

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de 08 Mai 1945-Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Gheribi Leyla

**Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales,
électroniques et élastiques du sulfure de strontium.**

Sous la Direction de :

Dr. Ellagoune Bariza

Juillet 2019

Remerciement

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

*Je tiens en premier lieu à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur Pr : **Ellagoune Bariza** 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 mêmes expressions de reconnaissance vont également au président jury et aux membres 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 donné tout au long de notre carrière universitaire et pour ses grands efforts afin d'instaurer un climat d'étude dynamique, sympathique et chaleureux.

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

Je remercie mes collègues et mes amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

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

Dédicace

Je dédie ce mémoire qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie aussi ce travail à...

Mes sœurs : Ibtissem, Safa.

Mes chers amis : Marwa, Souad, Wahiba, Sihem.

Tous mes amies et collègues.

Toute ma famille.

Tous ceux que j'aime.



Abstract

The structural, electronic and elastic properties of binary compounds SrS, BaS and their ternary alloys $Ba_xSr_{1-x}S$ have been studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). In this approach, the approximation of the generalized gradient Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) was used for the term of the exchange and correlation potential. The composition dependence of the structural and electronic properties which are: the lattice constant, the bulk modulus and the energy gap have been analyzed. Deviation of the lattice constant and the bulk modulus from Vegard's law were observed. The microscopic origins of the energy gap have been explained using Zunger's approach. The new approximation mBJ, which successfully corrects the band gap problem, was also used for band structure calculations. The results obtained for band structure using mBJ show a significant improvement compared to those obtained using the PBE-GGA approximation, as well as other theoretical work and are closer to the experimental data.

The elastic properties were investigated using the method developed recently by Thomas Charpin and integrated in the WIEN2k package. The elastic constants were calculated and we concluded that our compounds were mechanically stable.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés binaires SrS, BaS et leurs alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$ ont été étudiées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a été utilisé pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. La dépendance en composition des propriétés structurales et électroniques à savoir, le paramètre de maille, le module de compressibilité et le gap d'énergie ont été analysés. La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de Vegard a été observée. Les origines microscopiques du gap d'énergie ont été expliquées à l'aide de l'approche de Zunger. La nouvelle approximation mBJ, qui corrige avec succès le problème de la bande interdite, a également été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant mBJ

montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant l'approximation PBE-GGA, ainsi que d'autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

Les propriétés élastiques ont été investiguées en utilisant la méthode développée récemment par Thomas Charpin et intégré dans le package de WIEN2k. Les constantes élastiques ont été calculées et nous avons conclu que nos composés étaient mécaniquement stables.

ملخص

تمت دراسة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية و المرنة للمركبات الثنائية SrS و BaS و سبائكها الثلاثية $Ba_xSr_{1-x}S$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية والخطية (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية DFT. عن طريق هذه النظرية، قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم PBE-GGA لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط. تم تحليل الخصائص الهيكلية و الإلكترونية، المتمثلة في: معلمة الشبكة ، معامل الانضغاط ، وفجوة الطاقة. لوحظ انحراف معلمات الشبكة ومعامل الانضغاط بدلالة التركيز مقارنة بقانون فيجار د Vegard. و قد تم شرح الأصل المجهرى لفجوة الطاقة بالاستعانة بنظرية زينفار Zunger. تم استخدام تقريب mBJ الجديد، الذي يصحح بنجاح مشكلة فجوة العصابة، أيضا في حسابات هيكل عصابة الطاقة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام mBJ تحسناً كبيراً مقارنة بالنتائج التي تم العثور عليها باستخدام تقريب PBE-GGA، بالإضافة إلى الأعمال النظرية الأخرى وهي أقرب إلى البيانات التجريبية.

تم فحص الخواص المرنة باستخدام الطريقة التي طورها مؤخرًا توماس شاربان Thomas Charpin ودمجها في الحزمة WIEN2k. و قد تم حساب الثوابت المرنة و من خلالها استنتجنا أن مركباتنا مستقرة ميكانيكيا.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références de l'introduction.....	4
Chapitre I : Rappel sur les propriétés des matériaux de l'étude et théorie des alliages	
I.1. Introduction.....	7
I.2. Caractéristiques des composés BaS et SrS.....	7
I.3. La structure cristallographique rocksalt : Chlorure de sodium (NaCl).....	8
I.3.1. Première zone de Brillouin dans la maille CFC.....	9
I.4. Travaux antérieurs sur les composés de l'étude.....	11
Références de chapitre I	13
Chapitre II : Notions théoriques et méthodes de calcul	
II.1 Introduction.....	16
II.2 Équation de Schrödinger d'un solide.....	17
II.3 Les approximations de simplifications pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	18
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II.3.2 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	18
II.3.2.1 Approximation de Hartree.....	18
II.3.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	19
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
II.4.1.1 Premier théorème.....	20
II.4.1.2 Deuxième théorème.....	21
II.4.2 Approche de Kohn-Sham.....	21
II.4.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	23
II.4.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	23
II.4.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	23
II.4.3.2.1 Approximation GGA-PBE.....	24
II.4.3.3 Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	24
II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	25
II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW).....	27

II.5.3 Méthode (APW + l_0)	28
II.5.4 Principe de la méthode FP-LAPW.....	28
II.6 Code de calcul.....	29
Références de chapitre II.....	31
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III.1 Introduction	34
III.2 Théorie des alliages.....	34
III.2.1 Définition d'un alliage.....	34
III.2.2 Les alliages semi-conducteurs	34
III.2.3 Classification des alliages.....	35
III.2.3.1 Alliage binaire.....	35
III.2.3.2 Alliage ternaire	35
III.2.4 Expressions des propriétés physiques des alliages de types $A_xB_{1-x}C$ Cet leur dépendance en composition x.....	35
III.3 Détails de calcul.....	36
III.3.1 Conception de cellules unitaires	37
III.4 Résultats et discussions.....	37
III.4.1 composés binaires	37
III.4.1.1 Propriétés structurales	37
III.4.1.2 Propriétés électroniques.....	40
III.4.1.2.1 Structures des bandes	40
III.4.1.3.2 Densité d'états	42
III.4.2 Alliages ternaires.....	46
III.4.2.1 Propriétés structurales	46
III.4.2.2 Propriétés électroniques.....	51
III.4.2.2.1 Structures de bandes.....	51
III.4.2.3.2 Densité d'états	54
III.4.2.3.3 Le gap énergétique.....	60
III.4.2.3.3.1 Les gaps directs et indirects de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ pour différentes concentrations x.....	60
III.4.2.3.3.2 Effet des concentrations x sur les gaps énergétiques directs et indirects.....	61

III.4.3 Propriétés élastiques.....	65
Références de chapitre III.....	69
Conclusion générale.....	73

Listes des figures

Figure I.1. Structure cristalline du chlorure de sodium.	8
Figure I.2. La structure cristalline des composés dans la phase rocksalt (NaCl) : (a) SrS, (b) BaS.	9
Figure I.3. Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.	10
Figure II.1. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	22
Figure II.2. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon R_{mt} (I) et en une région interstitielle (II).	26
Figure II.3. Organigramme des programmes du code Wien2k.	30
Figure III.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximations PBE-GGA dans la phase rocksalt pour les composés binaires : (a) SrS et (b) BaS.	38
Figure III.2. La structure de bande des composés SrS et BaS dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	41
Figure III.3. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	43
Figure III.4. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	43
Figure III.5. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	44
Figure III.6. La densité d'état totale du BaS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	44
Figure III.7. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	45
Figure III.8. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « S » en	45

utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	
Figure III.9. La variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par l'approximations PBE-GGA de l'alliage: (a) $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$, (b) $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ et (c) $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$.	47
Figure III.10. La variation du paramètre de maille en fonction de la concentration x de l' alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ par l'approximation PBE-GGA .	50
Figure III.11. La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ par l'approximation PBE-GGA.	51
Figure III.12. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	52
Figure III.13. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	53
Figure III.14. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	53
Figure III.15. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	54
Figure III.16. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	55
Figure III.17. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	55
Figure III.18. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	56
Figure III.19. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	56
Figure III.20. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	57
Figure III.21. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt,	57

l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	
Figure III.22. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	58
Figure III.23. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	58
Figure III.24. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	59
Figure III.25. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	59
Figure III.26. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ	60
Figure III.27. La variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$, par l'approximation : (a) PBE-GGA et (b) mBJ.	62

Liste des tableaux

Tableau I-1. Extrait du tableau périodique des éléments chimiques : En gras les éléments II et VI étudiés.	7
Tableau I.2. Paramètres cristallins dans la structure NaCl des composés étudiés.	9
Tableau III.1. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires SrS ,BaS par les approximations PBE-GGA dans la phase rocksalt.	39
Tableau III.2. Valeurs des gaps d'énergies indirects des composés SrS et BaS par les deux approximations PBE-GGA et mBJ dans la phase rocksalt.	42
Tableau III.3. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour l'alliage ternaire $Ba_xSr_{1-x}S$ par les approximations PBE-GGA dans la phase rocksalt.	48
Tableau III.4. Les gaps directs et indirects de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ pour différentes concentrations x par les deux approximations PBE-GGA et mBJ.	61
Tableau III.5. Paramètre de désordre b de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ calculé par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.	64
Tableau III.6. Constantes élastiques, module de compressibilité B, module de cisaillement G et le facteur d'anisotropie A de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ dans la phase rocksalt.	67

INTRODUCTION GENERALE

La physique du solide est l'étude des propriétés fondamentales des matériaux solides, cristallins ou amorphes en partant autant que possible des propriétés à l'échelle atomique pour remonter aux propriétés à l'échelle macroscopique. En fait elle constitue une base théorique dans les sciences des matériaux et elle joue un rôle important dans le développement industriel et technologique [1].

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques constitue un défi majeur dans les industries et les technologies actuelles ainsi que leurs divers domaines d'application [2].

Dans la physique des solides et la science des matériaux, la formation d'alliages en combinant deux ou plusieurs composés différents ayant des propriétés physiques identiques ou différentes est l'une des procédures les plus efficaces et les plus simples pour la fabrication de nouveaux matériaux qui peuvent avoir des propriétés intermédiaires ou complètement différentes [3]. On obtient alors, des alliages binaires, ternaires qui peuvent être anioniques de type AB_xC_{1-x} ou cationiques de type $A_xB_{1-x}C$ caractérisés par le coefficient stœchiométrique x , ou des alliages quaternaires..., etc.

Avant l'utilisation d'un matériau dans l'industrie, il est nécessaire de s'assurer de la qualité de ses propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques, mécaniques..., etc. Ces propriétés sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent où ils sont étudiés en suivant des procédures expérimentales ou théoriques. Ces dernières sont incorporées dans des calculs de modélisation et de simulation basées sur le développement des théories et des méthodes de calculs [4].

Les méthodes Ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie et la plupart de ces méthodes de calcul sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où les expériences sont très coûteuses ou même irréalisables. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées de potentiel total (*FP-LAPW*) est l'une des méthodes ab-initio les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [2].

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunications..., etc. [5].

Les semi-conducteurs du groupe II-V, appelés chalcogénures alcalino-terreux, occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux [6]. Récemment ils ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs en raison de leurs applications potentielles dans les domaines des diodes électroluminescentes (LEDs) et des diodes laser (LDs) [7]. Ils sont caractérisés par une large bande interdite, la plupart d'entr'eux cristallisent dans la phase rocksalt dans les conditions normales [8].

En fait ces semi-conducteurs et leurs hétéro-structures sont bien connus pour former des alliages ternaires avec une bande interdite fondamentale directe sur la majeure partie de la gamme de composition de l'alliage avec des coefficients d'absorption élevés [9].

Parmi ces composés binaires, le sulfure de barium (BaS) et le sulfure de strontium (SrS) ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales [10-11] et théoriques [12-15] au cours de ces dernières années. Ils sont choisis comme des matériaux techniquement très importants grâce à leurs applications en microélectroniques et optoélectroniques [16-18]. L'alliage de ces deux composés peut aboutir à des propriétés physiques intéressantes, il peut présenter une approche efficace pour la préparation de nouvel alliage de la forme $Ba_xSr_{1-x}S$. En effet, plusieurs études théoriques ont été menées sur les propriétés physiques de cet alliage ternaire [3,19-20], mais aucun travail expérimental n'a été effectué jusqu'à présent.

L'objectif essentiel de notre étude est de contribuer à la détermination de l'effet du dopage par le Barium (Ba) sur les propriétés physiques du sulfure de strontium (SrS) dans sa phase stable (NaCl) en effectuant des calculs ab-initio, basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code WIEN2k.

Le travail présenté dans ce mémoire est basé sur trois chapitres essentiels:

Le premier chapitre est destiné à une présentation des matériaux de l'étude ainsi que la description de leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, le principe de la méthode utilisée FP-LAPW et le code WIEN2k.

Le troisième chapitre résume les résultats de notre travail effectué sur l'effet du dopage par le Barium (Ba) sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques du sulfure de strontium (SrS) ainsi que leurs interprétations et leurs comparaisons avec d'autres résultats disponibles.

Enfin, les résultats importants obtenus durant la réalisation de ce mémoire sont regroupés dans la conclusion générale.

Références

- [1] Physique du solide, Wikipédia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_du_solide, (02 mars 2019).
- [2] CHELLI, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [3] Bhattacharjee, R., and Chattopadhyaya, S., Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds, *Materials Chemistry and Physique*, 199, 295-312, (2017).
- [4] Sadli, B., Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay, Saida, (2013).
- [5] Le chiffre d'affaires mondial des semi-conducteurs a augmenté de 13,4 % en 2018 grâce au marché des puces, *Développez*, [https:// www.developpez.com/actu/240219/](https://www.developpez.com/actu/240219/), (02 mars 2019).
- [6] Benkaddour, I., Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes, Sidi Belabbes, (2015).
- [7] Haase, M. A., Qiu, J., DePuydt J. M., and Cheng, H., Blue-green laser diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1272-1274, (1991).
- [8] Boudouani, M., Mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2017).
- [9] Akinci, Ö. Gürel, H. H., and Ünlü, H., Semi-empirical tight binding modelling of CdSTe/CdTe, ZnSSe/ZnSe and ZnSSe/ CdSe heterostructures, *Thin Solide Films*, 517, 2431-2437, (2009).
- [10] Yamaoka, S., Shimomuro, O., Nakasawa, H., and Fukunaga, O., Pressure-induced phase transformation in BaS, *Solid State Commun.*, 33, 87-89, (1980).
- [11] Lines, M. E., Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. I. Linear response, *phys. Rev. B*, 41, 3372-3382, (1990).
- [12] Bouhemadou, A., Khenata, R., Zegrar, F., Sahnoun, M., Baltache, H., and Reshak, A.H., Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides, *Comp. Mat. Sci.*, 38, 263-270, (2006).
- [13] Pourghazi, A., and Dadsetani, M., Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles, *Physica B: Cond. Matt.*, 370, 35-45, (2005).
- [14] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and EL Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy, *Phys. Procedia*, 2, 1205-1212, (2009).

- [15] Souadkia, M., Bennecer, B., Kalarasse, F., and Melloukia, A., Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX (S, Se, Te) in the B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures, *Comp. Mat. Sci.*, 50, 1701-1710, (2011).
- [16] Pandey, R., and Sivaraman, S., Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulphides, *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 211-225, (1991).
- [17] Kaneko, Y., Morimoto, K., and Koda, K., Optical Properties of Alkaline-Earth Chalcogenides. I. Single Crystal Growth and Infrared Reflection Spectra Due to Optical Phonons, *J. Phys. Soc. Japan*, 51, 2247-2254, (1982).
- [18] Heng, K.L., Chua, S.J., Wu, P., Prediction of Semiconductor Material Properties by the Properties of Their Constituent Chemical Elements, *Chem. Mat.*, 12, 1648-1653, (2000).
- [19] Chelli, S., Touam, S., Hamioud, L., Meradji, H., Ghemid, S., and EL Haj Hassan, F., Ab-initio study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of $Ba_xSr_{1-x}S$ ternary alloys, *Mat. Sci. Poland*, 33, 879-886, (2015).
- [20] Ameri, M., Boudia1, K., Rabhi, A., Benaissa, S., Al-Douri, Y., Rais, A., and Hachemane, D., FP-LMTO Calculations of Structural and Electronic Properties of Alkaline-earth Chalcogenides Alloys AY: A=Ca, Sr, Ba; Y=S, *Mat. Sci. and App.*, 3, 861-871, (2012).

Chapitre I

RAPPEL SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX DE L'ETUDE

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs du groupe binaire II–VI généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont suscité un intérêt considérable du point de vue expérimental et théorique, ceci est dû à leurs applications technologiques potentielles allant de la région spectrale bleue à la région de l'ultra-violet proche [1]. Ils sont caractérisés par une large bande interdite supérieur à 1 eV et la plupart d'entr'eux cristallisent dans la structure Rocksalt (NaCl) dans les conditions normales [2].

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques des sulfures à base de strontium et de barium (AS, A = Sr, Ba), la description de la structure cristalline rocksalt et quelques travaux antérieurs réalisés sur ces composés.

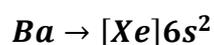
I.2 Caractéristiques des composés BaS et SrS

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II dans notre étude (*Sr*, *BaS*) avec un élément de la colonne VI dans notre étude (*S*) de la classification périodique de Mendeleïev comme il est montré dans le tableau I-1.

Tableau I-1. Extrait du tableau périodique des éléments chimiques : En gras les éléments II et VI étudiés.

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIA	VIIB
<i>Li</i> ³	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	<i>S</i>¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	<i>Ca</i> ²⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	<i>Se</i> ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	<i>Sr</i>³⁸	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	<i>Ba</i>⁵⁶	<i>Tl</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵

Les configurations électroniques atomiques des atomes constituant les composés de l'étude sont données par:



L'élément II (Ba, Sr) fournit 2 électrons de valence provenant de la dernière orbitale s et l'élément VI (S) fournit 6 c'est-à-dire 2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p, ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs II-VI. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques c'est une liaison covalente avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation qui représente l'élément II et l'anion qui représente élément VI très électronégatif [3].

I.3 La structure cristallographique rocksalt : Chlorure de sodium (NaCl)

Les semi-conducteurs II-VI peuvent cristalliser dans différentes structures comme la structure de chlorure de césium (CsCl), de zinc blende (ZnS)..., etc. selon certaines conditions. Particulièrement, dans les conditions normales les composés SrS et BaS ont une structure cristallographique de type Rocksalt présentée par la structure NaCl [3], illustrée sur les figures (I.1 - I.2).

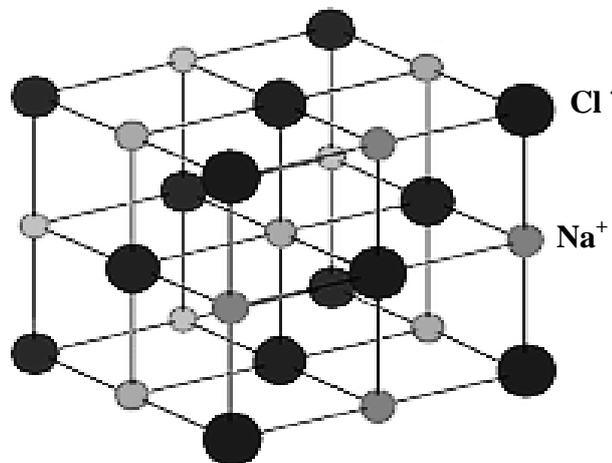


Figure I.1. Structure cristalline du chlorure de sodium.

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 [4]. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a , l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ou $(0, 0, \frac{1}{2})$ c'est-à-dire de $\frac{a}{2}$ selon une arête du cube. Si l'anion occupe l'origine alors les positions respectives du cation

et de l'anion sont données par [4-5]:

$$Cl^- : (0 \ 0 \ 0) \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right) \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right) \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$$

$$Na^+ : \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} \ 0 \ 0\right) \left(0 \ \frac{1}{2} \ 0\right) \left(0 \ 0 \ \frac{1}{2}\right)$$

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situé à la même distance de $\frac{a}{2}$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $\frac{a}{2}$. L'indice de coordination est donc 6 pour les Na^+ et 6 pour les Cl^- , la coordination 6-6. Son groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ dans la notation de Hermann-Mauguin (O_h^h dans la notation de Schoenflies) de N^0225 dans les tableaux internationaux de la cristallographie [6].

Les valeurs des paramètres cristallins a des composés SrS et BaS dans cette structure sont données dans Le tableau I.2.

Tableau I.2. Paramètres cristallins dans la structure NaCl des composés étudiés.

