

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° :PH/MAT/13/2022



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : Benselama Badr Eddine Mahmoud

**Intitulé**

**L'effet de la pression sur certaines propriétés  
physiques de l'oxyde de béryllium**

**Soutenu le / /2022 devant le jury composé de :**

|                 |                      |            |
|-----------------|----------------------|------------|
| SAIB Salima     | Université de M'Sila | Président  |
| FERAHTIA Samia  | Université de M'Sila | Rapporteur |
| BENYETTOU Samia | Université de M'Sila | Examineur  |

**Année universitaire : 2021/2022**

# Dédicaces

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

Je dédie cette mémoire à ma très chère mère, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Que Dieu te donne santé, bonheur, prospérité et longue vie afin qu'un jour je puisse combler ta vieillesse.

A mon père, que Dieu lui fasse miséricorde et lui accorde le plus haut des paradis.

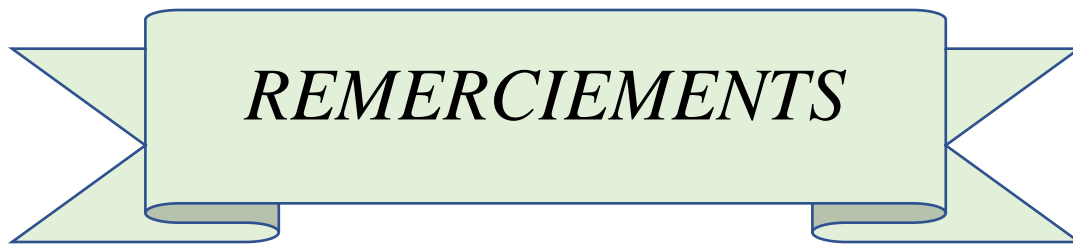
A mon très cher frère et mes belles sœurs.

A mon petit neveu Jawad.

A mes amis

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Puisse dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.



# *REMERCIEMENTS*

Je remercie le dieu le tout puissant de m' avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce travail.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Madame FERAHTIA Samia, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce travail. Je suis profondément reconnaissant à Madame SAIB Salima, professeur à l'université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier, Madame BENYETTOU Samia, docteur à l'université de MOHAMED Boudiaf de M'sila d'avoir participé à ce jury.

Je désire aussi remercier les professeurs et le cadre administratif de l'université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et surtout à tous les professeurs de département de physique, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Sans oublier d'exprimer ma profonde gratitude à ma famille et surtout ma mère, et tous mes amis et mes collègues qui m'ont apporté leur soutien intellectuel et moral tout au long de ma démarche.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

## Liste des figures

| Figure   | Titre de figure   | Page |
|--|---|------|
| <b><i>Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i></b>           |   |      |
| I.1  | L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la <i>DFT</i>   | 15   |
| <b><i>Chapitre II : La méthode des pseudo potentiels et ondes planes (PP-PW)</i></b> |   |      |
| II.1   | Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo-potentiel.   | 20   |
| II.2   | Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.   | 23   |
| II.2   | Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudo-potentiels à norme conservée, modifié d'après [22]. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace. | 25   |
| <b><i>Chapitre III : Résultats et discussions</i></b>                                |   |      |
| III.1  | La structure zinc-blende (ZB) d'oxyde de béryllium (BeO).   | 31   |
| III.2  | La structure rock-salt (RS) d'oxyde de béryllium (BeO).   | 31   |
| III.3  | Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour la structure ZB d'oxyde de béryllium (BeO).   | 32   |
| III.4  | Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour la structure RS d'oxyde de béryllium (BeO).   | 33   |
| III.5  | Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour la structure ZB d'oxyde de béryllium (BeO).  | 33   |
| III.6  | Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour la structure RS d'oxyde de béryllium (BeO).  | 34   |
| III.7  | La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé BeO dans les deux structures ZB et RS.  | 36   |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| III.8  | La variation de ( $H$ ) en fonction de la pression du composé $BeO$ dans les deux structures $ZB$ et $RS$ .   | 37 |
| III.9  | La variation du constant relatives de maille ( $a/a_0$ ) est tracée en fonction de la pression du composé $BeO$ dans les deux structures $ZB$ et $RS$ .   | 39 |
| III.10 | La variation du volume normalisé ( $V/V_0$ ) de maille est tracée en fonction de la pression du composé $BeO$ dans les deux structures $ZB$ et $RS$ .   | 40 |
| III.11 | Structures de bandes électroniques d'oxyde de béryllium dans la structure ( $ZB$ ).   | 41 |
| III.12 | Structures de bandes électroniques d'oxyde de béryllium dans la structure ( $RS$ ).   | 42 |
| III.13 | La densité d'états totale d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $ZB$ ).  | 44 |
| III.14 | La densité d'états partielle d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $ZB$ ).   | 45 |
| III.15 | La densité d'états totale d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $RS$ ).  | 45 |
| III.16 | La densité d'états partielle d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $RS$ ).   | 46 |
| III.17 | Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $ZB$ ).   | 48 |
| III.18 | Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $RS$ ).   | 49 |
| III.19 | La variation relative du volume de réseau ( $V/V_0$ ) et du module de compression ( $\beta/\beta_0$ ) par rapport à la température à différentes pressions pour le composé $BeO$ dans la structure $ZB$ . | 51 |
| III.20 | La variation relative du volume de réseau ( $V/V_0$ ) et du module de compression ( $\beta/\beta_0$ ) par rapport à la température à différentes pressions pour le composé $BeO$ dans la structure $RS$ . | 51 |
| III.21 | La variation de l'entropie $S$ par rapport à la température à différentes pressions pour le composé $BeO$ dans la structure $ZB$ .  | 52 |
| III.22 | La variation de l'entropie $S$ par rapport à la température à différentes pressions pour le composé $BeO$ dans la structure $RS$ .  | 53 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| III.23 | La Variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB. | 54 |
| III.24 | La Variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS. | 55 |
| III.25 | La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.                         | 56 |
| III.26 | La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.                         | 56 |
| III.27 | La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.             | 58 |
| III.28 | La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.             | 58 |

