

**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**  
**Département de Physique**  
**Filière : Physique**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique  
Option : **Physique des matériaux**

Présenté par  
**MEBAREK Siham**

THEME :  
**Effets de la pression sur les propriétés structurales et  
électroniques des chalcogénures de Strontium  
SrX (X= S, Se et Te): Etude théorique**

Soutenu le : 23/06/2021

Devant le jury composé de :

KADI ALLAH Fayçal	MCB	Université de Mostaganem	Président
MEGHOUFEL Zahira Faïza	MCB	Université de Mostaganem	Examinatrice
BOUKRA AbdelAziz	Professeur	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

## TABLE DES MATIERES

Liste des figures .....	5
Liste des tableaux.....	7
Liste des abréviations.....	8
Résumé.....	9
<b>Introduction générale</b> .....	<b>10</b>
<b>Chapitre 1 : Structures cristallines et vibrations du réseau (Phonons)</b> .....	<b>11</b>
I. Les structures cristallines utilisées.....	12
I.1. Le système cubique.....	12
I.2. Structure cristalline du Chlorure de sodium (NaCl ou rocksalt) .....	12
I.3. Structure cristalline du chlore de césium (CsCl) [1].....	13
I.4. Structure cristalline de Sulfure de Zinc (ZnS ou Zinc blende) .....	14
II. Zone de Brillouin.....	15
II.1. Première zone de Brillouin de la maille CFC .....	15
II.2. Première zone de Brillouin de la maille CS .....	16
III. Vibrations du réseau cristallin : Phonons.....	17
III.1. Mise en équation .....	17
III.2. Dispersion des phonons.....	18
III.3. Nombre de modes.....	20
III.4. Généralisation à un cristal 3D .....	20
<b>Chapitre 2 : Etude des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de Strontium SrX (X = S, Se et Te).</b> .....	<b>22</b>
I. Code de calcul utilisé .....	23
II. Détails de calcul .....	24
<b>Partie A: Etude à pression nulle</b>	
I. Propriétés structurales .....	26
II. Stabilité des phases .....	29
II.1. Stabilité mécanique .....	29
II.2. Stabilité thermodynamique .....	31
II.3. Stabilité dynamique.....	31
III. Propriétés électroniques.....	35
III.1. Structures de bandes.....	35
III.2. Densité d'états (DOS).....	37
<b>Partie B: Etude à haute pression</b>	
I. Transition de phase .....	42
I.1. Calcul de la pression de transition .....	42
II. Stabilité dynamique des phases à haute pression.....	46
III. Propriétés électroniques des phases à haute pression .....	50
III.1. Structures de bandes.....	50
<b>Références</b> .....	<b>52</b>
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>53</b>

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A Mes très chers parents

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle.

A mes très chers oncles

Hadj, Dahman

A mes très chers frères

Omar, Abdelkader

A mes très chères sœurs

Rabia, fatima, latifa

Mes très chères amies

S. A. benbadra

F.Issaad, F.MAHI, Ilham, Zahira, Rania, Iman, amina, mahdjouba, sara,

A mes chers grands-pères et mes chères grands-mères ainsi qu'à toute ma famille

## Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier « ALLAH » le tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) sous la direction de Monsieur A. BOUKRA. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour sa disponibilité, sa précieuse collaboration, son attention, sa générosité scientifique et pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche.*

*Les expressions de reconnaissance vont également à Monsieur KADI ALLAH, président de jury, et à Mademoiselle MEGHOUFEL, membre de jury, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie sincèrement tous les professeurs de physique pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont transmises tout au long de notre carrière universitaire ainsi que pour leurs grands efforts.*

*Toute personne qui a participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail, merci.*

*Enfin, Je tiens à adresser tous mes remerciements, les plus chaleureux, à mes parents pour leur soutien moral et financier inconditionnel.*

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
I.1	trois exemples de réseaux cubiques	11
I.2	Structure cristalline du chlorure de sodium	12
I.3	Structure cristalline du chlorure de césium	13
I.4	Structure Zinc-Blende	14
I.5	Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie	14
I.6	Première zone de Brillouin de la maille CS avec les points et les lignes de haute symétrie	15
I.7	Schéma du cristal 1D étudié	16
I.8	Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.	18
I.9	Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques	18
I.10	Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D	20
I.11	Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].	20
II.1	Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrS	27
II.2	Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrSe	28
II.3	Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrTe	28
II.4	Dispersion de phonons calculées pour la phase NaCl et CsCl de SrS pour des pressions nulles	33
II.5	Dispersion de phonons calculées pour la phase NaCl et CsCl de SrSe pour des pressions nulles	34
II.6	Dispersion de phonons calculées pour la phase NaCl et CsCl de SrTe pour des pressions nulles	35
II.7	La structure de bande des composés SrS SrSe et SrTe dans la phase NaCl	37
II.8	Densité partielle d'états de SrS pour la phase NaCl	39
II.9	Densité partielle d'états de SrSe pour la phase NaCl	40
II.10	Densité partielle d'états de SrTe pour la phase NaCl	41
II.11	Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrS en fonction de la pression	45
II.12	Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrSe en fonction de la pression	46
II.13	Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrTe en fonction de la pression	47
II.14	Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du	49

	composé SrS.	
II.15	Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du composé SrSe.	50
II.16	Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du composé SrTe.	51
II.17	La structure de bande des composés SrS SrSe et SrTe dans la phase CsCl	53

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
I.1	Points particuliers de la première zone de Brillouin	15
I.2	Paramètres structuraux des composés SrS, SrSe et SrTe.	29
I.3	Constantes élastiques et module de compressibilité B des matériaux SrS, SrSe et SrTe	31
I.4	Energie de cohésion des matériaux SrX	31
I.5	Valeurs des gaps d'énergies indirects des composés SrS SrSe et SrTe	38
I.6	Pression et volume de transition des composés SrS, SrSe et SrTe	48

## Liste des abréviations

Abréviation	Expression Complète	Page
cfc	cubique à faces centrées	11
NaCl	Structure de Chlorure de sodium	11
CsCl	Structure de Chlore de césium	12
ZB	Zones de Brillouin	14
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité	24
GGA	Approximation du gradient généralisée	24
DOS	densité d'états	38
BV	Bande de valence	38
BC	Bande de conduction	38



## Résumé :

Les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des chalcogénures de Strontium SrX (X=S, Se, Te) ont été étudiées en utilisant la théorie de la DFT implémentée dans le code Wien2k. La phase la plus favorable énergétiquement pour les trois composés étudiés est la phase NaCl. La stabilité mécanique et dynamique de cette phase est confirmée par le calcul des constantes élastiques et des fréquences de dispersion des phonons. Les propriétés électroniques révèlent que les composés SrS, SrSe et SrTe sont des semi-conducteurs à gaps indirects de valeurs égales à 2.52, 2.26 et 1.80 eV, respectivement.

Ces composés subissent, sous l'effet de la pression, une transition de phase structurale de la phase NaCl vers la phase CsCl. Les pressions de transition des composés SrS, SrSe et SrTe ont été trouvées égales à 18.16, 16.25 et 12.42 GPa, respectivement. La stabilité de la phase CsCl prédite à haute pression a été confirmée par le calcul des fréquences de dispersion des phonons. Les composés SrS, SrSe et SrTe, dans la phase CsCl, présentent des gaps d'énergie plus faibles que ceux trouvés dans la phase NaCl, de valeurs égales à 1.22, 0.84 et 0.0 eV, respectivement.

**Mots clés :** DFT, semi-conducteurs, gap d'énergie, Transition de phase structurale, Pression de transition.

## ملخص:

تمت دراسة الخصائص التركيبية، الميكانيكية والإلكترونية للمركبات SrX (X = S, Se, Te) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في شفرة Wien2k. الطور الأكثر ملائمة من حيث الطاقة للمركبات الثلاثة التي تمت دراستها هو الطور NaCl. تم تأكيد الاستقرار الميكانيكي والديناميكي للطور NaCl من خلال حساب الثوابت المرنة وترددات انتشار الفونونات. تكشف الخصائص الإلكترونية أن المركبات SrS، SrSe و SrTe هي عبارة عن شبه نواقل ذات فجوة غير مباشرة بقيمة تساوي 2.52، 2.26 و 1.80 eV على التوالي.

تخضع هذه المركبات لتحول الطور البنيوي تحت الضغط من طور NaCl إلى طور CsCl. تم العثور على ضغوط التحول للمركبات SrS، SrSe و SrTe لتكون 18.16 و 16.25 و 12.42 GPa على التوالي. تم تأكيد استقرار الطور CsCl المتوقع عند الضغط المرتفع من خلال حساب ترددات انتشار الفونونات. تظهر المركبات SrS، SrSe و SrTe، في الطور CsCl، فجوات طاقة أصغر من تلك الموجودة في الطور NaCl، بقيمة تساوي 1.22، 0.84 و 0.0 eV على التوالي.

**الكلمات الرئيسية :** نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، شبه ناقل، فجوة الطاقة، تحول الطور البنيوي، ضغط التحول.

## Abstract:

Structural, mechanical and electronic properties of Strontium chalcogenides SrX (X=S, Se, Te) were investigated using the DFT theory implemented in Wien2k code. The most energetically favorable phase for the three studied compounds is NaCl Phase. The mechanical and dynamical stability of this phase is confirmed by the calculation of the elastic constants and the phonon dispersion frequencies. The electronic properties reveal that SrS, SrSe et SrTe compounds are indirect bandgap semiconductors with values equal to 2.52, 2.26 and 1.80 eV, respectively.

These compounds undergo a structural phase transition under pressure from the NaCl phase to the CsCl phase. The transition pressures of SrS, SrSe and SrTe compounds were found to be 18.16, 16.25 and 12.42 GPa, respectively. The stability of the predicted CsCl phase at high pressure was confirmed by the calculation of the phonon dispersion frequencies. SrS, SrSe and SrTe compounds, in the CsCl phase, exhibit smaller energy gaps than those found in the NaCl phase, with values equal to 1.22, 0.84 and 0.0 eV, respectively.

**Keywords:** DFT, Gap energy, Structural phase transition, Transition pressure.

**INTRODUCTION GENERALE**

Des simulations numériques ont permis le calcul d'un grand nombre de propriétés structurales et électroniques des matériaux solides en utilisant des méthodes de premier principe (ab-initio). Il est maintenant possible d'expliquer et prévoir les propriétés des matériaux dans des conditions qui sont inaccessibles expérimentalement [1]. Le comportement de la structure des composés binaires sous pression a été une part importante dans la recherche en physique de la matière condensée au cours de la dernière décennie. N. E. Christensen et al. [2] ont fourni un exemple de composés semi-conducteurs III-V dont les propriétés structurales, optiques et électroniques à haute pression ont été largement étudiées.

Avec l'application d'une pression, de nouvelles phases cristallines apparaissent dans les matériaux, cela est souvent associé à des modifications dans leurs structures de bandes et leurs propriétés électronique.

Dans ce travail on présentera les effets de la pression sur les propriétés structurales et électroniques des composés SrX (X = S, Se et Te). Les phases zinc-blende, rocksalt et CsCl seront considérées. Nous présentons dans ce mémoire comprend deux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous introduisons les différentes structures utilisées dans le calcul, à savoir la structure NaCl, CsCl et zinc blende, ainsi qu'une introduction sur la vibration du réseau cristallin (phonons).

Dans le second chapitre, on étudie le comportement des matériaux à pression nulle et à haute pression

L'étude portera sur les propriétés structurales (pas du réseau, module de rigidité et sa dérivée), sur la stabilité des phases (stabilité ou instabilité en utilisant le spectre de dispersion des phonons) et sur les propriétés électroniques des composés binaires SrS, SrSe et SrTe à l'équilibre et sous l'effet d'une pression.

**Références**

- [1] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, M. Driz, M. Rerat, B. Abbar, Physica B 336, 321 (2003)
- [2] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50, 4397 (1994).

# *Chapitre 1*

*Structures cristallines  
&  
Vibrations du réseau (Phonons)*

## I. Les structures cristallines utilisées

### I.1. Le système cubique

Le système cubique est le système dans lequel cristallisent la grande majorité des semi-conducteurs, en particulier le silicium et le germanium, la plupart des composés *III-V* et certains composés *II-VI*.

Il comprend trois réseaux différents [1] (voir figure I.1) :

- ✓ Le système cubique simple (*cs*) : Les atomes sont présents uniquement aux points du réseau.
- ✓ Le système cubique centré (*cc*) : Il est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre du cube, c'est le réseau des métaux alcalins, avec un seul atome par cellule élémentaire.
- ✓ Le cubique à faces centrées (*cfc*) : Il est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre de chaque face, c'est le réseau des métaux nobles et des gaz rares, avec un seul atome par cellule élémentaire.

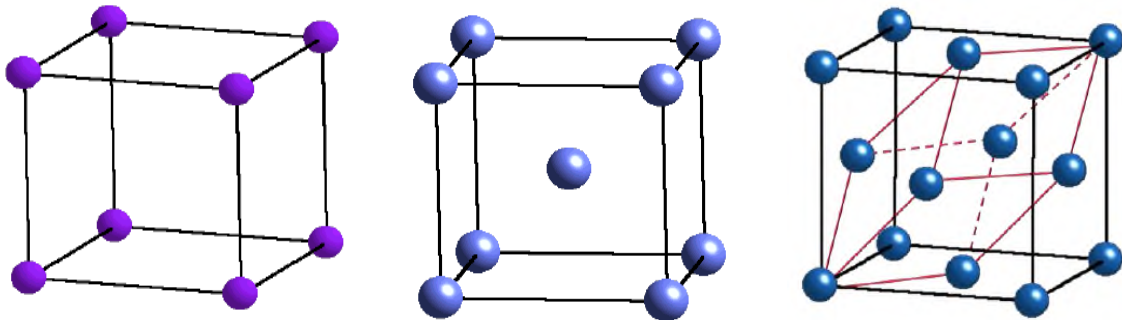


Figure I.1: Exemples de réseaux cubiques

### I.2. Structure cristalline du Chlorure de sodium (NaCl ou rocksalt)

Dans cette structure, les ions  $Cl^-$  constituent un réseau cubique à face centrées (CFC); ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête  $a$ . Les ions  $Na^+$  occupent les sites octaédriques du réseau, c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube [1]. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête  $a$  (voir figure I.2), autrement dit, deux sous-réseaux CFC décalés de  $a/2$  selon l'arête.

