

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

Zegrar Farida

THEME

**Étude de premier principe des propriétés structurales,
mécaniques et électroniques des composés BaX(X=S, Se, Te, Po)**

Soutenue Publiquement le : 02 /07 /2007
Devant la commission d'examen :

Président :	Abdelmadjid	CHERGUI	Professeur	UFAS – Sétif
Rapporteur :	Abdelhamid	BOUHEMADOU	MC	UFAS – Sétif
Examineur :	Djamel	MAOUCHE	MC	UFAS – Sétif
Examineur :	Kamel	KASSALI	MC	UFAS – Sétif



REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé, au laboratoire d'Elaboration des Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations du département de physique de l'université Ferhat Abbas. Je tiens à exprimer la plus sincère gratitude à mon directeur de ce mémoire, Monsieur le docteur A.Bouhemadou, Maître de conférence à l'université de Ferhat Abbas-Setif qui m'a apporté, tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience et de sa patience. Son suivi et ses conseils m'ont permis, toujours d'avancer dans le sujet sans perdre pieds.

Je tiens également à remercier Mr A. Chergui, professeur à l'Université de Ferhat Abbas-Setif qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail et de présider le jury.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Mr K. Kassali, et Mr D.Maouche, Maîtres de conférences à l'Université de Ferhat Abbas-Setif, voulus s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Je profite à exprimer un très vif merci à mes parents et mon mari pour leurs encouragements qui m'ont permis la préparation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire ;

A mes très chers parents ;

A mon fils Aymen et mon mari ;

A mes frères et à mes sœurs ;

A mohamed le chouchou de ma sœur ;

A tous les gents qui me sont chers ;

A tous ceux qui ont apporté leurs contributions pour la

Réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

Chapitre 1 **Introduction et motivation**

1. Introduction	2
2. Etat de l'art et motivation	3

Chapitre 2 **Cadre théorique**

2-1. Introduction	6
2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
2.2.1. Théorie de Hohenberg et Kohn	8
2.2.2. Equation de Kohn et Sham	9
2.2.3. Echange et corrélation	10
2.2.3.1. Approximation de la densité locale	10
2.2.3.2. Approximation du gradient généralisé	11
2.2.4. La résolution de l'équation de Kohn–Sham	11
2.3. La méthode FP-LAPW.....	13
2.3.1. Introduction	13
2.3.2. La méthode APW	13
2.3.3. La méthode LAPW	15
2.3.4. Les fonctions de bases	16
2.3.5. Les propriétés des fonctions de bases.....	17
2.4. Wien 2k	18

Chapitre 3

Propriétés structurales des composés BaX (X=S, Se, Te, Po) et effet de la pression

3.1. Détails de calcul.....	21
3.2. propriétés structurales.....	24
3.3. Pression de transition structurale	29

Chapitre 4

Propriétés élastiques

4.1. Introduction	35
4.2. Méthode de calcul	35
4.3. Résultats et discussion	37

Chapitre 5

Propriétés électroniques

5.1. Bandes d'énergies et densités d'états de la phase B1.....	42
5.2. Effet de la pression hydrostatique sur les bandes d'énergie en phase B1.....	50
5.3. Bandes d'énergie et densités d'états de la phase B2	52
5.4. Effet de la pression hydrostatique sur les bandes d'énergie en phase B2.....	59

Conclusion générale	61
Références bibliographiques	62

Liste des figures

Figure 2.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
Figure 2.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).....	16
Figure 2.3: Program flow in Wien2k	19
Figure 3.1 : Convergence de l'énergie totale de BaS (structure B1) en fonction du paramètre de coupure RK_{max}	22
Figure 3.2: Convergence de l'énergie totale de BaS (structure B1) en fonction du nombre de points K dans la zone réduite de Brillouin	22
Figure 3.3: La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaS dans les deux phases structurales B1 et B2	25
Figure 3.4: La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaSe dans les deux phases structurales B1 et B2	25
Figure 3.5: La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaTe dans les deux phases structurales B1 et B2	26
Figure 3.6: La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaPo dans les deux phases structurales B1 et B2	26
Figure 3.7: Variation de la pression de transition structurale P_t en fonction du paramètre de réseau dans la structure B1 pour les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo.....	31
Figure 3.8: Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaS dans les phases B1 et B2.....	32
Figure 3.9: Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaSe dans les phases B1 et B2.....	32
Figure 3.10: Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaTe dans les phases B1 et B2.....	33
Figure 3.11: Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaPo dans les phases B1 et B2.....	33
Figure 4.1: Variation des C_{ij} et B_0 avec la nature de l'élément VI (S, Se, Te, Po) de composé BaS, BaSe, BaTe, BaPo	38
Figure 4.2: La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaS dans la phase NaCl-B1	39

Figure 4.3: La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaSe dans la phase NaCl-B1	39
Figure 4.4: La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaTe dans la phase NaCl-B1	40
Figure 4.5: La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaPo dans la phase NaCl-B1	40
Figure 5.1: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaS en phase B1 en utilisant la GGA	44
Figure 5.2: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaSe en phase B1 en utilisant la GGA	45
Figure 5.3: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaTe en phase B1 en utilisant la GGA	46
Figure 5.4: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaPo en phase B1 en utilisant la GGA	47
Figure 5.5: Valeurs mesurées par l'expérience et nos calculs en utilisant LDA, GGA et GGA-EV du gap de bande en fonction de $100/a^2$ (où a est le paramètre de la maille primitive de composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo) en phase B1.....	49
Figure 5.6: Variation des gaps ($\Gamma - \Gamma$), (X-X), ($\Gamma - K$) et ($\Gamma - X$) en fonction de la pression hydrostatique BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1.....	51
Figure 5.7: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaS en phase B2 en utilisant la GGA	53
Figure 5.8: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaSe en phase B2 en utilisant la GGA	54
Figure 5.9: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaTe en phase B2 en utilisant la GGA	55
Figure 5.10: (a) Structure de bandes, (b) densités d'état totale et partielle de BaPo en phase B2 en utilisant la GGA	56
Figure 5.11: Variation des gaps ($\Gamma - \Gamma$), (M-M), ($\Gamma - M$) et ($X - \Gamma$) en fonction de la pression hydrostatique de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2	59

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaS.....	23
Tableau 3.2: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaSe	23
Tableau 3.3: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaTe.....	23
Tableau 3.4: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaPo	23
Tableau 3.5: Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaS dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA.....	27
Tableau 3.6: Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaSe dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA	28
Tableau 3.7: Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaTe dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA	28
Tableau 3.8: Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaPo dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA	29
Tableau 3.9: Pression de transition structurale, P_t , le volume de la maille unitaire à la pression de transition de phase, V_t , le volume de la maille unitaire à la pression zéro, V_0 , et le changement relatif du volume de la phase B_1 , $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0(B_1) - V_t(B_1)}{V_0}$ pour les composés: BaS, BaSe, BaTe et BaPo.....	30
Tableau 4.1: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} dans la phase B_1 pour les quatre composés BaS, BaSe, BaTe, BaPo dans la phase structurale B_1	37
Tableau 4.2: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} dans la phase B_2 pour les quatre composés BaS, BaSe, BaTe, BaPo dans la phase structurale B_2	37

Tableau 5.1: Valeur du gap fondamental ($\Gamma - X$) et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1	48
Tableau 5.2: Valeurs des importants gaps de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1	49
Tableau 5.3: Coefficients de pression linéaire des gaps ($\Gamma - \Gamma$), ($X-X$), ($\Gamma - K$) et ($\Gamma - X$) de Bas, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1 en utilisant la GGA-EV. $E(P) = E(0) + bp$, $b = \frac{\partial E}{\partial p}$ (unité : 10^{-2} eV GPa $^{-1}$)	51
Tableau 5.4: valeur de gap fondamental ($M-\Gamma$) et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2.....	57
Tableau 5.5: Valeur des importants gaps de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2.....	58
Tableau 5.6: Coefficients de pression linéaire des gaps ($\Gamma - \Gamma$), ($M-M$), ($M-\Gamma$) et ($X - \Gamma$) de Bas, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2 en utilisant la GGA-EV. $E(P) = E(0) + bp$, $b = \frac{\partial E}{\partial p}$ (unité : 10^{-2} eV GPa $^{-1}$)	60

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons appliqué les techniques du calcul ab initio pour l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo. Nous avons pu nous familiariser avec les bases du calcul ab initio, la DFT et la méthode FP-LAPW. Cela nous a offert l'opportunité de bien comprendre le code Wien 2k.

Un sommaire de nos résultats et comme suit :

1- Les propriétés structurales

Nos résultats concernant les propriétés structurales d'équilibre sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales.

2- Transition structurale

Les pressions de transition structurale sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

3- Propriétés élastiques

Nous avons donné une prédiction des constantes élastiques de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1 et B2.

4- Propriétés électroniques

- Nos valeurs des gaps de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec ceux d'autres calculs ab initio.

- L'utilisation de la GGA-EV a apporté une amélioration pour le calcul de gap comparativement à la LDA et la GGA

- Nous avons calculé les coefficients de pression linéaire des gaps les plus importants des quatre composés en phase B1 et B2.

Introduction et motivation

Chapitre 1

Introduction et motivation

1. Introduction

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend de l'avancement des sciences des matériaux. Le progrès dans différents domaines technologiques dépend de l'élaboration des matériaux et la compréhension de leurs propriétés. Une meilleure connaissance des propriétés des matériaux permet une optimisation de leurs exploitations.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le but principal de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dits: semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites: ab-initio (premier principe), basées sur la théorie quantique fondamentale, et qui ne partent que des constantes physiques fondamentales, sont requises à l'heure actuelle en vue de deux objectifs principaux : premièrement, la possibilité de savoir à quel point la théorie décrit-elle fidèlement les faits expérimentaux bien établis et deuxièmement, le calcul des propriétés des molécules et des matériaux ou de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT de l'anglais, Density Functional Theory) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode du potentiel complet – ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW, de l'anglais Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) et l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de

la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode a fait preuve de son efficacité pour l'étude de nombreuses propriétés de matériaux allant des métaux aux isolants en passant par les semi-conducteurs [2-6] et c'est cette méthode qui va être utilisée dans la présente étude.

2. Etat de l'art et motivation

Les halogénures alcalins de terre, sont, actuellement, sous des investigations conduites par leur potentielle d'application dans les diodes émettrices de la lumière (LEDs) et les diodes de laser (LDs). On s'attend à ce que ces composés puissent fournir de nouveaux candidats II-VI pour la fabrication des différents dispositifs électroniques et optiques [7].

Les halogénures de barium BaX ($X=S, Se, Te, Po$) sont des semi-conducteurs II-VI à grands gaps. Les composés BaS , $BaSe$ et $BaTe$ ont des gaps optiques de 3.88 (3.90), 3.58 (3.60) et 3.08 (3.10) eV [8,9], respectivement. Donc, ces composés ainsi que leurs alliages sont intéressants dans les applications optoélectroniques opérant dans le spectre bleu de petite longueur d'onde.

Sous l'effet de la pression hydrostatique, les composés BaS , $BaSe$, et $BaTe$ subissent une transition structurale de la phase NaCl (B1) vers la phase CsCl (B2) aux pressions 6.5, 6.0, et 4.8, respectivement, comme elle a été montré par les expériences de rayon X [10-13].

D'un point de vue théorique, ces composés ont été l'objet de nombreuses études théoriques. Wei Krakauer [14] ont étudié la transition structurale et la métallisation des composés BaS , $BaSe$ et $BaTe$ par la méthode LAPW (The linearized augmented plane wave). La méthode LDA-ASW (The augmented spherical wave within the local-Density approximation) a été employée par Carlsson et Wilkins [15] pour l'étude de la transition structurale et la métallisation dans les composés BaX ($X=S, Se, Te$). La méthode TB-LMTO (The tight-binding linear muffin tin orbital) a été utilisée par Kapan et co-auteurs [16] pour l'étude de la structure électronique et la stabilité structurale de ces composés. La transition structurale à haute pression dans les composés $BaSe$ et $BaTe$ ont été également l'objet d'une étude par Jha et collaborateurs [17] en utilisant l'approche du potentiel à trois corps. Syasen et collaborateurs [18], en utilisant la méthode LMTO (The linear muffin-tin orbital), Akbarzadeh et collaborateurs [19] en utilisant la méthode FP-LAPW (The full-potential linearized augmented plane wave) et la méthode PP-PW (The pseudo-potential plane wave), ont rapporté quelques structures de bandes du composé $BaTe$. Dans une étude plus récente Lin et co-auteurs [20] ont employé la méthode PP-PW pour l'étude de la relation entre les propriétés électroniques et les liaisons chimiques dans les composés BaS , $BaSe$, $BaTe$ et

BaPo. Khenata et collaborateurs [21] ont utilisé la méthode FP-LAPW pour étudier les propriétés électroniques du composé BaS. La méthode FP-LAPW a été employée également par Pouraghazi et co-auteurs [22] pour l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés BaS, BaSe et BaTe.

En dépit de ces nombreuses études, quelques problèmes demeurent non résolus et un certain nombre de propriétés de base n'ont pas été étudiées. Au meilleur de notre connaissance, aucune étude, expérimentale ou théorique concernant les constantes élastiques des composés BaX n'a été faite. Aucune étude n'a été effectuée sur les propriétés structurales du composé BaPo à haute pression. Il n'y a aucun calcul ab-initio effectué sur les propriétés électroniques des composés BaX dans l'arrangement d'Engel–Vosko pour le potentiel d'échange et de corrélation. Il y a toujours un manque d'informations concernant un nombre de quantité dont nous sommes intéressé dans le présent travail. Ce manque d'informations nous a motivé pour explorer les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo sous pression hydrostatique.

L'objectif de ce mémoire de magister est l'étude des propriétés structurales (paramètre de réseau, la phase cristalline la plus stable, pression de la transition structurale), élastiques (module de compressibilité, constantes élastiques) et électroniques (structure de bandes, densité d'états) des composés BaX (X=S, Se, Te, Po).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire de magister comprend cinq chapitres et une conclusion générale.

Au chapitre 2 nous donnons une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie sur laquelle sont basés tous nos calculs. Nous montrerons particulièrement comment elle permet d'obtenir l'énergie totale d'un système donné. Nous avons présenté aussi dans ce chapitre le fondement de la méthode FP-LAPW utilisée dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous calculons les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée) des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Le quatrième chapitre est consacré aux calculs des constantes élastiques de ces composés dans les phases structurales NaCl (B1) et CsCl (B2).

Le dernier chapitre est dédié aux calculs des propriétés électroniques (Structure de bandes et densité d'états) des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre 2

Cadre théorique

Chapitre 2

Cadre théorique

2.1 Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires; les électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$ et les noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_I\}$. La détermination des propriétés électroniques de l'état fondamental d'un système requiert en principe la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2.1)$$

Où E est l'énergie de l'état fondamentale décrit par la fonction d'onde Ψ

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et y concentrent l'essentiel de leur masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique: c'est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui réduit de manière significative le nombre de variable nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de L'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, on néglige l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme origine des énergies. Dans ce cas L'hamiltonien du système sera donné par l'expression:

$$\hat{H} = V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (2.2)$$

Où V_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

Résoudre l'équation de Schrödinger ci-dessus a été un problème majeur en physique moléculaire et de la matière condensée. L'interaction de coulomb V_{ee} rend le problème difficile à résoudre. Pour de petits systèmes, comme un atome ou une petite molécule, il est possible d'obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental par l'intermédiaire de la méthode

de la configuration d'interaction (CI). Dans cette méthode, on exprime la fonction d'onde à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater, où les coefficients sont déterminés en minimisant l'énergie totale. L'état fondamental du système peut alors être obtenu avec une précision exceptionnelle. Néanmoins, l'effort numérique augmente exponentiellement avec la taille du système, rendant les applications aux composés complexes impossibles. Pour les états excités, l'effort à accomplir devient même plus important encore. L'approche du problème par d'autres méthodes devient alors indispensable. Si l'on souhaite s'intéresser à des systèmes réalistes tout en demeurant raisonnable du point de vue des ressources numériques.

Les théories approximatives de résolution de L'hamiltonien (2.2) consistent généralement à trouver une approximation pour l'interaction coulombienne. La plus ancienne des ces théories est l'approximation de Hartree (1928) [23] qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolue dans le champ crée par tous les autres. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule orthogonale entre elles.

$$\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2).....\Psi_n(r_{N_e}) \quad (2.3)$$

Bien qu'elle donne des résultats raisonnables, dus à une annulation réciproque entre l'échange et les corrélations, la théorie de Hartree se révèle insuffisante dans de nombreux cas. Une extension de la théorie de Hartree tenant compte de la nature fermionique des électrons conduit à l'approximation de Hartree-Fock (HFA) [24] où un potentiel non local rendant compte de l'échange est ajoutée au potentiel de Hartree. Même si les résultats sont très satisfaisants pour les atomes, le gap des matériaux isolants est très largement surestimé. L'explication de ceci est lié au fait que les corrélations sont totalement négligées ce qui est crucial lors de l'étude des composés cristallins. Les corrélations créent un trou autour de chaque électron qui réduit l'interaction avec les autres électrons et par conséquent l'énergie de coulomb. Ainsi, les corrélations (ou écrantage) réduisent le gap par rapport à sa valeur Hartree-Fock. Pour simuler les effets des corrélations, Slater a alors introduit la méthode X_α où le potentiel d'échange est simulé pour un potentiel local et la constante α ajustée de façon à simuler ces corrélations. Cette méthode a été appliquée avec succès pour calculer les propriétés fondamentales et excitées mais celle-ci reste semi-empirique. Néanmoins, elle peut être regardée comme un précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT s'est donnée 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 fixe d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [1].

2.2.1 Théorie de Hohenberg et Kohn

L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$\hat{H} = T + U + V = \sum_i^N \left(\nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (2.4)$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur. Dans ce texte, nous utilisons les unités atomiques :

$$\hbar^2 = 2m = \frac{e^2}{2} = 1, \quad m \text{ étant la masse de l'électron et } e \text{ la charge élémentaire.}$$

Le premier théorème montre que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(\vec{r})$.

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | T + U | \phi \rangle + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (2.5)$$

La fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho]$ est valable quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électron, donc c'est une fonctionnelle universelle.

Le second théorème montre que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent si la fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho]$ est connue, il sera relativement facile d'utiliser la méthode variationnelle pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme $F[\rho]$.