Le composé	NaCl	SrS	BaS
a (Å)	5.640[5]	6.024[7]	6.389[8]

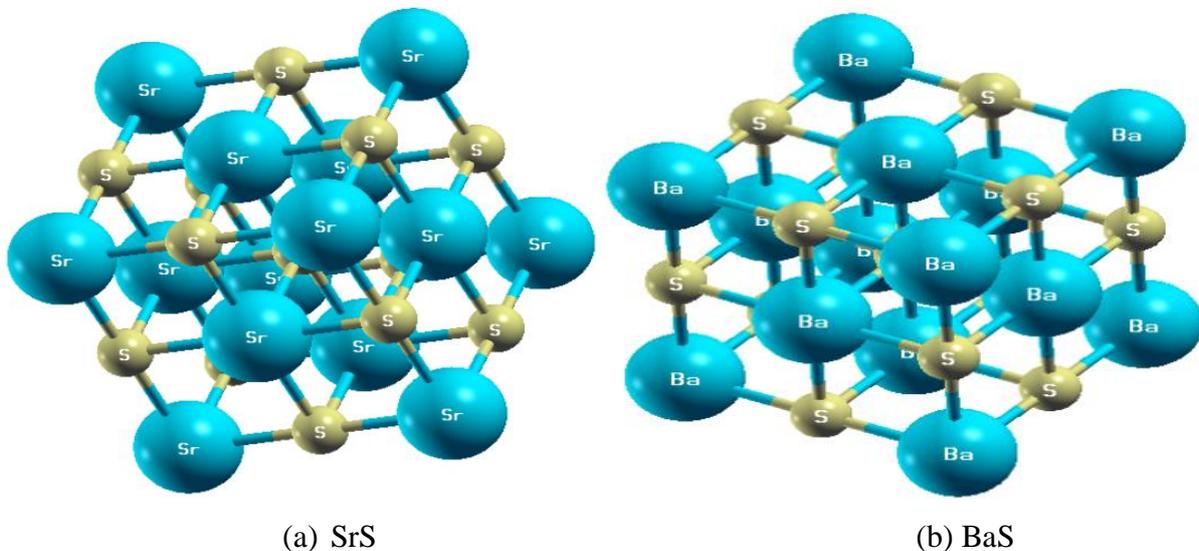


Figure I.2. La structure cristalline des composés dans la phase rocksalt ($NaCl$) :

(a) SrS, (b) BaS.

I.3.1 Première zone de Brillouin dans la maille CFC

La notion de la zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel [9].

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque [10].

Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock Salt (figure I.3). Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [11].

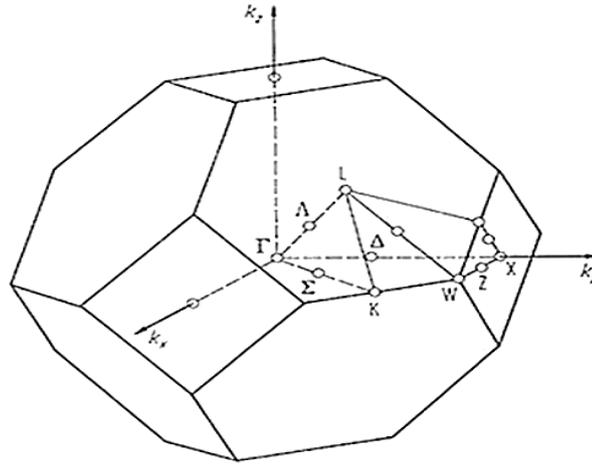


Figure I.3. Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie.

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: Γ , K , X , L , W et Z avec les significations suivantes:

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin, où les coordonnées k_{Γ} $(0,0,0)$.

K : C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales, alors : $k_K = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y , k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0); \quad k_y = \frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0); \quad k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1)$$

L : Centre d'une face hexagonale de coordonnées : $k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$.

W : Il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, de coordonnées $k_W = \frac{2\pi}{a}(0,\frac{1}{2},1)$.

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $k_Z = \frac{2\pi}{a}(1,\frac{1}{2},1)$.

Les lignes de haute symétrie sont notées par Δ , Σ et Λ , telles que:

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$, elle relie le centre Γ au point X .

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

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

I.4 Travaux antérieurs sur les composés de l'étude

Les chalcogénures de Strontium SrX ($X=S$) ainsi que les chalcogénures de Barium BaX ($X=S$) forment un important système ionique dans la structure cristalline NaCl dans les conditions normales. Ils ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux grâce à leur utilité technologique et leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques [12].

Le sulfure de Strontium SrS peut être utilisé comme matériau hôte pour divers dispositifs, tels que les dispositifs multicouches électroluminescents à couches minces et les dispositifs magnéto-optiques [13]. D'autre part, Le sulfure de Barium BaS a principalement plusieurs applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que des diodes électroluminescentes (LEDs) et des diodes laser (LDs) [14].

Pour le sulfure du barium, les travaux de F.El Haj Hassan et H. Akbarzadeh [15] réalisés par la méthode *ab initio* basée sur $FP - LAPW$ ont porté sur l'étude des propriétés élastiques et des liaisons des chalcogénures de Barium, les travaux de Bouhemadou et al.[16] ont porté sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques du chalcogénures du barium, S.Drablia et al.[17] ont investigué les propriétés électroniques et optiques des composés BaO , BaS , $BaSe$ et $BaTe$, on trouve aussi les travaux de Pourghazi et al.[18] qui ont calculé la réflectivité et la partie imaginaire de la fonction diélectrique du $BaSe$, BaS et $BaTe$.

Sur le plan expérimental, Zolweg [19] a étudié l'absorption optique et la photoémission de BaX et SrX ($X = S, Se, Te$). MOSS [20] a étudié les indices de réfraction statiques de BaS , $BaSe$ et $BaTe$. La transition solide-solide dans le barium à haute pression et à température ambiante en fonction de la discontinuité du volume a été étudiée par Bridgman [21]. Yamaoka et ses collaborateurs [8] en utilisant la méthode de la diffraction X ont étudié la transformation de phase structurale à haute pression dans un cristal BaS . Saum et Hensley [22] ont mesuré l'absorption optique fondamentale dans la gamme d'énergie de 2,5 à 5,8 eV sur des films minces bien recuits de BaO , BaS , $BaSe$, SrO , $SrSe$ et $BaTe$.

Pour les chalcogénures du strontium, sur le plan théoriques on trouve les travaux réalisés par Labidi et al.[23] qui ont porté sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques en utilisant la méthode *ab initio* basée sur $FP - LAPW$. La théorie de la

perturbation fonctionnelle de la densité a été utilisée par Souadkia et al. [24], pour étudier la dynamique du réseau de SrX (X = S, Se et Te) et l'effet de la pression dans les phases B1 (structure NaCl) et B2 (structure CsCl).

Expérimentalement, des travaux réalisés par Khan et al. [25] pour étudier le coefficient de dilatation thermique du composé SrS , aussi une étude par diffraction des rayons X faite par K. Syassen [26] a montré une transition de phase à une pression de 18 MPa.

Pour les alliages ternaires aucune étude expérimentale n'a été effectuée, théoriquement on cite les travaux de Rahul Bhattacharjee et Surya Chattopadhyaya [27], qui ont utilisé la méthode ab initio basée sur $FP - LAPW$ pour étudier l'effet du dopage au baryum (Ba) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures du strontium. Ameri .M et al.[28] par des calculs FP-LMTO ont investigué les propriétés structurales et électroniques d'alliages des chalcogénures alcalino-terreux AY: A = Ca, Sr, Ba; Y = S. S.Chelli et al.[29] ont étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$ par la méthode FP-LAPW.

Références

- [1] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and El Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$ alloy, *Phys. Procedia*, 2, 1205-1212, (2009).
- [2] Boudouani, M. S., Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, (2017).
- [3] Phillips, J. C., Ionicity of the Chemical Bond in Crystals, *Rev. Mod. Phys.* 42, 317, (1970).
- [4] Les cristaux ioniques, doc player, <https://docplayer.fr/13986272-Chapitre-iii-les-cristaux-ioniques.html>, (10 mas 2019).
- [5] Kittel, C., *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, (1998).
- [6] Mujica, A., Rubio, A., Moñoz, A., and Needs, R. J., High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds, *Rev. Mod. Phys.*, 75, 863, (2003).
- [7] Syassen, K., Pressure-Induced Structural Transition in SrS, *Phys. Stat. Sol. A*, 91, 11-15, (1985).
- [8] Yamaoka, S., Shimomuro, O., Nakasawa, H., and Fukunaga, O., Pressure-induced phase transformation in BaS, *Solid State Commun.*, 33, 87-89, (1980).
- [9] Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque, Disponible au format du fichier sur Internet:https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice_A.pdf, (02 mars 2019).
- [10] Ashcroft, N.W., et Mermin, N. D., *Physique des solides*, EDP, France, (2002).
- [11] Touam, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [12] Chelli, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [13] Lu, L.Y., Tan, J.J., Jia, O.H., and Chen, X.R., Transition phase and electronic structure of SrS under pressure from first-principles calculations, *Physica B: Condensed Matter*, 399, 66–69, (2007).
- [14] Heng, K. L., Chua, S. J., and Wu, P., Prediction of Semiconductor Material Properties by the Properties of Their Constituent Chemical Elements, *Chem. Mat.*, 12, 1648-1653, (2000).
- [15] El Haj Hassan, F., and Akbarzadeh, H., First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides, *Comp. Mat. Sci.*, 38, 362–368, (2006).
- [16] Bouhemadou, A., Khenata, R., Zegrar, F., Sahnoun, M., Baltache, H., and Reshak, A.H., Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides, *Computational Materials Science*, 38, 263-270, (2006).

- [17] Drablia, S., Meradji, H., Ghemid, S., Boukhris, N., Bouhafis, B., and Nouet, G., electronic and optical properties of BaO, BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds under hydrostatic pressure, *Modern Phys. Lett. B*, 23, 3065-3079, (2009).
- [18] Pourghazi, A., and Dadsetani, M., Electronic and optical properties of BaTe, BaSe and BaS from first principles, *Physica B*, 370, 35-45, (2005).
- [19] Zolweg, R.J., Optical Absorption and Photoemission of Barium and Strontium Oxides, Sulfides, Selenides, and Tellurides, *Phys. Rev.*, 11, 113-119, (1958).
- [20] Moss, T.S., Burrell, G. J., and Ellis, B., *Semiconductor Opto-Electronics*, Butterworths, London, (1973).
- [21] Bridgman, P.W., *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, The Compression of 46 Substances to 50,000 kg/cm, 74, 21-51, (1940).
- [22] Saum, G.A., Hensley, E. B., *Fundamental Optical Absorption in the IIA-VIB Compounds*, *Phys. Rev.*, 113, 1019-1022, (1959).
- [23] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and EL Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and SrS_{1-x}Se_x alloy, *Phys. Procedia*, 2, 1205-1212, (2009).
- [24] Souadkia, M., Bennecer, B., Kalarasse, F., and Melloukia, A., Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX (S, Se, Te) in the B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures, *Comp. Mat. Sci.*, 50, 1701-1710, (2011).
- [25] Khan, A.A., and Deshpande, V.T., Thermal expansion of strontium sulphide, SrS, and strontium chloride, SrCl₂, *Acta Crystallographica Section A*, 24, 402, (1968).
- [26] Syassen, K., Christensen, N.E., Winzen, H., Fischer, K., and Evers, J., Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure, *Phys. Rev. B*, 35, 4052- 4059, (1987).
- [27] Bhattacharjee, R., and Chattopadhyaya, S., Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds, *Mat. Chem. Phys.*, 199, 295-312, (2017).
- [28] Ameri, M., Boudia1, K., Rabhi, A., Benaissa, S., Al-Douri, Y., Rais, A., and Hachemane, D., FP-LMTO Calculations of Structural and Electronic Properties of Alkaline-earth Chalcogenides Alloys AY: A=Ca, Sr, Ba; Y=S, *Mat. Sci. and Appl.*, 3, 861-871, (2012).
- [29] Chelli, S., Touam, S., Hamioud, L., Meradji, H., Ghemid, S., and EL Haj Hassan, F., Ab-initio study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Ba_xSr_{1-x}S ternary alloys, *Mat. Sci. Poland*, 33, 879-886, (2015).

Chapitre II
NOTIONS THÉORIQUES ET MÉTHODES
DE CALCUL

II.1 Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de les appeler «expériences numériques ». En science des matériaux, des approches numériques se sont développées pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Ces simulations numériques, qui sont nécessairement quantiques, sont capables d'étudier aujourd'hui des systèmes ayant plusieurs centaines d'atomes, elle se fait donc à l'aide des méthodes de calculs et d'outils numériques. Ces méthodes de calculs ab-initio permettent de prédire les différentes propriétés physiques des matériaux sans connaissances préalable des grandeurs expérimentales [1]. La puissance de ces calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet de transformer l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons à une autre équation pour un électron étudié dans un champ effectif et par application de diverses approximations favorisant la résolution de cette équation.

Le calcul de nouvelles grandeurs physiques, l'efficacité numérique des algorithmes et l'amélioration des approximations pour une plus grande précision sont trois axes majeurs de recherche dans l'approche ab initio. Les codes de calculs utilisés par la communauté ab initio sont très nombreux pour simuler les différentes propriétés de la matière comme exemple le code WIEN2K [2].

Dans ce chapitre nous expliquons les théories fondamentales de la méthode ab initio utilisée dans notre étude. Tout d'abord on commence par définir les approximations quantiques introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock, puis le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons aussi le traitement du potentiel d'échange-corrélation à travers les différentes approximations (*LDA*, *GGA*, *TB-mBJ*), ainsi que le choix de la base des fonctions d'ondes et la forme du potentiel, essentiellement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (*LAPW+LO*) couplée au Potentiel Total (*FP*). Nous terminons avec une description du fonctionnement du code Wien2k.

II.2 Équation de Schrödinger d'un solide

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique. Elle décrit au cours du temps t l'évolution du système de N corps. Le traitement de ce problème consiste à résoudre cette équation. Elle s'écrit sous sa forme générale [3]:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Où : \hat{H} : représente l'hamiltonien total à N corps.

ψ : la fonction d'onde de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

\vec{r}, \vec{R} : représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Pour simplifier, la dépendance en spin a été omise dans l'expression de la fonction d'onde. Cependant, il convient de noter que la fonction d'onde reste dépendante des degrés de liberté de spin électronique.

Dans le cas stationnaire l'équation (II.1) devient :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle : E est l'énergie totale du système et H est le hamiltonien non relativiste, qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules, elle est défini de la manière suivante en unités atomiques (u.a) ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A \frac{\vec{\nabla}_A^2}{M_A}}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{\hat{V}_{ne}} + \underbrace{\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{nn}} \quad (\text{II.3})$$

Où : \hat{T}_e et \hat{T}_n représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Tandis que \hat{V}_{ne} , \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{nn} représentent l'interaction coulombienne respectivement, entre les noyaux et les électrons, entre les électrons et entre les noyaux. Elle est attractive pour le premier terme à cause des charges opposées du noyau et de l'électron, alors qu'elle est répulsive pour les deux autres, électrons-électrons, noyaux-noyaux.

i et j sont les indices des électrons, A et B les indices des noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont les distances noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau respectivement.

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible dans la pratique à cause du nombre très élevé des interactions mises en jeu, pour cela il est nécessaire de passer par des approximations de simplifications, qui étaient décrits dans ce chapitre.

II.3 Les approximations de simplifications pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Après l'apparition de l'équation de Schrödinger en 1925, l'approximation de Max Born et Robert Oppenheimer fut la première approximation utilisée dans la simplification de cette équation [4]. Ils ont montré qu'en raison de la différence importante entre la masse du noyau et celle de l'électron ($M_n = 1836m_e$), les électrons ont une vitesse beaucoup plus importante et s'adaptent instantanément aux changements de position du noyau. Ceci permet de découpler le mouvement des noyau à celui des électrons, la fonction d'onde totale est donc égale au produit de la fonction d'onde nucléaire $\psi_n(\vec{R})$ et électronique $\psi_e(\vec{r})$.

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme de l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante ($V_{nn} = C^{ste}$). Le problème passe donc d'une complexité à N électrons et M noyaux à une complexité à N électrons. Donc le nouvel Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.5})$$

Malgré cette simplification, la résolution de cette équation reste toujours très difficile à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui la régissent. Nous avons alors recours à d'autres nouvelles approximations afin de réaliser une solution effective de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.3.2 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

II.3.2.1 Approximation de Hartree

L'approximation d'Hartree [5] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, elle suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres

électrons et noyaux. On ramène le système complexe de N électrons à un système d'un seul électron. Ainsi la fonction d'onde totale $\psi(\vec{r})$ de N électrons s'écrit comme le produit de n fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(\vec{r}_i)$.

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

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

Dans cette approximation les corrélations sont négligées et les électrons sont considérés sans spin, donc les solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que ces solutions ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation de deux électrons. Une des termes manquants est l'échange. Ce qui exige d'autres approximations qui vérifient ce critère d'antisymétrie (*l'approximation de Hartree-Fock* [7]).

II.3.2.2 Approximation de Hartree-Fock:

Dans cette approche on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i pour tenir compte le principe d'exclusion de Pauli [8] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

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

L'hypothèse d'antisymétrie fait apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' . On obtient l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec : $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.10})$$

Ainsi les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation [9]. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides ça restent difficiles.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de cette théorie furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi en 1920 [10-11]. Notons cependant que la DFT a été réellement établie d'une part avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [12] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique et avec les équations de Kohn et Sham en 1965 [13] d'autre part. Dans cette partie, nous allons décrire les fondements essentiels de cette théorie.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

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

II.4.1.1 Premier théorème

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

Avec:

$$F_{Hk}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

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

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

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

II.4.1.2 Deuxième théorème

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

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \text{Min } E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

II.4.2 Approche de Kohn-Sham

Walter Kohn et Lu Sham supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants soumis à un potentiel fictif tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Avec: $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree, $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation, et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ qui fait intervenir l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

À ce stade, Kohn et Sham fournissent donc trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.16})$$

- La seconde équation utilise ce potentiel effectif V_{eff} dans les n équations de Schrödinger pour obtenir les ψ_i :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique à partir des n fonctions d'onde ψ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II. 1).

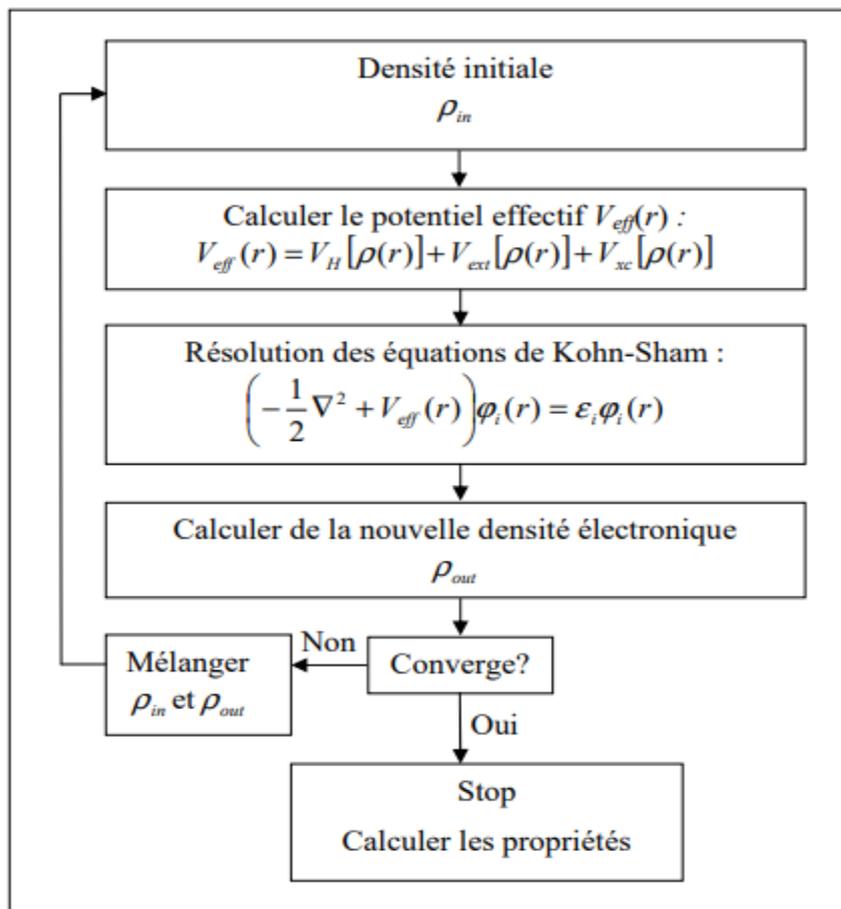


Figure II.1. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.4.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Le calcul du terme d'échange et de corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.4.3.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (*LDA : Local Density Approximation*) [14], est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Où : la fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui peut être calculée par la formule de Dirac-Fermi [15] et une contribution de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui peut être calculée par plusieurs paramétrisations, dont celles de Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist [16] et Perdew et Wang [17].

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.21})$$

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 bas [18-19], donc on obtient :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

II.4.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximations GGA) vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité

locale LDA, elle considère ce terme non plus comme une fonction uniquement de la densité $\rho(\mathbf{r})$ mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [20]. Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. Plusieurs paramétrisations sont adoptées pour la GGA comme **GGA-PBE**.

II.4.3.2.1 Approximation GGA-PBE

L'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [20] fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques.

II.4.3.3 Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Dans la plupart des cas, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap comparée à celle trouvée expérimentalement. Cette sous-estimation peut aller jusqu'au 50%. Afin d'améliorer ces résultats, des approches sont proposées parmi celle-ci une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [21], a été publiée par Tran et Blaha [22]. Il s'agit du potentiel mBJ (*mBJ* : *modified Becke Johnson Potentiel*) dit aussi le potentiel TB (*TB* : *Tran-Blaha*) qui a été implémenté de manière cohérente ou auto-cohérent dans le code ab-initio Wien2K. Ce dernier est basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L)APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha sous la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2 t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.24})$$

D'où : - L'indice σ est la notion de spin.

- $\rho(\vec{r})$: est la densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.25})$$

- $t(\vec{r})$: est la densité de l'énergie cinétique.

