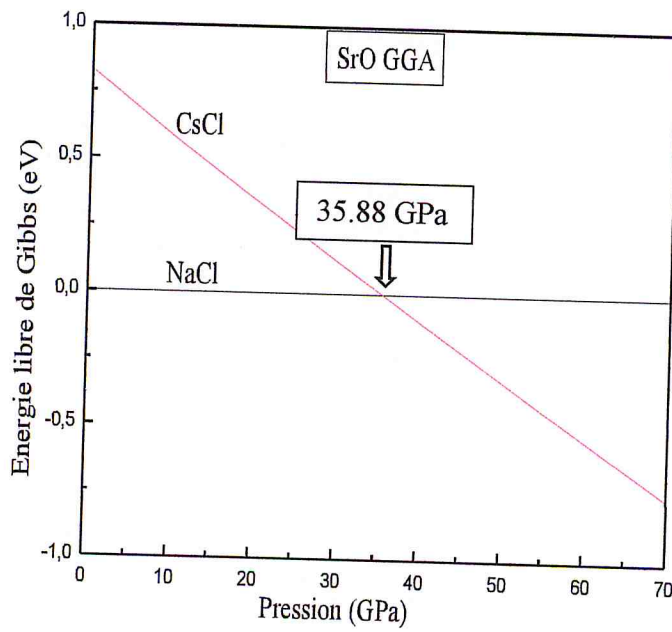
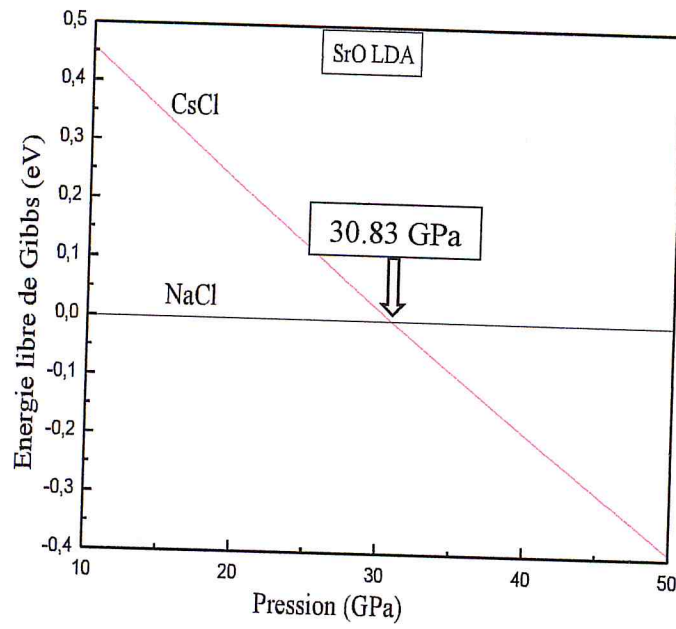


Figure (II.20) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrO.