Chaque cation  $Na^+$  est entouré de 6 anions  $Cl^-$  situé à la même distance, de même chaque anion  $Cl^-$  est entouré par 6 cations  $Na^+$ . Son groupe d'espace est Fm-3m (n° 225).

Les Coordonnées réduites du cation  $Na^+$  et de l'anion  $Cl^-$  sont :

$Cl^-$  : (0,0,0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)

$Na^+$  : (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) ; (0, 0, 1/2) , (1/2,1/2,1/2)

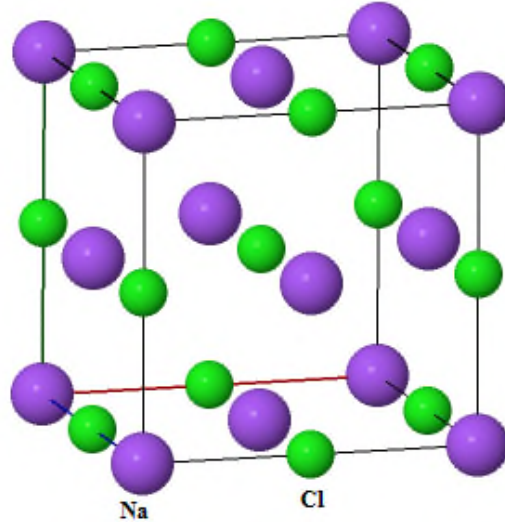


Figure I.2. Structure cristalline du chlorure de sodium.

Les vecteurs primitifs du réseau direct sont :

$$a_1 = \frac{a}{2} (-1, 0, 1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2} (0, 1, 1)$$

$$a_3 = \frac{a}{2} (-1, 1, 0)$$

Tandis que les vecteurs du réseau réciproque sont :

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} (-1, -1, 1)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} (-1, 1, -1)$$

### I.3. Structure cristalline du chlore de césium (CsCl) [1]

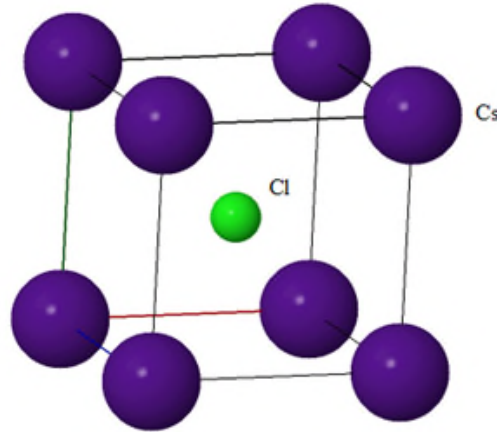
Dans cette structure, les ions  $Cl^-$  forment un réseau cubique simple (CS): ils occupent les sommets d'un cube d'arête  $a$ . Les cations  $Cs^+$  occupent le centre du cube, autrement dit deux sous-réseaux cubiques simples décalés de  $a \frac{\sqrt{3}}{2}$  (voir figure I.3).

Son groupe d'espace est : Pm-3m (n°221)

Les Coordonnées réduites du cation  $Cs^+$  et de l'anion  $Cl^-$  sont :

$$Cl^- : (0, 0, 0)$$

$$Cs^+ : (1/2, 1/2, 1/2)$$



**Figure I.3:** Structure cristalline du chlorure de césium

Les vecteurs primitifs du réseau direct sont :

$$a_1 = a (1, 0, 0)$$

$$a_2 = a (0, 1, 0)$$

$$a_3 = a (0, 0, 1)$$

Tandis que les vecteurs du réseau réciproque sont :

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 0)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$$

#### I.4. Structure cristalline de Sulfure de Zinc (ZnS ou Zinc blende)

Dans cette structure Les ions  $S^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont la moitié des sites tétraédriques [1] est occupée par les ions  $Zn^{2+}$ , la distance Zn-Zn étant maximale. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC de  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  décalés de  $a\frac{\sqrt{3}}{4}$  suivant la diagonale du cube (voir figure I.4). Son groupe d'espace est : F-43m (n° 216).

Les Coordonnées réduites du cation  $Zn^{2+}$  et de l'anion  $S^{2-}$  sont :

$$S^{2-} : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)$$

$$Zn^{2+} : (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) , (3/4, 3/4, 3/4)$$

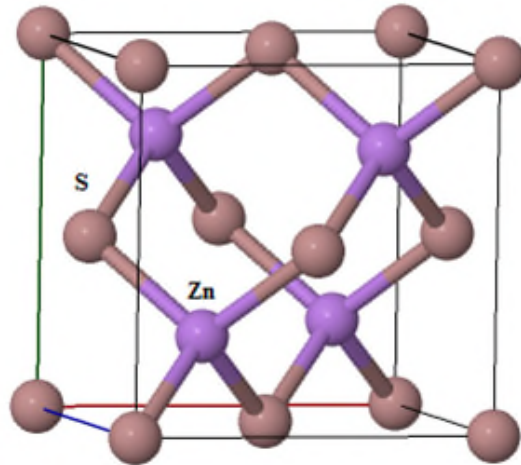


Figure I.4 : Structure Zinc-Blende

## II. Zone de Brillouin

Une Zone de Brillouin, notée  $ZB$  est un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques dans cet espace.

### II.1. Première zone de Brillouin de la maille CFC

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque.

Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock-Salt (figure I.5). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [1].

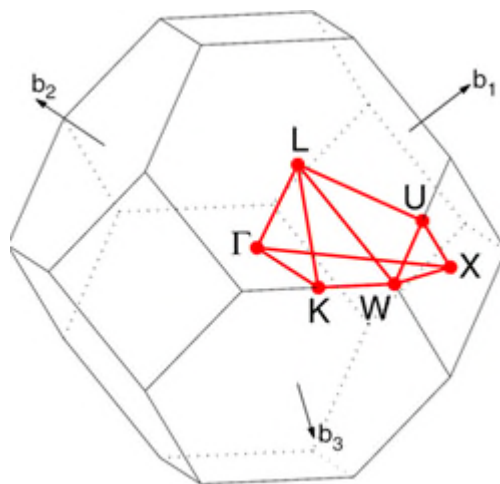


Figure I.5 : Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points sont notés par  $\Gamma$ , K, X, L, W et Z dont les significations sont les suivantes:

symbole	Description	coordonnées
<b>Point <math>\Gamma</math></b>	Le centre de la première zone de Brillouin	$K_{\Gamma} (0,0,0)$
<b>Point K</b>	Le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales	$K_K = \frac{2\pi}{\alpha} (1,1,0)$
<b>Point X</b>	Le centre d'une face carrée de l'octaèdre appartenant à l'un des axes $K_x, K_y, K_z$ avec l'une des faces carrées	$K_x = \frac{2\pi}{\alpha} (\pm 1,0,0)$ $K_y = \frac{2\pi}{\alpha} (0,\pm 1,0)$ $K_z = \frac{2\pi}{\alpha} (0,0,\pm 1)$
<b>Point L</b>	Le centre d'une face hexagonale	$K_L = \frac{2\pi}{\alpha} (1,1,1)$
<b>Point W</b>	Se trouve sur l'un des sommets des faces carrées	$K_W = \frac{2\pi}{\alpha} (0, \frac{1}{2}, 1)$
<b>Point Z</b>	Se situe sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre	$K_Z = \frac{2\pi}{\alpha} (1, \frac{1}{2}, 1)$

**Tableau I.** : Points particuliers de la première zone de Brillouin

Les lignes de haute symétrie sont notées par  $\Delta$ ,  $\Sigma$  et  $\Lambda$ , telles que:

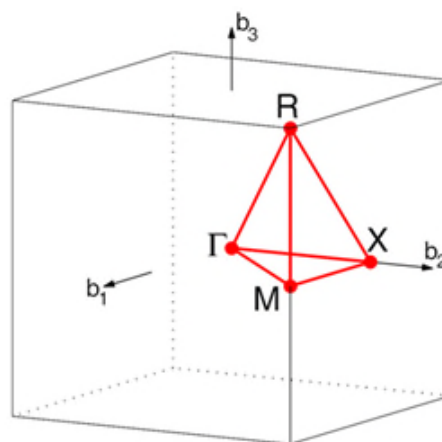
$\Delta$  : Elle représente la direction  $\langle 100 \rangle$  et relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : C'est un point appartenant au plan de symétrie  $K_x = K_y$  ou  $K_y = K_z$  ou  $K_x = K_z$ .

$\Lambda$  : Cette ligne est la direction  $\langle 111 \rangle$ , elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

## II.2. Première zone de Brillouin de la maille CS

Cet espace du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie  $\Gamma$ , R, X, M [1].



**Figure I.6:** Première zone de Brillouin de la maille CS



### III. Vibrations du réseau cristallin : Phonons

Les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à  $T=0$  K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre par contre si on augmente la température, les atomes commencent à vibrer autour de leurs positions. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon. On notera  $\vec{q}$  le vecteur d'onde du phonon.

Les phonons permettent de caractériser une phase et éventuellement de voir si elle présente des instabilités. L'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont :

- La capacité calorifique, ou capacité à échanger la chaleur.
- La conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur.
- La conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique.
- La capacité à propager le son.

On parle de 2 modes de phonons : Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons optiques sont facilement excités par des ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge), ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques qui sont actifs en spectrométrie Raman peuvent aussi interagir avec la lumière au travers de la diffusion Raman. Elle fait intervenir l'interaction entre les photons, les électrons et les vibrations du réseau cristallin (phonons). C'est cette spécificité qui fait l'originalité de la spectrométrie Raman. S'il y a interaction entre électrons et vibrations, il doit être possible, à partir des spectres expérimentaux, d'extraire des informations à la fois sur les états électroniques et sur les modes de vibration du système.

#### III.1. Mise en équation

On considère un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure I.7 [2].

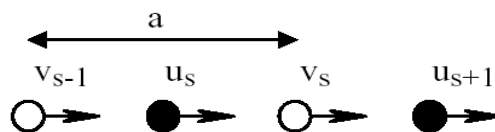


Figure I.7 : Schéma du cristal 1D

On suppose que les atomes de couleur noir ont une masse  $M_1$  et on note  $u_s, u_{s+1} \dots$  leurs déplacements par rapport à leurs positions d'équilibre. Les autres atomes ont une masse  $M_2$  et on note  $v_s, v_{s-1} \dots$  leurs déplacements. De plus, on suppose que les différents atomes sont couplés par une constante de rappel  $C$ . Si on suppose que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad \text{I. 1}$$

Et

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad \text{I. 2}$$

Nous allons chercher des solutions sous la forme d'une onde de propagation :

$$u_s = u \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{et} \quad v_s = v \cdot e^{is\vec{q}\vec{a}} \cdot e^{-i\omega t} \quad \text{I. 3}$$

Ce qui, par substitution dans (I.1) et (I.2), conduit à:

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-i\vec{q}\vec{a}}) \\ -C(1 + e^{i\vec{q}\vec{a}}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad \text{I. 4}$$

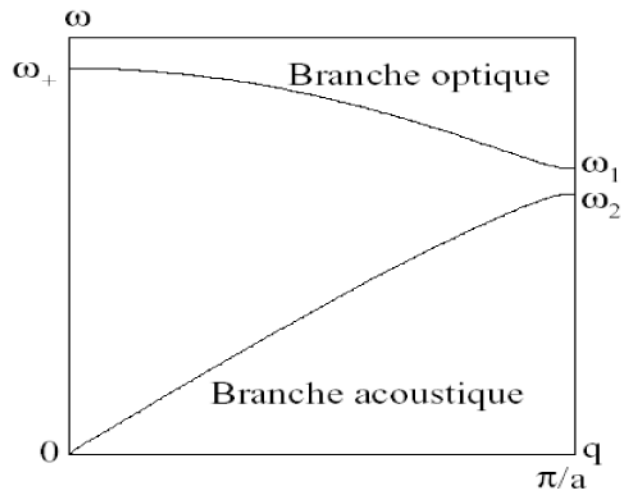
$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C (M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2 (1 - \cos(qa)) = 0 \quad \text{I. 5}$$

Les fréquences de vibrations sont alors données par:

$$\omega^2 = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos(qa))} \quad \text{I. 6}$$

### III.2. Dispersion des phonons

On peut démontrer facilement que l'argument de la racine carrée dans (III.6) est bien positif. Cette relation est paire et de période  $2\pi/a$ , on peut se contenter de la tracer sur une demi-zone de Brillouin :



**Figure I.8:** Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire de 2 atomes par maille primitive.

On remarque deux branches distinctes avec une bande interdite en fréquence. La branche supérieure correspond au signe(+) et la branche inférieure au signe (-). Près de l'origine,  $qa \approx 0$ , les solutions de 9I.5 sont :

$$\omega_+^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{I.7}$$

$$\omega_-^2 = \frac{c}{2(M_1 + M_2)} q^2 a^2 \quad \text{I.8}$$

La première solution correspond à la branche supérieure. Dans ce cas, on obtient en la reportant

dans (I.4) que  $\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$  : les atomes vibrent en opposition de phase (figure I.9)

Une vibration de ce type peut être engendrée par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée "optique".



**Figure I.9:** Vibrations 1D transverses selon les branches acoustiques et optiques.

La seconde racine correspond à la branche inférieure. Dans ce cas,  $\frac{u}{v} = 1$  et les atomes vibrent en phase comme pour une excitation acoustique (figure I.9) : c'est la branche "acoustique", dont le nom peut se justifier également par le fait que c'est la branche à basse fréquence.

