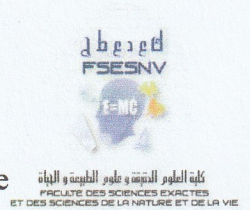




République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Larbi Tébessi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la matière

N° d'ordre :

Série :



mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Option : Physique des Matériaux

Thème:

Simulation ab-initio des propriétés
dynamiques et thermodynamiques des
composés ZnS et ZnSe

Présenté par :

- Sai Widad
- Zerroud Nour-el-Houda

Devant le jury:

Fella BENMAKHOUF

Professeur

U. Tébessa

Yassine CHAUCHE

MCA

U. Tébessa

Hana BELGHIT

MCB

U. Tébessa

Présidente

Rapporteur

Examinatrice



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Ferrand Nour - EL - Houda

Régulièrement inscrit(e) en Master au département : Sciences de la Matière

N° de carte d'étudiant : 151534021375

Année universitaire : 2020 / 2021

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Intitulé du mémoire : Simulation ab-initio des propriétés dynamiques et thermodynamiques des Composés InS et InSe

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

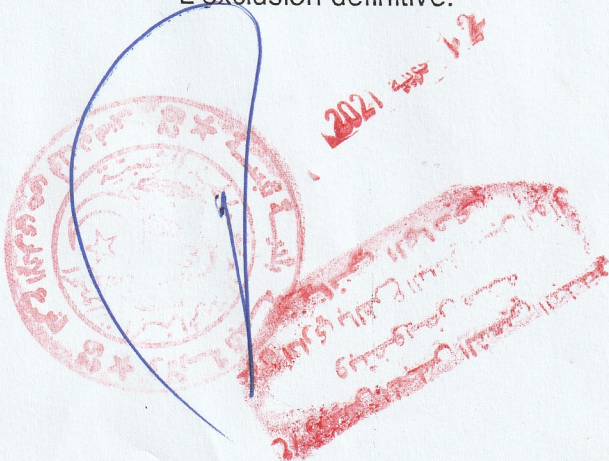
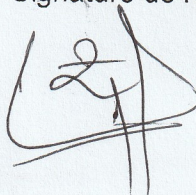
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 2021 12 12

Signature de l'étudiant(e) :



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Sai Widad*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la Matière*

N° de carte d'étudiant :

Année universitaire : *2020/2021*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *physique*

Spécialité : *physique des matériaux*

Intitulé du mémoire : *Simulation ab-initio des propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés ZnSe et ZnS*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

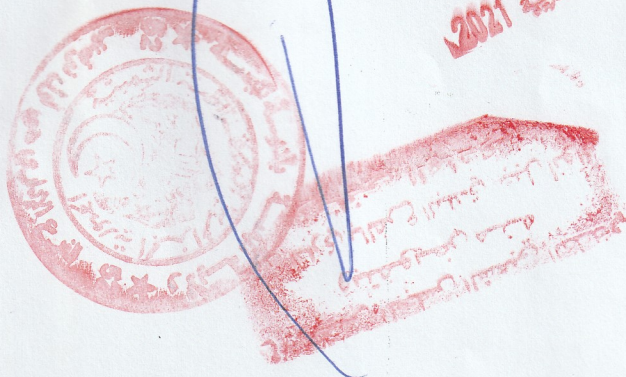
L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *2021-12-12*

Signature de l'étudiant(e) :

Widad



REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord notre remerciement s'adresse à **Dr. Yassine CHAOUCHE** maître de conférences A à l'université Larbi Tébessi- Tébessa-, pour son aide scientifique et son soutien moral et ses encouragements.*

*Nous sommes très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres de jury, le **professeur Fella BENMAKHOUF** - Présidente- et **Dr. Hana BELGHIT***

-Maître des conférences B à l'université Larbi Tébessi- Tébessa En acceptant d'en faire partie pour juger ce travail.

Trouvent ici l'expression de nous profonds respects, que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant tout notre travail.

Nous avons souhaitent à tous une grande réussite sur tous les plans, votre souvenir restera à jamais gravé dans nos mémoires et dans nos cœurs.

NOUR et WIDAD

Dédicace :

Je dédie mon travail :

À Allah premièrement.

À mes chers parents, j'espère que leur santé continue.

À celui que j'aime beaucoup

À mon frère : barhoum.

À mes sœurs : Lamia, Djahida, Sana.

À mes chers amis : Ferial, Marwa, Hala ,Rania.

À mon binome : Widad.

À tous ceux qui m'aimaient.

-Nour-

Dédicaces

Je tien c'est avec grande plaisir que je dédie ce travail:

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager,

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À ma très chère mère

Quoi je fasse ce que je dise, je ne serai point te remercier.

Ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force

pour effrayer les différents obstacles.

À mes très chers frères :

Abd-El Moumén, Mrd Yazid, Badr Eddine et Mostapha.

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout

Réussite.

À mes amis

Marwa, Fadia et Nour El Houda

À tous ceux qui m'aimaient.

WIDAD

ملخص:

باستخدام الموجات المستوية والشبه كمون P.P، والتي تستند إلى نظرية الكثافة DFT، قمنا بحساب الخصائص البنيوية عن طريق تقليل الطاقة كدالة للحجم. ثابت الشبكة هو قيمة الثابت الموافقة لقيمة أقل طاقة، ومعامل الضغط B_0 ومشتقها B'_0 ، بحيث جاءت النتائج التي تم الحصول عليها متوافقة مع النتائج النظرية والتجريبية.

تم أيضًا استخدام نظرية الاضطراب الوظيفي للكثافة DFPT لتحديد اهتزازات الشبكة لتوضيح الأنماط الصوتية والبصرية للمركبين ZnS و ZnSe.

تمت دراسة الخصائص الديناميكية الحرارية: السعة الحرارية C_v ، الأنتروبي S، الطاقة الداخلية ΔE والطاقة الحرة ΔF في درجات حرارة من 0K إلى 1000K بالتقريب شبه التوافقي.

الكلمات المفتاحية: ZnS، ZnSe، أنصاف النواقل (II-VI)، شبه الكمون، GGA، DFT، حركية الشبكة، زينك-بلاند.



Résumé :

Au moyen d'ondes planes et de pseudo-potentiel **p.p.**, qui est basé sur la théorie de la densité DFT, nous avons calculé les propriétés structurales en réduisant l'énergie en fonction de volume. La constante du réseau est la valeur de la constante correspondant à la valeur d'énergie la plus basse, Le coefficient de compression B_0 et sa dérivée B_0' de sorte que les résultats obtenus sont compatible avec les résultats théoriques et expérimentaux.

La théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité DFPT a également été utilisée pour déterminer les vibrations du réseau afin de clarifier les branches acoustiques et optiques des deux composés ZnS et ZnSe.

Les propriétés thermodynamiques : capacité thermique C_V , l'entropie S , l'énergie interne ΔE et l'énergie libre ΔF ont été étudiées à des températures de 0K à 1000K par l'approximation quasi harmonique.

Mots-clés : *ZnS, ZnSe, semiconducteurs (II-VI), pseudo potentiel, GGA, DFT, Dynamique du réseau, zinc-blend.*



Abstract:

Using the plane waves and pseudo-potential **p.p.**, based on the density functional theory, we calculated the structural properties by reducing the energy to respect of the volume. The lattice constant is corresponded to the lowest energy value. The bulk modulus B_0 and its derivative B_0' , so that the results obtained it came compatible with the theoretical and experimental results.

The DFPT density function perturbation theory was used to find network vibrations to clarify the acoustic and optical patterns of the two components ZnS et ZnSe.

The thermodynamic properties: the constant volume specific heat C_V , the entropy S , the internal energy ΔE and the free energy ΔF have been studied at different temperatures from 0K to 1000K by quasiharmonic approximation.

Key words: ZnS, ZnSe, semiconductors (II-VI), pseudo potentiel, GGA, DFT, lattice Dynamic, zinc-blend.



Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure. I.1	Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).	18
Figure. II.1	Illustration du potentiel avec tous-électron (lignes continues), Pseudo potentiel (ligne discontinues) et leur fonction d'onde correspondante.	22
Figure.III.1	Structure cristalline de zinc blende ZnS.	29
Figure.III.2	Structure cristalline de Würtzite.	30
Figure.III.3	courbe de dispersion des phonons du composé ZnS à l'équilibre dans la structure zinc blende.	34
Figure.III.4	courbe de dispersion des phonons du composé ZnSe à l'équilibre dans la structure zinc blende.	34
Figure.III.5	Variation de la capacité thermique des composés ZnS et ZnSe en fonction de la température.	37
Figure.III.6	Variation de l'entropie des composés ZnS et ZnSe en fonction de la température.	37
Figure.III.7	Variation de l'énergie interne des composés ZnS et ZnSe en fonction de la température	38
Figure.III.8	Variation de l'énergie libre des composés ZnS et ZnSe en fonction de la température.	38

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableaux.III.1	Les paramètres du réseau et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour les composés ZnS et ZnSe dans la phase zinc blende.	32

Liste des symboles

Ψ	La fonction d'onde du système.
\hat{H}	L'hamiltonien du système.
E	L'énergie totale du système.
\hbar	Constante de Planck.
N_e	Le nombre d'électron.
N_α	Le nombre d'atome.
r_i	Les coordonnées des électrons.
R_α	Les coordonnées des atomes.
Ψ_e	La fonction d'onde électronique.
\vec{R}_α	Le vecteur de position des noyaux.
H_i	L'hamiltonien de chaque électron.
N_i	Uniformité constante.
E_{HF}	L'énergie de Hartree-Fock.
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
Ψ_{Ps}	Pseudofonction.
V_{Ps}	Pseudopotentiel.
r_c	Rayon de coupure.
$Y_{l,m}$	L'Harmoniques sphériques.
$\rho(r)$	La densité électronique.
$[\rho]$ in	Test d'intensité.
$\rho_{fond}(r)$	La densité électronique de l'état fondamentale.
V	Le potentiel de l'interaction électronique.

F_{HK}	Fonction de Hohenberg et Kohn.
E_{KH}	L'énergie de Kohn-Sham.
E_{XC}	L'énergie d'échange et corrélation.
E_{XC}^{LDA}	L'énergie d'échange et corrélation, LDA du system.
E_{XC}^{GGA}	L'énergie d'échange et corrélation, GGA du system.
ε_{xc}	La densité d'énergie d'échange et corrélation.
LDA	Approximation de la Densité Locale.
GGA	Approximation du Gradient Généralisé.
erf	L'erreur fonction.
Z_{ion}	La charge ionique du cœur atomique.
Γ	La fonction gamma.
ZB	Zone de Brillouin
E_0	L'énergie totale au volume d'équilibre.
a_0	Le paramètre du réseau.
B_0	Le module de compressibilité.
B_0'	Le dérivé du module de compressibilité.