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})^* \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II.26})$$

- $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [23].

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\vec{r}) e^{-x_\sigma(\vec{r})}\right) \quad (\text{II.27})$$

II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode FP-LAPW (*FP-LAPW: Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave*), a été développée par Andersen [24], est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (*APW: Augmented Plane Wave*) élaborée par Slater [25-26].

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Il considère que dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont plus ou moins libres, et qu'à proximité du noyau, ils se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome libre, il paraît possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment dans les deux régions, donc il a divisé l'espace en deux régions principales, illustrées sur la figure (II.2).

- i. une région interne composée de sphères qui ne se chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, appelées *sphères Muffin-Tin* de rayon R_{mt} à l'intérieur où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- ii. une région interstitielle, elle représente l'espace inoccupé par les sphères *Muffin-Tin*. Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

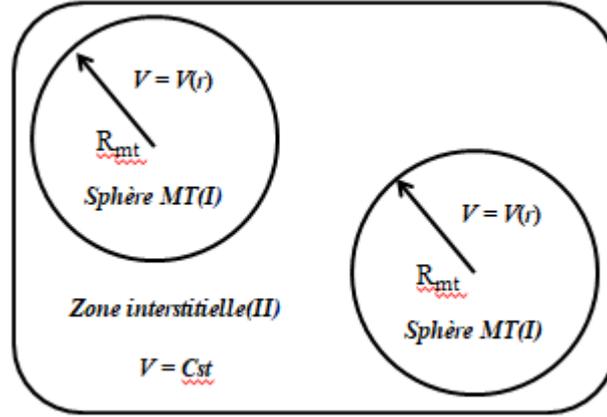


Figure II.2. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon R_{mt} (I) et en une région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Avec : R_{mt} représente le rayon de sphère MT, Ω est le volume de la cellule unitaire et C_G et A_{lm} sont les coefficients de développement en harmonique sphériques Y_{lm} . Les vecteurs \vec{K} et \vec{G} sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque. La fonction $U_l(\vec{r})$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Où : E_l est l'énergie de linéarisation et $V(\vec{r})$ est le potentiel Muffin-Tin.

Le paramètre de coupure (*cut-off parameter*) $R_{mt} \cdot k_{max}$ pris entre les valeurs 6 et 9, permet de contrôler la convergence de cet ensemble de base, dont R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et k_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères (S).

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\varphi(r)$ 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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l (|\vec{K} + \vec{G}| R_{mt}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.30})$$

La valeur de $U_l(R_{mt})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Ceci est un problème qui représente l'inconvénient majeur de la méthode APW, Afin de surmonter ce problème, plusieurs modification à la méthode APW ont été apportées comme l'approximation des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de bases dans les sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$, par rapport à l'énergie [27-28]. Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Les fonctions radiales $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ assurent la continuité à la surface de la sphère *muffin-tin*. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où : les coefficients A_{lm} et B_{lm} correspondant à la fonction $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ respectivement. Les E_l sont fixées, ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cut-off*) l_{max} et celui des ondes planes utilisées G_{max} .

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [28], ceci n'est pas toujours possible, comme c'est le cas des métaux de transition [29-30] et les matériaux ayant des orbitales $4f$ [31-32].

Pour pouvoir remédier cette situation, Singh [33] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.5.3 Méthode (APW + lo)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, notée (APW+LO), est introduite par Singh [33-34] dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœur. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné, elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin*, elle est définie par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \\ 0 & \vec{r} > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $U_l(\vec{r})$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l .

Vu la condition de continuité, les fonctions APW et les orbitales locales sont continués au bord des sphères, mais pas leurs dérivées, les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe, les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S . Il a été montré que cette méthode mène à une convergence plus rapide en termes de nombre d'ondes planes.

II.5.4 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) 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 [35] :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

De même :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K \rho_K e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

II.6 Code de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [36]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul (R_{mt} , k_{max} , G_{max} , l_{max} et k_{point}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul. Une fois l'auto-cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide.

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

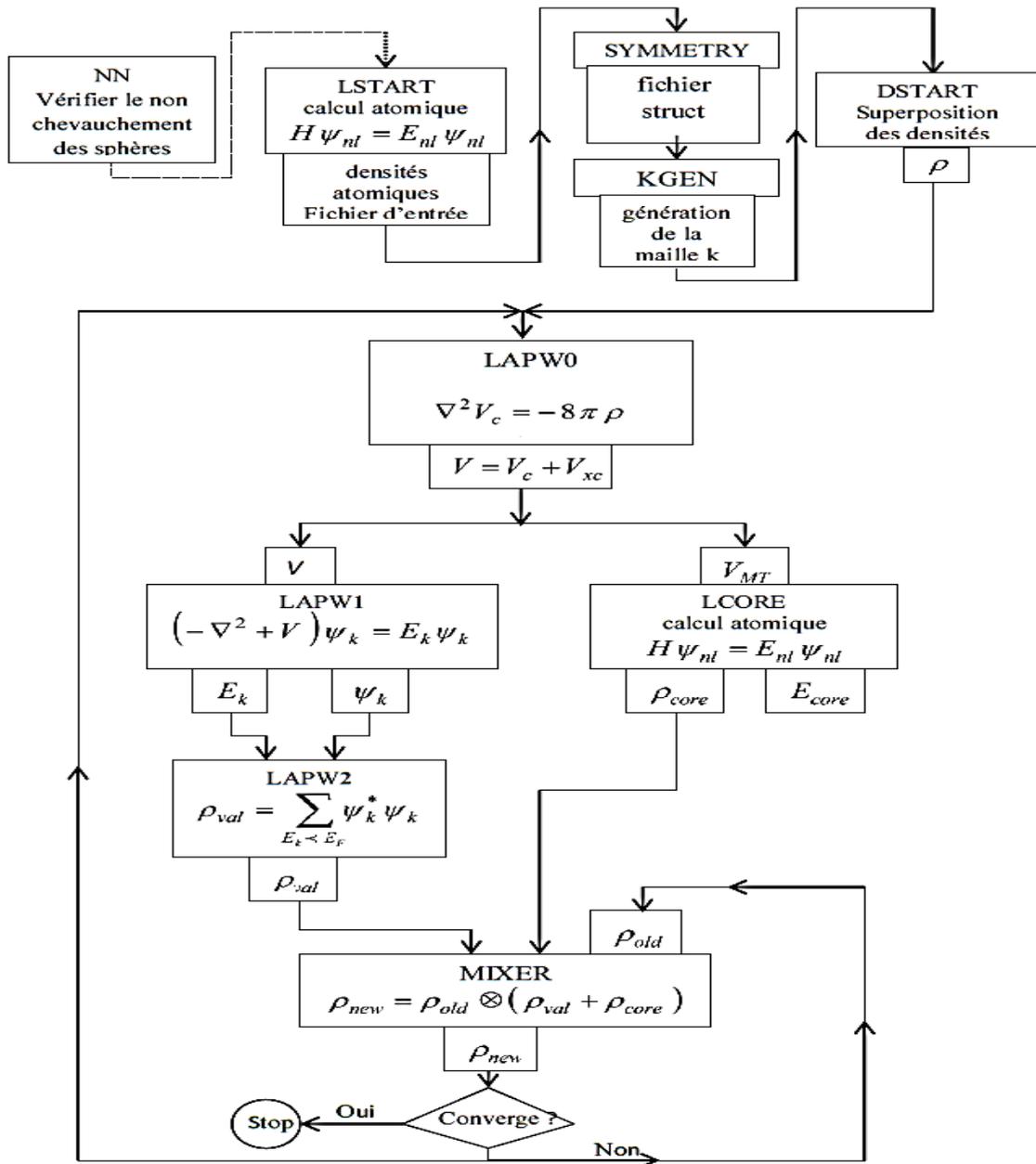


Figure II.3. Organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] Benkaddour, I., Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Belabbes, 2015.
- [2] Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque, Disponible au format du fichier sur Internet:https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice_A.pdf, (02 mars 2019).
- [3] Schrödinger, E. Quantisierung, Ann. d. Physik. 79, 361-376, (1926).
- [4] Born, M., Oppenheimer, J., on the Quantum theory of molecules, Ann. d. Physik. 84,457-484, (1927).
- [5] Hartree, D., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89-110, (1928).
- [6] Brulin, Q., Thèse de doctorat, École Polytechnique de Palaiseau, (2006).
- [7] Fock, V., Selfconsistent field, Phys. 61, 126, (1930); 62, 795, (1930).
- [8] Slater, J. C., A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev., 81, 385, (1951).
- [9] Davis, J. L., and Barteau, M.A., Decarbonylation and decomposition pathways of alcohol's on Pd (111), Surf. Sci. 187, 387, (1987).
- [10] Troullier, N., and Martins, J. L., Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization, Phys. Rev. B 43, 8861, (1991).
- [11] Zhu, J., Wang, X., and Louie, S. G., First-principles pseudopotential calculations of magnetic iron, Phys. Rev. B 45, 8887, (1992).
- [12] Hohenberg, P., and Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136, 864-871, (1964).
- [13] Kohn, W., and Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A, 140, A1133 (1965).
- [14] Dreizler, R. M., and Provincia, J., Density Functional Methods in Physics, Plenum, New York, (1985).
- [15] Dirac, P. A. M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26,376, (1930).
- [16] Hedin, L., and Lundqvist, B.I., Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [17] Perdew, J., and Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [18] Perdew, J., and Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23, 5048-5079, (1981).

- [19] Parr, R. G., and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [20] Perdew, J., Burke, S., and Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).
- [21] Becke, A. D., and Johnson, E. R., *A simple effective potential for exchange*, *Chem. Phys.*, 124, 221101, (2006).
- [22] Tran, F., and Blaha, P., *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, *PRL*, 102, 226401 (2009).
- [23] Becke, A. D., and Roussel, M. R., *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [24] Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*, *Phys. Rev. B*, 12, 3060, (1975).
- [25] Slater, J.C., *Wave Functions in a Periodic Potential*, *Phys. Rev.* 51, 846, (1937).
- [26] Slater, J.C., *Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method*, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35-58 (1964).
- [27] Troullier, N., and Martins, J. L., *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, *Phys. Rev. B* 43, 1993, (1991).
- [28] Kresse, G., Hafner, J., and Needs, R.J., *Optimized norm-conserving pseudopotentials*, *Phys. Condens. Matter* 4, 7451, (1992).
- [29] Singh, D., and Krakauer, H., *H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations*, *Phys. Rev. B* 43, 1441, (1991).
- [30] Singh, D., Schwarz, K., and Blaha, P., *Phys. Rev. B* 46, 58495, (1992).
- [31] Singh, D., *Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd*, *Phys. Rev. B* 44, 7451, (1991).
- [32] Goedecker, S., and Maschke, K., *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*, *Phys. Rev. B* 42, 8858, (1990).
- [33] Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*, *Phys. Rev. B* 43, 6388, (1991).
- [34] Sjöstedt, E., Nordström, L., and Singh, D.J., *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*, *Solid State Commun.*, 114, 15-20, (2000).
- [35] Hamann, D. R., *Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials*, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662, (1979).
- [36] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J., *WIEN2k*, Vienna University of Technology, Austria (2008).

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Le sulfure de strontium SrS et le sulfure de barium BaS (c-à-d les chalcogénures à base de Strontium et de Barium) sont des prototypes des semi-conducteurs *IIA-VIA*, caractérisés par une bande interdite large, ils prennent la structure cristalline de type *NaCl* dans les conditions normales. Cette structure est composée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées dont la maille comporte 4 motifs SrS concernant le sulfure de Strontium et BaS pour le sulfure de Barium. En effet pour cette structure, la coordinence des atomes de Strontium (S^{38}), du Barium (Ba^{56}) et de l'élément chalcogène (S^{16}) est de 6 [1-2].

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) inclus dans le code Wien2k afin d'analyser et d'interpréter, les résultats obtenus après le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des binaires *SrS* et *BaS* et de leur ternaire $Ba_xSr_{1-x}S$. Avant ça, on va faire un rappel sur la théorie des alliages.

III.2 Théorie des alliages

III.2.1 Définition d'un alliage

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciales a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle alliage. Un alliage est un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux offrant ainsi la possibilité de moduler l'amplitude des différents paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application technologique telle que la micro- électronique, l'optoélectronique ect. Au début, les constituants du mélange se sont limités aux métaux, mais à cause du développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semi-conducteurs, ainsi l'évolution technologique a permis la réalisation de plusieurs alliages de type binaires, ternaires, quaternaires et pentaires [3].

III.2.2 Les alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants qui les forment. En combinant deux éléments différents ou plus à l'aide d'une des techniques de croissances (tels que les techniques de croissance épitaxiale : L'épitéxie en phase liquide (LPE), en phase vapeur (VPE) et par jet moléculaire (MBE) [4]), on obtient alors un alliage

binaire, ternaire, quaternaire...etc. l'alliage obtenu se cristallise dans la même structure que ses constituants et aura un paramètre de maille voisin de ces mêmes composants [3].

III.2.3 Classification des alliages

D'après ce qu'on vient de voir, on assiste aux alliages binaires, ternaires et autres. Notre étude est orientée vers les alliages binaires et ternaires.

III.2.3.1 Alliage binaire

Un alliage binaire est de la forme AB [3], A (premier composant) et B (deuxième composant). Les deux alliages binaires de l'étude sont : SrS et BaS .

III.2.3.2 Alliage ternaire

En associant deux alliages binaires AB et AC , on obtient un alliage ternaire. On distingue deux types d'alliages ternaires selon la disposition de la concentration :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x} .
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$.

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x qui par son ajustement permet d'obtenir de nouvelles propriétés physiques. L'alliage ternaire de notre étude est de type cationique représenté par $Ba_xSr_{1-x}S$.

III.2.4 Expressions des propriétés physiques des alliages de types $A_xB_{1-x}C$ et leur dépendance en composition x

Un alliage semi-conducteur ternaire est supposé être uniforme, mais les fluctuations dues à la composition x sont inévitables. Alors, plusieurs paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de la bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation, les propriétés dynamiques du réseau, les constantes diélectriques et optiques qui sont liées à la composition x , vont être présentés par une simple interpolation analytique de ces propriétés, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant avec ses propres caractéristiques [5].

L'alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé de molécules AC avec une fraction molaire (x) et des molécules BC avec une fraction molaire $(1 - x)$, Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses

composés binaires AC et BC [6]. $\bar{F}(x)$ étant la valeur moyenne de sa propriété physique alors :

$$\bar{F}(x)A_xB_{1-x}C = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$F(x) = \bar{F}(x) + bx(1-x) \quad (\text{III.2})$$

Où : F : étant une propriété physique quelconque.

x : Fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

b : Le paramètre de courbure appelé paramètre de désordre (bowing).

III.3 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [7] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [8-10] dans le cadre du formalisme de la DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [11]. En outre, le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (mBJ) [12] a également été utilisé pour le calcul des propriétés électroniques afin d'éviter la sous-estimation bien connue de la bande interdite par l'approximation GGA.

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} ; et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés différemment dans ces deux régions. A l'intérieur des sphères, en combinaison harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{MAX} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La valeur du rayon de muffin tin a été fixée à 2.5, 2.2 et 2.1 u.a pour les différents atomes Ba, Sr et S respectivement.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Sr : [Kr] ($5s^2$), S : [Ne] ($3s^23p^4$), Ba : [Xe] ($6s^2$) comme étant des états de valence. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à $-6 Ry$. La grille choisie est de dimension $10 \times 10 \times 10$

ce qui correspond à un nombre total de 1000 k -points. Pour satisfaire la convergence de nos calculs et afin de déterminer l'état fondamental, Le processus d'itération se répète jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de $10^{-4} Ryd$

III.3.1 Conception de cellules unitaires

Avant de commencer les calculs de différentes propriétés, il est obligatoire de concevoir les cellules unitaires des composés binaires SrS , BaS et de leurs alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$. Le composé binaire initial SrS a été modélisé dans sa phase de type NaCl (B1) (groupe d'espace n°225, $Fm\bar{3}m$) avec son paramètre de réseau expérimental [13]. Les cellules unitaires d'alliages ont été obtenus pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 en remplaçant un, deux et trois atomes de Sr avec des atomes de Ba, respectivement. Dans le cas où $x = 0.25$ et 0.75 , chacune des structures cristallines résultantes est un réseau cubique à huit atomes (groupe d'espace n°221, $Pm\bar{3}m$), tandis que pour $x = 0.50$, un ensemble de cellules unitaires tétraogonales à quatre atomes (groupe d'espace n°123, $P4 / mmm$) a été obtenue comme étant la plus petite structure ordonnée. Le composé binaire final BaS a aussi une structure de type NaCl (groupe d'espace n°225, $Fm\bar{3}m$) et celle-ci est modélisée en remplaçant les quatre atomes de Sr par des atomes de Ba.

III.4 Résultats et discussions.

III.4.1 composés binaires

III.4.1.1 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. C'est une étape fondamentale pour développer les calculs qui suivent (calculs des propriétés électroniques et élastiques). Elle consiste à optimiser le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B et leur dérivé B' des alliages binaires SrS et BaS . Pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale (Self Consistent Field SCF) pour différentes valeurs du paramètre de réseau expérimental, ces calculs ont été effectués par le processus d'optimisation du volume en utilisant la méthode PBE-GGA.

Les paramètres d'équilibres (a , B et B') sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [14] donnée par:

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'_0(B'_0-1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0-1} \right] \quad (\text{III.3})$$

Avec :
$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

Où E , B_0 , V_0 , et B'_0 sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Ces paramètres à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés SrS , BaS dans la phase rocksalt ($NaCl$) est présentée dans la figure (III.1).

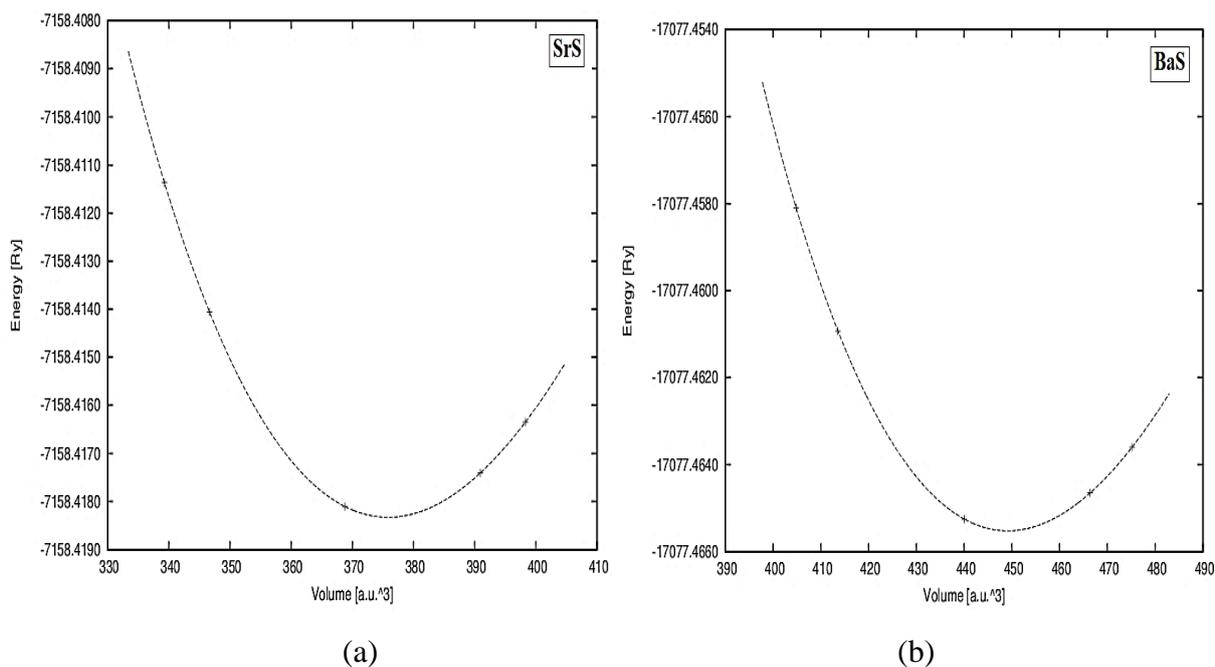


Figure.III.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation PBE-GGA dans la phase rocksalt pour les composés binaires : (a) SrS et (b) BaS .

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée dans la phase rocksalt ($NaCl$) sont reportés dans le tableau (III.1) et sont comparés aux données expérimentales et à d'autres résultats théoriques.

Tableau III.1. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires SrS , BaS par l'approximation $PBE-GGA$ dans la phase rocksalt.