## Liste des tableaux

| Tableau   | Titre du tableau  | Page |
|---|---|------|
| <b><i>Chapitre III : Résultats et discussions</i></b> |   |      |
| III.1   | Constant de réseau $a$ , le module de compression $\beta$ , et sa dérivée par rapport à la pression $\beta'$ et l'énergie d'équilibre $E$ pour le composé $BeO$ . | 37   |
| III.2   | Le gap direct et indirect de $BeO$ dans la structure $ZB$ .   | 43   |
| III.3   | Le gap direct et indirect de $BeO$ dans la structure $RS$ .   | 43   |
| III.4   | Gaps d'énergies calculés de composé $BeO$ dans la phase $ZB$ et $RS$ aux différentes pressions, de zéro à 30 $GPa$ .  | 48   |



# Sommaire

## Sommaire

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Dédicaces                   |   |
| Remerciements               |   |
| Liste des Figures           |   |
| Liste des Tableaux          |   |
| Introduction générale ..... | 1 |
| Références .....            | 3 |

### *Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

|  |    |
|--|----|
| I.1.Introduction .....                                 | 4  |
| I.2. Equation de Schrödinger .....                     | 4  |
| I.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....           | 6  |
| I.4. L'approximation de Hartree .....                  | 7  |
| I.5. Approximation de Hartree-Fock .....               | 7  |
| I.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité .....   | 8  |
| I.6.1. Principes .....                                 | 8  |
| I.6.2. Méthode de Kohn-Sham .....                      | 9  |
| I.7.Approximation de la densité locale (LDA) .....     | 10 |
| I.8. Approximation du gradient généralisé (GGA) .....  | 11 |
| I.8.1. L'approximation WC-GGA .....                    | 12 |
| I.8.2. L'approximation EV-GGA .....                    | 12 |
| I.8.3. Au-delà de GGA et fonctionnelles hybrides ..... | 12 |
| I.9. Résolution des équations de Kohn-Sham .....       | 13 |
| Références .....                                       | 16 |

### *Chapitre II : La méthode des pseudo potentiels et ondes planes (PP-PW)*

|  |    |
|--|----|
| II.1. Introduction .....                         | 18 |
| II.2. Méthode de pseudo-potentiel .....          | 18 |
| II.2.1. Construction d'un pseudo-potentiel ..... | 18 |
| II.2.2. Théorème de Bloch .....                  | 20 |

|   |    |
|---|----|
| II.2.3. Une base d'onde plane .....                                     | 21 |
| II.2.4. Le pseudo-potentiel .....                                       | 22 |
| II.2.5. Pseudo-potentiel à norme conservée .....                        | 24 |
| II.2.5.1. Condition de la « norme conservée » .....                     | 24 |
| II.2.5.2. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée ..... | 25 |
| II.2.5.2.1. Pseudo-potentiel de Troullier Martin .....                  | 25 |
| II.2.5.2.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen -Geodcker Hulter .....       | 26 |
| II.2.6. Echantillonnage de la zone de Brillouin .....                   | 27 |
| II.2.7. Le code Abinit .....  | 27 |
| Références .....  | 28 |

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

|   |    |
|---|----|
| III.1. Introduction .....   | 30 |
| III.2. Méthode de calcul .....  | 30 |
| III.3. Structures cristallines de BeO .....   | 30 |
| III.4. Test de convergence .....  | 32 |
| III.5. Propriétés structurales .....  | 35 |
| III.5.1. Propriétés structurales des composés à pression nulle .....                              | 35 |
| III.5.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales .....                               | 38 |
| III.5.2.1. Paramètres de maille et volumes .....  | 39 |
| III.6. Propriétés électroniques .....   | 40 |
| III.6.1. Introduction .....   | 40 |
| III.6.2. Structure de bandes d'énergie .....  | 40 |
| III.6.3. Densité d'états électronique .....   | 44 |
| III.6.4. La variation d'énergies de gap en fonction de la pression .....                          | 47 |
| III.7. Propriétés thermodynamiques .....  | 49 |
| III.7.1. Introduction .....   | 49 |
| III.7.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température .....            | 50 |
| III.7.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale à différentes pressions ..... | 50 |
| III.7.2.2. L'effet de la température sur l'entropie du système S à différentes pressions .....    | 52 |
| III.7.2.3. L'effet de la température sur les capacités calorifique à différentes pressions .....  | 53 |
| III.7.2.4. L'effet de la température sur la température de Debye à différentes pressions .....    | 55 |

|  |    |
|--|----|
| III.7.2.5. L'effet de la température sur la dilation thermique à différentes pressions ..... | 57 |
| Références .....   | 59 |
| Conclusion Générale .....  | 61 |
| Résumé .....   | 62 |
| ملخص .....   | 62 |
| Abstract .....   | 63 |



# Introduction générale

### Introduction générale

La physique des matériaux joue et continue à jouer un rôle important dans les applications technologiques, car ce rôle a évolué dans de nombreux domaines, notamment : les applications médicales, la cinétique chimique, la science des interfaces et la biophysique [1].