Table des matières

Introduction Générale.	1
Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT.	
I. 1. L'équation de Schrödinger.	5
I. 2. Approximation de Born-Oppenheimer.	7
I. 3. L'approximation de Hartree.	8
I. 4. L'approximation de Hartree-Fock.	9
I. 5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	10
I. 5. 1. Principe de la théorie.	10
I. 5. 1. 1. La densité électronique.	10
I. 5. 1. 2. Le théorème de Hohenberg-Kohn (La DFT comme une théorie de plusieurs corps).	11
I. 5. 1. 2. 1. La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base).	11
I. 5. 1. 2. 2. La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe vibrationnel).	11
I. 5. 1. 3. Les équations de Kohn-Sham(La DFT comme une théorie à un seul corps).	12
I. 5. 1. 4. Traitement de l'échange et de corrélation.	13
I. 5. 1. 4. 1. Approximation de la Densité Locale (LDA).	14
I. 5. 1. 4. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).	14
I. 6. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité(DFPT).	15
I. 6. 1. Approximation adiabatique.	15
I. 6. 2. L'approximation harmonique.	16
I. 7. L'auto-cohérence dans les calculs.	17

Chapitre II : La méthode des Pseudo-potentiels et les Ondes Planes

II.1. Les ondes planes.	21
II.2. La méthode du pseudo-potentiel.	21
II.2.1. Les pseudo-potentiels à norme conservée.	23
II.2.1.1. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservé.	24
II.2.1.1.1. Pseudo-potentiel de Troullier Martins.	24
II.2.1.1.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter.	24

Chapitre III : résultats et discussions.

III.1. Description du cristal.	27
III. 2. La Première zone de Brillouin.	27
III.3. Théorème de Bloch.	27
III. 4. Les structures cristallines.	29
III. 4. 1. Structure Zinc-blende.	29
III. 4 .2. Structure Würtzite (Hexagonal).	29
III. 5. Détails de calcul.	30
III. 6. Propriétés structurales.	31
III. 7. Dynamique de réseau.	33
III. 8. Propriétés thermodynamiques.	35
III. 8 .1. L'énergie libre (énergie Gibbs).	35
III. 8. 2. La capacité thermique.	35
III. 8. 3. L'entropie.	36
III. 8. 4. L'énergie interne.	36
Conclusion	39
Références	40

Introduction Générale :

La physique des matériaux est très nécessaire pour les applications technologiques, et joue un rôle plus en plus important, et ce rôle est mis en avant dans la fabrication des nouveaux matériaux (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistantes, cristaux liquides, semi conducteurs...etc.) [1].

Les théoriciens physiciens et chimistes ont développé plusieurs méthodes de calcul permettant de prédire les propriétés de la matière, telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques...etc. Ces méthodes de calcul peuvent être classées en deux catégories : les méthodes dites semi- empiriques et les méthodes ab-initio (premiers principes) [2]. Les deux méthodes ont pour le but de modéliser les interactions interatomiques. Nous sommes intéressés par les méthodes ab initio ou les méthodes de premiers principes qui sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés physicochimiques des systèmes et matériaux [3]. Parmi les matériaux classés indispensables : les composés mono zinc ZnS et ZnSe ils se cristallisent en deux types de structures selon la température : la blende cristallisant dans le système cubique à basse température, et la würtzite dans le système hexagonale à haute température.

Le composé ZnS a une large bande interdite directe et largement utilisé dans : l'éclairage électrique, les écrans plats, les fenêtres infrarouge, les capteurs et les lasers. ***Le composé ZnSe*** est parfaitement adapté à la fabrication de diodes électroluminescentes bleues [4, 5].

En 1930, ***René Coustal*** [6] parvient à produire un sulfure de zinc très phosphorescent grâce à la méthode dite « par explosion ». Le sulfure de zinc a ensuite été utilisé par ***Ernest Rutherford*** et *al.* Durant les premières années de la physique nucléaire, émettant de la lumière sous excitation de rayons X de rayons cathodiques, le rendant utile pour des écrans à rayons X et des tubes cathodiques [7].

En 1994, ***Oleg Zakharov*** et *al.* [8] ont donné les énergies des excitations des quasi particules aux points de symétrie calculées par l'approximation GW (wide-gap) et ont obtenu les structures de bande en utilisant la méthode des pseudo-potentiels, en 1995 ***K. Lawniczak-Jablonska*** et *al.* [9] ont étudié une structure proche de

l'absorption des rayons X (XANES) au bord k des cations et des anions dans les composées ZnS et ZnSe.

Après, en 1999, *Mitsutake Oshikiri et al.* [10] effectués un calcul de la bande gap au quasi particule de ZnS et ZnSe dans la structure zinc blende par l'utilisation de GW (wide-gap) approximation. En 14 février 2000, par l'utilisation de la dynamique moléculaire et les méthodes de calcul de la dilatation thermique et de la capacité thermique, *F. Benkabou, H. Aourag et M. Certier* [11] ont calculé les propriétés de ZnS et ZnSe d'où sont obtenus à partir du réseau l'énergie de cohésion constante, le module de masse et leur dérivées. En 24 septembre 2000 les transformations de la phase structurale de ZnS et ZnSe ont été étudiées sous pression élevée par la méthode du pseudo potentiel par *A. Qteish et A. Munez* [12], qui ont constaté que ZnS et ZnSe ont des systèmes structural très similaires sous le niveau élevé de pression. *R. Khenata et al* [13] ont utilisé la méthode (FP-APW + lo) avec l'approximation LDA implémenté dans le code WIEN2k afin de calculer les constantes de réseau, les constantes d'élasticité, facteur de volume et dérivée de la pression.

En début de l'année 2012, *P. N. Krylov et al.* [14] ont été étudié l'effet de la température sur les propriétés optique des films des composés ZnS et ZnSe. Dans la même année *A.S. Opanasyuk et al.* [15] ont été étudié les propriétés optiques et certaines propriétés structurales des films de ZnS et ZnSe obtenus par la technique de sublimation. En 2013, *S. Ferahtia et S. Saib et al.* [4] calcul les propriétés structurales, élastiques et piézoélectriques dans la structure würzite de ZnS et ZnSe basée sur la DFT avec l'approche LDA, leurs résultats ont montré une instabilité ZnS et ZnSe à des pressions supérieures à la valeur critique.

Après en 2017, *H. Hilal kurt et al.* [16] ont étudié les propriétés électriques et optiques des composés ZnS et ZnSe par la simulation, a fin que les résultats montrent que les deux composants ont le même comportement électronique dans l'axe des images en général.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres, le premier chapitre présente le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent en calcul ab-initio fondé sur la DFT, en particulier les équations de KOHN et SHAM et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. La théorie de la perturbation

de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques sera rappelée. Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de pseudo potentiels couplés avec les ondes planes pour l'étude de quelques propriétés physique des matériaux ZnS et ZnSe.

Dans le troisième chapitre ; nous rappelons le code de calcul ABINIT pour déterminer les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée), propriétés dynamiques (spectres des phonons) et les propriétés thermodynamiques avec les discussions des résultats.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale qui résume notre travail.

Chapitre

1

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Introduction :

La simulation numérique à une grande importance dans de nombreux domaines de la physique, et surtout la physique des matériaux c'est à cause de leur rôle dans le soutien ou même compléter l'expérience [3]. Parmi ces méthodes on trouve : la méthode du premier principe ou les calculs ab-initio [17].

Cette approche quantique est qualifiée du premier principe, car il ne nécessite pas de connaissance préalable de système et peut donc être transféré à n'importe quel système [3].

Le premier principe permet de définir les dimensions physique et chimie d'un système, comme sa structure électronique, et son énergie d'ionisation etc. il se base sur les fondements de la mécanique quantique et implique sur un nombre limité de données [17].

Les méthodes ab-initio peuvent étudier des matériaux dans des conditions de pression et de températures difficiles d'accès. Alors le domaine a été ouvert pour prédire des substances qui n'avaient pas été remarquées auparavant dans la nature.

Aussi, les calculs peuvent aider à améliorer les données qui changent de qualité à cause des conditions expérimentales ou le manque des techniques et des moyens [3]. Par conséquent, pour concevoir un système quantique composé de N corps, nous utilisons des approches théoriques fondées sur les résolutions de l'équation de Schrödinger [17].

I. 1. L'équation de Schrödinger :

Un solide est un ensemble de nombreuses particules en interaction : lourdes, positive particules chargées (noyaux) et particules plus légères chargées négativement (électrons).

Dans un cristal solide, les noyaux des atomes sont déposés aux nœuds de réseaux cristallins qui a une périodicité spatiale [18].

La caractérisation des propriétés d'un matériau est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie qui peuvent occuper les électrons d'un solide [19].

L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps, associé à l'ensemble des particules qui constituent le solide [20].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{I-1}$$

Où :

\hat{H} est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et Potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons.

E est L'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système [21].

$$\Psi = \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots). \tag{I-2}$$

r_i ($i=1 \dots N_e$) Représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et R_i ($i=1 \dots N_\alpha$) Sont les coordonnées des noyaux, N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1. L'énergie cinétique totale des électrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\hbar^2 \frac{\Delta_i}{2m} \right). \tag{I-3}$$

Avec : m la masse de l'électron.

2. L'énergie cinétique totale des noyaux:

$$T_z = \sum \alpha T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(-\hbar^2 \frac{\Delta_\alpha}{2M} \right). \tag{I-4}$$

Avec : M la masse du noyau.

3. L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}. \tag{I-5}$$

4. L'énergie d'interaction des noyaux entre eux:

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\beta Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}. \tag{I-6}$$

Z_α et Z_β Sont la charge des noyaux α et β .

5. L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ez} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} . \quad (\text{I-7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \Psi (r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) = E \Psi (r_1, r_2 \dots R_1, R_2) . \quad (\text{I-8})$$

La solution directe de cette équation est le cas impossible en raison du grand nombre de particules (retrouver dans 1 cm³ dans un cristal solide 10²² atomes), et qu'il n'y a aucun moyen pour la mécanique quantique de traiter un grand nombre de particules [21].

Par conséquent, il est nécessaire de recourir à des approximations importantes pour résoudre ce problème.

I. 2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born-Oppenheimer** [22] est aussi appelée approximation adiabatique, son but est de séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons [21], Partant de la simple réalité que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux [23], car $\frac{m_p}{m_e} = \frac{1}{1836}$, leur vitesses est plus rapide par rapport à la vitesse des noyaux [17], Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux [21], par conséquence les électrons existent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde $\Psi (\vec{r}, \vec{R})$ cela dépend des coordonnées \vec{r} et \vec{R} [23].

Et à partir de là, nous pouvons dire que cela peut être considéré que les noyaux atomiques soient immobiles, puisque l'énergie cinétique des noyaux est nulle $T_z = 0$, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante $U_z = cte$ [21], Compte tenu de ce qu'on dit : seul l'électron pris en compte dans ce problème de N corps, et pour cela nous restons toujours dans le même état stationnaire de l'hamiltonien [18] et c'est écrit comme suite :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} . \quad (\text{I-9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e . \quad (\text{I-10})$$

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha^0) = E_e(\mathbf{R}_\alpha^0) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha^0). \quad (\text{I-11})$$

Ψ_e L'état propre et E_e l'énergie propre du système de N_e électrons.