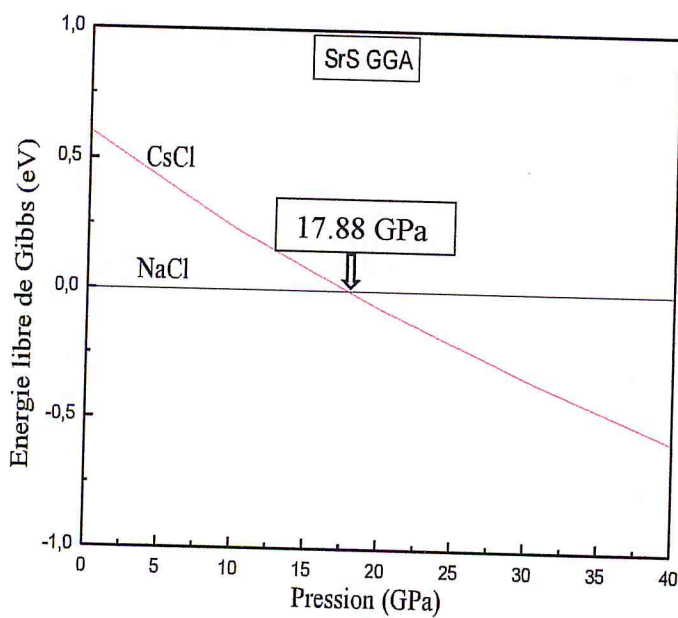
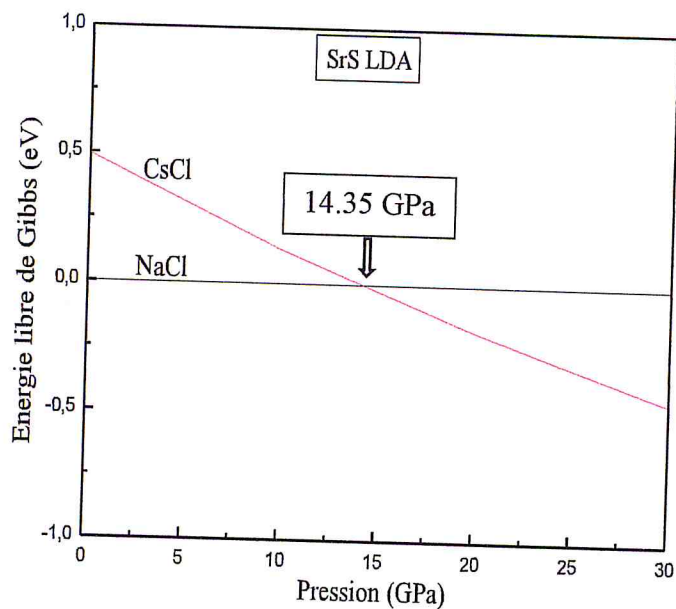


Figure (II.21) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrS.

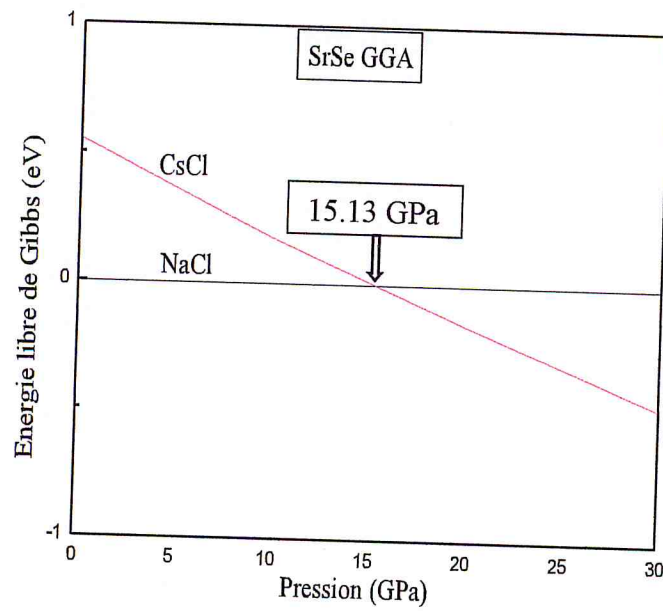
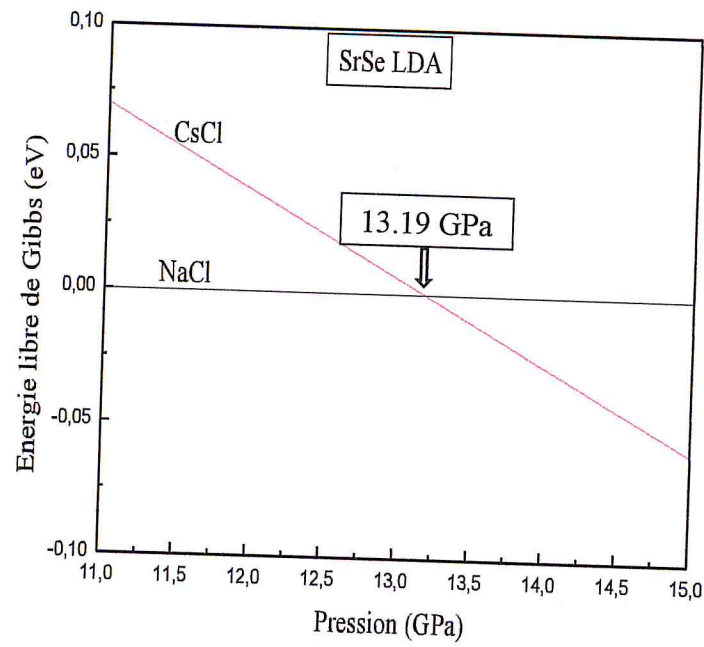


Figure (II.22) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrSe.

