

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Physique du Solide

Par

BOUCENNA Sara

THEME

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques
et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium
CaX (X= S, Se et Te).**

Soutenue Publiquement le JJ/MM/09

Devant la commission d'examen :

Président :	A. ROUMILI	Professeur	(UFAS – Sétif)
Rapporteur :	L. LOUAIL	Professeur	(UFAS – Sétif)
Examineur :	D. MAOUCHE	MC	(UFAS – Sétif)
Examineur :	K. KESSALI	MC	(UFAS – Sétif)

DEDICACE

À mes chers parents

À mon cher fiancé Issam Abacha

À ma chère tante Nadia et son mari

À mes frères et sœurs, spécialement à mon ange Aya

À toutes mes amies et spécialement mon amie la plus chère Imene

S. Boucenna

REMERCIEMENTS

*Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté,
me permettant de mener à terme ce présent travail.*

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de recherche d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisation (ENMC) de l'Université de Sétif, sous la direction de monsieur **L. LOUAIL**, professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur **A. ROUMILI** professeur à l'université de Sétif, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent également à messieurs les membres de jury : **D. MAUCHE** et **K. KESSALI** MC à l'université de Sétif; qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

Un très grand merci pour le docteur **M. BOUCENNA** pour son aide et sa générosité.

Je tiens également à remercier **K. Haddadi** pour l'aide qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

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

Chapitre -I- Généralités sur les chalcogénures de calcium

Introduction	05
I.1 Chalcogénures de calcium	05
I.1.1 Structures cristallines	05
I.1.1.1 Structure chlorure de sodium (NaCl)	06
I.1.1.1 Structure chlorure de césium (CsCl)	07
I.1.1.1 Structure cubique du zinc blende (ZnS)	07
I.1.1.1 Structure hexagonale du zinc blende (wurtzite)	08
I.1.2 Liaisons ioniques	09
I.2 Travaux précédents	10
I.2.1 Propriétés structurales et changement de phase	10
I.2.2 Propriétés électroniques	11
I.2.3 Propriétés élastiques	11
I.3 Notre contribution	12
I.4 Paramètres de calcul	12
Bibliographie	14

Chapitre -II- Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Introduction	17
II.1 Etude du sulfure de calcium CaS	18
II.1.1 Transition de phase	18
II.1.2 L'équation d'état	23
II.2 Etude du sélénure de calcium CaSe	25
II.2.1 Transition de phase	25
II.2.2 L'équation d'état	26

II.3 Etude du tellure de calcium CaTe	28
II.3.1 Transition de phase	28
II.3.2 L'équation d'état	29
II.4 Synthèse des propriétés structurales du CaX	31
Bibliographies	33

Chapitre -III- Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

Introduction	35
III.1 Structure de bandes	35
III.1.1 Structure de bandes du sulfure de calcium CaS	35
III.1.1.1 Etude à pression nulle	37
III.1.1.2 Effet de la pression	38
III.1.2 Structure de bandes du sélénure de calcium CaSe	43
III.1.2.1 Etude à pression nulle	43
III.1.2.2 Effet de la pression	44
III.1.3 Structure de bandes du tellure de calcium CaTe	47
III.1.3.1 Etude à pression nulle	47
III.1.3.2 Effet de la pression	47
III.2 Synthèse des propriétés électroniques du CaX	49
Bibliographies	54

Chapitre -IV- Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Introduction	57
IV.1 Sulfure de calcium CaS	59
IV.1.1 Etude à pression nulle	59
IV.1.1.1 Calcul des constantes élastiques	59
IV.1.1.2 L'anisotropie élastique	60
IV.1.2 Effet de la pression	61
IV.1.2.1 Variation des constantes élastiques	61
IV.1.2.2 Variation de l'anisotropie élastique	64
IV.1.3 Critères de stabilité mécanique	66

IV.2 Séléniure de calcium CaSe	68
IV.2.1 Calcul des constantes élastiques à pression zéro	68
IV.2.2 Effet de la pression	69
IV.2.2.1 Variation des constantes élastiques	69
IV.2.2.2 Variation de l'anisotropie élastique	71
IV.2.3 Critères de stabilité mécanique	72
IV.3 Tellurure de calcium CaTe	74
IV.3.1 Calcul des constantes élastiques à pression nulle	74
IV.3.2 Effet de la pression	75
IV.3.2.1 Variation des constantes élastiques	75
IV.3.2.2 Variation de l'anisotropie élastique	77
IV.3.3 Critères de stabilité mécanique	78
IV.4 Synthèse des propriétés élastiques du CaX	80
IV.4.1 Constantes élastiques	80
IV.4.2 L'anisotropie élastique	80
Bibliographies	83
Conclusion générale	86

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I. 1 : Le nombre de points K choisis pour le CaS, CaSe et CaTe</i>	13
<i>Tableau II. 1 : Paramètres structuraux utilisés dans notre calcul</i>	18
<i>Tableau II. 2 : Pressions de transition du CaS en comparaison avec d'autres travaux</i>	20
<i>Tableau II. 3 : Variation du volume du CaS à la transition B1-B2 en comparaison avec d'autres travaux</i>	23
<i>Tableau II. 4 : Pressions de transition du CaSe en comparaison avec d'autres travaux</i>	25
<i>Tableau II. 5 : Variation du volume à la transition du CaSe en comparaison avec d'autres travaux</i>	27
<i>Tableau II. 6 : Pressions de transition du CaTe en comparaison avec d'autres travaux</i>	28
<i>Tableau II. 7 : Variation du volume à la transition du CaTe en comparaison avec d'autres travaux</i>	30
<i>Tableau III. 1 : Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des importants gaps calculés pour le CaS, CaSe et CaTe dans la phase B1</i>	51
<i>Tableau IV. 1 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaS à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux</i>	60
<i>Tableau IV. 2 : Les coefficients de pression des constantes élastiques et des modules de compression et de cisaillement du CaS en phases B1 et B2</i>	63
<i>Tableau IV. 3 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaSe à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux</i>	68
<i>Tableau IV. 4 : Les dérivées de pression des constantes élastiques et des modules de compression et de cisaillement du CaSe en phases B1 et B2</i>	70
<i>Tableau IV. 5 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaTe à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux</i>	74
<i>Tableau IV. 6 : Les coefficients de pression des C_{ij}, B et G du tellure de calcium en phases B1 et B2</i>	76

LISTE DES FIGURES

Chapitre -I-	
<i>Fig. I. 1 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)</i>	06
<i>Fig. I. 2 : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2)</i>	07
<i>Fig. I. 3 : Structure cubique du zinc blende ZnS (B3)</i>	08
<i>Fig. I. 4 : Structure hexagonale du zinc blende (B4)</i>	08
Chapitre -II-	
<i>Fig. II. 1 (a) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaS</i>	21
<i>Fig. II. 1 (b) : Transition entre la phase B1 et la phase B2</i>	22
<i>Fig. II. 1 (c) : Transition entre la phase B4 et la phase B1</i>	22
<i>Fig. II. 2 (a) : La variation du volume en fonction de la pression de la phase B1 et la phase B2</i>	24
<i>Fig. II. 2 (b) : La variation du volume en fonction de la pression de la phase B4 et la phase B1</i>	24
<i>Fig. II. 3 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaSe</i>	26
<i>Fig. II. 4 : La variation du volume en fonction de la pression du CaSe</i>	27
<i>Fig. II. 5 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaTe</i>	29
<i>Fig. II. 6 : La variation du volume en fonction de la pression du CaTe</i>	30
<i>Fig. II. 7 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe</i>	32
Chapitre -III-	
<i>Fig. III. 1 : Structure de bandes de CaS à 0 GPa (B1)</i>	37
<i>Fig. III. 2 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaS (B1)</i>	39
<i>Fig. III. 2 (b) : Structure de bandes du CaS (B1) à 0.64 GPa</i>	39
<i>Fig. III. 3 : Structure de bandes de CaS à 36 GPa (B2)</i>	40
<i>Fig. III. 4 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaS (B2)</i>	40
<i>Fig. III. 4 (b) : Structure de bandes du CaS (B2) à 83 GPa</i>	41
<i>Fig. III. 4 (c) : Structure de bandes du CaS (B2) à 135 GPa</i>	41
<i>Fig. III. 5 : Structure de bandes de CaS à -4 GPa (B4)</i>	42
<i>Fig. III. 6 : Structure de bandes de CaSe à 0 GPa (B1)</i>	43

<i>Fig. III. 7 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaSe (B1)</i>	44
<i>Fig. III. 7 (b) : Structure de bandes de CaSe à 2 GPa (B1)</i>	45
<i>Fig. III. 8 : Structure de bandes de CaSe à 40 GPa (B2)</i>	45
<i>Fig. III. 9 (a) : Variation de l'énergie de gap M-M en fonction de la pression de CaSe (B2)</i>	46
<i>Fig. III. 9 (b) : Structure de bandes de CaSe à 70 GPa (B2)</i>	46
<i>Fig. III. 10 : Structure de bandes du CaTe (B1) à 0 GPa</i>	48
<i>Fig. III. 11 : Structure de bandes du CaTe (B2) à 30 GPa</i>	48
<i>Fig. III. 12 (a) : Variation de l'énergie du gap Γ-Γ en fonction de la pression pour le CaS, CaSe et CaTe</i>	50
<i>Fig. III. 12 (b) : Variation de l'énergie du gap Γ-X en fonction de la pression pour le CaS, CaSe et CaTe</i>	50
<i>Fig. III. 13 : Pression de métallisation du CaS, CaSe et CaTe</i>	52

Chapitre -IV-

<i>Fig. IV. 1 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaS</i>	62
<i>Fig. IV. 2 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_S en fonction de la pression pour le CaS</i>	65
<i>Fig. IV. 3 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaS</i>	65
<i>Fig. IV. 4 : Critères de stabilité généralisés pour le CaS dans les deux phases B1 et B2</i>	67
<i>Fig. IV. 5 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaSe</i>	69
<i>Fig. IV. 6 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_S en fonction de la pression pour le CaSe</i>	71
<i>Fig. IV. 7 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaSe</i>	72
<i>Fig. IV. 8 : Critères de stabilité généralisés pour le CaSe dans les deux phases B1 et B2</i>	73
<i>Fig. IV. 9 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaTe</i>	75
<i>Fig. IV. 10 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_S en fonction de la pression pour le CaTe</i>	77
<i>Fig. IV. 11 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaTe</i>	78

<i>Fig. IV. 12 : Critères de stabilité généralisés pour le CaTe dans les deux phases B1 et B2</i>	79
<i>Fig. IV. 13 (a) : Les constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction du numéro atomique à 0 GPa (B1)</i>	81
<i>Fig. IV. 13 (b) : Les constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction du numéro atomique à 40 GPa (B2)</i>	81
<i>Fig. IV. 14 : Le facteur d'anisotropie des CaS, CaSe et CaTe en phase B1 à 0 GPa et en phase B2 à 40 GPa</i>	82

LES ABRÉVIATIONS


DFT	Density Functional Theory
AEC	Alkaline Earth Chalcogenides
CFC	Cubique à Faces Centrés
DRX	Diffraction des Rayons X
TBI	Three Body Interaction
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
EIoIP	Effective Interionic Interaction Potential
SCIB	Self consistent Ion Breathing
VIB	Variationally Induced Breathing
PIB	Potential Induced Breathing
PW91	Perdew-Wang (1991)
PBE	Perdew-Burke and Enzerhoft
FD-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
OLCAO	Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals
EVGGA	Engel Vosko Generalized Gradient Approximation
B-M	Birch Murnagan

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Préambule

« Une théorie qui a donné de tels résultats
doit contenir une grande part de
vérité »

râce aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il a été possible de mener des théories permettant une bonne description des phases solides, de leurs structures électroniques et de leurs propriétés élastiques au moyen de méthodes *ab-initio*. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Problématique

Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes combinée avec le formalisme du pseudopotentiel à norme conservée utilisée dans ce travail est l'une des plus précises, pour la détermination des propriétés des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et élastiques de matériaux à base de calcium à pression nulle et sous l'effet d'une pression hydrostatique¹. En particulier, nous avons étudié le sulfure,

¹ Hydrostatique : c'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie hydrostatique.

séléniure et tellure de calcium, c'est la famille des chalcogénures de calcium appartenant à la famille des semiconducteurs II-VI.

Structure de ce document

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, on présente de manière générale les matériaux de la famille des chalcogénures de calcium, les travaux théoriques et expérimentaux précédents sur ces composés ainsi que la méthode et les paramètres de calculs utilisés dans ce travail.

Ensuite, on présente notre contribution à l'étude des différentes propriétés physiques de cette famille des matériaux, faisant une analyse des différents résultats obtenus, en les comparant avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Le deuxième chapitre résume les propriétés structurales et la transition de phase en fonction de la pression hydrostatique. Le troisième chapitre présente les structures de bandes et les différentes transitions électroniques (gap direct/indirect et transition semiconducteur/métal) qui apparaissent sous l'effet de la pression hydrostatique. Le dernier chapitre est réservé aux calculs des constantes élastiques, des modules de compression et de cisaillement, l'anisotropie élastique ainsi que les critères de stabilité mécanique du CaX. Enfin, on termine par une conclusion générale.

*Généralités sur
les chalcogénures de calcium*

INTRODUCTION

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semiconducteurs qui, par certaines de leurs propriétés, peuvent se comparer aux semiconducteurs III-V (GaAs-InP). Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge, et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques, ainsi à la réalisation des composants électroluminescents et optoélectroniques. Ces composés se distinguent des autres semiconducteurs par leurs capacités à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée [1-4]. On peut ainsi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs.

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C(S, Se, Te, O)) forme un groupe important des semiconducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de calcium (CaX) qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit mesures expérimentaux ou calculs théoriques.

La structure électronique de ces matériaux présente en effet un certain nombre de particularités que l'on ne retrouve dans aucune autre famille de semiconducteurs : large gamme de bande interdite, existence des transitions électroniques (métal/semiconducteur et gap direct/indirect), effet de résonance spin-orbite, effets spécifiques liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc.

I.1 CHALCOGENURES DE CALCIUM

I.1.1 Structures cristallines

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

I. Généralités sur les chalcogénures de calcium

Comme la plus part des chalcogénures des alcalino-terreux, les chalcogénures de calcium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2). Pour le sulfure de calcium on peut aussi trouver la structure Zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

1.1.1.1 Structure chlorure de sodium (NaCl)

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure (Figure I.1), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le F_{m-3m} de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centré (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [5]:

Cl : (0, 0, 0) ; ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) ; ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) ; (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

Na : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ; (0, 0, $\frac{1}{2}$) ; (0, $\frac{1}{2}$, 0) ; ($\frac{1}{2}$, 0, 0).

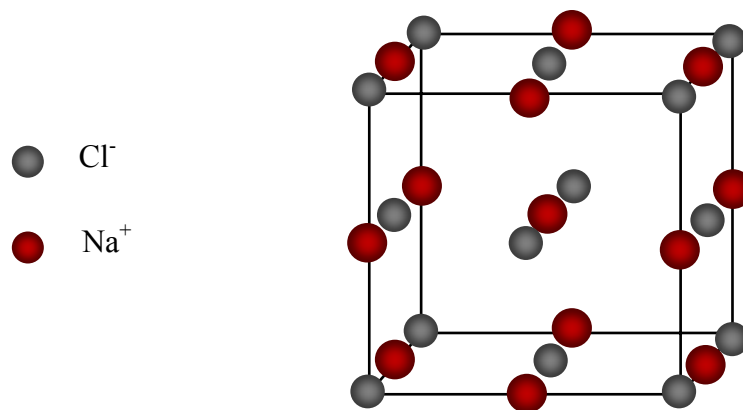


Fig. I.1 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

I. Généralités sur les chalcogénures de calcium

1.1.1.2 Structure chlorure de césium (CsCl)

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure I.2, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions (0, 0, 0) et ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit [5]. Le groupe d'espace de cette structure est P_{m-3m} de numéro 221.

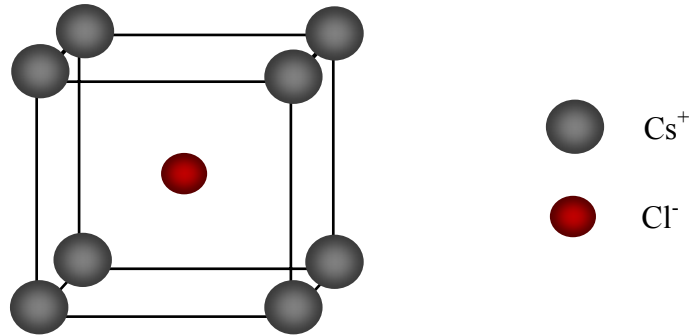


Fig. I.2 : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).

1.1.1.3 Structure cubique du zinc blende (ZnS)

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de tel sort que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proche voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube (figure I.3), elle présente la phase B3. Son groupe d'espace est F_{-43m} de numéro 216. Les positions des atomes sont :

$$\text{Zn} : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}).$$

$$\text{S} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}).$$

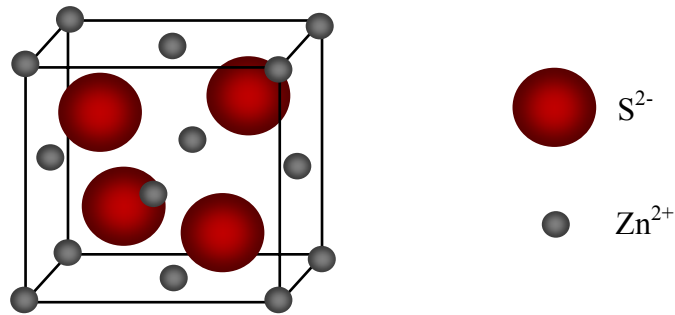


Fig. I.3 : Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).

1.1.1.4 Structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite)

Une forme hexagonale de la structure du diamant a été découverte dans des météorites¹ et synthétisée en laboratoire [6]. La structure hexagonale du diamant possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [5]. Le groupe d'espace de cette structure est le P_{63mc} de numéro 186. La structure de wurtzite ou la phase B4 est représentée sur la figure I.4.

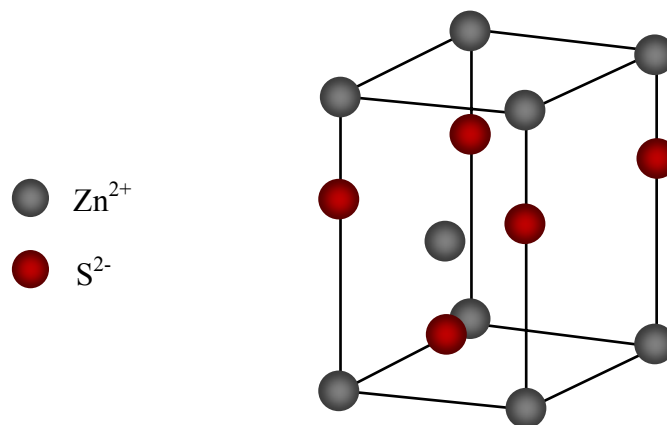


Fig. I.4 : Structure hexagonale du zinc blende (B4).

¹ Une météorite est un corps matériel extraterrestre provenant de l'espace extra-atmosphérique de taille comparativement petite qui atteint la surface de la Terre.

I.1.2 Liaisons ioniques

D'après les structures cristallines des chalcogénures de calcium, on déduit que ces composés sont des cristaux ioniques. La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires. En général, elle s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles Ia, IIa et IIIa et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VIa et VIIa.

Dans cette famille, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques du calcium et les atomes non métalliques du soufre et du sélénium pour les composés sulfure et séléniure de calcium. Pour le tellurure de calcium, cette liaison s'établit entre les atomes du Ca et les atomes métalloïde² du tellure.

² Un métalloïde est un élément chimique qui ne peut être classé ni dans les métaux ni parmi les non-métaux, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal.

I.2 TRAVAUX PRECEDENTS

La famille des chalcogénures de calcium est devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, dans ces dernières décennies. Leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul aux conditions nulles et sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression). Dans la littérature, on trouve moins de résultats expérimentaux concerne ces propriétés.

I.2.1 Propriétés structurales et changement de phase

D'après nos connaissances, le seul travail expérimental des propriétés structurales et transition de phase de la famille des chalcogénures de calcium est celui d'H. Luo et al. [7], utilisant la technique de la diffraction des rayons X. Avant ce travail, H. G. Zimmer et al. [8] ont étudié la transition de phase du composé tellurure de calcium par la DRX.

Par contre, on trouve plusieurs travaux théoriques adressé à l'étude de cette famille des matériaux, utilisant différentes méthodes et codes de calcul ab initio. Parmi ces travaux, on peut citer : P. Cortona et al. [9], J. Prafulla et al. [10] utilisant l'approche TBI (Three Body Interaction), J. A. Majewski et al. [11] par un calcul semi empirique, Z. Charifi et al. [12] utilisant le code de calcul WIEN2K avec les deux approximations LDA et GGA, P. Rodriguez et al. [13] par le code SIESTA et D. Vershney et al. [14] utilisant l'approche EIoIP (Effective Interionic Interaction Potential).

Il existe d'autres travaux théoriques qui ont considéré que l'étude du sulfure de calcium de cette famille. On trouve les travaux de : Z. G. Chen et al. [15] par le code DACAPO, S. Ekbundit et al. [16] utilisant l'approche des trois modèles électron-gaz SCIB (Self Consistent Ion Breathing), VIB (Variationally Induced Breathing) et PIB (Potential Induced Breathing), P. E Camp et al. [17], Y. D. Guo et al. [18] utilisant le code de calcul CASPTCP, basé sur la GGA (PW91) et pseudopotentiel ultra-doux, A. Shaukat et al. [19] utilisant le code WIEN2K avec les approximations GGA(PBE), GGA(WC) et LDA.

Par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et l'approximation GGA, le sélénure et le tellure de calcium ont été étudiés par R. Khenata et al. [20].

I.2.2 Propriétés électroniques

Un aperçu de la littérature indique que les propriétés électroniques ont été largement étudiées pour la phase B1 du CaX. L'intérêt des chercheurs est adressé à la détermination de la structure de bandes pour déterminer la nature du matériau (conducteur, semi conducteur ou bien isolant), la nature du gap et leur valeur d'énergie. G. A. Saum et E. B. Hensley [21] ont déterminé expérimentalement l'énergie du gap des trois composés sulfure, sélénure et tellure de calcium sans déterminé leur nature. Y. Kaneko et al. [22, 23] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ pour le CaS et un gap direct suivant la direction X pour le CaSe. M. S. Jin et al. [24] et J. G. Zhang et al. [25] ont donné un gap indirect $\Gamma - X$ et un gap direct $\Gamma - \Gamma$ pour le sulfure de calcium respectivement.

Le calcul de la structure de bandes effectué par R. Pandey et al. [26] a donné un gap direct $\Gamma - \Gamma$ pour le CaS et le CaSe. Z. J. Chen et al. [15] et F. Marinelli et al. [27] ont trouvé aussi un gap direct $\Gamma - \Gamma$ pour le CaS et le CaSe respectivement. Par contre, les calculs effectués par W. Y. Ching et al. [28] pour le CaS, et les calculs de M. Dadsetani et al. [29] et Z. Charifi et al. [12] pour le CaS et CaTe ainsi que celui de R. Khenata et al. [20] pour le CaSe et le CaTe, ont montré que ces matériaux sont caractérisés par un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$.

I.2.3 Propriétés élastiques

D'après nos connaissances, il n'y a aucun travail expérimental disponible concernant les propriétés élastiques de la famille des chalcogénures de calcium. La majorité des calculs théoriques ont été faits à pression nulle et seulement pour la phase B1 [18, 30, 31]. Z. Charifi et al. [12] et D. Vershney et al. [14] ont calculé les modules d'élasticité C_{ij} , le module de compression B et le module de cisaillement G à pression nulle et sous l'effet de la pression hydrostatique des trois composés.

I.3 NOTRE CONTRIBUTION

En présence des désaccords entre les différents résultats des propriétés structurales, électroniques et élastiques des travaux précédents de la famille des chalcogénures de calcium, notre étude a pour but de contribuer à la détermination :

- Des propriétés structurales et des pressions de transition entre les phases B1 et B2 pour le sélénure et le tellure de calcium, et entre les quatre phases B1, B2, B3 et B4 pour le sulfure de calcium.
- De la structure électronique du CaS, CaSe et CaTe dans leurs phases stables à l'équilibre et sous l'effet de la pression.
- Des différentes transitions électroniques (gap direct/indirect ou transition semiconducteur/métal).
- Des modules d'élasticité C_{ij} , le module de compression B et le module de cisaillement G à pression nulle et sous l'effet de la pression hydrostatique.
- De l'anisotropie élastique dans les deux phases B1 et B2.
- Des critères de stabilités mécaniques.

I.4 PARAMETRES DE CALCUL

Nos calculs ab-initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code CASTEP [32] (Cambridge Serial Total Energy Package), dans laquelle le formalisme du pseudopotentiel à norme conservée introduit par Humman et al [36] combiné avec la méthode des ondes planes est utilisé [33]. L'approximation à gradient généralisé (GGA) a été employée avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew-Wang (1991) (PW91) [34].

La première étape de ce travail consiste à déterminer deux paramètres essentiels :

1. L'énergie de coupure (cutoff energy) E_{cut} pour assurer la convergence de l'énergie total E_T et fixer la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul.
2. Le nombre de points K, pris en compte dans l'intégration à travers la zone de Brillouin, en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [35].

I. Généralités sur les chalcogénures de calcium

D'après les tests de convergence qu'on a fait sur les différentes phases des trois composés (CaS, CaSe et CaTe), on a arrivé à choisir une énergie de cutoff égale à 550 eV pour les trois composés. Le tableau I.1 présente le nombre de points K dans la 1^{ère} zone de Brillouin choisit pour le CaS, CaSe et CaTe dans leurs différentes phases.

Tableau I.1: Le nombre de points K choisit pour le CaS, CaSe et CaTe.