Cette approche adiabatique a facilité la solution du problème, donc les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres parce qu'il y a de fortes interactions entre eux, donc cette approximation n'est pas suffisante pour résoudre l'équation de **Schrödinger**, C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de **Hartree** [21].

I. 3. L'approximation de Hartree :

C'est ce qu'on appelle l'approximation moyenne car les électrons et autres noyaux créent un champ intermédiaire dans lequel chaque électron se déplace indépendamment.

Nous pouvons donc approximer la solution du problème à plusieurs particules au problème à un électron [24 ,25], à partir de la possibilité de décrire la fonction d'onde du système électronique en vue directe des fonctions électroniques d'onde unique [26].

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}). \quad (\text{I-12})$$

N_e : le nombre total d'électrons

Ainsi l'énergie du système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i. \quad (\text{I-13})$$

Et l'équation de Hartree s'écrit comme suit :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I-14})$$

Où : $V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \left(\frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \right)$: potentiel active de Hartree.

$U_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|}$: l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de nucléation.

I. 4. L'approximation de Hartree-Fock :

Vladimir-fock a montré en 1930[26] que le défaut fondamentale de la fonction d'onde de Hartree était qu'elle ignorait le principe de Pauli, parce qu'un électron est un fermion, et donc la fonction anti-onde est symétrique par rapport à l'échange de deux électrons (c'est ce que Hartree a négligé) [17], par conséquent, **Hartree et Fock** ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde comme un déterminant de **Slater** [27].

Autrement dit, nous excluons la fonction d'onde de Hartree par le déterminant de Slater.

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_n) & \dots & \Psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I-15})$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ une uniformité constante.

Ce déterminant nous conduit à la nouvelle équation de **Hartree-Fock** pour le système à particule unique et nous écrivons :

$$\mathbf{E}_{\text{HF}} = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\mathbf{r}_i, \dots R_i \dots) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \mathbf{dr} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots) \mathbf{dr} \quad . \quad (\text{I-16})$$

En conséquence, l'énergie obtenue par **Hartree Fock** (\mathbf{E}_{HF}) est toujours exagérée, au fur et à mesure que le nombre d'électrons augmente, cette approximation devient aussi rapide très coûteuse en termes numériques car le nombre d'électrons augmente.

Afin de surmonter ces difficultés, il existe une méthode pratique connue sous le nom de *la théorie de la fonctionnelle de la densité*, il est considéré comme une alternative efficace [17].

I. 5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été développés en 1927 par **thomas** [28] et **fermi** [29] qui calculent l'énergie d'un atome par la représentation d'énergie cinétique en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [30].

En supposant que la densité des électrons est homogène, les interactions électroniques ont été traitées et leur énergie cinétique calculée, un peu plus tard **Dirac** [31] en 1928 a amélioré Ce modèle, en supposant que les effets de l'échange pourraient être pris en compte en introduisant la densité d'énergie d'échange de terme dans un gaz homogène d'électrons.

Sauf si l'approximation de **Thomas-Fermi** est assez rudimentaire car elle n'autorise pas la formation de molécules par exemple, tous cela nous a conduit à développer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [32].

I. 5. 1. Principe de la théorie :

I. 5. 1. 1. La densité électronique :

La densité électronique est la variable principale en DFT car il détermine la présence d'un élément de volume $d^3\mathbf{r}$, on a exprimé la densité comme un observateur mesurable uniquement en fonction de coordonnées spatiales.

La densité électronique comprend tous les éléments qui fournissent des informations sur le système qui contient le nombre total d'électrons (N) et tout les potentiels externe V_{ext} parce qu'il existe une analogie entre la densité électronique et les potentiels externe. Dans un système physique connu, de sorte que le nombre total d'électron peut être obtenu par intégration de la densité électronique sur les variables spatiale [18].

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{I-17})$$

Avec : $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$; $\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$

$F(\rho(\mathbf{r}))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et $\rho(\mathbf{r})$.

$F(\rho(\mathbf{r}))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ représente l'interaction noyau-électron [33].

1. 5. 1. 2. *Le théorème de Hohenberg-Kohn (La DFT comme une théorie de plusieurs corps) :*

A fin d'envisager la résolution de l'équation de **Schrödinger** via la densité électronique comme variable principal. **Hohenberg** et **Kohn** à établi deux postulats dans un cadre théorique permettant de trouver cette résolution [3].

1. 5. 1. 2. 1. *La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base) :*

La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn [25] :

Un système quantique stationnaire ; on a déterminé chaque quantité observable dans ce système par la densité électronique de l'état fondamentale, seule.

En d'autre terme, le but de DFT c'est de trouver l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité sans aucun recourt à la fonction d'onde. Ce n'est pas de trouver une bonne approximation à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Cela montre que chaque système poly électrique est une fonctionnelle de la densité électronique constitue la base théorique de la DFT [21].

1. 5. 1. 2. 2. *La deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel) :*

En principe, la densité de l'état fondamentale est suffisante pour obtenir toutes les propriétés du système électronique, mais on ne peut pas être sûr qu'une densité donnée soit la densité requise de l'état fondamental [3], pour ce problème, **Hohenberg-Kohn** [34] ont proposé une deuxième hypothèse qui stipule que l'énergie totale minimale du système correspond à la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ [17].

$$E_{\rho_{fond}}(\mathbf{r}) = \min E(\rho). \quad (\text{I-18})$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (\text{I-19})$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle. \quad (\text{I-20})$$

T : l'énergie cinétique des électrons.

V : le potentiel de l'interaction électronique.

Donc, connaissant $E(\rho)$, nous pouvons calculer les propriétés électroniques de tous les systèmes.

$E(\rho)$: l'énergie du système.

On note que cette théorie présente un défaut majeur pour son application directe en pratique car la forme de cette fonction $E_{HK}[\rho]$ n'est pas définie et à partir de laquelle Kohn et Sham ont résolu ce problème par approximation [3].

I. 5. 1. 3. Les équations de Kohn-Sham (La DFT comme une théorie à un seul corps) :

L'idée de base de **Kohn et Sham [35]** est d'introduire un système de particules sans interaction dans lequel leur état de base en tous points est de la même densité $\rho(\mathbf{r})$ que celle de l'état fondamental réel.

La démarche de **Kohn-Sham** comporte deux étapes:

- Les orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes. C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à **N** corps en interaction en utilisant une base de **N** orbitales à une particule (les orbitales de **Kohn-Sham**).

A partir de ce système fictif et des deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn**, nous pouvons écrire la fonctionnelle de l'énergie de **Kohn-Sham**.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-21})$$

$$E_{HK} = T[\rho] + \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}(\rho). \quad (\text{I-22})$$

Où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique et $F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui représente les contributions coulombiennes et cinétiques à l'énergie.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique du système.

V_H : Le potentiel de Hartree qui permet de calculer l'énergie d'interaction entre les électrons.

$E_{xc}(\rho)$: La fonctionnelle d'échange et corrélation qui prend en compte les termes manquant dans les deux expressions précédentes [21].

I. 5. 1. 4. *Traitement de l'échange et de corrélation :*

L'énergie d'échange $E_X(\rho)$ est définie comme l'énergie produite par la fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons (fermions) entre n'importe quelle paire électronique, cela se traduit par la séparation spatiale des électrons avec les deux mêmes spins, réduisant ainsi l'énergie de coulomb [32].

Par conséquent, le gaz d'électron combiné fournit une méthode pour résoudre les équations de **Kohn et Sham** [36]. Aussi, pour réduire l'avantage d'énergie de coulomb si la séparation des électrons de spin opposé correspond spatialement c'est ce qu'on appelle l'énergie de corrélation E_C .

Dans le cas général, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est la suivante :

$$E_{XC}[\rho]=E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (\text{I-23})$$

Finalement, la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(\mathbf{r})]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit [32].

Pour résoudre les équations de **Kohn-Sham**, on a besoin de deux approximations ; La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes(LDA), La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ que nous allons discuter(GGA) [19].

I. 5. 1. 4. 1. *Approximation de la Densité Locale (LDA) :*

Afin de résoudre le problème de la fonction de réticulation et la liaison, **Kohn et Sham** [35] ont proposé en 1965 une approximation de la densité locale qui considère que la plupart des solides proches des frontières du gaz d'électrons homogène.

L'idée de base dans LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange – corrélation pour un système hétérogène, en l'utilisant sur des parties infinitésimales

d'un gaz électronique homogène avec une densité égale à la densité locale pour un système hétérogène.

Cette approximation est considérée comme imparfaite, et non pour les systèmes peu homogènes : ce qui permet dans de nombreux cas d'obtenir une bonne description des caractéristiques du cas fondamentale, c'est pourquoi nous pouvons choisir l'énergie échange-corrélation le gaz d'électrons densément homogène $\rho(\mathbf{r})$ [17]:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \epsilon_{XC} \rho(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \quad (\text{I-24})$$

L'approximation LDA ignore complètement les corrections de corrélation croisé qui doivent être effectuées lorsque la densité électronique n'est pas localement homogène. Néanmoins, le LDA est particulièrement efficace et son application aux atomes et aux molécules est bien justifiée par le succès ces applications numériques [3].

I. 5. 1. 4. 2. *Approximation du Gradient Généralisé GGA :*

L'approximation LDA est basée sur le modèle homogène des gaz d'électrons, et en général on peut considérer que tous les systèmes réels sont hétérogènes, autrement dit, la densité électronique varie localement, ce qui a conduit à l'émergence d'une approximation de gradient (GGA) elle est également appelée méthode non locale car elle ne dépend pas uniquement de la densité électronique, cela dépend aussi de son gradient , et grâce à cette modification [17]: le terme énergie a été écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}([\rho], |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{I-25})$$

DFT prospérait dans les domaines de la physique et de la chimie ,la théorie a surmonté les difficultés que les méthodes traditionnelles ont rencontrés comme les approximations et les précédent théorie ,il est capable d'étudier des systèmes relativement grande et de décrire plusieurs système que les méthodes expérimentales n'ont pas peu étudier ,c'est pourquoi les résultat de DFT sont assez satisfaisants proches des données expérimentales et à des couts relativement faibles avec des méthodes traditionnelles qui consomment à la fois de l'argent et de temps .malgré cette amélioration significative ,il y a encore des difficultés dans l'utilisation de la DFT comme la décririez des interactions entre les molécules surtout les forces faibles

états de transition électronique, Calculer l'énergie de gap dans les semi - conducteurs .

Ces changements peuvent influencer le résultat de DFT. À fin d'éviter ces problèmes, de nouvelles méthodes de DFT ont été développées et font actuellement l'objet de recherches.