2.2.2 Equation de Kohn et Sham

Kohn et Sham [25] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.6)$$

où

$$\frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \text{ représente l'énergie de Hartree.}$$

T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre (absence d'interaction entre les électrons);

$E_{xc} = E_x + E_c$ est l'énergie dite d'échange-corrélation.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équation de Kohn-Sham :

$$\left\{ -\nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right\} \Psi_i(k, r) = \varepsilon_i(k) \Psi_i(k, r) \quad i = 1, \dots, N_e \quad (2.7)$$

avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.8)$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (2.9)$$

et également :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.10)$$

ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale Ψ_i et La densité électronique $\rho(r)$ est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{ik}^{occ} |\Psi_i(k, r)|^2 \quad (2.11)$$

2.2.3 Echange et corrélation

L'énergie d'échange–corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange–corrélation qui l'entour. Le trou d'échange–corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tous l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange–corrélation est créée par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ". Qui est un effet classique qui garantit qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en terme de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte de potentiel d'échange–corrélation est inconnue. Pour déterminer la forme de potentiel d'échange–corrélation on utilise seulement des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons. Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

2.2.3.1 Approximation de densité locale

L'approximation de densité locale est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange–corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques vibrationnels [26]. C'est l'approximation la plus simple, car elle consiste à utiliser directement les résultats obtenus dans le cas homogène pour traiter des différents cas, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. On suppose alors que le terme d'échange–corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité. Dans ce cas, l'énergie d'échange–corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(\rho) \rho(r) d^3r \quad (2.12)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [27].

2.2.3.2 Approximation de gradient généralisé

La LDA a remporté de grands succès dans la description des propriétés des matériaux, mais on notera toute fois qu'il existe des cas pour lesquels l'approche LDA ne produit pas des résultats suffisamment précis, il est possible d'améliorer l'accord avec l'expérience en construisant une fonctionnelle d'échange corrélation plus réaliste. L'idée la plus simple pour aller au-delà de l'approximation de la densité locale consiste à tenir compte des variations de la densité $\rho(\vec{r})$ à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$, ce qui conduit à l'apparition des nouvelles méthodes, parmi ces méthodes, l'approximation de gradient généralisé GGA. Cette approximation est basée sur le remplacement dans l'équation (2.12) de la fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(\rho, \nabla\rho) \quad (2.13)$$

2.2.4 La résolution de l'équation de Kohn-Sham

Les orbitales de KS sont décrits par :

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \phi_j(k, r) \quad (2.14)$$

où $\phi_j(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (2.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (2.15)$$

Où

H représente la matrice Hamiltonienne et S représente la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mixe la

densité de charge ρ_{out} et la densité de charge de départ ρ_{in} pour construire une nouvelle densité de charge de départ de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

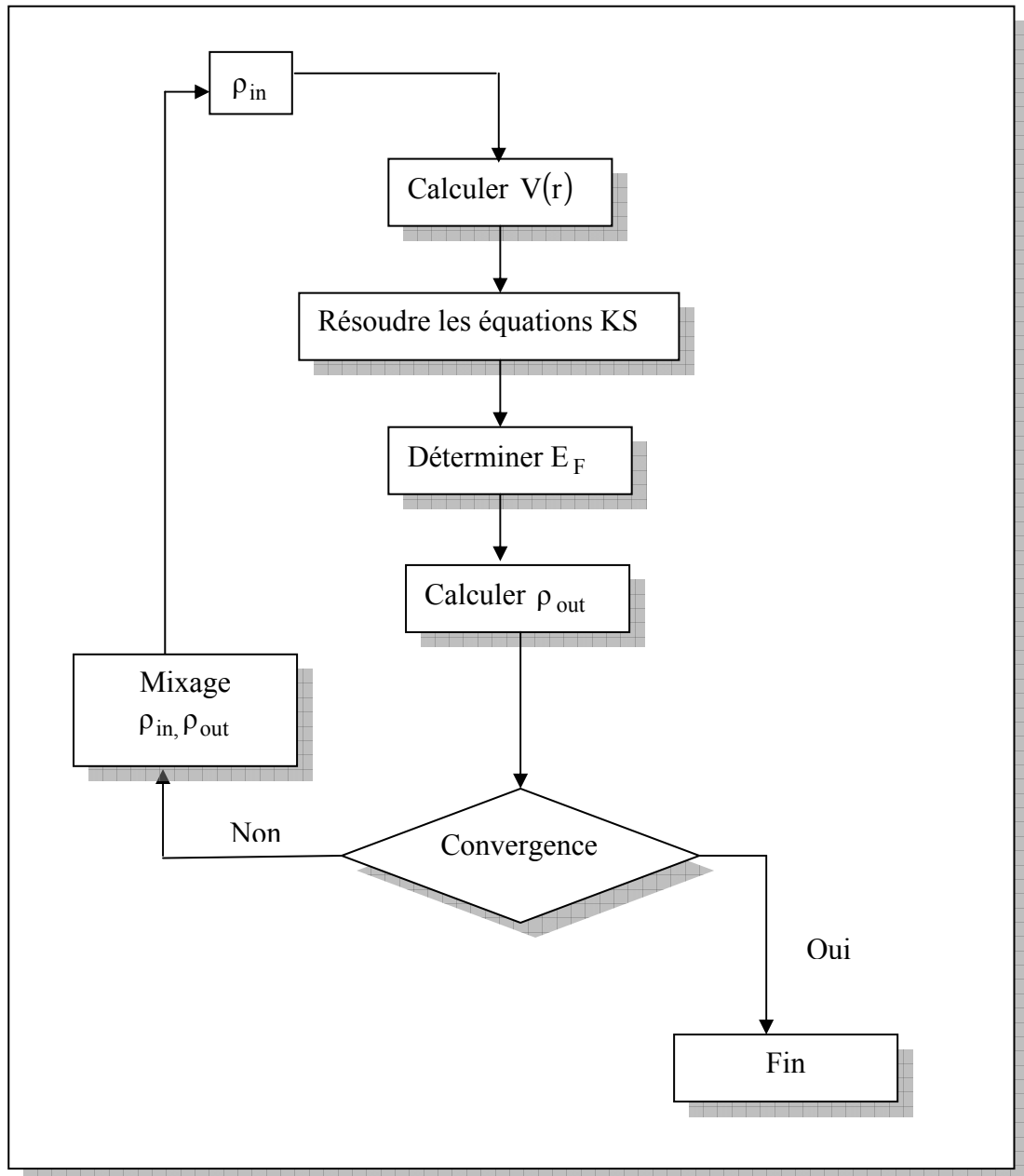


Figure 2.1 Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3 La méthode FP-LAPW

2.3.1 Introduction

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et le plus important les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant suffisamment la précision.

La méthode FP-LAPW est l'une des méthodes basées sur la DFT. La base de fonction d'onde utilisée dans cette méthode est mixte, fonctions atomiques et ondes planes. Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de région, les sphères atomiques (dites sphères de muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères de muffin tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électron» et «potentiel complet». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour.

2.3.2 La méthode APW

En 1937, Slater a développé la méthode d'ondes planes augmentées (APW, Augmented Plane Wave) dans laquelle il a supposé qu'auprès du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux dans un atome, ils varient fortement mais ils sont presque sphériques [28,29]. Entre les sphères le potentiel et les fonctions d'ondes sont lisses, pour cela l'espace est divisé en deux régions :

- 1- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, dans lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- 2- La région interstitielle décrite par des ondes planes.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.16)$$

Ω est le volume de la maille.

U_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (2.17)$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre et V le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les unités de Rydberg sont utilisées. Les fonctions radiales définies par l'équation (2.17) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères fournissant ainsi que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes, et après quelques calculs algébriques on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.18)$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est pris au centre de la sphère.

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnelles dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées APW. La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés:

1- Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire (2.15), mais les APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un chevauchement non trivial S , en plus les APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnel qui

implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe (k) à partir d'une seule diagonalisation.

2-II se trouve que l'utilisation d'un potentiel du cristal, dans la méthode APW est une tâche assez dure, Les différentes bandes en générale ont différents caractères d'orbitales dans la sphère, et cependant, dans un potentiel non sphérique, ces orbitales leur correspondent différents potentiels effectifs, ce qui diffère de la moyenne sphérique qui est utilisée pour déterminer la fonction radiale.

3- le $U_l(R)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant il y a des valeurs du paramètre de l'énergie, E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule au limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [30] et Andersen [31]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivés, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.3.3 La méthode LAPW

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode d'onde planes augmentées linéarisées (LAPW, linearized augmented plane wave) [31,32-38, 39, 40,41] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons dans un cristal, et pour cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (2.2) en:

- Sphères atomiques non chevauchées (I) centrées autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

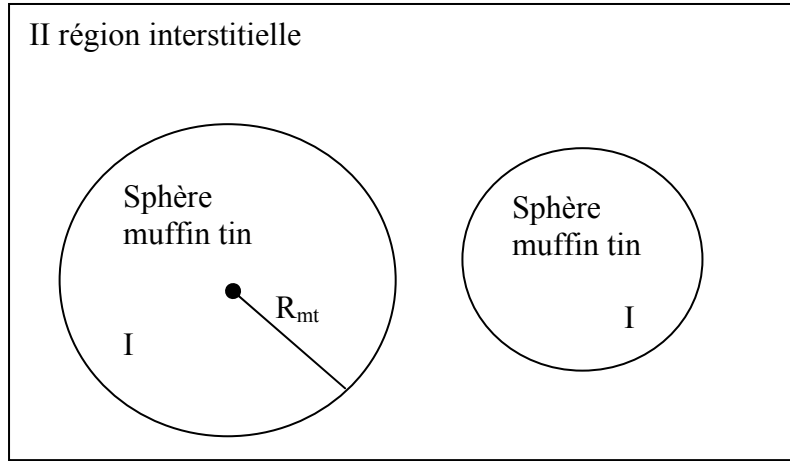


Figure 2.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).

2.3.4 Les fonctions de base

Dans ces régions, les différentes bases utilisées sont :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivés multipliées par les harmoniques sphériques.

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (2.19)$$

$U_l(r, E_l)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie E_l choisie normalement auprès du centre de la bande correspondante avec l comme caractère. $\dot{U}_l(r, E_l)$ c'est la dérivée de U_l par rapport à l'énergie prise à la même énergie E_l . Les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} .

Ces fonctions sont égalées aux valeurs et dérivés des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW. Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (2.20)$$

K et le vecteur d'onde, G est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, et Ω est le volume de la cellule unité.

Les solutions des équations de Kohn-Sham sont développées dans ces bases de la LAPW selon :

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad (2.21)$$

2.3.5 Les propriétés des fonctions de base

Les simplifications entraînées par la combinaison linéaire de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont :

- A l'intérieur des sphères les ondes planes augmentées linéairement ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW, car si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande, ε , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande.

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.22)$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'ondes. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

- Dans la méthode LAPW, les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule diagonalisation.
- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales.
- La convergence est devenue plus rapide.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- Les fonctions de base de la LAPW ont une grande flexibilité que celle de l'APW dans les sphères, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.

2.4 Wien 2k

Tous les calculs de ce mémoire ont été effectués avec le code wien 2k [42]. Wien2k représente une application réussie de la méthode FP-LAPW. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique [43], [44], les systèmes supraconducteurs à haute température [45], les minéraux [46], les surfaces des métaux de transition [47], les oxydes non ferromagnétiques [48] et même les molécules.

Wien2k : consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le **C-SHELL SCRIPT**. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (2.3). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes axillaires.

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

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

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie de groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

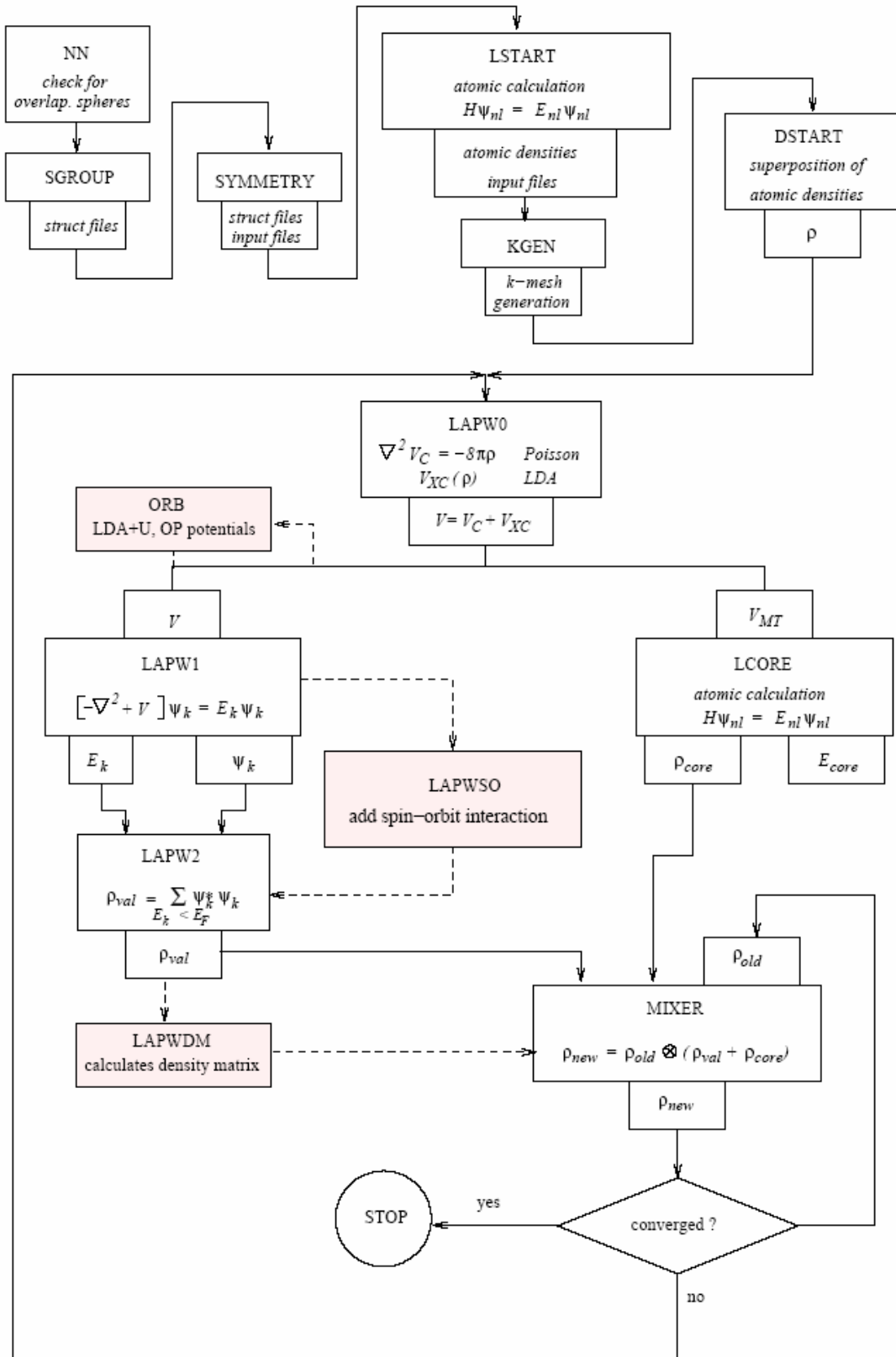


Figure 2.3 : program flow in Wien2K [42].

Chapitre 3
Propriétés structurales des
composés BaX (X=S, Se, Te, Po)
et effet de la pression

Chapitre 3

Propriétés structurales des composés BaX (X=S, Se, Te, Po) et effet de la pression

3.1 Détails de calculs

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode FP-LAPW, implémenté dans le code Wien2k [42], afin d'étudier les propriétés structurales des composés BaS, BaSe, BaTe, et BaPo (dans les deux phases structurales : NaCl (B1) et CsCl (B2)) sous l'effet de la pression hydrostatique.

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des deux approximations :

- l'approximation de la densité locale paramétrisée par Perdew et Wang [49]
- l'approximation du gradient généralisée paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [50]

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin tin avec un cutoff $l_{\max}=12$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle.

La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- les rayons de muffin tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr);
- le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{\min} \times K_{\max}$, avec $R_{\min}$ le plus petit R_{mt} et $K_{\max}$ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres ;
- $G_{\max}$ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge ;
- le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin

Nous avons effectué des testes de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés BaX en fonction des paramètres de coupure $RK_{\max}$ et en fonction du nombre de points K dans la zone réduite de Brillouin. Les figures 3.1 et 3.2 montrent un exemple de ces testes effectués sur

l'énergie totale du composé BaS. Ces figures montrent qu'un $RK_{\max}$ égale 8.5 et 15 points K dans la zone réduite de Brillouin sont suffisant pour une convergence de 10^{-5} eV de l'énergie totale .

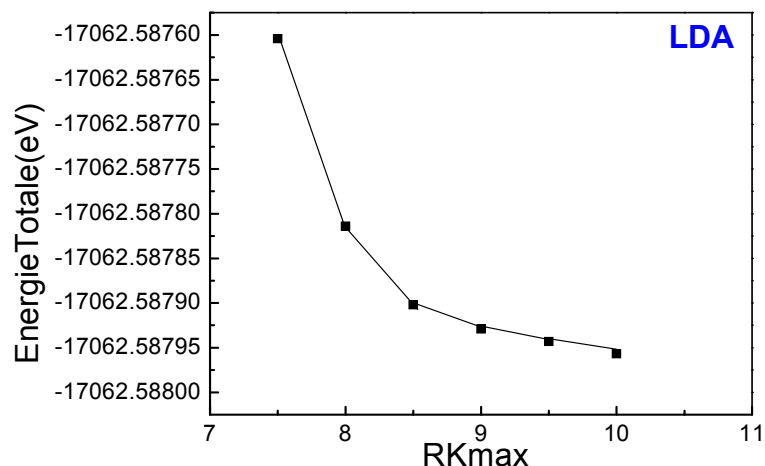


Figure 3.1 : Convergence de l'énergie totale de BaS (structure B1) en fonction du paramètre de coupure $RK_{\max}$.

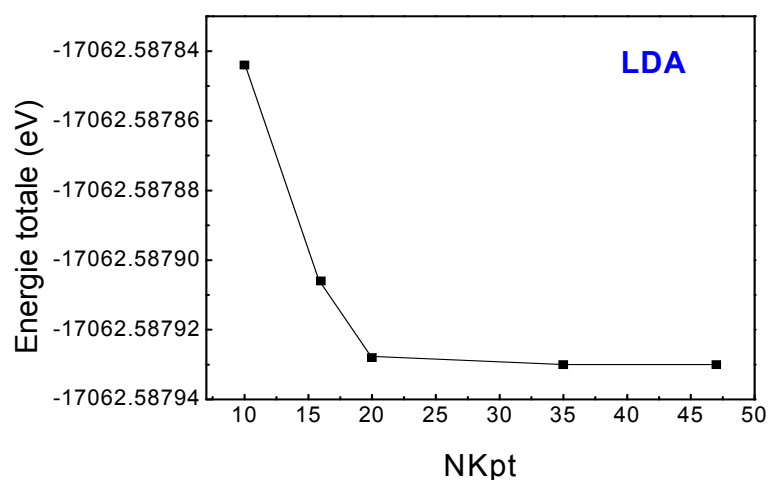


Figure 3.2 : Convergence de l'énergie totale de BaS (structure B1) en fonction du nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo sont rassemblés dans les tableaux 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4 respectivement. Dans ce travail nous avons choisi les états Ba ($5s^2 5p^6 6s^2$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($3d^{10} 5s^2 5p^4$), Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$) et Po ($5d^{10} 6s^2 6p^4$) comme étant des états de valence .