Matériaux	Méthode	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	
SrS	<u>Nos calculs</u>	<u>PBE-GGA</u>	6.062	48.109	4.287
	<u>Autres calculs</u>		5.972 ^a	47.94 ^a	4.34 ^a
			6.023 ^b	51.103 ^b	4.19 ^f
			6.050 ^c	48.30 ^c	-
			6.061 ^d	48.25 ^d	-
			6.065 ^e	46.263 ^e	-
		6.076 ^{f, g}	47 ^f - 48.25 ^g	-	
				-	
	<u>Calculs expérimentales</u>		6.024 ^h	58 ^h	-
	<u>Nos calculs</u>	<u>PBE-GGA</u>	6.433	41.423	4.422
BaS	<u>Autres calculs</u>		6.270 ⁱ	52.39 ⁱ	4.92 ⁱ
			6.410 ^b	37.299 ^b	4.194 ^d
			6.436 ^d	41.14 ^d	5.81 ^l
			6.44 ^j	40.93 ^j	-
			6.446 ^k	40.28 ^k	-
		6.469 ^l	42.36 ^l	-	
<u>Calculs expérimentales</u>		6.389 ^m	39.42 ^m	-	

^a: Référence [15], ^b: Référence [16], ^c: Référence [17], ^d: Référence [18], ^e: Référence [19]
^f: Référence [20], ^g: Référence [21], ^h: Référence [13], ⁱ: Référence [22], ^j: Référence [23]
^k: Référence [24], ^l: Référence [25], ^m: Référence [26]

Pour la validation de nos résultats, nous avons comparé nos valeurs optimisées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes. Nous constatons que les résultats du paramètre de maille trouvés sont en accord avec celles citées dans les travaux : [c, d, e] pour le composé SrS et [b, d, j, k] pour le composé BaS. On remarque aussi que les valeurs du module de compressibilité calculées concordent bien avec celles citées dans les travaux : [c, d, f, g] pour SrS et [d, j] pour BaS.

Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous avons rencontré une sur-estimation des paramètres de maille pour les deux composés SrS et BaS. Pour les modules de compressibilité, nous remarquons une sous-estimation pour le composé SrS par rapport à

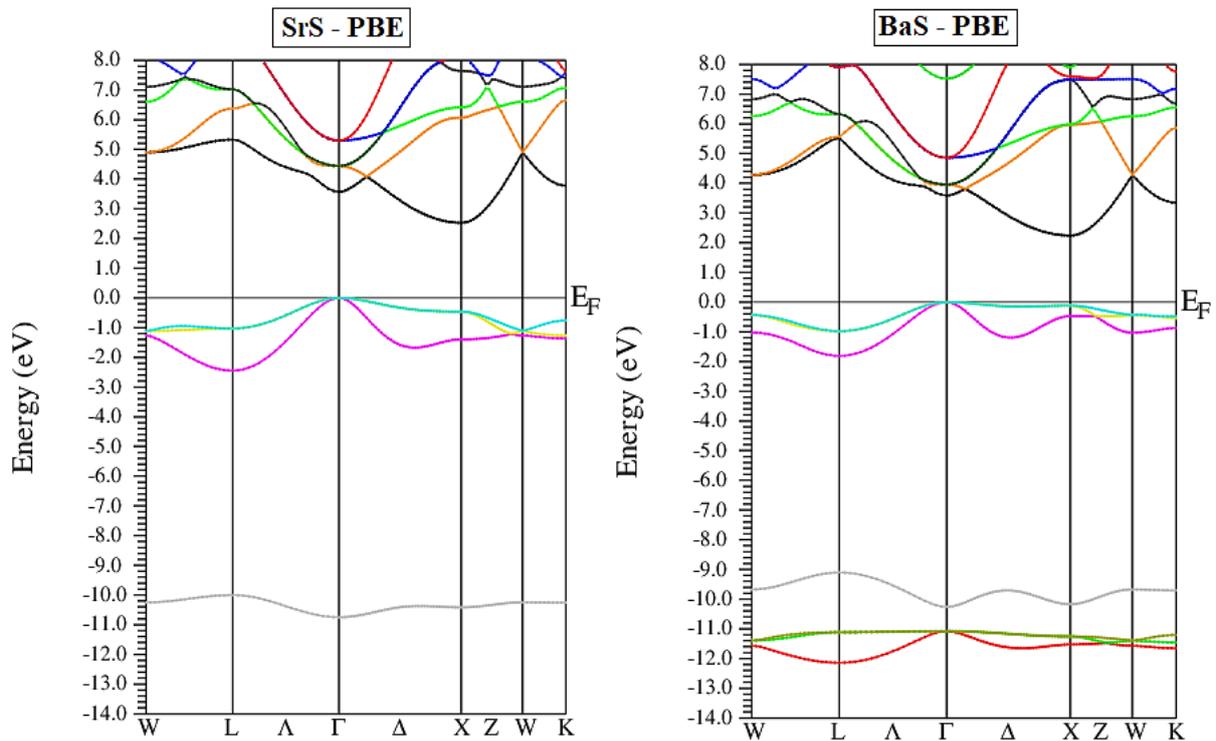
l'expérience mais, en ce qui concerne le composé BaS on observe une sur-estimation de ce module.

III.4.1.2 Propriétés électroniques

III.4.1.2.1 Structures des bandes

Pour une fabrication efficace de dispositifs électroniques, la recherche de semi-conducteurs appropriés en termes de structure de bande électronique ainsi que les gaps énergétiques est très importante. 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 leur longueur d'onde de fonctionnement dans les applications optoélectroniques. Dans cette partie, nous avons effectué le calcul des structures de bandes électroniques des composés *SrS* et *BaS* dans leurs phase B1 (rocksalt) en utilisant les paramètres du réseau optimisés précédemment.

La figure (III.2) montre les structures de bandes des composés *SrS* et *BaS* dans la phase rocksalt (*B1*), où les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation PBE-GGA ainsi que l'approximation mBJ pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.



(a)

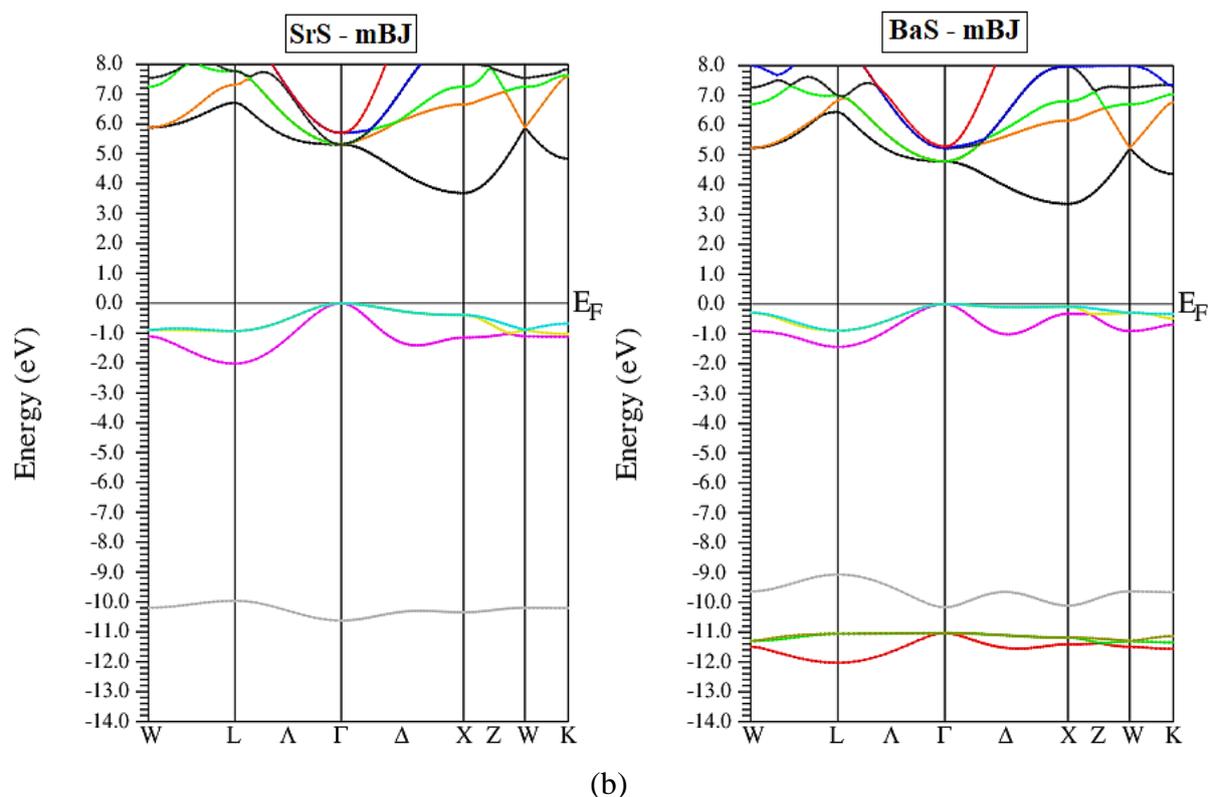


Figure III.2. La structure de bande des composés *SrS* et *BaS* dans la phase rocksalt en utilisant les approximations : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite dite gap, qui sépare la bande de valence à celle de la bande de conduction.

D'après La figure (III.2), on remarque que les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, la seule différence apparait au niveau des valeurs numériques des gaps.

Pour les deux composés *SrS* et *BaS*, on observe que 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, donc ces deux composés possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$.

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues par les deux approximations sont groupées dans le tableau (III.2).

Tableau III.2. Valeurs des gaps d'énergies indirects des composés *SrS* et *BaS* par les deux approximations : *PBE-GGA* et *mBJ* dans la phase rocksalt.

<u>Composé</u>	<u>Points de symétrie dans IBZ</u>	<u>Les gaps énergétiques (eV)</u>			
		<u>Nos calculs</u>		<u>EXP</u>	<u>Autre calculs</u>
		<i>PBE-GGA</i>	mBJ		
SrS	$\Gamma \rightarrow X$	2.529	3.690	4.32 ⁿ	2.15 ^a , 2.29 ^b , 2.30 ^q , 2.45 ^r 2.53 ^e , 2.535 ^d , 3.60 ^s , 3.663 ^d
BaS	$\Gamma \rightarrow X$	2.240	3.363	3.88 ^o 3.90 ^p	2.084 ^b , 2.17 ^t , 2.25 ^u , 2.26 ^l 2.30 ^v , 2.235 ^d , 3.30 ^s , 3.356 ^d

ⁿ : Référence [27], ^o : Référence [28], ^p : Référence [29], ^a : Référence [15], ^b : Référence [16]
^q : Référence [30], ^r : Référence [31], ^e : Référence [19], ^d : Référence [18], ^s : Référence [32]
^t : Référence [33], ^u : Référence [34], ^l : Référence [25], ^v : Référence [35].

On note que les résultats obtenus avec l'approximation PBE-GGA sont sous-estimés par rapport à ceux de l'expérience, ce qui est bien connu sur les méthodes utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par contre ces valeurs calculées concordent bien avec les autres travaux théoriques.

Avec l'approximation mBJ, les gaps sont nettement améliorés, ils sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec ceux trouvés par l'approximation PBE-GGA. Donc L'approximation mBJ permet de calculer les gaps d'énergies avec une excellente précision.

III.4.1.3.2 Densité d'états

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 bande.

Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés *SrS* et *BaS* dans la phase rocksalt en utilisant les approximations : *PBE-GGA* et *mBJ*.

Les figures (III.3-III.8), illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour les deux composés, nous remarquons que les DOS obtenues avec les deux approximations sont très similaires. 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). Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

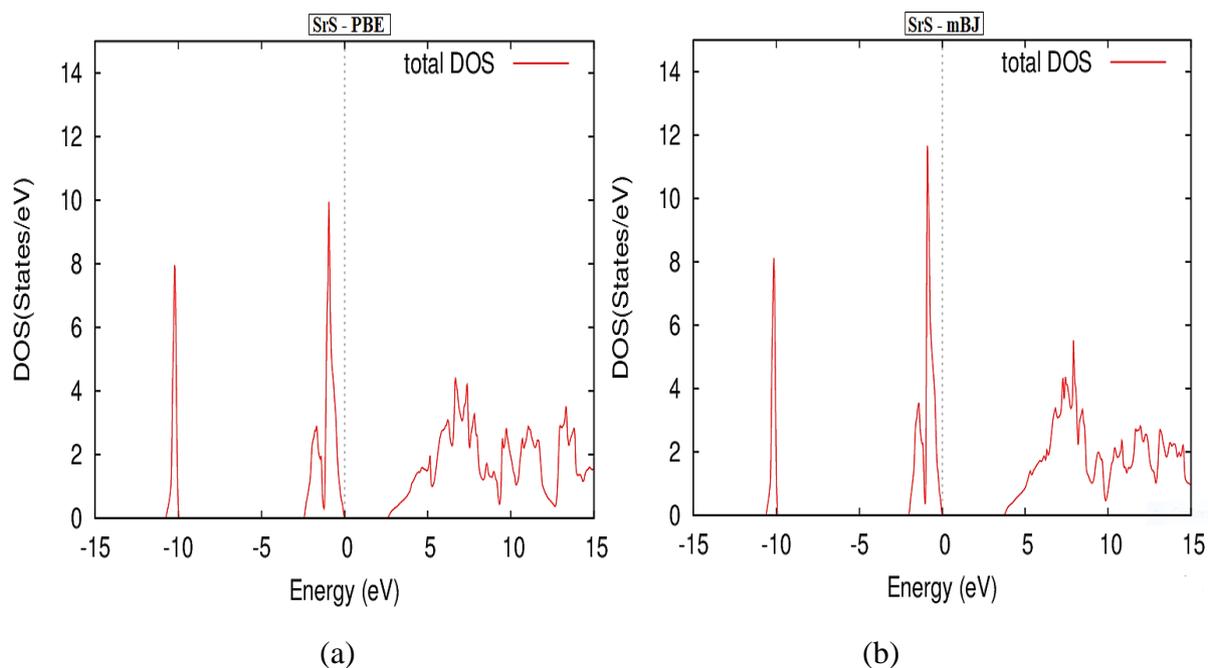


Figure III.3. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

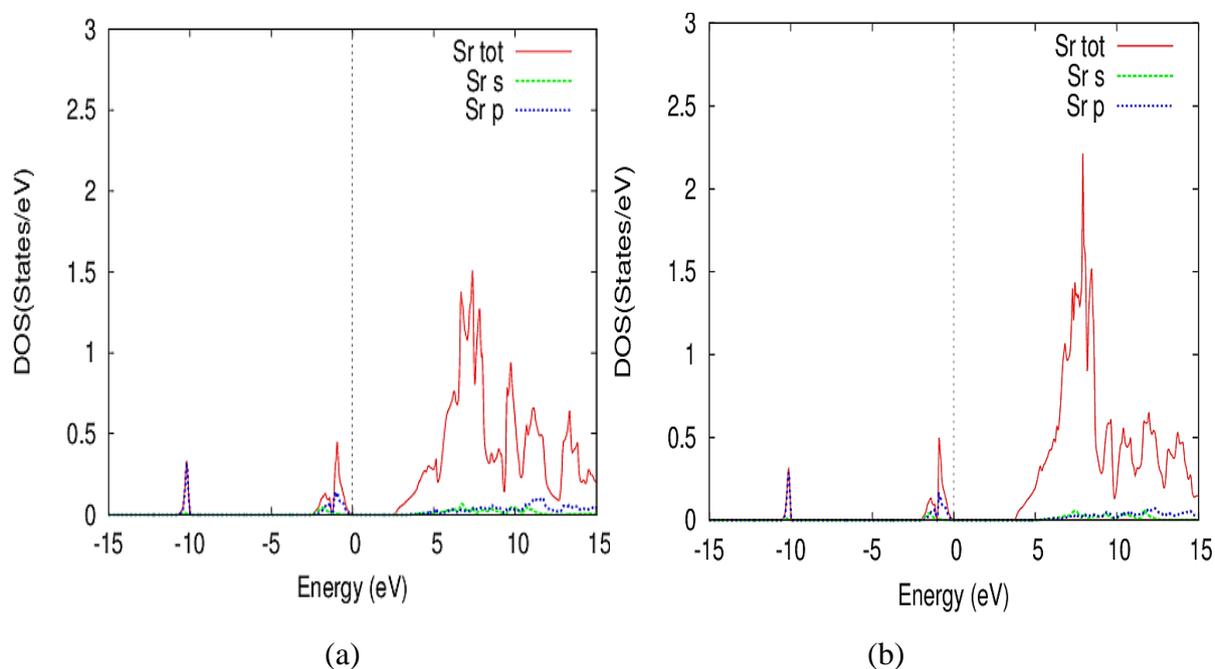


Figure III.4. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

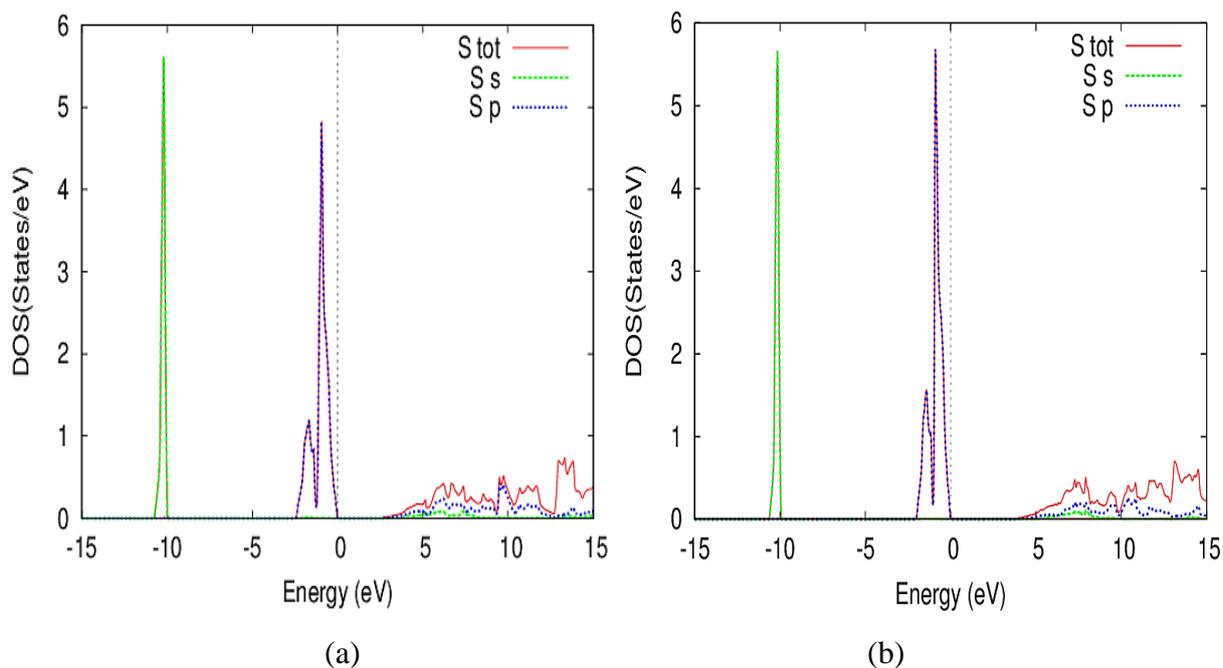


Figure III.5. La densité d'état totale du SrS dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

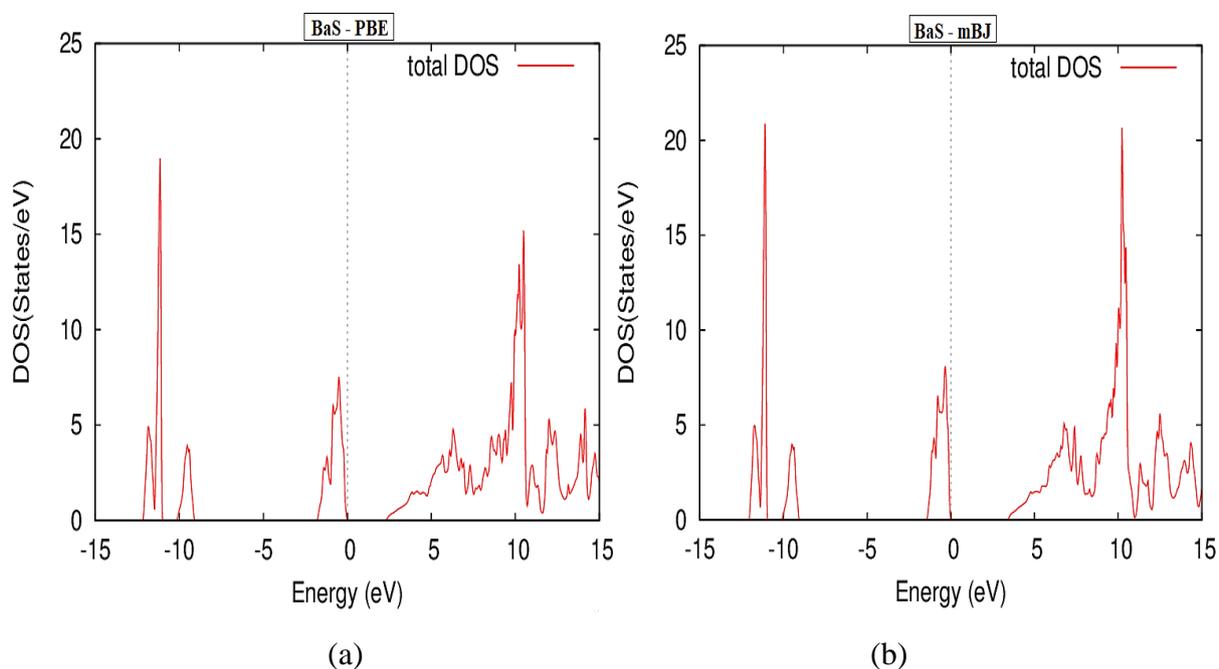


Figure III.6. La densité d'état totale du BaS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