I. 6. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) :

La DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab-initio de la dynamique des réseaux des solides. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

Cette théorie a commencé dans les années 1930, mais n'était pas efficace avant les années 1970, nous appliquons la théorie DFPT au même système étudié par DFT, mais en appliquant une perturbation externe par exemple : un déplacement atomique ou un champ électromagnétique. On distingue cette perturbation par la modulation spatiale introduite par le vecteur d'onde dans les solides [21], pour qu'un DFPT de premier ordre produise une réponse linéaire aux orbitaux de **Kohn** et **Sham**, et une réponse énergétique quadratique de l'ordre de plus de $(2n+1)$.

Afin de calculer les propriétés dynamiques nous utilisons des approximations mathématiques : approximation **harmonique**, et approximation **adiabatique**.

Ces deux approximations sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique de la dynamique atomique et de l'électronique de tout système [37].

I. 6. 1. Approximation adiabatique :

Dans un solide, chacun des N noyaux atomiques, de masse M_I , a un déplacement $\vec{U}_I = \vec{R}_I - \vec{R}_I^0$, autour de sa position d'équilibre statique \vec{R}_I^0 .

Le cortège des N_e électrons en mouvement, de masse, forme les liaisons chimiques caractérisées par la densité électronique, $\rho(\vec{R}, \vec{r}_e)$, où \vec{R} et \vec{r}_e sont les coordonnées atomique et électronique du système.

L'approximation de **Born Oppenheimer** consiste à dissocier le mouvement quantique des noyaux de celui des électrons [22], ce qui nous permet d'écrire l'énergie du système comme une fonction de l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaire $\vec{R} \equiv (\vec{R}_I)$ l'Hamiltonien décrivant les mouvements des noyaux s'écrit :

$$\hat{H}_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + E(\vec{R}) . \quad (\text{I-26})$$

Où \vec{R}_I est la coordonnée du l'i-nième noyau de masse M_I , et $E(\vec{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ crée par les noyaux fixes en \vec{R}_I .

L'hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques, s'écrit :

$$\hat{H}(\vec{R}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,I} V_I(\vec{r}_i - \vec{R}_I) + E_N(\vec{R}). \quad (\text{I-27})$$

Où $E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux.

$E(\vec{R})$ est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien $\hat{H}(\vec{R})$ est c'est aussi la valeur propre de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien $\hat{H}(\vec{R})$. La résolution de cette équation peut se Faire dans le cadre de la DFT qui reformule l'équation de Schrödinger en termes de densité électronique et d'un problème à un seul électron (équation de **Kohn et Sham**).

En résumé : la réponse des électrons au mouvement nucléaire est considérée comme Adiabatique, c'est-à-dire la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires est déformée progressivement lors de leur variation [3].

I. 6. 2. L'approximation harmonique :

Cette approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre \vec{R}_I^0 Alors l'énergie $E(\vec{R})$ du système peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques $\vec{u}_{I\alpha} : \vec{R} - \vec{R}_I^0$.

$$E(\vec{R}) = E_0 + \sum_I \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial U_{I\alpha}} \Big|_{\vec{U}_{I\alpha} + \sum_{I,J} \vec{U}_{I\alpha} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial U_{I\alpha} \partial U_{J\beta}} \Big|_{\vec{U}_{J\beta}} . \quad (\text{I-28})$$

Est le vecteur de déplacement de l'atome par rapport à sa position d'équilibre dans la direction α .

I. 7. L'auto-cohérence dans les calculs :

En résoudre les équations de **Kohn** et **Sham** pour simplifier les calculs des points symétriques dans la première zone de Brillouin, les états propres sont obtenus par la diagonalisation de l'hamiltonien de **Kohn-Sham**. En utilisant le cycle d'intégration pour obtenir les solutions de manière itérative illustré par l'organigramme de la **figure I-1** et nous commençons par un test d'intensité $[\rho]_{in}$.

Nous calculons la matrice de **Kohn** et **Sham** en utilisant une superposition des densités atomiques et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de **Kohn-Sham**, à cette étape, en calculant la nouvelle densité $[\rho]_{out}$. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge $[\rho]_{in}$ et $[\rho]_{out}$ de la manière suivante [4]:

$$[\rho]_i^{i+1} = (1+\alpha) [\rho]_{in}^i + \alpha [\rho]_{out} \quad (\text{I-29})$$

i : représente l' $i^{\text{ème}}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

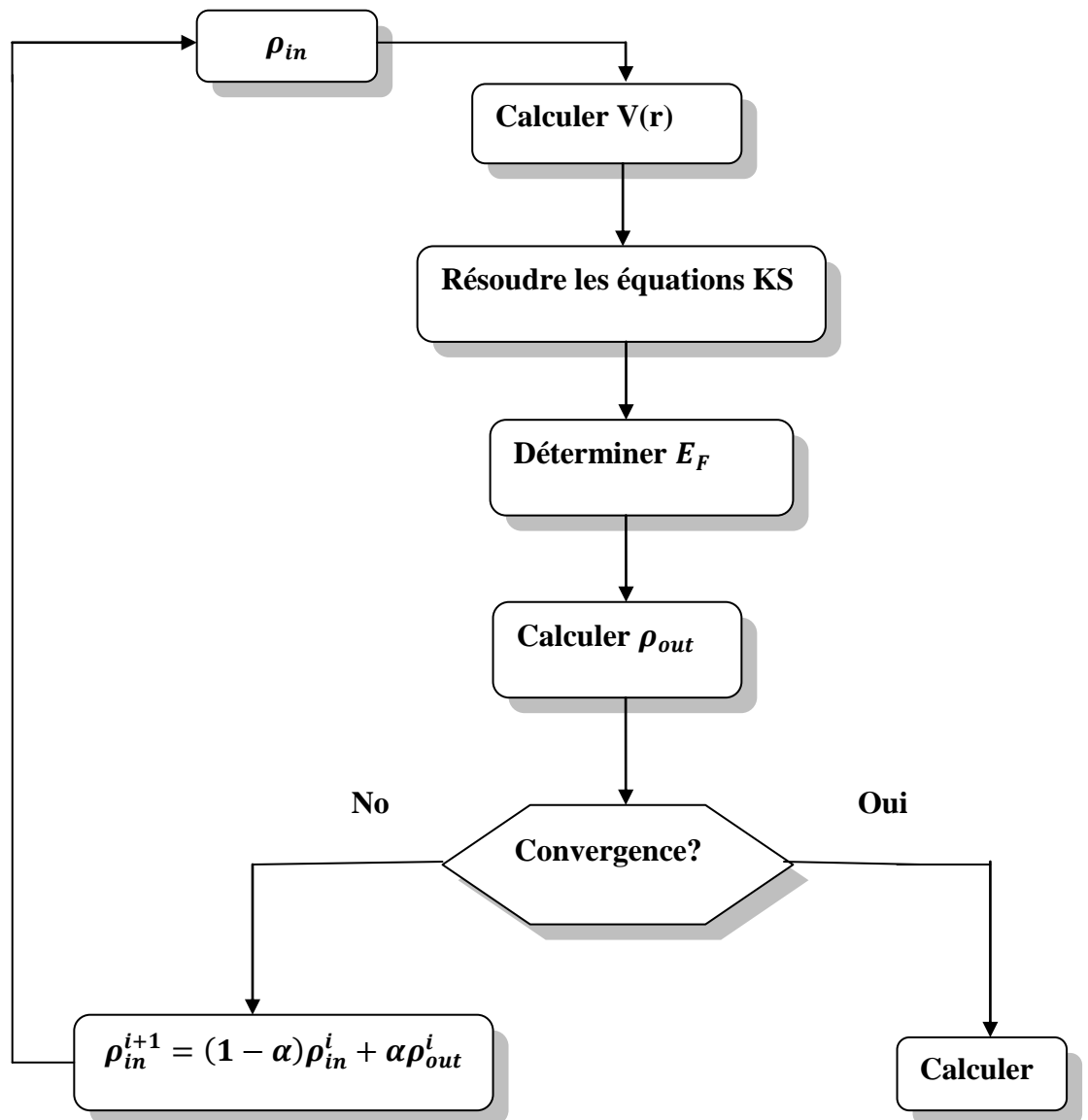
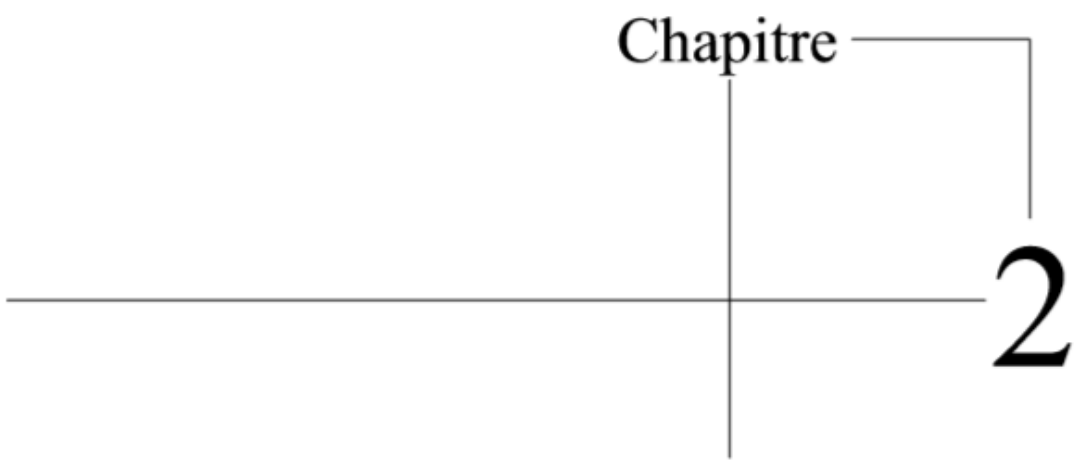


Figure I.1 : Cycle auto cohérence dans l’approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre  2

**La méthode des Pseudo-potentiels
& les Ondes Planes.**

Introduction :

Grace à la précieuse contribution de la physique numérique, des techniques de calcul efficaces ont été découvertes qui nous permettent de tester des modèles théoriques, prédire les propriétés des matériaux ou encore d'examiner des phénomènes difficiles à atteindre par l'expérience.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories :

- Les méthodes empiriques
- Les méthodes semi-empiriques
- Les méthodes ab-initio.

Les méthodes avancées ou ab-initio sont :

- La méthode des ondes planes augmentées A.P.W.
- La méthode des ondes planes augmentées linéarités LAPW.
- La méthode du pseudo potentiel.

La technique du pseudo-potentiel, introduite pour la première fois par Fermi(1934) c'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électronique des solides [38].

Hellmann [39] a proposé par suite une approximation du pseudo-potentiel utilisé dans les métaux alcalins.

Plusieurs autres suggestions [40, 41, 42] sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. Le pseudo-potentiel a été utilisé pour première fois en 1958 pour le calcul de la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques [43,44].

II. 1. Les ondes planes :

Sous la théorie DFT, la base des ondes planes est liée aux conditions aux limites périodiques surtout pour étudier les solides [45], Afin de calculer l'énergie totale des solides, l'expansion des ondes planes des fonctions de **Kohn** et **Sham** est très importante car elle prend en compte la périodicité du réseau cristallin[46].