	Structure B1	Structure B2
Rayon muffin tin R_{mt}	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.3$ $R_{mt}(\text{S}) = 2.3$	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.3$ $R_{mt}(\text{S}) = 2.3$
RK_{max}	8	8
Nombre de points speciaux	47	35

Tableau 3.1 : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaS

	Structure B1	Structure B2
Rayon muffin tin R_{mt}	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.1$ $R_{mt}(\text{Se}) = 2.7$	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.2$ $R_{mt}(\text{Se}) = 2.8$
RK_{max}	9	10
Nombre de points speciaux	47	35

Tableau 3.2 : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaSe

	Structure B1	Structure B2
Rayon muffin tin R_{mt}	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.1$ $R_{mt}(\text{Te}) = 3.1$	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.2$ $R_{mt}(\text{Te}) = 3.2$
RK_{max}	11	11
Nombre de points speciaux	47	35

Tableau 3.3 : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaTe

	Structure B1	Structure B2
Rayon muffin tin R_{mt}	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.1$ $R_{mt}(\text{Po}) = 3.1$	$R_{mt}(\text{Ba}) = 3.2$ $R_{mt}(\text{Po}) = 3.2$
RK_{max}	11	11
Nombre de points speciaux	47	35

Tableau 3.4 : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé BaPo

3.2 Propriétés structurales

La deuxième étape consiste à déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Pour cela, on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points $E_{\text{tot}}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [51] donné par :

$$E_{\text{tot}}(V) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0 - 1} \quad (3.1)$$

où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 . Les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 représentent l'ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (3.1) pour les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo respectivement. La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ avec l'équation de Murnaghan.

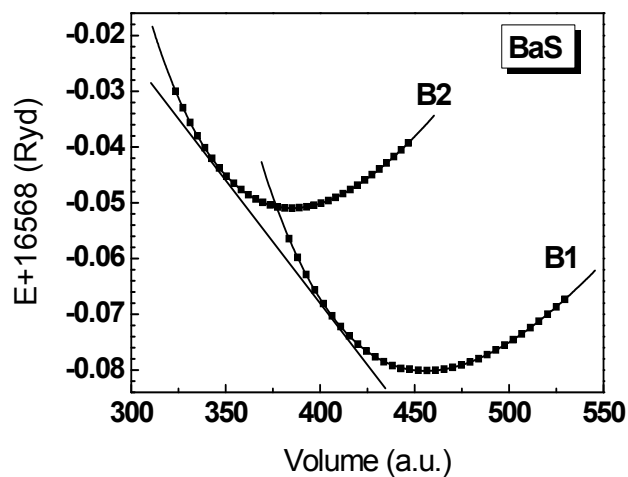


Figure 3.3 : La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaS dans les deux phases structurales B1 et B2

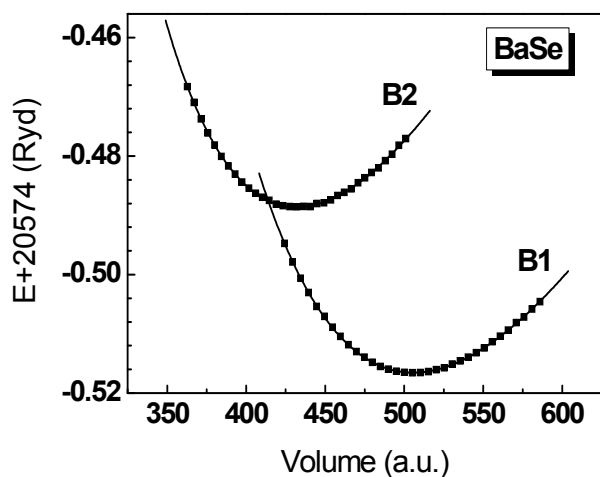


Figure 3.4 : La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaSe dans les deux phases structurales B1 et B2

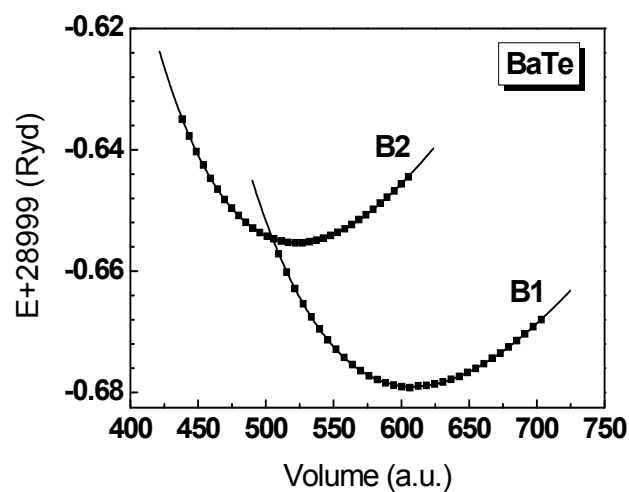


Figure 3.5 : La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaTe dans les deux phases structurales B1 et B2

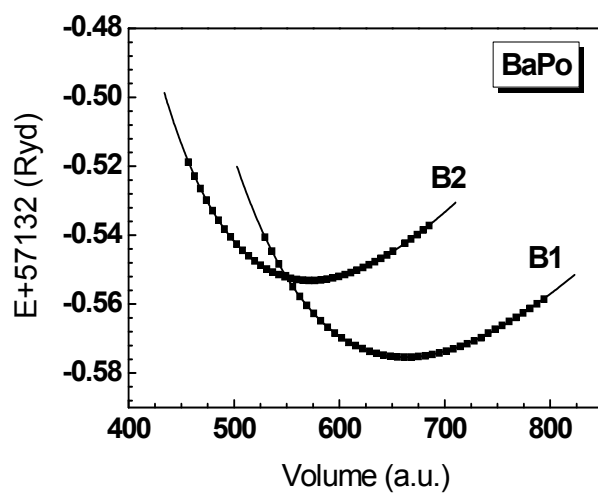


Figure 3.6 : La variation de l'énergie totale avec le volume pour le composé BaPo dans les deux phases structurales B1 et B2

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo sont rassemblés dans les tableaux 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8, respectivement. Nos résultats sont comparés avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec les résultats d'autres calculs théoriques. Nos résultats sont en meilleur accord avec l'expérience. Les légères différences entre nos valeurs du paramètre du réseau a_0 et celles de l'expérience sont dues à l'utilisation de la LDA et la GGA. La LDA sous-estime le volume de l'équilibre, alors que la GGA le sur-estime [52].

	Nos résultats		Expérience	Autres calculs
	LDA	GGA		
BaS (B1)				
a_0 (Å)	6.316	6.469	6.389[13]	6.196[16], 6.407 [20], 6.276 [20]
B_0 (GPa)	53.32	42.36	39.42 [13]	52.46[16]
B'	4.90	5.81		
BaS (B2)				
a_0 (Å)	3.874	3.850		3.706[16]
B_0 (GPa)	49.50	45.25	34.02[13]	60.84[16]
B'	4.48	4.38		

Tableau 3.5 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaS dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA.

	Nos résultats		Expérience	Autres calculs
	LDA	GGA		
BaSe (B1)				
a_0 (Å)	6.511	6.696	6.595[14]	6.42[16], 6.640[20], 6.477[20]
B_0 (GPa)	45.95	36.36	43.4 $\pm$ 2.6[14]	45.41[16], 46.8[14]
B'	4.42	4.72		
BaSe (B2)				
a_0 (Å)	3.874	4.00		3.471[13], 3.84[16]
B_0 (GPa)	49.50	39.42	41.9 $\pm$ 1.4[14]	52.9[16], 48.6[18]
B'	4.48	4.26		

Tableau 3.6 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaSe dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA

	Nos résultats		Expérience	Autres calculs
	LDA	GGA		
BaTe (B1)				
a_0 (Å)	6.920	7.121	7.007[12] 6.9989[14]	6.95[16], 7.06[19], 6.63[19] 6.989[20], 6.869[20]
B_0 (GPa)	35.68	28.70	29.4[20]	33.75[16], 35.40[18]
B'	4.51	5.42	7.4[20]	4.64[18], 4.27[19]
BaTe(B2)				
a_0 (Å)	4.122	4.263		3.621[13], 4.19[16]
B_0 (GPa)	40.04	31.81	27.5[20]	39.41[16], 150.43[13]
B'	4.11	4.26	4.60[12]	6.0[19] , 4.65[18]

Tableau 3.7 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaTe dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA

	Nos résultats		Expérience	Autres calculs
	LDA	GGA		
BaPo (B1)				
a_0 (Å)	7.117	7.334	7.119[20]	7.046[20], 6.95[20]
B_0 (GPa)	32.19	25.70		
B'	4.52	4.18		
BaPo (B2)				
a_0 (Å)	4.22	4.394		
B_0 (GPa)	36.15	28.70		
B'	4.46	4.23		

Tableau 3.8 : Les paramètres structuraux de l'état fondamental : paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , pour le composé BaPo dans les deux phases structurales, en utilisant les deux approximations : LDA et la GGA

3.3. Pression de transition structurale

Les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 montrent qu'aux conditions : $T=0K$ et $P=0$ GPa, la structure NaCl est la phase structurale la plus stable, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'expérience [10-19,21].

Les composés BaX à structure NaCl (B1) se transforme sous l'effet de la pression hydrostatique dans la structure CsCl (B2) [53, 54-62].

Pour déterminer la pression de transition de phase P_t à $T=0K$, on calcule l'enthalpie $H = E_{tot} + PV$ des deux phases. La phase la plus stable est la phase dont l'enthalpie est la plus basse [63]. La pression P_t correspond au point d'intersection des deux courbes $H_{B1}(P)$ et $H_{B2}(P)$ (H_{B1} : l'enthalpie de la phase B1 et H_{B2} : l'enthalpie de la phase B2). Ce qui revient à déterminer la pression de transition structurale à partir de la tangente commune aux courbes ajustées $E(V)$ des deux phases. Les résultats obtenus concernant les valeurs de pression de transition de phase des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo sont rassemblés dans le tableau 3.9. Ils sont comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs ab initio. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La figure 3.7 montre que la pression P_t dépend linéairement du paramètre du réseau du composés.

	P _t (GPa)	V _t (B1)/V ₀ (B1)	V _t (B2)/V ₀ (B1)	V ₀ (B2)/V ₀ (B1)	ΔV/V ₀
BaS					
Nos calculs	6.51	0.890	0.753	0.845	11.0
Expérience	6.5[13]	0.896	0.773		13.7
Autres calculs	6.025[16]	0.873[16]	0.773[16]		13.8[16]
	7.3[21]				14.29[21]
BaSe					
Nos calculs	6.02	0.88	0.759	0.854	12.0
Expérience	6.0[11]				13.9
Autres calculs	5.2[16]	0.88[16]	0.762[16]		13.4[16]
	5.6[14]	0.89[14]	0.76[14]		14.6[14]
BaTe					
Nos calculs	4.52	0.886	0.753	0.859	12.0
Expérience	4.8[18]				13.2
Autres calculs	3.95[16]	0.894[16]	0.798[16]		10.7 [16]
	3.2[14]	0.925[14]	0.8[14]		13.5[14]
	3.8[18]	0.85[19]	0.78[19]		
	5.942[19]	0.77[19]	0.66[19]		
BaPo					
Nos calculs	4.00	0.89	0.772	0.864	10.0
Expérience					
Autres calculs					

Tableau 3.9 : Pression de transition structurale, P_t , le volume de la maille unitaire à la pression de transition de phase, V_t, le volume de la maille unitaire à la pression zéro, V₀, et le changement relatif du volume de la phase B1, $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0(B1) - V_t(B1)}{V_0}$ pour les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo.

Les figures 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11 représentent la variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression des composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo dans les deux phases NaCl et CsCl.

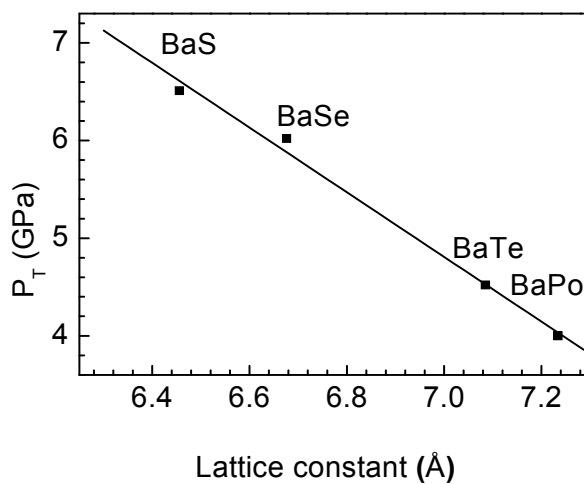


Figure 3.7 : Variation de la pression de transition structurale P_t en fonction du paramètre du réseau dans la structure B1 pour les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo

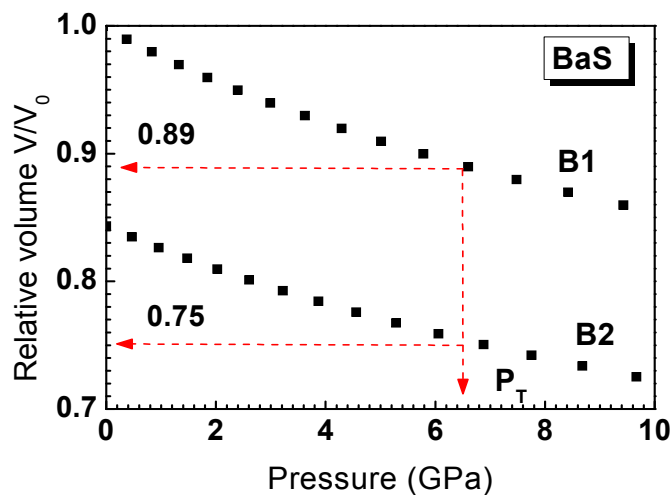


Figure 3.8 : Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaS dans les phases B1 et B2.

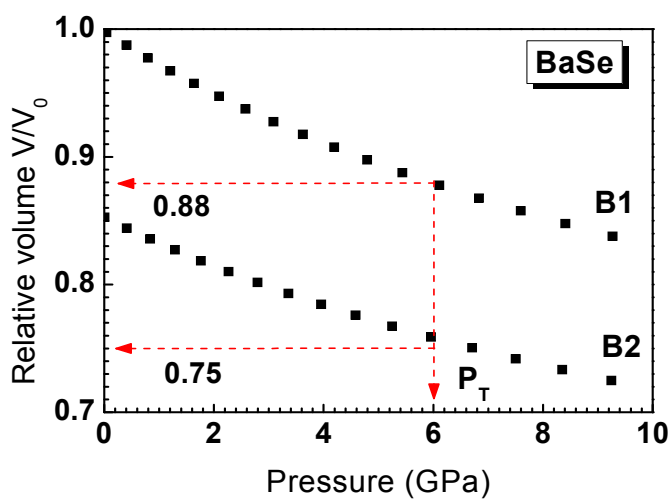


Figure 3.9 : Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaSe dans les phases B1 et B2.

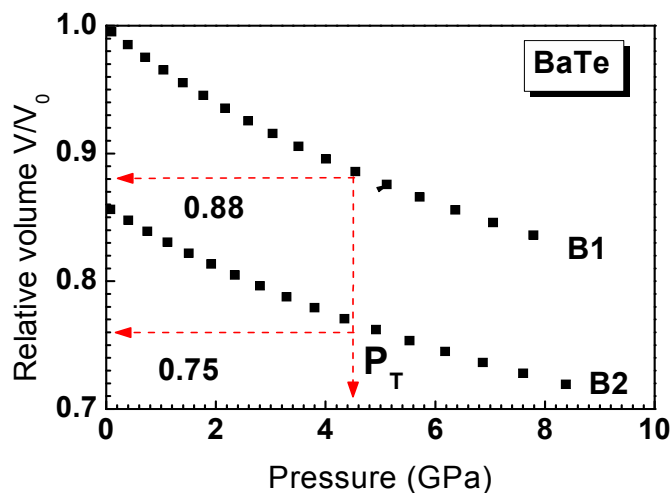


Figure 3.10 : Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaTe dans les phases B1 et B2.

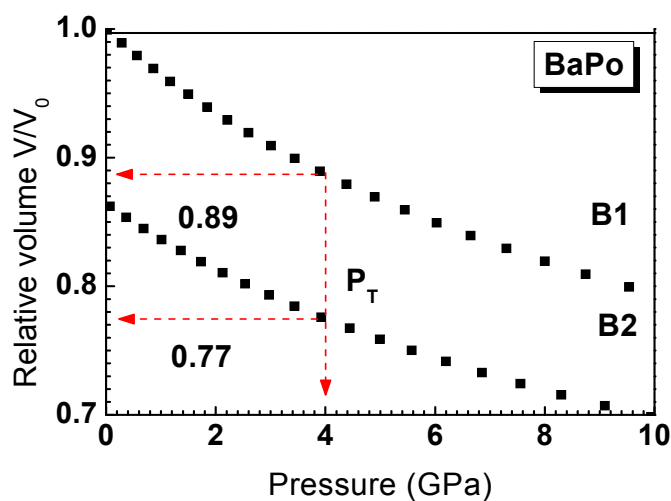


Figure 3.11 : Variation relative du volume V/V_0 en fonction de la pression du composé BaPo dans les phases B1 et B2.

Chapitre 4

Propriétés élastiques

Chapitre 4

Propriétés élastiques

4.1 Introduction

Les propriétés élastiques servent à traduire la réponse du matériau aux forces appliquées. Ces forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimensions ou en forme sont appelés déformations et sont aussi données par des tenseurs. Le rapport contrainte / déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne dans les conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique.

L'étude des propriétés élastiques s'appuie sur le calcul du module de compressibilité où l'amplitude de ce dernier peut être exprimé comme une combinaison linéaire d'un ensemble de constantes d'élasticité C_{ij} . Les constantes élastiques déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents et sur le caractère anisotrope. Chacun de ces constants élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

4.2 Méthode du calcul

Les constantes élastiques peuvent être déduites de l'application de petites contraintes à la maille à l'équilibre suivie de la détermination des changements résultants dans l'énergie totale. Dans le cas d'un cristal cubique il y a seulement trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ainsi un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer toutes les constantes, ce qui signifie que trois types de contrainte doivent être appliqués au cristal initial non déformé.

• La première équation implique le calcul du module de compressibilité B_0 qui est lié aux constantes élastiques par la formule suivante :

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.1)$$

Nous avons déjà expliqué dans le premier chapitre la méthode du calcul de B_0

• Pour calculer C_{11} - C_{12} , nous appliquons une faible déformation tétragonal à volume conservé donné par le tenseur suivant :

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

où δ est la déformation appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (4.3)$$

$E(0)$ est l'énergie totale du système à l'état initial (Sans contraintes).

V_0 : le volume de la maille primitive.

• Finalement on utilise une déformation rhombohedral à volume conservé donnée par le tenseur suivant :

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (4.5)$$

Pour rester en deçà de la limite élastique du cristal seul des petites déformations de la maille doivent être appliquées.