Pour les grandes longueurs d'onde ( $q_a \approx \pi$ ), les deux racines pour les deux branches sont données par (avec  $M_1 > M_2$ ) :

$$\text{Branche acoustique} \quad \omega_-^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} \right)$$

$$\text{Branche optique} \quad \omega_+^2 = 2C \left( \frac{1}{M_2} \right)$$

### III.3. Nombre de modes

En réalité, la longueur finie  $L$  de la chaîne de  $2N$  atomes entraîne une condition aux limites : on impose que les solutions  $u_s$  et  $v_s$  soient identiques aux deux extrémités de la chaîne, ce qui revient à boucler la chaîne sur elle-même. On peut aussi considérer que la chaîne est infinie mais en imposant des solutions  $u_s$  et  $v_s$  périodiques sur une grande distance  $L$ . Cette condition ( $u_n = u_1$ ) est appelée conditions aux limites périodiques de Born-von Karman [2].

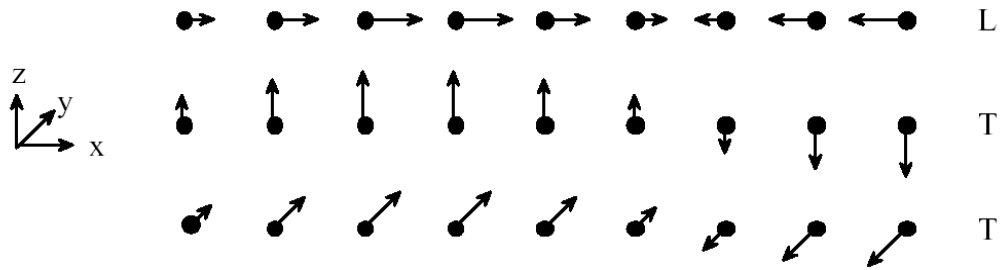
$$u_n = u_1 \Rightarrow e^{iqL} \Rightarrow q = \frac{2n\pi}{L} \quad \text{où } n \text{ est entier.}$$

On peut aussi dénombrer le nombre de modes en imposant que les deux extrémités de la chaîne soient fixes. Pour des systèmes de grande taille, la physique du problème n'est pas modifiée et l'on aboutit au même nombre de modes.

Il n'y a donc qu'un nombre fini de modes de vibration par zone de Brillouin. La distance entre deux modes successifs dans l'espace réciproque est  $2\pi/L$ . Le nombre de modes est donc par zone et par branche  $N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} N - 1$ . En observant que  $q = 0$  ne correspond pas à un mode de vibration et que  $q = \frac{\pi}{a}$ ,  $q = -\frac{\pi}{a}$  correspondent au même mode, il y a finalement  $N_m = N - 2$  modes par zone et par branche. Si  $N$  est très grand, ce qui est le cas dans un cristal massif, on peut dire qu'il y a autant de modes que d'atomes dans le cristal.

### III.4. Généralisation à un cristal 3D

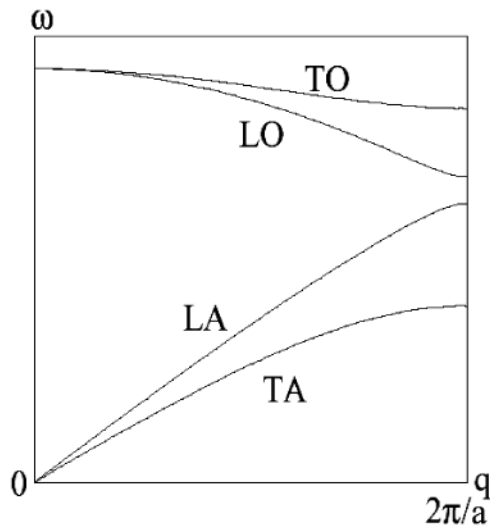
Dans un cristal tridimensionnel (3D), l'espace réciproque devient également tridimensionnel et aux modes longitudinaux (acoustiques et optiques) que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transversaux polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre, comme illustré sur la figure I.10 [2].



**Figure I.10:** Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D

On montre d'une manière générale que si la maille élémentaire contient  $p$  atomes, les Courbes de dispersion sont constituées de  $3p$  branches, dont 3 branches acoustiques et  $3p - 3$  branches optiques. Cela donne bien, pour  $p = 2$ , trois branches acoustiques et trois optiques.

Les modes transversaux sont dégénérés (figure I.11); aussi l'on ne voit que 4 branches: longitudinale optique (LO), transverse optique (TO), longitudinale acoustique (LA) et transverse acoustique (TA)



**Figure I.11:** Allure des courbes de dispersion dans un cristal pour des vibrations se propageant dans la direction [100].

## *Chapitre 2*

*Etude des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de Strontium SrX (X = S, Se et Te).*

*Partie A : Etude à pression nulle*

*Partie B : Etude à haute pression*

## **I. Code de calcul utilisé**

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane des travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha [3].

Il utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux.

Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) qui sont centrées autour des noyaux dans lesquelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions atomiques sphériques.

La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes. Le calcul est basé sur l'énergie de coupure ( $cut_{off}$ ) qui sépare les états du coeur de ceux de valence et le produit sans dimension  $R_{MT}K_{max}$ , qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où  $K_{max}$  représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien2k sous la version LDA de Perdew et Wang (PW92) [4] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE 96) [5].

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées par le biais du logiciel Wien2k, parmi lesquelles on peut citer :

- Les bandes d'énergie, la densité d'états
- Densités d'électrons, densités de spin, et facteurs de structure des rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure, dynamique moléculaire.
- Calcul des Phonons
- Gradients de champ électrique, les déplacements isomériques.

- Polarisation des spins (structures ferro ou antiferromagnétiques), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Les propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi

## **II. Détails de calcul**

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons utilisé la méthode FLAPW à ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet implémenté dans le code Wien2K [3]. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) basée sur l'approche de Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) [5]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué sur une grille de dimension 14x14x14 pour le calcul des propriétés structurales et électroniques qui correspond à un nombre de 120 points k générés. Nous avons optimisé les matériaux SrX dans les phases NaCl, CsCl et Zinc blende. Le  $R_{MT}K_{MAX}$  est considéré comme égal à 7.0 ( $R_{MT}$  est le rayon d'onde plane,  $K_{MAX}$  est le module maximum pour les vecteurs de réseau réciproques). Les  $R_{MT}$  adoptés sont respectivement de 2.2, 1.8, 2.1, 2.5 u.a pour les atomes Sr, S, Se, Te.

Les calculs de dispersion des phonons sont effectués avec le code PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) contenu dans le package Quantum ESPRESSO [6]. Les Pseudopotentiels utilisés sont de type ultra-soft inclus dans le code. La fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée est celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [5].



## ***Partie A : Etude à pression nulle***

1. Propriétés structurales
2. Stabilité des phases
  - 2.1 Stabilité mécanique
  - 2.2 Stabilité dynamique et thermodynamique
3. Propriétés électroniques
  - 3.1 Structures de bandes
  - 3.2 Densité d'états (DOS)

## I. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau  $a$  à l'équilibre, à estimer le module de compressibilité, ou Bulk modulus  $B$  et sa dérivé par rapport à la pression  $B'$ . Cette étape est fondamentale pour le développement du reste des calculs (propriétés électroniques et élastiques). Dans ce travail, nous avons effectué un calcul auto cohérent (Self Consistent) de l'énergie totale des alliages binaires SrX pour différentes valeurs du paramètre de réseau, ces calculs ont été effectués par le processus d'optimisation du volume en utilisant la méthode PBE-GGA.

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux au voisinage de l'équilibre, consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide d'une équation d'état semi-empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [7] donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E(V_0) - \frac{B V_0}{B' - 1} + \frac{B V}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad \text{0II.1}$$

Où  $V_0$  est le volume de la cellule unitaire à l'équilibre,  $B$  est le module de compressibilité et  $B'$  est sa première dérivée.

$V$  est lié à la pression par l'équation (III.2) et  $B'$  est déterminé à partir de l'équation (III.3) :

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

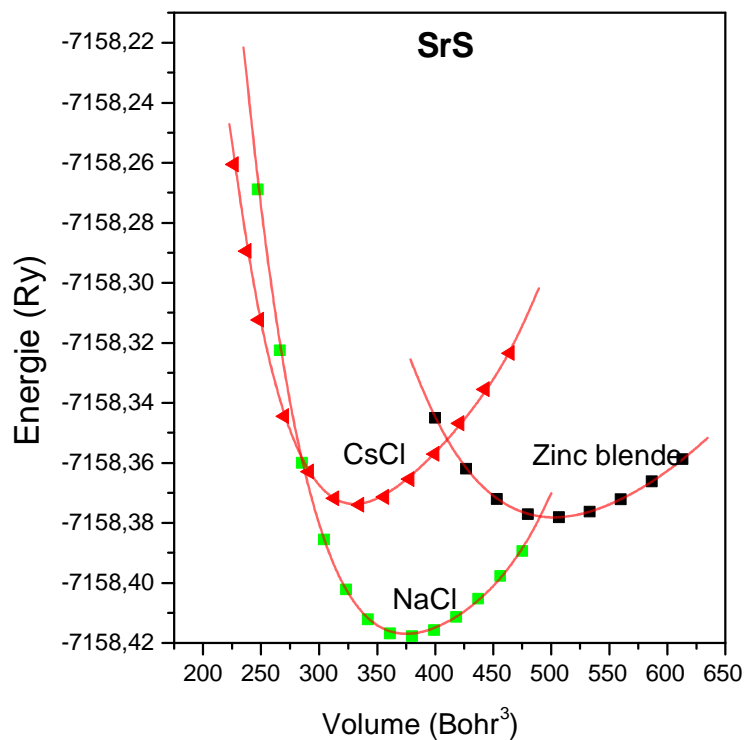
Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre à zéro pression. Le module de compression peut être lié à la deuxième dérivée de l'énergie à volume constant par la relation :

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

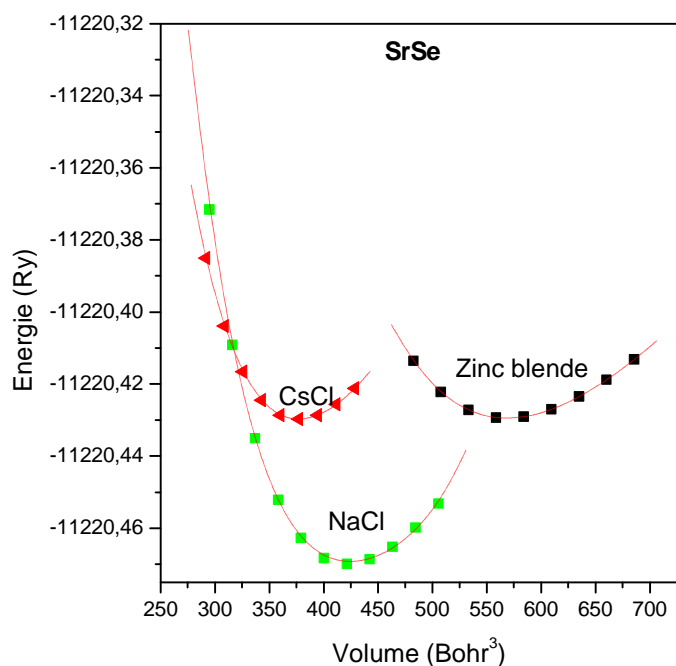
Afin de calculer les propriétés de l'état fondamental des composés SrX (X=S,Se,Te), les énergies totales sont calculées dans les trois phases NaCl, CsCl et Zinc blende pour différents volumes. Les tracés des énergies totales calculées en fonction du volume,  $E(V)$ , sont donnés dans les figures I.1-3. On voit à partir des courbes  $E(V)$ , que la structure NaCl est la plus stable dans les conditions normales ( $T=0$  et  $P=0$ ), ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux et autres travaux théoriques (voir tableau). Les énergies totales calculées sont ajustées à l'aide

de l'équation d'état de Mumaghan [7] afin de déterminer les propriétés de l'état fondamental, telles que la constante de réseau à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ .

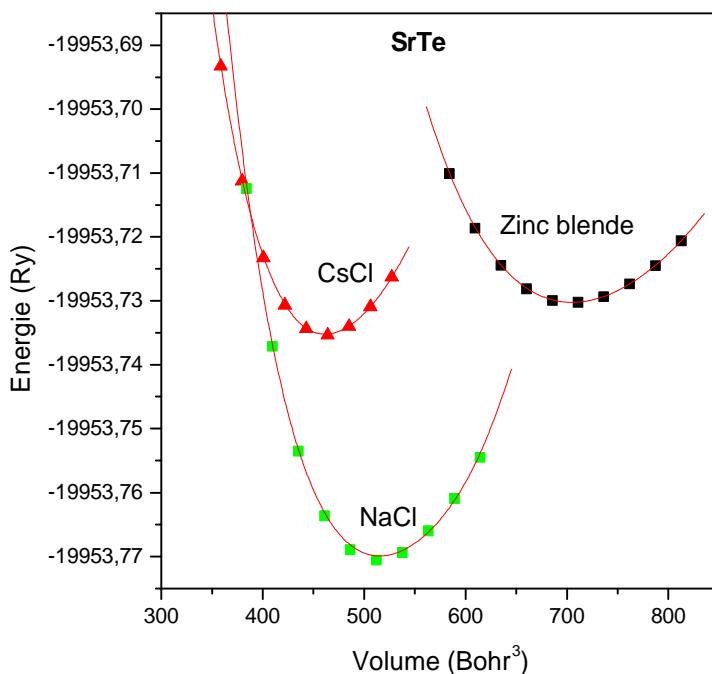
Les paramètres structuraux calculés dans la phase stable NaCl comparés aux résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau II.1. Les constantes de réseau trouvées sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales suite à l'utilisation de l'approximation GGA.