En suivant le théorème de **Bloch**, nous pouvons représenter la fonction d'onde en chaque point k , on a utilisé une base d'onde plane séparée, En principe, pour représenter clairement la fonction d'onde, nous avons besoin d'un très grand nombre d'ondes planes [33], et dont l'équation était représentée sous la forme suivant:

$$u_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \tag{II-1}$$

Cette méthode représente la base d'un groupe de méthodes appelées ondes planes comme les ondes planes orthogonalités et augmentées [47], par conséquent, il peut être considéré comme des fonctions de base pour l'étude des matériaux cristallins ainsi qui les utilisent dans l'étude des systèmes moléculaires [48].

II. 2. La méthode du pseudo-potentiel :

Des expériences ont montré que les propriétés physiques et chimiques des molécules ou des solides sont déterminées par des électrons de valence [49], c'est parce que le noyau n'a aucun effet sur les électrons de valence. Aussi que l'énergie totale des électrons dans le cœur est nulle [47], Par conséquent, ce potentiel est formé en remplaçant le potentiel ionique $V_{e,ion}$ par un pseudo potentiel V_{ps} qui dépend d'un ensemble de pseudo fonctions-ondes Ψ_{ps} plutôt que des fonctions d'onde vraies Ψ [50].

Et nous écrivons :

$$V_{ps}(r) = V_{e,ion}(r) . \tag{II-2}$$

$$\Psi_{ps}(r) = \Psi(r) . \tag{II-3}$$

Pour : $||r_c|| > r$

Le pseudo potentiel doit être déterminé par le fait que l'énergie associée aux orbitales de pseudo-valence = l'énergie associée aux orbitales réelles.

Lorsque les électrons du cœur sont pris en compte dans les calculs, les fonctions des ondes qui leur correspondent sont perpendiculaires à celles des électrons de valence et de là les orbitales du cœur varient fortement dans la région du cœur, on remplace donc les vrais orbitales de valence par des pseudos orbitales qui diffèrent légèrement à la périphérie du noyau.

Quand à l'extérieur de la région centrale, c'est-à-dire au-delà du rayon de la coupure r_c , les pseudo-orbitales se confondent avec les orbitales réelles [49].

r_c : La moitié du diamètre qui borde la région de cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [33].

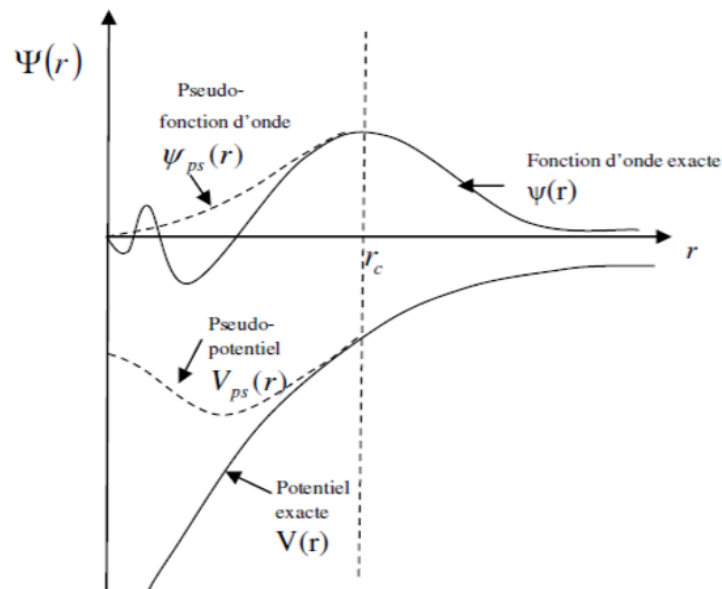


Figure II.1 : Illustration du potentiel avec tous-électron (lignes continues), Pseudo-potential (ligne discontinues) et leur fonction d'onde correspondante [51].

Le pseudo-potential est écrit de façon générale comme un développement sur les harmoniques sphériques $\langle |Y_{l,m}| \rangle$

$$V_{ps} = \sum_{l,m} \langle Y_{l,m} | V_l | Y_{l,m} \rangle. \quad (\text{II-4})$$

L'approche du pseudo-potential nous permet de développer des fonctions d'onde de parité sur un faible nombre d'ondes planes [50]. Il est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres

propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc [47], une variante de cette méthode appelée **méthode empirique du pseudo-potentiel**, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de partie imaginaire du constant diélectrique.

Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

- 1) La première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique.
- 2) La seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique [33].

Il existe quatre grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- Les pseudos potentiels à norme conservée introduits par **Hamman et al** [52].
- Les pseudos- potentiels ultra-doux introduits par **Vanderbilt** [53].
- Les pseudos potentiels dual-space Gaussian introduit par **Geodecker et al** [54, 55].
- Les pseudos potentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais « Projector augmented wave » [56], qui ne conservent pas la norme.

Les méthodes de construction de pseudo potentiel se divisent en deux catégories : les méthodes à norme conservée et les méthodes de non conservation de la norme [33].

Et nous avons choisi d'utiliser les pseudos potentiels a norme conservé pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique [3].

II. 2. 1. Les pseudo-potentiels à norme conservée :

L'efficacité du pseudo-potentiel a évalué considérablement en 1979 quand Hamann, Schlüter et Chiang (H-S-C) ont proposé une méthode exigeant à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous, les électrons, non seulement pour les valeurs propre de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au delà de la région de cœur, et que la charge contenue

dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potentiel est dit à norme conservée, cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potentiel de grande qualité [38] .

Cette évolution a été motivée en vue des buts suivants :

1. Décrire les pseudo-fonctions d’ondes par un nombre fini d’ondes planes avec les quelles une bonne convergence est obtenue.

2. Augmenter leur transférabilité; qui signifie d’un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire les autres avec exactitudes [57].

3. La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude [33].

II. 2. 1. 1 Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservé :

II. 2. 1. 1. 1 Pseudo-potentiel de Troullier Martins :

Les paramètres pseudo-potentiels à norme conservées ont été définis par **Troullier Martins**, tout d’abord, ils prolongent la pseudo-fonction d’onde à l’intérieure du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœud:

$$p_l^{ps}(\vec{r}) = \begin{cases} R_l^{AE}(\vec{r}) & \text{si } r \geq r_c . \\ r^l \exp(p(r)) & \text{si } r \leq r_c . \end{cases} \quad \text{(II-5)}$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} . \quad \text{(II-6)}$$

II. 2. 1. 1. 2 Pseudo-potentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par:

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2} r_{loc}} \right) + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 \right] + \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^4 + c_4 \left(\frac{r}{r_{loc}} \right)^6 \right] . \quad \text{(II-7)}$$

erf : est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique.c.a.d. La charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{m+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{ij}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r'). \quad (\text{II-8})$$

Où :

$Y_{l,m}$ Sont les harmoniques sphériques l est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(\frac{-r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}}. \quad (\text{II-9})$$

Γ Représente la fonction Gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome.

Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers [58].

Chapitre

3

Résultats et discussions.

Introduction:

Dans ce chapitre, nous travaillons sur les composés ZnS et ZnSe dans la structure zinc blende, en utilisant l'une des codes ab-initio, à savoir le code **ABINIT**.

Le code ABINIT :

Est une suite logicielle permettant de calculer les propriétés optiques, mécaniques, vibratoires et autres propriétés observables des matériaux. En partant des équations quantiques de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), vous pouvez créer des applications avancées avec des théories de perturbation basées sur la DFT et les fonctions de plusieurs corps [59].

III.1. Description du cristal :

Un cristal est définie par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Le système étudié consiste en une collection d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les cotés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ Le potentiel a la symétrie de translation du réseau c.-à-d. que :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}). \quad (\text{III-1})$$

Où \vec{R} est un vecteur primitif du réseau : $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ et n_i sont des entiers [3].

III. 2. La Première zone de Brillouin

Par définition, la maille primitive de **Wigner-Seitz** du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes «maille de Wigner-Seitz» et «première zone de Brillouin» se réfèrent à des constructions géométriques identiques, en pratique, le dernier terme n'est appliqué que à la maille de l'espace des \mathbf{k} , l'importance de la première zone de Brillouin apparait lors de la description de la fonction de **Bloch** dans un système périodique répétitif.

III.3. Théorème de BLOCH :

Dans un cristal parfait a une température de 0k, les électrons de cœur sont disposé périodiquement dans un état instable de sorte qu'ils vibrent autour de leur

position d'équilibre, les électrons de valence se déplacent en présence d'un potentiel périodique en raison de la disposition des électrons de cœur.

En 1928, **Felix Block** [60] a prouvé une théorie importante indiquant que les solutions à l'équation de *Schrödinger* pour un potentiel périodique [21] peuvent être écrites sous forme de produit d'une onde plane $\exp(\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ et d'une fonction $\mathbf{u}_{i,k}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais [43].

Pour qu'au point \mathbf{r} puisse être écrit : $\mathbf{u}_{i,k}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. (III-2)

Où :

$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ est un vecteur de translation du réseau direct, l_1, l_2 et l_3 sont des entiers et les trois vecteurs unitaires du réseau, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 de trois directions de l'espace.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_i(\mathbf{r}) \exp(\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad \text{(III-3)}$$

Où :

$\Psi_i(\mathbf{r})$ Représente la fonction d'onde pour l'électron indexé par i .

\mathbf{k} : est un vecteur du réseau réciproque, il est confiné dans la première zone de Brillouin, la petite zone du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie, le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini.

III. 4. Les structures cristallines :

Les matériaux étudiés dans notre travail aux structures (phases) :

III. 4. 1. Structure Zinc-blende :

C'est une structure cubique qui comporte deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube, donc la structure Zinc-blende du groupe **II-VI** est obtenue en remplaçant les deux atomes identiques dans la maille unitaire d'une structure diamant par deux atomes différents l'un appartient au groupe **II** et l'autre au groupe **VI**.

Ces atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

-Quatre atomes du groupe **II** dans les positions :

$(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$.

-Quatre atomes du groupe **VI** dans les positions

$(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.

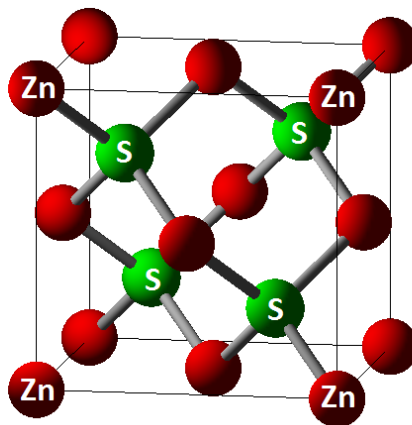


Figure III.1 : Structure cristalline de zinc blende ZnS.