La phase				
Structure	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>	<i>B4</i>
<i>CaS</i>	8×8×8	8×8×8	7×7×7	6×6×4
<i>CaSe</i>	7×7×7	8×8×8		
<i>CaTe</i>	7×7×7	6×6×6		

Bibliographies

- [1]. R.P. Rao, J. Mater. Sci. 5 (1986) 3357.
- [2]. J. Versluys, D. Poelman, D. Wanters, R.L.V. Meirhaeghe, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 5709.
- [3]. A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B 69 (2004) 134109.
- [4]. S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Applied Surface Sciences 244 (2005) 469.
- [5] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [6] R. Hanmmann, H. M. Strong and P. Bundy, Science 155 (1967) 955.
- [7] Luo H, Greene R G, Ghandehari K, Li T and Ruoff A L, Phys. Rev. B 50 (1994) 16232.
- [8] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (1985) 4066.
- [9] Cortona P and Masri P, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 8947.
- [10] J. Prafulla, K, S.P. Sanyal, Phys. Stat. Solidi B 212 (1999) 241.
- [11] J.A. Majewski, P. Vogl, Phys. Rev. B 35 (1987) 9666.
- [12] Z. Charifi, H. Baaziz, F El Haj Hassan and N. Bouarissa, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 4083-4092.
- [13] P. Rodriguez, S. Radescu, A. Munoz, High Pres. Res. Vol. 22 (2002) 459-463.
- [14] D. Vershney, V. Rathore, R. Kinge and R. K. Singh, J. Alloys and Compounds 484 (2009) 239-245.
- [15] Chen Z J, Xiao H Y and Zu X T, Physica B 391 (2007) 193.
- [16] Ekbundit S, Chizmeshya A, LaViolette R and Wolf G H, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 8251.
- [17] Camp P E V, Doren V E V and Martins J L, Phys. Status Solidi b 190 (1995) 193.
- [18] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 115203.
- [19] A. Shaukat, Y. saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, Phys. J. B 62 (2008) 439-446 .
- [20] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz and B. Bouhafs, Physica B 371 (2006) 12–19.
- [21] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. B 113 (1959) 1019.
- [22] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth 86 (1988) 72.

- [23] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Soc. Japan 52 (1985) 4385.
- [24] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, J. Korean Phys. Soc. 39 (2001) 692.
- [25] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, J. Mater. Res. 7 (1992) 411.
- [26] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, Phys. Rev. B 46 (1992) 4976.
- [27] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1707.
- [28] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.
- [29] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45 (2009) 315-320.
- [30] F. Marinelli and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [31] G. K. Straub and W. A. Harrison, Phys. Rev. B 39 (1989) 10325.
- [32] M.D. Segall et al, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002). 2717-2744.
- [33] B. Holm et R. Ahuja, J. Chem. Phys. 111 (1999) 2071.
- [34] J. P. Perdew et al, Phys. Rev. B 46 (1992).6671.
- [35] H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [36]: D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.

*Propriétés Structurales
des chalcogénures de calcium*

INTRODUCTION

L'étude microscopique détaillée de la structure cristalline des matériaux représente un pas très important dans la compréhension de l'ensemble de leurs propriétés physiques. Les progrès technologiques récents sont liés à l'étude de ces propriétés aux conditions normales et sous l'effet des différentes contraintes comme la composition, la température ou la pression.

Dans le domaine des sciences des matériaux, la pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température et composition. L'effet direct de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation ou tension) le volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent d'une augmentation de la coordinence, de changements de la nature de la liaison chimique et même de l'énergie interne et donc modifications des paramètres d'équilibre. Bien évidemment, les propriétés physiques du matériau dépendent de la structure cristalline.

Le comportement de l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs) G en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase [1]. L'enthalpie libre est définie par la relation :

$$G = U + PV - TS \quad (\text{II.1})$$

Où U : l'énergie interne, P : la pression appliquée, T : la température, S : l'entropie, et V le volume à pression donné.

Dans notre cas, on a $T=0^\circ K$ (le cas statique), donc G se réduit à l'enthalpie H , et est donnée par :

$$G = H = U + PV \quad (\text{II.2})$$

II. Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Thermodynamiquement la pression de transition d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases sont égales, et la phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie.

II.1 ETUDE DU SULFURE DE CALCIUM CaS

II.1.1 Transition de phase

Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques [3-13] consacrés aux propriétés structurales et transition de phase du composé sulfure de calcium dans leurs phases cubiques (NaCl (B1) et CsCl (B2)), il existe peu de données expérimentales [2] relatives à ce composé dans ces phases, et même très peu d'études sur les phases Zinc blende (B3) et Wurtzite (B4) [3].

Dans ce travail, on a considéré toutes les quatre phases possibles (B1, B2, B3 et B4) du CaS.

Pour déterminer les pressions de transitions des phases possibles, nous avons étudié l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase. Pour cela, on a utilisé les paramètres de maille mesuré par H. Luo et al [2] par la méthode de DRX pour les phases B1 et B2, et des paramètres théoriques calculés par Chen et al [3] avec le code de calcul DACAPO basé sur la GGA associé à la DFT pour les phases B3 et B4 (Tableau II.1)

Tableau II.1: Paramètres structuraux utilisés dans notre calcul

<i>Structures</i>	<i>Paramètres</i>		<i>Ref.</i>
	a_0	c_0	
B1	5.689		[2]
B2	3.460		[2]
B3	6.240		[3]
B4	4.447	7.261	[3]

Sur la figure II.1(a) on a tracé l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le sulfure de calcium pour les quatre phases sur une gamme de pression de -6 GPa à 80 GPa. Cette figure montre qu'à pression nulle, la phase la plus stable est la phase B1.

II. Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Lors de la compression hydrostatique on observe une augmentation du nombre de coordination de six à huit s'accompagnant avec une transition de phase vers la phase B2 à 35.8 GPa (fig. II.1 (b)). A des pressions hydrostatiques négatives (dilatation ou tension) il y aura une transition de la phase B4 vers la phase B1 à -4 GPa après augmentation du nombre de coordination de quatre à six (fig. II.1 (c)). Dans toutes les conditions de pression la phase B3 se trouve toujours dans un état instable, il n'y a aucune transition entre cette phase et les autres phases dans cette gamme de pression. Le tableau II.2 résume nos résultats trouvés pour les pressions de transitions pour le CaS en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques.

Notre résultat obtenu concernant la pression de transition de la phase B1 (NaCl) vers la phase B2 (CsCl) est en très bon accord avec le résultat expérimental de Luo et al [2] avec une déviation égal à 3.6%, et généralement en bon accord avec les résultats théoriques [3-13] dont la différence varie de 0.8% jusqu'à 28.1% par rapport à nos calculs. La valeur trouvée par Ekbundit et al. [4] calculée par la méthode PIB est différente de la notre avec une déviation de 70.1%. Mais sa valeur est aussi différente des valeurs trouvées par lui-même en utilisant d'autres méthodes.

A nos connaissances seul Ekbundit et al. [4] ont prédit la pression de transition de la phase B4 vers la phase B1 (-6.1 GPa), alors que la notre est de -4 GPa.

II. Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Tableau II.2: Pressions de transition du CaS en comparaison avec d'autres travaux.

Transition de phase	Pression de transition P_t (GPa)		
	Nos Cal.	Autres Cal. (%)	Mesures Exp. (%)
B1 → B2	35.8	120 ^c (70.1), 42 ^c (14.7), 44 ^c (18.6)	37.1 ± 2.9 ^a (3.6)
		45 ^d (20.4), 49.8 ^e (28.1), 39.8 ^f (10)	
		36.5 ^b (1.9), 39 ^g (8.2), 35.5 ^h (0.8)	
		36.8 ⁱ (2.7), 35.2 ⁱ (1.7), 37.8 ⁱ (5.3)	
		37.22 ^j (3.8), 35.39 ^j (1.1)	
B4 → B1	-4	36.85 ^k (2.8), 40 ^l (10.5).	
		-6.1 ^c (34)	

^a : Réf. [2] : Mesure expérimental par la DRX (1996).

^b : Réf. [3] : Calcul avec le code DACAPO.

^c : Réf. [4] : Calcul basé sur l'approche des trois modèles électron-gaz (SCIB, VIB et PIB respectivement).

^d : Réf. [5] : Calcul ab initio.

^e : Réf. [6] : Calcul ab initio.

^f : Réf. [7] : Calcul avec le code CASPTEP, basé sur la GGA (PW91) et pseudopotentiel ultra-doux.

^g : Réf. [8] : Calcul basé sur l'approche TBI (Three Body Interaction).

^h : Réf. [9]: Calcul semi empirique.

ⁱ : Réf. [10] : Calcul basé sur le code WIEN2K (GGA(PBE), GGA(WC) et LDA)

^j : Réf. [11] : Calcul avec le WIEN2K avec les deux approximations LDA et GGA.

^k : Réf. [12] : Calcul ab initio avec le code SIESTA.

^l : Réf. [13] : Calcul basé sur EIoIP.

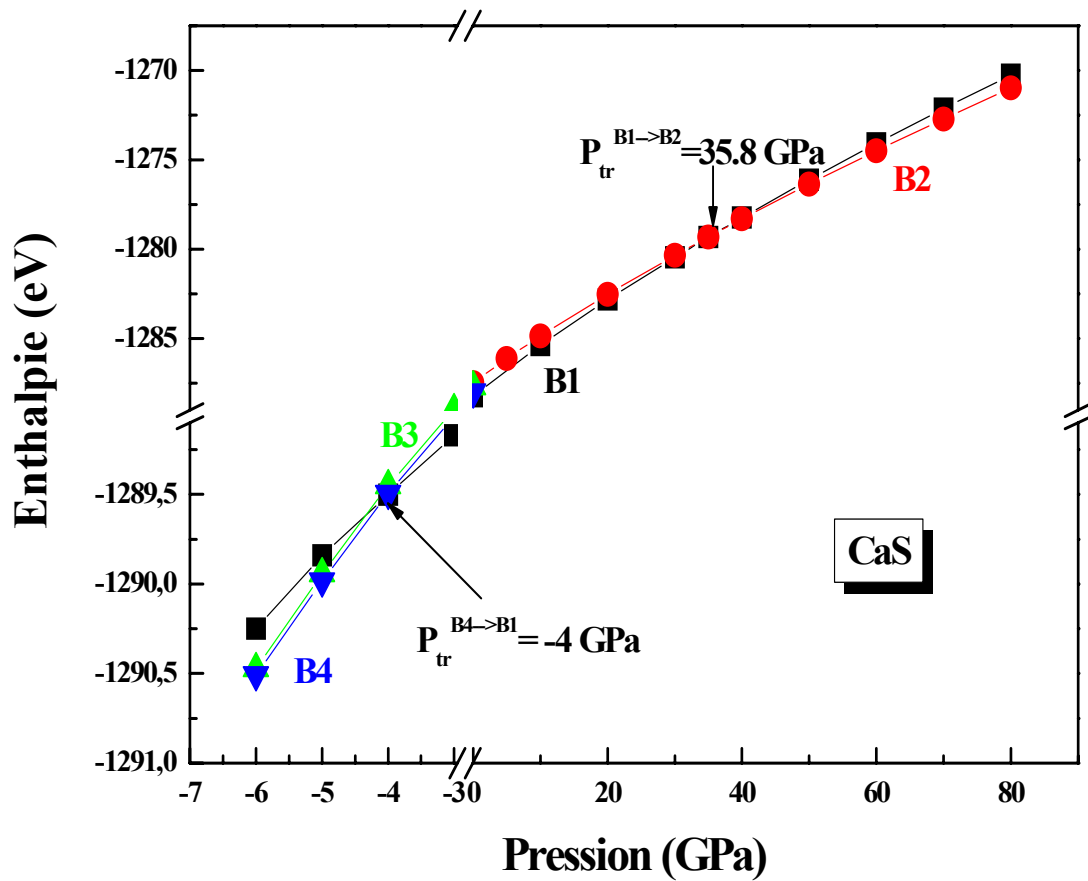


Fig. II.1 (a) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaS

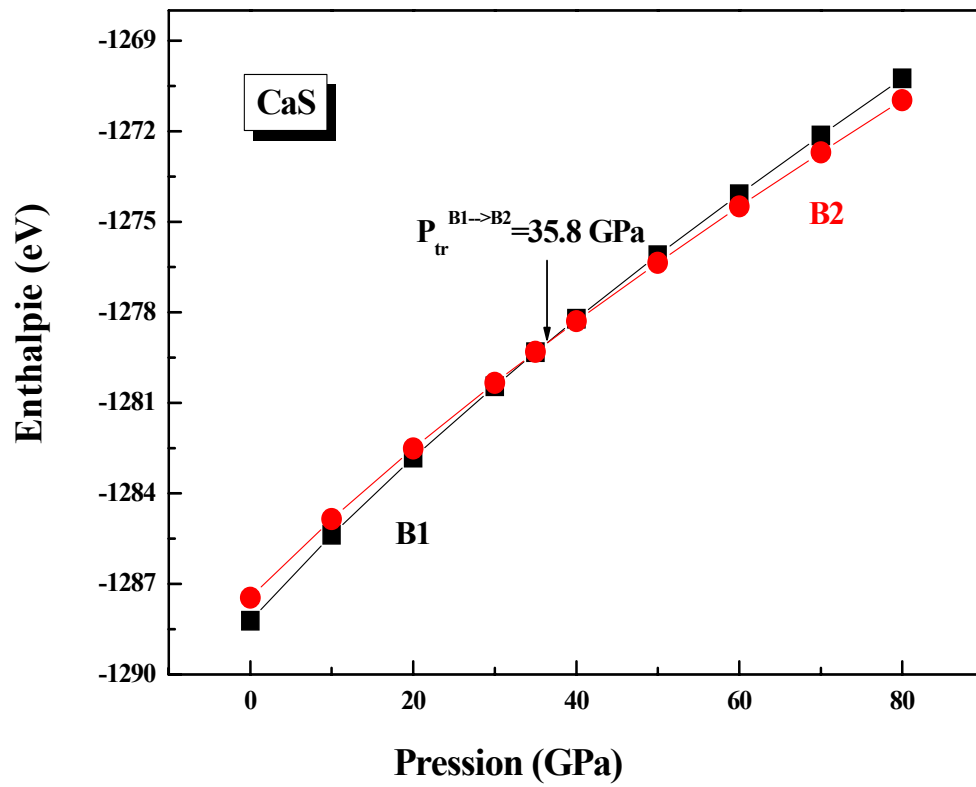


Fig. II.1 (b) : Transition entre la phase B1 et la phase B2

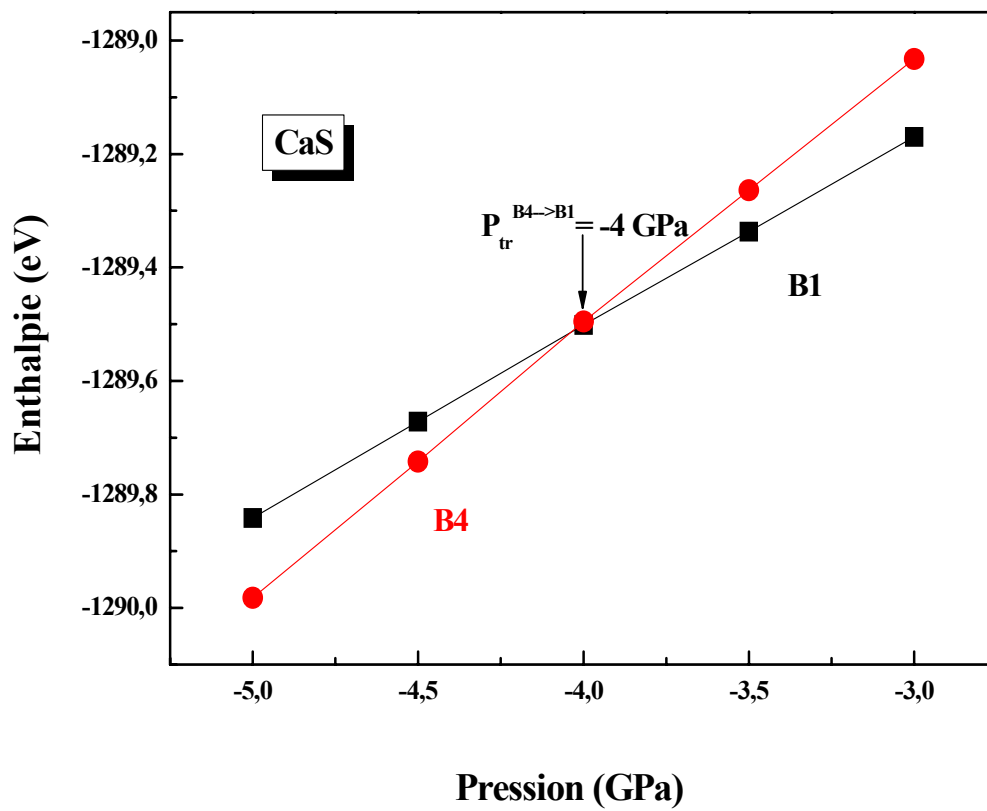


Fig. II.1 (c) : Transition entre la phase B4 et la phase B1

II.1.2 L'équation d'état

Dans ce système, à la pression de transition de phase entre B1 et B2 le changement de volume relatif V_t/V_0 est de l'ordre de 0.722. La variation relative du volume de la maille élémentaire V/V_0 (avec V_0 le volume d'équilibre dans la phase B1) est tracée en fonction de la pression appliquée, en phase B1 et B2 où elle est comparée avec le travail expérimental de Luo et al. [2] (figure II.2 (a)). Le volume du matériau à $P_t = 35.8 \text{ GPa}$ en phase B1 est diminué de 28% du volume d'équilibre à 0 GPa contre une diminution de l'ordre de 27.3% mesuré expérimentalement par Luo et al. [2]. Par contre, à la transition de phase entre la phase B4 et la phase B1 le changement de volume est de l'ordre de 1.09, la figure II.2 (b) présente la variation du volume entre ces deux phases, elle montre qu'il y a une augmentation du volume de la phase B1 de l'ordre de 9.24% à la pression de transition de la phase B4 vers la phase B1 (à -4 GPa).

Le tableau II.3 présente une comparaison des variations du volume entre nos résultats et les résultats des différents travaux.

Tableau II.3: Variation du volume du CaS à la transition B1-B2 en comparaison avec d'autres travaux.

	V_t/V_0 (B1)	$\Delta V/V_0$ (B1) (%)	$V_0(\text{B2})/V_0(\text{B1})$
Nos calcs.	0.722	8.7	0.91
Exp.	0.727 ^a	10.2 ^a	0.9 ^a
Théo.	0.75 ^{b, h}	6.1 ^c , 6.6 ^c , 7.7 ^c	0.904 ^d
	0.7 ^f	9.5 ^e , 7.7 ^d	
	0.72 ^g , 0.71 ^{g, d}	4.5 ⁱ	

^a : Réf. [2], ^b : Réf. [3], ^c : Réf. [4], ^d : Réf. [5], ^e : Réf. [8], ^f : Réf. [9], ^g : Réf. [11], ^h : Réf. [12], ⁱ : Réf. [13].

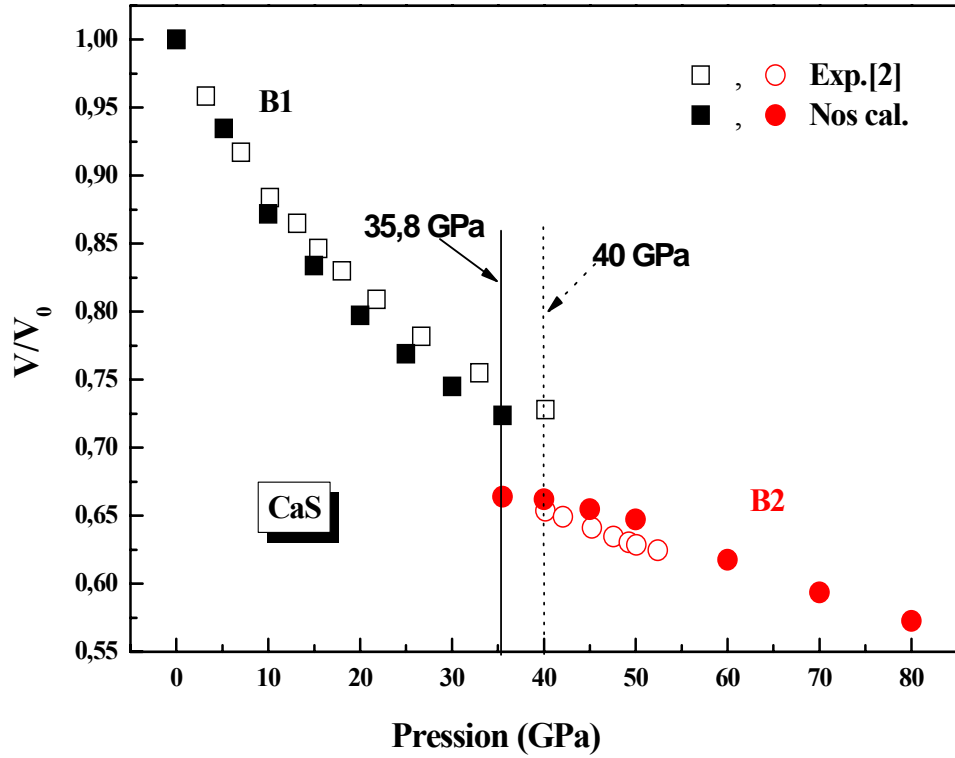


Fig. II.2 (a) : la variation du volume en fonction de la pression de la phase B1 et la phase B2

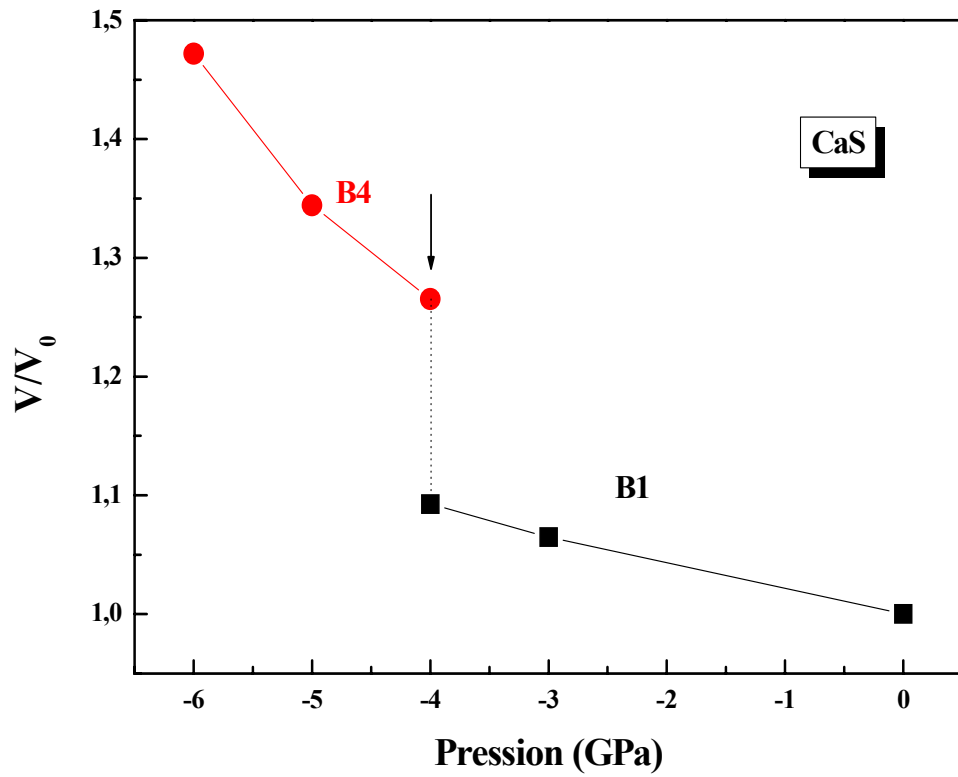


Fig. II.2 (b) : la variation du volume en fonction de la pression de la phase B4 et la phase B1

II.2 ETUDE DU SELENIURE DE CALCIUM CaSe

II.2.1 Transition de phase

D'après le travail effectué par notre groupe [14] la valeur de la pression de changement de phase pour le sélénure de calcium est égale à 32.7 GPa. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale 33.9 ± 3.7 trouvée par Luo et al. [2] avec une déviation de 3.6%, et même avec autres valeurs théoriques [4, 5, 9,11-13, 15-18] dont la différence varie de 4.8% à 27.3%, sauf pour le travail de Chaturvedi et al. [18] qui ont trouvé une valeur de 20 GPa (tableau II.4).

Lorsque la pression est inférieure à 32.7 GPa la phase la plus stable correspond à la phase chlorure de sodium (B1). A partir de cette valeur de pression, c'est la phase de chlorure de césium (B2) qui devient stable (fig. II.3).

Tableau II.4: Pression de transition du CaSe en comparaison avec d'autres travaux.

Transition de phase	Pression de transition P_t (GPa)		
	[14]	Autres Cal. (%)	Mesures Exp. (%)
$B1 \rightarrow B2$		$38^{b, g}$ (14), 45^c (27.3)	33.9 ± 3.7^a (3.6)
		31.1^d (5.1), 35^f (6.5)	
	32.7	34.38^e (4.8), 40.65^e (19.5)	
		37^h (11.6), 35.2^i (7)	
		35.5^j (7.9), 20^k (63)	

^a : Réf. [2], ^b : Réf. [4], ^c : Réf. [5], ^d : Réf. [9], ^e : Réf. [11], ^f : Réf. [12], ^g : Réf. [13],

^h : Réf. [15], ⁱ : Réf. [16], ^j : Réf. [17], ^k : Réf. [18].

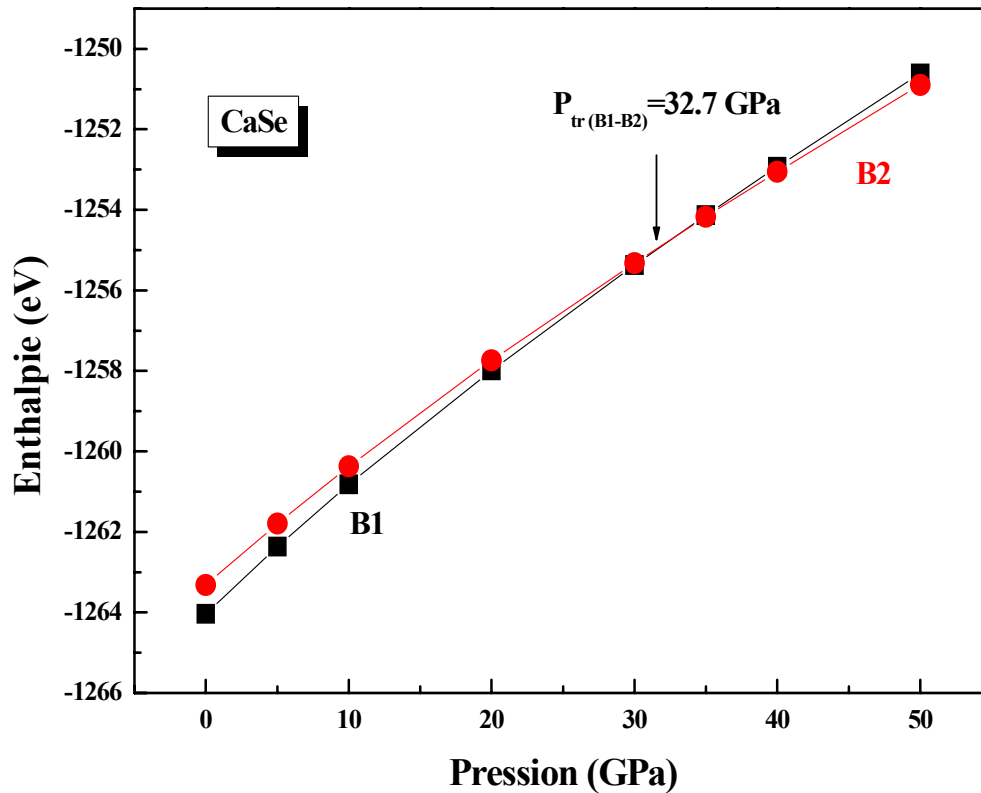


Fig. II.3 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaSe

II.2.2 L'équation d'état

Cette pression de transition est accompagnée par un changement de volume relatif de 0.709 dans la phase B1, cette valeur s'accorde bien avec le résultat de Luo et al. [2], et avec d'autres calculs théoriques [5, 9, 11-13, 15-16] (tableau II.5). A la pression de transition et en phase B1 le volume du matériau est diminué de 29.1% du volume d'équilibre.