4.3 Résultats et discussion

Les valeurs des constantes élastiques calculés par l'utilisation de la LDA pour les deux structures NaCl-B1 et CsCl-B2 sont énumérées dans les tableaux 4.1, 4.2

	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
	LDA	LDA	LDA
BaS	115	17	18
BaSe	104	14	15
BaTe	87	09	12
BaPo	81	07	09

Tableau 4.1 : Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ pour les quatre composés BaS, BaSe, BaTe, BaPo dans la phase structurale B1.

	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
	LDA	LDA	LDA
BaS	113	21	22
BaSe	116	16	31
BaTe	90	15	23
BaPo	82	13	12

Tableau 4.2 : Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ pour les quatre composés BaS, BaSe, BaTe, BaPo dans la phase structurale B2.

D'après ces résultats, nous constatons que les critères de stabilité [64,65] :

$$C_{11}-C_{12}>0 ; C_{44}>0 ; B_0>0$$

Sont satisfaits pour les deux phases ; par conséquent les deux structures sont élastiquement stables.

Le caractère ionique de la liaison Ba-X (X=S, Se, Te, Po) diminue en allant de S vers Po, par contre le caractère métallique de cette liaison augmente, ce qui explique la diminution des valeurs des C_{ij} et du B_0 en allant de BaS ($\rightarrow$ BaSe $\rightarrow$ BaTe $\rightarrow$) à BaPo. La figure 4.1 montre la variation des C_{ij} et B_0 avec la nature chimique de l'élément VI de ces composés

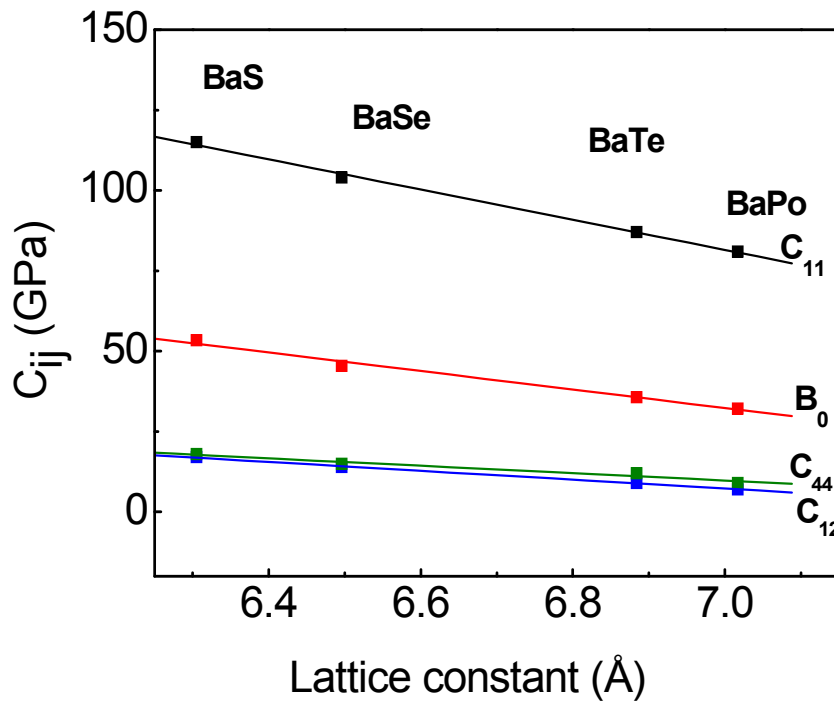


Figure 4.1 : Variation des C_{ij} et B_0 avec la nature de l'élément VI (S, Se, Te, Po) de composé BaS, BaSe, BaTe, BaPo.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la dépendance des propriétés élastiques en fonction de la pression hydrostatique, les figures 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5 présentent les variations des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et le module de compressibilité B_0 de BaS, BaSe, BaTe et BaPo. Nous observons clairement une dépendance linéaire dans toutes les courbes de ces composés, dans la gamme considérée de pression. Il est facile d'observer que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et le module de compressibilité augmentent quand la pression augmente, tandis que le module C_{44} diminue linéairement avec l'augmentation de la pression.

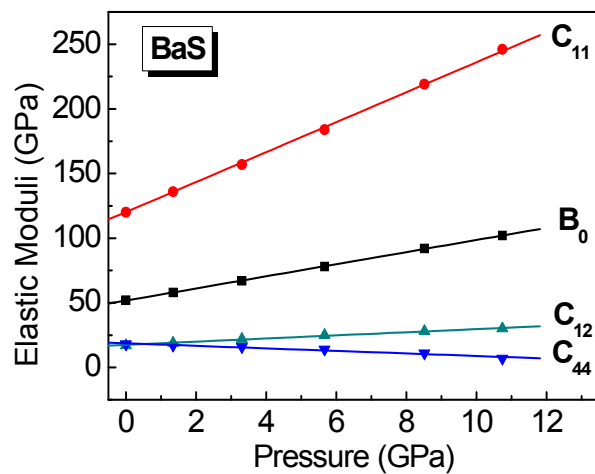


Figure 4.2 : La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaS dans la phase NaCl-B1.

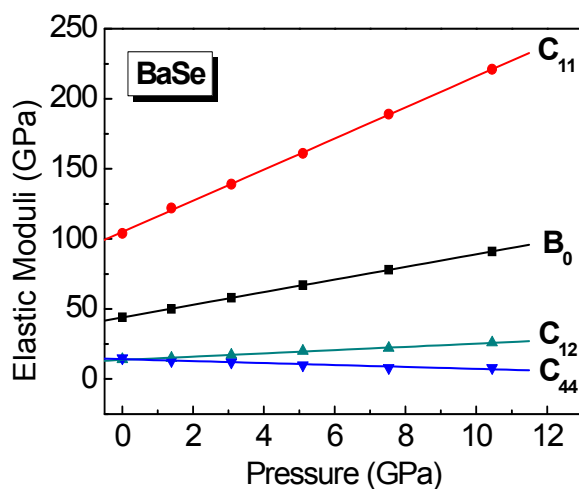


Figure 4.3 : La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaSe dans la phase NaCl-B1.

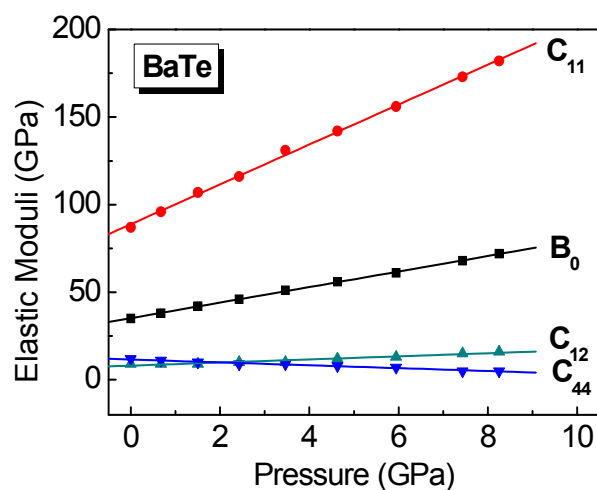


Figure 4.4 : La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaTe dans la phase NaCl-B1

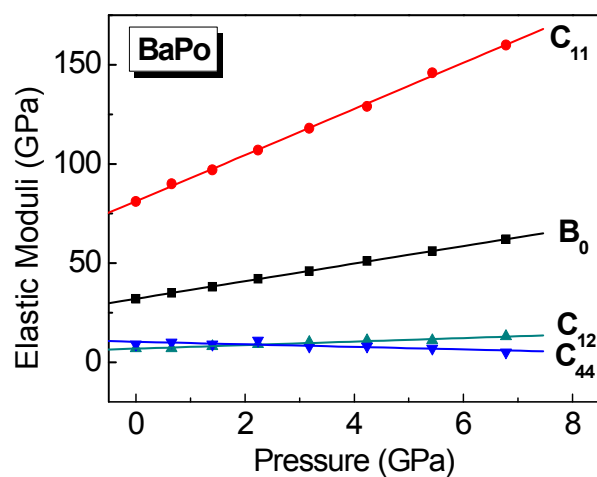


Figure 4.5 : La variation des constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B_0 en fonction de la pression pour BaPo dans la phase NaCl-B1.

Chapitre 5

Propriétés électroniques

Chapitre 5

Propriétés électroniques

5.1 Bandes d'énergies et densités d'états de la phase B1

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états (DOS, de l'anglais density of states) pour les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo en utilisant trois approximations différentes pour le potentiel d'échange et de corrélation :

- La LDA [49] ;
- La GGA [50] ;
- La GGA-EV, une version améliorée de la GGA, introduite par Engel et Vosko [66], elle apporte une amélioration pour le calcul des propriétés électroniques.

La forme des courbes (structure de bandes et spectre de DOS) est la même en utilisant ces trois différentes approximations pour le même composé.

Les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles obtenues en utilisant la GGA, de BaS, BaSe, BaTe et BaPo sont illustrées par les figures 5.1 (a et b), 5.2 (a et b), 5.3 (a et b) et 5.4 (a et b), respectivement.

La forme générale des courbes (structure de bandes et spectre de densité d'états) est très similaire pour les quatre composés. Nous pouvons distinguer, à partir du sommet de la bande de valence, trois régions importantes pour les bandes de valence que nous appelons : VB1, VB2 et VB3. La région de valence VB1, la plus haute en énergie, dérive de l'état p de l'halogène X (X=S, Se, Te, Po) et de l'état d de l'atome Ba. La deuxième région de valence VB2, est originaire de l'état s de l'halogène. La région de valence VB3, la plus basse en énergie, dérive de l'état 5p de l'atome de barium. La plus basse région de conduction (CB1) résulte de l'orbitale d des atomes Ba et X (X=S, Se, Te, Po). Le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction se trouvent aux points Γ et X, respectivement. Donc, les composés BaX (X=S, Se, Te, Po) sont des matériaux semiconducteurs à gap indirect ($\Gamma - X$).

La valeur du gap fondamental ($\Gamma - X$) et la valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW, de l'anglais Upper valence Band Width) pour les quatre matériaux étudiés, calculées en utilisant les trois différentes approximations pour le potentiel d'échange-corrélation, sont données dans le tableau 5.1. Nos résultats sont comparés avec les

résultats expérimentaux et les résultats d'autres travaux théoriques disponibles en littérature. Les caractéristiques principales qu'on peut remarquer à partir de ces résultats :

1. Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations [20, 16, 19]. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est normal puisque la LDA et la GGA sous-estiment le gap d'énergie [67, 68].
2. La valeur du gap fondamental calculée en utilisant la GGA-EV est plus proche de l'expérience par comparaison avec celle obtenue par l'utilisation de la LDA et la GGA. La GGA-EV apporte une amélioration considérable aux résultats du GGA concernant la valeur du gap, mais elle ne trouve pas exactement le résultat de l'expérience.
3. La largeur de la plus haute bande de valence augmente à mesure que la charge nucléaire de l'anion augmente, tandis que le gap fondamental diminue avec l'augmentation de la charge nucléaire. Ce comportement s'explique par la nature de la liaison halogène-barium. Avec l'augmentation de la charge nucléaire de l'atome d'halogène, le caractère ionique de cette liaison diminue et le caractère métallique augmente accompagné par une diminution du gap.

Le tableau 5.2 rassemble les valeurs des gaps directes ($\Gamma - \Gamma$) et ($X-X$) et indirects ($\Gamma - K$) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1 en utilisant la GGA-EV.

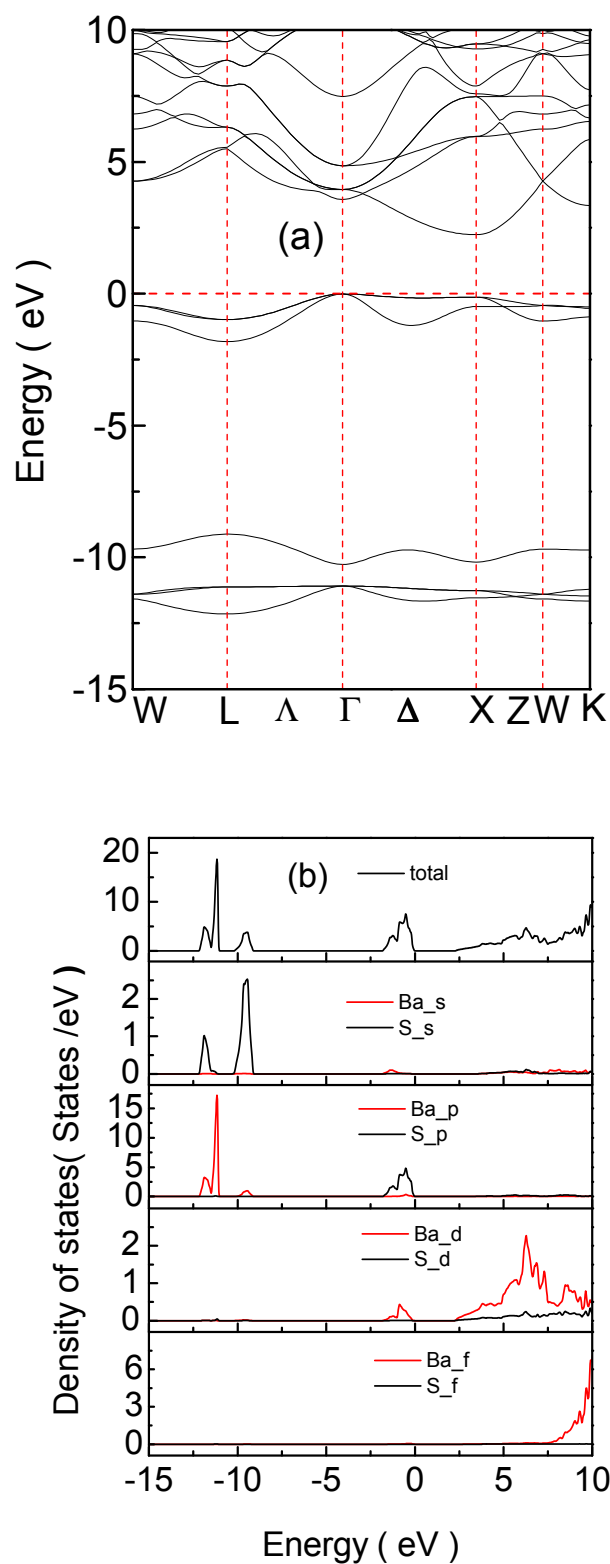


Figure 5.1 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaS en phase B1 en utilisant la GGA.

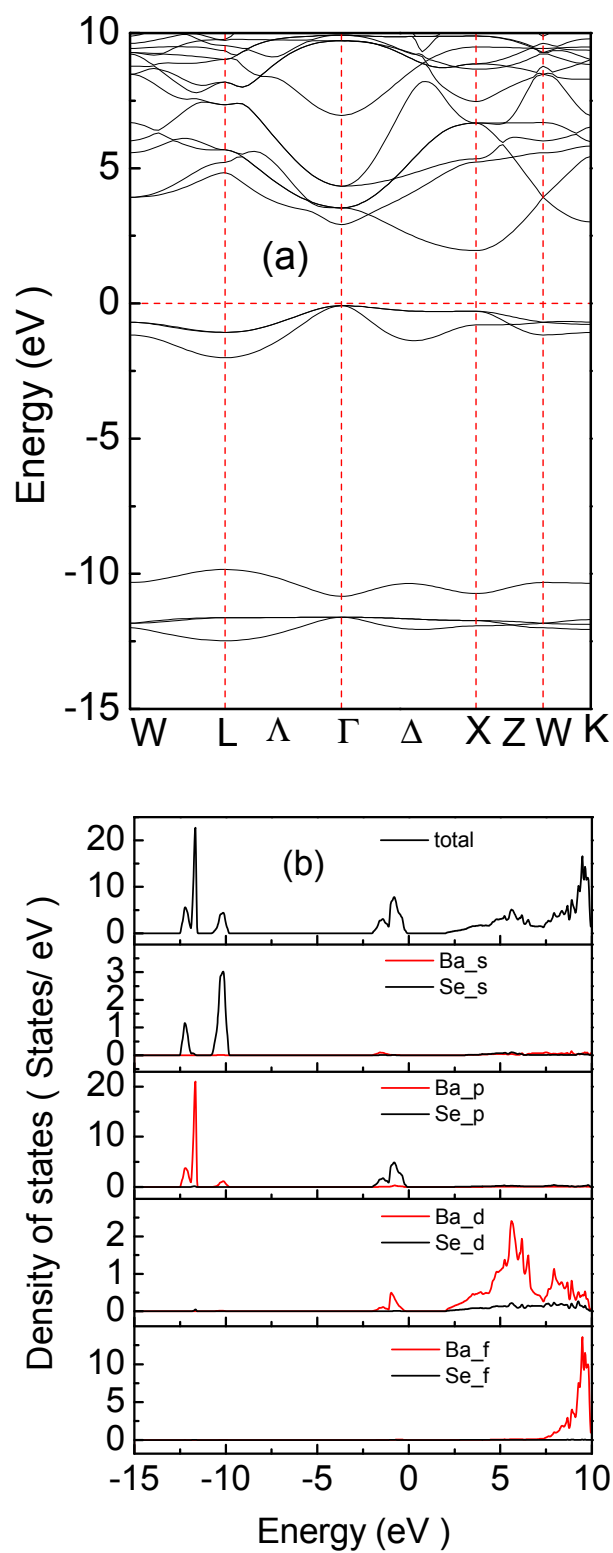


Figure 5.2 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaSe en phase B1 en utilisant la GGA.

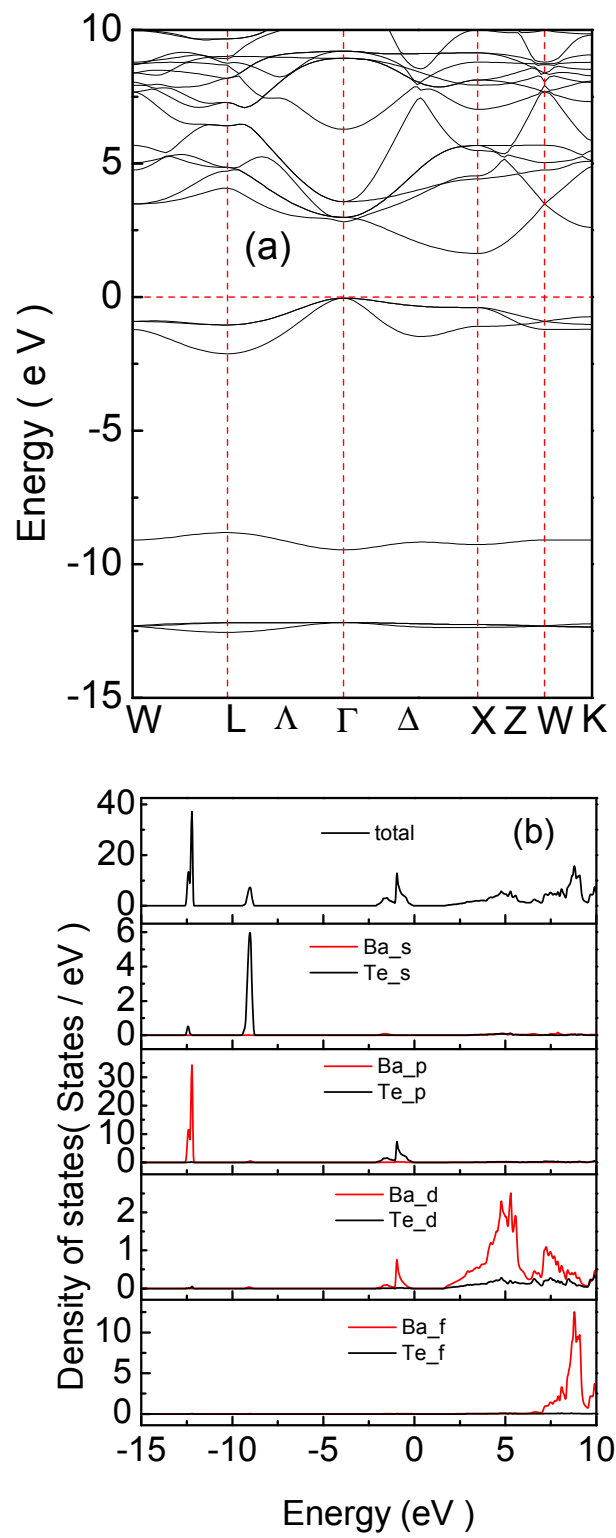


Figure 5.3 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaTe en phase B1 en utilisant la GGA.