III. 4. 2. Structure Würtzite (Hexagonal) :

Le groupe spatial de la würtzite est **P63mc**, dans cette structure, les deux atomes du groupe occupent les positions $(2/3, 1/3, 1/8)$ et $(0, 0, 5/8)$; et les deux atomes du groupe **VI** occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Chaque atome du groupe **II** est lié à quatre atomes du groupe **VI** disposés aux sommets d'un tétraèdre.

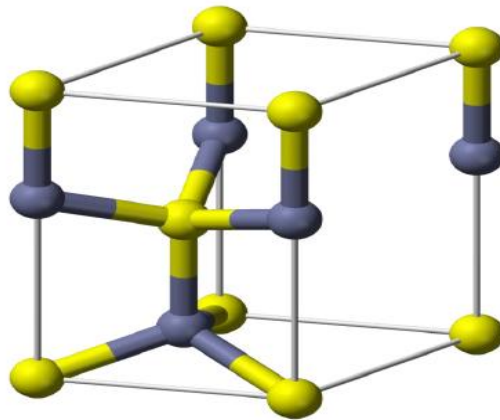


Figure III.2 : Structure cristalline de Wurtzite.

III. 5. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons utilisé le code ABINIT qui est basé sur les pseudo-potentiels et les ondes planes sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le code ABINIT a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, les propriétés dynamiques et thermodynamiques des composés ZnS et ZnSe dans la structure zinc blende.

Dans notre calcul nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour l'énergie d'échange et de corrélation. Nous avons utilisé la forme de pseudo-potential à norme conservé proposé par **Troullier-Martins [61]** pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux.

Avant de lancer les calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certain paramètre tel que : l'énergie de coupure E_{cut} <<cutoff>> de 30 Hartree et le nombre de points de la première zone de Brillouin (ngkpt) 4x4x4. Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul.

Les configurations électroniques des éléments ZnS et ZnSe :

Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$): [Ar] $3d^{10} 4s^2$.

Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$): [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$.

S ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$): [Ne] $3s^2 3p^4$.

III. 6. Propriétés structurales :

Les composés binaires semi conducteur ZnX (X=S, Se) sont cristallisés dans la structure zinc blende, ou le groupe d'espace est **F-43m**.

On a calculé les propriétés structurales des composés ZnS et ZnSe tel que le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B'_0).

A fin de calculer les paramétrées de réseau ; on se fait la minimisation de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du volume (au voisinage de paramètre expérimentale), puis on fait l'interpolation et l'ajustement avec l'équation de **Murnaghan [62]**.

$$E(v) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cte . \quad (\text{III-4})$$

Avec :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} . \quad (\text{III-5})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} . \quad (\text{III-6})$$

Et

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) . \quad (\text{III-7})$$

Les valeurs sont indiquées par rapport aux autres valeurs théoriques et expérimentales on a aussi les résultats numériques sont résumés avec d'autres résultats obtenus par d'autre calcul dans le tableau **III.1** :

Tableau.III.1 : Les paramètres du réseau et le module de compressibilité (GPa) et sa dérivée pour les composés ZnS et ZnSe dans la phase zinc blende.

Composés		a(A°)	B ₀ (Gpa)	B'₀
ZnS	Notre travail	5,412	74,2	3,89
	Autres travail	5,4109 ^[63]	-	-
		3,755 ^[4]	84,99 ^[4]	4,67 ^[4]
		3,982 ^[68]	85,82 ^[69]	-
3,74 ^[69]		-	-	
5,352 ^[12]		83,1 ^[12]	4,43 ^[12]	
5,410 ^[71]		76,9 ^[71]	4,9 ^[71]	
5,406 ^[11]		81,6 ^[11]	4,73 ^[11]	
5,404 ^[74] ; 5,345 ^[75]	78 ^[74]	-		
5,342 ^[79]	89,67 ^[79]	4,44 ^[79]		
5,409 ^[8]	-	-		
Expérimental	3,823 ^[65] ; 3,816 ^[66]	74 ^[67]	-	
	5,410 ^[76]	78 ^[77]	-	
	5,412 ^[80]	75 ^[80]	4,00 ^[80]	
	5,41 ^[81]	77,1 ^[81]	4,00 ^[81]	
ZnSe	Notre travail	5,672	59	4,71
	Autres travail	5,667 ^[64]	-	-
		3,9305 ^[4]	70,78 ^[4]	4,73 ^[4]
		3,66 ^[69]	70,59 ^[69]	-
5,623 ^[12]		68,9 ^[12]	4,36 ^[12]	
5,606 ^[72]		70,5 ^[72]	-	
5,667 ^[73]		69,3 ^[73]	-	
5,667 ^[11]		59 ^[11]	5,41 ^[11]	
5,681 ^[74] ; 5,618 ^[75]	66 ^[74]	-		
5,624 ^[79]	71,82 ^[79]	4,88 ^[79]		
5,668 ^[8]	-	-		
Expérimental	3,99 ^[70]	-	-	
	5,667 ^[78]	59,5 ^[77]	-	
	5,667 ^[82]	64,7 ^[82]	4,77 ^[82]	
	5,667 ^[83]	69,3 ^[83]	-	

Les résultats obtenus par cette méthode est en bon accord avec les datas disponibles, on a remarqué que la valeur de paramètre de réseau obtenu par l'approximation GGA est compatible à la valeur expérimentale.

III. 7. *Dynamique de réseau*

Le modèle théorique de la dynamique des réseaux permet de reproduire les valeurs expérimentales avec une grande précision par l'ajustement des paramètres des modèles aux valeurs empirique, et pour cela , dans ces dernières années on a besoin à des approches des premiers principes [84].

Un phonon caractérise une vibration cristalline, c'est à dire une onde se propageant avec une certaine vitesse, une énergie, une polarisation et une direction. La théorie de la vibration de réseau est définit par les modes ou branches, de vibration en relation de dispersion.

La branche inférieure, dite acoustique ; les deux premiers sont transversales (TA) et le dernier et longitudinale (LA) ; leur dispersion est maximale au point Γ et relativement plate aux limite de zone de Brillouin, les phonons (TA) ont des petites énergies par rapport aux phonons (LA), c'est-à-dire que les phonons TA se propagent avec des petites vitesses comparaison aux phonons (LA).

La branche supérieure est dite optique car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux. On se trouve deux types dans les branche optiques, une est transversale(TO) et deux sont longitudinaux(LO).Les énergies des phonons (TO) sont plus petites que celle des phonons (LO) [32].

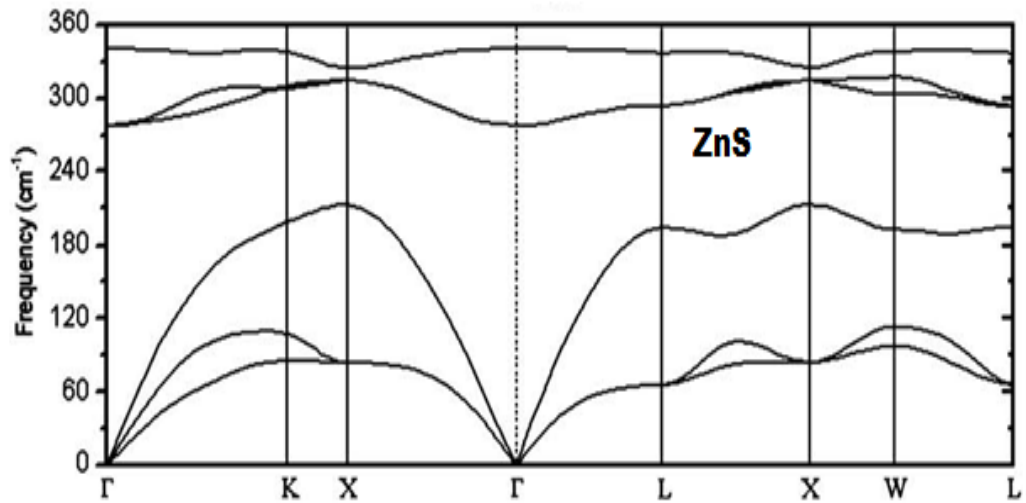


Figure III.3 : courbe de dispersion des phonons du composé ZnS à l'équilibre dans la structure zinc blende.

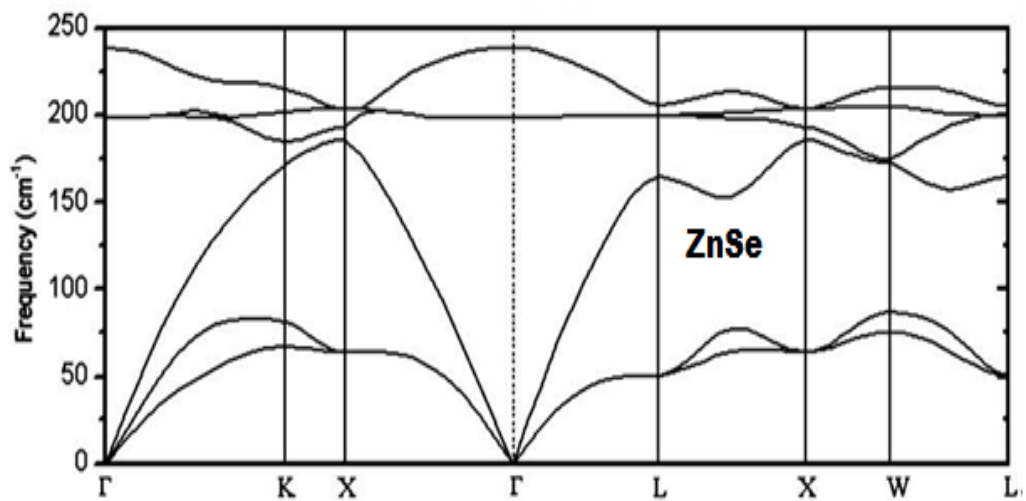


Figure III.4 : courbe de dispersion des phonons du composé ZnSe à l'équilibre dans la structure zinc blende.

En faisant appel à la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle DFPT, nous avons tracé les courbes des fréquences des phonons aux points de haute symétrie Γ , X et L des matériaux ZnS et ZnSe, dans la structure zinc blende dans la figure III.3-4.

On remarque trois branches à basse fréquence dite acoustique et trois branches haute fréquence dite optiques ; diverger dans le composé ZnS et entrelacés dans le composé ZnSe.

III. 8. Propriétés thermodynamiques

Thermodynamique c'est un mot composé de deux parties, signifiant chaleurs, et dynamique, qui est la science de la cinématique.

A partir des calculs ab-initio avec la méthode du pseudo potentiel, on peut remonter des grandeurs thermodynamique comme l'énergie libre, capacité thermique, l'entropie, énergie interne dans l'approximation quasi harmonique qui ont fait un bon résultat.

Les propriétés thermodynamiques sont évaluées dans l'intervalle de température de 0K à 1000K pour les composés ZnS et ZnSe dans la phase zinc blende.