Avant de sélectionner un matériau pour une application technologique, il faut d'abord s'assurer que ses propriétés physiques et chimiques sont compatibles avec l'application nécessaire. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux solides sont liées à leur structure électronique, il est donc nécessaire de connaître la structure électronique des matériaux pour prédire leurs propriétés physiques et chimiques et leur comportement expérimentaux, et aussi aidera à comprendre et expliquer les résultats expérimentaux obtenus dans le cas où on les soumet à l'expérimentation, et c'est ce qui les rend un objectif majeur pour la physique et la chimie des solides.

La structure électronique des matériaux peut être obtenue théoriquement en résolvant l'équation de Schrödinger [2], selon la théorie de mécanique quantique, et pour cela, les chimistes et les physiciens théoriciens ont développé de nombreuses méthodes et modèles pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les atomes, les molécules et les substances.

Parmi Les méthodes de simulation qui sont importantes pour la détermination des différentes propriétés les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire ou très dangereuse, donc l'avantage des méthodes ab-initio se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs. Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, repose la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques [3, 4].

L'oxyde de béryllium, BeO, possède un certain nombre de propriétés anormales qui en font un matériau intéressant du point de vue physique [5]. Il est aussi un matériau technologiquement important avec faible conductivité électrique, conductivité thermique élevée et point de fusion élevé et il a des applications potentielles dans le domaine du revêtement et des nano dispositifs [6, 7].

L'objectif de notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé *BeO* dans deux structures zinc-blende (ZB) et rock-salt (RS) dans les conditions normales (pression ambiante) et sous l'effet des grandes pressions. Afin de réaliser ce

travail, nous avons utilisé le code de calcul ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de coeur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a utilisé la théorie de pseudo-potentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudo-potentiel.

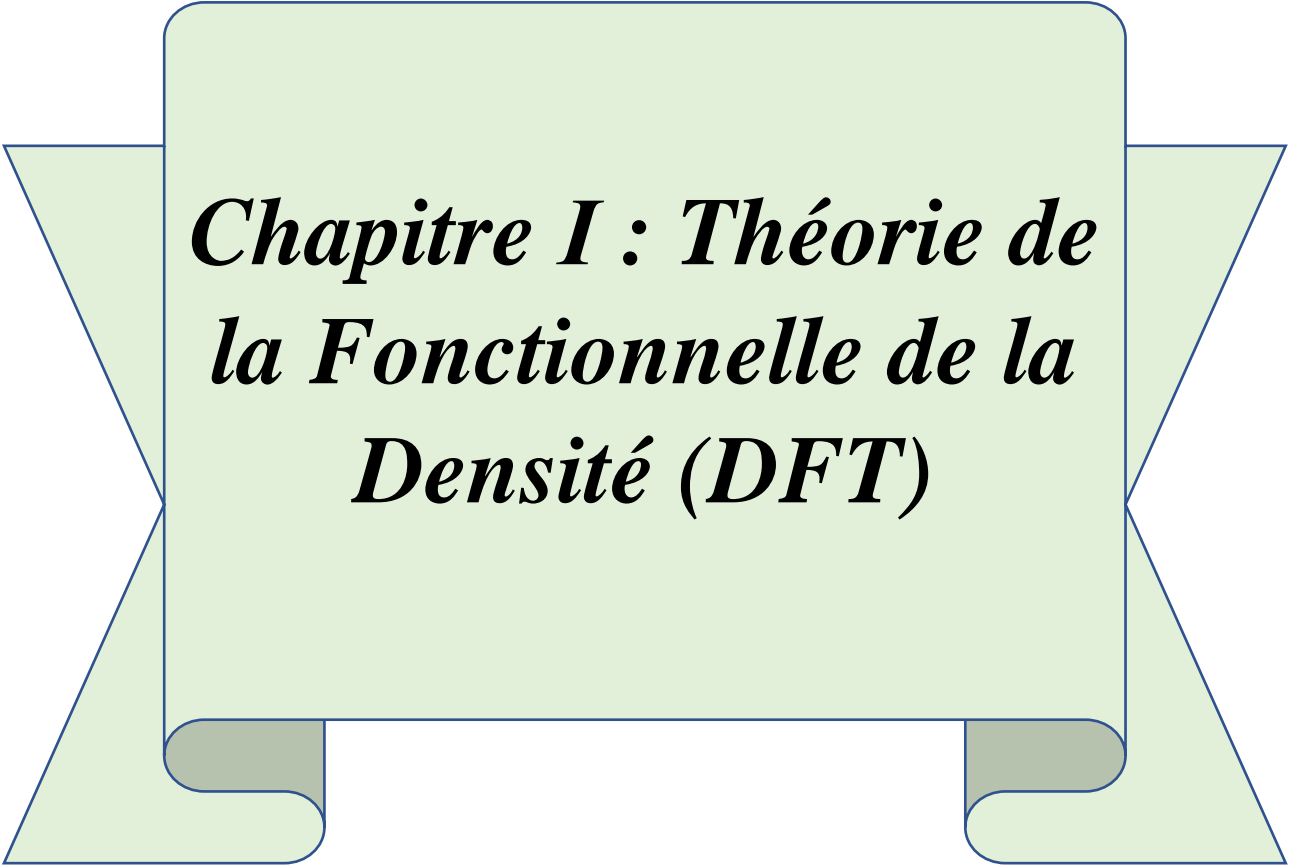
Cette thèse que nous présentons est composée de trois chapitres, l'organisation de ces chapitres est comme suit :