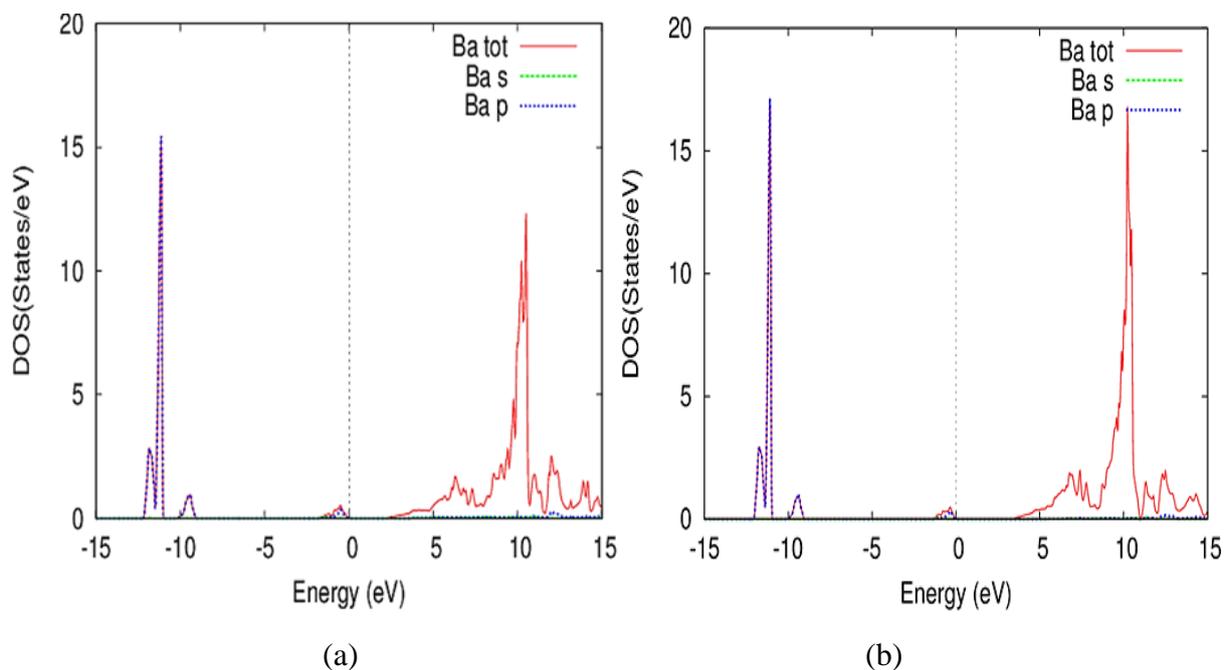


Figure III.7. La densité d'état totale du *BaS* dans la structure rocksalt, l'atome « *Ba* » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

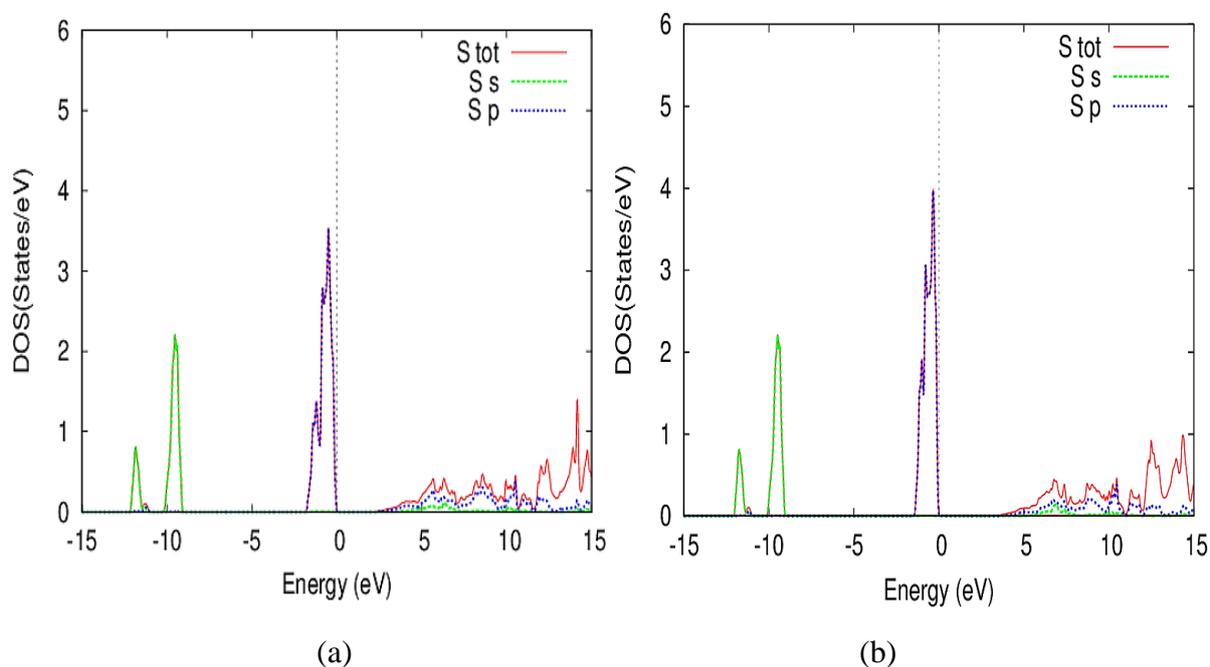


Figure III.8. La densité d'état totale du *BaS* dans la structure rocksalt, l'atome « *S* » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

D'après les figures précédentes nous soulignons l'existence de deux régions au-dessous du niveau de Fermi et une au-dessus de ce niveau.

Pour le semi-conducteur SrS la première région de $-15 \rightarrow -10$ est dominée par les états s de S avec une faible contribution des états p de Sr ; la structure qui suit de $-5 \rightarrow 0$ est dominée par les états p de S avec une négligeable contribution d'états s et p de Sr ; la dernière structure de $0 \rightarrow 15$ est dominée par les états s et p de S et une faible contribution des états s et p de Sr .

Concernant le semi-conducteur BaS la première région de $-15 \rightarrow -10$ est dominée par les états p de Ba avec une petite contribution des états s de S ; la structure qui suit de $-5 \rightarrow 0$ est dominée par les états p de S ; la dernière structure de $0 \rightarrow 15$ est dominée par les états s et p de S .

III.4.2 Alliages ternaires

Les propriétés structurales et électroniques de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ sont étudiées dans la phase rocksalt (BI) pour les différentes concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$. Les calculs de leurs propriétés ont été réalisés par des super-cellules répétées périodiquement de huit atomes occupant les positions $(0, 0, 0)$; $(0.5, 0.5, 0)$; $(0.5, 0, 0.5)$; $(0, 0.5, 0.5)$; $(0.5, 0.5, 0.5)$; $(0, 0, 0.5)$; $(0, 0.5, 0)$ et $(0.5, 0, 0)$.

III.4.2.1 Propriétés structurales

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$ consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour de la valeur du volume d'équilibre et pour chaque concentration $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Ces énergies calculées en fonctions du volume sont ensuite ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [14] afin d'obtenir les paramètres d'équilibres c'est-à-dire le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B_0' .

Les courbes obtenues de la variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation $PBE-GGA$ dans la phase rocksalt de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ sont illustrées dans la figure (III.9).

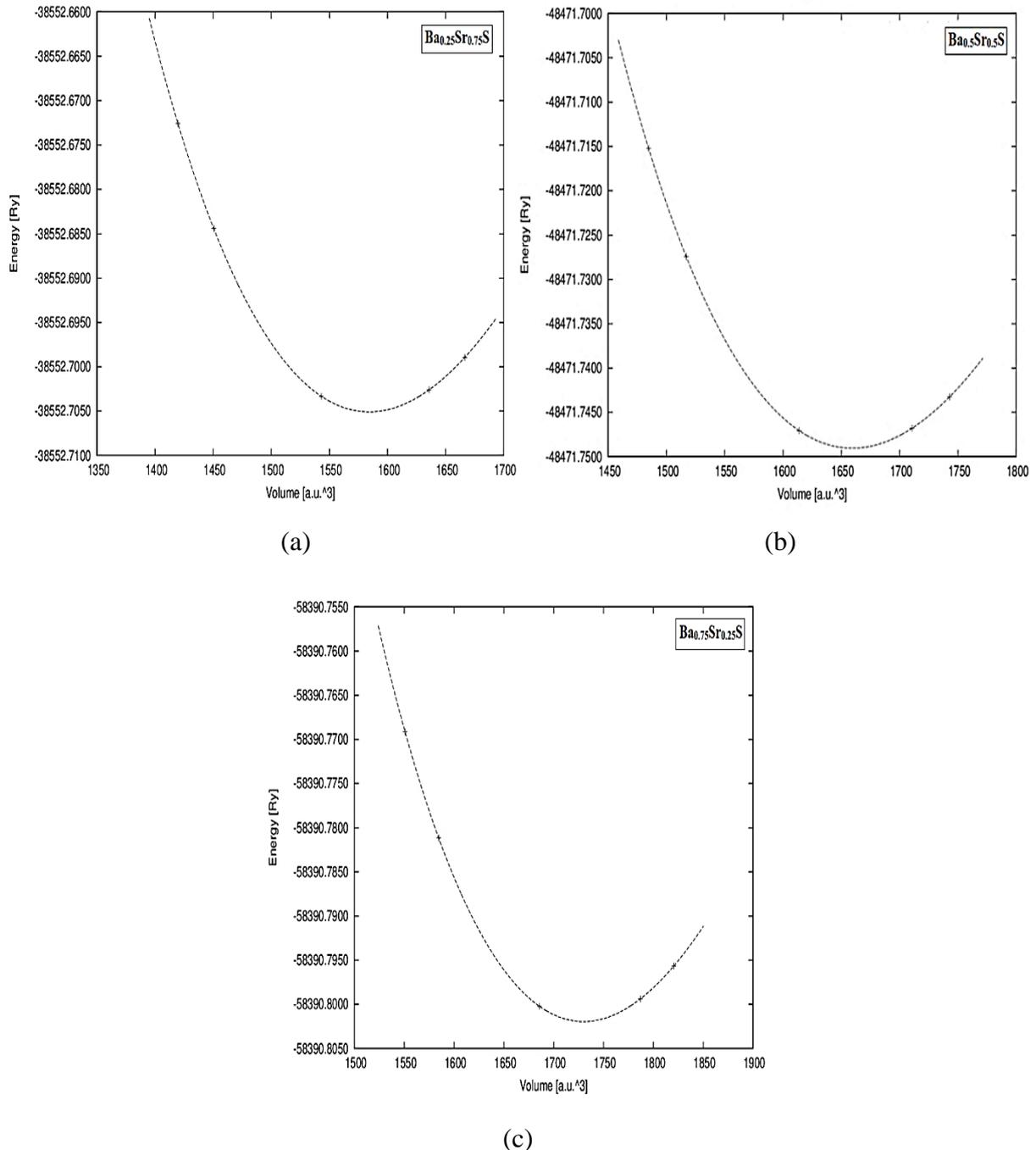


Figure III.9. La variation de l'énergie totale en fonction du volume calculée par l'approximations *PBE-GGA* de l'alliage: (a) $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$, (b) $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ et(c) $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux (les paramètres : a, B et B') des alliages ternaires obtenus ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques sont groupés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Paramètre du réseau \mathbf{a}_0 , module de compressibilité \mathbf{B}_0 et sa dérivée \mathbf{B}'_0 pour l'alliage ternaire $Ba_xSr_{1-x}S$ par les approximations $GGA(PBE)$ dans la phase rocksalt.

<u>Matériaux</u>		<u>Nos calculs</u>	Exp	<u>Autres calculs</u>
		<u>PBE-GGA</u>		
<i>SrS</i>	a(A°)	6.062	6.024 ^h	5.972 ^a , 6.023 ^b , 6.050 ^c , 6.061 ^d , 6.065 ^e , 6.076 ^{f, g}
	B(GPa)	48.109	58 ^h	47.94 ^a , 51.103 ^b , 48.30 ^c , 48.25 ^d 46.263 ^e , 47 ^f , 48.25 ^g
	B' ₀	4.287	-	4.34 ^a , 4.19 ^f
<i>Ba_{0.25}Sr_{0.75}S</i>	a(A°)	6.169	-	6.119 ^b , 6.169 ^d
	B(GPa)	46.156	-	57.27 ^b , 45.91 ^d
	B' ₀	4.277	-	-
<i>Ba_{0.50}Sr_{0.50}S</i>	a(A°)	6.265	-	6.208 ^b , 6.265 ^d
	B(GPa)	44.281	-	55.215 ^b , 44.28 ^d
	B' ₀	4.410	-	-
<i>Ba_{0.75}Sr_{0.25}S</i>	a(A°)	6.353	-	6.310 ^e , 6.353 ^d
	B(GPa)	42.735	-	49.341 ^b , 42.65 ^d
	B' ₀	4.418	-	-
<i>BaS</i>	a(A°)	6.433	6.389 ^m	6.270 ⁱ , 6.410 ^b , 6.436 ^d 6.44 ^j , 6.446 ^k , 6.469 ^l
	B(GPa)	41.423	39.42 ^m	52.39 ⁱ , 37.299 ^b , 41.14 ^d 40.93 ^j , 40.28 ^k , 42.36 ^l
	B' ₀	4.422	-	4.92 ⁱ , 4.194 ^d , 5.81 ^m

^a: Référence [15], ^b: Référence [16], ^c: Référence [17], ^d: Référence [18], ^e: Référence [19]

^f: Référence [20], ^g: Référence [21], ^h: Référence [13], ⁱ: Référence [22], ^j: Référence [23]

^k: Référence [24], ^l: Référence [25], ^m: Référence [26]

Nous avons constaté que les résultats obtenus pour les alliages ternaires $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ sont en bon accord avec ceux trouvés par : Ameri et al. [16] et Chelli et al. [18]. On note qu'il n'y a aucun résultat expérimental se rapportant à ces alliages dans la littérature.

Nos paramètres de réseau optimisés calculés sont également utilisés pour le calcul des propriétés électroniques et élastiques de l'alliage ternaire $Ba_xSr_{1-x}S$.

La loi de Vegard [36] pour le système d'alliage idéal stipule que les atomes sont situés sur des sites de réseau idéaux et que le paramètre de réseau varie linéairement avec la concentration x . Elle est donnée par :

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{III.5})$$

Où a_{AC} , a_{BC} et $a(A_xB_{1-x}C)$ désignent le paramètre de réseau d'équilibre du composé binaire terminal (AC), du composé binaire initial (BC) et de leur alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ respectivement.

En revanche, certaines observations expérimentales [37] indiquent qu'il existe une relation non linéaire (quadratique) entre le paramètre de réseau du système d'alliage réel et la concentration x , en appliquant la formule (III.2), le paramètre de réseau de l'alliage ternaire s'écrit :

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} + b x(1-x) \quad (\text{III.6})$$

Le coefficient b du terme quadratique représente le désordre dans la mesure des paramètres de réseau, il est connu comme paramètre de bowing.

Nous pouvons également nous attendre à une relation linéaire (III.5) et aussi quadratique (III.6) pour le module de compressibilité pour les systèmes d'alliages.

Les variations du paramètre de maille en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ par l'approximation *PBE-GGA* est représentée dans la figure (III. 10), et les résultats sont comparés à ceux obtenus par la loi de Vegard (variation linéaire idéale).

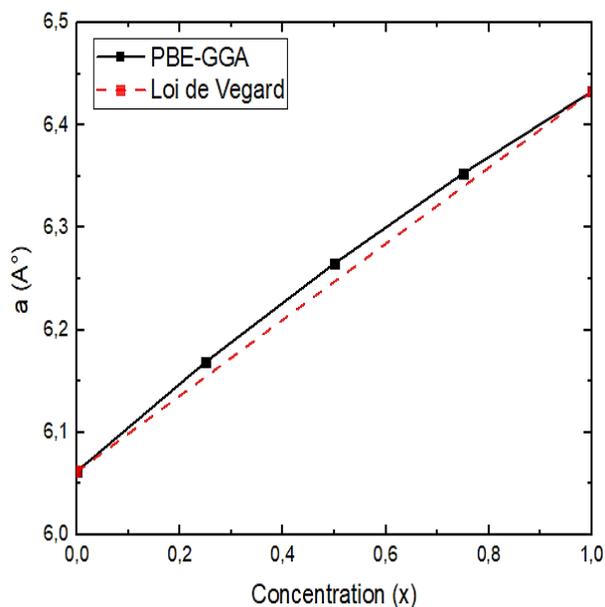


Figure III.10. La variation du paramètre de maille en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ par l'approximation *PBE-GGA*.

Il ressort clairement de cette figure qu'il y a une faible déviation de la courbe du paramètre de réseau calculé en fonction de la concentration x par rapport à la loi de Vegard avec un paramètre de bowing (écart à la linéarité) égal à -0.069 \AA , cette valeur est obtenue en ajustant les valeurs calculées avec une fonction polynomiale de degré deux. Cette déviation par rapport à la linéarité est due à un faible écart entre le paramètre de réseau des composés binaires initial SrS (6.062 \AA) et terminal BaS (6.433 \AA). Alors, l'origine du bowing résulte de la substitution d'un atome par un autre de dimension différente, cet effet n'est pas pris en compte dans la loi de Vegard. Globalement, nous pouvons donc dire que nos alliages obéissent à la loi de Vegard. On remarque aussi que le paramètre de maille augmente avec la concentration de *Ba* dans l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$.

La dépendance en composition des modules de compressibilité par l'approximation *PBE-GGA* de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ est illustrée dans la figure (III.11), la courbe obtenue est comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

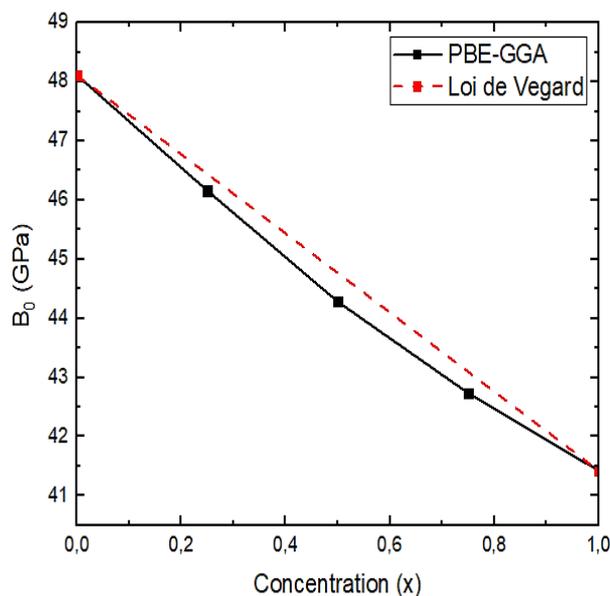


Figure III.11. La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ par l'approximation PBE - GGA.

Dans cette figure, une légère déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x par rapport à la loi de Vegard est observée pour cet alliage, avec un paramètre de désordre égal à 1.84 GPa , cet écart dû aux différences des valeurs des modules de compressibilité des composés binaires parents : SrS (48.109 GPa), et BaS (41.423 GPa).

On remarque aussi que la compressibilité dans cet alliage décroît en fonction de la croissance du numéro atomique de l'atome chalcogène, alors dans notre cas on peut dire que le sulfure de strontium (SrS) est plus rigide que le sulfure de barium (BaS).

III.4.2.2 Propriétés électroniques

III.4.2.2.1 Structures de bandes

L'étude de la structure électronique des alliages aide à spécifier son domaine d'application notamment pour les dispositifs optoélectroniques.

Dans cette section, les structures de bandes des alliages $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$, $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation *PBE-GGA* et l'approximation *mBJ* avec les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs.

Les courbes obtenues pour chaque alliage par les deux approximations dans la phase rocksalt (*B1*) sont illustrées dans les figures (III.12-III.14).