La figure II.4 montre la variation du volume V/V_0 en fonction de la variation de la pression pour le CaSe, en comparant par le résultat de Luo et al. [2].

II. Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Tableau II.5: Variation du volume à la transition du CaSe en comparaison avec d'autres travaux.

	V_t/V_0 (B1)	$\Delta V/V_0$ (B1) (%)	$V_0(B2)/V_0(B1)$
Nos cals.	0.709	5.1	0.917
Exp.	0.7 ^a	7.7 ^a	0.91 ^a
Théo.	0.69 ^b , 0.75 ^e 0.74 ^d , 0.68 ^{d,c}	7.1 ^b , 4.5 ^f 5.8 ^h , 7 ^g	0.911 ^b

^a : Réf. [2], ^b : Réf. [5], ^c : Réf. [9], ^d : Réf. [11], ^e : Réf. [12], ^f : Réf. [13], ^g : Réf. [15],
^h : Réf. [16],

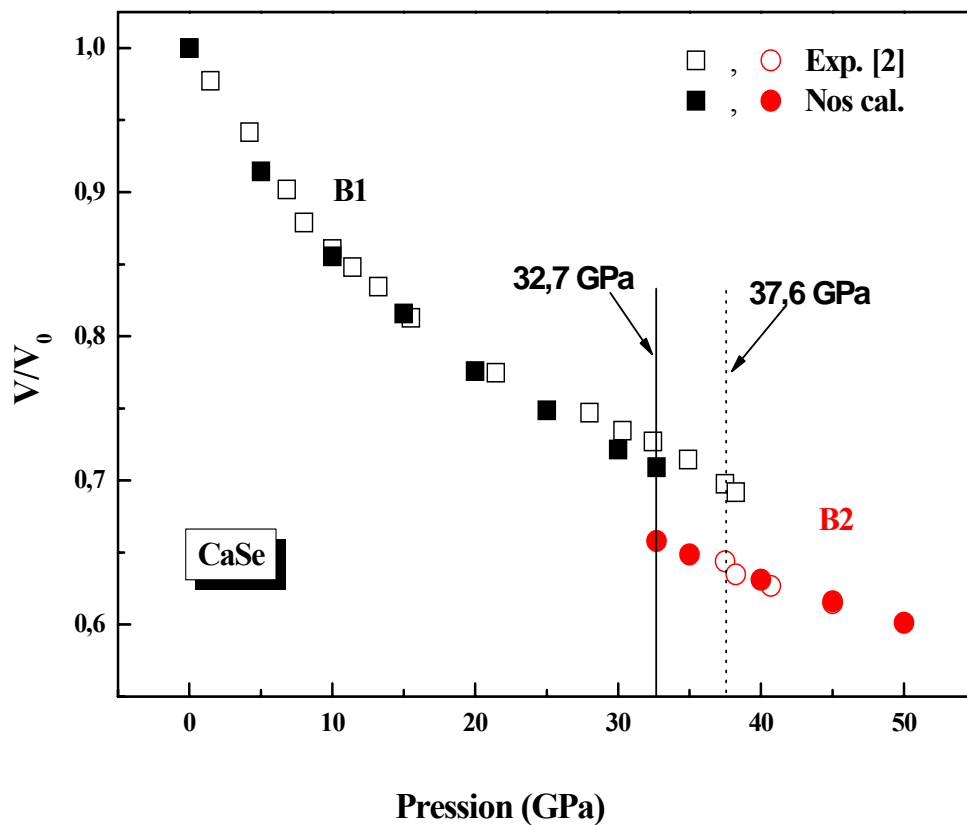


Fig. II.4 : la variation du volume en fonction de la pression du CaSe.

II.3 ETUDE DU TELLURE DE CALCIUM CaTe

II.3.1 Transition de phase

La figure II.5 représente la variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique dans les deux phases NaCl (B1) et CsCl (B2) du tellure de calcium, elle montre que la pression de transition entre ces deux phases est de 26.5 GPa. La phase B1 est la phase la plus stable lorsque la pression est inférieure à cette valeur, après 26.5 GPa, il y aura une augmentation du nombre de coordination de six à huit et c'est la phase B2 qui devient plus stable. La déviation de notre valeur par rapport aux résultats expérimentaux de Luo et al. [2] et de Zimmer et al. [19] est de 19.7% et 24 % respectivement, et entre 1.8% et 23.2% par rapport aux autres calculs théoriques [4, 5, 9, 11-13, 15-17, 19] (tableau II.6).

Tableau II.6: Pression de transition du CaTe en comparaison avec d'autres travaux.

Transition de phase	Pression de transition P_t (GPa)		
	Nos Cal.	Autres Cal. (%)	Mesures Exp. (%)
<i>B1</i> → <i>B2</i>	26.5	34 ^{b,g} (22), 27 ^c (1.8)	33 ^a (19.7)
		27.5 ^d (3.6)	35 ± 5 ^k (24)
		30.41 ^e (12.8), 31.58 ^e (16)	
		31.2 ^f (15), 34.5 ^h (23.2)	
		30.2 ⁱ (12.2), 31.4 ^j (15.6)	

^a : Réf. [2], ^b : Réf. [4], ^c : Réf. [5], ^d : Réf. [9], ^e : Réf. [11], ^f : Réf. [12], ^g : Réf. [13],
^h : Réf. [15], ⁱ : Réf. [16], ^j : Réf. [17], ^k : Réf. [19].

On signale que d'autres calculs ont été menés pour voir la présence d'une autre phase structurale intermédiaire entre la phase B1 et B2, qui est la phase MnP (B31) [2], mais à cause des limites du matériel utilisé et de la complexité de cette phase (structure orthorhombique) ces calculs étaient très lents, donc on n'a pas pu arriver à terminer ces calculs.

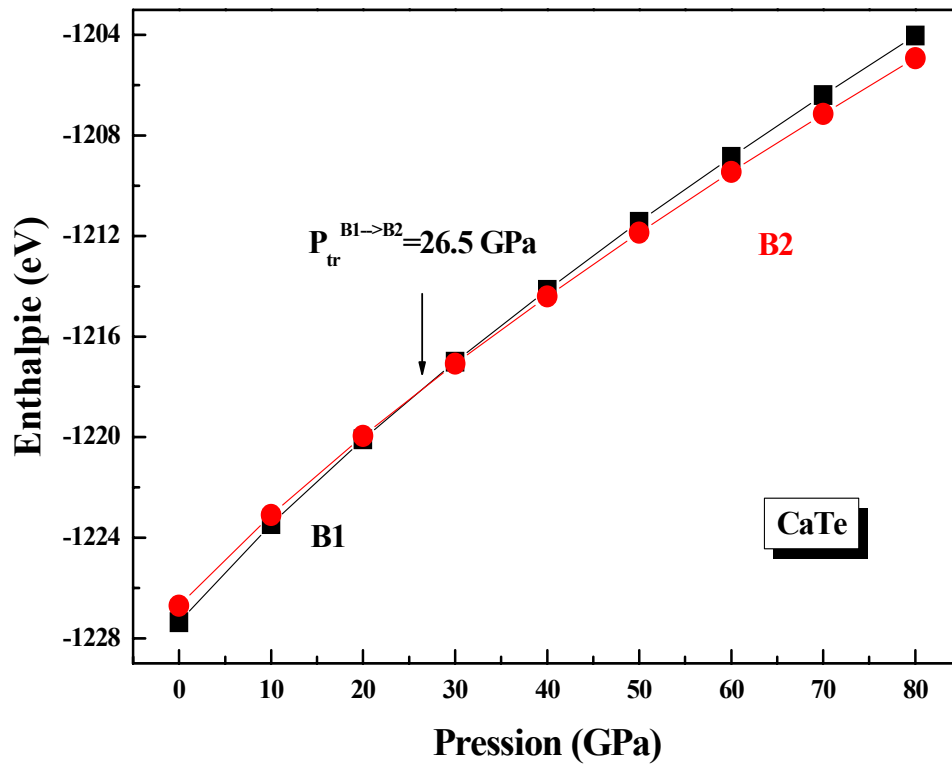


Fig. II.5 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CaTe

II.3.2 L'équation d'état

L'équation d'état du tellure de calcium dans les deux structures NaCl et CsCl est représenté par la variation du volume en fonction de la pression hydrostatique (figure II.6). Cette variation est en très bon accord avec les données expérimentales [2, 19] et les calculs théoriques [4, 5, 9, 11-13, 15-17, 19] (tableau II.7). La diminution du volume d'équilibre entre 0 et 26.5 GPa est de l'ordre de 29.3%.

II. Propriétés structurales des chalcogénures de calcium

Tableau II.7: Variation du volume à la transition du CaTe en comparaison avec d'autres travaux.

	V_t/V_0 (B1)	$\Delta V/V_0$ (B1) (%)	$V_0(B2)/V_0(B1)$
Nos cals.	0.707	4.49	0.919
Exp.	0.74 ^a	4.6 ^a	
	0.703 ⁱ	10.8±1 ⁱ	0.865 ⁱ
Théo.	0.73 ^{e,b} , 0.65 ^c	6.2 ^h , 5 ^g	0.907 ^b
	0.72 ^d , 0.68 ^d	6.1 ^b , 6.7 ^f	

^a : Réf. [2], ^b : Réf. [5], ^c : Réf. [9], ^d : Réf. [11], ^e : Réf. [12], ^f : Réf. [13], ^g : Réf. [15],
^h : Réf. [16], ⁱ : Réf. [19],

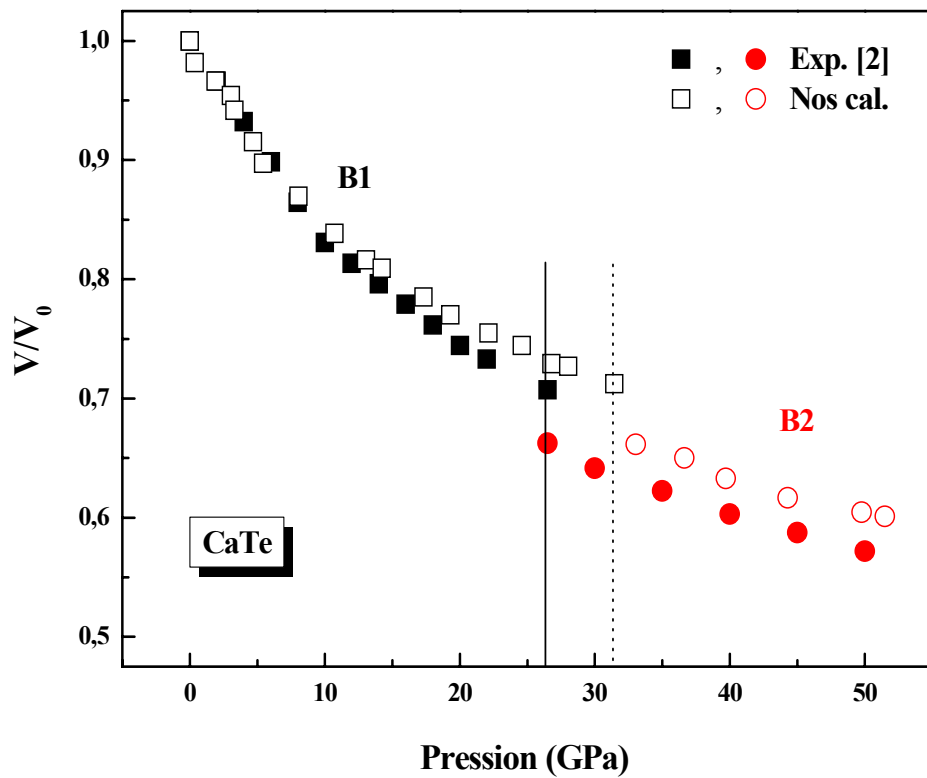


Fig. II.6 : la variation du volume en fonction de la pression du CaTe.

II.4 SYNTHÈSE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU *CaX*

La variation de l'enthalpie en fonction de l'élément X

Afin d'étudier la variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe dans leurs phases cubiques NaCl et CsCl, la différence d'enthalpie entre ces deux phases ($\Delta H = H_{B1} - H_{B2}$) a été tracée en fonction de la pression (figure II.7), si la phase B1 est la phase la plus stable la valeur de cette différence est négative, et prend des valeurs positives lorsque la phase B2 est la plus stable. La pression de transition de chaque composé est la pression correspondante à une différence d'enthalpie égale à 0.

On remarque que la famille de chalcogénures de calcium se cristallise dans la phase B1 à pression ambiante et avant la pression de transition. Après la pression de transition de chaque composé, la phase B2 devient thermodynamiquement la phase la plus stable.

Il est intéressant de noter que la pression de transition de ces composés diminue lorsque le nombre atomique Z augmente du sulfure au tellure de calcium.

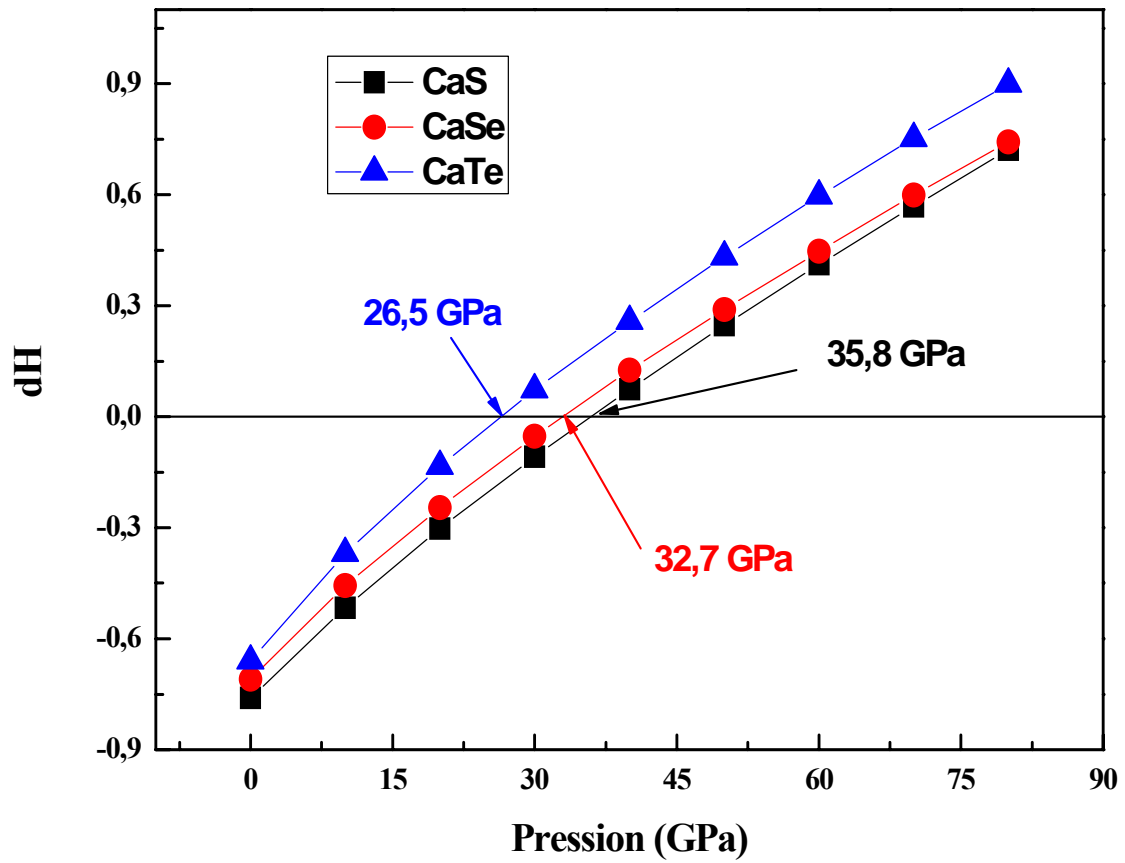


Fig. II.7 : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe.

Bibliographies

- [1] Richet P., “Quelques aspects thermodynamiques de la pression” dans *La pression : un outil pour les sciences*, J. C. Chervin et J. Peyronneau Eds. (CNRS Editions, Paris, 2003) pp. 43-84
- [2] Luo H, Greene R G, Ghandehari K, Li T and Ruoff A L, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 16232.
- [3] Chen Z J, Xiao H Y and Zu X T, *Physica B* 391 (2007) 193.
- [4] Ekbundit S, Chizmeshya A, LaViolette R and Wolf G H, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 8251.
- [5] Cortona P and Masri P, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 8947.
- [6] Camp P E V, Doren V E V and Martins J L, *Phys. Status Solidi b* 190 (1995) 193.
- [7] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 115203.
- [8] J. Prafulla, K. Umesh, Sakalle, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 599.
- [9] J.A. Majewski, P. Vogl, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 9666.
- [10] A. Shaukat, Y. saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Phys. J. B* 62 (2008) 439-446 .
- [11] Z. Charifi, H. Baaziz, F El Haj Hassan and N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4083-4092.
- [12] P. Rodriguez, S. Radescu, A. Munoz, *High Pres. Res. Vol. 22* (2002) 459-463.
- [13] D. Varshney, V. Rathore, R. Kinge and R. K. Singh, *J. Alloys and Compounds* 484 (2009) 239-245.
- [14] L. Louail, K. Haddadi, D. Maouche, F. Ali Sahraoui and A. Hachemi, *Physica B* 403 (2008) 3022-3026.
- [15] P.K. Jha, S.P. Sanyal, *Phys. Stat. Solidi B* 212 (1999) 241.
- [16] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz and B. Bouhafs, *Physica B* 371 (2006) 12–19.
- [17] I.B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan and M. Yousuf, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (16 &17) (1998) 1709.
- [18] S.D. Chaturvedi, S.B. Sharma, P. Palwel and M. Kumar, *Phys. Stat. Solidi B* 156 (1989) 171.
- [19] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 4066.

*Propriétés électroniques
des chalcogénures de calcium*

INTRODUCTION

L'étude des propriétés électroniques de la famille des matériaux des chalcogénures alcalinoterreux a un intérêt considérable et fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [1-4]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques des semiconducteurs à base de calcium appartenant à la famille des chalcogénures de calcium, à l'équilibre et sous l'effet de la pression. L'étude de différentes transitions électroniques comme le changement de la nature du gap d'énergie et le phénomène de métallisation font aussi l'objet de ces études.

III.1 STRUCTURE DE BANDES

La structure de bandes est calculée pour les différents matériaux CaX dans les deux phases B1 et B2 selon cinq axes de haute symétrie incluant les points W , L , Γ , X et K dans la première zone de Brillouin. Sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée, il y a des variations remarquables dans la valeur du gap (l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction). Cette variation dans le gap d'énergie entraîne une influence sur le type de transition électronique et donc sur le comportement du matériau.

III.1.1 Structure de bandes du sulfure de calcium CaS

G. A. Saum et E. B. Hensley [5] ont observé un pic d'absorption du sulfure de calcium à 5.38 eV mais ils n'ont pas déterminé le type du gap correspond à ce pic. Plus tard, avec des expériences de réflectivité et luminescence optiques, Y. Kaneko et al. [6,7] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ d'une largeur de 5.8 eV. M. S. Jin et al. [8] ont trouvé un gap indirect dans cette direction mais avec une largeur de 4.52 eV. Par contre, J. G. Zhang et al. [9] ont trouvé un gap direct selon la direction Γ de 4.48 eV. Les spectres d'absorption de rayons X réalisés par A. N. Kravtsova et al. [10] ont donné une valeur de 3.5 eV pour l'énergie de gap, sans détermination de la nature du gap.

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

Tous ces travaux expérimentaux ont été faits pour la phase B1 du CaS. D'après nos connaissances il n'y a aucun travail expérimental pour déterminer la structure de bandes du CaS dans les autres phases.

Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique.

Une première structure de bandes de CaS dans la phase B1 a été calculée par R. Pandey et al. [11], en utilisant la méthode de Hartree-Fock. Ils ont obtenu un gap direct suivant Γ de 7.6 eV. Ensuite, un calcul par la méthode OLCAO (Orthogonalized linear Combination of Atomic orbitals) réalisé par W. Y. Ching et al. [12] a donné un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ de 3.2 eV. M. Dadsetani et al. [13] ont trouvé ce résultat mais avec une valeur de 1.53 eV. Par l'approche FP-LAPW, Z. Charifi et al. [14] ont trouvé un gap indirect ($\Gamma - X$) de 2.39 eV avec l'approximation GGA et de 3.18 eV avec EVGGA pour la phase B1, et un gap direct pour la phase B2 de 1.35 eV suivant la direction M avec GGA, et de 2.06 eV suivant Γ avec EVGGA. Un autre calcul basé sur la méthode du pseudopotentiel ultra-doux de Z. J. Chen et al. [15] a considéré toutes les phases du CaS et prévu un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) pour les phases B1 et B4 et un gap indirect ($\Gamma - M$) pour la phase B2. Par contre A. Shaukat et al. [16] ont trouvé un gap indirect ($\Gamma - X$) pour la phase B1 et un gap direct suivant M pour B2 et suivant Γ pour B4.

En présence de ces désaccords entre les valeurs expérimentales et calculées, en particulier, pour la largeur et le type du gap, notre contribution a pour but de contribuer à la détermination de la structure électronique de CaS dans les trois phases (B1, B2 et B4) à l'équilibre et sous l'effet de la pression.

Nous avons traité les états Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et S ($1s^2 2s^2 2p^6$) comme étant des états de cœur, et les états Ca ($4s^2$) et S ($3s^2 3p^4$) comme étant des états de valence.

III.1.1.1 Etude à pression nulle

La structure de bandes d'énergie de CaS à pression nulle (dans la phase B1) trouvée dans notre calcul est représentée sur la figure III.1. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ , donc la structure de bandes donne un gap direct de 3.39 eV suivant la direction Γ . Ce résultat est en accord avec le résultat expérimental de J. G. Zhang et al. [9] et avec d'autres calculs théoriques [11,15].

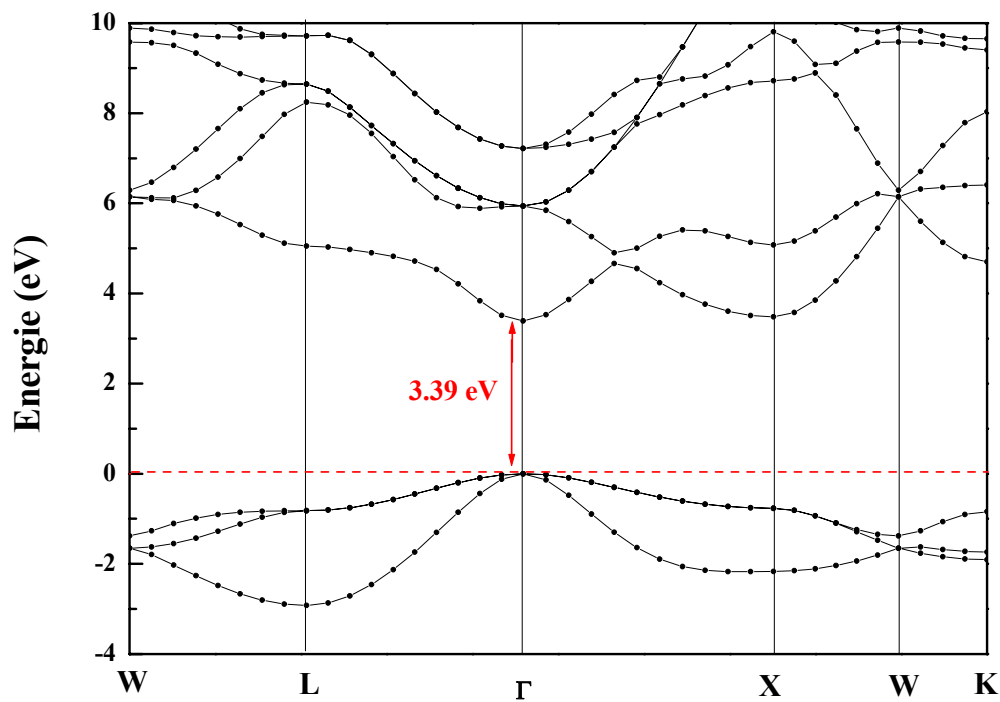


Fig. III.1 : Structure de bandes de CaS à 0 GPa (B1)

III.1.1.2 Effet de la pression

Nos calculs de la structure de bandes ont montré que dans la phase B1 du CaS l'énergie du gap $\Gamma - \Gamma$ augmente en fonction de la pression tandis que celle du gap $\Gamma - X$ diminue. A partir de 0.64 GPa, on observe que le minimum de la bande de conduction change du point Γ vers le point X (la figure III.2). Le matériau sera caractérisé par un gap indirect. La pression 0.64 GPa est la pression de transition électronique du gap direct $\Gamma - \Gamma$ vers le gap indirect $\Gamma - X$.

Dans la phase B2, on a aussi trouvé un gap direct de 1.35 eV mais suivant la direction M (figure III.3), ce résultat est en bon accord avec les calculs d'A. Shaukat et al. [16].

Le même comportement de changement de gap en fonction de la pression de la phase B1 est également observé pour la phase B2. Il y a une diminution des énergies des gaps direct ($M - M$) et indirect ($M - \Gamma$) en fonction de la pression (fig. III.4 (a)). Cette diminution est plus rapide dans le gap $M - \Gamma$ que dans le gap $M - M$.

A partir de 83 GPa, le CaS subit un changement de la nature du gap. Du gap direct $M - M$ vers le gap indirect $M - \Gamma$ (fig. III.4 (b)). Le gap reste indirect jusqu'à 135 GPa où il montre un comportement conducteur (fig. III.4 (c)). Cette pression, où le matériau devient conducteur est appelée pression de métallisation. Notant que Z. Charifi et al. [14] ont trouvé une pression de métallisation de 85.07 GPa pour le CaS.