Le premier chapitre présente des généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec leurs approximations. Le deuxième chapitre consiste à l'étude de la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes. Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structuraux, électroniques et thermodynamiques du composé BeO en deux structures zinc-blende (ZB) et rock-salt (RS).

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

### Références :

- [1] Berri El Saadi, Contribution à l'étude des propriétés physiques des  $X_2\text{GdIn}$  ( $X = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ), Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 79.
- [2] عطالله مراد، أطروحة الدكتوراه، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، جامعة بسكرة.
- [3] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.
- [4] GHERMOUL Nedjmeddine, Etude des propriétés magnétiques des alliages  $\text{CoVX}_2$  ( $X=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) par les méthodes ab-initio, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2016) 63.
- [5] Jephcoat A P, Hemley R J, Mao H K, Cohen R E and Mehl M J. Phys. Rev. B 37 (1988) 4727.
- [6] G. Vidal-Valat, J.P. Vidal, K. Kurki-Suonio, R. Kurki-Suonio, Acta Crystallogr. A 43 (1987) 540.
- [7] Q.L. Zhang, P. Zhang, H.F. Song, H.F. Liu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1341.



***Chapitre I : Théorie de  
la Fonctionnelle de la  
Densité (DFT)***

## *Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*

### **I.1. Introduction :**

La théorie quantique des solides vise à étudier les propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et/ou prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et les interactions entre les particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger.

Afin d'interpréter des mesures expérimentales, prédire de nouveaux effets ou concevoir de nouveaux matériaux, le problème peut être établi de manière simple en résolvant l'équation de Schrödinger qui décrit un système cristallin périodique, plusieurs modèles théoriques ont été proposés.

### **I.2. Equation de Schrödinger :**

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I.1})$$

où :  $E$ : est l'énergie totale du système

$\psi$ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$ : Son hamiltonien.

$\vec{R}$ : Les coordonnées des noyaux.

$\vec{r}$ : Celles des électrons.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}) + V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (I.2)$$

Avec  $T_e$  et  $T_n$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement,  $V_{e-e}$  et  $V_{n-n}$  les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les noyaux respectivement,  $V_{n-e}$  le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux. Ces quantités peuvent s'écrire :

- L'énergie cinétique totale des électrons :

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

- L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left( \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (I.4)$$

- L'énergie d'interaction des électrons deux par deux séparés par

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

- L'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (I.6)$$

- L'énergie d'interaction noyaux-électrons:

$$V_{n-e} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (I.7)$$

Avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  et  $h$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron,  $M_{\alpha}$  la masse de noyaux et  $Z_{\alpha}$  sa charge.

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

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (I.8)$$

Par conséquent, on devrait pouvoir prédire les propriétés physiques de tels systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Mais en réalité, le potentiel ressenti par chaque électron est imposé par le mouvement des proches voisins mais aussi par tous les autres électrons du système. Cela nécessiterait en pratique la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à : 1023 variables simultanées. Nous comprenons qu'il n'est pas possible de résoudre cette équation et que l'utilisation d'approximations est nécessaire.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux [2] :

A- L'approximation de Born-Oppenheimer.

B- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

C- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

### I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

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 plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la 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. Par conséquent, cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron [3]. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_n = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{n-n}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{ext} \propto V_{n-n}$ ). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono électronique ( $T_e$  et  $V_{n-e}$ ) et bioélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$H = T_e(\vec{r}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (I.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}) \quad (I.10)$$

Où :  $\psi_n$  : Est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  : Est la fonction d'onde électronique.

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (I.1).

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.9) dont les premières sont celles de Hartree [4] et Hartree-Fock [5] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

#### I.4. L'approximation de Hartree :

Douglas Hartree (1927) [6] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de :

$$H = \sum_{i=0}^N h_i \quad (\text{I.11})$$

Où :  $h$  : est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [7] (Hartree Product (HP)).

$$\psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1) * \varphi_j(x_2) * \dots * \varphi_k(x_N)| \quad (\text{I.12})$$

Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [8]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [9]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree- Fock » [5] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

#### I.5. Approximation de Hartree-Fock :

Dans l'approximation de Fock [8] on simplifie le problème de Hartree. La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions monoélectroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger (le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte). Une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater :

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où chaque spin-orbitale  $\varphi_i$  est le produit d'une fonction d'espace  $\varphi_i$ .