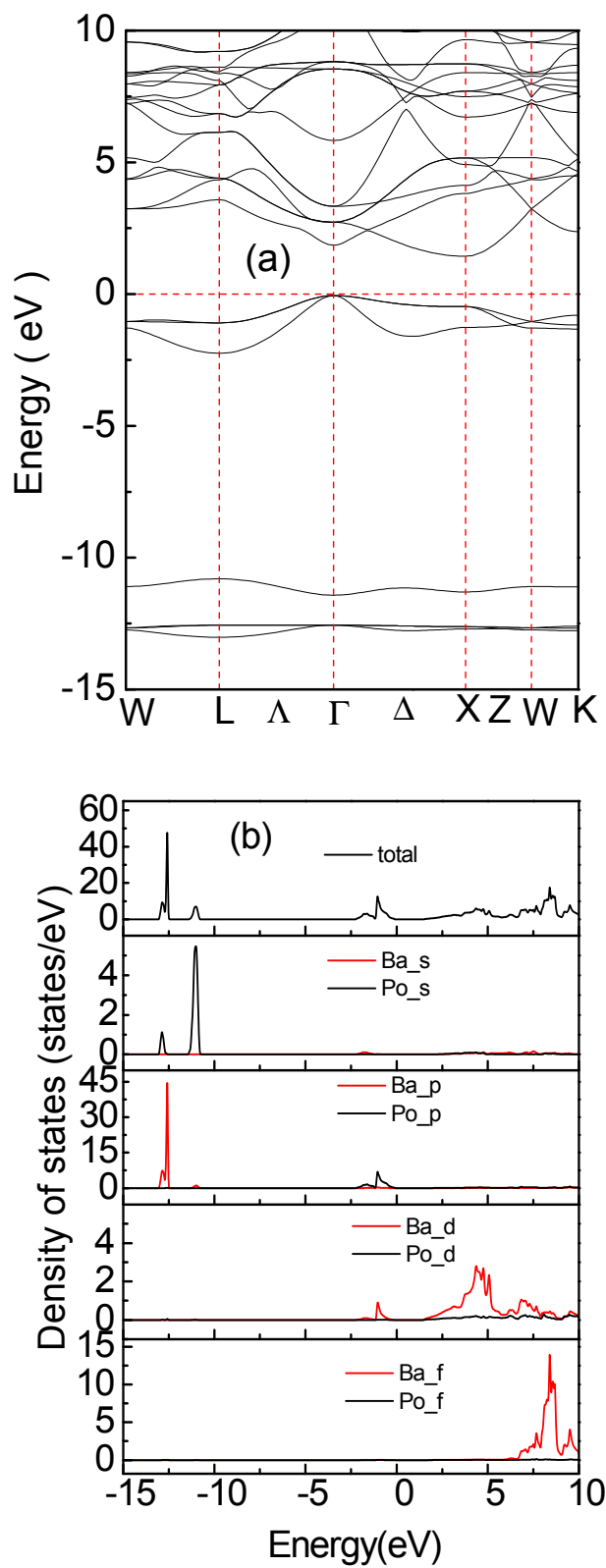


Figure 5.4 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaPo en phase B1 en utilisant la GGA.

Composé	méthode	échange et corrélacion	l'énergie de Gap (Γ - X) (eV)	largeur de la bande de valence UVBW (eV)
BaS				
Nos calculs	FP-LAPW	LDA	1.94	2.018
		GGA	2.26	1.789
		GGA-EV	3.07	1.451
Calcul (DFT)	PP-PW	LDA	1.83 [20]	
		GGA	2.17 [20]	
Calcul DFT	TB –LMTO	GGA	2.30 [16]	
Expt.			3.88 [8]	
Expt.			3.90 [9]	
BaSe				
Nos calculs	FP-LAPW	LDA	1.74	2.176
		GGA	2.04	1.921
		GGA-EV	2.77	1.601
Calcul (DFT)	PP-PW	LDA	1.63 [20]	
		GGA	2.02 [20]	
Calcul DFT	TB –LMTO	GGA	2.01 [16]	
Expt.			3.58 [8]	
Expt.			3.60 [9]	
BaTe				
Nos calculs	FP-LAPW	LDA	1.28	2.356
		GGA	1.68	2.071
		GGA-EV	2.36	1.75
Calcul (DFT)	PP-PW	LDA	1.28 [20]	
		GGA	1.65 [20]	
Calcul DFT	TB –LMTO	GGA	1.58 [16]	
Calcul DFT	FP-LPW	GGA	1.70 [19]	
Expt.			3.08 [8]	
Expt.			3.10 [9]	
BaPo				
Nos calculs	FP-LAPW	LDA	1.22	2.478
		GGA	1.49	2.18
		GGA-EV	2.13	1.86
Calcul (DFT)	PP-PW	LDA	1.01 [20]	
		GGA	1.45 [20]	

Tableau 5.1 : Valeur du gap fondamental ($\Gamma - X$) et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1.

Composé	$\Gamma - \Gamma$ (eV)	X-X (eV)	$\Gamma - K$ (eV)
BaS			
LDA	3.58	2.02	3.15
GGA	3.58	2.36	3.35
GGA-EV	4.43	3.11	4.02
BaSe			
LDA	3.00	1.92	2.92
GGA	2.99	2.24	3.09
GGA-EV	4.04	2.93	3.71
BaTe			
LDA	2.87	1.72	2.47
GGA	2.85	2.02	2.64
GGA-EV	3.44	2.64	3.23
BaPo			
LDA	1.99	1.65	2.27
GGA	1.90	1.90	2.42
GGA-EV	2.99	2.47	2.96

Tableau 5.2 : Valeurs des importants gaps de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1.

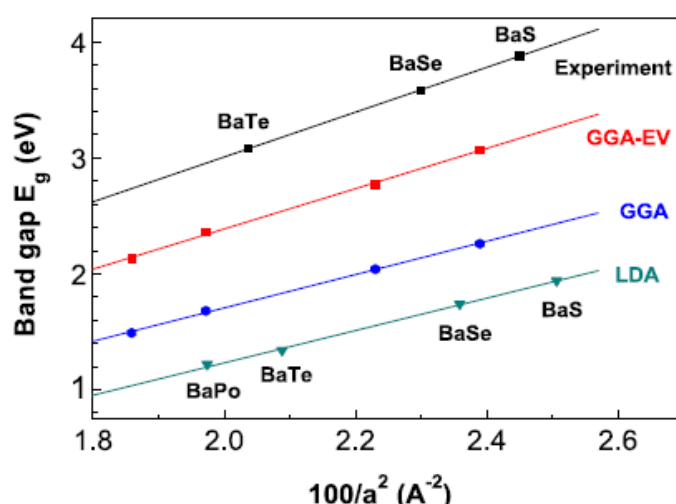


Figure 5.5 : Valeurs mesurées par l'expérience et nos calculs en utilisant LDA, GGA et GGA-EV du gap de bande en fonction de $100/a^2$ (où a est le paramètre de la maille primitive de composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1.

D'après l'expérience, Dalven [69] a établi une relation empirique linéaire de la variation de gap pour les halogènes de barium BaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) en fonction de $1/a^2$ où a est le paramètre de la maille primitive du cristal. Notre résultats de calcul des gaps de bande pour les composés BaS , BaSe , BaTe et BaPo en utilisant la LDA, la GGA et la GGA-EV sont représentés sur la figure 5.5 et qui confirment la variation linéaire des gaps en fonction de $1/a^2$.

5.2 Effet de la pression hydrostatique sur les bandes d'énergies en phase B1

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques est relié aux changement des distances interatomiques. Ces changements conduisent à un changement dans la distribution de charge des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants tel que le gap d'énergie.

Les résultats de nos calculs sur les variations des gaps directs ($\Gamma-\Gamma$) et ($\text{X}-\text{X}$) et des gaps indirects ($\Gamma-\text{K}$) et ($\Gamma-\text{X}$) en fonction de la pression hydrostatique de BaS , BaSe , BaTe et BaPo en phase B1 sont reportés sur la figure 5.6. Il est claire que le gap direct et indirect ($\text{X}-\text{X}$), ($\Gamma-\text{X}$) diminuent avec la pression appliquée pour les quatre composés, par contre le gap direct ($\Gamma-\Gamma$) augmente avec la pression appliqué pour le BaS et BaSe . Une intersection des courbes des gaps ($\Gamma-\text{X}$) et ($\text{X}-\text{X}$) se produit à environ 7.9 GPa pour BaS . Nous avons trouvé que ces gaps varient linéairement en fonction de la pression. Les coefficients de pression linéaire de ces gaps sont donnés dans le tableau 5.3.

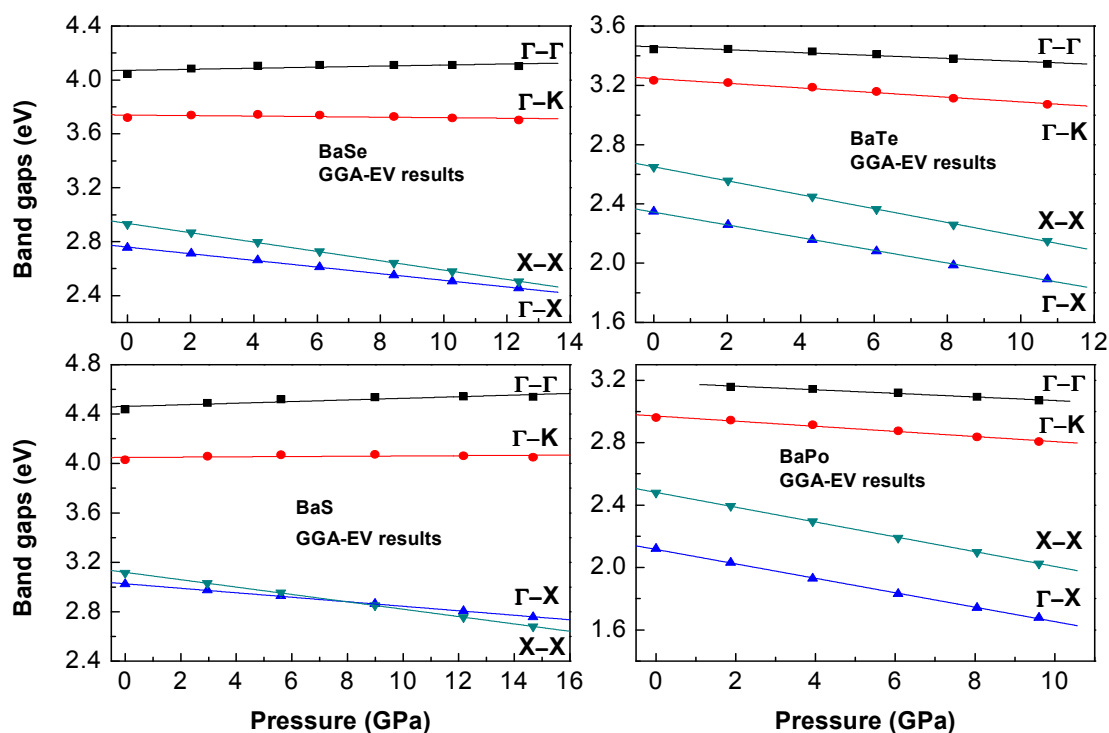


Figure 5.6 : Variation des gaps ($\Gamma-\Gamma$), ($X-X$), ($\Gamma-K$) et ($\Gamma-X$) en fonction de la pression hydrostatique de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1.

	$(\Gamma-\Gamma)$	$(X-X)$	$(\Gamma-K)$	$(\Gamma-X)$
BaS				
Nos calculs	0.66	-2.98	0.12	-1.82
BaSe				
Nos calculs	0.89	-3.47	-0.20	-2.47
BaTe				
Nos calculs	-0.98	-4.69	-1.57	-4.29
BaPo				
Nos calculs	-1.15	-4.75	-1.64	-4.63

Tableau 5.3 : Coefficients de pression linéaire des gaps ($\Gamma-\Gamma$), ($X-X$), ($\Gamma-K$) et ($\Gamma-X$) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B1 en utilisant la GGA-EV.

$$E(P) = E(0) + bp, \quad b = \frac{\partial E}{\partial p} \quad (\text{unité : } 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1})$$

5.3 Bandes d'énergie et densité d'états de la phase B2

Les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2, obtenues en utilisant la GGA, sont illustrées par les figures 5.7 (a et b), 5.8 (a et b), 5.9 (a et b) et 5.10 (a et b), respectivement.

La forme générale des courbes (structure de bandes et spectre de densité d'états) sont similaires pour les quatre matériaux. Nous pouvons distinguer à partir de l'origine des énergies trois régions de valence que nous appelons : VB1, VB2 et VB3. Les électrons p de l'atome X (X= S, Se, Te, Po) contribuent majoritairement à la formation de la bande de valence VB1, et les électrons s de l'atome X à la bande VB2. La bande VB3 provient entièrement de l'orbitale p de l'atome Ba. La plus basse région de conduction (BC1) résulte principalement de l'orbitale d de l'atome Ba avec une contribution faible de l'orbitale d de l'atome X. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve aux points M et Γ respectivement.

Donc, les composés BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2 sont des semiconducteurs à gap indirect (M- Γ).

La valeur du gap fondamental (M- Γ) et la valeur de la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW), pour les quatre matériaux étudiés en phase B2, calculées en utilisant les trois différentes approximations pour le potentiel d'échange-corrélation sont données dans le tableau 5.4.

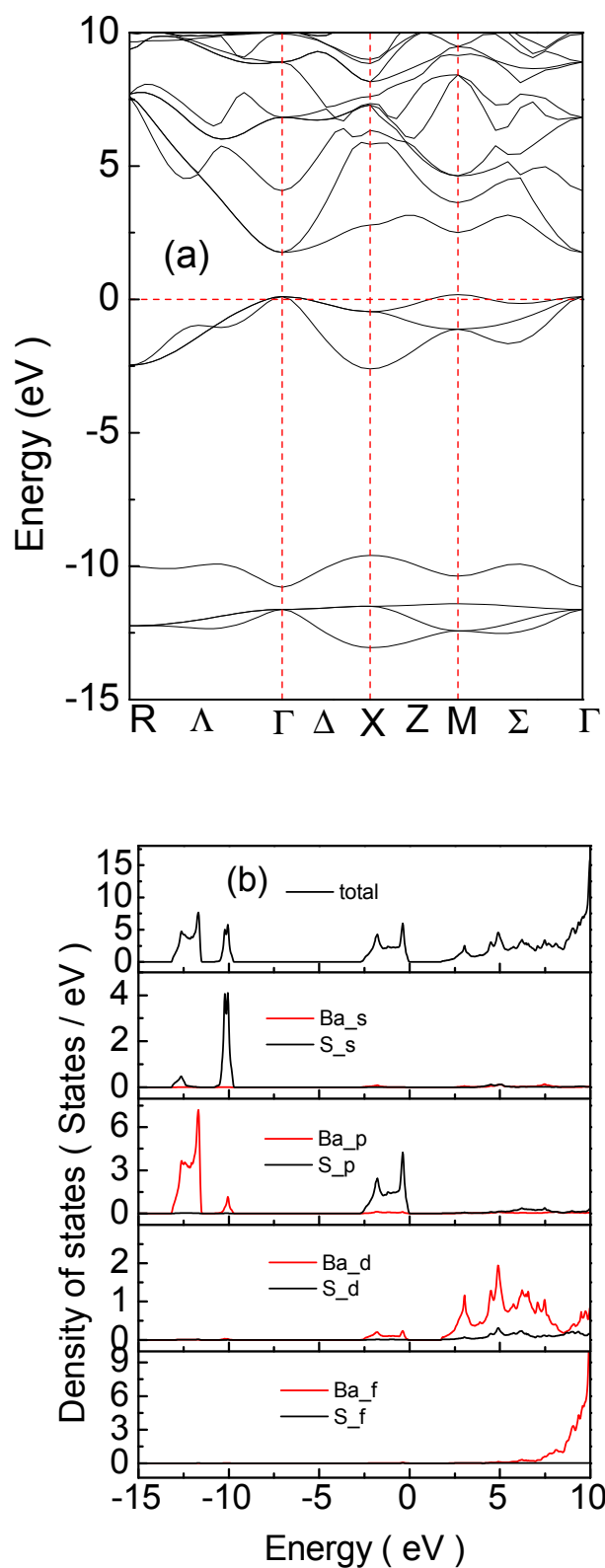


Figure 5.7 : (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaS en phase B2 en utilisant la GGA.