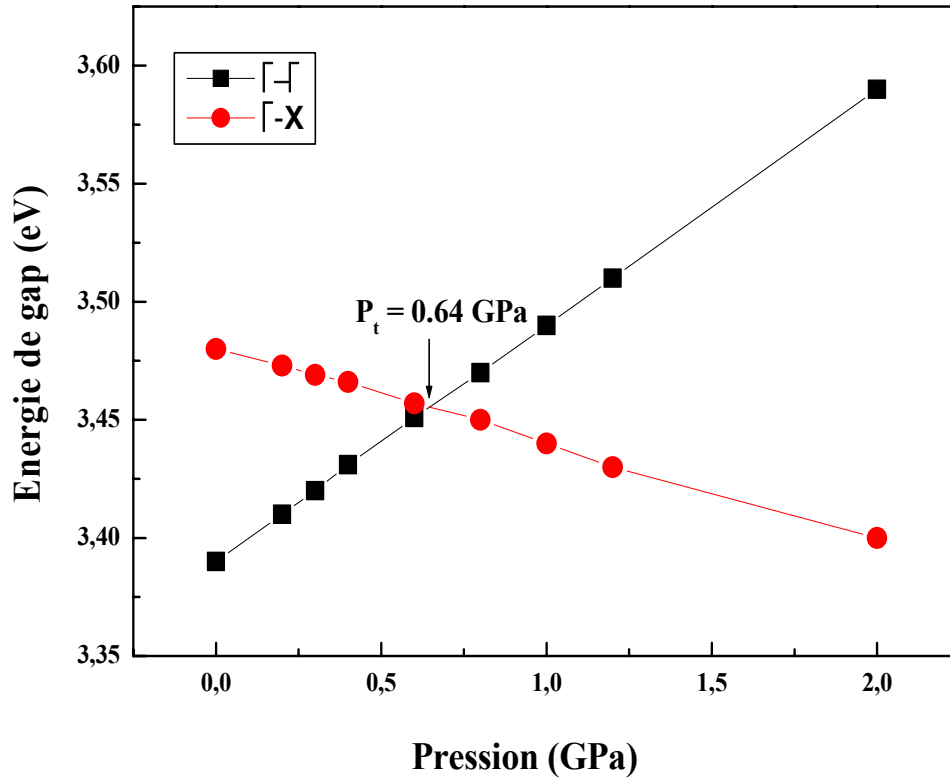


Fig. III.2 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaS (B1)

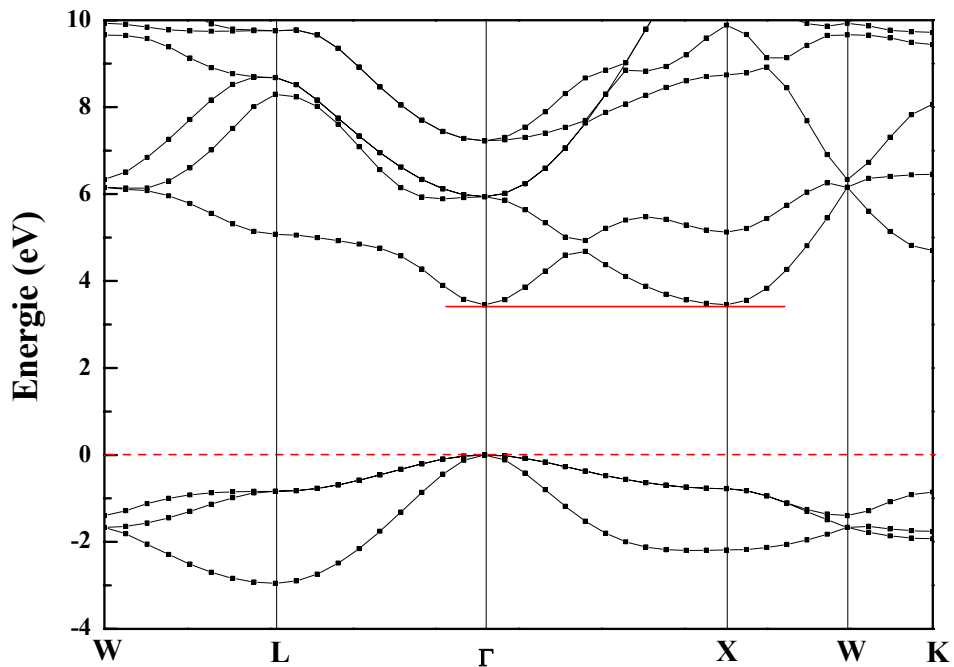


Fig. III.2 (b) : Structure de bandes du CaS (B1) à 0.64 GPa

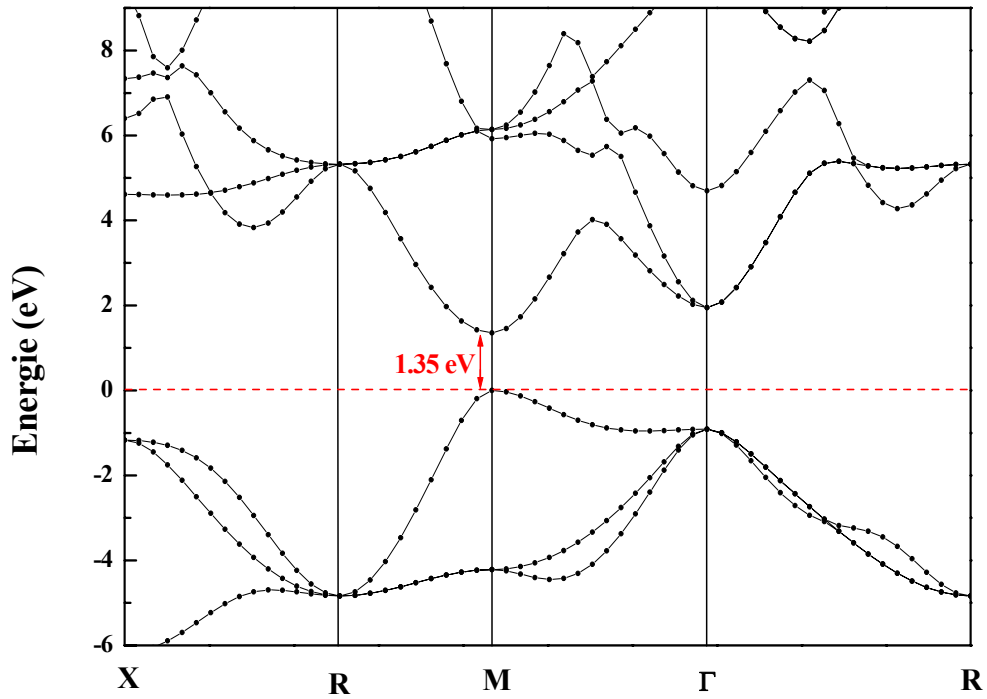


Fig. III.3 : Structure de bandes de CaS à 36 GPa (B2)

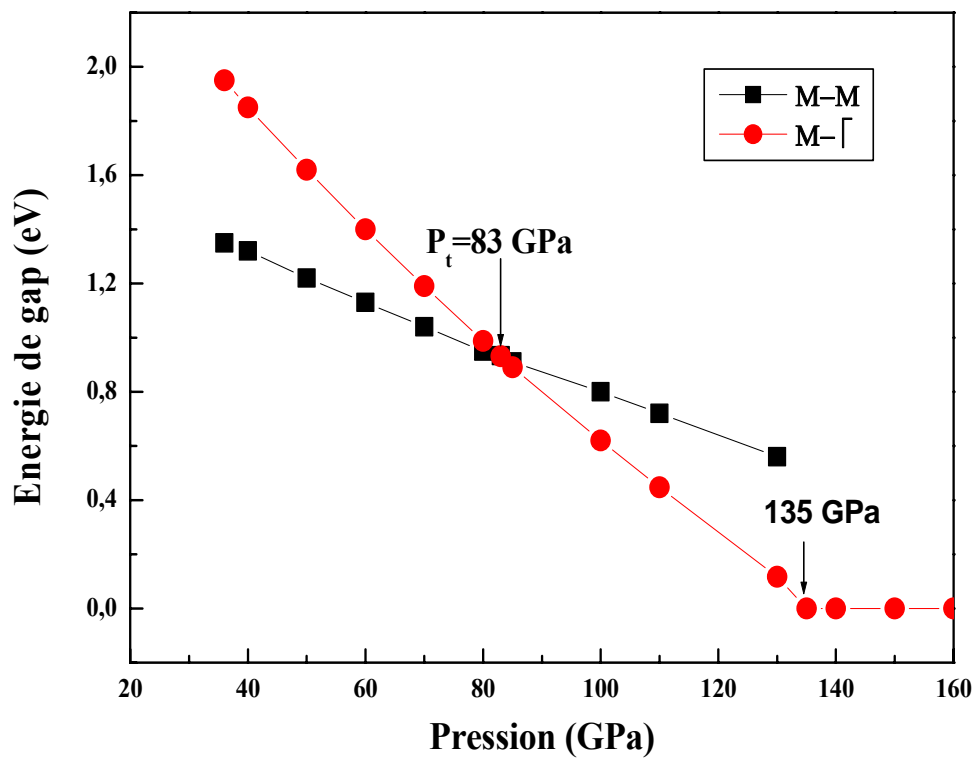


Fig. III.4 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaS (B2)

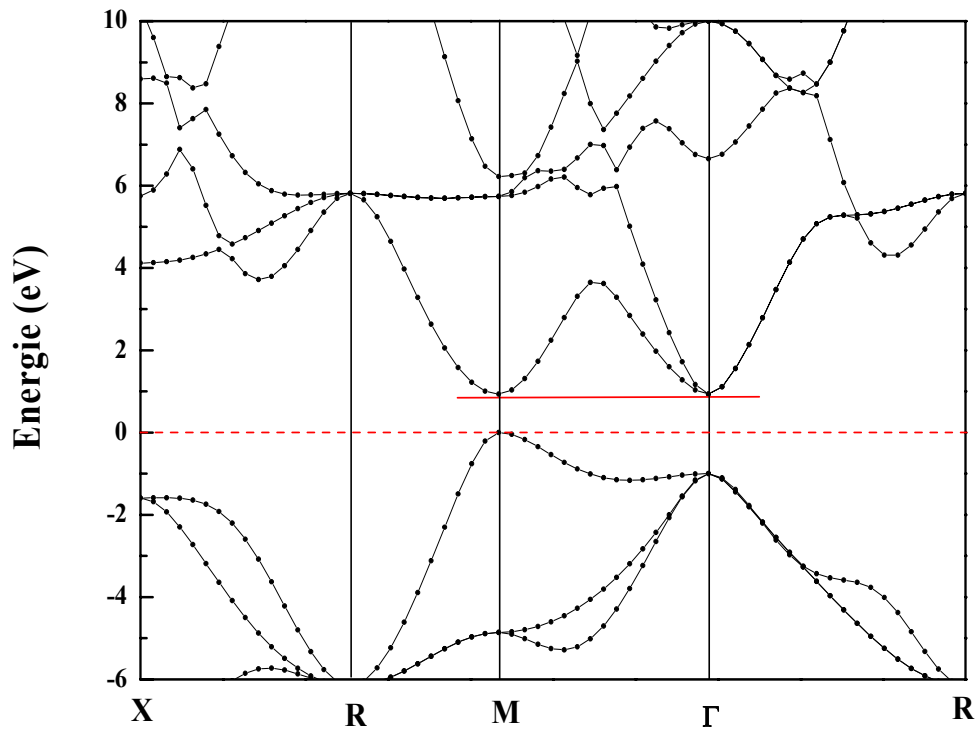


Fig. III.4 (b) : Structure de bandes du CaS (B2) à 83 GPa

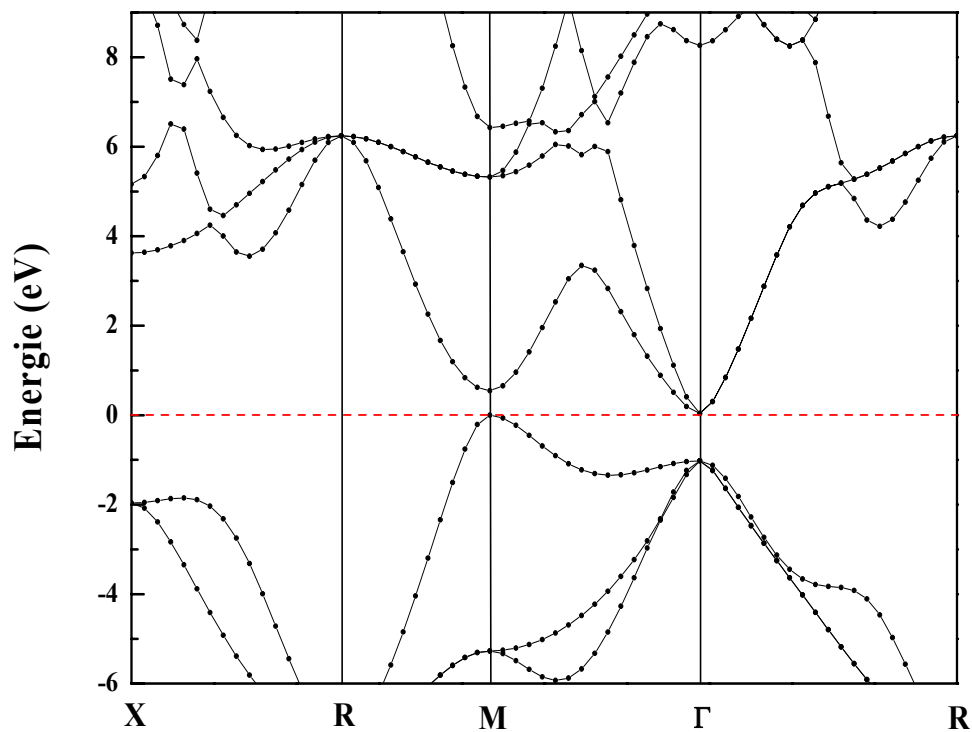


Fig. III.4 (c) : Structure de bandes du CaS (B2) à 135 GPa

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

La figure III.5 montre un gap direct de 2.588 eV suivant la direction Γ pour la phase B4, en accord avec Z. J. Chen et al. [15] et A. Shaukat et al. [16].

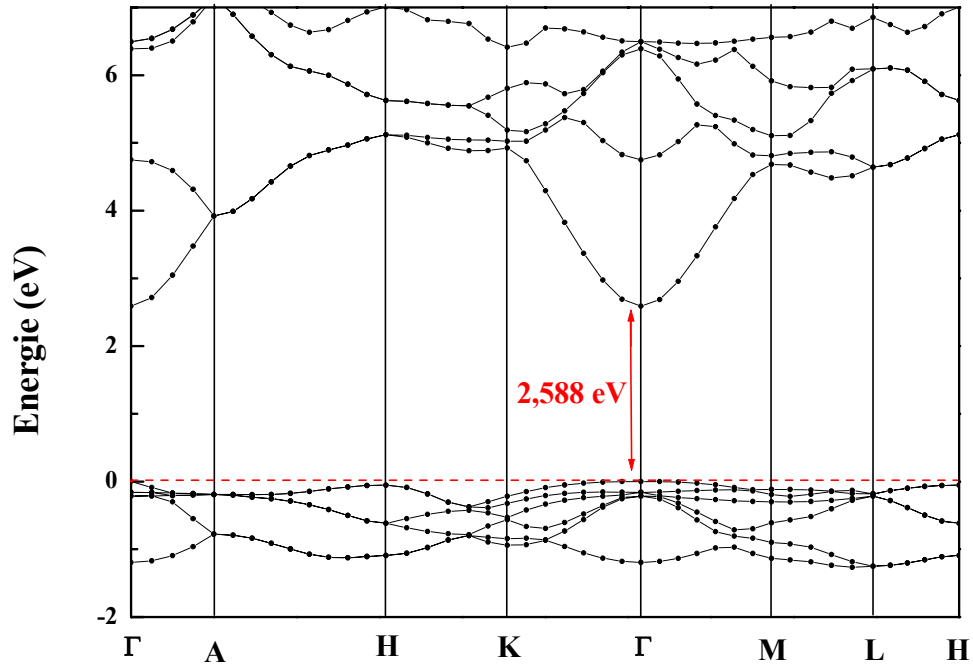


Fig. III.5 : Structure de bandes de CaS à -4 GPa (B4)

III.1.2 Structure de bandes du sélénure de calcium CaSe

III.1.2.1 Etude à pression nulle

Le calcul théorique de la structure de bandes du sélénure de calcium à pression nulle (dans la phase B1) effectué par notre groupe [17] indiquait un gap direct suivant la direction Γ avec une valeur de 2.86 eV (la figure III.6). Ce résultat est en accord avec celui trouvé par F. Marinelli et al. [18] et R. Pandey et al. [19] au niveau du type du gap mais avec des valeurs très supérieures, 11.4 et 8.56 eV respectivement. Au niveau de la valeur de l'énergie du gap, il y a un bon accord avec les résultats théoriques de R. Khenata et al. [20] et Z. Charifi et al. [14] avec les deux approximations GGA et EVGGA : 2.08, 2.10 et 2.81 eV respectivement, mais ils ont trouvé un gap indirect de type $\Gamma - X$.

Les résultats expérimentaux de G. A. Saum et al. [5] donnent une valeur de 5 eV. S. Banu et al. [21] ont trouvé un gap indirect $\Gamma - X$ de 3.85 eV. Par contre, Y. Kaneko et al. [6,7] ont montré l'existence d'un gap direct suivant la direction X d'une largeur de 4.898 eV.

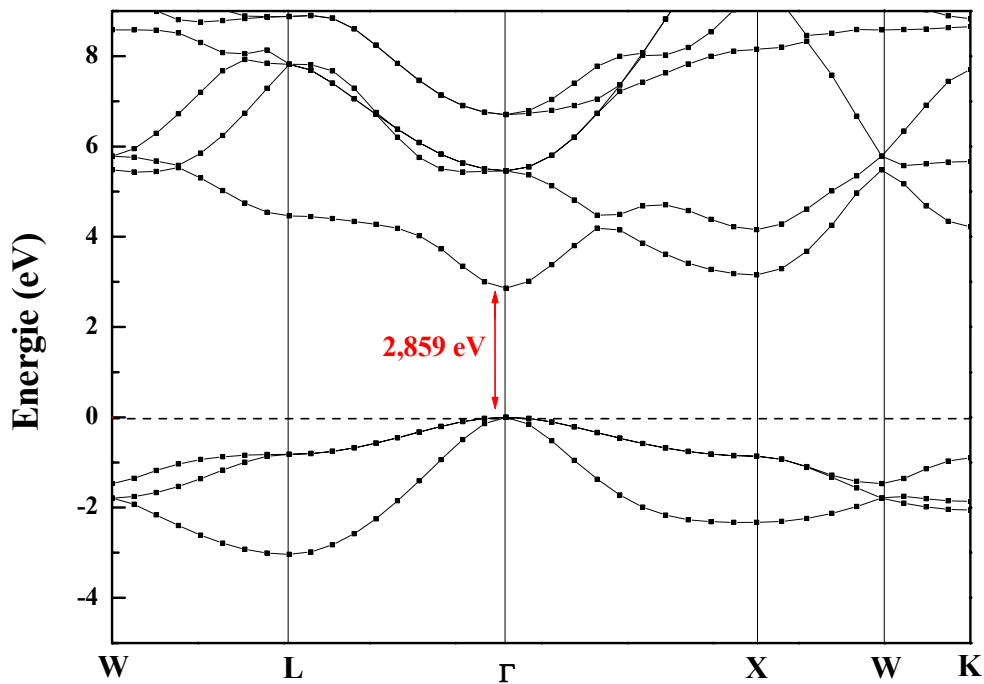


Fig. III.6 : Structure de bandes de CaSe à 0 GPa (B1)

III.1.2.2 Effet de la pression

Dans le cas du sélénure de calcium dans sa phase chlorure de sodium, le gap $\Gamma - X$ décroît avec l'augmentation de la pression tandis que le gap $\Gamma - \Gamma$ augmente. Pour des pressions inférieures à 2 GPa le gap d'énergie indirect $\Gamma - X$ est plus large que le gap direct $\Gamma - \Gamma$. Quand la pression dépasse cette valeur, le gap $\Gamma - \Gamma$ devient plus grand que $\Gamma - X$ comme le montre la figure III.7.

Dans la phase B2 et en accord avec les résultats de R. Khenata et al. [20] et de Z. Charifi et al. [14], L. Louail et al. [17] ont trouvé que le sélénure de calcium est un semiconducteur à gap direct selon la direction M de valeur de 0.407 eV (la figure III.8).

Dans cette phase, le gap reste direct dans la direction M . Il décroît en fonction de la pression et s'annule à 70 GPa (la figure III.9). Le semiconducteur à cette pression se transforme en un métal. En comparaison avec le résultat théorique (54.01 GPa) trouvé par Z. Charifi et al. [14] concernant la pression de métallisation, on trouve que la déviation est de l'ordre de 29.6%.

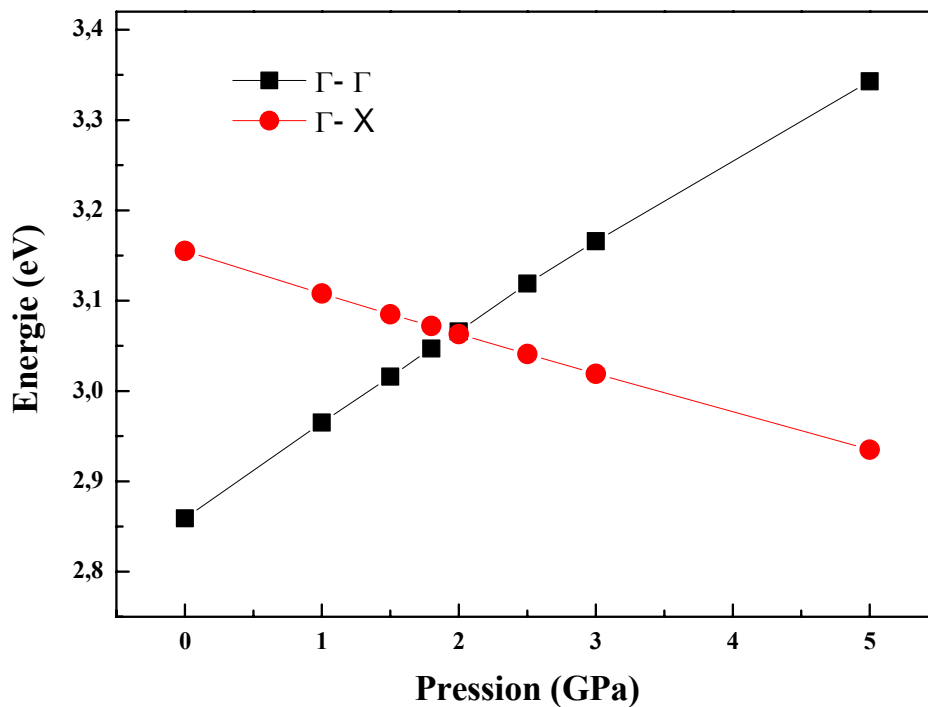


Fig. III.7 (a) : Variation de l'énergie de gap en fonction de la pression de CaSe (B1)

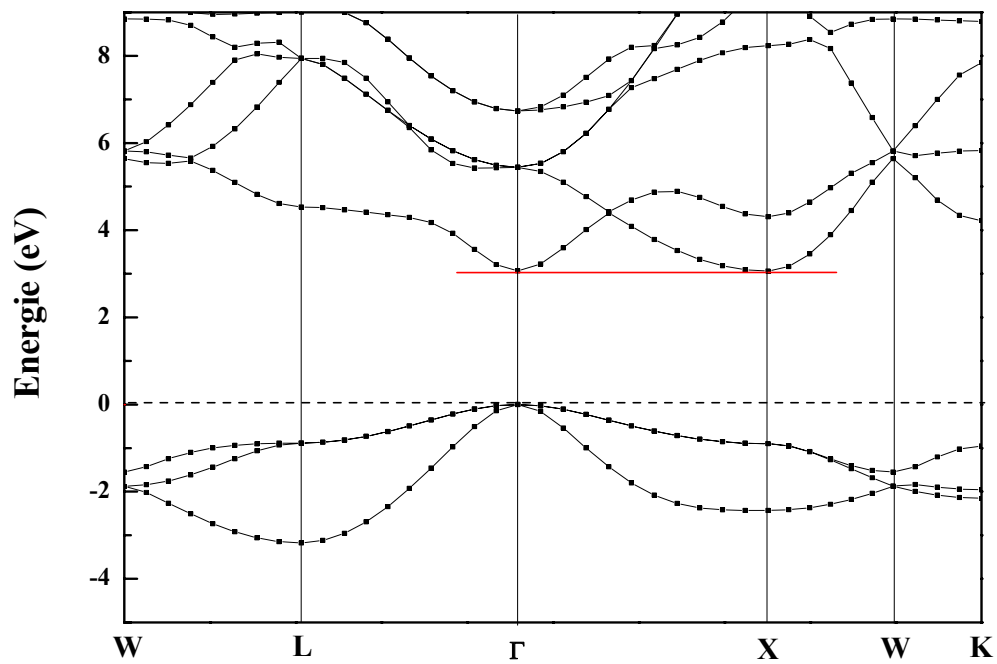


Fig. III.7 (b) : Structure de bandes de CaSe à 2 GPa (B1)

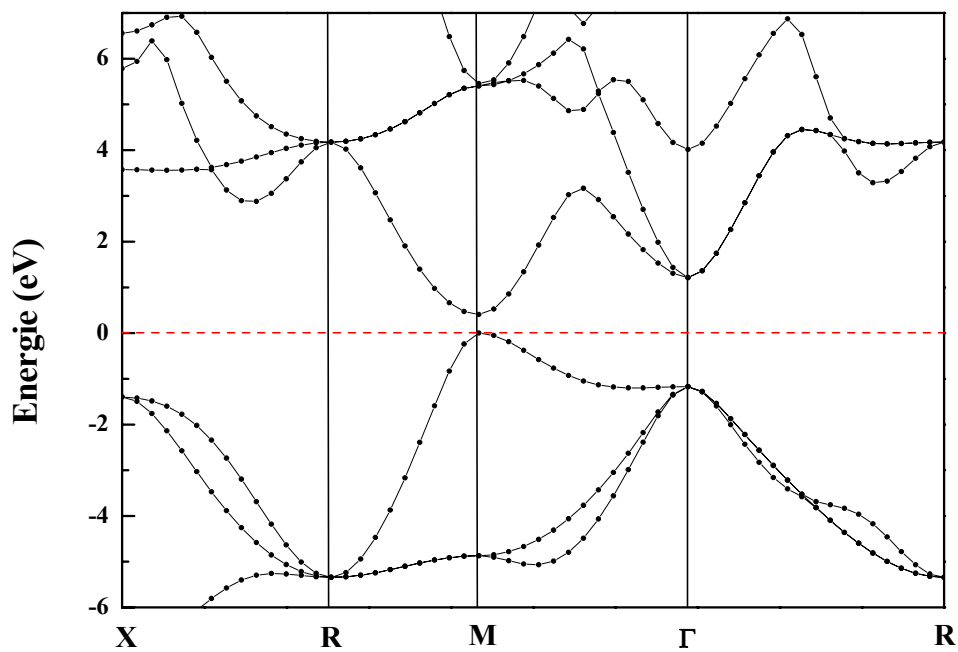


Fig. III.8 : Structure de bandes de CaSe à 40 GPa (B2)