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : Est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

$\psi(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$ : Est la fonction d'onde mon-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

## I.6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

### I.6.1. Principes :

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [10, 11]. En 1928, Dirac [12] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les  $n$  électrons dépendants de  $3n$  coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  qui correspond à une unique densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ . Cette fonction d'onde, et l'énergie  $E_0$  qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  créé par les  $N$  noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron  $n$  et le potentiel  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ , définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [13] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ , ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (\text{I.14})$$

Le terme  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  est indépendant du potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Le terme  $\hat{T}[\rho]$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $\hat{V}_{Ne}[\rho]$  exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel  $\hat{V}_{ee}[\rho]$  peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne  $\hat{J}[\rho]$  et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

### I.6.2. Méthode de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham (KS) [14] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\psi_{KS}$  décrit un système à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$ . Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{I.15})$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$H_{KS} = \sum_i^n \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (\text{I.16})$$

La détermination des  $n$  valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'Equation (I.16), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (\text{I.17})$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{I.18})$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (\text{I.19})$$

A partir de l'Equation (I.14) on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (\text{I.20})$$

Où :  $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ : est l'énergie d'échange-corrélation.

Soit, toujours d'après l'Equation (I.14) :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.21})$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation  $\hat{E}_{xc}[\rho]$  dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

### I.7.Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (**Local Density Approximation LDA**) [15] repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité  $\rho(\vec{r})$  ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime pour la *LDA* comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I.22)$$

Où :  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron homogène

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (I.23)$$

Pour les systèmes magnétiques, l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas, il s'agit de la densité locale du spin [16] soit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (I.24)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}$  : est purement locale, peut être séparée en deux composantes, l'une correspondante à l'énergie d'échange  $\varepsilon_x$ , et l'autre terme c'est l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c$ :  $\varepsilon_c = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (I.25)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [17] :

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (I.26)$$

Les calculs de Monte-Carlo quantiques variationnels (**Variational Quantum Monté-Carlo VQMC**) effectués par Ceperley et Alder [18], ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]$ . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Wigner [19], puis par Vosko,

Wilk et Nusair (VWN) [20], et par Perdew et Zunger [21], pour aboutir à une forme analytique de  $\varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]$  la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes « f-d » étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

Pour la LSDA, la plus grande source d'erreur provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

### I.8. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

On a remarqué que, le potentiel d'échange-corrélation de la LDA ne dépend que de la densité local au point  $r$  (localisation), alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(r)$ : cette amélioration de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité a été prise en considération dans l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*) qui permet d'introduire un ajustage entre les termes locaux et les termes dépendants du gradient.

L'énergie qui relie la fonction de la densité électronique locale  $\rho(r)$  et son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  est donnée par cette équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.27)$$

Où :  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [22] et Perdew et al (1996) [23] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [24] et Perdew [25]. Dans notre étude, on a utilisé la formulation de Wu et Kohn (WC) [26] dont la construction est transparente et libre de paramètres pour les propriétés structurales.

### I.8.1. L'approximation WC-GGA :

Cette nouvelle approximation est employée par Z. Wu et R. E. Cohen (WC) [26], la fonctionnelle d'énergie-corrélation est modifiée en combinaison avec l'approximation PBE [23]. Cette approximation améliore les résultats des propriétés structurales par rapport aux autres approximations. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation de type GGA. La WC-GGA est facile à mettre en œuvre, leur calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

### I.8.2. L'approximation EV-GGA :

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation.

Engel et Vosko, en considérant cette insuffisance, ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui s'appelle l'EV-GGA [27]. Ils ont donné une nouvelle forme du potentiel d'échange et de corrélation.

Les résultats obtenus lors de l'utilisation de cette méthode EV-GGA concernant les propriétés électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ; elles améliorent et surestiment les valeurs du gap ainsi que quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Mais le problème de cette méthode est qu'elle améliore le gap d'énergie mais nous ne donne pas des vraies valeurs.

Donc, cette nouvelle forme de GGA s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure insignifiante si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales c'est-à-dire que les résultats obtenus pour le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

### I.8.3. Au-delà de GGA et fonctionnelles hybrides :

A partir des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par les méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou M-GGA) font ainsi intervenir dans les équations la dérivée seconde de la densité. On peut citer comme exemple de fonctionnelle M-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [28].

Un degré d'exactitude supplémentaire est acquis en combinant l'échange et la corrélation obtenue par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. On parle alors des fonctionnelles H-GGA (hybrid-GGA functional). Dans cette catégorie, la fonctionnelle

la plus utilisée est B3LYP [29]. Les fonctionnelles HM-GGA (Hybrid-Meta GGA functional) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Ces fonctionnelles font intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire la dérivée seconde de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [30]. Une nouvelle fonctionnelle du type HM-GGA a été mise au point par Tran et Blaha (en 2009) [31]. C'est la fonctionnelle mBJ (Modified Becke Johnson) qui exprime le terme d'échange et corrélation sous la forme :

$$E_{x,\sigma}^{MBJ}(\vec{r}) = E_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.28})$$

Où :  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité électronique

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité d'énergie cinétique

$E_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  : est le potentiel de Becke - Roussel

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

Le paramètre « c » a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de  $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$  : la valeur de c est entre 1.1 et 1.3 pour les solides avec petits gaps et entre 1.4 et 1.7 pour les solides avec grand gaps.  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire alors que  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres.