**Figure II. 1:** Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrS



**Figure II. 2:** Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrSe



**Figure II. 3:** Variation de l'énergie en fonction du volume des différentes phases du composé SrTe

Composé		a (bohr)	B (GPa)	B' (GPa)	E <sub>min</sub> (Ry)
SrS	Présent calcul	11.4699	48.0336	3.714	-7158.4180
	Exp	11.3837 <sup>a</sup>	58.000 <sup>a</sup>		
	Autres calculs	10.9128 <sup>b</sup>	62.000 <sup>b</sup>	4.190 <sup>c</sup>	
		11.4819 <sup>c</sup>	47.000 <sup>c</sup>		
SrSe	Présent calcul	11.9225	40.3369	3.7228	-11220.4700
	Exp	11.7843 <sup>d</sup>	45.0000 <sup>d</sup>	4.5000 <sup>d</sup>	
	Autres calculs	11.3874 <sup>b</sup>	52.0000 <sup>b</sup>	3.7600 <sup>c</sup>	
		11.9487 <sup>c</sup>	41.000 <sup>c</sup>		
SrTe	Présent calcul	12.7278	31.7727	3.6440	-19953.7706
	Exp	12.5855 <sup>f</sup>	39.5500 <sup>f</sup>	5.0000 <sup>f</sup>	
	Autres calculs	12.2453 <sup>b</sup>	44.000 <sup>b</sup>	3.2300 <sup>c</sup>	
		12.7745 <sup>c</sup>	36.000 <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> [8], <sup>b</sup>[9], <sup>c</sup>[10], <sup>d</sup>[11], <sup>f</sup> [12]

**Tableau II.1** : Paramètres structuraux des composés SrS, SrSe et SrTe.

## II. Stabilité des phases

### II.1. Stabilité mécanique

Les composés étudiés étant à symétrie cubique, les constantes élastiques indépendantes à calculer sont en nombre de trois, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Dans le cas de notre étude, ces constantes élastiques sont calculées en utilisant la méthode IRelast intégrée dans le code Wien2k [3].

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

Le calcul de ces trois constantes sera suffisant pour la description des propriétés mécaniques. Donc on doit avoir trois équations pour pouvoir déterminer toutes les constantes. Ces équations sont développées à partir de trois déformations : hydrostatique, tétragonale et rhomboédrique.

- La première équation (la déformation hydrostatique) nous permet de calculer le module de compressibilité B, lié aux constantes élastiques par la formule :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{II.4}$$

- La deuxième équation (la déformation tétragonale), à volume constant

$$C_{11} - C_{12} \quad \text{II.5}$$

- Le dernier type est la déformation rhomboédrique, qui donne :

$$C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} \quad \text{II.6}$$

Dans une structure cubique la stabilité mécanique est conditionnée par des conditions de Born-Huang suivantes [13]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad \text{II.7}$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques et du module de compressibilité B des matériaux SrS, SrSe et SrTe sont regroupées dans le tableau II. 2.

Composé		$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	B(GPa)
SrS	Présent calcul	108.487	18.869	27.941	48.742
	Autres calculs	141.000 <sup>a</sup>	17.2 <sup>a</sup>	62.500 <sup>a</sup>	
SrSe	Présent calcul	89.656	15.174	22.254	40.0017
	Autres calculs	97.2 <sup>b</sup>	15.6 <sup>b</sup>	28.6 <sup>b</sup>	43.6 <sup>b</sup>
SrTe	Présent calcul	70.850	11.211	15.780	31.091
	Autres calculs	101.5 <sup>a</sup>	7.8000 <sup>a</sup>	44.800 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> [10], <sup>b</sup> [14].

**Tableau II. 2 :** Constantes élastiques et module de compressibilité B des matériaux SrS, SrSe et SrTe

D'après les résultats trouvés on remarque que les composés étudiés sont mécaniquement stables et vérifient bien les critères de stabilité. Il y a un accord raisonnable entre la valeur du module de compressibilité B calculée à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$  et sa valeur correspondante tirée à partir de l'ajustement de la courbe E(V) par l'équation d'état de Murnagham. Ceci confirme bien la fiabilité des constants élastiques trouvées.

## II.2. Stabilité thermodynamique

La stabilité thermodynamique est prédite par le calcul de l'énergie de cohésion donnée par la relation II.8 ci-dessous.

Où  $E_{RuXAs}^{Total}$  est l'énergie de l'état fondamental des composés SrX (X= S, Se et Te) (voir tableau II.3).  $E_{Sr}$  et  $E_{X=S,Se,Te}$  représentent l'énergie d'équilibre des atomes individuels Sr, S, Se et Te, respectivement.

$$E_{coh} = E_{SrX}^{Total} - (E_{Sr} + E_X) \quad \text{II.8}$$

La valeur négative (voir tableau II.3) obtenue de l'énergie de cohésion des matériaux SrS, SrSe et SrTe nous permet de confirmer que ces composés sont thermodynamiquement stables.

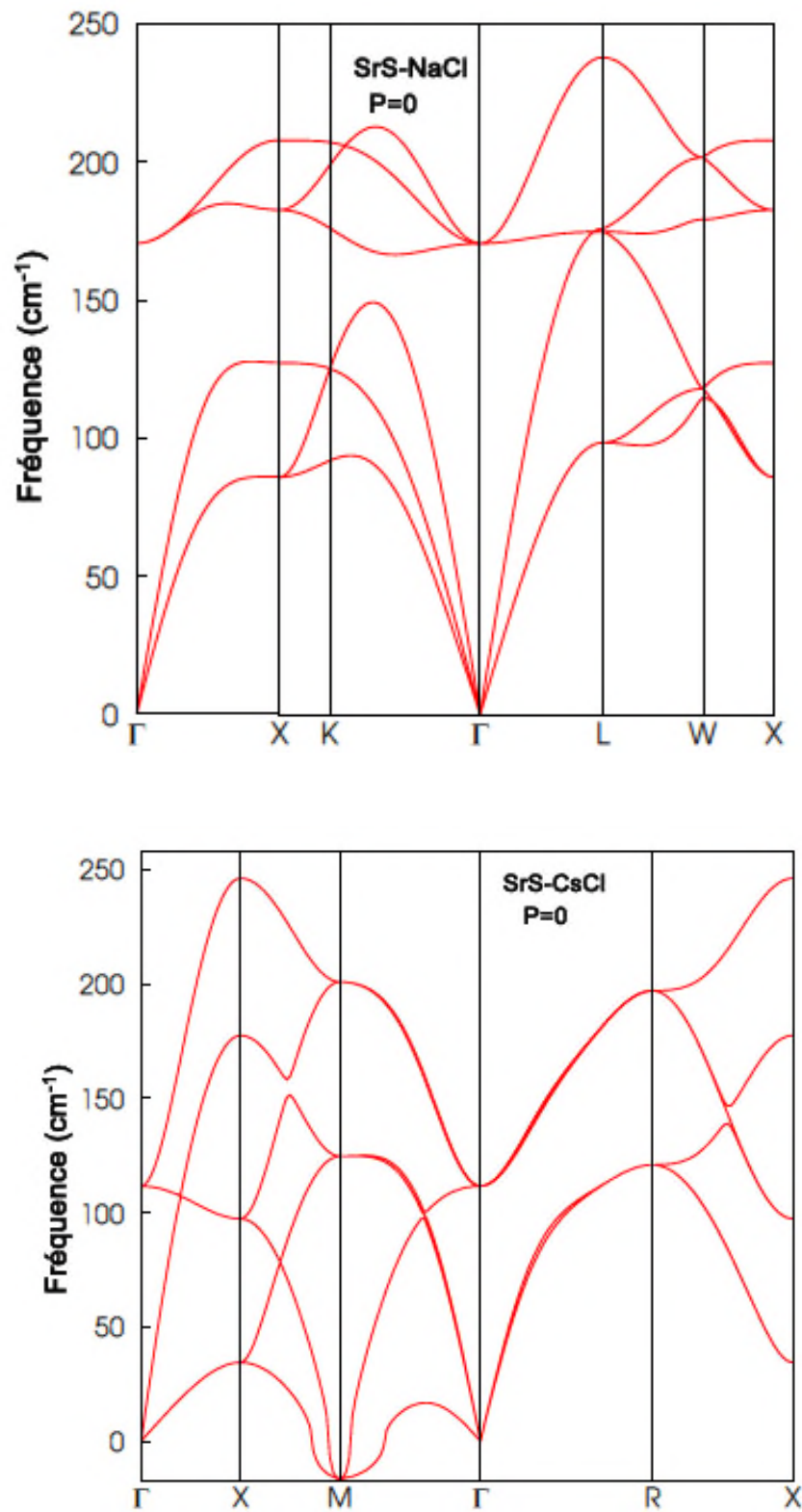
Composé	Sr(Ry)	S/Se/Te (Ry)	$E_{coh}$ (Ry)
<b>SrS</b>	-6359.595309	-798.160217	-0.685762
<b>SrSe</b>	-6359.595309	-4860.295426	-0.591465
<b>SrTe</b>	-6359.595309	-13593.690948	-0.486621

**Tableau II.3 :** Energie de cohésion des matériaux SrX

## II.3. Stabilité dynamique

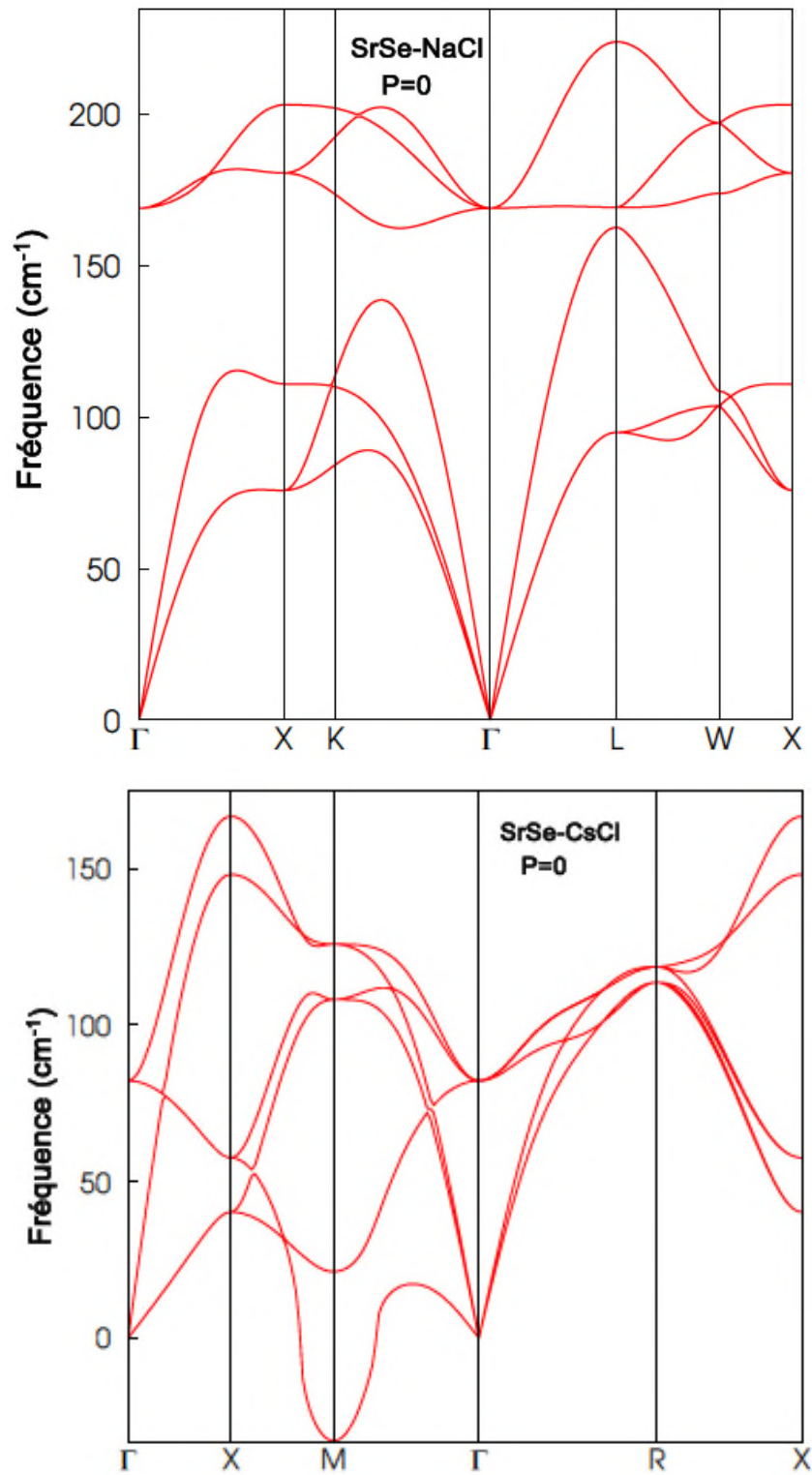
Pour évaluer la stabilité dynamique, nous avons effectué un calcul de dispersions des phonons le long des lignes de haute symétrie représentés sur les figures II.4.-6. Les deux atomes donnent naissance à six branches de phonons, dans lesquelles il existe trois modes acoustiques (un mode acoustique longitudinal et deux modes acoustiques transversaux) et trois modes optiques (un mode optiques longitudinal et deux modes optiques transversaux).

Il ressort clairement des figures de dispersion qu'à pression nulle, les trois composés SrS, SrSe et SrTe sont dynamiquement stables dans la phase NaCl (toutes les fréquences sont positives). Par contre, dans la phase CsCl on remarque l'existence de fréquences négatives (des modes de phonons avec des fréquences imaginaires au tour du point M) confirmant l'instabilité de ces matériaux dans la phase CsCl à pression nulle.