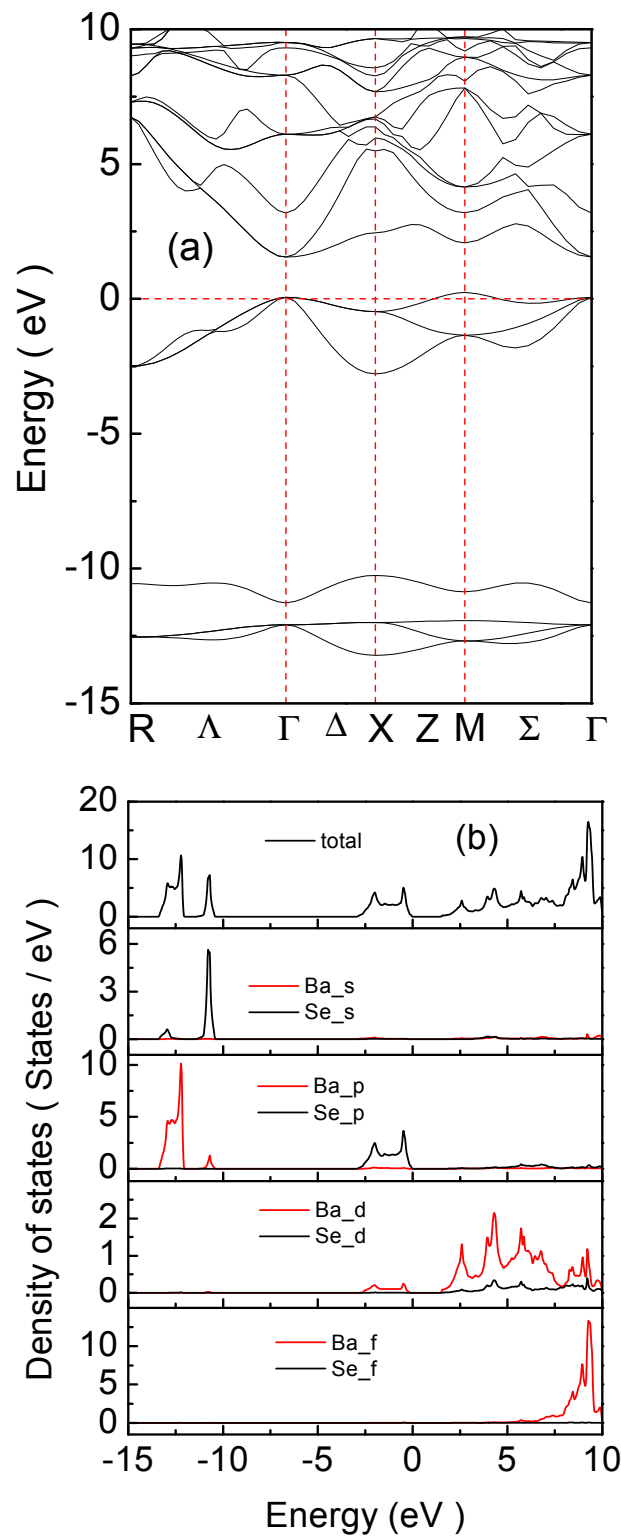


Figure 5.8: (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaSe en phase B2 en utilisant la GGA.

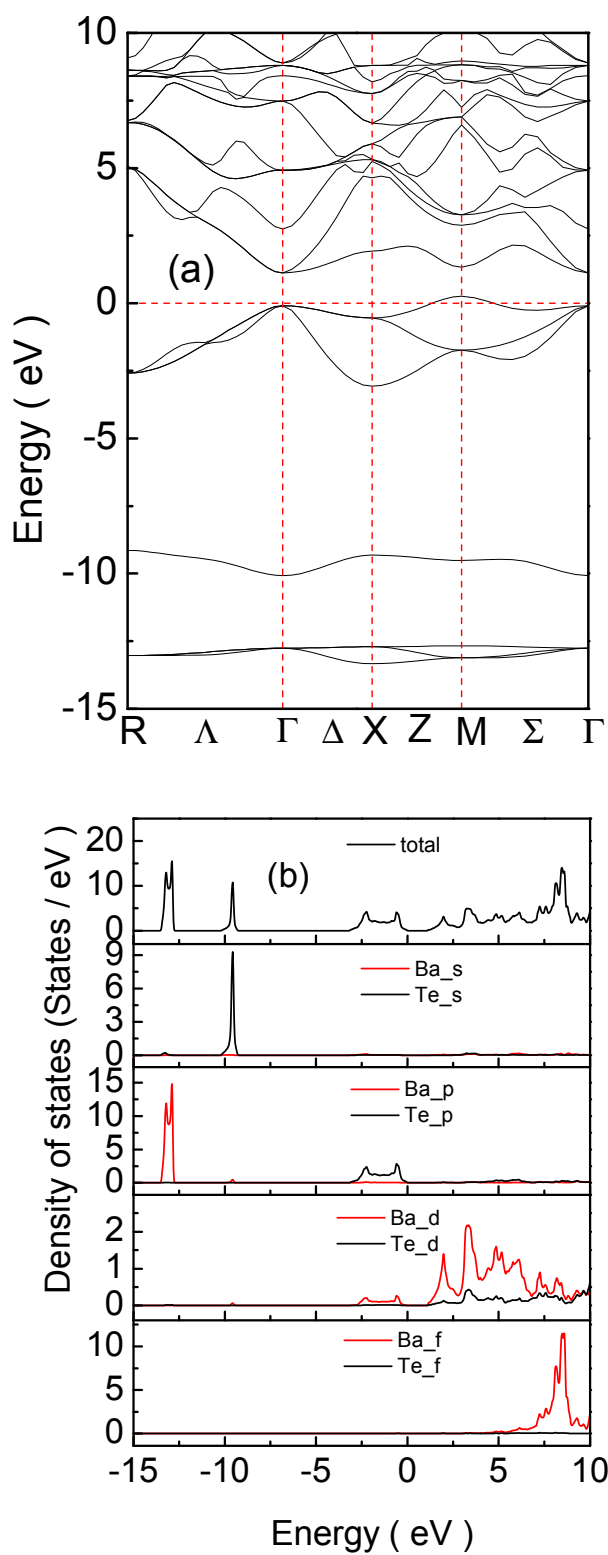


Figure 5.9: (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaTe en phase B2 en utilisant la GGA.

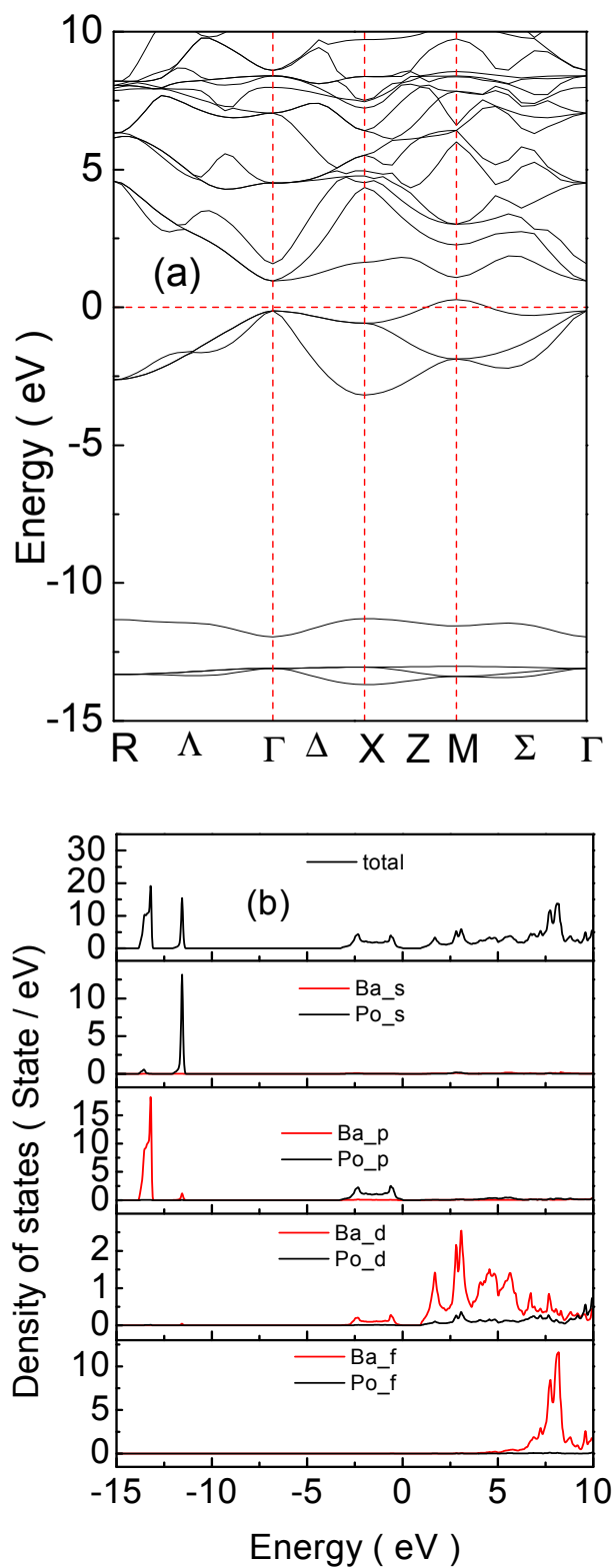


Figure 5.10: (a) Structure de bandes, (b) densité d'états totale et partielle de BaPo en phase B2 en utilisant la GGA.

composé	échange et corrélacion	l'énergie de gap M- Γ (eV)	largeur de la bande de valence (UVBW) (eV)
BaS			
Nos calculs	LDA	1.45	2.99
	GGA	1.58	2.79
	GGA-EV	2.23	2.39
BaSe			
Nos calculs	LDA	1.21	3.34
	GGA	1.31	3.02
	GGA-EV	1.93	2.63
BaTe			
Nos calculs	LDA	0.83	3.69
	GGA	0.86	3.32
	GGA-EV	1.49	2.94
BaPo			
Nos calculs	LDA	0.37	3.84
	GGA	0.66	3.46
	GGA-EV	1.22	3.10

Tableau 5.4 : Valeur de gap fondamental M- Γ et la largeur de la plus haute bande de valence (UVBW) de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2.

Composé	$\Gamma - \Gamma$ (eV)	M- M (eV)	X- Γ (eV)
BaS			
LDA	1.46	2.40	2.17
GGA	1.66	2.32	2.22
GGA-EV	2.29	3.04	2.80
BaSe			
LDA	1.13	1.68	1.82
GGA	1.49	1.83	2.01
GGA-EV	2.08	2.54	2.56
BaTe			
LDA	0.87	0.86	1.48
GGA	1.21	1.07	1.67
GGA-EV	1.79	1.80	2.22
BaPo			
LDA	0.79	0.60	1.38
GGA	1.08	0.78	1.53
GGA-EV	1.59	1.45	2.01

Tableau 5.5 : Valeur des importants gaps de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2.

5.4 Effet de la pression hydrostatique sur les bandes d'énergie en phase B2

Les résultats de nos calculs sur la variation des gaps directs ($\Gamma - \Gamma$) et (M-M) et des gaps indirects ($X - \Gamma$) et (M- Γ) en fonction de la pression hydrostatique de BaX (X= S, Se, Te, Po) en phase B2 sont reportés sur la figure 5.11. Nous constatons que le gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et le gap indirect (M- Γ) diminue quand la pression augmente pour les quatre composés tandis que le gap direct (M-M) augmente lorsque la pression augmente pour le composé BaS et BaSe. Une intersection des courbes des gaps ($\Gamma - \Gamma$) et (M- Γ) se produit à environ de 4.2 GPa pour le BaS. Nous avons trouvé que ces gaps varient linéairement en fonction de la pression. Les coefficients de pression linéaire de ces gaps sont donnés dans le tableau 5.6.

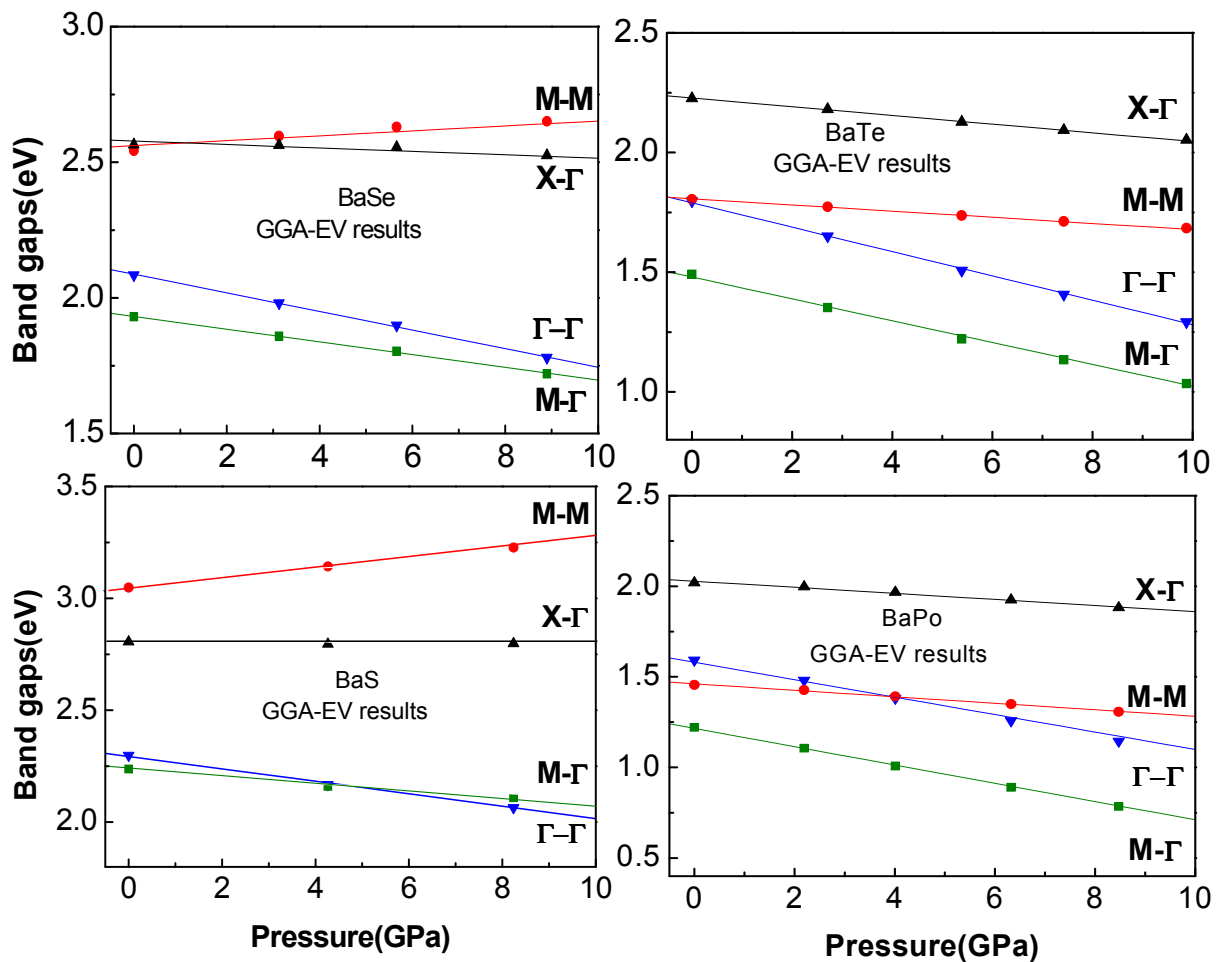


Figure 5.11 : Variation des gaps ($\Gamma - \Gamma$), (M-M), (M- Γ) et ($X - \Gamma$) en fonction de la pression hydrostatique de BaS, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2.

	$(\Gamma - \Gamma)$	$(M-M)$	$(M-\Gamma)$	$(X - \Gamma)$
BaS				
Nos calculs	-0.02	0.01	-0.01	-0.01
BaSe				
Nos calculs	-0.03	0.01	-0.02	-0.01
BaTe				
Nos calculs	-0.05	-0.01	-0.04	-0.02
BaPo				
Nos calculs	-0.04	-0.02	-0.05	-0.01

Tableau 5.6 : Coefficients de pression linéaire des gaps $(\Gamma - \Gamma)$, $(M-M)$, $(M-\Gamma)$ et $(X - \Gamma)$ de Bas, BaSe, BaTe et BaPo en phase B2 en utilisant la GGA-EV.

$$E(P) = E(0) + bp, \quad b = \frac{\partial E}{\partial p} \quad (\text{unité : } 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1}).$$

Ab initio study of structural, electronic, elastic and high pressure properties of barium chalcogenides

A. Bouhemadou ^{a,*}, R. Khenata ^b, F. Zegrar ^a, M. Sahnoun ^c, H. Baltache ^b, A.H. Reshak ^d

^a *Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas, 19000 Sétif, Algeria*

^b *Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria*

^c *Département de Chimie, Université de Fribourg, Fribourg Ch-1700, Switzerland*

^d *Physics Department, Indian Institute of Technology, 247667 Roorkee, Uttaranchal, India*

Received 23 February 2006; received in revised form 5 March 2006; accepted 5 March 2006

Abstract

A theoretical studies of structural, electronic, elastic and high pressure properties in barium chalcogenides BaX (X = S, Se, Te, Po) are performed, using the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo). In this approach the local-density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) are used for the exchange-correlation (XC) potential. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (GGA-EV) is also used for band structure calculations. The equilibrium lattice constant and the bulk modulus agree well with the experiments. The pressures at which these compounds undergo structural phase transition from NaCl (B1) to CsCl (B2) phase were found to be in good agreement with the available experimental data. Results obtained for band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data. A linear relationship is observed between theoretical band gap and $1/a^2$ (where a is lattice constant). We have determined the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} at ambient conditions in both B1 and B2 structures, which have not been established neither experimentally nor theoretically. Further, we have also calculated the pressure dependence of the elastic constants for the B1 structure of the four compounds.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 71.15.Mb; 71.15.Ap; 71.15.La; 61.50.Ks

Keywords: Semiconductors; Barium chalcogenides; FP-LAPW; GGA-EV; Phase transition; Elastic constants; Electronic structure

1. Introduction

Alkaline-earth chalcogenide compounds are currently under intense investigations driven by their potential application in light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs). It is expected that these compounds may provide new II–VI candidates for the fabrication of various electrical and optical devices [1]. Among the wide-band-gap II–VI semiconductors, the barium chalcogenides BaX

(X = S, Se, Te, Po) and their alloys, are interesting in connection with optoelectronic applications in the blue-light wavelength regime, and an understanding of their electronic and optical properties is therefore important. These may be tuned by means of diverse bond characteristics [2–5], and by means of built-in strains produced by epitaxial growth of heterostructures under controlled conditions. Prediction and analysis of such effects require knowledge of the elastic constants and relevant deformation potentials of the constituents. Under pressure BaS, BaSe and BaTe compounds undergo a structural phase transition from the six fold-coordinated B1 structure to

* Corresponding author. Tel.: +213 36 92 51 28; fax: +213 36 92 51 01.
E-mail address: a_bouhemadou@yahoo.fr (A. Bouhemadou).

the eight fold-coordinated CsCl-type (B2) structure at the respective pressure 6.5, 6.0 and 4.8 GPa, as it has been shown by high pressure X-ray diffraction experiments [6–9].

From a theoretical point of view, several first-principle calculations were made for BaS, BaSe and BaTe compounds by a variety of methods [5,10–16]. Wei and Krakauer [10] have used the linearized augmented plane wave (LAPW) method to study both structural and metallization transition of BaSe and BaTe. The augmented-spherical wave method within the local-density approximation (LDA-ASW) has been used by Carlsson and Wilkins [11] to discuss the metallization transition volume of BaS, BaSe and BaTe. Kalpana and co-workers [12] have studied the electronic structure and structural phase stability of these compounds by means of the tight-binding linear muffin-orbital (TB-LMTO) method. The high pressure structural phase transition of BaSe and BaTe have also been investigated by Jha et al. [13] using the three body potential approach. Syassen and co-workers [14], using the linear muffin-tin-orbital (LMTO) method, Akbarzadeh et al. [15], using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) and the pseudo-potential plane wave (PP-PW) methods, reported some band structures of BaTe compound. In more recent study Lin and co-workers [5] have used the pseudo-potential plane wave to study the relationship between electronic properties and chemical bonds in BaX compounds. Khenata et al. [16] and Pouraghazi et al. [17] reported some band structure results on these compounds. The authors [16,17] used the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method.