## I.9. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classifiées suivant les formes de la densité, le potentiel d'échange-corrélation et les orbitales engendrés par Kohn et Sham. L'adoption de ces formes est faite pour minimiser le coût de calcul en termes de temps, minimiser les efforts et atteindre une précision suffisante.

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste de résoudre l'équation de Kohn et Sham. Leurs orbitales sont présentées comme suit :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.29})$$

Où :  $C_{ij}$  : représente les coefficients du développement en série de  $\Psi_i(\vec{r})$ .

$\phi_j(\vec{r})$  : sont les fonctions de base

La solution de l'équation (I.29) consiste à déterminer les coefficients du développement  $C_{ij}$  pour les orbitales qui minimisent l'énergie totale. En pratique, le calcul de ces coefficients  $C_{ij}$  revient à résoudre l'équation séculaire d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. L'équation séculaire est résolue à chaque point  $k$  dans la partie irréductible de la zone de Brillouin dont :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I.30})$$

Où :  $H$  : représente la matrice hamiltonienne (hamiltonien de *Kohn-Sham*)

$S$  : c'est la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel inconnue qui correspond à l'énergie cinétique  $T_0[\rho(\vec{r})]$

Donc la formule finale de l'énergie donnée par Kohn et Sham est écrite comme suit :

$$E[\rho] = E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{occuupé} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \left[ V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right] d^3r \quad (\text{I.31})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham est illustrée dans la Figure (I.1), les équations sont résolues pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon dans le but de simplifier les calculs.

Le cycle self-consistant est commencé par l'introduction d'une densité de départ ( $\rho_{in}$ ) qui permet de calculer le potentiel de Kohn-Sham ( $V_{KS}$ ). Le calcul de ce dernier facilite la résolution de l'hamiltonien, qui nous donne l'énergie, les valeurs et les vecteurs propres correspondants.

Les valeurs propres qui correspondent aux énergies permettent de recalculer une nouvelle densité de sortie  $\rho_{out}$  qui réalise les conditions de convergence, dans ce cas le calcul s'achève.

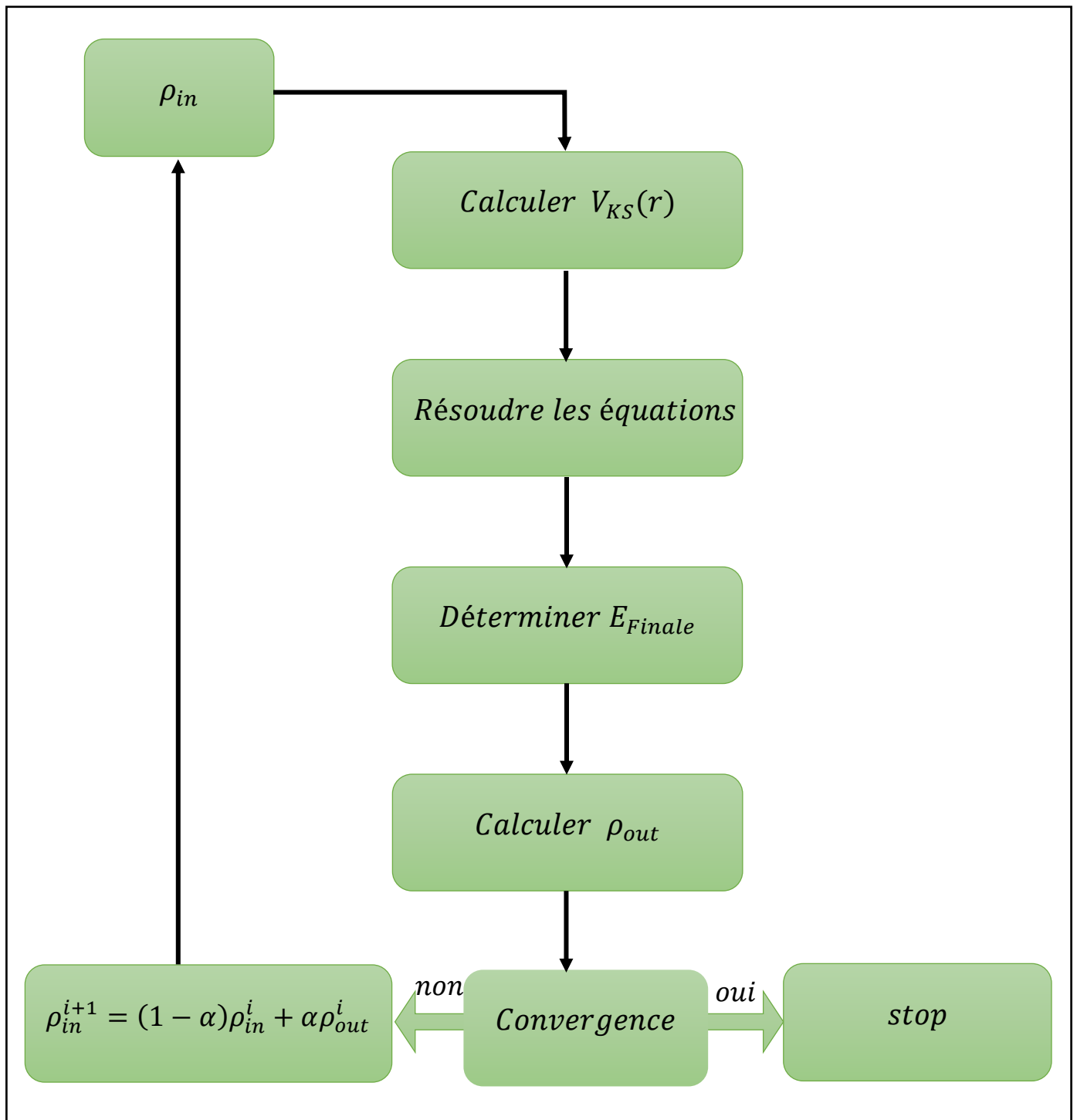
Si cette densité  $\rho_{out}$  ne réalise pas les conditions de convergence, on mélange les deux densités (entrée  $\rho_{in}$  et sortie  $\rho_{out}$ ) suivant cette relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.32})$$