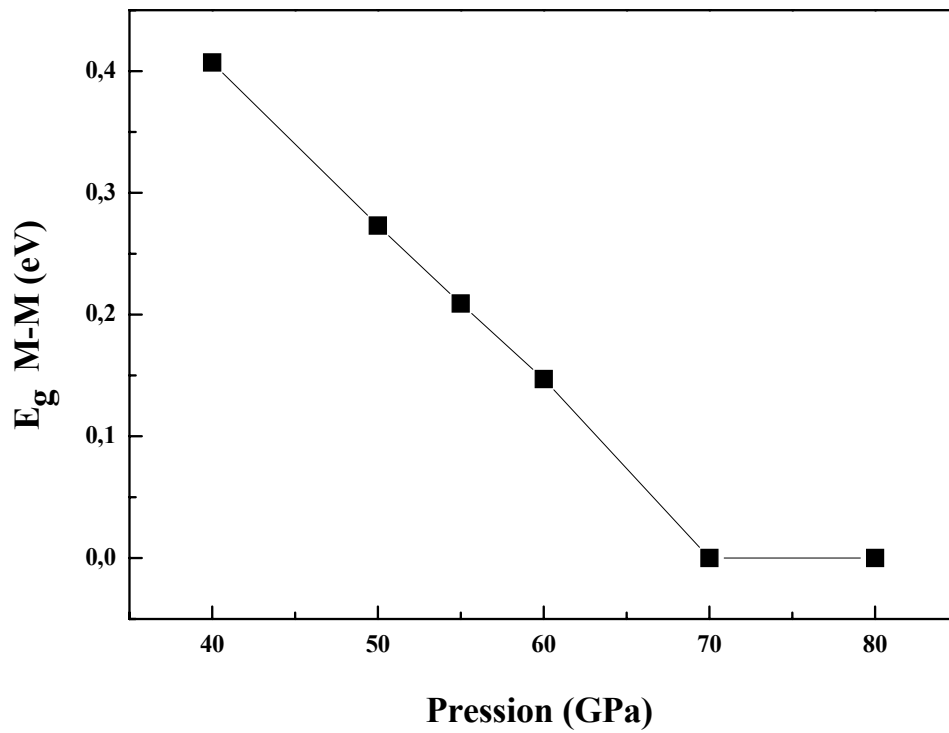


Fig. III.9 (a) : Variation de l'énergie de gap M-M en fonction de la pression de CaSe (B2)

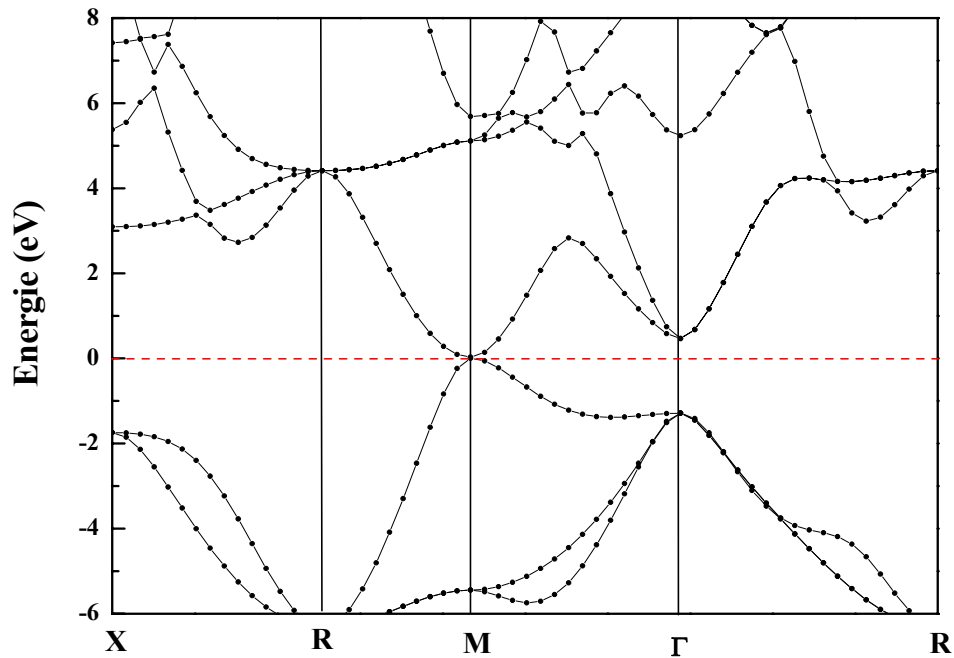


Fig. III.9 (b) : Structure de bandes de CaSe à 70 GPa (B2)

III.1.3 Structure de bandes du tellure de calcium CaTe

La valeur expérimentale 4.07 eV d'énergie de gap du CaTe reportée par G. A. Saum et al. [5] est différente des valeurs théoriques 1.35, 1.53, 1.57, 2.23 et 2.89 eV calculées par S. Banu et al. [21], R. Khenata et al. [20], Z. Charifi et al. [14] avec les deux approximations GGA et EVGGA et M. Dadsetani et al. [13] respectivement.

Ces travaux théoriques ont trouvé que ce composé est caractérisé par un gap indirect suivant la direction ($\Gamma - X$) dans la phase B1. Dans la phase B2, Z. Charifi et al. [14] ont trouvé un gap direct suivant M avec une valeur de 0.00728 eV par GGA et de 0.55 eV par EVGGA. R. Khenata et al. [20] ont obtenu un gap indirect ($\Gamma - M$) de 0.07 eV.

Dans les calculs de la structure de bandes du CaTe, on a traité les états Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) comme étant des états de cœur, et les états Ca ($4s^2$) et Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$) comme étant des états de valence.

III.1.3.1 Etude à pression nulle

Nos calculs de la structure électronique de CaTe dans la phase B1 indique un gap indirect $\Gamma - X$ avec une valeur de 2.569 eV. La structure de bandes calculée est présentée sur la figure III.10.

III.1.3.2 Effet de la pression

La figure III.11 présente la structure de bandes dans la phase B2, elle montre que le tellure de calcium présente un caractère métallique dans cette phase. Ce résultat est en bon accord avec les résultats théoriques de Z. Charifi et al. [14] qui ont trouvé une pression de métallisation pour le tellure de calcium de 39.87 GPa avec l'approximation EVGGA, et de R. Khenata et al. [20] qui ont donné une valeur de 35.48 GPa pour la pression de métallisation du CaTe.

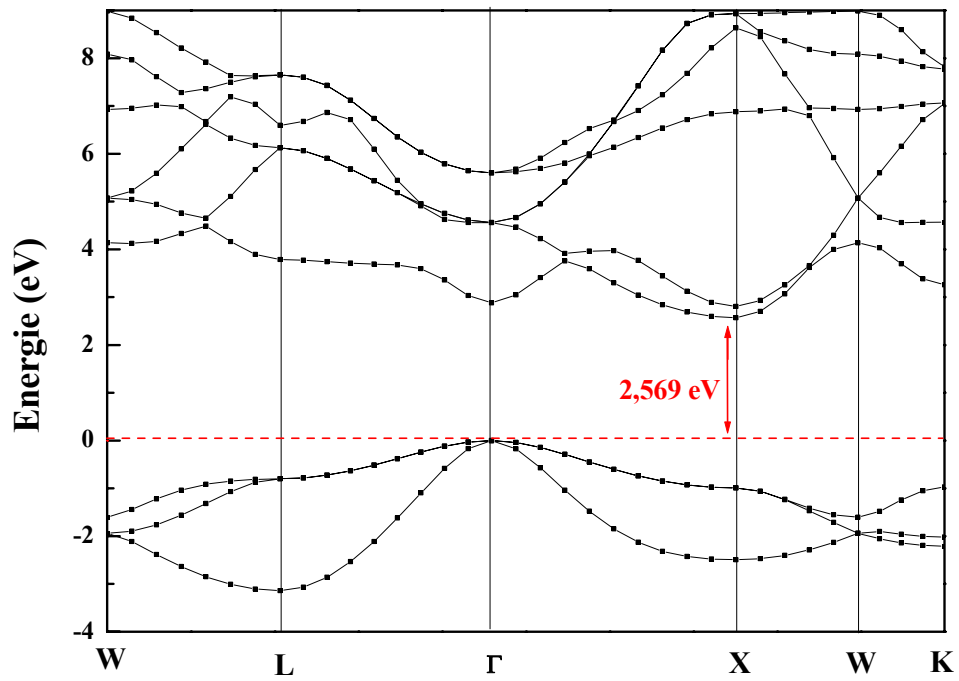


Fig. III.10 : Structure de bandes du CaTe (B1) à 0 GPa

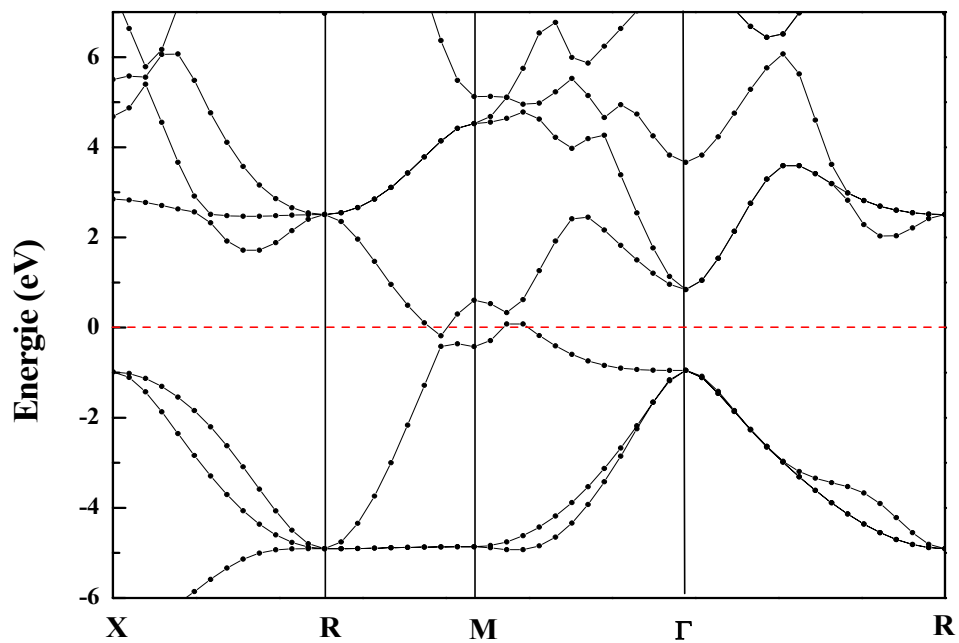


Fig. III.11 : Structure de bandes du CaTe (B2) à 30 GPa

Pour le matériau tellure de calcium dans sa phase NaCl, on remarque aussi que le gap d'énergie $\Gamma - \Gamma$ augmente et le gap $\Gamma - X$ diminue en fonction de la pression sans qu'il y a transition électronique. Le composé reste toujours caractériser par un gap indirect $\Gamma - X$ et ne dépend pas de la pression. Dans la phase B2, il y a toujours un chevauchement entre les bandes de valences et de conduction, le matériau est un conducteur.

III.2 SYNTHÈSE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DU CaX

Afin d'étudier la variation de l'énergie de gap en fonction de la pression hydrostatique pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe dans leurs phases cubiques NaCl et CsCl, les coefficients linéaires et quadratiques de pression pour les différents gaps énergétiques direct et indirect ont été déduits. Les figures III.12 (a) et III.12 (b) montrent la variation de l'énergie des gaps $\Gamma - \Gamma$ et $\Gamma - X$ en fonction de la pression pour les trois composés CaX.

Les gaps d'énergie en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante [22] :

$$E_i(P) = E_i(0) + aP + bP^2 \quad (III.1)$$

Avec :

$$a = \frac{\partial E_i}{\partial P} \quad \text{et} \quad b = \frac{\partial^2 E_i}{\partial^2 P}$$

Où $E_i(P)$ et $E_i(0)$ représentent les gaps d'énergie à une pression P et à une pression nulle respectivement, a est le coefficient linéaire de la pression et b est le coefficient quadratique de la pression.

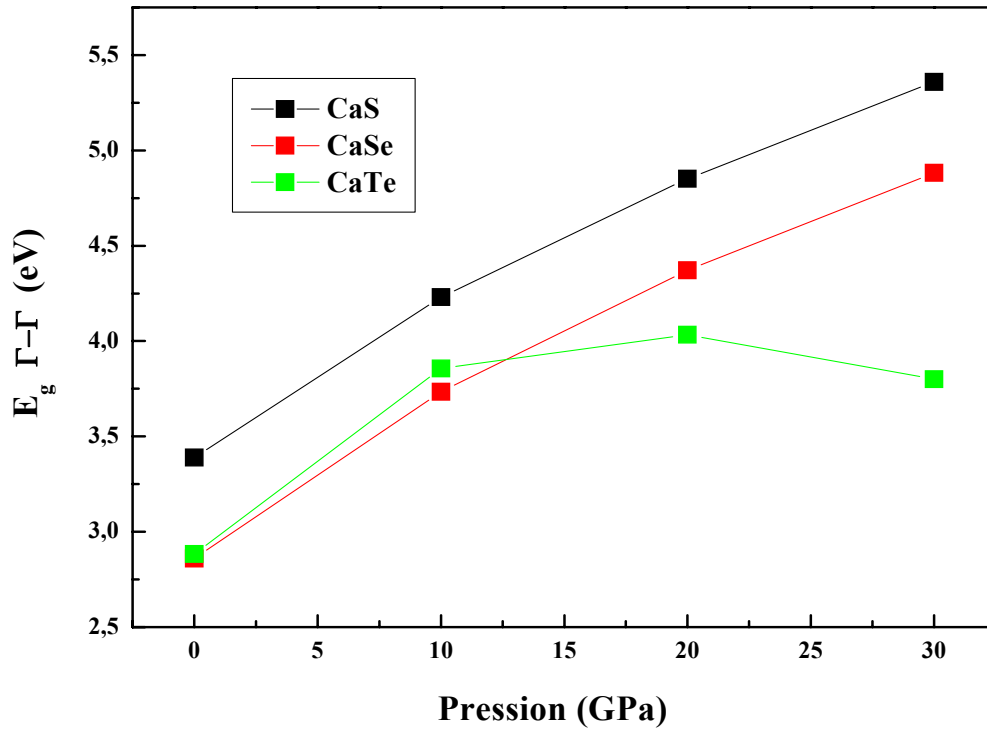


Fig. III.12 (a) : Variation de l'énergie du gap $\Gamma - \Gamma$ en fonction de la pression pour le CaS, CaSe et CaTe.

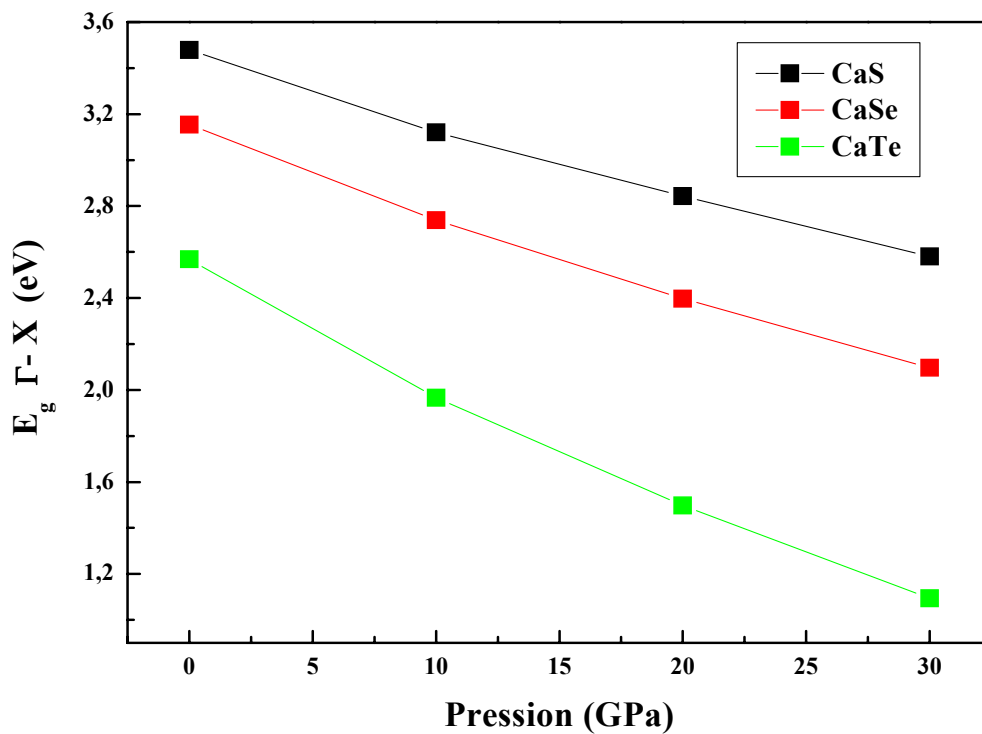


Fig. III.12 (b) : Variation de l'énergie du gap $\Gamma - X$ en fonction de la pression pour le CaS, CaSe et CaTe.

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

Les coefficients linéaires et quadratiques de pression a et b des importants gaps calculés pour les différents matériaux sont présentés dans le tableau (III.1) et comparés aux autres résultats.

Tableau III.1: Les coefficients de pression linéaires et quadratiques des importants gaps calculés pour les composés CaS, CaSe et CaTe dans la phase B1.

B1	$\Gamma - \Gamma$		$\Gamma - X$	
	a	b	a	b
	$(eV GPa^{-1})$	$(10^{-4} eV GPa^{-2})$	$(eV GPa^{-1})$	$(10^{-4} eV GPa^{-2})$
CaS	0.090	-8.35	-0.037	2.417
CaSe	0.094 0.026 ²⁰	-9.10 -5.0 ²⁰	-0.044 -0.038 ²⁰ 0.033 ²¹	2.892 43.25 ²⁰
CaTe	0.120 -0.024 ²⁰	-30.2 1.76	-0.064 -0.065 ²⁰ 0.060 ²¹	5.02 6.1 ²⁰

A pression ambiante, les deux matériaux sulfure et sélénure de calcium sont caractérisés par un gap direct dans la direction Γ . En appliquant des hautes pressions, le gap devient indirect ($\Gamma - X$). Par contre, le composé tellurure de calcium est initialement caractérisé par un gap indirect.

Comme la diminution de l'énergie de gap en fonction de la pression menant au recouvrement des bandes de valences et celles de conduction et donc à la métallisation des matériaux, on constate que dans la phase de chlorure de césium la métallisation se produit dans les trois composés des chalcogénures de calcium.

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

Nous pensons que la métallisation a une relation directe avec l'ionicté d'un composé. En effet, S. Batsanov et al. [23] ont étudié l'effet de la pression sur l'électronégativité des halogènes, prouvant que l'ionicté des liaisons d'halogène diminue avec l'augmentation de la pression et devient zéro à une certaine pression qui correspond à la pression de la formation des liaisons métalliques et donc à la métallisation. Bien que leurs calculs aient été faits pour les halogènes, il semble que leur argument est également applicable pour les chalcogénures de calcium.

D'après Phillips [24], l'ordre de l'ionicté décroît de CaS à CaTe : $CaS(0.92) > CaSe(0.9) > CaTe(0.894)$. Ce résultat est également trouvé par Z. Charifi et al. [14]. Dans notre cas, la pression de métallisation diminue dans le même ordre des matériaux et de l'ionicté (figure III.13). On peut aussi dire que la taille du cation (chalcogène) qui augmente du S à Te soit la raison du fait que le CaS est un semi-conducteur, CaSe est un semi-métal et le CaTe est un métal.

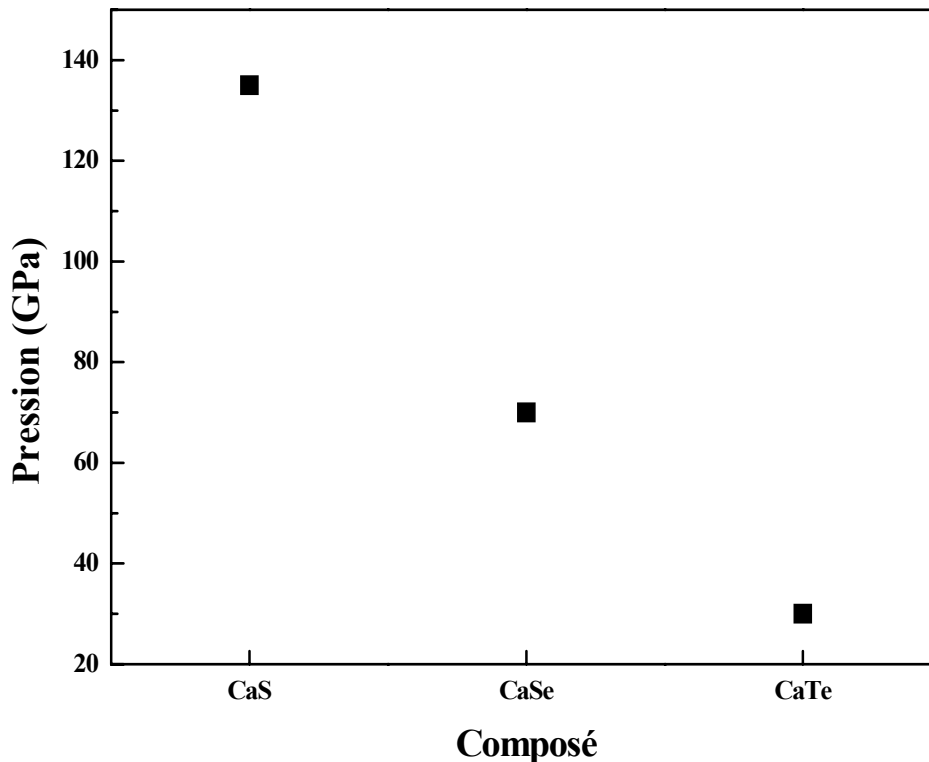


Fig. III.13 : Pression de métallisation du CaS, CaSe et CaTe.

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

On doit bien noter que le coefficient linéaire de pression du gap direct $\Gamma - \Gamma$ décroît en allant de CaTe vers le CaS et le coefficient quadratique augmente. Par contre, dans le gap indirect $\Gamma - X$, le coefficient linéaire de pression en valeur absolue et le coefficient quadratique diminues (tableau III.1).

Cette constatation se rejoint à ce qu'a montré E. Deligoz et al. [25] récemment, qu'il y a une relation entre la masse et le coefficient linéaire de pression. Ceci est confirmé dans notre cas par le fait qu'en passant du composé CaS vers le CaTe la masse augmente ainsi que les coefficients linéaires de pression.

Bibliographies

- [1] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12318.
- [2] H. Akbazadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, *Comput. Mater. Sci.* 17 (2000) 81-87.
- [3] F. El Haj Hassan, H. Akbazadeh, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 362-368.
- [4] F. El Haj Hassan, H. Akbazadeh, *Comput. Mater. Sci.* 35 (2006) 423-431.
- [5] G.A. Saum, E.B. Hensley, *Phys. Rev. B* 113 (1959) 1019.
- [6] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86 (1988) 72.
- [7] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, *J. Soc. Japan* 52 (1985) 4385.
- [8] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) 692.
- [9] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 411.
- [10] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134109.
- [11] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [12] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1596.
- [13] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 315-320.
- [14] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4083.
- [15] Z.J. Chen, H.Y. Xiaa, X.T. Zua, *Physica B* 391 (2007) 193.
- [16] A. Shaukat, Y. saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Phys. J. B* 62 (2008) 439- 446 .
- [17] L. Louail, K. Haddadi, D. Maouche, F. A. Sahraoui, A. Hachemi, *Phys. B* 403 (2008) 3022–3026.
- [18] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1707.
- [19] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4976.
- [20] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Re´ rat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafis, *Physica B* 371 (2006) 12.
- [21] I.B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagaraman, M. Rajagonalan, M. Yousuf, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (16 &17) (1998) 1709.
- [22] Su-Huai Wei, Alex Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5404.
- [23] S. S. Batsanov, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 527-532.
- [24] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42 (1970) 317.

III. Propriétés électroniques des chalcogénures de calcium

[25] E. Deligoz, K. Colakoglu and Y. Ciftci, Physica B 373 (2006) 124-130.

*Propriétés élastiques
des chalcogénures de calcium*

INTRODUCTION

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, au travers de leur variation, l'évolution d'autres propriétés.

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hooke établit que la déformation ε_j est directement proportionnelle à la contrainte σ_i [1]. La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité C_{ij} [2]. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1,2 \text{ et } 3) \quad (\text{IV.1})$$

Les modules d'élasticité C_{ij} sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques [3] ou des changements de pression comme le cas de notre travail [4, 5].

Dans le but de comprendre la stabilité mécanique et la transition de phase nous avons étudié les constantes élastiques à pression ambiante puis sous l'effet d'une pression hydrostatique pour les trois composés sulfure, sélénure et tellure de calcium, dans les deux phases cubiques NaCl (B1) et CsCl (B2). Le système cubique est caractérisé par trois modules d'élasticités indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} , et la matrice des C_{ij} peut s'écrire sous la forme :

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

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

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

Le C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le C_{11} nous donnent le module de compression B et de cisaillement G . Le module de compression est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110]. Les expressions de ces deux modules sont données par les relations suivantes :

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

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{IV.4})$$

IV.1 SULFURE DE CALCIUM *CaS*

IV.1.1 Etude à pression nulle

IV.1.1.1 Calcul des constantes élastiques

Le tableau IV.1 présente nos résultats du calcul des modules d'élasticité, C_{11} , C_{12} , C_{44} , le module de compression B , et le module de cisaillement G , du sulfure de calcium dans la phase B1 à 0 GPa en comparaison avec des autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

On constate que nos valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} , les modules de compression B et de cisaillement G sont en très bon accord avec les résultats d'Y. D. Guo et al. [8] dont la différence est de 5.9%, 0.18%, 0.33 %, 1.8% et 5.27% pour le C_{11} , C_{12} , C_{44} , B et G , respectivement. En général l'accord entre nos résultats et celui des autres calculs *ab-initio* [9-11] est raisonnable sauf pour les résultats de G. K. Straub et al. [12] où la différence atteint 70%. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées. Il faut noter aussi que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales des C_{ij} pour une éventuelle comparaison. Le module de compression B est en bon accord avec les résultats expérimentaux d'EKBundit et al. [7] dont la différence est de l'ordre de 4%, et de Luo et al. [6] avec une différence de 14%.