Despite these studies, some interesting problems remain unresolved and a number of basis properties are still unknown. To the best of our knowledge no experimental or theoretical studies on the elastic constants in both NaCl and CsCl structures of BaS, BaSe, BaTe and BaPo have been carried out. No experimental or theoretical studies appeared in the literature on the high pressure properties of BaPo compound. No ab initio calculations within the Engel–Vosko scheme for the exchange correlation potential were performed for any of the BaX compounds. When theoretical calculations are available, there are always lacks of information about quantities in which we are interested. This lacks of information has motivated us to explore the structural, elastic and electronic properties of BaX compounds. Therefore, the aim of this paper is to provide a comparative study of structural and electronic properties and a prediction study of the elastic properties under high pressure by using the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo).

This paper is organized as follows. In Section 2, we briefly described the computational parameters used in the calculations. In Section 3, we discussed the calculated structural properties. Results of elastic constants are presented in Section 4. Electronic band structures are discussed in Section 5. Finally, we give a brief conclusion.

2. Calculation method

The first-principle calculations are performed by employing a full-potential (linear) augmented plane wave plus local orbital (FP-(L)APW + lo) [18–20] method, based on density functional theory [21,22] and implemented in the most recent version of the WIEN2K package [23]. The exchange-correlation potential for structural properties was calculated by the local-density approximation (LDA) [24] with and without generalized gradient approximation (GGA) based on Perdew et al. [25], while for electronic properties in addition to that, the Engel–Vosko (GGA-EV) [26] scheme was applied. In the FP-(L)APW + lo method, the unit cell is divided into non-overlapping spheres centered at atomic sites (muffin-tin spheres) of radius R_{MT} and an interstitial region. In the muffin-tin spheres, the Kohn–Sham wave functions are expanded in a linear combination of radial functions time spherical harmonics, and in the remaining space of the unit cell a plane wave basis set is chosen. The basis set inside each muffin-tin sphere is split into core and valence subsets. The core states are treated within the spherical part of the potential only and are assumed to have a spherically symmetric charge density totally confined inside the muffin-tin spheres. The valence part is treated within a potential expanded into spherical harmonics. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{max} = 12$. The Ba($5s^2 5p^6 6s^2$), S($3s^2 3p^4$), Se($3d^{10} 4s^2 4p^4$), Te($4d^{10} 5s^2 5p^4$) and Po($5d^{10} 6s^2 6p^4$) states are treated as valence electrons. The R_{MT} are taken to be 3.0, 2.6, 2.8, 3.0 and 3.0 atomic units (a.u.) for Ba, S, Se, Te and Po, respectively. A plane wave cut-off $K_{max} = 3.5 \text{ a.u.}^{-1}$ is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region. The k integrations over the Brillouin zone is performed up to $10 \times 10 \times 10$ Monkhorst–Pack [27] mesh for both B1 and B2 phases. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry.

3. Structural properties

In order to calculate the ground states properties of BaS, BaSe, BaTe and BaPo, the total energies are calculated in both phases B1 and B2 for different volumes around the equilibrium cell volume V_0 . The plots of calculated total energies versus reduced volume for these compounds in both phases are given in Fig. 1(a). It is seen from these E – V curves, that the B1 structure is the most stable at room conditions, which is consistent with experimental results and other theoretical works [6–16]. The calculated total energies are fitted to the Murnaghan’s equation of state [28] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' . The calculated equilibrium parameters (a_0 , B_0 and B') in both structures are given in Table 1 which also contains results of previous calculations as well as the experimental data. It is clearly seen that for

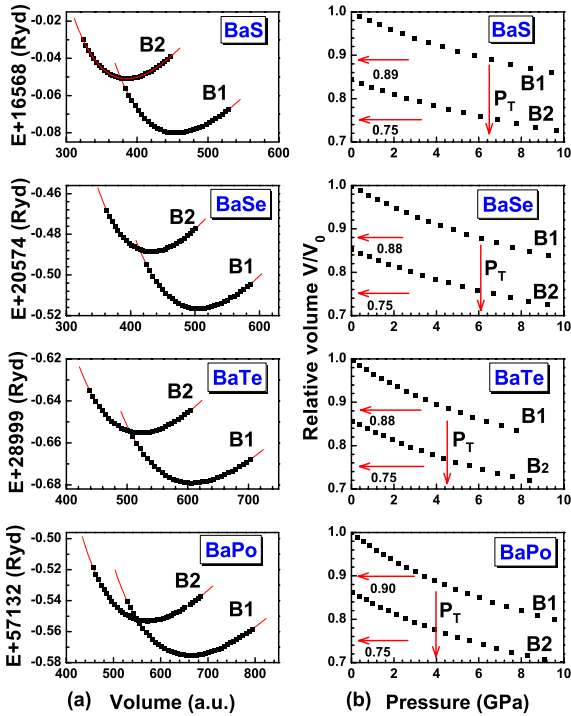


Fig. 1. (a) Variation of total energies as a function of volume of unit cell for BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds in both structures B1 and B2. The solid curve is a least-square fit to Murnaghan's equation of state. (b) The variation of relative volume V/V_0 of BaS, BaSe, BaTe and BaPo with pressure in B1 and B2 phases. V_0 is the zero pressure equilibrium volume of the B1 phase. The arrows mark the calculated transition pressure P_T and the relative volumes at the transition pressure in B1 and B2 phases.

all compounds the GGA overestimates the lattice parameter while the LDA underestimates it; these findings are consistent with the general trends of these approximations. Furthermore, the calculated bulk modulus using the LDA approximation are slightly higher than the experimental ones and their values decrease from BaS to BaPo for both phases, i.e. from the lower to the higher atomic number. This suggests that BaPo is more compressible than the other three compounds.

Under compression, the calculation shows that BaS, BaSe, BaTe and BaPo will undergo a structural phase transition from B1 to B2 structure. In order to determine the transition pressure at $T = 0$ K, the enthalpy, $H = E_0 + PV$, should be calculated [29]. The stable structure at a given pressure is the state for which the enthalpy has its lowest value and the transition pressure is calculated at which the enthalpies for the two phases are equal. Hence the pressure (P_T) for the structural phase transition from B1 to B2 phase is determined by the common tangent of the two $E-V$ curves, B1 and B2 structures. The results of the calculated phase transition parameters are listed in Table 2, together with theoretical and available experimental ones. In BaS, a crystallographic transition from B1 to B2 is found to be around 6.51 GPa with a volume collapse $\Delta V/V_0$ of about 11% (ΔV is the change in volume at transition pressure and V_0 is the zero pressure equilibrium volume). Experimentally, BaS has been found to undergo

Table 1

Calculated lattice constant (a_0), bulk modulus (B_0) and its pressure derivative (B') compared to experiment and other theoretical works for BaS, BaSe, BaTe and BaPo in B1 and B2 structures

Compounds	Present work		Experiments	Earlier works
	LDA	GGA		
<i>BaS (B1)</i>				
a_0 (Å)	6.316	6.469	6.389 ^a	6.196 ^b , 6.407 ^c , 6.276 ^c
B_0 (GPa)	53.32	42.36	39.42 ^a	52.46 ^b
B'	4.90	5.81		
<i>BaS (B2)</i>				
a_0 (Å)	3.874	3.850		3.706 ^b
B_0 (GPa)	49.50	45.25	34.02 ^a	60.84 ^b
B'	4.48	4.38		
<i>BaSe (B1)</i>				
a_0 (Å)	6.511	6.696	6.595 ^d	6.42 ^b , 6.640 ^c , 6.477 ^c
B_0 (GPa)	45.95	36.36	43.4 ± 2.6 ^d	45.41 ^b , 46.8 ^d
B'	4.42	4.72		
<i>BaSe (B2)</i>				
a_0 (Å)	3.874	4.000		3.471 ^a , 3.84 ^b
B_0 (GPa)	49.50	39.42	41.9 ± 1.4 ^d	52.9 ^b , 48.6 ^c
B'	4.48	4.26		
<i>BaTe (B1)</i>				
a_0 (Å)	6.920	7.121	7.007 ^f , 6.9989 ^d	6.95 ^b , 7.06 ^g , 6.63 ^g 6.989 ^c , 6.869 ^c
B_0 (GPa)	35.68	28.70	29.4 ^c	33.75 ^b , 35.40 ^c
B'	4.51	5.42	7.4 ^c	4.64 ^e , 4.27 ^g
<i>BaTe (B2)</i>				
a_0 (Å)	4.122	4.263		3.621 ^a , 4.19 ^b
B_0 (GPa)	40.04	31.81	27.5 ^c	39.41 ^b , 150.43 ^a
B'	4.11	4.26	4.60 ^f	6.0 ^g , 4.65 ^c
<i>BaPo (B1)</i>				
a_0 (Å)	7.117	7.334	7.119 ^c	7.046 ^c , 6.95 ^c
B_0 (GPa)	32.19	25.70		
B'	4.52	4.18		
<i>BaPo (B2)</i>				
a_0 (Å)	4.22	4.394		
B_0 (GPa)	36.15	28.70		
B'	4.46	4.23		

^a Ref. [9].

^b Ref. [12].

^c Ref. [5].

^d Ref. [10].

^e Ref. [14].

^f Ref. [8].

^g Ref. [15].

first-order phase transition from B1 structure to the B2 structure at pressure equal to 6.50 GPa [6]. The calculated pressure transition from B1 phase to B2 phase in BaSe is found to be equal to 6.02 GPa. This phase transition is accompanied by a volume collapse equal to 12% for BaSe. The measured P_T for BaSe is found to be around 6.0 GPa [7]. Our calculations show that the phase transition pressure for BaTe is 4.52 GPa with a volume collapse equal to 12%. The experimental study shows that the phase transition pressure is 4.8 GPa [8]. For BaPo we have found that P_T is around 4.0 GPa with a volume collapse equal to 12%.

Table 2

Calculated values of the transition pressure P_T , the transition volumes V_T , the volume change at the transition pressure ΔV (in %) for BaS, BaSe, BaTe and BaPo

	P_T (GPa)	$V_T(B1)/$ $V_0(B1)$	$V_T(B2)/$ $V_0(B1)$	$V_0(B2)/$ $V_0(B1)$	$\Delta V/V_0$
BaS					
Present	6.51	0.890	0.753	0.845	11.0
Expt.	6.5 ^a	0.896	0.773		13.7
Others	6.025 ^b 7.3 ^c	0.873 ^b	0.773 ^b		13.8 ^b 14.29 ^c
BaSe					
Present	6.02	0.88	0.759	0.854	12.0
Expt.	6.0 ^d				13.9
Others	5.2 ^b 5.6 ^c	0.88 ^b 0.89 ^c	0.762 ^b 0.76 ^c		13.4 ^b 14.6 ^c
BaTe					
Present	4.52	0.886	0.753	0.859	12.0
Expt.	4.8 ^f				13.2
Others	3.95 ^b 3.2 ^e 3.8 ^f 5.942 ^g	0.894 ^b 0.925 ^c 0.85 ^g 0.77 ^g	0.798 ^b 0.8 ^e 0.78 ^g 0.66 ^g		10.7 ^b 13.5 ^e
BaPo					
Present	4.00	0.901	0.772	0.864	10.0

Comparison is made with the available theoretical and experimental data.

^a Ref. [9].

^b Ref. [12].

^c Ref. [16].

^d Ref. [7].

^e Ref. [10].

^f Ref. [14].

^g Ref. [15].

For BaPo, there is no experimental data available to us to check our results. It is interesting to note a linear decrease of the transition pressure with the increase in the size of the chalcogen atoms.

4. Elastic constants

The elastic properties define the properties of material that undergoes stress, deforms and then recovers and returns to its original shape after stress ceases. These properties play an important part in providing valuable information about the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic character of binding and structural stability. Hence, to study the stability of these compounds in NaCl-B1 and CsCl-B2 structures, we have calculated the elastic constants at normal and under hydrostatic pressure by using the method developed recently by Thomas Charpin and integrated it in the WIEN2K package [23]. The elastic moduli require knowledge of the derivative of the energy as a function of lattice strain. In the case of cubic system, there are only three independent elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} and C_{44} . So a set of three equations is needed to determine all the constants, which means that three types of strain must be applied to the starting crystals. The first equation involves calculating the bulk

modulus B_0 , which is related to the elastic constants by the following formula:

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (1)$$

The second one involves performing volume-conservative tetragonal strain tensor:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Application of this strain has an effect on the total energy from its unstrained value as follows:

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3), \quad (3)$$

where V_0 is the volume of the unit cell. Finally, for the last type of deformation, we use the volume-conserving rhombohedral strain tensor given by

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

This changes the total energy to

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (5)$$

In our calculations, we consider only small lattice distortions in order to remain within the elastic domain of the crystal. In the present study, five sets of $E(\delta)$ for the four compounds (BaS, BaSe, BaTe and BaPo) in both B1 and B2 phases are calculated.

To study the stability of these compounds in the B1 and B2 structures, we have calculated the elastic constants at the equilibrium lattice and compared our results to the stability criteria [30,31] using the following relations:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad B_0 > 0 \quad (6)$$

We have found that in both structures, these criteria are satisfied, indicating that both phases are elastically stable. To predict the metastability of the CsCl-B2 structure we need to perform phonon frequency calculations. The calculated values of elastic constants in both B1 and B2 phases are listed in Table 3. These compounds, involving barium as common cation, have comparatively higher lattice parameters and smaller bulk moduli than other calcium chalcogenides [32]. This implies that the elastic constants are relatively small. Moreover, we expect that these elastic constants computed using our bulk modulus (Eq. (1)) overestimate the corresponding experiment values because the experimental bulk modulus is less than ours. Since the true (experimental) values of the elastic constants are not available, the magnitude of this overestimation is difficult to estimate. It may be assumed to be small, since the calculation is performed with a large number of k -points and a large number of plane waves. We consider the present elastic constants as a prediction study for these compounds, hoping that our present work will stimulate some other works

Table 3
The LDA calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) for barium chalcogenides BaS, BaSe, BaTe and BaPo in B1 and B2 structures

Compounds	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
<i>NaCl (B1)</i>			
BaS			
Present	115	17	18
BaSe			
Present	104	14	15
BaTe			
Present	87	09	12
BaPo			
Present	81	07	09
<i>CsCl (B2)</i>			
BaS			
Present	133	21	22
BaSe			
Present	116	16	31
BaTe			
Present	90	15	23
BaPo			
Present	82	13	12

on these compounds. The elastic constants increase in magnitude as a function of the anion chemical identity as one moves upwards within period VI, i.e. from Po to S. For barium chalcogenides, with the increase of atomic number, the ionic characteristic decreases and the metallic one increases from a Ba–S bond to Ba–Po bond, accompanied by a decrease of the magnitude of elastic constants. We note a

linear increase of the elastic constants with the decrease of the nearest-neighbor distance from BaPo to BaS.

Now we are interested to study the pressure dependence of the elastic properties. In Fig. 2, we present the variation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) and the bulk modulus B_0 of BaS, BaSe, BaTe and BaPo with respect to the variation of pressure. We clearly observe a linear dependence in all curves of these compounds in the considered range of pressure, confirming the idea of Polian et al. [33], Harrera-Cabrira et al. [34] and Kanoun et al. [35] of the no responsibility of the soft acoustic mode on the phase transition. In Table 4, we listed our results for the pressure derivatives $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$, $\partial C_{44}/\partial P$ and, $\partial B_0/\partial P$, for BaS, BaSe, BaTe and BaPo. It is easy to observe that the elastic constants C_{11} , C_{12} and bulk modulus B_0 increase when the pressure is enhanced. Moreover the shown shear mode modulus C_{44} decreases linearly with the increasing of pressure. To our knowledge no experimental or theoretical data for the pressure derivative of elastic constants of these compounds are given in the literature. Then, our results can serve as a prediction for future investigations.

5. Electronic structure

Fig. 3, shows the calculated band structures at equilibrium volume for BaTe in NaCl phase within GGA-EV as a prototype since the band profiles are quite similar for all four compounds, with a small difference. The overall band profiles are in fairly good agreement with previous theoretical results [5,12,14,16,17]. In all cases, the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum

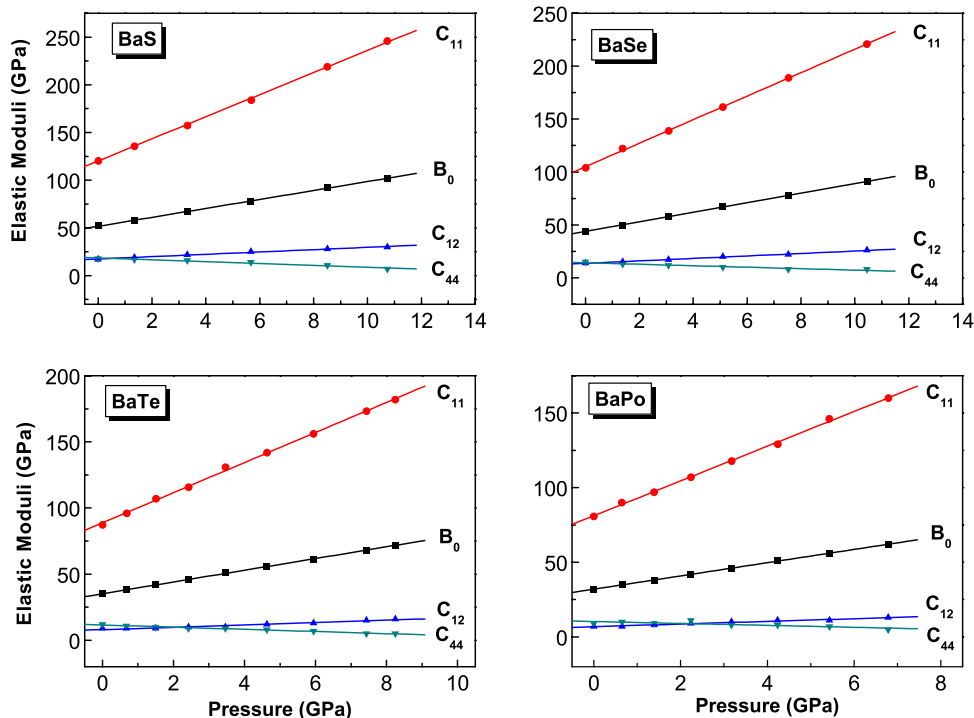


Fig. 2. Calculated pressure dependence of elastic constants C_{ij} and bulk modulus B_0 for BaS, BaSe, BaTe and BaPo in B1 phase.