Où :  $\alpha$  : est le paramètre de mixage

$i$  : représente le nombre de l'itération.

Le cycle se répète jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Ces étapes sont présentées dans l'organigramme ci-dessous.

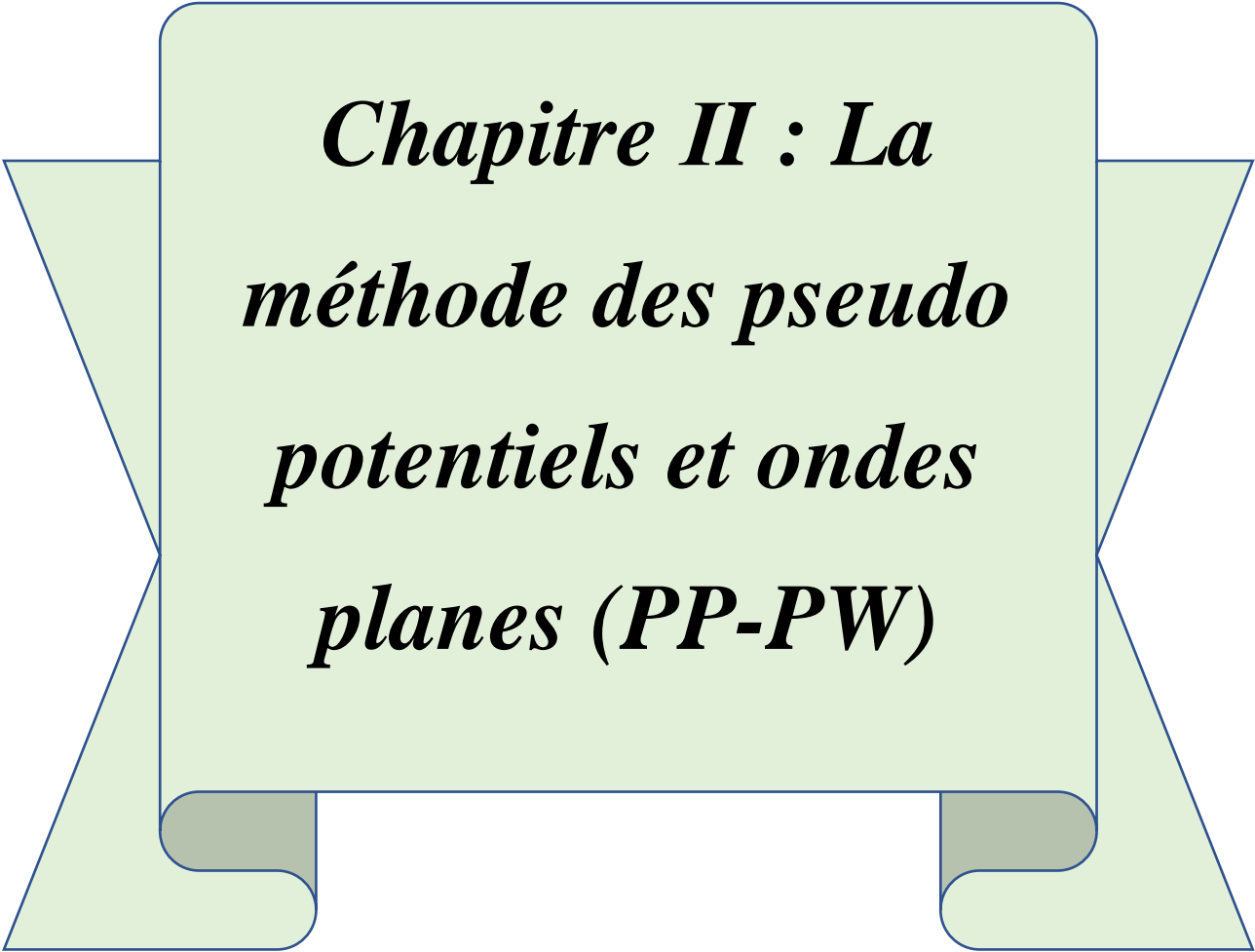


**Figure I.1 :** L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la *DFT*

**Références :**

- [1] H. Mathieu, " Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique ", 4Ed.Masson (1998) 21-420.
- [2] Samia Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes, doctorat, université Badji Mokhtar, (2014).19-21.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc.24, (1928) 28.
- [5] V. Fock, Z. Phys. 62, (1930) 795.
- [6] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [8] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [9] M. MA, G. Silk: Ultrasonic transducers for non destructivetesting. Adam Hilger. 1984.
- [10] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [11] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.
- [15] R. M. Dreizler and J. Provincia, Density Functional Methods in Physics, Plenum, New York (1985).
- [16] C. Bowen, G. Supiyama and B. J. Alder, Phys. Rev. B 50, (1994) 14838; S. Morononi, D. M. Ceperly and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. 45, (1995) 689.
- [17] P. M. A. Dirac "Quantum Mechanics of Many Electron Systems". Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929) 714.
- [18] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [19] E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc, 34, (1938) 678.
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980) 1200.
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, (1992) 6671.

- [23] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [24] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [25] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [26] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [27] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 20.
- [28] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing » dans *J. Chem. Phys.*, vol. 104 (1996) 1040.