III. 8.1. L'énergie libre (énergie Gibbs) :

A température finie, la stabilité thermique d'un système solide est déterminée par l'énergie libre de Gibbs, en termes de température absolue, donnés par l'expression suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (\text{III-8})$$

Où ΔH et ΔS sont l'enthalpie et l'entropie respectivement.

III. 8.2. La capacité thermique :

Lorsqu'un corps absorbe une quantité de chaleur à volume constante, alors l'évolution de température correspondante est liée à une quantité thermodynamique appelée La capacité thermique C_v .

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{W_l} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d(\omega). \quad (\text{III-9})$$

III. 8. 3. *L'entropie*

L'entropie développe le concept, afin de mesurer le désordre, c'est une fonction thermodynamique qui ne dépend que de l'état initial et final, et qui est effectuée par deux facteurs de base : la quantité de chaleur et la température absolue.

L'entropie est définie dans l'approximation quasi harmonique comme suit :

$$S = 3nNK_B \int_0^{\omega_l} \left[\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right)^2 \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \{ 2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \} \right] g(\omega) d\omega. \quad \text{(III-10)}$$

III. 8. 4. *L'énergie interne :*

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système, A l'échelle microscopique, l'énergie interne du système est définie comme la somme des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} de toutes les particules formant le système.

L'énergie interne se traduit dans l'approximation quasi harmonique par l'expression suivante :

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_l} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) g(\omega) d\omega. \quad \text{(III-11)}$$

n : Le nombre d'atomes par maille élémentaire.

N : le nombre de mailles unitaires.

K_B : constante de Boltzmann.

\hbar : le constante de Plank sur 2π .

Nous avons tracé les courbes représentatives des variations des grandeurs thermiques : $C_V(T)$, $S(T)$, $E(T)$, $F(T)$ respectivement, en fonction de la température pour chacun des composés **ZnS** et **ZnSe** dans les figures suivantes :

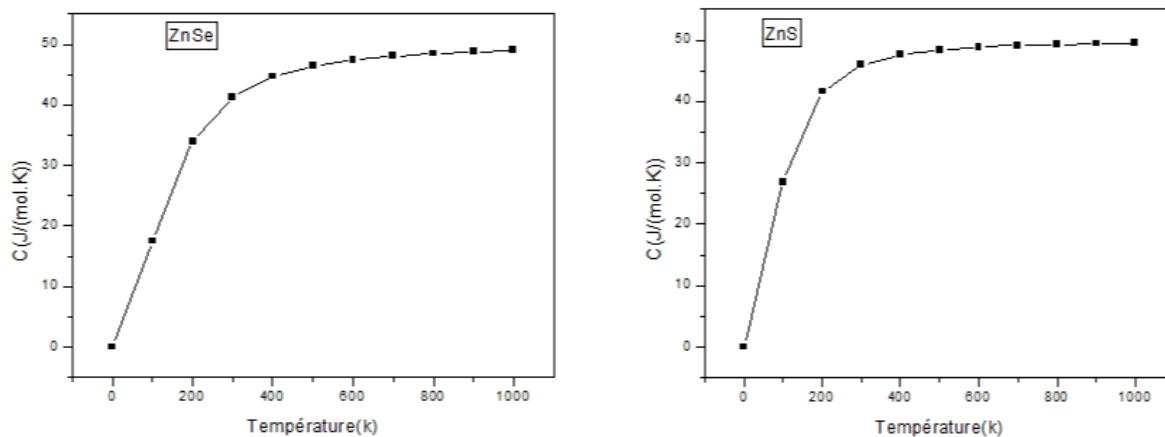


Figure III.5: Variation de la capacité thermique des composés **ZnS** et **ZnSe** en fonction de la température.

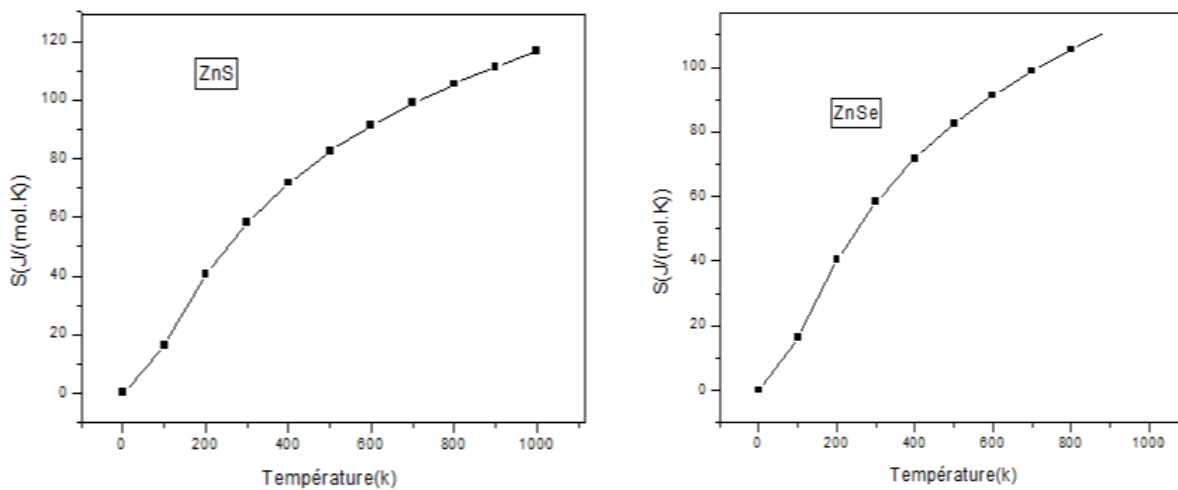


Figure III.6 : Variation de l'entropie des composés **ZnS** et **ZnSe** en fonction de la température.

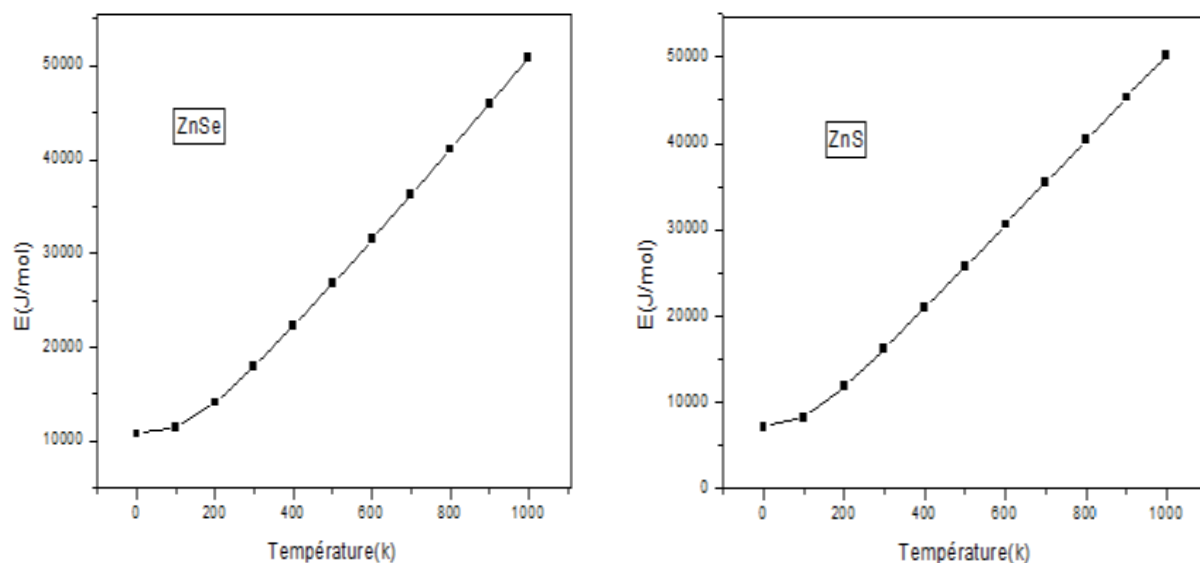


Figure III.7 : Variation de l'énergie interne des composés **ZnS** et **ZnSe** en fonction de la température

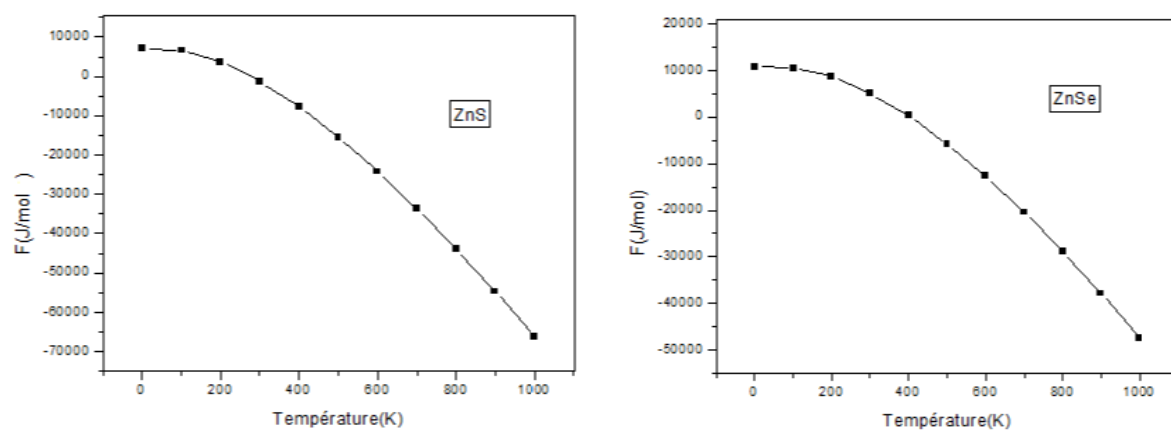


Figure III.8 : Variation de l'énergie libre des composés **ZnS** et **ZnSe** en fonction de la température.

A partir des courbes de la figure **III.5**, nous constatons que la capacité thermique augmente fortement pour les températures inférieures à 200K puis elle stabilise se rapprochant graduellement de la valeur de Dulong-Petit à environs

(48J/mol K) due aux approximations anharmoniques du modèle de Debye, et ceci pour tous les matériaux.

Les courbes de la figure **III.6**, montrent la variation de l'entropie en fonction de la température pour les composés **ZnS** et **ZnSe**, Nous constatons une augmentation rapide de l'entropie en fonction de la température, ce qui indique l'augmentation de désordre **[85]**.

A partir des courbes des figures **III.7-8**, illustrant la variation de l'énergie interne en fonction de la température ; nous constatons une variation lente aux faibles températures ($T < 200\text{K}$) de l'énergie interne pour les composés, elle varie plus rapidement aux hautes températures, nous avons observée, quand la température augmente l'énergie interne augmente aussi, au contraire pour l'énergie libre, qui diminue avec la température **[86]**.

Conclusion

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, dynamique et thermodynamique de sulfure de zinc ZnS et sélénium de zinc ZnSe dans la structure zinc blende, par la méthode des pseudos potentiels avec une base d'onde plane en utilisant le code ABINIT dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT.

L'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivée sont obtenus avec un bon accord avec celle déterminés théoriquement et expérimentalement.