Table 4
Pressure dependence of the bulk modulus and the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) of BaS, BaSe, BaTe and BaPo in B1 phase

Compounds	$\frac{\partial B_0}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$
<i>BaS</i>				
Present	4.91	11.60	1.21	−0.98
<i>BaSe</i>				
Present	4.42	11.11	1.16	−0.69
<i>BaTe</i>				
Present	4.51	11.38	0.89	−0.82
<i>BaPo</i>				
Present	4.52	11.64	0.88	−0.64

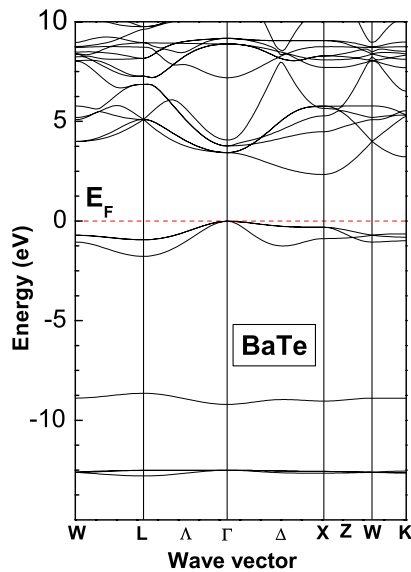


Fig. 3. Band structure of BaTe calculated along high symmetry directions within GGA-EV scheme in B1 phase at equilibrium volume.

(CBM) occurs at Γ and X points, respectively. Thus the energy gap is indirect between the top of the (anion p) valence band and the bottom of the (cation d) conduction. Note that the anion p bands shift up in energy going from the sulphide to the Po. This is the normal behaviour related to the increase of the lattice parameters, which was also found for II–VI compounds [36–38]. The calculated values of band gaps and valence band widths for the four compounds studied in present work are given in Table 5 along with the experimental values and the other theoretical works available in literature. The main features to note from this table are as follows:

1. Our calculated values using LDA and GGA are in agreement with similar computational works [5,12,15].
2. The values of calculated band gaps with GGA-EV are in better agreement with experiment [2,3], compared to other theoretical works which are based on LDA and GGA.

It is well known that the LDA and the GGA usually underestimate the energy gap [39,40]. This is mainly due to

Table 5
Results of band gap and upper-valence bandwidth of BaS, BaSe, BaTe and BaPo in B1 phase

Compounds	Method	Exchange correlation XC	Energy gap (Γ – X) (eV)	Bandwidth (eV)
<i>BaS</i>				
Present work	FP-LAPW	LDA	1.94	2.018
		GGA	2.26	1.789
		GGA-EV	3.07	1.451
Cal. (DFT)	PP-PW	LDA	1.83 [5]	
		GGA	2.17 [5]	
Cal. (DFT)	TB-LMTO	GGA	2.30 [12]	
			3.88 [2]	
Expt.			3.90 [3]	
<i>BaSe</i>				
Present work	FP-LAPW	LDA	1.74	2.176
		GGA	2.04	1.921
		GGA-EV	2.77	1.601
Cal. (DFT)	PP-PW	LDA	1.63 [5]	
		GGA	2.02 [5]	
Cal. (DFT)	TB-LMTO	GGA	2.01 [12]	
			3.58 [2]	
Expt.			3.60 [3]	
<i>BaTe</i>				
Present work	FP-LAPW	LDA	1.28	2.356
		GGA	1.68	2.071
		GGA-EV	2.36	1.75
Cal. (DFT)	PP-PW	LDA	1.28 [5]	
		GGA	1.65 [5]	
Cal. (DFT)	TB-LMTO	GGA	1.58 [12]	
			1.70 [15]	
Cal. (DFT)	FP-LAPW	GGA	1.70 [15]	
			3.08 [2]	
Expt.			3.10 [3]	
<i>BaPo</i>				
Present work	FP-LAPW	LDA	1.22	02.478
		GGA	1.49	2.18
		GGA-EV	2.13	1.86
Cal. (DFT)	PP-PW	LDA	1.01 [5]	
		GGA	1.45 [5]	

the fact that they have simple forms that are not sufficiently flexible for accurately reproducing both exchange-correlation energy and its charge derivative. Engel and Vosko, by considering this shortcoming constructed a new functional form of the GGA which has been designed to give better exchange-correlation potential at the expense of less agreement as regards exchange energy. This approach, which is called the GGA-EV, yields a better band splitting and some other properties which mainly depend on the accuracy of the exchange-correlation potential. On the other hand, in this method, the quantities which depend on an accurate description of the exchange energy E_x such as equilibrium volumes and the bulk modulus, are in poor agreement with experiment. The values of calculated band gaps with GGA-EV are a significant improvement over the earlier results based on LDA and GGA and closer to the experimental values.

In view of Table 5, it is clear that the width of the upper valence band increases as we increase the nuclear charge of the anion for different approximations, indicating that the wave function is more localized in going from BaPo to BaS.

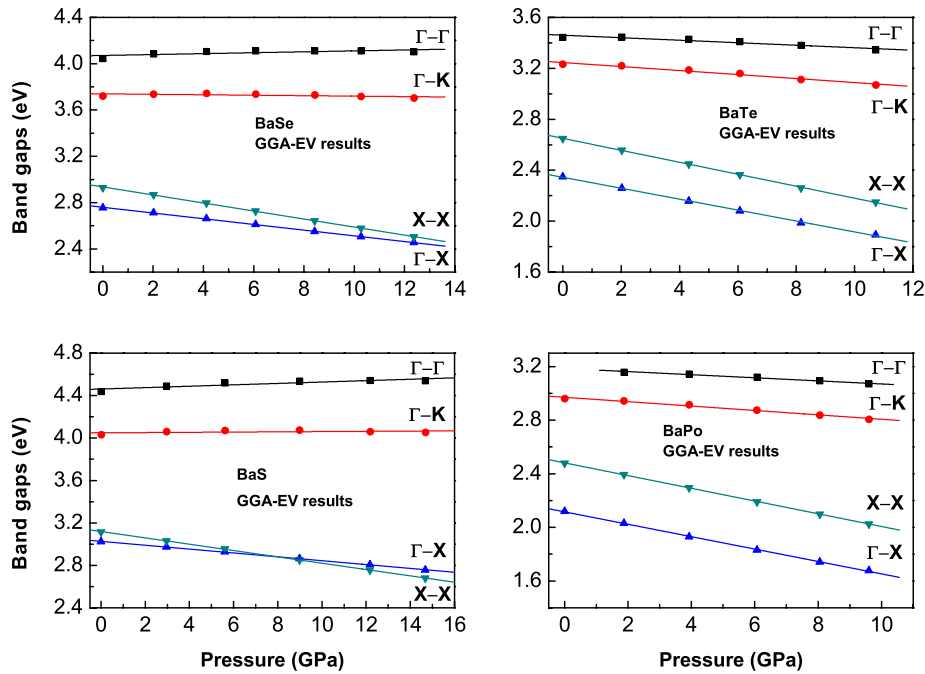


Fig. 4. Plots of the calculated band gaps of BaS, BaSe, BaTe and BaPo versus pressure in B1 phase.

This is in line with the usual trend in which the valence band states become more localized as a material becomes less covalent and more ionic. Another obvious different character is that the indirect band gap increases as we decrease the nuclear charge of the anion. It also implies that the interaction between anion and cation atoms is weakly covalent in BaS than BaPo. This assumption along with the recent study of Lin et al. [5] on the ionic character in chemical bond in these compounds.

The pressure-induced energy shifts for the optical transition related to the direct and indirect band gaps for the NaCl-B1 phase for these compounds are shown in Fig. 4, where the solid lines are a linear least-square fit to the calculated data. Results of the linear pressure coefficients are listed in Table 6. In view of Fig. 4 and Table 6, it is clear that the direct and indirect band gap ($X-X$) and ($\Gamma-X$) decrease with applied pressure in all compounds. Whereas, the direct energy gap ($\Gamma-\Gamma$) enhanced with pressure in BaS and BaSe. A crossover between the indirect gap ($\Gamma-X$) and the direct gap ($X-X$) curves occurs at about 7.9 GPa for

Table 6

Calculated linear pressure coefficients of important band gap for BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds in NaCl-B1 phase using GGA-EV. $E_i(p) = E_i(0) + bp$, $b = \partial E_i / \partial p$ in 10^{-2} eV GPa $^{-1}$

	$\Gamma-\Gamma$	$X-X$	$\Gamma-K$	$\Gamma-X$
<i>BaS</i>				
Present	0.66	-2.98	0.12	-1.82
<i>BaSe</i>				
Present	0.89	-3.47	-0.20	-2.47
<i>BaTe</i>				
Present	-0.98	-4.69	-1.57	-4.29
<i>BaPo</i>				
Present	-1.15	-4.75	-1.64	-4.63

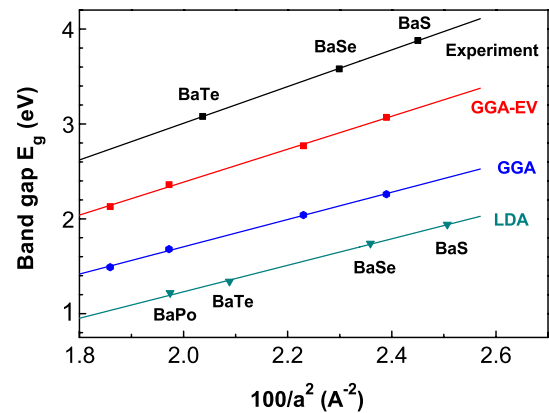


Fig. 5. The measured and calculated band gap (using LDA, GGA and GGA-EV) versus $100/a^2$ (where a is the equilibrium lattice constant) for rock-salt barium chalcogenides BaS, BaSe, BaTe and BaPo.

BaS, resulting in the energy minimum of direct gap for this compound. We have neither theoretical nor experimental values of the pressure coefficients to compare with them; we leave these results as references for future investigation.

Using experimental data of BaS, BaSe and BaTe, Dalven [41] summarized an empirical relationship that band gaps of barium chalcogenides were linear with $1/a^2$, where a was the lattice constant of crystal. As it is shown in Fig. 5, our calculated band gaps for BaS, BaSe, BaTe and BaPo using the LDA, the GGA and the GGA-EV methods are linear with $1/a^2$.

6. Conclusion

Employing the FP-APW + lo method we have studied the structural, elastic and electronic properties of BaS,

BaSe, BaTe and BaPo compounds. A summary of our results follows:

1. The calculated structural properties are in a good agreement with the available experimental and theoretical data.
2. The results regarding the high pressure structural phase transition are in a good agreement with the experimental results.
3. We are not aware of any experimental or theoretical data for the elastic properties of these compounds in both B1 and B2 phases and so our calculations can be used to cover this lack of data for these compounds.
4. Our calculated band gaps, using LDA and GGA, are in a good agreement with the other computational works, but lower than the experimental work. The band gaps, calculated with the GGA-EV, are much better than LDA and GGA and close the experimental results.
5. We are not aware of any experimental or theoretical data for the pressure-induced energy shifts for these compounds in B1 structure so our calculations can be used to cover this lack of data.

Acknowledgements

The first and second authors (A. B.) and (R. K.) wishes to acknowledge the help of Professor F. El Haj Hassen (El-hadath University, Lebanon) and Doctor Rashid Ahmed (Punjab University, Pakistan).

References

- [1] K.L. Heng, S.J. Chua, P. Wu, *Chem. Mat.* 12 (2000) 1648.
- [2] R.J. Zolweg, *Phys. Rev.* 11 (1958) 113.
- [3] G.A. Saum, E.B. Hensley, *Phys. Rev.* 113 (1959) 1019.
- [4] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, *J. Phys. Jpn. Soc.* 52 (1985) 8385.
- [5] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 85203.
- [6] S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4221.
- [7] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6502.
- [8] T.A. Grzybowski, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 489.
- [9] S. Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, O. Fukunaga, *Solid State Commun.* 33 (1980) 87.
- [10] S.H. Wei, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1200.
- [11] A.E. Carlsson, J.W. Wilkins, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 5836.
- [12] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12318.
- [13] P.K. Jha, U.K. Sakalle, S.P. Sanyal, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1633.
- [14] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 4052.
- [15] H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, *Comput. Mater. Sci.* 17 (2000) 81.
- [16] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz, B. Bouhafs, *Physica B* 371 (2006) 12.
- [17] A. Pouraghazi, M. Dadestani, *Physica B* 370 (2005) 35.
- [18] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [19] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* 15 (2000) 15.
- [20] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 64.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [25] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [26] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [27] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [28] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [29] W. Wuttling, J. Windscheif, *Solid State Commun.* 50 (1984) 22.
- [30] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1954.
- [31] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [32] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Hadj Hassen, N. Bouarissa, *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 4083.
- [33] A. Polian, M. Grimsditch, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 1468.
- [34] M.J. Harrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *Phys. Status Solidi B* 223 (2001) 411.
- [35] M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Solid-State Electron.* 48 (2004) 1601; M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1220.
- [36] S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R10457.
- [37] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhettou, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, *Comput. Mater. Sci.*, in press, doi:10.1016/j.commatsci.2005.08.005.
- [38] F. Drief, M. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag, *Catal. Today* 89 (2004) 343.
- [39] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [40] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 879.
- [41] R. Dalven, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1982) 91; *Phys. Rev. B* 8 (1973) 6033; *Phys. Status Solidi B* 62 (1974) K5.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev 136, B864 (1964).
- [2] T. Amriou, B.Bouhafs, H.Aourag, B.Khelifa, S. Bresson, C. Mathieu, Physica B: Condensed Matter 325, 46-56 (2003).
- [3] R.N.Schmid, E.Engel, R.M.Dreizler, P.Blaha, and K.Schwarz, Adv. Quatum Chem. 33, 209 (1999).
- [4] T.Soldner, W.Tröger, T.Butz, P.Blaha and K.Schwarz, Z.Naturforsch. 53a, 411 (1998).
- [5] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, Phys. Stat. Sol. 243 (b), 1296-1305 (2006).
- [6] Ali Zaoui; Fouad El Haj Hassan, Philosophical Magazine B82, 791, (2002).
- [7] K.L. Heng, S.J Chua, P Wu, Chem .Mat 12, 1648 (2000).
- [8] R.J. Zolweg, Phys. Rev. 11, 113 (1958).
- [9] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. 113, 1019 (1959).
- [10] S.T.Weir, Y.K.Vohra, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B33, 4221 (1986).
- [11] T. A. Jrzybowki, A. L. Ruoff. Phys. Rev. B27, 6502 (1983).
- [12] T. A. Jrzybowki, A. L. Ruoff. Phys. Rev. Lett. 53, 489 (1984).
- [13] S.Yamaoka, O. Shimomuro, H. Nakasawa, O. Fukunaga, solid-state commun .33, 87 (1980).
- [14] S.H. Wei, H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. 55, 1200 (1985).
- [15] A. E. Calsson, J. W. Wilkins, Phys. Rev. B 29, 5836 (1984).
- [16] G. Kalpana, B.Palanivel, M.Rajagopalan, Phys. Rev. B50, 12318 (1994).
- [17] P.K.Jha, U.K Sakalle, S.P Sanyal, J Phys. Chem. Solids 59, 1633 (1998).
- [18] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K Fischer, J. Evers, Phys. Rev .B35, 4052 (1987).
- [19] H. Akbarzadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, comput. Mater. Sci. 17, 81 (2000).
- [20] G. Q. Lin, H. Gong. P. Wu, Phys .Rev. B 71, 85203 (2005).
- [21] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M.Rirat, D.rached, M.Driz, B.Bouhafs, Physica B371, 12 (2006).
- [22] A.Pouraghazi, M. Datsetani, Physica .B 370,35 (2005).
- [23] D. R .Hartree "The wave Mechanics of an Atom with a Non – Coloumb Central Fild «Proc. Cambridge philos. Soc. 24, BP 89 -110, (1928).
- [24] V. Fock. Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [25] W. Khon L. J. Sham, Phys .Rev .140, B1133 (1965).
- [26] D. M. Ceperly et B. J. Alder, Phys .Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [27] J.P. Perdew et A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1980).

- [28] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [29] J. C. Slater Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [30] D. D Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [32] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J Freeman, Phys. Rev. B24, 864 (1981).
- [33] K. Schwarz, in solid stat and materials science, 13, 211 (1987).
- [34] M. Winert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B26, 4571(1982).
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, Phys. Rev. Lett 54, 1192 (1985).
- [36] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Winert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [37] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B33, 823 (1986).
- [38] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B30, 561 (1984).
- [39] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem 23, 1535 (1983).
- [40] D. Singh, planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [41] K. Schwarz and P. Blaha: Lecture Notes in Chemistry 67, 139 (1996).
- [42] P. Blaha, K. Schawrz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An augmented plane wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties (karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [43] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [44] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [46] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. mineralogist 81, 545 (1996).
- [47] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [48] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Sheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [49] J. P. perdew, Y. wang, Phys. Rev. B45, 13244 (1992).
- [50] J. P. perdew, S. Burke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [51] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [52] G. Q. Lin, Hao Gong, and Ping Wu Phys. Rev. B71 085203 (2005).
- [53] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B50, 12318 (1994).
- [54] Zimmer, H. G., Winzen, H. and Syassen, K., Phys. Rev. 13 (32), 4066 (1985)
- [55] K. Syassen, Phys. Stat. Sol. 91, 11 (1985).
- [56] K. Syassen, Physica. 139, 277 (1986).
- [57] Liu, L. G. and Basset, W. A., J. Geophys. Res. 77, 4934 (1972).
- [58] Jeanloz, R., Ahrens, T. Mao, H. K. and Bell, P. M., Science. 206, 829 (1979).
- [59] Yamoka, S. Shimomura, O. Nakazawa, H. and Fukunaga, O, Solid State Comm. 33, 87 (1980).

- [60] Sato, Y. and Jeanloz, R., J. Geophys. Res. 86 (11), 773 (1981).
- [61] Grzybowski, T. A. and Ruoff, A. L., Phys. Rev. B27, 6502 (1983).
- [62] Grzybowski, T. A. and Ruoff, A. L., Phys. Rev. Lett. 53, 489 (1984).
- [63] W. Wettling, J. Windscheif, Solid State Commun. 50, 22 (1984).
- [64] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford, 1954.
- [65] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71, 4182 (1993).
- [66] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [67] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50, 7279 (1994).
- [68] G.B. Bachelet, N.E. Christensen, Phys. Rev. B 31, 879 (1985).
- [69] R. Dalven, Phys. Rev. Lett. 28, 91(1982); Phys. Rev. B 8, 6033 (1973); Phys. Status Solidi B 62, K5 (1975).

Abstract

ملخص

في هذه الرسالة قمنا بدراسة نظرية للخواص البلورية، الإلكترونية و الميكانيكية لمركبات الباريوم BaX (X=S, Se,Te,Po) يوم نتائج ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط، و قيم الضغط الذي يحدث عنده التحول البلوري من التركيب NaCl-B1 إلى التركيب CsCl-B2 متفقة مع النتائج التجريبية، نتائج حساب عصابات الطاقة كانت أيضا متفقة مع النتائج التجريبية وباقي النتائج النظرية ، في هذه الرسالة قمنا أيضا بحساب ثوابت المرونة C_{11} , C_{12} , C_{44} في كلا التركيبين B₁ و B₂ وبدراسة تغيراتها مع الضغط في التركيب B₁.