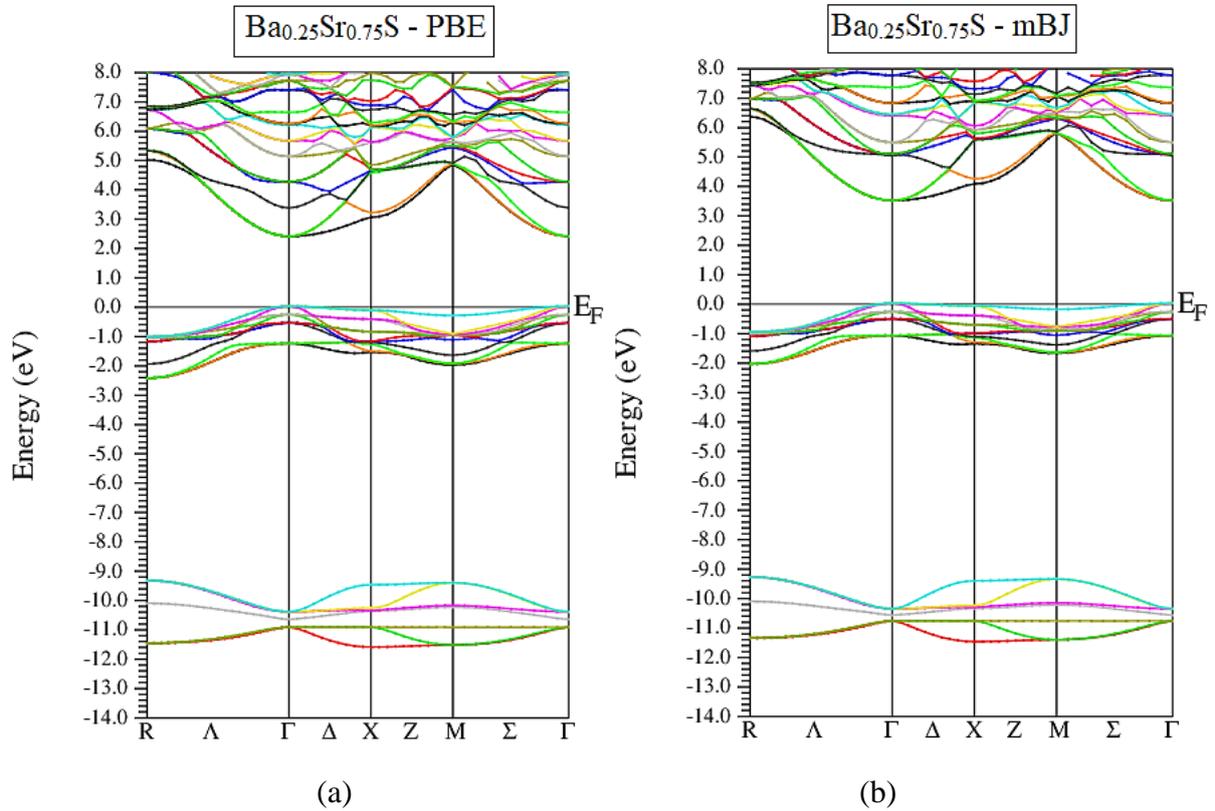


Figure III.12. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

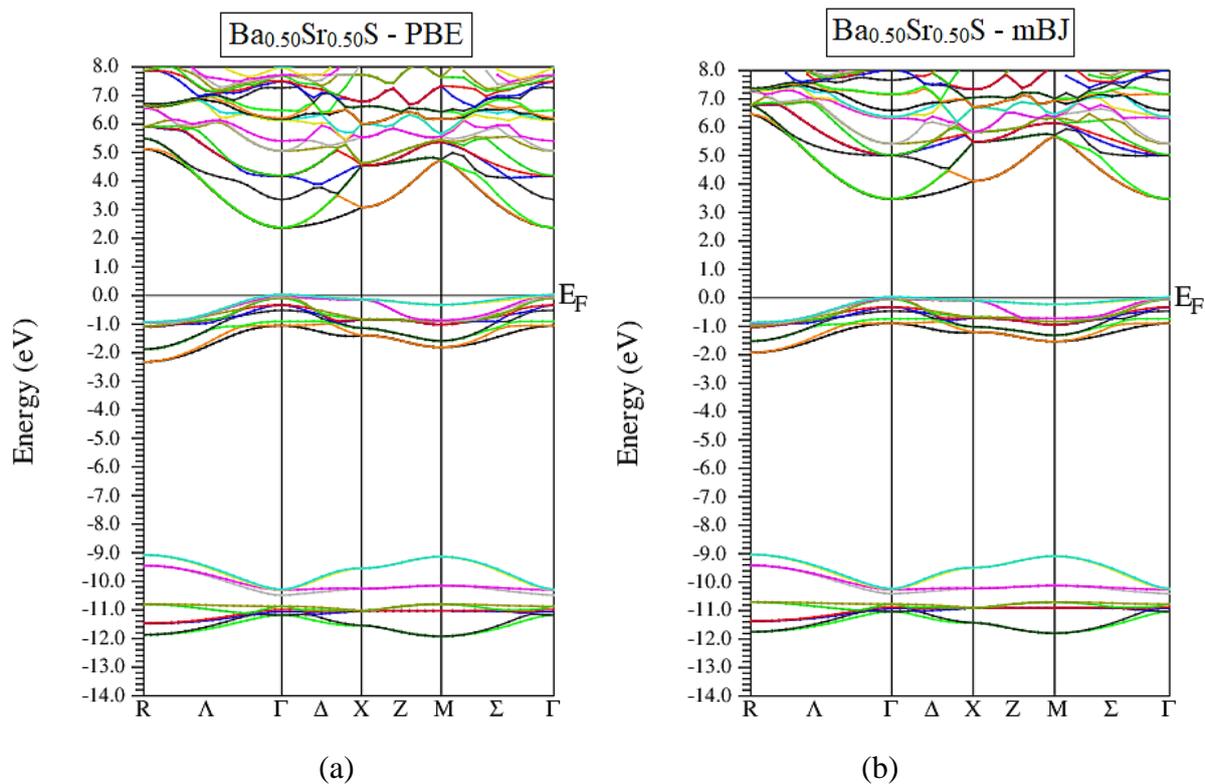


Figure III.13. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

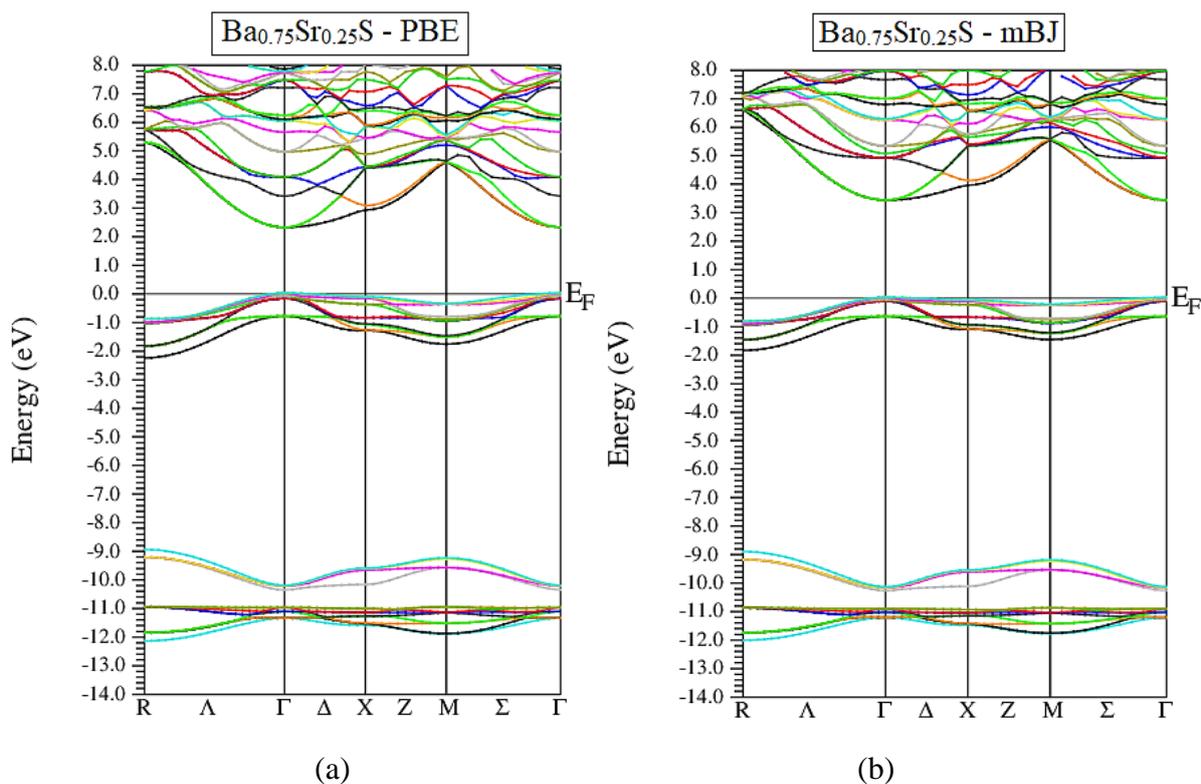


Figure III.14. La structure de bande de l'alliage $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*.

D'après ces figures, on remarque que les alliages $Ba_xSr_{1-x}S$ pour les concentrations $x = 0.25, 0.5, 0.75$ sont à gaps directs où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ .

III.4.2.3.2 Densité d'états

Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ pour $x = 0.25, 0.5, 0.75$ dans la phase rocksalt en utilisant les deux approximations : *PBE-GGA* et *mBJ*.

Les figures (III.15-III.26), illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour ces alliages.

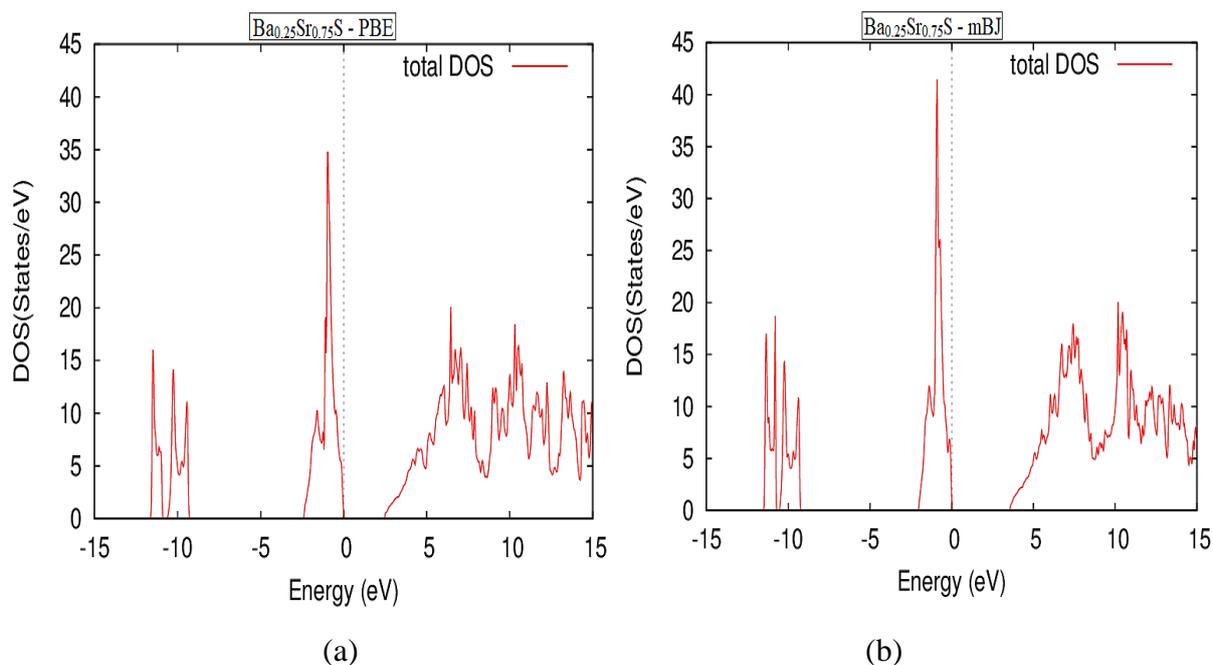


Figure III.15. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA(PBE)* et (b) *mBJ*.

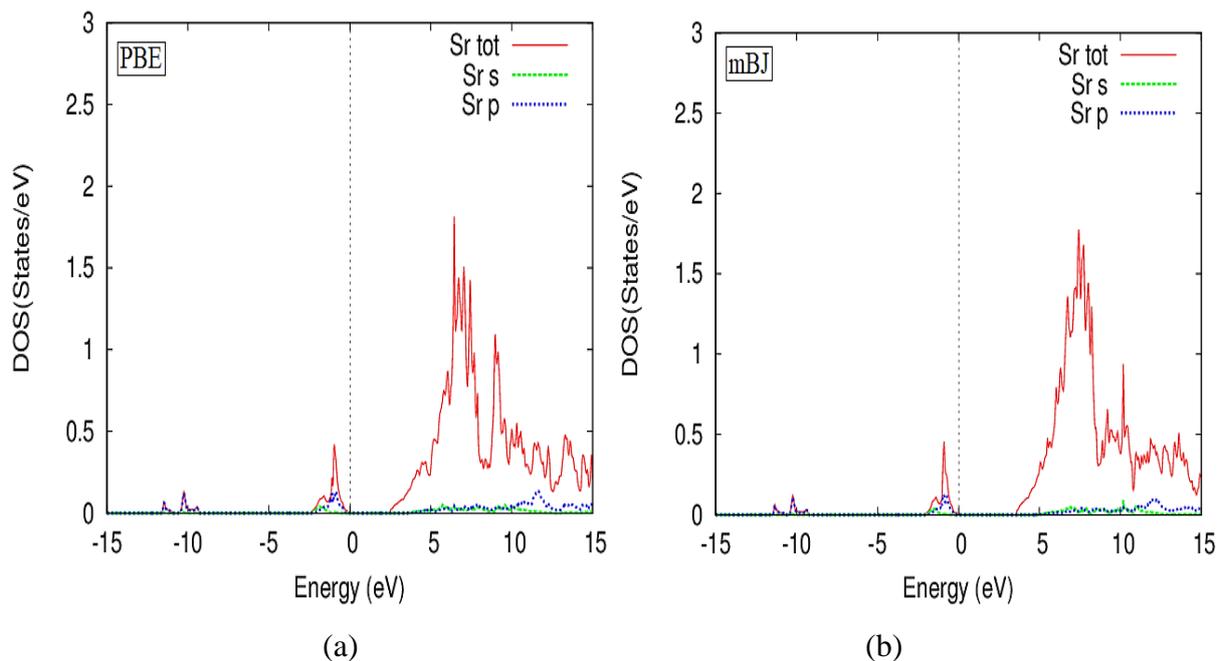


Figure III.16. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA(PBE)* et (b) *mBJ*.

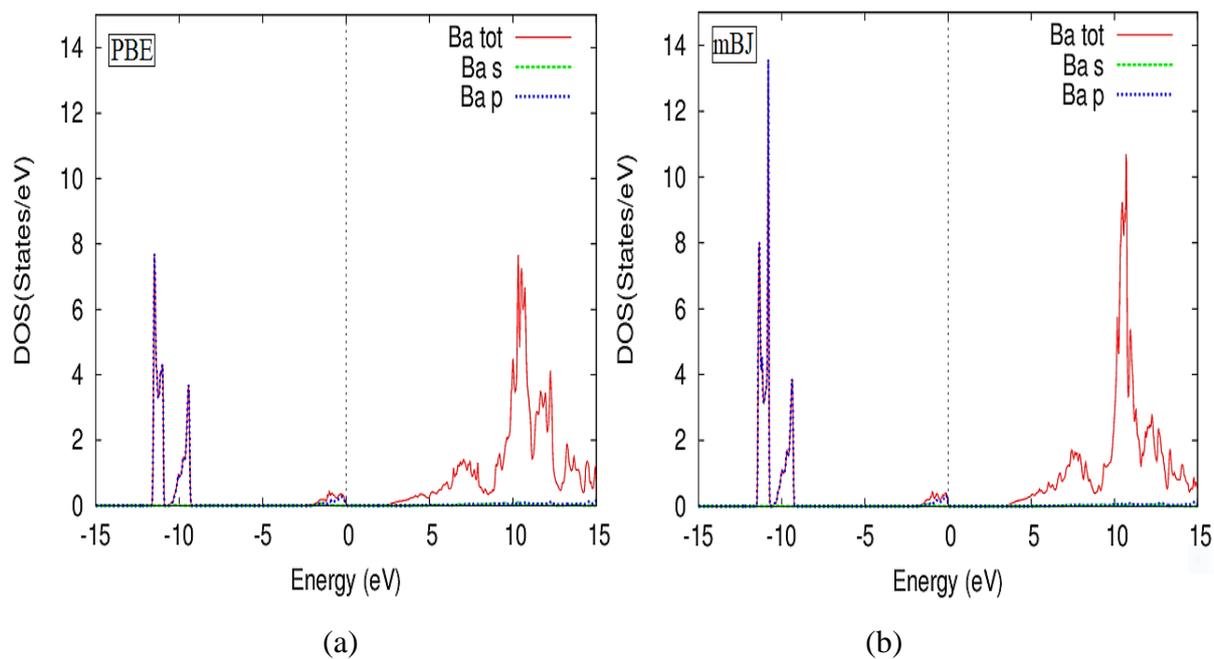


Figure III.17. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA(PBE)* et (b) *mBJ*.

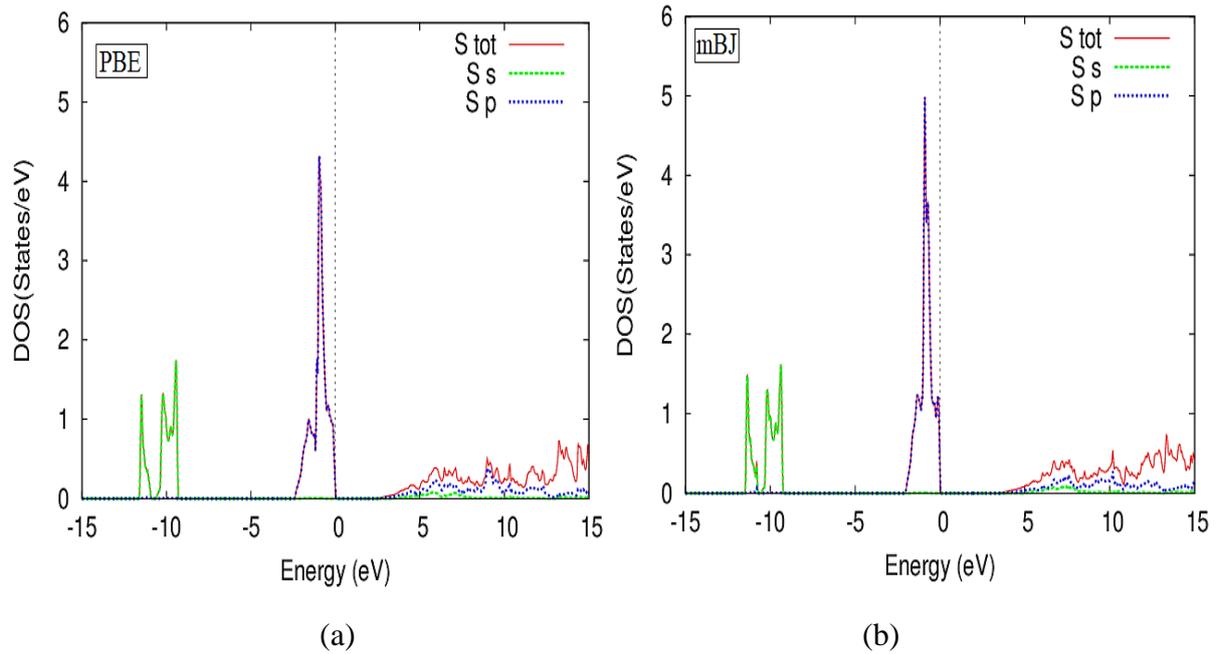


Figure III.18. La densité d'état totale du $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