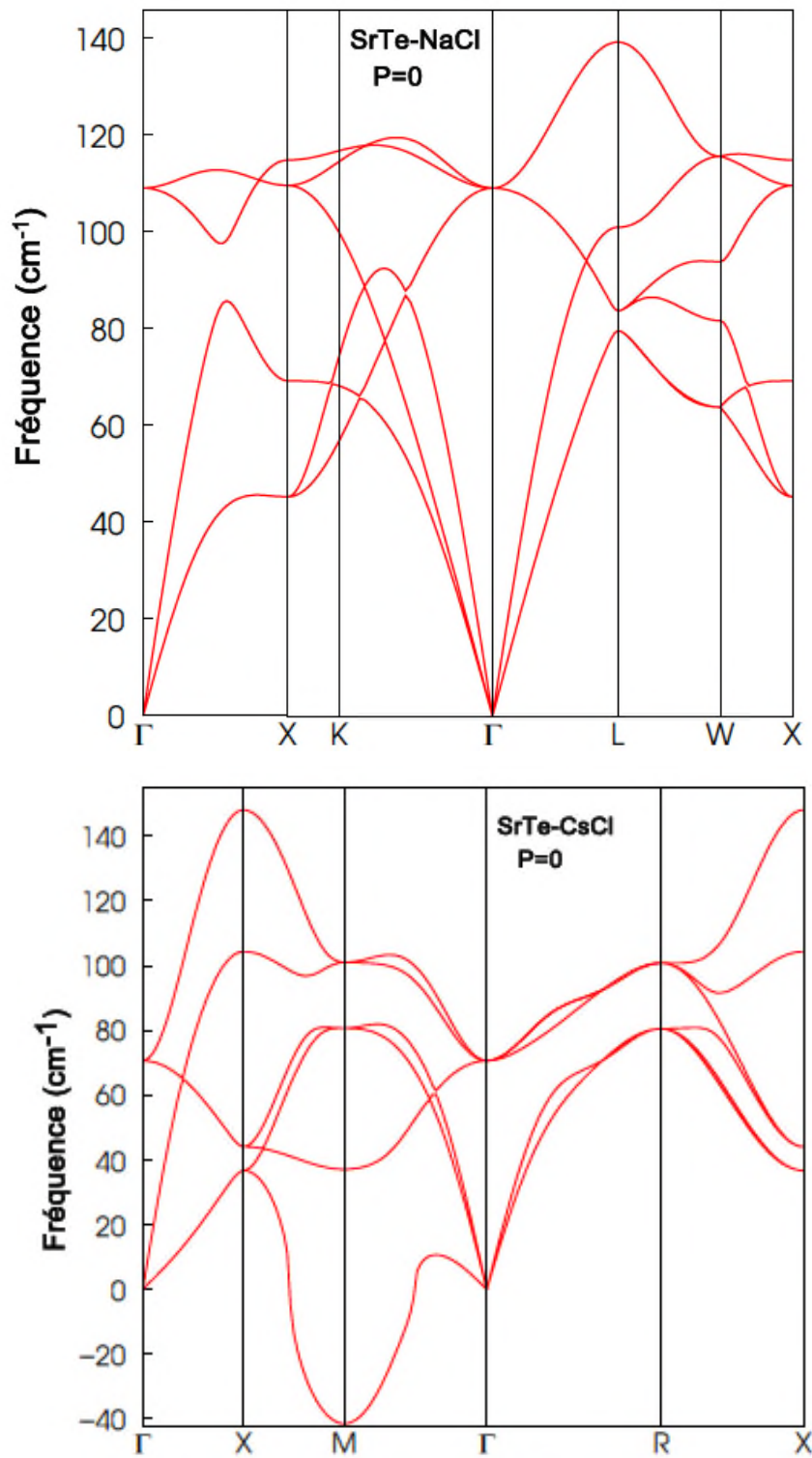


**Figure. II.4 :** Dispersion des phonons calculée pour la phase NaCl et CsCl du composé SrS à des pressions nulles





**Figure II 5 :** Dispersion des phonons calculée pour la phase NaCl et CsCl du composé SrSe à des pressions nulles



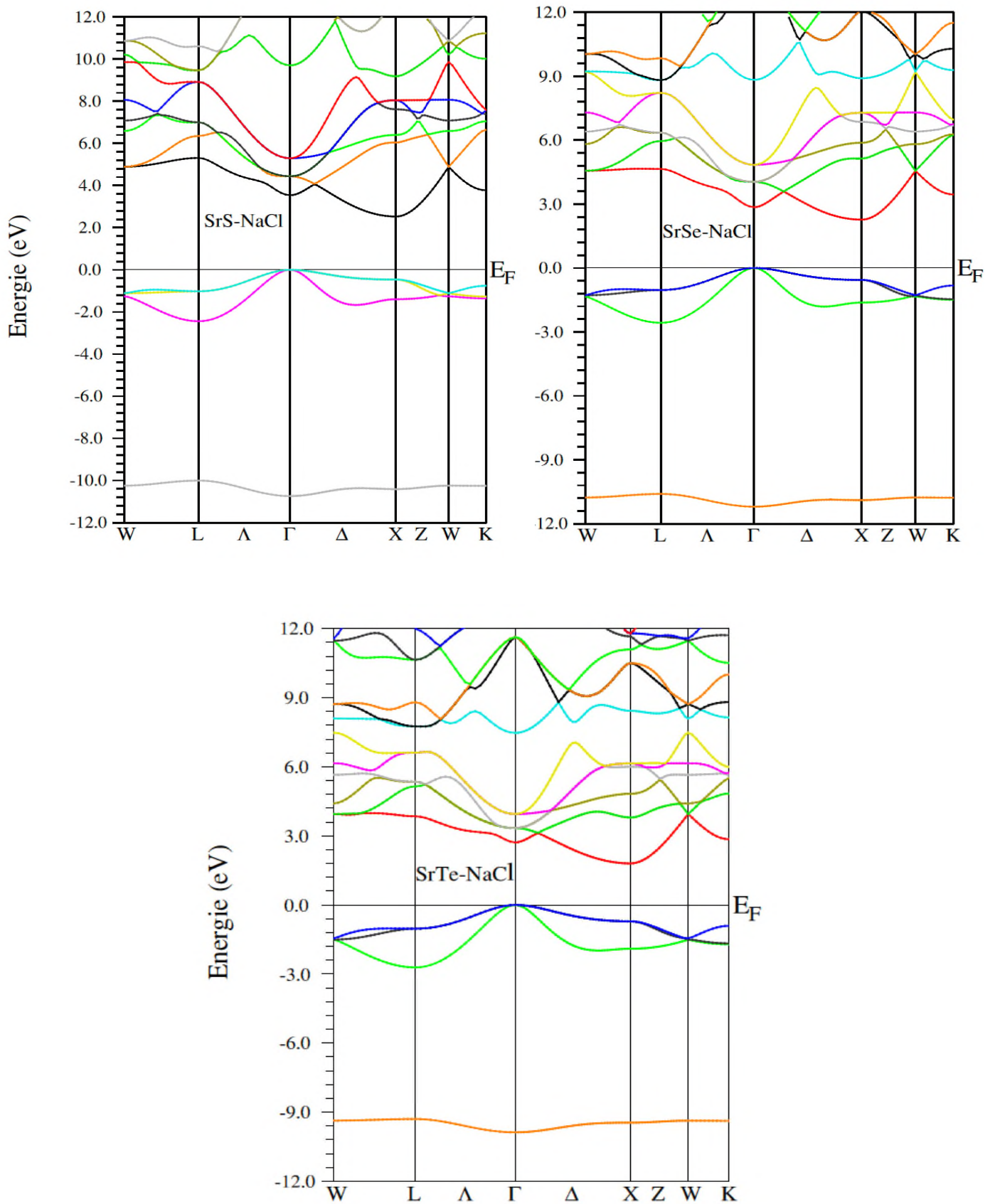
**Figure II 6 :** Dispersion des phonons calculée pour la phase NaCl et CsCl du composé SrTe à des pressions nulles

### III. Propriétés électroniques

#### III.1. Structures de bandes

La recherche de semi-conducteurs appropriés en termes de structure de bandes électroniques ainsi que les gaps énergétiques est très importante pour la fabrication des dispositifs électroniques. La structure de bande décrit la relation reliant l'énergie d'un électron à son vecteur d'onde  $k$  (l'équation de dispersion  $E(k)$ ) et le gap énergétique est connu pour être l'un des paramètres les plus importants dans les dispositifs parce qu'il est fortement lié à la longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques.

Dans cette partie, nous avons effectué le calcul des structures de bandes électroniques des composés  $SrX$  ( $X=S, Se$  et  $Te$ ) dans leur phase NaCl en utilisant les paramètres du réseau optimisés précédemment. La figure II.7 représente les structures de bandes des composés étudiés tracées le long des points de haute symétrie  $W-L-\Gamma-X-W-K$  de la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Comme pour le cas de tous les semi-conducteurs, les matériaux étudiés se caractérisent par leur bande interdite (gap) qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états vides de la bande de conduction. Ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect puisque l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et l'énergie minimale de la bande de conduction au point  $X$ . De plus le niveau de Fermi est proche de la bande de valence, ce qui permet de classer ces matériaux comme des semi-conducteurs de type p.



**Figure II.7 :** Structures de bandes des composés SrS SrSe et SrTe dans la phase NaCl.

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues comparées aux valeurs expérimentales et théoriques sont regroupées dans le tableau II.4. L'approximation PBE-GGA utilisée est bien connue pour fournir de bonnes valeurs pour les structures à l'état fondamental, mais elle sous-estime les valeurs des bandes interdites pour les semi-conducteurs et les isolants par rapport aux valeurs expérimentales.

Composé	direction	gaps énergétiques (eV)	
SrS	$\Gamma \rightarrow X$	Présent calcul	2.52
		Exp.	4.32 <sup>a</sup>
		Autres calculs	2.15 <sup>b</sup> , 2.29 <sup>c</sup> , 2.30 <sup>d</sup> , 2.45 <sup>e</sup>
SrSe	$\Gamma \rightarrow X$	Présent calcul	2.26
SrTe	$\Gamma \rightarrow X$	Présent calcul	1.80

<sup>a</sup>[15], <sup>b</sup>[16], <sup>c</sup>[17], <sup>d</sup>[18], <sup>e</sup>[19]

**Tableau II.4.** Valeurs des gaps d'énergies indirects des composés SrS SrSe et SrTe

### III.2. Densité d'états (DOS)

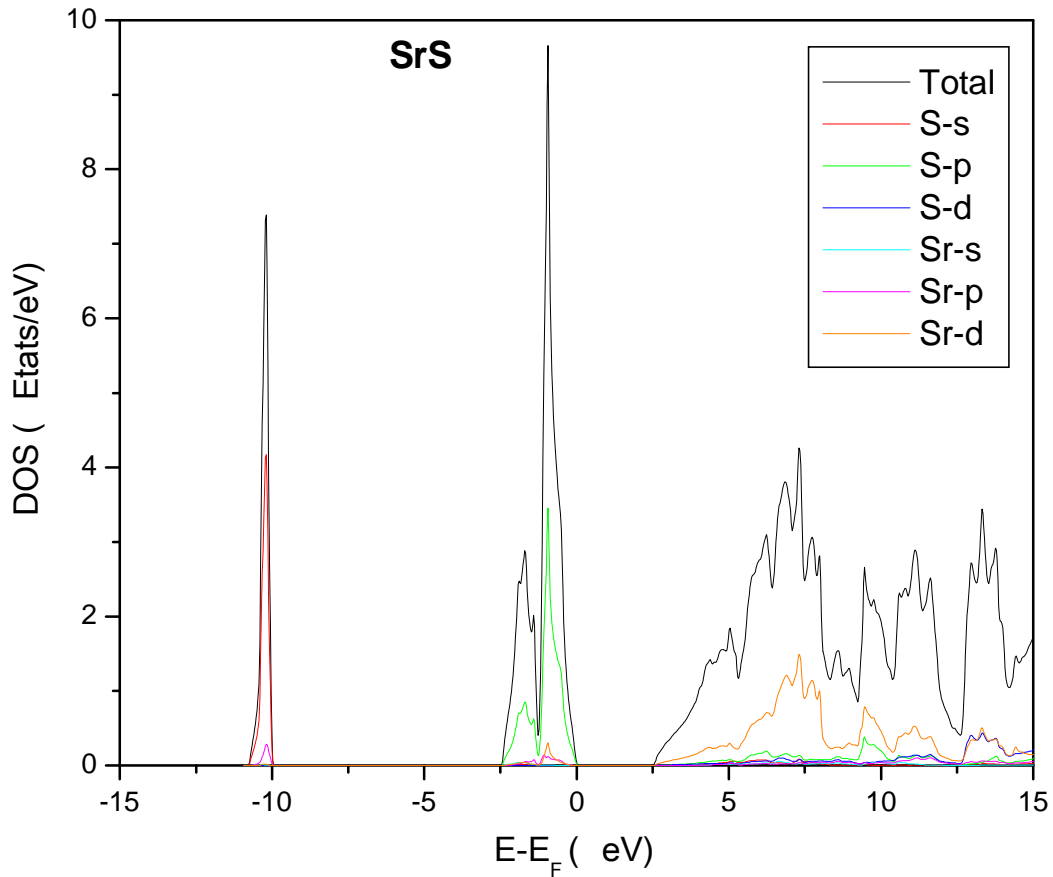
La densité d'états (DOS) d'un solide fournit des informations sur les origines atomiques et orbitales des différents états électroniques dans la structure de bandes.

Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles des composés SrX dans la phase NaCl.

Les figures II.8-10 illustrent les densités d'états (DOS) totales et partielles obtenues pour les trois composés. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p et d). Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

Comme le montrent les spectres DOS de ces composés, le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont dominés par la contribution des atomes X (S, Se ou Te) et Sr respectivement.