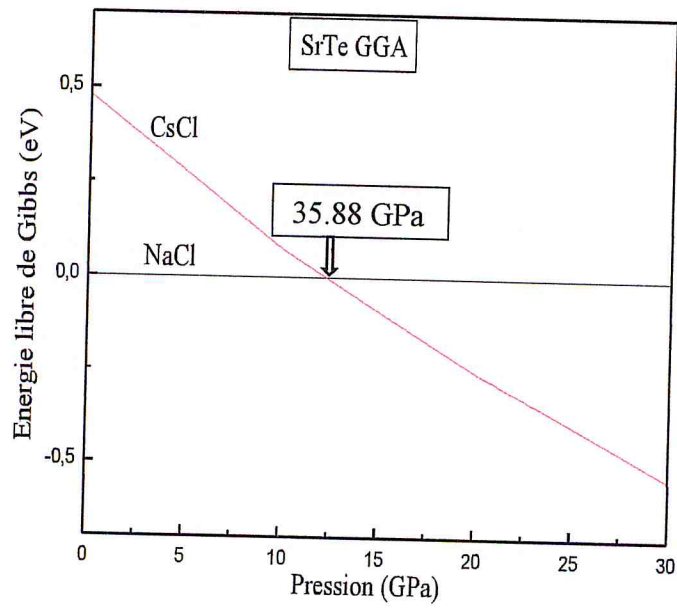
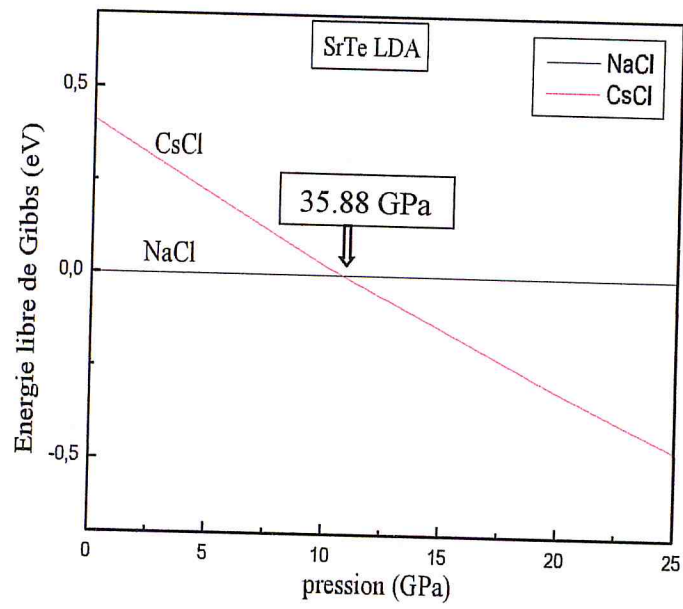


Figure (II.23) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour SrTe.

Matériaux	Pt(GPa)			
	Calculée		Expérimental	Autres
	LDA	GGA		
SrO	30.83	35.88	36 ^a	35.3 ^e , 35 ^f
SrS	14.35	17.76	18 ^b	17.1 ^g , 18.17 ^h
SrSe	13.19	15.13	14.5 ^c	13.5 ⁱ , 19 ^k
SrTe	10.94	12.25	12 ^d	10.3 ^m , 11 ^k

Tableau (II.9) : Détermination des pressions de transition (P_t) des composés SrX comparées aux résultats théoriques antérieurs et aux données expérimentales.