D'après nos calculs, on trouve que la valeur du C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes, on peut dire que le sulfure de calcium présente une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume. On déduit que les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses.

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Tableau IV.1 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaS à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)
Nos Cal.	119.57	21.95	33.02	54.49	38.63
Exp.				64 ^a , 52.6 ^b , 56.3 ^b , 52.4 ^b	
Théo.	122.59 ^c	21.99 ^c	33.13 ^c	55.52 ^c	40.78 ^c
	108.2 ^d	32.01 ^d	36.08 ^d	57.42 ^d	
	122.8 ^d	39.66 ^d	41.94 ^d	67.4 ^d	
	135 ^e	20 ^e	38 ^e	57 ^e	
	53.4 ^f	18.7 ^f	35.3 ^f	30.2 ^f	17.3 ^f
	202.35 ^g	72.42 ^g	67.45 ^g	115.67 ^g	

^a: Ref. [6] (DRX), ^b: Ref. [7] (Third order B-M, Second order B-M et Universal respectivement), ^c: Ref. [8] (CASTEP), ^d: Ref. [9] (GGA et LDA respectivement), ^e: Ref. [10] (CRYSTAL95), ^f: Ref. [11] (EIoIP), ^g: Ref. [12] (TBT).

IV.1.1.2 L'anisotropie élastique

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s . C_s est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{IV.5})$$

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Pour un système cubique, le facteur d'anisotropie est donné par la relation :

$$Z = A = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.6})$$

Un facteur d'anisotropie égal à 1 indique une isotropie parfaite ($C_{44} = C_s$). Tandis que toute déviation par rapport à 1 implique une anisotropie. Si $A < 1$ le cristal est plus dur dans les directions $\langle 100 \rangle$, et quand $A > 1$ il est plus dur dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [13].

On sait que le système cubique est isotrope en structure mais il présente une anisotropie élastique. D'après nos calculs, le CaS présente une anisotropie de l'ordre de 0.68, donc les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus denses à pression nulle. Cette valeur est en bon accord avec la valeur 0.66 trouvée par Y. D. Guo et al. [8].

IV.1.2 Effet de la pression

IV.1.2.1 Variation des constantes élastiques

Dans le but d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastiques du CaS, on a calculé les variations des C_{ij} et des modules de compression B et de cisaillement G en fonction de la pression dans la phase B1 et la phase B2 sur une gamme de pression de 0 GPa à 80 GPa.

La figure IV.1 montre l'évolution des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et la variation des modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression.

A partir de cette figure, on constate que les valeurs des constantes C_{ij} ainsi que les valeurs des modules B et G augmentent linéairement avec la pression dans les deux phases du CaS, sauf pour la constante de cisaillement C_{44} qui reste pratiquement invariante dans la phase B1.

Malgré que la phase B1 ($C_{B1} = 0.74$) soit plus compacte que la phase B2 ($C_{B2} = 0.68$), la phase B2 est la plus dense. On a trouvé qu'il n'y a pas de cisaillement dans la phase B1 et que la phase B2 présente un changement de forme. Donc, on peut dire

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

que lors de l'application d'une pression hydrostatique la phase B1 présente seulement des changements de volume et la compression n'influe pas sur sa forme. Par contre, dans la phase B2 où on a appliqué des pressions hydrostatiques plus élevées influant sur sa forme. La phase B2 présente donc des changements de volume et de forme.

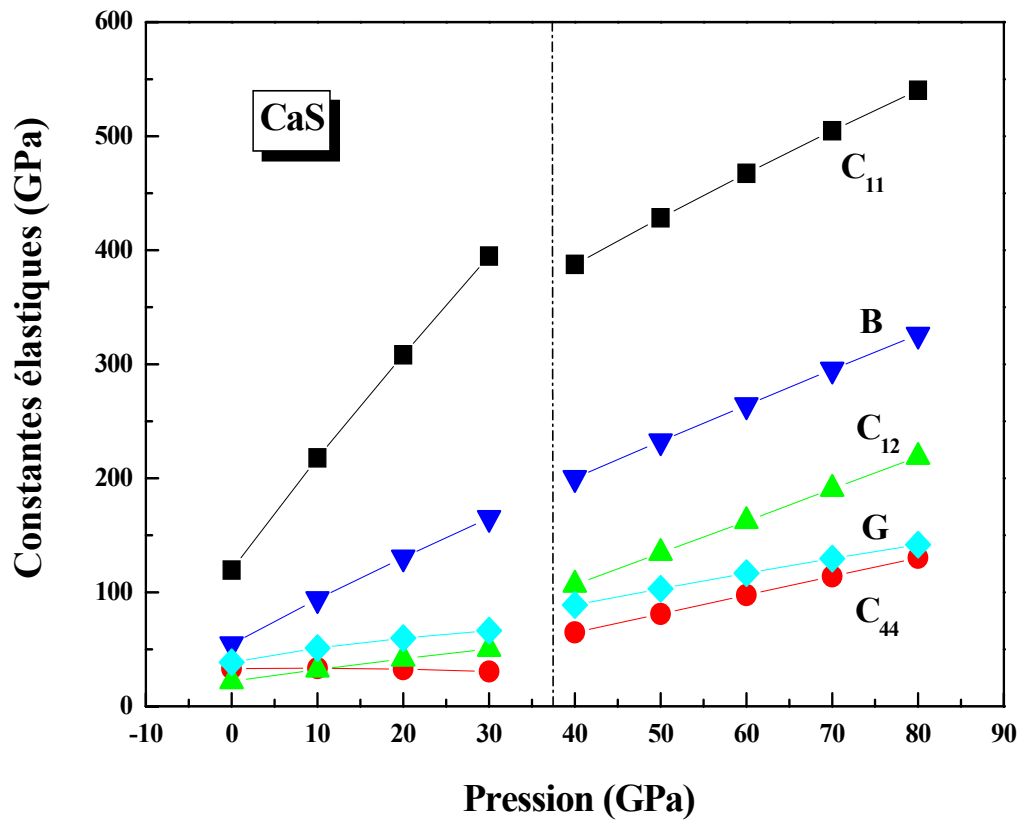


Fig. IV.1 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaS

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Nous avons calculé les dérivées des constantes élastiques et des modules de cisaillement et de compression par rapport à la pression pour étudier leurs évolutions et déterminer les coefficients de pression. Les valeurs qu'on a trouvées sont reportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Les coefficients de pression des constantes élastiques et des modules de compression et de cisaillement du CaS en phases B1 et B2.

	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
<u>B1</u>					
Nos Cal.	9.16	0.95	-0.08	3.68	1.36
Exp.				4.2 ^a , 4.6 ^b , 4 ^b , 4.9 ^b	
Théo.	5.75 ^c	1.25 ^c	0.58 ^c	5.01 ^c , 4.7 ^d	
	9.05 ^d	0.95 ^d	-0.05 ^d	3.8 ^e , 4.4 ^e	0.97 ^d
<u>B2</u>					
Nos Cal.	3.82	2.8	1.64	3.14	1.32

^a : Ref. [6], ^b : Ref. [7], ^c : Ref. [11], ^d : Ref. [8], ^e : Ref. [9],

En phase B1, la constante élastique C_{11} qui représente l'élasticité dans la longueur est fortement sensible à la pression avec une pente de 9.16, elle est en bon accord avec le résultat d'Y. D. Guo et al. [8]. Sa valeur change de 119.51 GPa à pression nulle jusqu'à 394.77 GPa à une pression de 30 GPa. Cela correspond à une augmentation de 230.3%.

La variation du module de compression (l'élasticité en volume) change sensiblement sous pression avec une pente de 3.68, engendrant une variation estimée à 203.1%. Ce résultat est en accord avec les résultats théoriques [8, 9, 11] et expérimentaux [6, 7].

La constante C_{12} augmente de 129.5 % entre 0 et 30 GPa, elle est de pente plus faible de l'ordre de 0.95, cette même valeur est trouvée par d'Y. D. Guo et al. [8].

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Par contre le C_{44} qui représente l'élasticité de la forme reste indépendant de la pression. Donc la forme de la structure du CaS reste inchangée dans la phase B1. Ce résultat est en bon accord avec le résultat d'Y. D. Guo et al. [8].

En phase B2, les dérivées de toutes les constantes sont positives (tableau IV.2) car toutes les constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} et B augmentent en fonction de la pression. Elles changent respectivement de 39.4%, 105.2%, 100.8% et 62.8%, sur un intervalle de pression de 40 à 80 GPa.

Notons que le module de compression varie presque de la même manière dans les deux phases, c'est à dire que la variation du volume dans les deux phases est similaire.

IV.1.2.2 Variation de l'anisotropie élastique

La variation des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s en fonction de la pression est montrée sur la figure IV.2. L'évolution du facteur d'anisotropie A (le rapport de Zener) qui dépend de C_{44} et C_s en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B2 est présentée sur la figure IV.3.

Dans la phase B1, la constante de cisaillement C_s augmente en fonction de la pression et la constante C_{44} reste invariante. Le facteur d'anisotropie A est inversement proportionnelle à la constante C_s , donc il diminue en fonction de la pression ce qui implique l'augmentation de l'anisotropie lorsque la pression augmente.

En phase B2, C_{44} augmente avec la pression plus rapidement que C_s , donc le rapport des deux constantes C_{44} et C_s augmente avec la pression (figure IV.3), ce qui implique la diminution de l'anisotropie avec la pression.

Ces résultats montrent que le sulfure de calcium (CaS) est élastiquement anisotrope dans les deux phases B1 et B2, et que les directions $\langle 100 \rangle$ restent toujours les plus denses sur la gamme d'étude de la pression car le facteur d'anisotropie est toujours inférieur à 1 dans cette gamme de pression. Cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.

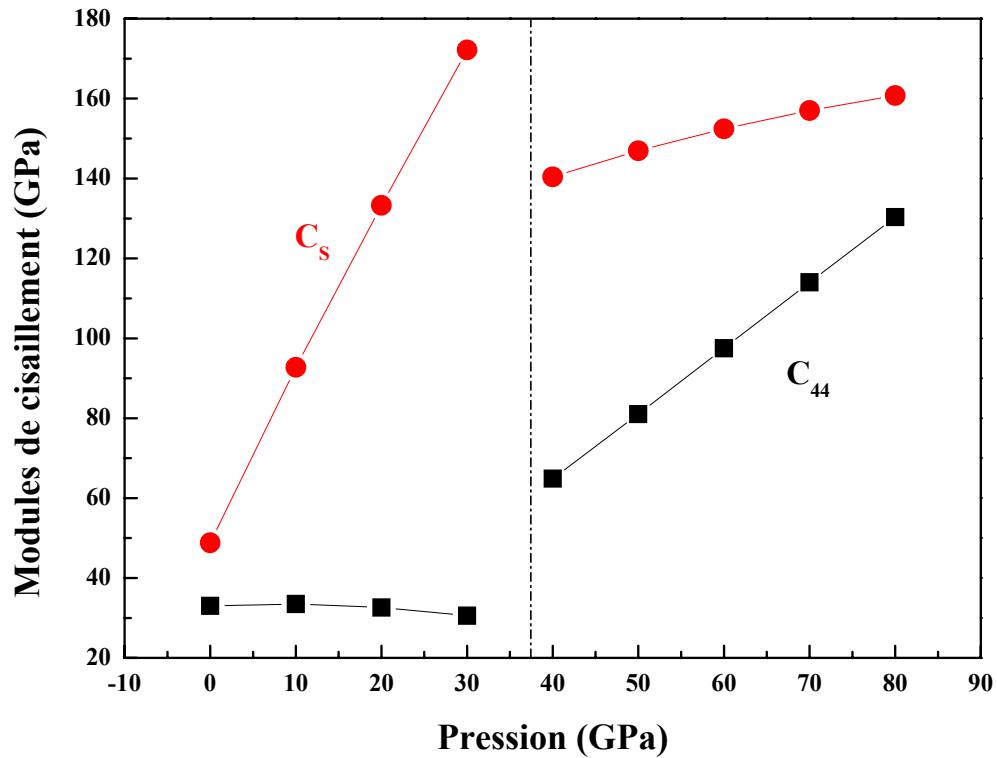


Fig. IV.2 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_s en fonction de la pression pour le CaS

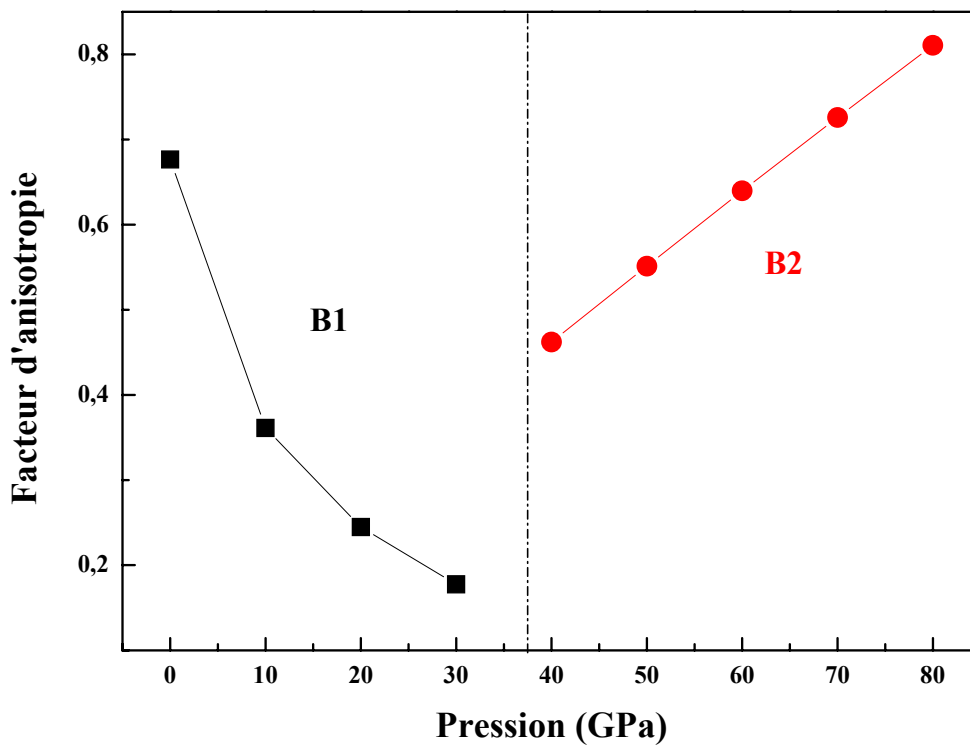


Fig. IV.3 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaS

IV.1.3 Critères de stabilité mécanique

L'étude de la variation des constantes élastiques en fonction de la pression peut nous donner des informations sur la stabilité mécanique du matériau qui est associée à la transition de phase. Born a donné des critères de stabilité représentés par un ensemble de conditions qui doivent être satisfaites par les constantes élastiques pour que le cristal soit stable [14, 15]. Pour le système cubique ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{IV.7})$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{IV.8})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{IV.9})$$

Mais ces critères de stabilité ne sont valables que dans le cas de pression nulle [16]. Ces critères de stabilité sont généralisés pour donner un ensemble de conditions valables à toute pression, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle, et sont donnés par les expressions suivantes [17] :

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (\text{IV.10})$$

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{IV.11})$$

$$C_{44} - P > 0 \quad (\text{IV.12})$$

Sur la figure (IV.4), on a tracé les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour le CaS. On constate que pour toutes les constantes élastiques calculées, les critères de stabilité généralisés sont toujours vérifiés à n'importe quelle pression d'étude. Donc on peut dire que le sulfure de calcium est mécaniquement stable dans les deux phases NaCl et CsCl.

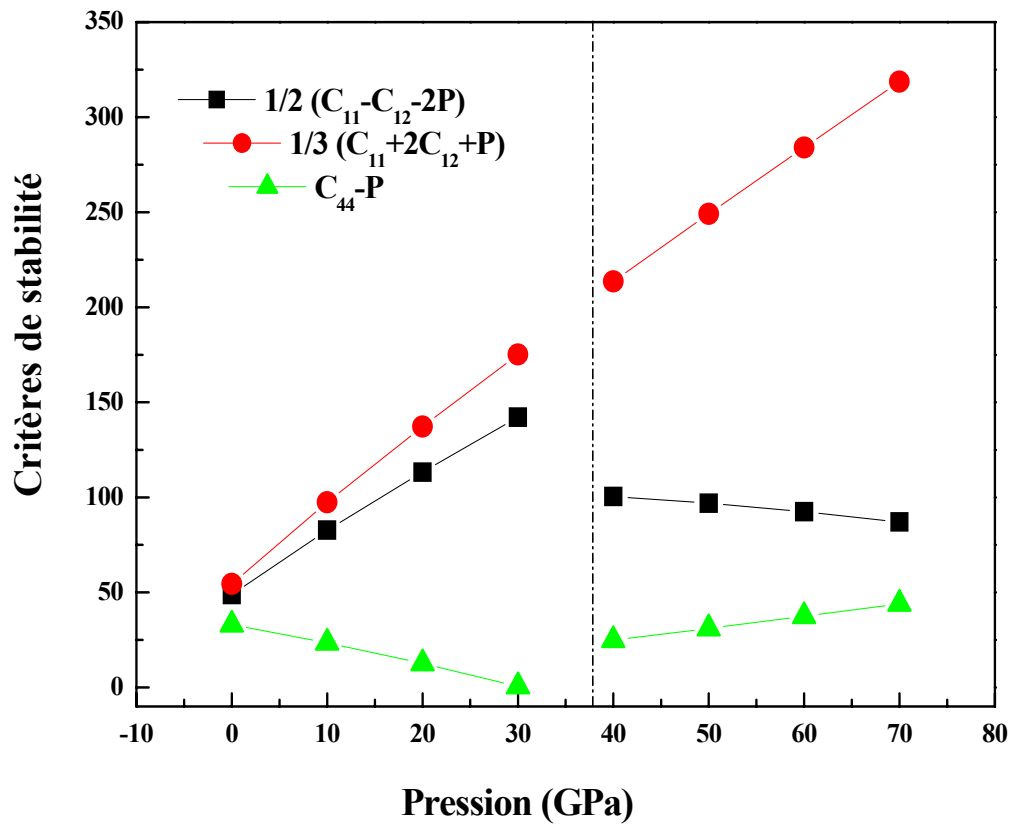


Fig. IV.4 : Critères de stabilité généralisés pour le CaS dans les deux phases B1 et B2.

IV.2 SELENIURE DE CALCIUM *CaSe*

IV.2.1 Calcul des constantes élastiques à pression zéro

Les constantes élastiques calculées par notre méthode à pression nulle pour le sélénure de calcium sont illustrées dans le tableau IV.3 en comparaison avec d'autres résultats théoriques.

Tableau IV.3 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaSe à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)
Nos Cal.	101.15	17.6	26.4	45.45	31.75
Exp.				51 ^a	
Théo.	112.6 ^b	22 ^b	34.4 ^b	52.3 ^b	
	115 ^c	18 ^c	31 ^c	56.2 ^c	
	106.76 ^d	23.12 ^d	29.9 ^d	57.21 ^d	
	95.17 ^d	25.56 ^d	27.11 ^d	48.75 ^d	
	155.25 ^e	55.75 ^e	53.51 ^e	88.92 ^e	
	34.8 ^f	18.4 ^f	30.8 ^f	26.8 ^f	

^a: Ref. [6] (DRX), ^b: Ref. [18] (Wien97), ^c: Ref. [10] (CRYSTAL95), ^d: Ref. [9] (LDA et GGA respectivement), ^e: Ref. [12] (TBT), ^f: Ref. [11] (EIoIP).

D'après ce tableau, une comparaison entre nos résultats et d'autres calculs théoriques [6, 9, 10, 18] montre que la différence ne dépasse pas 12 % pour la constante C_{11} , 31 % pour C_{12} , 23 % pour la constante de cisaillement C_{44} et 20 % pour le module de compression B . En comparaison avec les résultats de D. Varshney et al. [11] et G. K. Straub et al. [12], on trouve que la différence est grande (atteint 70%) à cause des différentes approximations utilisées.

Nos résultats montrent que la valeur de la constante C_{11} est plus grande que les autres constantes. Donc, on peut dire que la résistance de changement de longueur est la plus importante dans le sélénure de calcium.

IV.2.2 Effet de la pression

IV.2.2.1 Variation des constantes élastiques

Les variations en fonction de la pression des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et celle des modules de compression B et de cisaillement G dans les deux phases B1 et B2 sont calculées sur une gamme de pression de 0 GPa à 70 GPa et représentées sur la figure IV.5.

On remarque que toutes les constantes élastiques ainsi que les modules de compression et de cisaillement croissent avec l'augmentation de la pression sauf le module de cisaillement C_{44} qui est pratiquement constant dans la phase B1.

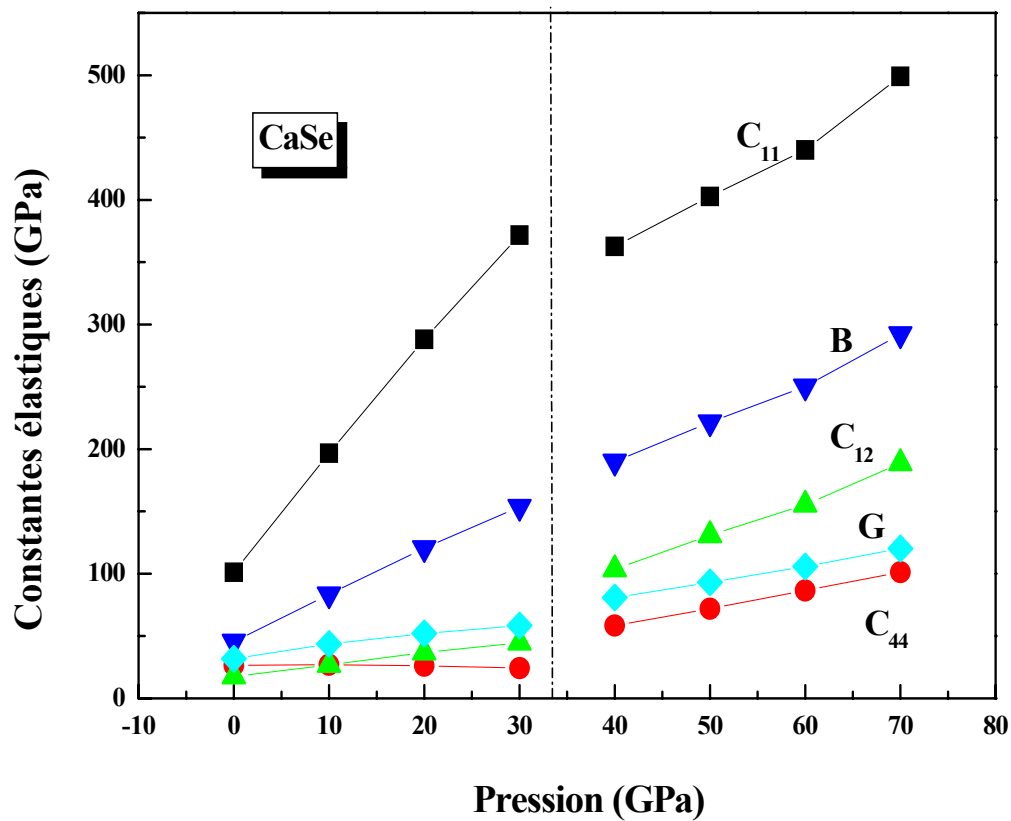


Fig. IV.5 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaSe

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Le tableau IV.4 présente les dérivées des constantes élastiques et des modules de compression B et de cisaillement G par rapport à la pression dans les deux phases B1 et B2 en comparaison avec d'autres résultats disponibles.

Tableau IV.4 : Les dérivées de pression des constantes élastiques et des modules de compression et de cisaillement du CaSe en phases B1 et B2.

	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
<u>B1</u>					
Nos Cal.	9.03	0.9	-0.07	3.62	0.88
Exp.				4.2 ^a	
Théo.	5.5 ^b	1.25 ^b	0.75 ^b	4.93 ^b , 3.34 ^c	3.4 ^d , 4.4 ^d
<u>B2</u>					
Nos Cal.	4.46	2.8	1.43	3.35	1.31

^a: Ref. [6], ^b: Ref. [11], ^c: Ref. [18], ^d: Ref. [9].

En phase B1, la pente de la constante élastique C_{11} est considérable (9.03) et grande par rapport à celle des autres constantes, indiquant que l'élasticité en longueur est fortement sensible à la pression. La pente du module de compression est aussi considérable, donc l'élasticité en volume est aussi change sensiblement sous pression. Les constantes C_{11} et C_{12} et les modules de compression B et de cisaillement G augmentent respectivement de 267%, 153%, 238% et 83% entre 0 et 30 GPa.

En phase B2, les dérivées de toutes les constantes sont positives impliquant l'augmentation de ces constantes en fonction de la pression. Les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} et les modules de compression B et de cisaillement G augmentent respectivement de 37.6%, 82.1%, 73.6%, 53.8% et 48.8% entre 40 et 70 GPa.

Par une comparaison des valeurs des dérivées des constantes élastiques calculées dans les deux phases, on constate que le module de compression change presque de la même pente. Donc, l'élasticité en volume varie de la même manière dans les deux phases B1 et B2 du CaSe.

IV.2.2.2 Variation de l'anisotropie élastique

La variation des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s dans les deux phases B1 et B2 du sélénure de calcium est représentée sur la figure IV.6. En phase B1, le C_s augmente rapidement sous pression et le C_{44} reste constant, donc le rapport C_{44}/C_s diminue et l'anisotropie augmente en fonction de la pression. Contrairement à la phase B2, le C_{44} augmente plus rapidement que C_s . Le facteur d'anisotropie A augmente, donc l'anisotropie diminue en fonction de la pression. La figure IV.7 présente la variation de l'anisotropie élastique sous pression en phase B1 et en phase B2 du CaSe.

Dans la gamme de la pression considérée (de 0 à 70 GPa), le facteur d'anisotropie A est toujours inférieur à 1, donc les directions $\langle 100 \rangle$ sont les axes les plus difficiles à la déformation.