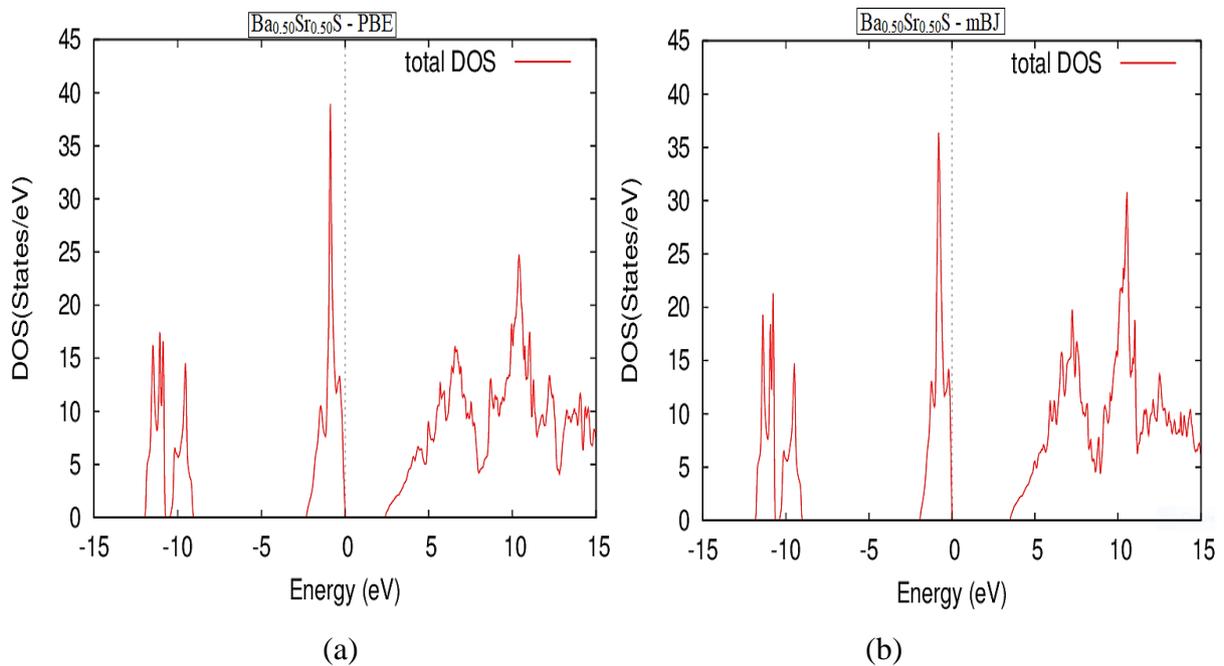


Figure III.19. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

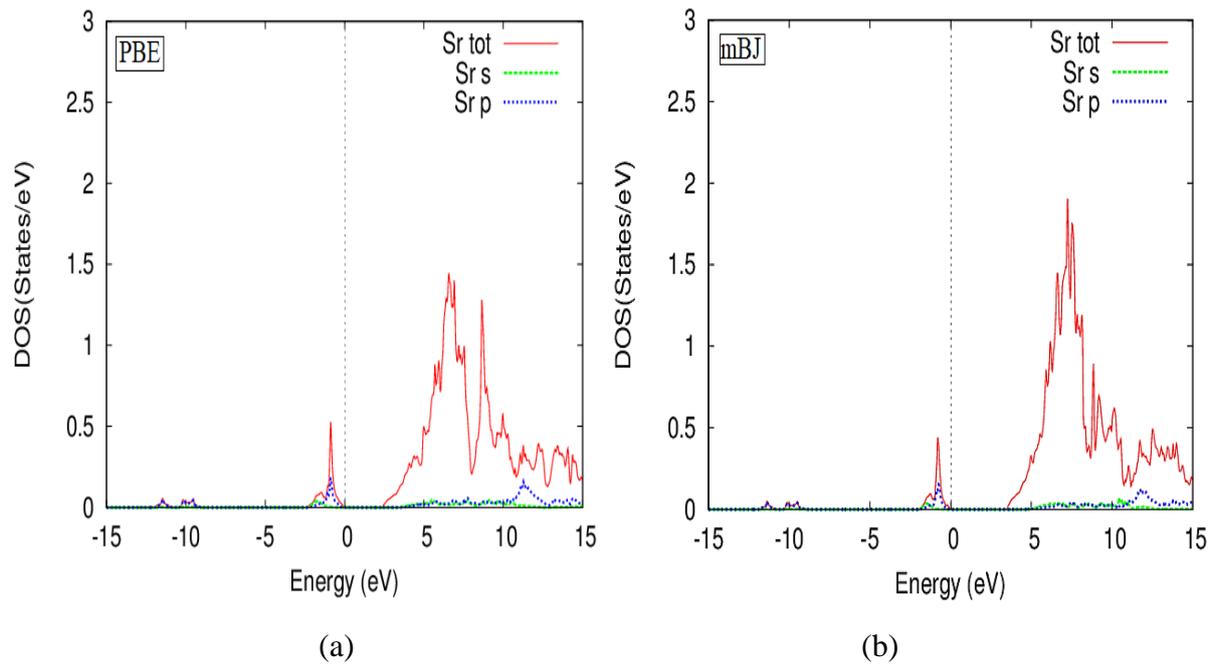


Figure III.20. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

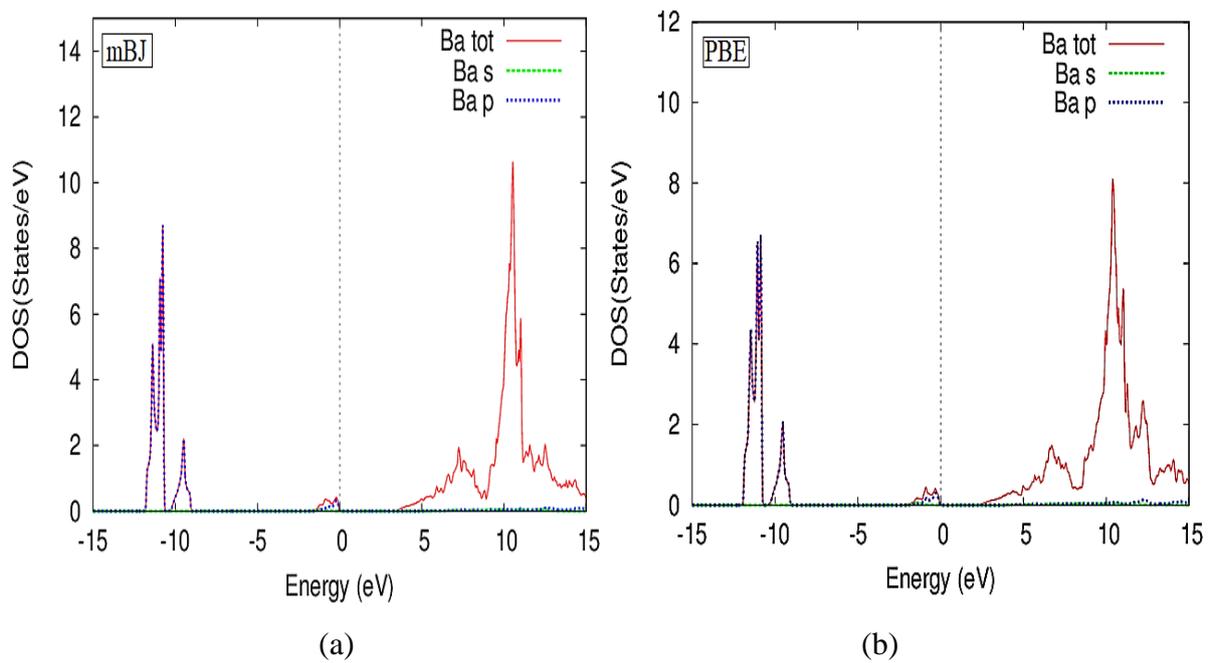


Figure III.21. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

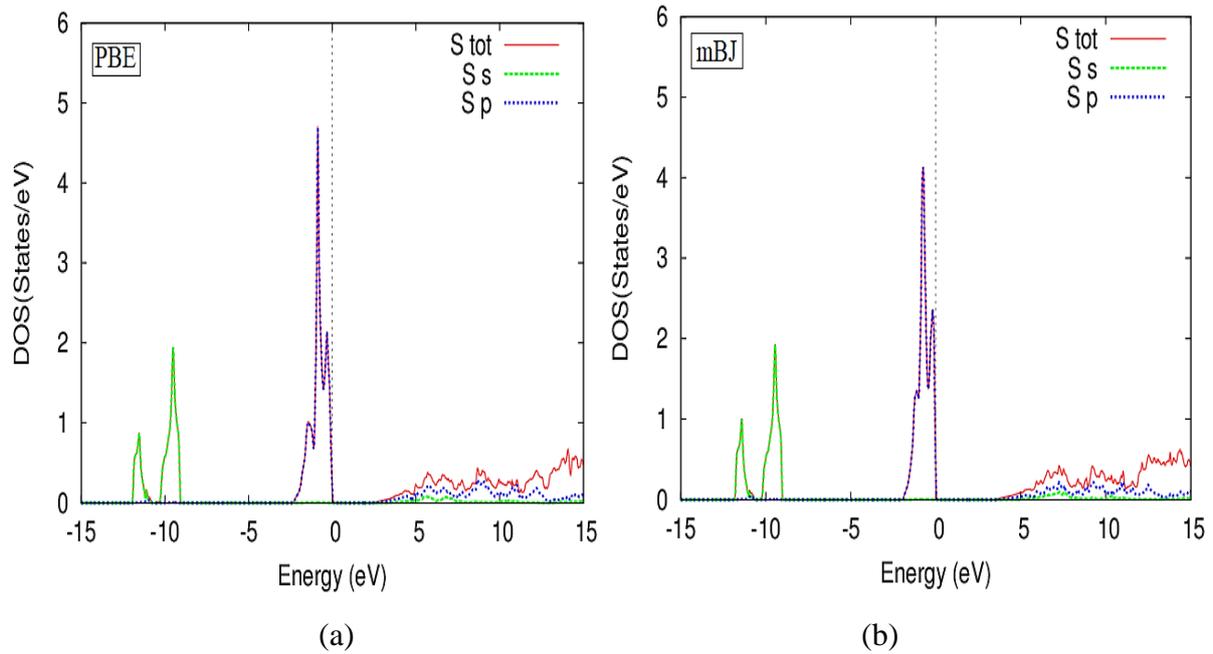


Figure III.22. La densité d'état totale du $Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

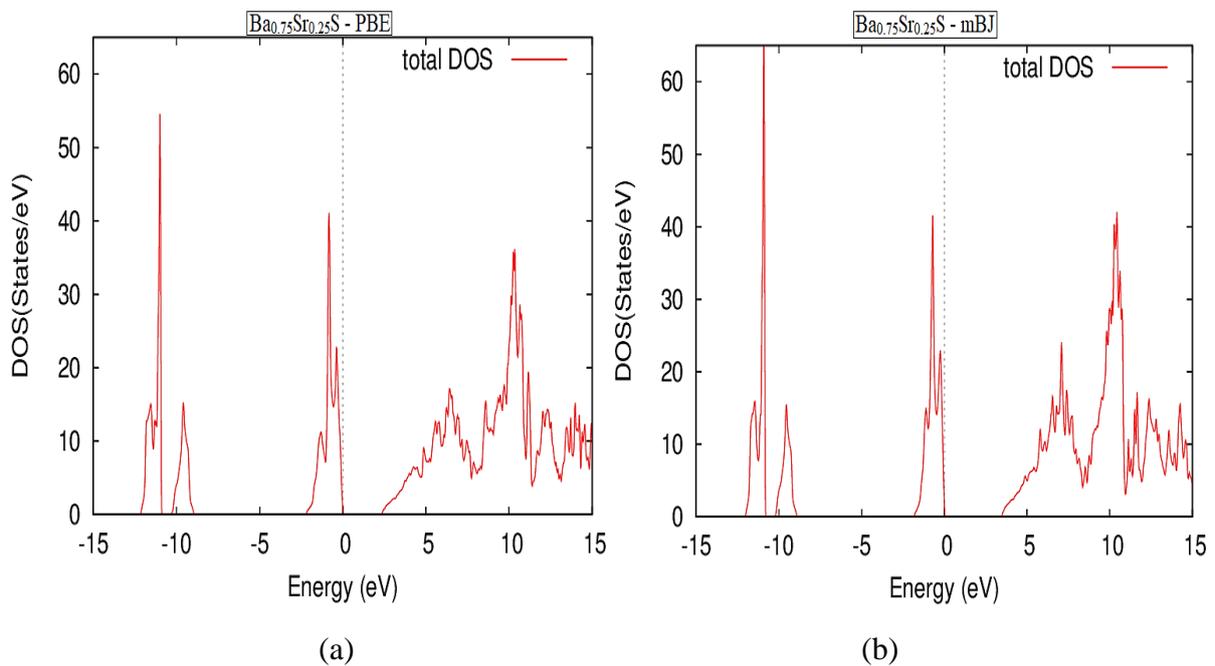


Figure III.23. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

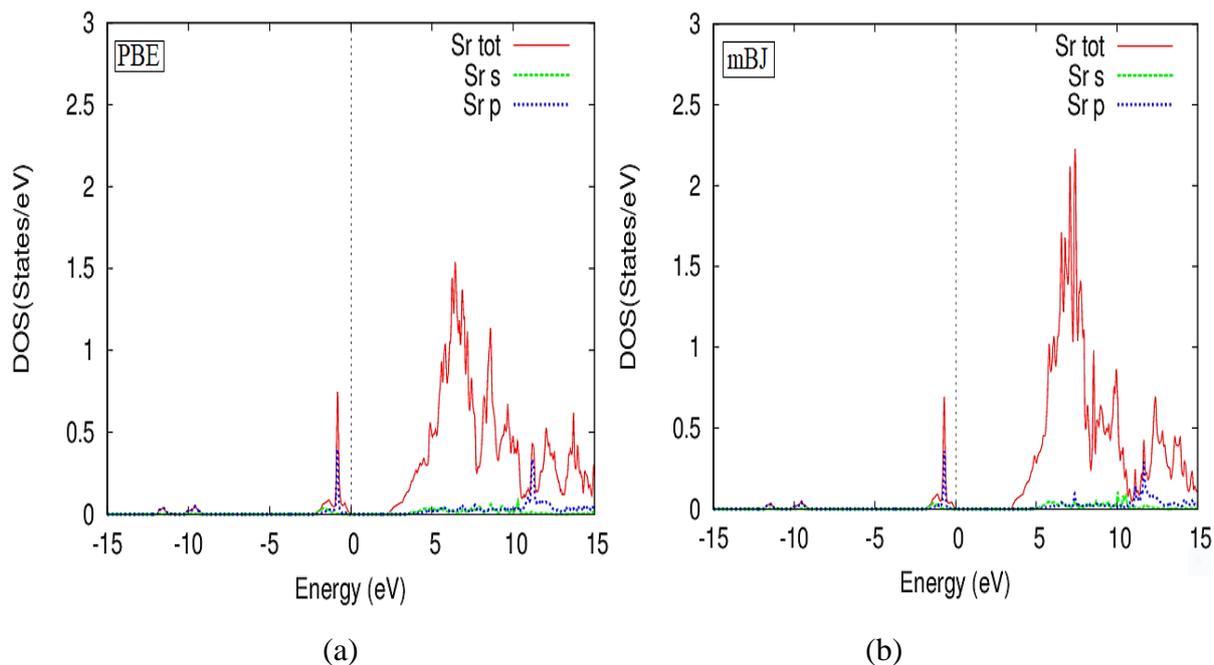


Figure III.24. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Sr » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

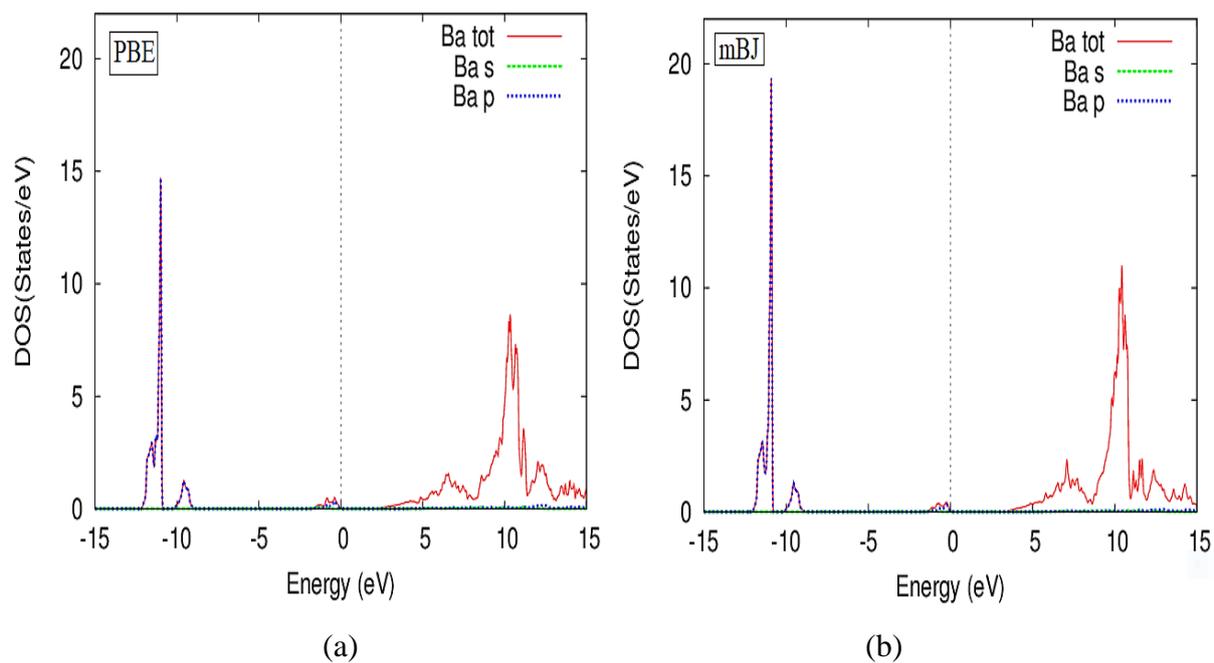


Figure III.25. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ba » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

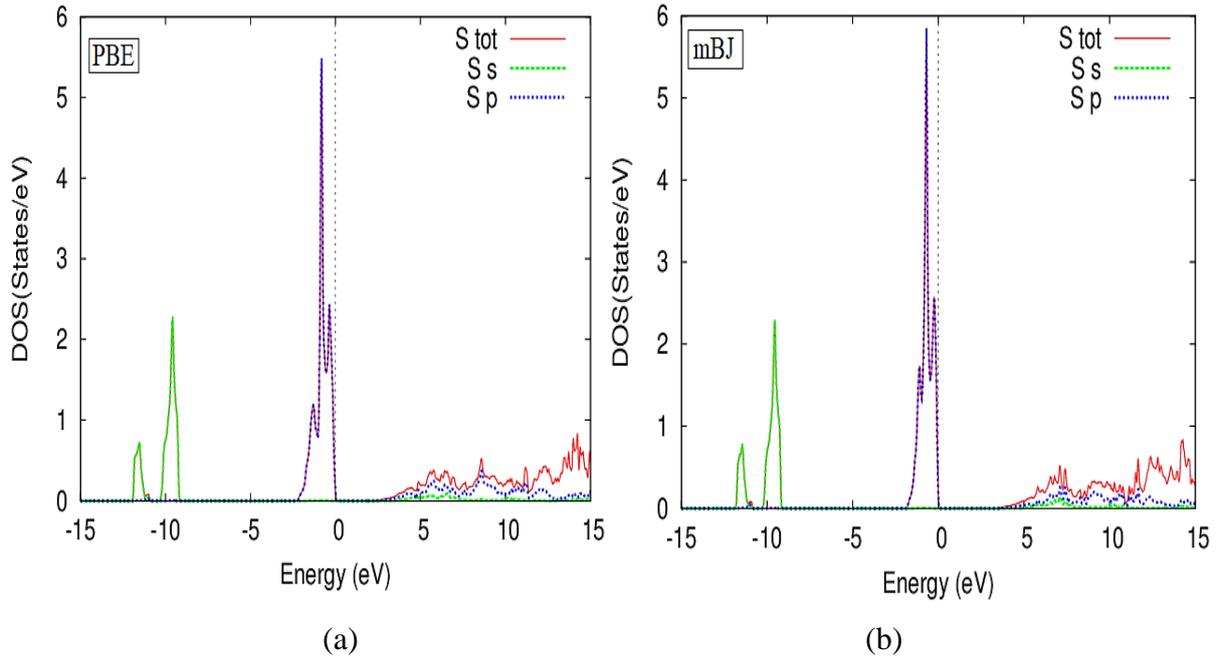


Figure III.26. La densité d'état totale du $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) *PBE-GGA* et (b) *mBJ*

Pour les alliages $Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}S$ et $Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$, la première région de $-15 \rightarrow -10$ est dominée par les états p de *Ba* avec une petite contribution des états s de *S*; la structure qui suit de $-5 \rightarrow 0$ est dominée par les états p de *S*, et une négligeable contribution des états p de *Sr*; La dernière structure de $0 \rightarrow 15$ est dominée par les états s et p de *S* et une faible contribution des états s et p de *Sr* et de *Ba*.

III.4.2.3.3 Le gap énergétique

III.4.2.3.3.1 Les gaps directs et indirects de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ pour différentes concentrations *x*

Les résultats relatifs aux gaps énergétiques issus de l'étude de la structure de bandes par les deux approximations *PBE-GGA* et *mBJ* pour les différentes concentrations *x* sont indiqués dans le tableau (III.4) et sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau III.4. Les gaps directs et indirects de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ pour différentes concentrations x par les deux approximations PBE-GGA et mBJ.

Composé	Les gaps énergétiques (eV)					
	Nos calculs				Exp	Autre calculs
	PBE-GGA		mBJ			
	$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	$(\Gamma \rightarrow X)$	$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	$(\Gamma \rightarrow X)$		
SrS	3.572	2.529	5.302	3.690	4.32 ⁿ	2.15 ^a , 2.29 ^b , 2.30 ^q , 2.45 ^r 2.53 ^e , 2.535 ^d , 3.60 ^s , 3.663 ^d
Ba _{0.25} Sr _{0.75} S	2.377	3.024	3.487	4.052	-	2.175 ^b , 2.365 ^d , 3.469 ^d
Ba _{0.50} Sr _{0.50} S	3.327	3.043	3.437	4.076	-	2.151 ^b , 2.331 ^d , 3.426 ^d
Ba _{0.75} Sr _{0.25} S	2.294	2.900	3.410	3.934	-	2.,154 ^b , 2.297 ^d , 3.404 ^d
BaS	3.589	2.240	4.789	3.363	3.88 ^o 3.90 ^p	2.084 ^b , 2.17 ^t , 2.25 ^u , 2.26 ^l 2.30 ^v , 2.235 ^d , 3.30 ^s , 3.356 ^d

ⁿ : Référence [27], ^o : Référence [28], ^p : Référence [29], ^a : Référence [15], ^b : Référence [16]
^q : Référence [30], ^r : Référence [31], ^e : Référence [19], ^d : Référence [18], ^s : Référence [32]
^t : Référence [33], ^u : Référence [34], ^l : Référence [25], ^v : Référence [35].

On note qu'il n'y a aucun résultat expérimental se rapportant à ces alliages dans la littérature. Les résultats trouvés par l'approximation *mBJ* sont élevés par rapport à ceux trouvés par l'approximation *PBE-GGA*. En remarque aussi que nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Chelli et al.[18].

III.4.2.3.3.2 Effet des concentrations x sur les gaps énergétiques directs et indirects

Pour mieux comprendre l'évolution des gaps énergétiques de ces alliages, la variation de ces gaps en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$) avec les deux approximations PBE-GGA et mBJ est représentée sur la figure (III.27).