(^a ref) : [32], (^b ref) : [33], (^c ref) : [34], (^d ref) : [35], (^e ref) : [36], (^f ref) : [37],
 (^g ref) : [38], (^h ref) : [39], (ⁱ ref) : [40], (^k ref) : [41], (^m ref) : [42].

Références de Chapitre 2

- [1] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, *Phys. Status Solidi B* 89, 663 (1978).
- [2] N.V. Skorodumova, K. Hermansson, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 125414.
- [3] V.R. Chaudhary, A.M. Rajput, A.S. Mamman, *J. Catal.* 178 (1998) 576.
- [4] J. Paul MacMillan, Jai Won Park, Rolf Gerstenberg, Heinz Wagner, Karl Köhler, Peter Wallbrecht "Strontium and Strontium Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [5] (R. Ward, R. K. Osterheld, R. D. Rosenstein "Strontium Sulfide and Selenide Phosphors" *Inorganic Syntheses*, 1950, vol. III, pp. 11–24.
- [6] Tomoaki Yamada and Hiroshi Iwasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 3, (1972)
- [7] Valery E. Zavodnik, a Sergey A. Ivanova, b and Adam I. Stasha, *Acta Cryst.* **E63**, i151 (2007)
- [8] A.F. Trotman-Dickenson. (ed.) *In comprehensive inorganic chemistry*. Pergamon. Oxford. UK. 1973
- [9] L. F. Jiang and W. Z. Shen *J. Appl. Phys.*, **91**(11), 1 June 2002.
- [10] B. Amrani / *Superlattices and Microstructures*, **B 40**(2006) 65–76 / R.W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2415, 1986
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and G. Luitz, *Wien2k*, an augmented Plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) 2001.
- [12] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 50, 697 (1944).
- [13] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Phys. Rev. B* 32(1985) 4066.
- [14] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* 339 (2003) 208
- [15] P. Cortona, *Inter. J. Quant. Chem.* 99 (2004) 828–832

- [16] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B49 (1994) 15341
- [17] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. (a) 91 (1985) 11
- [18] L.G. Liu, W.A. Bassett, J. Geophys. Res. 77 (1972) 4934.
- [19] F. Marinelli, A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [20] T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. 114 (22) (2001)10086.
- [21] I.B. ShameenBanu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. LowTemp. Phys. 112 (1998)211.
- [22] M. Dadsetani, A. Pourghazi, Phys.Rev. B73 (2006) 195102
- [23] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B 339 (2003) 208
- [24] Y.Kaneko, T. Koda. J. Cryst. Growth 86 (1988) 72
- [25] W.Y. Ching, F. Gan, M.Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.
- [26] A. Hasegawa, A. Yanase, J. Phys. C. Solid State Phys. 13 (1980) 1995.
- [27] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz, Phys. Rev. B 43 (1991) 9228.
- [28] Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices, M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, & J. Chazelas, Physical Review Letters, 61 (21), 2472, novembre 1988.,
- [29] A. Janotti and S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. 81, 3957 (2002). ; S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 39 (1989) 6279.
- [30] Frank Tinjoux, "Mécanismes de formation des boites quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", Thésede Doctorat, Université Joseph FourierGrenoble I, (2003).
- [31] N.Kaurav, Y.K.Kuo, G.Joshi, K.K.Coudhary and Dinesh Varshney, *High Pressure Research Vol 28*,651-663, (2008).
- [32] Y. Sato, R. Jeanloz, J. Geophys. Res. 86 (B12) (1981) 11773
- [33] K. Syassen, Phys. StatusSolidi (a) 91 (1) (1985) 11.

- [34] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B. 50 (22) (1994) 16232.
- [35] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (6) (1985) 4066.
- [36] K. Kholiya, B.R.K. Gupta, Phase Transit.81 (5) (2008) 403.
- [37] H. Zhang, M.S.T. Bukowinski, Phys. Rev. B 44 (6) (1991) 2495.
- [38] I.B. ShameenBanu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. LowTemp. Phys. 112 (1998) 211.
- [39] Xiao-Cui Yang, Ai-Min Hao, Jie Yang, Yong-Hao Han, Gang Peng, Chun-Xiao Gao, Guang-Tian Zou, Chin. Phys. Lett.25 (5) (2008) 807.
- [40] I.B. ShameenBanu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. LowTemp. Phys. 112 (1998) 211.
- [41] Pietro Cortona, Int. J. Quant. Chem. 99 (2004) 828.
- [42] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B 339 (2003) 208.
- [43] G. V. Samsonov. The oxide Handbook. 1973.
- [44] H. Zhang, M.S.T. Bukowinski, Phys. Rev. B 44 (1991) 2495.
- [45] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, Physica B 344 (2004) 334–342