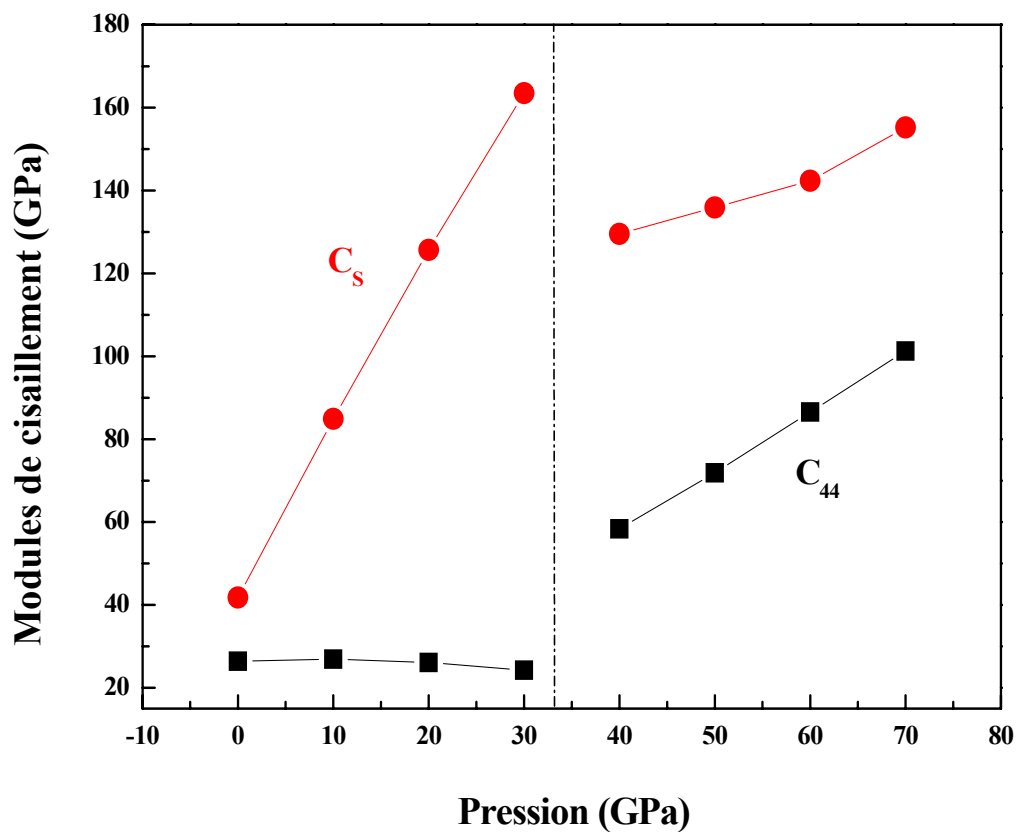


Fig. IV.6 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_s en fonction de la pression pour le CaSe

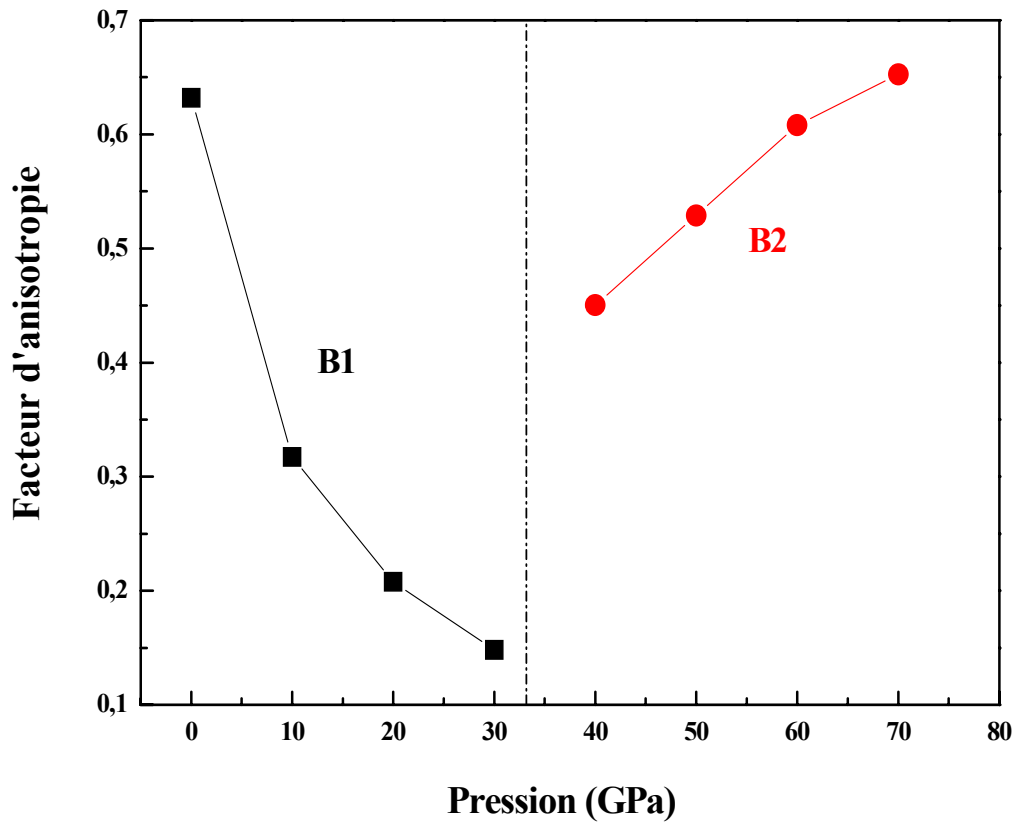


Fig. IV.7 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaSe

IV.2.3 Critères de stabilité mécanique

La figure (IV.8) présente les courbes des trois critères de stabilité généralisés (les inéquations IV.9-11) en fonction de la pression hydrostatique pour le CaSe. L'évolution des constantes élastiques C_{11} et C_{12} en fonction de la pression vérifie les deux premiers critères de stabilité généralisés et donc la stabilité mécanique dans les deux phases B1 et B2. Mais la condition imposée sur le C_{44} n'est pas vérifiée dans la phase B1 comme le montre dans la figure (IV.8).

La différence ($C_{44}-P$) devient nulle pour une pression critique $P_c = 26.7\text{GPa}$ inférieur à la pression de transition de phase $P_t = 32.7\text{ GPa}$ obtenue thermodynamiquement. Ce qui implique mécaniquement qu'on est peut être dans une autre phase structurale qui est probablement la phase B2, c'est-à-dire que cette pression critique obtenue mécaniquement est la pression du début de transition de la phase B1 vers la phase B2.

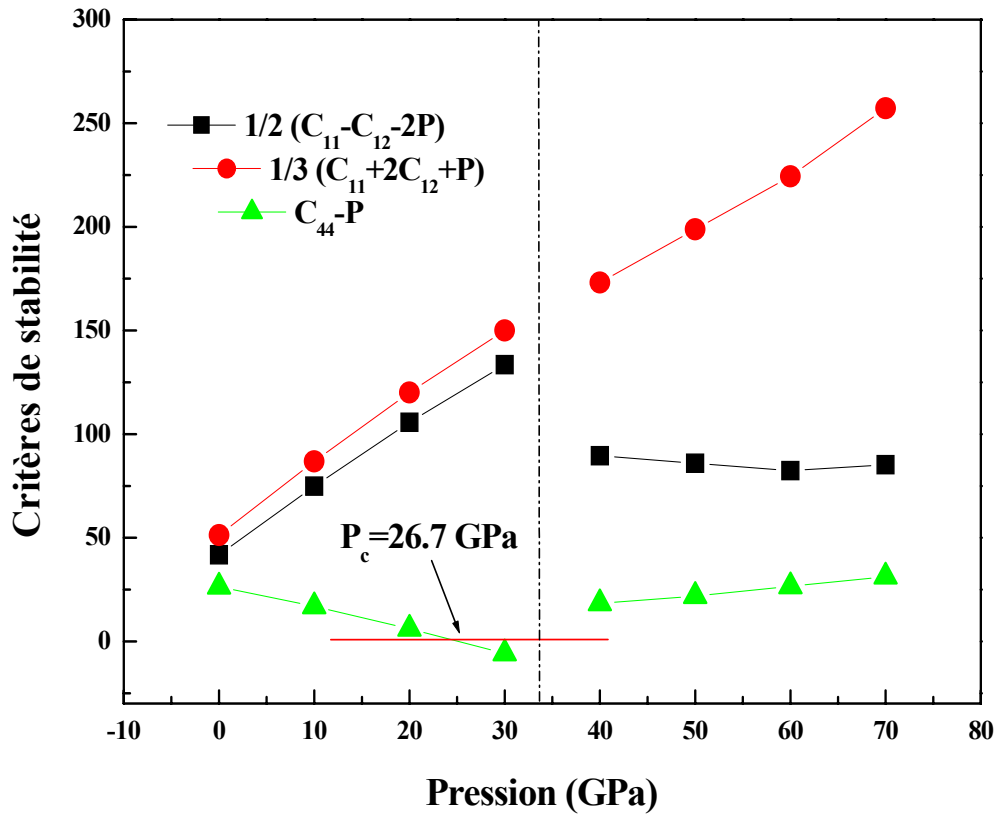


Fig. IV.8 : Critères de stabilité généralisés pour le CaSe dans les deux phases B1 et B2.

IV.3 TELLURE DE CALCIUM *CaTe*

IV.3.1 Calcul des constantes élastiques à pression nulle

Les modules d'élasticité C_{11} , C_{12} et C_{44} et les modules de compression B et de cisaillement G sont calculés à pression nulle dans la phase B1 du tellure de calcium. Les résultats de nos calculs sont donnés dans le tableau IV.5 en comparaison avec d'autres travaux théoriques [9, 11, 12, 18].

Tableau IV.5 : Constantes élastiques et modules de compression et de cisaillement du CaTe à 0 GPa en comparaison avec d'autres travaux.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)
Nos Cal.	81.48	14.06	18.31	36.53	23.43
Exp.				42 ^a	
Théo.	92.9 ^b	18.4 ^b	36.64 ^b	43.26 ^b	
	116 ^c	45 ^c	43 ^c	69 ^c	
	97.42 ^d	17.33 ^d	23.99 ^d	44.03 ^d	
	89.26 ^d	14.77 ^d	18.52 ^d	39.6 ^d	
	38 ^e	13.6 ^e	23.7 ^e	21.7 ^e	

^a: Ref. [6] (DRX), ^b: Ref. [18] (Wien97), ^c: Ref. [12] (TBT), ^d: Ref. [9] (LDA et GGA respectivement), ^e: Ref. [11] (EIoIP).

D'après ce tableau, on remarque que la valeur de la constante C_{11} est en accord avec les valeurs théoriques [9, 12, 18] où la différence est entre 8.7% et 29%. Elle est plus grande que la valeur trouvée par D. Varshney et al. [11] avec une différence de l'ordre de 115%. La déviation de nos valeurs par rapport aux valeurs des autres calculs *ab-initio* [9, 11] est entre 4.3% et 18.8% pour le C_{12} , et entre 1.1% et 23.6% pour le C_{44} . Le module de compression B est en accord avec le résultat expérimental [6] dont la déviation est de l'ordre de 13% et les résultats théoriques [9, 18] avec une différence qui ne dépasse pas 17%. Les déviations qui existent entre nos valeurs et celles des autres travaux [9, 11, 12, 18] peuvent être dues aux différentes méthodes et approximations utilisées.

IV.3.2 Effet de la pression

IV.3.2.1 Variation des constantes élastiques

Afin d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastique du CaTe, les variations des modules d'élasticité C_{ij} , de compression B et de cisaillement G sont calculées en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B2 sur une gamme de pression de 0 à 70 GPa. L'évolution de ces modules en fonction de la pression est présentée sur la figure IV.9.

D'après cette figure, on remarque qu'il y a une dépendance linéaire entre les modules d'élasticité, de compression et de cisaillement et la pression appliquée. Les coefficients de la pression sont calculés et reportés dans le tableau IV.6.

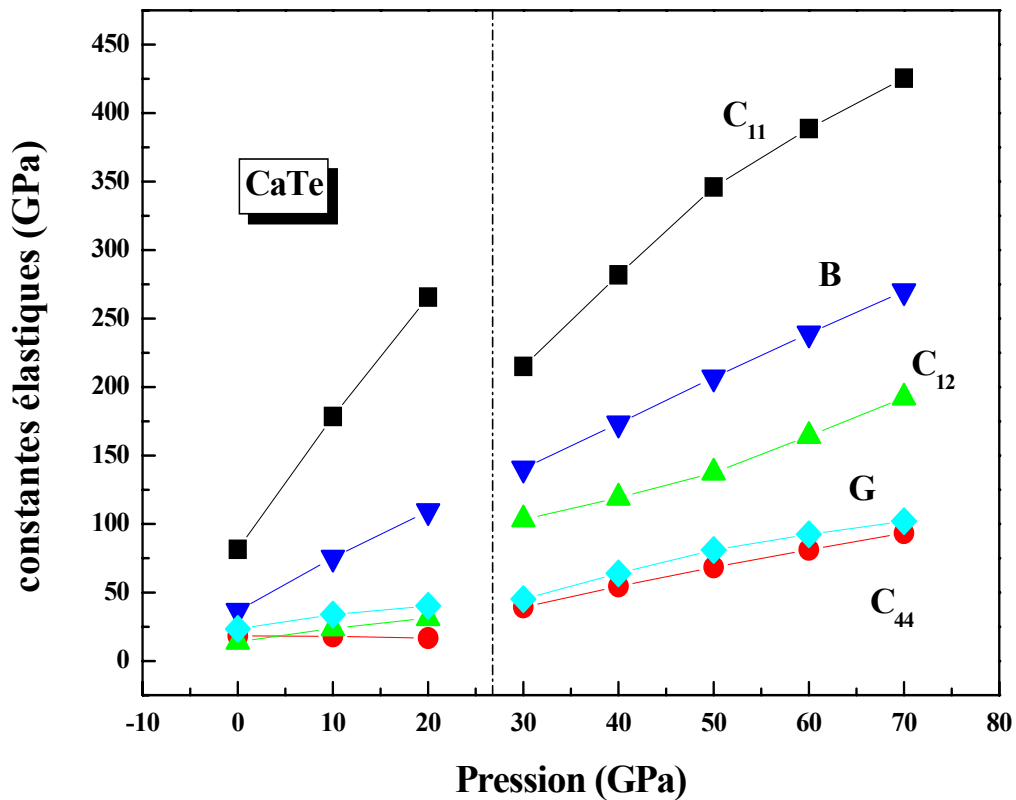


Fig. IV.9 : Variation des constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction de la pression pour le CaTe

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

Tableau IV.6 : Les coefficients de pression des C_{ij} , B et G du tellurure de calcium en phases B1 et B2.

	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
<u>B1</u>					
Nos Cal.	9.21	0.86	-0.07	3.64	0.84
Exp.				4.3 ^a	
Théo.	5.5 ^b	1.25 ^b	0.64 ^b	5.04 ^b , 3.08 ^c 3.3 ^d , 4.3 ^d	
<u>B2</u>					
Nos Cal.	5.27	2.23	1.35	3.24	1.42

^a : Ref. [6], ^b : Ref. [11], ^c : Ref. [18], ^d : Ref. [9].

En phase B1, l'élasticité en longueur est fortement sensible à la pression car la pente de la constante élastique C_{11} est grande et prend une valeur de 9.21. En accord avec les résultats expérimental [6] et théoriques [9, 11, 18], la pente du module de compression est aussi considérable (3.64), indiquant que l'élasticité en volume est aussi change sensiblement sous pression. Les constantes C_{11} et C_{12} et les modules de compression B et de cisaillement G augmentent respectivement de 226%, 122.6%, 199.7% et 71.8% entre 0 et 20 GPa. Par contre la constante de cisaillement C_{44} reste invariante dans cette phase.

En phase B2, les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les modules de compression B et de cisaillement G augmentent respectivement de 97.8%, 86%, 138%, 92.1% et 125.6% entre 30 et 70 GPa.

En remarque que les coefficients de pression dans les deux phases B1 et B2 du module de compression sont très proche, donc la variation du volume dans ces deux phases du tellurure de calcium est similaire.

IV.3.2.2 Variation de l'anisotropie élastique

La figure IV.10 montre la variation des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s en fonction de la pression. En phase B1, le C_s augmente rapidement en fonction de la pression et le C_{44} reste constant impliquant la diminution du rapport de Zener et par conséquent l'augmentation de l'anisotropie élastique en fonction de la pression.

En phase B2, la constant C_{44} augmente linéairement en fonction de la pression, par contre, la variation de la constante C_s n'est plus linéaire, ce qui donne une variation non linéaire de l'anisotropie élastique en fonction de la pression. On peut expliquer le comportement de l'anisotropie par la présence des liaisons métalliques dans cette phase qui influent sur les propriétés élastiques. La figure IV.11 montre la variation de l'anisotropie élastique du tellure de calcium en fonction de la pression dans les deux phases B1 et B2.

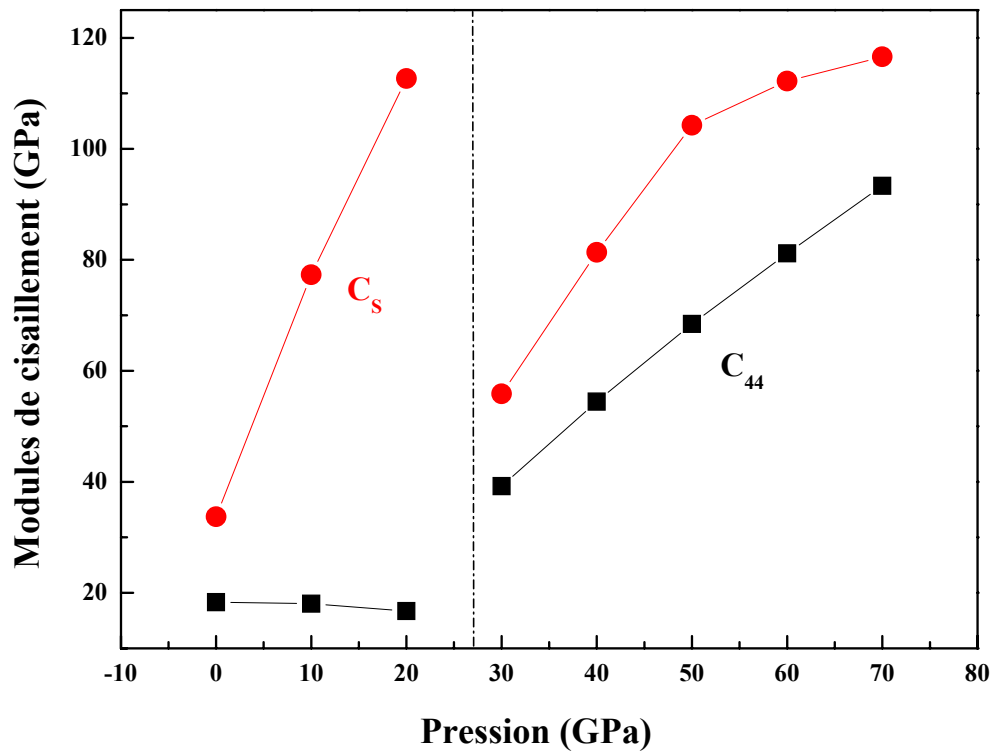


Fig. IV.10 : Variation des constantes de cisaillement C_{44} et C_s en fonction de la pression pour le CaTe

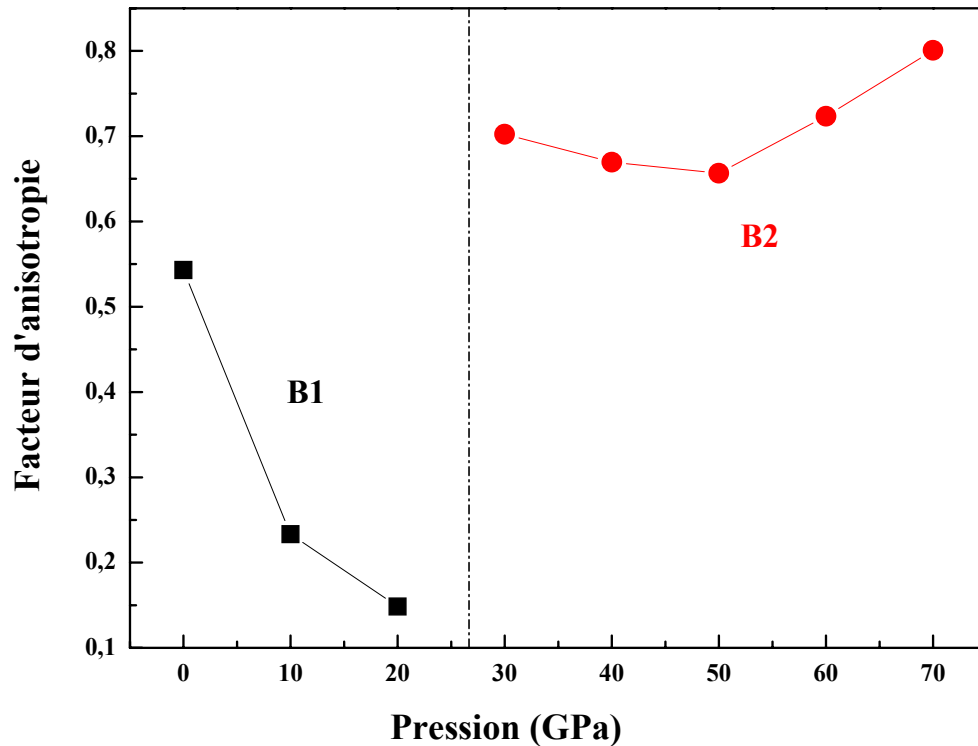


Fig. IV.11 : Variation de l'anisotropie en fonction de la pression pour le CaTe

Puisque le facteur d'anisotropie A est toujours inférieur à 1 dans la gamme de pression d'étude, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus dures dans les deux phases B1 et B2.

IV.3.3 Critères de stabilité mécanique

Les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour le CaTe sont présentées sur la figure IV.12. D'après cette figure, on constate que les deux premiers critères de stabilité généralisés sont bien vérifiés dans les deux phases B1 et B2. Par contre, le troisième critère n'est pas vérifié dans toute la gamme de pression considérée pour la phase B1.

La différence $(C_{44}-P)$ devient nulle pour une pression critique $P_c = 17.13$ GPa inférieur à la pression de transition de phase $P_t = 26.5$ GPa obtenue par voie thermodynamique. On conclut qu'après cette pression critique la phase B1 n'est plus stable mécaniquement et qu'on est probablement dans la phase B2.

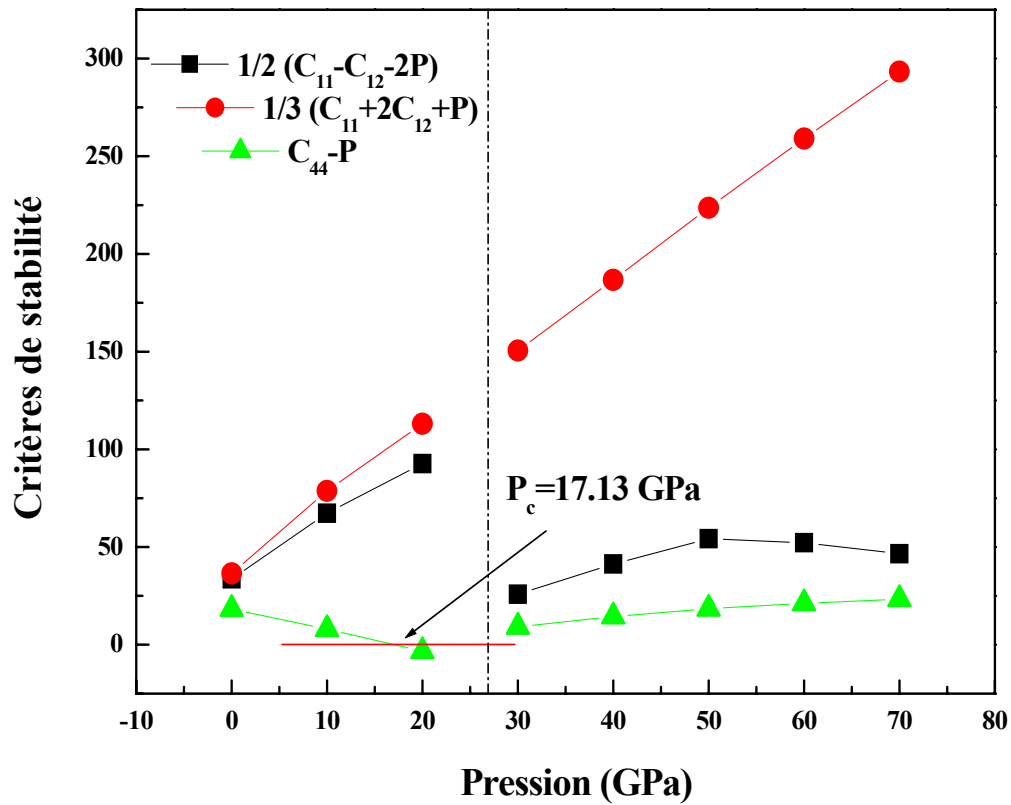


Fig. IV.12 : Critères de stabilité généralisés pour le CaTe dans les deux phases B1 et B2.

IV.4 SYNTHÈSE DES PROPRIÉTÉS ELASTIQUES DU CaX

IV.4.1 Constantes élastiques

Dans la figure IV.13 on a présenté les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et les modules de compression B et de cisaillement G en fonction des composés de la famille des chalcogénures de calcium CaS, CaSe et CaTe dans la phase B1 à 0 GPa (figure IV. 13 (a)) et dans la phase B2 à 40 GPa (figure IV. 13 (b)) dont l'ordre est selon l'augmentation du numéro atomique Z .

Dans les deux phases, on observe que le module C_{11} est le plus grand suivi par le module de compression B dans les trois composés. La constante et le module de cisaillement C_{44} et G sont très proches pour ces matériaux. On constate aussi la diminution des modules d'élasticité, de compression et de cisaillement en allant de S avec $Z=16$ au Te avec $Z=52$, sauf pour la constante C_{12} dans la phase B2 où on remarque une augmentation de sa valeur dans le CaTe. Ceci suggère que le tellure de calcium est le plus compressible en comparant avec les deux autres composés, et le sulfure de calcium est le matériau le plus rigide.