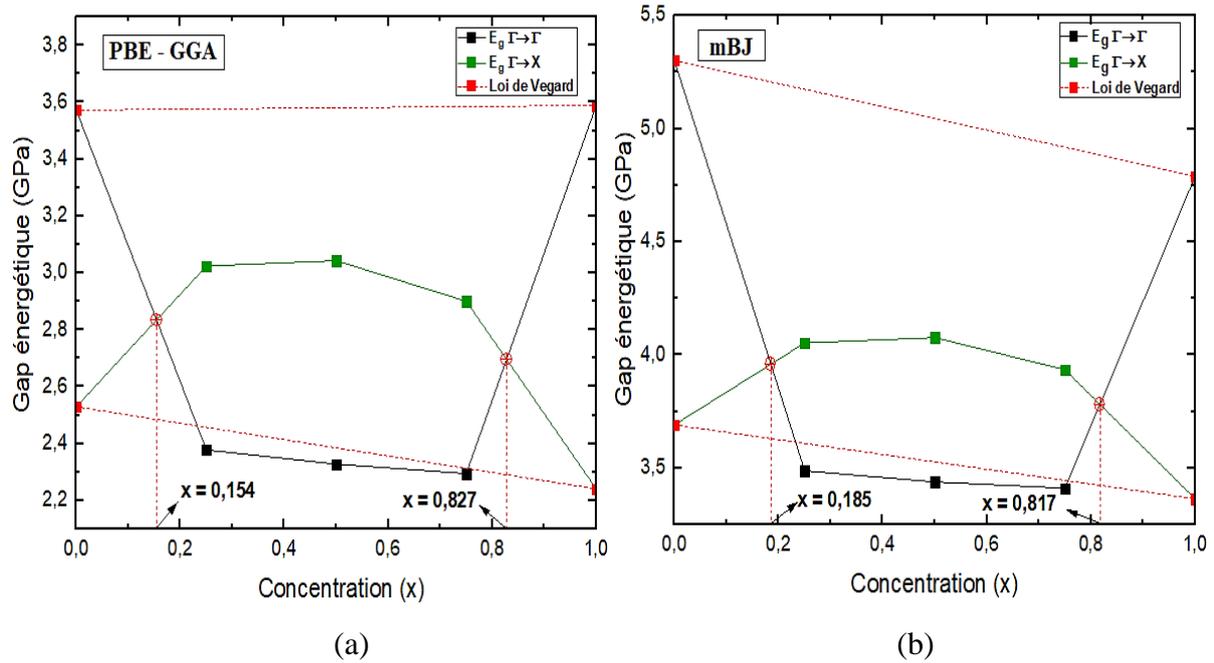


Figure III.27. La variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$, par l'approximation : (a) $PBE-GGA$ et (b) mBJ .

On remarque que pour les deux approximations $PBE-GGA$ et mBJ , le gap énergétique diminue de façon non linéaire en fonction de la concentration x , fournissant ainsi un écart important à la linéarité ; cet écart se traduit par un facteur de désordre calculé en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique de la forme :

$$E = E_0 + ax + bx^2 \quad (III.7)$$

Où b est le paramètre de désordre du gap énergétique. Les expressions analytiques des gaps directs prennent alors les écritures suivantes :

$$Ba_xSr_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} E_g^{PBE-GGA} = 3.55546 - 5.73046x + 5.71086x^2 \\ E_g^{mBJ} = 5.22146 - 7.76806x + 7.32686x^2 \end{cases} \quad (III.8)$$

En utilisant l'équation quadratique (III.8), le paramètre de désordre de l'alliage Ba_xSr_{1-x} trouvé vaut 5.71086 eV par l'approximation $PBE-GGA$ et vaut 7.76806 eV par l'approximation mBJ . Ces valeurs importantes de b traduisent bien le grand écart à la linéarité signifiant ainsi que la variation du gap énergétique avec la concentration x ne suit pas la loi de Vegard.

Une analyse de l'évolution des gaps énergétiques directs et indirects en fonction de la concentration x de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ prévoit que notre alliage est à gap indirect pour les intervalles des concentrations $x \in [0 - 0.154]$ et $x \in [0.827 - 1]$, et il est à gap direct pour

l'intervalle des concentrations $x \in [0.154 - 0.827]$ par l'approximation *PBE-GGA*. On remarque aussi qu'il est à gap indirect pour les intervalles des concentrations $x \in [0 - 0.185]$ et $x \in [0.817 - 1]$, et il est à gap direct pour l'intervalle des concentrations $x \in [0.185 - 0.817]$ par l'approximation *mBJ*.

Pour comprendre et donner des explications aux origines physiques du paramètre de désordre b , nous avons adopté la procédure proposée par Bernard et Zunger [38]. Dans cette approche, le paramètre b est dû à la contribution de trois termes distincts.

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

b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} représentent la déformation du volume, le transfert de charge et la relaxation structurale, respectivement et prennent les expressions suivantes :

$$b_{VD} = \frac{E_{BaS}(a_{BaS}) - E_{BaS}(a)}{(1-x)} + \frac{E_{SrS}(a_{SrS}) - E_{SrS}(a)}{x} \quad (\text{III.10})$$

$$b_{CE} = \frac{E_{BaS}(a)}{(1-x)} + \frac{E_{SrS}(a)}{x} - \frac{E_{Ba_xSr_{1-x}S}(a)}{x(1-x)} \quad (\text{III.11})$$

$$b_{SR} = \frac{E_{Ba_xSr_{1-x}S}(a) - E_{Ba_xSr_{1-x}S}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (\text{III.12})$$

Les valeurs du paramètre de désordre b de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ calculées par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique sont groupées dans le tableau (III.5).

Tableau III.5. Paramètre de désordre b de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ calculé par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.

<u>Composé</u>	<u>Approche de Zunger</u>		<u>Ajustement quadratique</u>		
		<u>PBE-GGA</u>	<u>mBJ</u>	<u>PBE-GGA</u>	<u>mBJ</u>
$Ba_{0.25}Sr_{0.75}S$	b_{VD}	1.323	1.983	-	-
	b_{CE}	5.409	7.376	-	-
	b_{SR}	-0.336	-0.363	-	-
	b	6.396	8.996	5.711	7.327
$Ba_{0.50}Sr_{0.50}S$	b_{VD}	0.140	0.978	-	-
	b_{CE}	5.090	5.680	-	-
	b_{SR}	-0.216	-0.224	-	-
	b	5.014	6.434	5.711	7.327
$Ba_{0.75}Sr_{0.25}S$	b_{VD}	-0.949	0.625	-	-
	b_{CE}	8.063	7.643	-	-
	b_{SR}	-0.299	-0.229	-	-
	b	6.815	8.039	5.711	7.327

D'après le Tableau (III.5), on remarque bien que les valeurs du paramètre de désordre b de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ trouvées par les deux approximations sont presque proches. Ces mêmes valeurs calculées par la méthode de Zunger concordent avec celles trouvées par l'ajustement quadratique.

On remarque aussi que pour les trois concentrations le paramètre de désordre est causé principalement par la contribution du transfert de charge b_{CE} , ceci est dû à la différence d'électronégativité des atomes Ba (0.89), Sr (0.95) et S (2.58), avec une faible contribution du paramètre de déformation de volume (b_{VD}) et du paramètre de relaxation structurale (b_{SR}).

III.4.3 Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques des matériaux est l'une des étapes cruciales dans le domaine des sciences des matériaux; elle sert à déterminer la stabilité structurale et les mécanismes des liaisons entre les atomes, ainsi que le bon choix du matériau pour une application donnée.

Les constantes élastiques des solides établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux et fournissent des informations importantes sur la nature des forces qui s'exercent dans les solides. En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} dans les conditions normales en utilisant la méthode développée récemment par Thomas Charpin et intégrée dans le package de WIEN2k [7], ces constantes sont étudiées avec les mêmes paramètres utilisés dans l'étude des propriétés structurales et électroniques (rayon R_{MT} , moment angulaire l_{max} , rayon de coupure $R_{MT}K_{max}$ et l'énergie totale, le nombre de points dans la zone de Brillouin ...etc.) avec l'approximation PBE-GGA.

Les composés de l'étude étant à symétrie cubique, donc il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes, à savoir, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le calcul de ces trois constantes sera suffisant pour la description des propriétés mécaniques.

- 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 est dans le cas 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 de Zener A .

Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes, ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

- La première équation consiste à calculer le module de compressibilité B , lié aux constantes élastiques par la formule suivante [39]:

$$B = (C_{11} + \frac{2C_{12}}{3}) \quad (\text{III.13})$$

- La seconde consiste à choisir cette contrainte de sorte que le volume de la cellule unitaire soit conservé (déformation tétragonale):

$$C_{11} - C_{12} \quad (III.14)$$

- Le dernier type de déformation est une distorsion rhomboédrique, qui donne :

$$C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} \quad (III.15)$$

La condition de stabilité mécanique dans une structure cubique entraîne les restrictions suivantes (les critères de stabilités) sur les constantes élastiques [40]:

$$C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0; \quad C_{11} > 0 \quad \text{et} \quad C_{44} > 0 \quad \text{et} \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (III.16)$$

À partir de la détermination des constantes élastiques, il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques), comme : le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A)...etc. [41], qui est déterminé pour décrire le comportement élastique d'un matériau dans le cadre de l'approximation de Voigt [42] et de l'approximation de Reuss [43] :

- Le module de compressibilité B est la résistance à la déformation du volume, il estime ainsi la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. Il est défini par la relation (III.13).
- Le module de cisaillement G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Dans le cas de la symétrie cubique ce module est défini par la relation suivante:

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} + \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \right) \quad (III.17)$$

- Le facteur d'anisotropie de Zener A définit la constante de cisaillement dans le cas isotrope.

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (III.18)$$

Quand le facteur A est égal à l'unité, on parle d'une isotropie parfaite. Si A est inférieure ou supérieure à l'unité le cristal est anisotrope.

Les valeurs des constantes élastiques et des différents modules calculées et de celles disponibles dans la littérature sont groupées dans le tableau (III.6).

Tableau III.6. Constantes élastiques, module de compressibilité B , module de cisaillement G et le facteur d'anisotropie A de l'alliage $Ba_xSr_{1-x}S$ dans la phase rocksalt.

Composés		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	A
0	<u>Nos calculs</u>	105.07	19.72	25.698	48.169	31.525	0.602
	<u>Exp</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	100.4 ^a	15.75 ^a	26.88 ^a	43.96 ^a	-	-
		141 ^b	17.2 ^b	62.5 ^b	-	-	-
		113.9 ^c	19.4 ^c	30.3 ^c	-	-	-
	130.1 ^d	-	49.8 ^d	-	-	-	
0.25	<u>Nos calculs</u>	99.037	19.613	21.728	46.085	27.728	0.547
	<u>Exp</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	107.5 ^a	17.93 ^a	24.82 ^a	47.78 ^a	-	-
0.50	<u>Nos calculs</u>	95.689	18.624	21.392	44.312	27.135	0.555
	<u>Exp</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	96.48 ^a	20.77 ^a	20.68 ^a	46 ^a	-	-
0.75	<u>Nos calculs</u>	92.612	17.818	20.194	42.746	25.913	0.534
	<u>Exp</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	95.65 ^a	17.76 ^a	21 ^a	43.76	-	-
1	<u>Nos calculs</u>	87.955	18.087	18.873	41.376	24.212	0.540
	<u>Exp</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	80.14 ^a	24 ^a	18.30 ^a	43.05 ^a	-	-
		115 ^c	17.2 ^c	18 ^c	-	-	-
		94.57 ^f	19.61 ^f	18.60 ^f	-	-	-
	86.80 ^g	16.90 ^g	31.60 ^g	-	-	-	

^a : Référence [18], ^b : Référence [21], ^c : Référence [44], ^d : Référence [45] ^e : Référence [25]

^f : Référence [46], ^g : Référence [47]

D'après les résultats du tableau (III.6) on constate que les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} , des modules de compressibilité B sont proche aux résultats cités dans les références : [a, c,] pour le composé SrS , [a, f, h] pour le composé BaS et [a] pour leurs alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$).

Pour l'alliage $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) une remarque qui mérite bien d'être évoquée est qu'aucune mesure expérimentale de ces paramètres n'est disponible dans la littérature pour pouvoir comparer les valeurs trouvées.

Toujours en analysant les résultats du tableau (III.6), on remarque que pour les composés binaires et ternaires étudiés les valeurs des constantes élastiques calculées sont positives, et vérifient les écritures suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0$$

Donc nos composés sont mécaniquement stables, et vérifient bien les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques.

Aussi le module de compressibilité obéit à la condition $C_{12} < B < C_{11}$ ce qui montre que notre alliage est élastiquement stable.

La valeur de la constante C_{11} est supérieure à celles des constantes C_{12} et C_{44} , alors notre alliage présente une importante résistance au changement de la longueur qu'à la résistance au changement de la forme et du volume. Ce qui signifie que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses.

Enfin le facteur d'anisotropie A calculé pour les différentes concentrations de l'alliage $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ présente une valeur inférieure à l'unité, on déduit donc que notre alliage est faiblement anisotrope.

Références

- [1] Bhattacharjee, R., and Chattopadhyaya, S., *Mat. Chem. Phys.*, 199, 295-312, (2017).
- [2] Chelli, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [3] Bendaif, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [4] Zitouni, A., Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2014).
- [5] Belhadj, M.E., Mohamed El Amine, mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie, Oran(2014).
- [6] J. E. Bernard and A. Zunger, *Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys*, *Phys. Rev. B* 36, 3199, (1987).
- [7] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J., *WIEN2k*, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [8] Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*, *Phys. Rev. B*, 12, 3060, (1975).
- [9] Slater, J.C., *Wave Functions in a Periodic Potential*, *Phys. Rev.* 51, 846, (1937).
- [10] Slater, J.C., *Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method*, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35-58 (1964).
- [11] Perdew, J., Burke, S., and Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).
- [12] Tran, F., and Blaha, P., *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 226401 (2009).
- [13] Syassen, K., *Pressure-Induced Structural Transition in SrS*, *Phys. Stat. Sol. A*, 91, 11, (1985).
- [14] Murnaghan, F. D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390, (1944).
- [15] Shaukat, A., Saeed, Y., Nazir, S., Ikram, N., and 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, 3964, (2009).
- [16] 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, 861, (2012).
- [17] Souadkia, M., Bennecer, B., Kalarasse, F., and Melloukia, A., *Ab initio calculation of vibrational and thermodynamic properties of SrX (S, Se, Te) in the B1 (NaCl) and B2 (CsCl) structures*, *Comp. Mat. Sci.*, 50, 1701-1710, (2011).
- [18] Chelli, S., Touam, S., Hamioud, L., Meradji, H., Ghemid, S., and EL Haj Hassan, F., *Ab-*

initio study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of $Ba_xSr_{1-x}S$ ternary alloys, *Mat. Sci. Poland*, 33, 879-886, (2015).

[19] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and El Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and $SrS_{1-x}Sex$ alloy, *Phys. Procedia*, 2, 1205-1212, (2009).

[20] Xiao-Cui, Y., Ai-Min, H., Jie, Y., Yong-Hao, H., Gang, P., Chun-Xiao, G., Guang-Tian, Z., theoretical Prediction for Structural Stabilities and Optical Properties of SrS, SrSe and SrTe under High Pressure, *Chinese Phys. Lett.*, 25, 1807, (2008).

[21] Khenata, R., Baltache, H., Réat, M., Driz, M., Sahnoun, M., Bouhafs, B., and Abbar, B., First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure, *Physica B*, 339, 208, (2003).

[22] Tuncel E., Colakoglu, K., Deligoz, E., Ciftci, Y.O., A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX ($X=S, Se, \text{ and } Te$), *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 371,(2009).

[23] Drablia, S., Meradji, H., Ghemid, S., Nouet, G., El Haj Hassan, F., First principles investigation of barium chalcogenide ternary alloys, *Comp. Mater. Sci.*, 46, 376, (2009).

[24] El Haj Hassan, F., and Akbarzadeh, H., First-principles elastic and bonding properties of barium chalcogenides, *Computational Materials Science*, 38, 362–368, (2006).

[25] Bouhemadou, A., Khenata, R., Zegrar, F., Sahnoun, M., Baltache, H., and Reshak, A.H., Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides, *Comp Mat Sci*, 38 (2), 263-270, (2006).

[26] Yamaoka, S., Shimomuro, O., Nakasawa, H., and Fukunaga, O., Pressure-induced phase transformation in BaS, *Solid State Commun.*, 33, 87-89, (1980).

[27] Kaneko, Y., and Koda, T., New developments in IIa–VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors, *J. Cryst. Growth*, 86, 72, (1988).

[28] Zolweg, R. J., Optical Absorption and Photoemission of Barium and Strontium Oxides, Sulfides, Selenides, and Tellurides, *Phys. Rev.*, 111, 113, (1958).

[29] Kaneko, Y., Morimoto, K., and Koda, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 52, 4385, (1985).

[30] 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, 4083, (2005).

[31] 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).
- [32] Roshan, A., Amin, Mohammad, S., Ullah, H., Khan, S. A., Udin, H., Khan, N.U., Khan, M., and Mumtaz, A., *Physica B*, 3, (2012).
- [33] Lin G.Q., Gong H., Wu P., Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculations: Tailoring wide-band-gap II-VI semiconductors, *Phys. Rev. B*, 71, 85203, (2005).
- [34] Feng, Z., Hu, H., Cui, S., Wang, W. J., Electronic structure calculations for $\text{BaS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys, *Physica B*, 404, 2107-2110, (2009).
- [35] Kalpana, G., Palanivel, B., and Rajagopalan, M., Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe, *Phys. Rev. B*, 50, 12318, (1994).
- [36] Vegard, L. Z., Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Phys.*, 5, 17-26, (1921).
- [37] Fox, M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, (2001).
- [38] Bernard J.E., and Zunger, A., Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys, *Phys. Rev. Lett* 34, 5992, (1986).
- [39] Schreiber, E., Anderson, O.L., and Soga, N., *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [40] Grimvall, G., *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier, North-Holland+ Amsterdam, (1999).
- [41] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., Schmidt, P.C., Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases, *Intermetallics*, 11, 23, (2003).
- [42] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*: Taubner, Leipzig (1928).
- [43] Reuss A., *Angew. Z., Math. Meth.*, 9, 55, (1929).
- [44] Cheng Y., Lu L.-Y., Jia O.-H., Gou Q.-Q., *Commun. Theor. Phys.*, 49, 1611, (2008).
- [45] Bhardwaj P., Singh S., Investigation of SrS under high pressure including the role of temperature, *Measurement*, 46, 1161-1168, (2013).
- [46] Gokoglu G., First principles study of barium chalcogenides, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2924-2927. (2008).
- [47] Abo-Hassan, K.M.M., Muhamad, M.R., and Radhakrishna, S., Optical characteristics of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ thin films prepared by electron beam evaporation, *Thin Solid Films*, 491, 117-122, (2005).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode ab-initio des ondes plane augmentés et linéarisées à potentiel total *FP-LAPW* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* implémentée dans le code Wien2k pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composé binaires *SrS*, *BaS* et de leur alliage *Ba_xSr_{1-x}S*, qui se cristallisent dans une structure NaCl. Pour s'assurer de l'efficacité des résultats nous avons employé l'approximation du gradient généralisé *PBE-GGA* et aussi nous avons utilisé l'approche *mBJ* seulement pour les propriétés électroniques pour obtenir une meilleur précision dans le calcul des gaps énergétiques.

Dans l'étude des propriétés structurales des composés binaires *SrS* et *BaS* c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille et du module de compressibilité, nous avons montré que nos résultats concordent raisonnablement avec les données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature. Concernant les propriétés électroniques, on a trouvé que ces composés binaires possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$, et les valeurs calculées de ces gaps sont en bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques. On note que les gaps calculés par l'approximation *mBJ* sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec ceux trouvés par l'approximation *PBE-GGA*.

Pour l'alliage *Ba_xSr_{1-x}S* les valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité, et des gaps énergétiques sont comparables aux valeurs trouvées par Chelli et al. Pour les différentes concentrations x ($x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$) on remarque que:

- Le paramètre de réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration x et notre alliage obéit donc à la loi de Végard, ceci est dû au fait que les paramètres cristallins des composés binaires parents sont très voisins. Concernant le module de compressibilité, il présente une légère déviation par rapport à la loi de Végard, cet écart est dû à la différence des valeurs des modules de compressibilité des binaires.
- L'alliage *Ba_xSr_{1-x}S* possède un gap d'énergie direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.
- L'évolution du gap énergétique de l'alliage n'est pas linéaire et elle est traduite par un facteur de désordre "bowing" de valeur importante dont l'origine physique est causé par une forte contribution du paramètre de transfert de charges.
- La valeur du paramètre de désordre "bowing" calculée par la méthode de l'ajustement quadratique est en accord avec celle calculée par l'approche de Zunger.

L'étude des propriétés élastiques des composés binaires et de leur alliage, on montre que les constantes élastiques C_{ij} vérifient les critères de stabilité mécanique, donc notre alliage est mécaniquement stable. La valeur de la constante C_{11} est importante par rapport à celles des constantes C_{12} et C_{44} , cela montre que notre alliage présente une importante résistance au changement de la longueur qu'à la résistance au changement de la forme et du volume, ceci veut dire que les déformations sont plus difficiles suivant les directions $\langle 100 \rangle$. Enfin, le facteur d'anisotropie calculé pour les différentes concentrations est inférieur à l'unité, donc notre alliage est faiblement anisotrope.

Finalement notre nouvel alliage ternaire $Ba_xSr_{1-x}S$ est de gap large, direct et ajustable, il est mécaniquement stable, et pour cela il est suggéré comme étant un matériau très utile pour la préparation de dispositifs optoélectroniques, microélectroniques et luminescents.

Cette étude est prédictive à cause de l'absence de données expérimentales et théoriques, et comme perspective elle sera complétée par d'autres propriétés physiques (optiques, thermiques, thermodynamiques...).