L'étude des propriétés dynamiques et effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé(DFPT), la relation de dispersion pour les deux composés ZnS et ZnSe montrent six branches, les trois premier sont acoustiques et les autre sont optiques.

Enfin, nous avons étudié l'effet de la température sur les grandeurs thermodynamiques telles que : la capacité thermique, l'entropie, l'énergie interne et l'énergie libre.

La capacité thermique augmente en rapprochant à une valeur constante qui s'appelle constante de Dulong-Petit. L'entropie augment avec l'augmentation de la température. Finalement, l'énergie interne augmente quand la température augmente au contraire de l'énergie libre qui diminue en fonction de la température.

Références

- [1] M.Z. Fares, Etude ab-initio des propriétés structurales, élastique, thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles ZnX_2O_4 (X=Al, Ga et In), thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-1 (2016).
- [2] M. Reffas, Etude des propriétés physique de quelques matériaux cristallins par la méthode PP-PW, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-1 (2017).
- [3] S. Aouadi, calcul ab-initio des propriétés structural, électronique et dynamique, élastique des semi-conducteurs III-V à base phosphore, thèse de doctorat, Université Badji mokhtar Annaba (2009).
- [4] S. Ferahtia, S. Saib, N. Bouarrissa, S. Benyettou, structural parametres, elastic properties and piezoelectric constants of wurzite ZnS and ZnSe under pressure, *Superlattices and Microstructures*, 67 (2013).
- [5] T. Sidot, Etude *Sur les propriétés de la blende hexagonale*, [*Compt.Rend.*](#) Vol 63, (1866).
- [6] R. Coustale, F. Prevet, Étude sur la phosphorescence du sulfure de zinc, Presses universitaires de France, Paris, p. 7-10, (1930).
- [7] Greenwood, Norman N. Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press Oxford, (1984).
- [8] O. Zakharvov, A. Rubio, X.Blaz, M. L.Cohen, and Steven G.Louie, quasiparticle band structure of six II-VI compounds :ZnS, ZnSe, ZnTe, Cds, CdSe and CdTe, *Physical review B*, VOL 50, 15 (1994).
- [9] K. Ławniczak-Jabłńska, R. J. Iwanowski, and Z. Gołacki, A. Traverse, S. Pizzini, and A. Fontaine, I. Winter and J. Hormes, local electronic structure of ZnS and ZnSe doped by Mn, Fe, Co, and Ni from x-ray-absorption near-edge structure studies, *PHYSICAL REVIEW B*, VOL 53, 3 (1995).
- [10] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, Band gaps quasiparticle on ZnO, ZnS and ZnSe in the zinc-blende structure by GW approximation, *PHYSICAL REVIEW B*, VOL 60, 15, (1999).

[11] F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier, Atomistic study of zinc-blende CdS, CdSe, ZnS, and ZnSe from molecular dynamics, *Materials Chemistry and Physics* 66 (2000).

[12] A. Qteish, A. Munoz, Stability and Structural Properties of ZnS and ZnSe under High Pressure, *phys. Stat. sol (b)* 223,417 (2000).

[13] R.Khenata, A.Bouhemadou , M.Sahnoun, Ali. H. Reshak, Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure, *Computational Materials Science* 38, (2006).

[14] P. N. Krylov, E. A. Romanov, and I. V. Fedotova, Structure and Properties of Nanocrystalline ZnS and ZnSe Films, *Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol 7, 3, 2012.

[15] A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, M.M. Ivashchenko, I.Yu. Protsenko, H. Cheong, Properties of the Window Layers for the CZTSe and CZTS Based Solar Cells, *NANO-and ELECTRONIC PHYSICS. VOL 4*, 01024 (2012).

[16] H. Hilal kurt, E. Tanriverdi, Electrical Properties of ZnS and ZnSe Semiconductors in a Plasma-Semiconductor System, *Electronic materials*, Vol. 46, 7, (2017).

[17] مروة رزاق زوازي، دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنيلين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2019).

[18] K. Beldjoudi , Etude ab-initio des propriétés élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés BeP₂N₄ et Si₃N₄ pouvant avoir la structure spinelle, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif-(2020).

[19] A. Adjadj, Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages Ca_xZn_{1-x}O et Ca_xZn_{1-x}S par la méthode ab-initio FP-LMTO, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel_Abbès (2016).

[20] P.kireev, La physique des semiconducteurs, 2éme édition, Editions Mir Moscou, (1975).

[21] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages Zn_xCd_{1-x}Se et ZnSe_{1-x}Te_x, le β-SiC, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-(2011).

-
- [22] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 457 (1927).
- [23] M. Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, thèse de doctorat, (2007).
- [24] D.R.Hartree, Proc.Cambridge philos Soc.24, 89(1928).
- [25] D.R.Hartree, the calculation of atomic structures, John Wiley and Sons, New York. p376, (1957) .
- [26] V. Fock , Z. physik, 61,126(1930).
- [27] J.C.Slater, phys.Rev.35, 210(1930).
- [28] L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. soc, 23 :542 (1928).
- [29] E. Fermi. Z. phys, 48 :73 (1928).
- [30] H. perron, simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surface de TiO₂ et de NiFe₂O₄, Université paris sud-parisXI,(2007).
- [31] PA. M. Dirac. Proc. Cambridge philos. Soc, 26 :376 (1930).
- [32] Y. Chaouch, étude ab-initio des spectres des phonons et les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs, thèse de doctorat, (2016).
- [33] S. Benyettou, calcule de premier principe de quelque propriété physique de quelques alliages semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université Mohamed khider de Biskra (2016) .
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A 140, (1965) 1133.
- [36] D. S. SHOLL, JANICE A. STECKE, DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction, livre, John Wiley(2009).
- [37] K. Refson, Paul R.tulip and Stewart J .Clark ,variation density-functional perturbation theory for dielectrice and lattice dynamics, Physical Riview B 73 (2006).

-
- [38] Mme Brahmia n_ee S. Azzi, Etude de premier principe de la structure electronique des composés Yttrium-V (YN, YP, YAs, YSb et YBi), Thèse de doctorat, Université D'ORAN des sciences et de la technologie, Mohamed boudiaf (USTO-MB) (2014).
- [39] H.Hellmann,W.Kassatschkim,Acta Physicochim.U.R.S.S. 5, (1936) 23].
- [40] F.Seitz, The modern theory of solids, New_York 1964.
- [41] E.O.Kane, J.Phys.Chem.solid 1, (1957)249.
- [42] D.L.Greenway and G.Harbeke, in international school of monographs in the science of the solid stat on, Vol.1(1968).
- [43] J.C.Phillips, L.Kleinman,Phys.Rev.116,(1959)287.
- [44] J.C.Philips, Phys.Rev.112,(1958) 658 ;F. .Bassani and V. Celli, J.Phys.Chem.Solid 20, (1961)64 ; M.L.Cohen and V. Hein, Phys.Rev.122,(1961)1821 ; B.L.Austin , V.Hein and L.I.Shen,Phys. Rev.127,(1962)276.
- [45] F. Saad Souad,Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physique de ZnO calculs ab-initio,Thèse de doctorat, Université FARHAT ABBAS –SETIF (2010).
- [46] C. Fiolhais, F. Nogueira, Miguel A. L. Marques, P. Manuel Lardizabal, Primer in density functional theory ,livre, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York(2003) .
- [47] A. Bechiri, Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, Thèse de doctorat,Université Mentouri-Constantine UMS (Algeria) 2006.
- [48] S. Michael, Method of Electronic Structure Calculations,livre , John Wiley(2000).
- [49] Y. Tariket, Etude ab-initio des propriétés physiques des nanostructures semi-conductrices et métalliques , Thèse de doctorat, Université FARHAT ABBAS –SETIF, (2020).
- [50] S. Boucenna, Etude des propriétés structurales,électronique,élastiques ,optiques et thermodynamiques de quelque matériaux ternaires, Thèse de doctorat, Université FARHAT ABBAS –SETIF (2020).
- [51] J. Lu, S. Nagase, Chem. Phys. Lett. 372.394(2003).

-
- [52] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, 43. 1494 (1979).
- [53] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41, 7892 (1990).
- [54] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. 54, 1703 (1996).
- [55] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. 58, 3641 (1998).
- [56] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B. 50 (24), 17953 (1994).
- [57] Mr. Mellouki-Abdallah, Etude des propriétés électrique, optique et vibrationnelles des semiconducteurs, Thèse de doctorat, Université 8 Mai Guelma (2015).
- [58] H. Langueur. Thèse de doctorat « Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs IV-IV », Université Sétif I (2014).
- [59] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique of Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>
- [60] Felix Block, Z, Phys. 52,555(1928).
- [61] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [62] F.D. Murnaghan, Proc. Natl Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [63] J. T. S. Van Aswegen and H. Verleger, Naturwissenschaften **47**,131 ~1960!
- [64] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, and G. M. Ugrinic, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Natl. Bur. Stand. ~U.S.! Circ. No.539 ~U.S. GPO Washington, D.C., 1954!, p. 23.
- [65] W.M. Yim, J. Appl. Phys. 40 (1969) 2617.
- [66] S. Desgreniers, L. Beaulieu, I. Lepage, Phys. Rev. B 61 (2000) 8726.
- [67] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [68] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 2183.
- [69] Z. Nourbakhsh, J. Alloys Compd. 505 (2010) 698.
- [70] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 47 (1993) 9449.
- [71] O. Madelung et al, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology: Landolt-Boörnstein, New Series, Group III, Vol. 17b, Springer-Verlag, Berlin (1982).

-
- [72] M. Cote, O. Zakharov, A. Rubio, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 55, 13025 (1997).
- [73] H. Karzel et al., Phys. Rev. B 53, 11425 (1996).
- [74] M.L. Cohen, Phys. Rev. B. 32 (1985) 7988.
- [75] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, Alex Zunger, Phys. Rev. B. 46 (1992) 10086.
- [76] J.C. Jamieson, H.H. Demarest, J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 963.
- [77] W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, New York, 1980.
- [78] H.P. Singh, B. Dayal, Phys. Status. Solidi 23 (1967) K93.
- [79] article 06
- [80] S. Ves, U. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, Phys. Rev. B 42 (1990) 9113.
- [81] J.C. Jamieson, H.H. Demarest Jr., J. Phys. Chem. Solids 41 (1980).903.
- [82] B.H. Lee, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2988.
- [83] M.I. Mc Mahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovomratanaraks, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5564.
- [84] M. Bouallag, étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés : Na_2S , Na_2Se , Na_2Te Mémoire de Magister, université 8 Mai 1945 -Guelma – (2012).
- [85] S. Bendaif, A. Boumaza, O. Nemiri, K. Boubendira, H. Meradji, S. Ghemid and F. EL HAJ Hassan, First-principle calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ternary alloys, Bull. Mater. Sci., VOL. 38, 2(2014).
- [86] Y. Chaouche, Dynamic and thermodynamic properties of antiperovskite compound BiNCa_3 , BULL. Mater. Sci. (2021).