IV.4.2 L'anisotropie élastique

Le facteur d'anisotropie des trois composés CaS, CaSe et CaTe en phase B1 à 0 GPa et en phase B2 à 40 GPa est présenté sur la figure IV.14. En phase B1, l'anisotropie élastique augmente du sulfure au tellure de calcium. En phase B2, l'anisotropie du sélénure de calcium est plus grande que celle du sulfure et du tellure de calcium. Le caractère métalloïde du Te et les liaisons métalliques entre les ions du tellure de calcium dans cette phase sont la cause de leur faible anisotropie par rapport aux autres composés sulfure et sélénure de calcium.

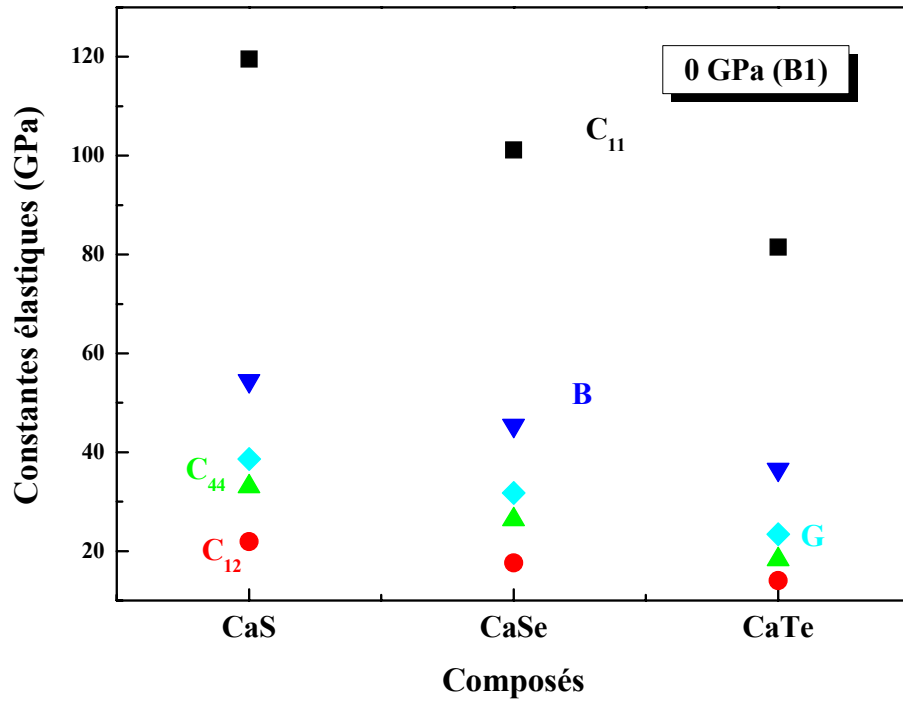


Fig. IV.13 (a) : Les constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction du numéro atomique à 0 GPa (B1).

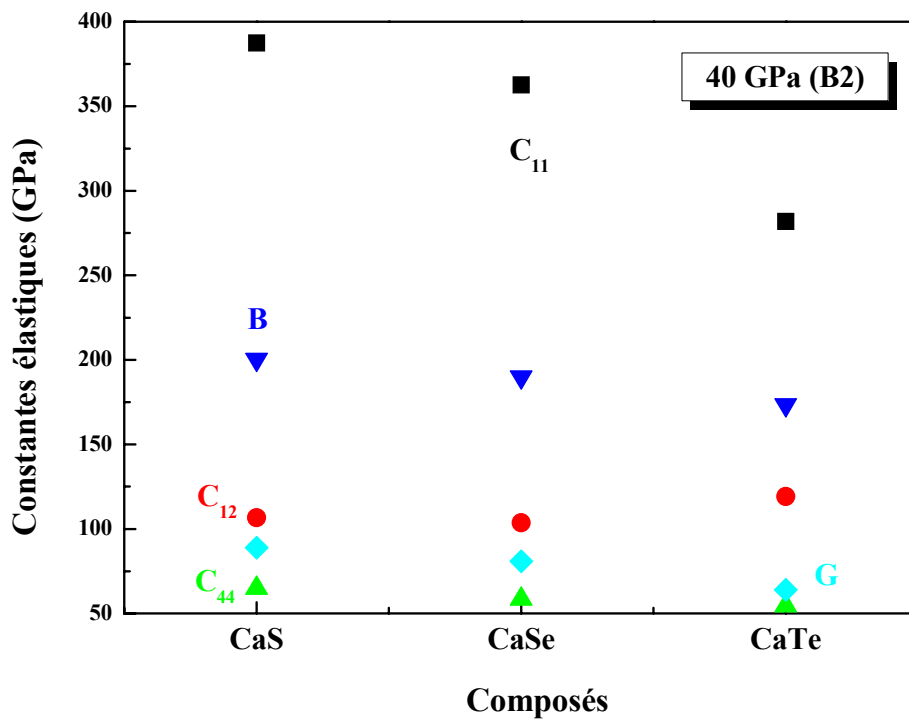


Fig. IV.13 (b) : Les constantes élastiques et les modules de compression et de cisaillement en fonction du numéro atomique à 40 GPa (B2).

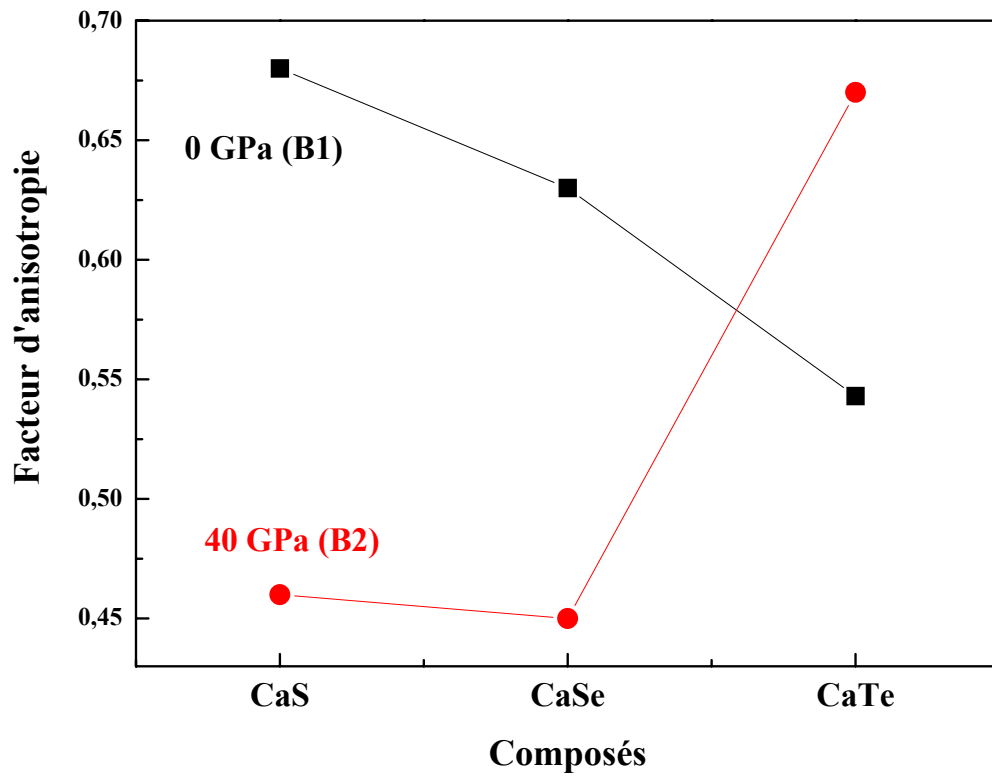


Fig. IV. 14 : Le facteur d'anisotropie des CaS, CaSe et CaTe en phase B1 à 0 GPa et en phase B2 à 40 GPa.

Bibliographies

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [2] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, Physique des solides (EDP Science, 2002).
- [3] R. C. Bradt, "Elastic moduli, Strength and fracture characteristics of refractories," Key Engineering Materials Vol. 88 (1993) 165-192.
- [4] H. J. McSkimin, P. Andreatch Jr. and R. N. Thurston, J. Appl. Phys. Vol. 36, N° 5 (1965) 1624-1632.
- [5] K. Weishaupt, H. Krbecek, M. Pietralla, H. D. Hochheimer and P. Mayr, Polymer Vol. 36, N° 17 (1995) 3267-3271.
- [6] Luo H, Greene R G, Ghandehari K, Li T and Ruoff A L, Phys. Rev. B 50 (1994) 16232.
- [7] Ekbundit S, Chizmeshya A, LaViolette R and Wolf G H, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 8251.
- [8] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 115 203.
- [9] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 4083.
- [10] F. Marinelli and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [11] Dinesh Varshney, V. Rathore, R. Kinge, R.K. Singh, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 239–245.
- [12] G. K. Straub and W. A. Harrison, Phys. Rev. B 39 (1989) 10325.
- [13] Robert E. Newnham, Properties of materials Anisotropy Symmetry Structure. London : Oxford University Press (2005).
- [14] M. Born, Proc, Camb. Philos. Soc. 36 (1940)160.
- [15] M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Clarendon : Oxford Press (1956).
- [16] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf. Phy. Rev. B 52, (1995) 12627.
- [17] Sidney Yip, Ju Li, Meijie Tang, Jinghan Wang, Materials Science and Engineering A 317 (2001) 263.

IV. Propriétés élastiques des chalcogénures de calcium

[18] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Re´ rat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafis, Physica B 371 (2006) 12.

conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des semiconducteurs appartenant à la famille des chalcogénures de calcium (CaX ; $X=\text{S}$, Se et Te) sous pression hydrostatique. Pour cela nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) inclus dans le code CASTEP.

Les composés à base de calcium CaS , CaSe et CaTe cristallisent dans la structure chlorure de sodium (phase B1) à pression nulle. Sous l'effet d'une pression hydrostatique, nous avons montré que ces composés subissent des transitions de phase vers la structure de chlorure de césium (phase B2). Ces transitions apparaissent autour de 35.8 GPa, 32.7 GPa et 26.5 GPa pour le CaS , CaSe et CaTe respectivement.

La variation relative des volumes nous a permis de tracer et d'étudier les équations d'état de ces composés. Nos résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Luo et al.

Nous avons déterminé la structure électronique des CaS , CaSe et CaTe dans leurs différentes phases. Nos calculs de la structure de bandes à pression nulle de CaS et CaSe indiquent la présence d'un gap fondamental direct suivant la direction Γ , tandis que pour le CaTe nous avons trouvé un gap indirect suivant la direction Γ -M. Sous pression, le CaS et CaSe présentent une transition électronique du gap direct Γ - Γ vers le gap indirect Γ -X à 0.64 GPa et 2 GPa respectivement.

En phase B2, nous avons trouvé que le CaTe est un métal, le CaSe est un semiconducteur de gap direct M-M et devient un métal à 70 GPa, le CaS est un semiconducteur de gap direct M-M qui devient indirect suivant M- Γ à 83 GPa et présente une transition électronique semiconducteur/métal à 135 GPa.

La pression de métallisation diminue du sulfure au tellurure (selon l'augmentation du numéro atomique) de calcium et dans le même ordre que l'ionicté.

Conclusion générale

Nous avons également calculé les modules d'élasticité C_{ij} , le module de compression B et le module de cisaillement G à pression nulle et sous l'effet d'une pression hydrostatique du sulfure, sélénure et tellure de calcium. Notre travail montre que les constantes élastiques varient linéairement avec l'augmentation de la pression pour chaque phase.

Nous avons trouvé que le C_{11} est la constante la plus grande pour les trois composés, donc, les directions $\langle 100 \rangle$ sont les directions les plus denses, cela indique que les déformations suivant les axes $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.

L'étude du module de compression B et de cisaillement G indique que le CaS, CaSe et CaTe répondent pratiquement de la même façon dans les deux phases B1 et B2 à la compression. Par contre, le cisaillement dans ces matériaux est différent dans les deux phases.

En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique dans les deux phases B1 et B2 pour chaque composé. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est toujours inférieur à 1 ce qui confirme que les déformations suivant les directions $\langle 100 \rangle$ sont les plus difficiles.

En phase B1, l'anisotropie élastique augmente avec la pression, tandis qu'elle diminue en phase B2 dans les trois composés, sauf pour le CaTe où elle montre un comportement non linéaire dans la deuxième phase.

Pour mieux comprendre la stabilité des phases, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ces composés. Nous avons trouvé que le CaS est mécaniquement stable dans les deux phases, par contre, le CaSe et CaTe n'est plus stable dans la phase B1 à partir d'une pression critique de 26.7 GPa et 17.13 GPa respectivement. Cette pression critique est pratiquement le début de la transition de la phase B1 vers la phase B2.

La comparaison de nos résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents montre, en générale, un bon accord ce qui confirme la fiabilité de notre méthode utilisée.

Conclusion générale

Notre contribution de l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés optiques et thermodynamiques sous condition extrême de cette famille et d'autres matériaux qui apparaissent très intéressants à l'étudier.

***ANNEX : Le cadre théorique
de l'outil de calcul***

I THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE

On considère un système de N_a atomes et contenant N_e électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a)¹, c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1). \hbar est la constante de Planck réduite ($h/2\pi$) et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

I.1 Approches ab initio

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés physico-chimiques d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger (1925) écrite avec un hamiltonien qui contient des opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et électrostatique en fonction des degrés de libertés ioniques et électroniques [1] :

$$H \psi(R_I, r_i) = E \psi(R_I, r_i) \quad (1.1)$$

Avec $\psi(R_I, r_i) = \psi(R_1, R_2, \dots, R_{N_a}; r_1, r_2, \dots, r_{N_e})$ les différentes fonctions propres, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par ψ , et l'hamiltonien totale du système s'écrit :

$$H = T_e + T_{noy} + V_{ee} + V_{e,noy} + V_{noy,noy} \quad (1.2)$$

Où les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N_e électrons et des N_a noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau. On obtient l'équation de Schrödinger linéaire (1.3), dont les opérateurs n'agissent que sur les variables d'espaces [1] :

$$\left\{ \sum_{i=1} \frac{-1}{2} \Delta_i + \sum_I \frac{-1}{2M_I} \Delta_I + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right\} \psi(R_I, r_i) = E \psi(R_I, r_i) \quad (1.3)$$

¹ L'unité de masse est $9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, l'unité de longueur ou le rayon de Bohr est $5.29 \cdot 10^{-11}$ m.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visent à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement [2]. Nous nous intéresserons ici à la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**, *Density Functional Theory*).

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (1.3) exige des moyens encore inexistantes aujourd'hui. L'approximation de **Born-Oppenheimer** [1] considère la position des noyaux atomiques comme fixes, elle est basée sur le fait que les noyaux concentrent l'essentiel de la masse ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons, leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyau considéré comme une constante. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de **Hartree** [3], qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(R_I, r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \cdots \psi_{N_e}(r_{N_e}) = \prod_{i=1} \psi_i(r_i) \quad (1.4)$$

La lacune principale de cette approximation est la fonction d'onde qui n'est pas complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, donc le principe de **Pauli**² est exclu [4]. Pour cela, en exprimant ψ à l'aide d'un déterminant de **Slater**, l'approximation de **Hartree-Fock** [5-7], tient compte plus finement des interactions :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_{N_e}) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(r_1) & \psi_{N_e}(r_2) & \cdots & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

² Le principe de Pauli

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations, c'est construit sur cette base. Elles expriment la fonction ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons. Le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournée en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

I.2 Principes

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels [8-11]. Elle tire ses origines du modèle de **Thomas-Fermi** développé en 1927, mais elle n'a pas pu avoir une justification théorique qu'avec les travaux de **Hohenberg** et **Kohn** en 1964 [13, 14].

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace (on ne considère pas le système magnétique). Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total d'électrons) lorsqu'elle intégrée sur tout l'espace :

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N_e \end{cases} \quad (1.6)$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r , elle semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description. Donc la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

I.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [14] ont démontré les suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Théorème 1 :

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité et peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad (1.7)$$

Où $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie, et il existe une relation biunivoque³ à une constante additive près entre $V_{ext}(r)$ et ρ . Le terme $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ représente l'interaction noyau-électron.

Théorème 2 :

Principe variationnel : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$ quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (1.8)$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. La densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

Reste à déterminer $F[\rho(r)]$. Formellement :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.9)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons-électrons, mais on ne connaît pas d'expression ni de T ni de V_{ee} .

I.2.2 Approche de Kohn et Sham

³ Défi.

L'approche de Kohn-Sham [15] est l'approche qui s'est imposé après plusieurs années d'efforts, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [16]. Elle comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de manière exacte.
- Le système étudié est défini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

La densité peut s'écrire comme une somme sur les N_{occ} états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(r)|^2 \quad , \text{ avec } \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e \quad (1.10)$$

Où f_i , qui peut être fractionnaire [17], est le nombre d'occupation de l'orbitale i . l'énergie totale du système peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr d\hat{r} \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|}}_{E_H} - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.11)$$

Où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree. Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de **Kohn-Sham** :

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right] |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N_e \quad (1.12)$$

Où ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int d\hat{r} \frac{\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} \quad (1.13)$$

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (1.14)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (1.15)$$

Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation, donc pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par une approximation pour proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$.

I.3 Les approximations basées sur la DFT

I.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)].dr \quad (1.16)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}(n)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité n . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de ε_{xc}^{LDA} , comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [18] ou encore de Perdew et Zunger [19]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

I.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent satisfaisants. Mais l'approximation du gradient généralisé (GGA) permet dans de nombreux cas de mieux

décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la LDA. L'énergie d'échange-corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (1.17)$$

Où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale, et il existe différentes paramétrisations de cette fonction. Dans la physique la forme de GGA la plus utilisée est celle proposé par Perdew-Burke et Enzerhoft [20] en 1996.

II ONDES PLANES – PSEUDOPOTENTIELS

II.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique, et les potentiels externes engendrés par les électrons sont aussi périodiques. Leur période correspond à la longueur de la maille élémentaire, on écrit :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (1.18)$$

\vec{R} : Vecteur du réseau direct.

C'est une condition pour l'utilisation du théorème de Bloch, que nous permet d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction $f_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (1.19)$$

\vec{k} est un vecteur dans l'espace réciproque confiné dans la 1^{ère} zone de Brillouin. $f_i(\vec{r})$ peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque du cristal. L'équation suivante décrit la solution générale satisfaisant les conditions aux limites :

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_G C_i^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.20)$$

Avec Ω est le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct.

Dans la 1^{ère} zone de Brillouin, il y a un nombre infini de point \vec{k} qui exige une base d'ondes planes infini pour reconstruire totalement le système par symétrie. Pour dépasser ce problème, le calcul s'effectue par l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin pour des ensembles spécifiques de points \vec{k} . Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour le calcul comme par exemple les méthodes de Chadi et Cohen, celle de Joannopoulos et Cohen ou celle de Monkhorst et Pack.

Les fonctions d'ondes électroniques sont maintenant exprimées par un ensemble discret d'ondes planes. Les coefficients $C_{\vec{g}}(\vec{k})$ correspondants à une énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$, les ondes planes possèdent une plus petite énergie cinétique en un rôle plus important que ceux avec une très haute énergie cinétique []. L'introduction d'un rayon de coupure (*cut-off*) permet de réduire la base à une dimension finie, ce rayon est associé à une énergie qu'on appelle Energie *cut-off* :

$$E_{cut-off} \geq |k + G|^2 \quad (1.21)$$

Si cette énergie est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'onde de la densité de charge, donc il faut bien choisir cette énergie.

II.2 Pseudopotentiel

L'approche par pseudopotentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudopotentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier. Les méthodes utilisant des pseudopotentiels autorisent des opérations autrement quasi-impossibles comme la relaxation globale des paramètres structuraux ou l'étude en pression et température de transition de phase par des techniques de dynamique moléculaire *ab initio*.

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états d valence d'un système sans avoir recours à calculer les états du cœur. Les états du cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement, et elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau, c sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. Donc le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électroniques voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ (figure (I-1)). L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

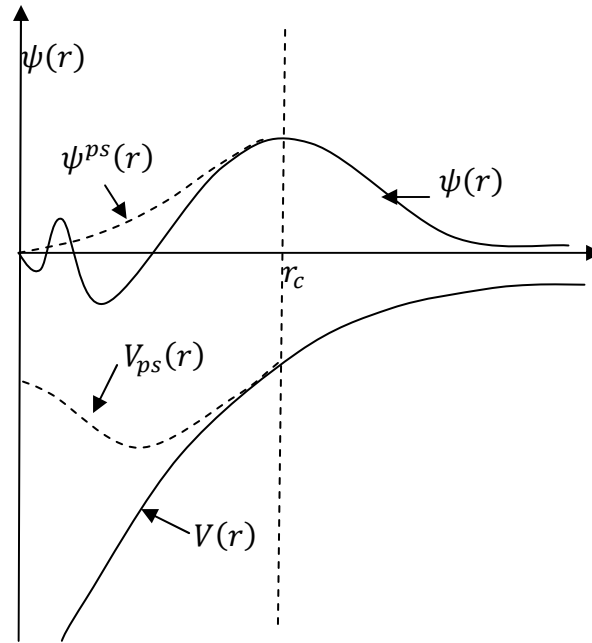


Fig. (I-1) : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel

La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. Il existe trois grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Humman *et al.*
- Les pseudopotentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt.
- Les pseudopotentiels Dual-space Gaussien introduit par Goedecker *et al.*

II.2.1 Pseudopotentiel à norme conservée

Un pseudopotentiel valide doit être doux et transférable, le terme doux est utilisé pour décrire un pseudopotentiel qui nécessite peu d'ondes planes. La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique

donnée, d'autres configurations de manière précise. Pour cela, on utilise le concept de conservation de norme. Dans cette option, les pseudopotentiels sont construits de manière à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur r_c .

II.2.2 Pseudopotentiel ultra-doux

En 1990, Vanderbilt introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tous électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure d'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

Bibliographie

1. **Kiréev, P.** *La Physique des Semiconducteurs*. Mosco : MIR, 1975.
2. **Wimmer, E.** *Computational methods for atomistic simulations of materials*. s.l. : Accelrys, 2000.
3. **Hartree, D R.** 1928, Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol. 24, pp. 89-110.
4. **rechercher.**
5. **Fock, V. A.** 1930, Z. Phys., Vol. 61, pp. 126-148.
6. **Fock, V. A.** 1930, Z. Phys., Vol. 62, pp. 795-805.
7. **Slater, J. C.** 1930, Phys. Rev., Vol. 35, pp. 210-211.
8. **Levy, Mel.** 1982, Phys. Rev. A, p. 1200.
9. **Burke, K., Oerdew, J. P. and Levy, M.** 1996, Phys. Rev. A, Vol. 53, p. 2916.
10. **M. H. Cohen, D. Frydel, K. Bruke and E. Engel.** 2000, J. Chem. Phys., Vol. 113, p. 2990.
11. **Yang, R. G. Parr and W.** *density Functional Theory of Atoms and Molecules*. s.l. : Oxford, 1989.
12. **Gidopoulos, J. Kohanoff and N. I.**
13. **M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allon, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos.** 1992, Rev. Mod. Phys., Vol. 64, p. 1045.
14. **Kohn, P. Hohenberg and W.** 1964, Phys. Rev., Vol. 136 B, p. 864.
15. **W. Kohn, L. J. Sham.** 1965, Phys. Rev, Vol. 140, pp. A1133-A1138.
16. **R. O. Jones, O. Gunnarsson.** 1989, Rev. Mod. Phys., Vol. 61, pp. 689-746.
17. **J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson and J. H. Wood.** 1969, Phys. Rev., Vol. 184, pp. 672-694.
18. **Zunger, J. P. Perdew and A.** 1981, Phys. Rev. B, Vol. 23, p. 5048.
19. **S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair.** 1980, Can. J. Phys., Vol. 58, p. 1200.

ملخص

تتنتمي المركبات المدروسة إلى عائلة كلوجينات الكالسيوم CaX (حيث العنصر X يمثل CaS أو $CaSe$ أو $CaTe$) قمنا بدراسة عامة حول الخواص البنيوية، الالكترونية و المرنة لهذه المركبات الشبه الناقلة تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. في هذا العمل تم استخدام البرنامج **CASTEP** الذي يعتمد على نظرية الكثافة الالكترونية (**DFT**) إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة (**PP**) و الأمواج المستوية (**PW**) ، كما استخدمنا (**GGA-PW91**) تقريب التدرج المعمم لوصف الترابط بين الالكترونات.

. نتائج دراستنا بينت بأن CaX تتعرض لتحول في الطور من البنية ذات الشكل $NaCl$ (**B1**) إلى البنية ذات الشكل $CsCl$ (**B2**) تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. الخواص الالكترونية بينت تميز هذه المركبات بالخاصية نصف ناقلة في الطور **B1** و تعرض CaS و $CaSe$ إلى تحول في طبيعة الفجوة الطاقوية من مباشرة إلى غير مباشرة تحت تأثير الضغط. في الطور **B2** ظهرت الخاصية المعدنية. معاملات المرونة أبدت تغيرا خطيا وفق الضغط المطبق و حققت المعايير الميكانيكية للاستقرار، باستثناء C_{44} الذي لم يحقق معايير الاستقرار في الطور **B1** بالنسبة للمركبات $CaTe$ و $CaSe$.

Abstract

We have studied the structural, electronics and elastics properties of the calcium chalcogenides family (CaX ; $X=S, Se$ and Te). We have used the **CASTEP** based on the density functional theory (**DFT**), the formalism of pseudopotentials and the plane wave basis (**PP-PW**). The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (**GGA-PW91**).

Our results show that the CaX crystallize in the $NaCl$ (**B1**) structure and undergo a phase transition under hydrostatic pressure to $CsCl$ (**B2**) phase. The electronics properties show that these materials are semiconductors in **B1** phase, and the transition electronic direct/indirect gap appears in CaS and $CaSe$. In **B2** phase, the metallization phenomenon was product. We found that the elastics constants have a linear dependence with pressure and verify the generalized stability criteria, except for the condition imposed on C_{44} for the $CaSe$ and $CaTe$ in the **B1** phase.

Résumé

On a étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium (CaX ; $X=S, Se$ et Te). On a utilisé le code **CASTEP** basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**), le formalisme du pseudopotentiel et des ondes planes (**PW-PP**). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PW91**).

Nos résultats montrent que les CaX se cristallisent dans la structure $NaCl$ (**B1**) et subissent une transition vers la phase **B2** sous l'effet de la pression. Les propriétés électroniques montrent que ces matériaux sont des semiconducteurs dans la phase **B1**, et dans le CaS et $CaSe$ le gap direct devient indirect sous pression. Dans la phase **B2**, on a trouvé le phénomène de métallisation. Les constantes élastiques calculés dépendent linéairement avec la pression et vérifient les critères généralisés de stabilité, sauf la condition imposée sur C_{44} pour le $CaSe$ et $CaTe$ dans la phase **B1**.