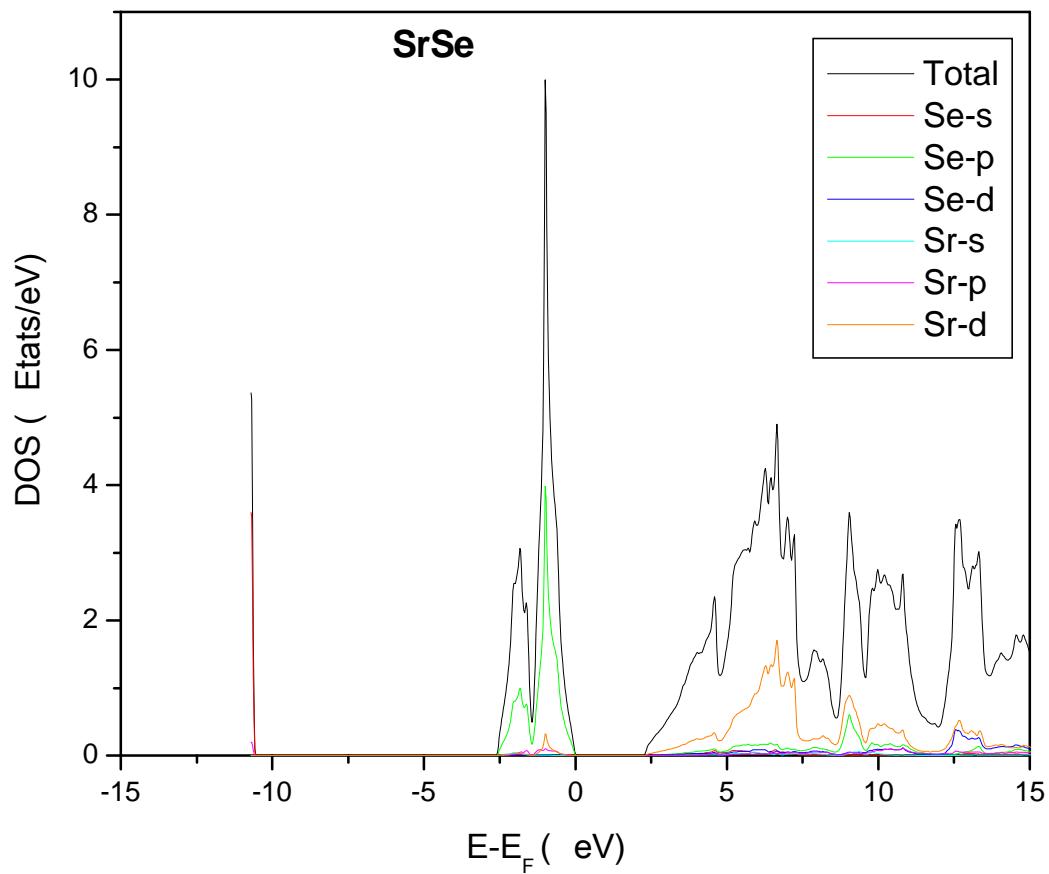
Les DOS des trois composés sont divisés en trois régions, BV1 située en bas de la BV, BV2 située dans la région haute de BV et BC1 située en bas de la BC.



**Figure II.8:** Densité d'états totales et partielles du composé SrS dans la phase NaCl

- BV1 située à -10 eV est dominée par les états s de l'atome S
- BV2 (le haut de BV) située à -2.5 eV est dominée par les états p de l'atome S
- BC1 (le bas de BC) située à 6 eV est dominée par les états d de l'atome Sr

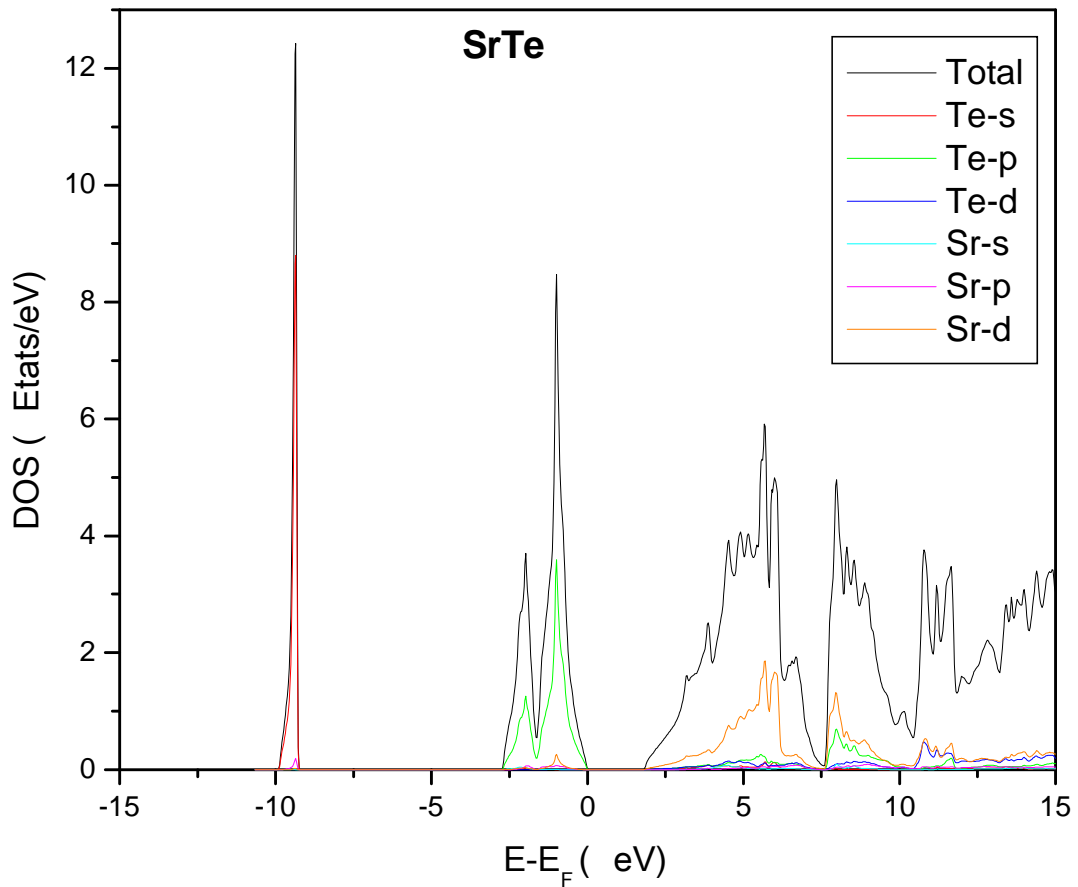
Le pic des états de BV2 est plus prononcé que celui de BC1 dans le cas de SrS



**Figure II.9 :** Densité partielle d'états de SrSe pour la phase NaCl

- BV1 située à -10 eV est dominée par les états S de l'atome Se
- BV2 (le haut de BV) située à -2.5 eV est des états p de l'atome Se
- BC1 (le bas de BC) située à 6 eV états de d de l'atome Sr

Toujours, le pic des états de BV1 est le plus prononcé



**Figure II.10** : Densité partielle d'états de SrTe pour la phase Nacl

- BV1 située à -10 eV est dominée par les états s de l'atome Te
- BV2 (le haut de BV) située à -2.5 eV est dominée par les états p de l'atome Te
- BC1 (le bas de la BC) située à 5 eV est dominée par les états d de l'atome Sr

Le pic des états de BV2 reste plus prononcé que celui de BC1.



***Partie B***  
***Etude à haute pression***

1. Transitions de phases
2. Calcul de la pression de transition
3. Stabilité des phases à haute pression
3. Propriétés électroniques à haute pression
- 3.1. Structures de bandes

## I. Transition de phase

Les changements de phases ou changements d'état, ont attirés l'attention des physiciens dès le début du développement de la thermodynamique. A l'état solide, beaucoup de matériaux subissent une transition de phase associée à un changement de structure ou une rupture de symétrie se caractérisant par le passage d'une phase à haute symétrie vers une autre à plus basse symétrie. Ces transitions sont des transitions de phase structurales. Si les paramètres physiques extérieurs tels que la pression ou la température, varient d'une façon abrupte on assiste à une transition de phase structurale métastable. Cette phase, n'est qu'une étape intermédiaire entre deux phases, l'une stable et l'autre instable. Les transitions de phases structurales sont souvent accompagnées par la modification des grandeurs physiques (densité, constantes élastiques, conductivité thermique, etc.) et parfois l'apparition des nouvelles propriétés physiques.

P. Ehrenfest proposa en 1933 une classification des transitions de phase [20]. On peut citer deux types de transitions, transition de premier et second ordre. La transition de premier ordre se caractérisent par une enthalpie de transition de phase (ou enthalpie de changement d'état, appelée parfois chaleur latente), au cours de cette transition, le système absorbe ou émet une quantité d'énergie fixe. Alors que la transition du 2<sup>ème</sup> ordre est accompagnée par un faible changement d'énergie ou de volume, il est dû à la rupture des liaisons chimiques entre les seconds plus proches voisines.

### I.1. Calcul de la pression de transition

Les composés étudiés apparaissent sous différentes formes à hautes pressions de transitions. Sous une pression appliquée, les composés SrS SrSe et SrTe passe de la phase NaCl (rocksalt) à une phase cubique (CsCl). La phase thermodynamique stable à une pression et à une température données est celle de la plus basse enthalpie :  $H=E+PV$

Où E, P, et V sont respectivement l'énergie interne, la pression et le volume.

L'enthalpie en fonction de la pression  $H(P)$  calculée pour les structures zinc blende, NaCl, et CsCl pour les composées SrS SrSe et SrTe est représentée par les figures II.11-13 où la structure NaCl est prise comme référence. La pression de transition de la phase NaCl à la phase CsCl a été trouvée, pour les composées SrS SrSe et SrTe, égale respectivement à 18.16, 16.25 et 12.42 GPa. On remarque qu'au-delà de cette valeur, le système est plus stable en adoptant la phase CsCl. Les valeurs calculées sont en bon accord avec celles trouvées expérimentalement et qui sont égales respectivement à 18, 14 et 12 GPa [ 8, 9, 12 ] pour SrS SrSe et SrTe.