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire de master a permis d'une part, l'étude de la structure électronique des matériaux binaires à base de strontium SrX (X = O, S, Se et Te) et d'autre part, la comparaison des résultats obtenus à d'autres résultats théoriques et des mesures expérimentales afin de juger l'efficacité des méthodes de calculs utilisées.

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul Wien2K, dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales et électroniques des composés binaires SrX (X = O, S, Se et Te).

Notre première attention était la détermination de la phase d'équilibre statique, et les paramètres structuraux de ces composés, en s'appuyant sur les performances de la méthode de premier principe de type FP-LAPW et en exploitant les approximations GGA (PBE-PBEsol) et LDA. Nos calculs ont montré que la structure NaCl est la phase fondamentale de ces binaires parmi les trois structures étudiées (NaCl, CsCl et ZnS).

Les valeurs obtenues des propriétés structurales sont en bon accord avec les calculs théoriques antérieurs et les mesures expérimentales disponibles [1], [2], [3], [4].

Une étude détaillée a été consacré aux propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état électroniques de ces quatre binaires dans la phase la plus stable NaCl, et en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Cette étape nous a permis d'abord de confirmer que ces composés ont tous un aspect semi-conducteur à gap indirect dans la direction Γ -X.

Ce gap est respectivement de l'ordre de 3.17 eV, 2.56 eV, 2.48 eV et 1.73 eV pour les binaires SrO, SrS, SrSe et SrTe. Les résultats trouvés sont en accord avec les mesures expérimentales [5], [6].

La densité d'état (DOS) montre clairement que les composés SrX sont fondamentalement caractérisés par une forte (faible) présence (absence) des états p-X (s-Sr) près du maximum de la bande de valence. Par conséquent il est trouvé que ces composés présentent un très fort caractère ionique (i.e., transfert de charge très important de l'atome Sr vers l'anion X).

La présence d'un splitting en X dans la structure de bande électronique confirme ce caractère électronique.

A l'aide d'un calcul statique de l'énergie libre de Gibbs, nous avons pu déterminer les pressions de transition de phase de ces composés binaires à base de strontium SrX de la structure NaCl vers la structure CsCl. Nous avons trouvé des pressions de transition de l'ordre de 35.88 GPa pour le SrO, 17.76 GPa pour le SrS, 15.13 GPa pour le SrSe et 12.25 GPa pour le SrTe.

Ces résultats (notamment la GGA) sont en bon accord avec les autres résultats expérimentaux et théoriques [7], [8], [9], [10].

Enfin et en dernier lieu, on s'est intéressé à l'étude de la valeur de splitting spin orbite, en observant l'influence de l'interaction spin orbite sur le sommet de la bande de valence en observant la variation de ce terme ΔSO avec la charge nucléaire Z , en effet ce splitting augmente avec le numéro Z de l'anion X (X= O, S, Se et Te).

Références de conclusion

- [1] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32(1985) 4066.
- [2] H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff, Phys. Rev. B49 (1994) 15341
- [3] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. (a)91 (1985) 11
- [4] L.G. Liu, W.A. Bassett, J. Geophys. Res. 77 (1972) 4934.
- [5] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz, Phys. Rev. B 43 (1991) 9228.
- [6] Y.Kaneko, T. Koda. J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.
- [7] Y. Sato, R. Jeanloz, J. Geophys. Res. 86 (B12) (1981) 11773
- [8] K. Syassen, Phys. StatusSolidi (a) 91 (1) (1985) 11.
- [9] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B. 50 (22) (1994) 16232.
- [10] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (6) (1985) 4066.