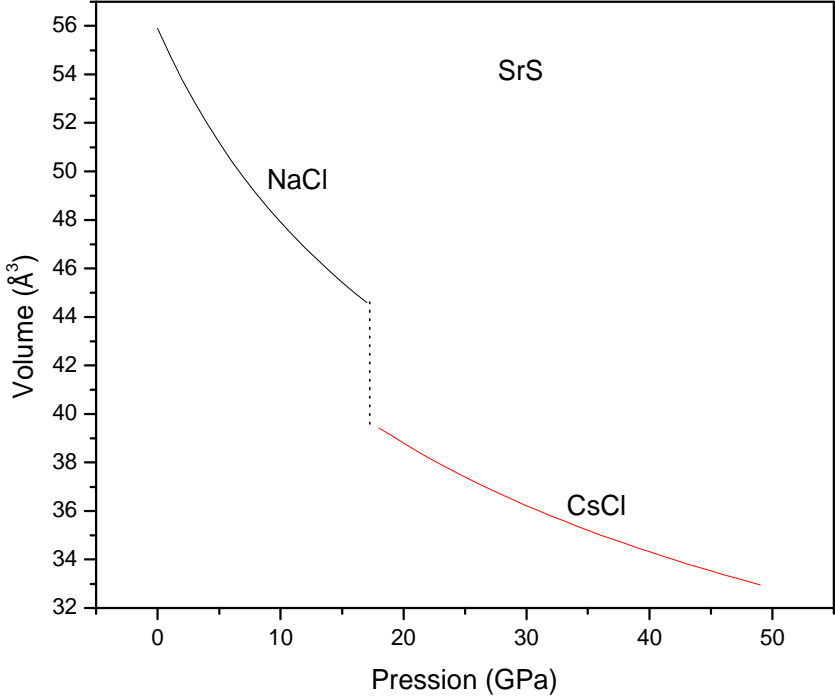
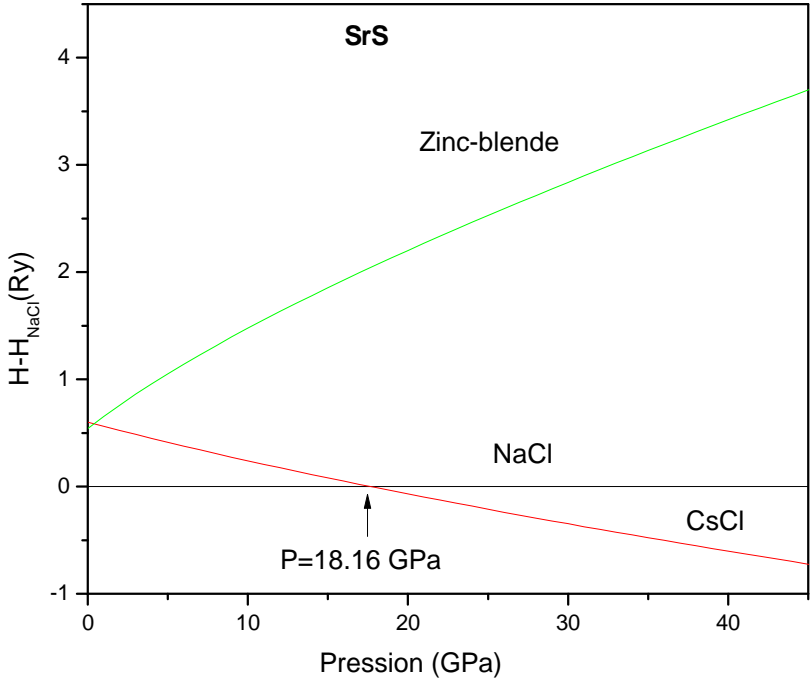
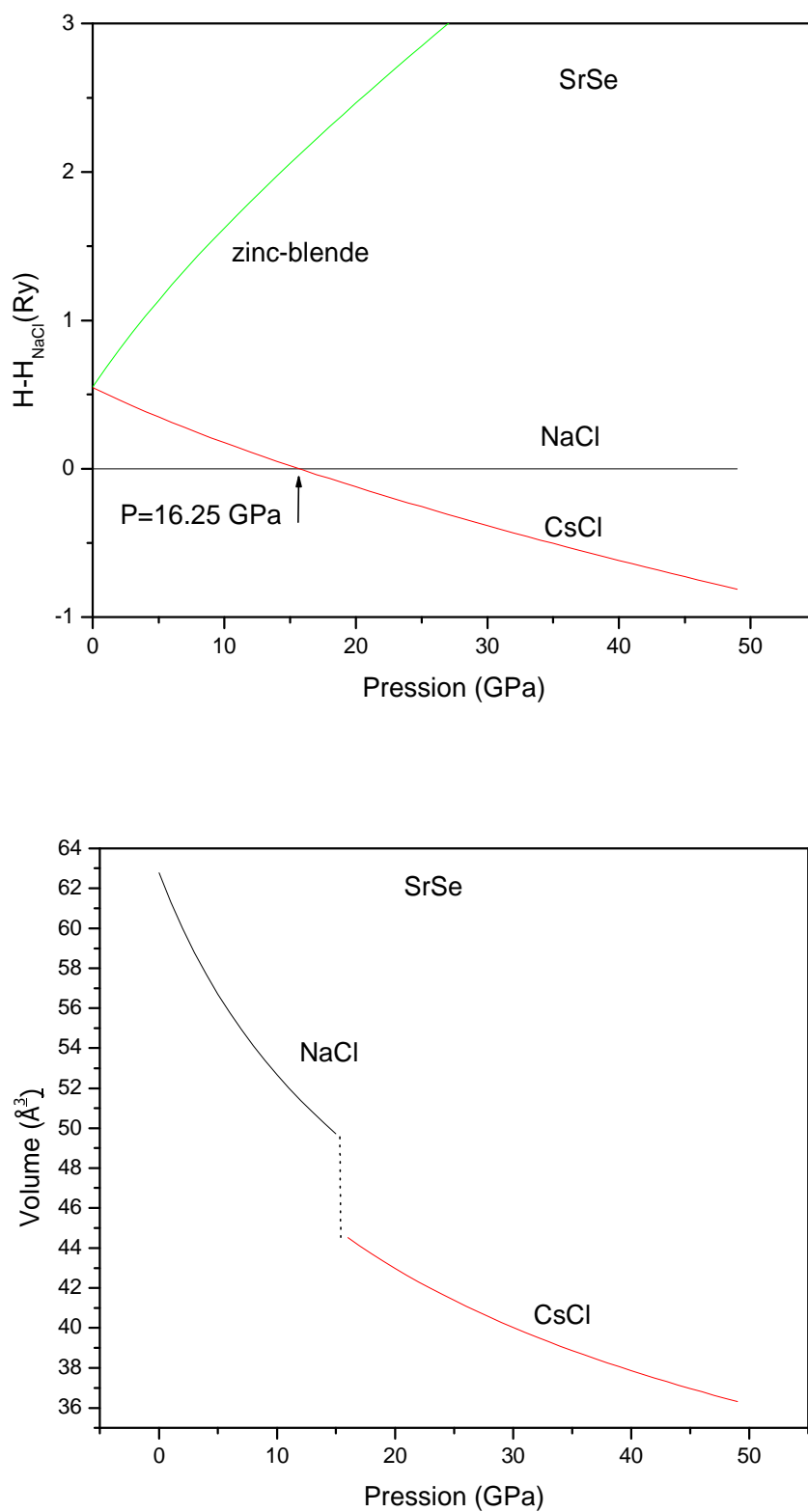
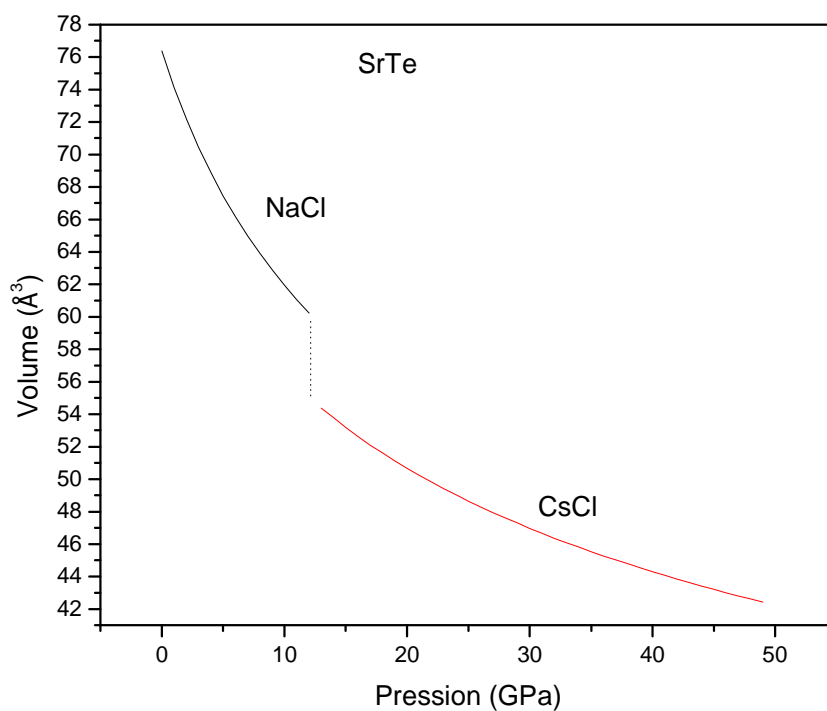
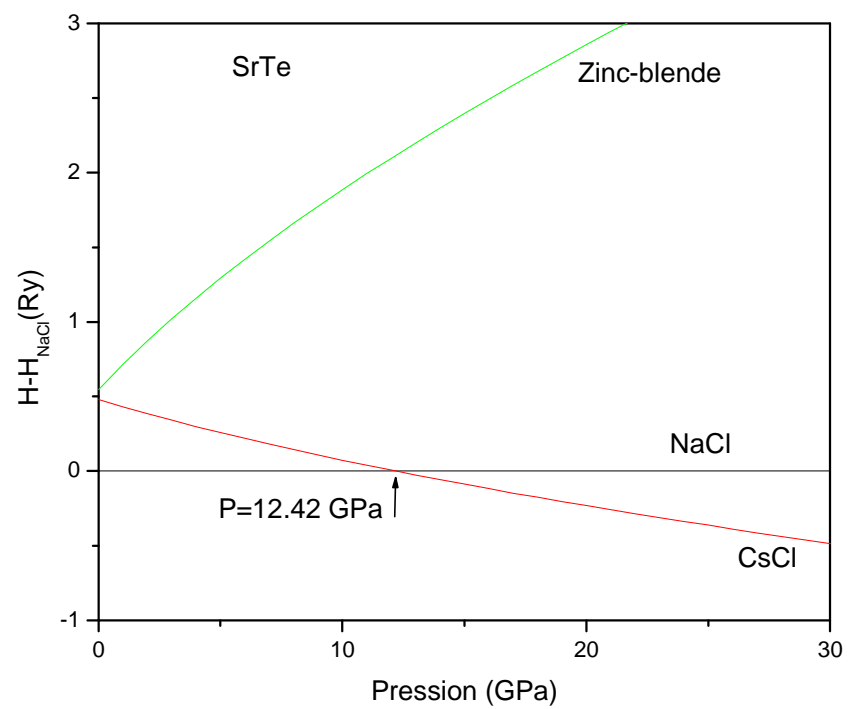


Figure II.11 : Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrS en fonction de la pression.



**Figure II.12** : Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrSe en fonction de la pression.



**Figure II.13** : Variation de l'enthalpie et du volume du composé SrTe en fonction de la pression.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau II.5, les valeurs calculées sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. On remarque que la pression de transition diminue avec l'augmentation du numéro atomique (Z) de l'anion (S, Se ou Te)

Matériau	SrS			SrSe			SrTe		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$P_t$ (GPa)	18.16	18 <sup>a</sup>	17.1 <sup>d</sup> 18 <sup>e</sup>	16.25	14.2 <sup>b</sup>	13.5 <sup>d</sup> 14.5 <sup>e</sup>	12.42	12 <sup>c</sup>	11.2 <sup>d</sup> 10.3 <sup>e</sup>
$V_I$ (Å <sup>3</sup> )	44.59	44.57 <sup>a</sup>	40.03 <sup>d</sup> 44.56 <sup>e</sup>	49.714	49.29 <sup>b</sup>	45.85 <sup>d</sup> 50.33 <sup>e</sup>	60.23	60.62 <sup>b</sup>	56.78 <sup>d</sup> 62.83 <sup>e</sup>
$V_{II}$ (Å <sup>3</sup> )	39.43	39.64 <sup>a</sup>	35.51 <sup>d</sup> 39.64 <sup>e</sup>	44.521	43.96 <sup>b</sup>	40.89 <sup>d</sup> 45.97 <sup>e</sup>	54.38	53.89 <sup>b</sup>	52.23 <sup>d</sup> 58.24 <sup>e</sup>
$\Delta V$	11.5	11.4 <sup>a</sup>	11.28 <sup>d</sup> 11.04 <sup>e</sup>	10.4	10.7 <sup>b</sup>	10.8 <sup>d</sup> 8.66 <sup>e</sup>	9.7	8.0 <sup>b</sup>	11.1 <sup>d</sup> 7.30 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>[8], <sup>b</sup>[9], <sup>c</sup>[12], <sup>d</sup>[11], <sup>e</sup>[10]

**Tableau II.5** : Pression et volume de transition des composés SrS, SrSe et SrTe.

## II. Stabilité dynamique des phases à haute pression

La stabilité dynamique est évaluée à partir du calcul de la dispersion des phonons le long des lignes de haute symétrie représentés sur les figures II.14.-16.

On voit clairement des figures de dispersion des phonons qu'à haute pression les trois composés SrS, SrSe et SrTe deviennent dynamiquement stables dans la phase CsCl (toutes les fréquences sont positives). Par contre, pour les phases NaCl on remarque l'existence de fréquences négatives (des modes de phonons avec des fréquences imaginaires au tour du point X) confirmant l'instabilité de ces matériaux dans la phase NaCl à haute pression

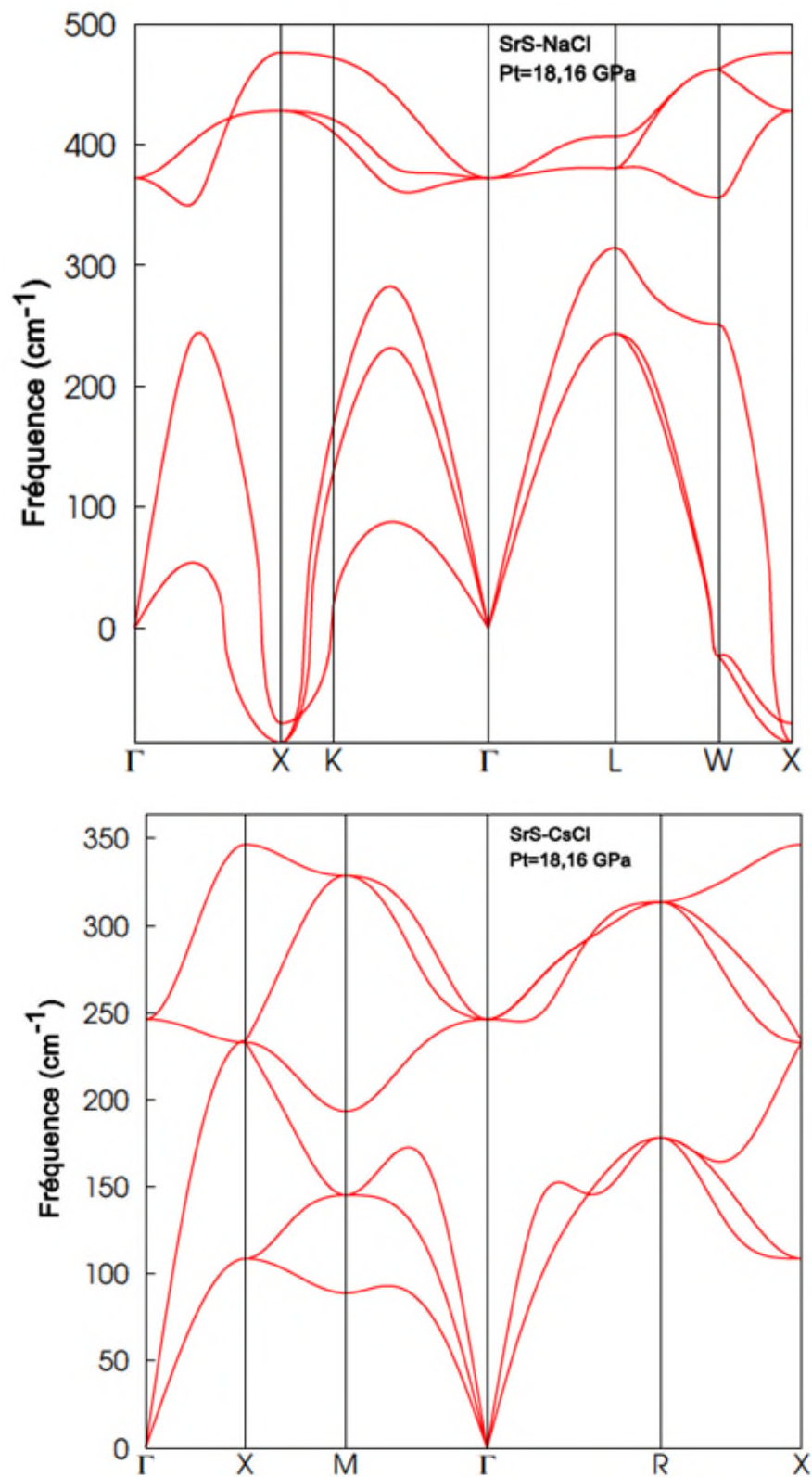


Figure II.14: Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du composé SrS.

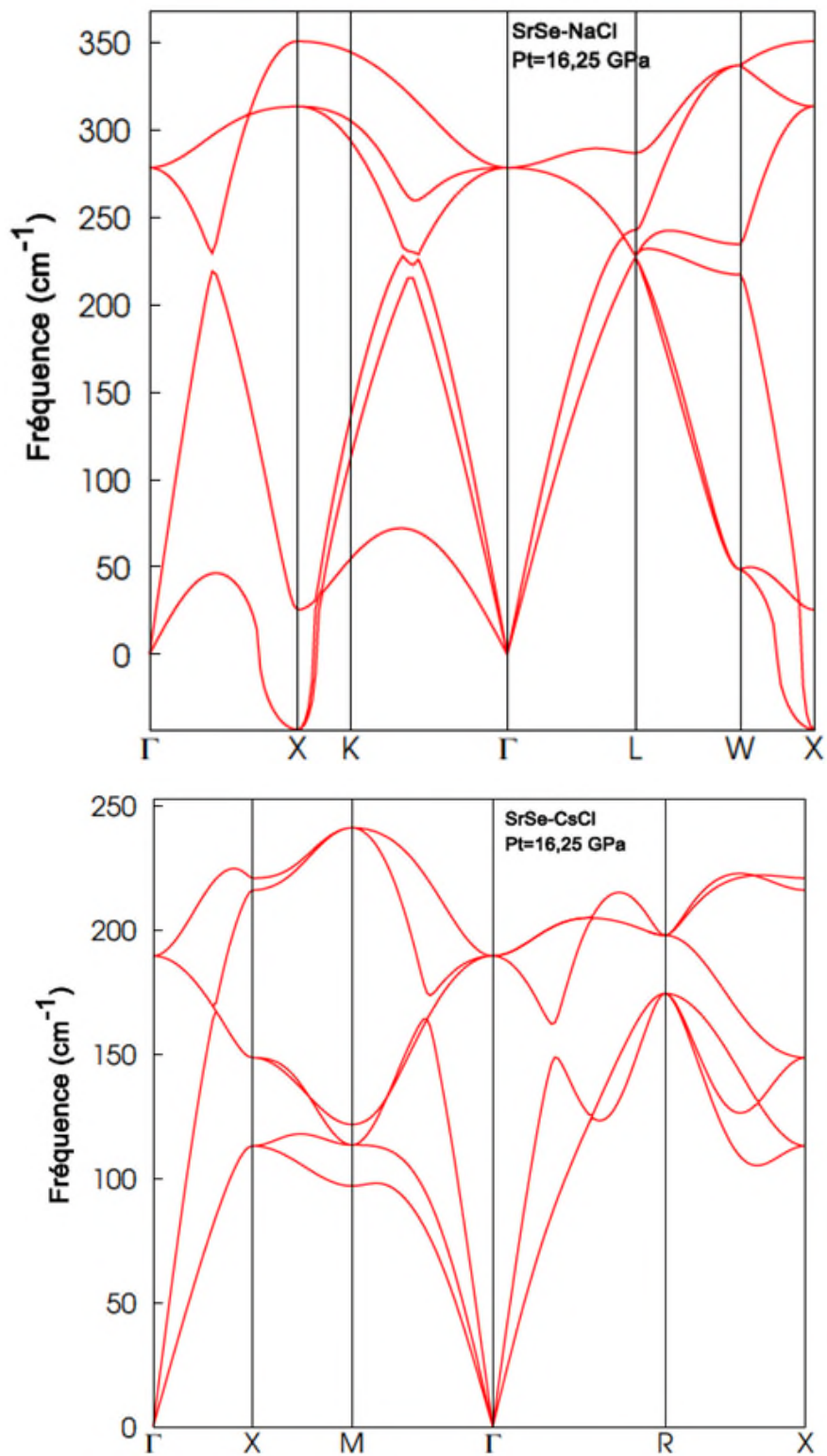


Figure II.15: Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du composé SrSe.



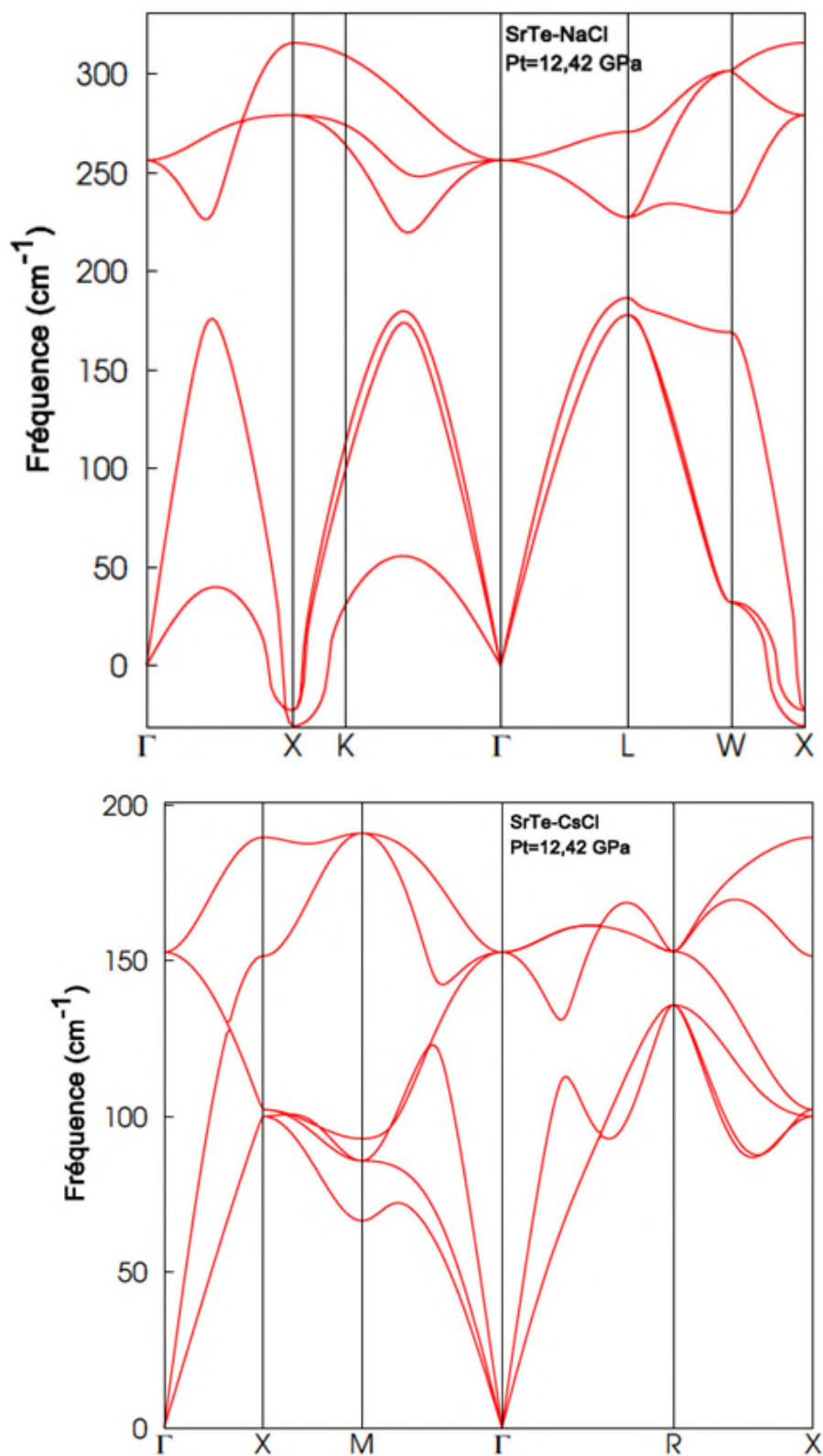


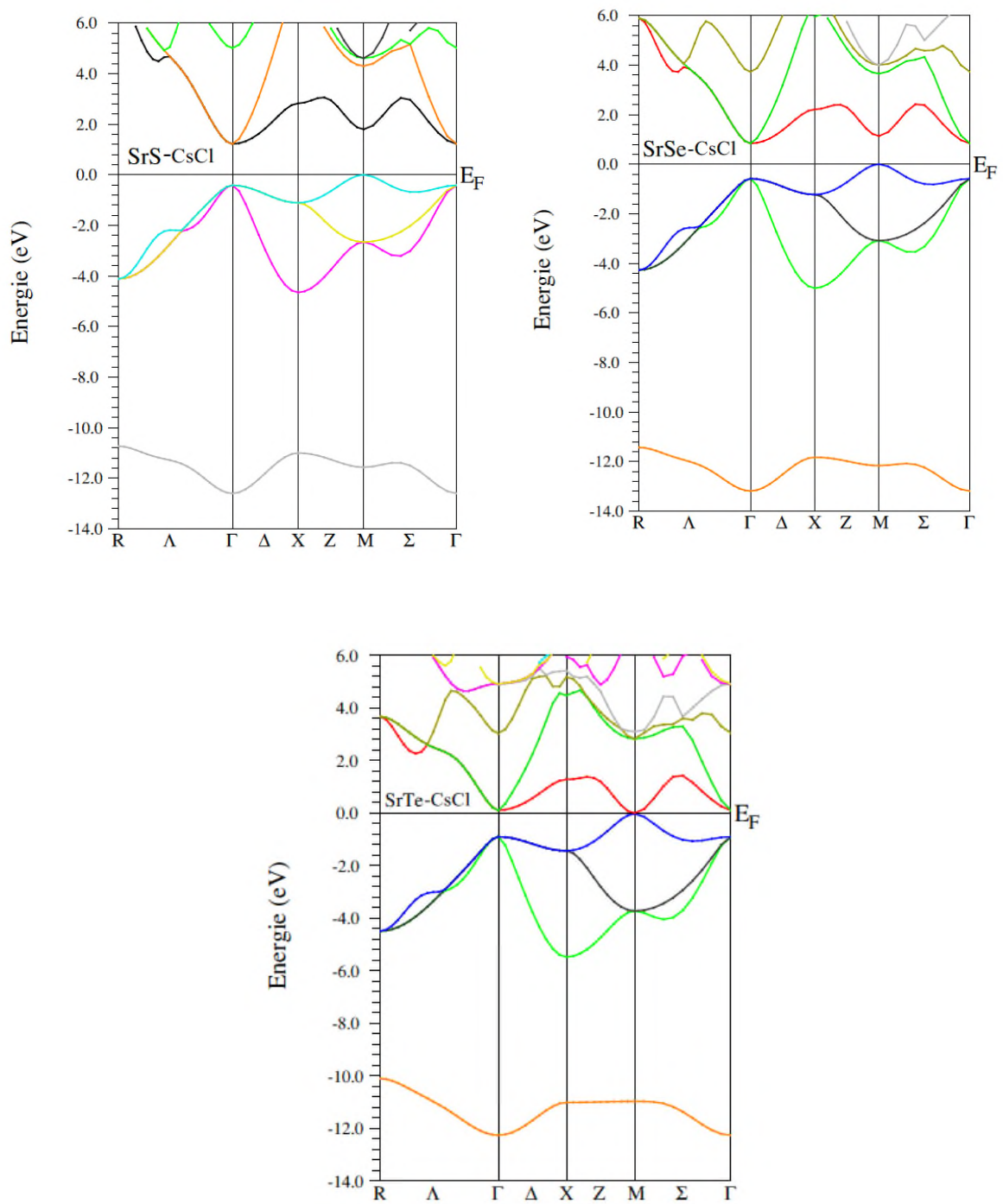
Figure II.16: Courbe dispersion des phonons des phases CsCl et NaCl du composé SrTe.

### **III. Propriétés électroniques des phases à haute pression**

#### **III.1. Structures de bandes**

D'après la figure II.17, les composés SrS et SrSe présentent une énergie maximale de la bande de valence au point  $\Gamma$  et une énergie minimale de la bande de conduction au point M, donnant naissance à un gap indirect suivant la direction  $M \rightarrow \Gamma$  de valeurs respectives 1.22 et 0.84 eV.

Par contre, pour le composé SrTe l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se rencontrent au point M, donnant naissance à un composé sans gap (gapless). On remarque aussi que la valeur du gap de ces composés diminue en transitant de la phase NaCl à la phase CsCl.



**Figure II.17:** Structure de bande des composés SrS SrSe et SrTe dans la phase CsCl

**Références**

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, 7<sup>ème</sup> ed., Paris (1998).
- [2] site < <https://studylibfr.com/doc/1101512/chapitre-ii> >, consulté le 14/06/2021.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun 59.(1990).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) .
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996).
- [6] P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009).
- [7] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30 (1944).
- [8] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. A 91 (1985).
- [9] I. B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. Low Temp. Phys. 112 (1998).
- [10] R. Khenataa, H. Baltache, M. Rlerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafis, B. Abbar, First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure, (2003) .
- [11] H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 49 (1994).
- [12] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (1985).
- [13] M. Born, K. Huang, dynamical theory of crystal lattices, Oxford University Press (1954).
- [14]. F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) .
- [15] Y. Kaneko, T. Koda, New developments in IIA–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors, J. Cryst. Growth, 86, 72, (1988).
- [16] A. Shaukat, Y. Saeed, S. Nazir, N. Ikram, M. Tan-Veen, M., Ab initio study of structural, electronic and optical properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  compounds, Physica B, 404 (2009).
- [17] Ameri, M., Boudia, K., Rabhi A., Benaissa, S., Al-Douri, Y., and Rais, A., Hachemane D., FP-LMTO Calculations of Structural and Electronic Properties of Alkaline-Earth Chalcogenides Alloys AY: A = Ca, Sr, Ba; Y = S, Mater. Sci. Appl. 3 (2012).
- [18] Charifi, Z., Baaziz, H., El Haj Hassan, F., and Bouarissa, N., High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides, J. Phys. Condens. Mat., 17 (2005).
- [19] Bachelet, G.B., and Christensen, N.E., Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium, Phys. Rev. B, 31, 879, (1985).
- [20] P. Papon, J. Leblond et P.H.E. Meijer « Physique des transitions de phases » édition Dunod (1999).

**CONCLUSION GENERALE**

Une étude théorique des propriétés structurales, élastiques et électroniques des chalcogénures de Strontium, SrS, SrSe et SrTe a été entamée en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

La phase la plus favorable pour les trois composés est la phase NaCl. Les propriétés structurales calculées (le paramètre d'équilibre le module de compressibilité et sa dérivée dans la phase NaCl sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. Les propriétés électroniques révèlent que les composés SrS, SrSe et SrTe sont des semi-conducteurs à gaps indirects de valeurs égales à 2.52, 2.26 et 1.804 eV, respectivement.

Les calculs de l'énergie totale en fonction du volume suggèrent que tous les composés étudiés se transforment sous l'effet de la pression de la phase stable NaCl à la phase CsCl. Le calcul des enthalpies des phases à pression nulle et à haute pression nous a permis de déduire les pressions de transition de ces composés. Les valeurs trouvées sont égales à 18.16, 16.25 et 12.42 GPa, pour SrS, SrSe et SrTe respectivement. Ces valeurs coïncident bien avec les résultats expérimentaux et théoriques. La stabilité de la phase CsCl prédite à haute pression a été confirmée par le calcul des spectres de dispersion des phonons.

Les composés SrS, SeSe et SrTe, dans la phase CsCl stable à haute pression, présentent des gaps d'énergie plus faibles que ceux trouvés dans la phase NaCl, de valeurs égales à 1.22, 0.84 et 0.0 eV, respectivement.