- [29] S. F. Sousa, P.A. Fernandes et M.J. Ramos, « General Performance of Density Functionals » dans *J. Phys. Chem. A*, vol. 111 (2007) 10439.
- [30] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102, (2009) 226401.
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36, (1930) 57.



***Chapitre II : La  
méthode des pseudo  
potentiels et ondes  
planes (PP-PW)***

## Chapitre II : La méthode des pseudo potentiels et ondes planes (PP-PW)

### II.1. Introduction :

L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiels au moyen d'une technique de transformée de Fourier [1].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [2].

Il est maintenant bien connu que la combinaison de la puissance de la technologie d'ondes planes et du concept pseudo-potentiels est extrêmement utile pour la description de la liaison chimique [3], et cela sera présenté et expliqué dans ce chapitre.

### II.2. Méthode de pseudo-potentiels :

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentiels composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiels effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [4].

#### II.2.1. Construction d'un pseudo-potentiels :

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces

oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudo-potential" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence [5, 6, 7]. Autrement dit, le fort potentiel atomique est remplacé par un pseudo-potential plus doux qui reproduit les effets des électrons de cœur et du noyau. La seule contrainte est que l'atome doit garder le même comportement vis-à-vis de la liaison chimique que si tous les électrons étaient considérés explicitement dans le calcul [8].

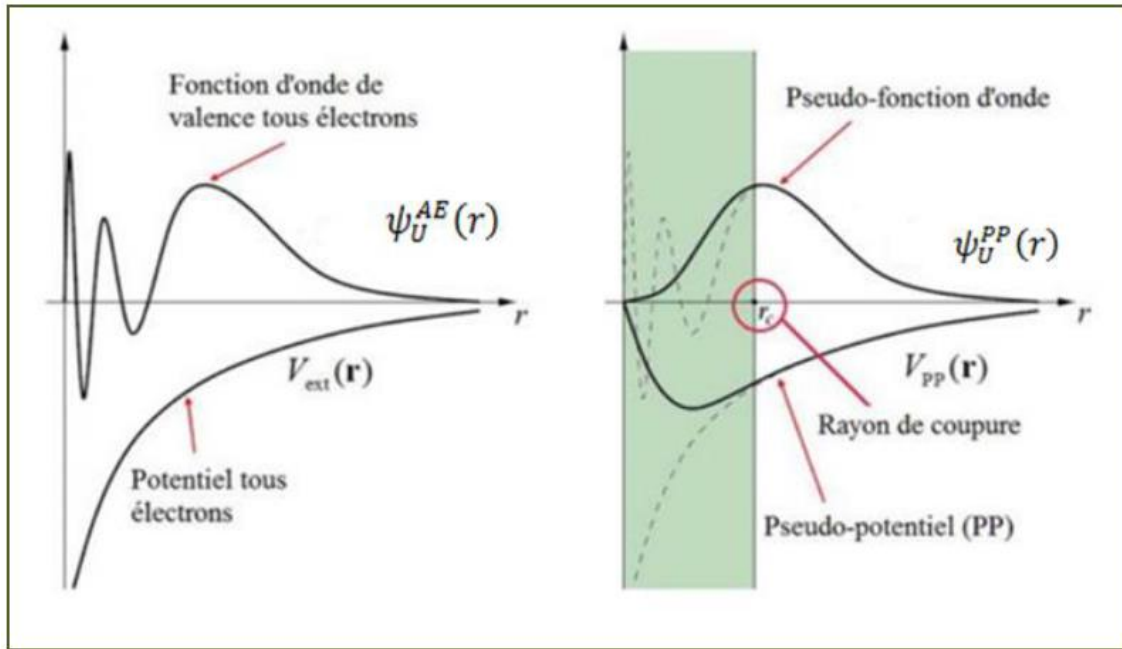
Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"Ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur [9].

Pratiquement, les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au - delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$  définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence :

$$\text{Pour } |r| > r_c : V_{PP}(r) = V_{ext}(r) \text{ et } \psi_U^{PP}(r) = \psi_U^{AE}(r) \quad (\text{II.1})$$

En dessous de  $r_c$  le potentiel et les fonctions d'onde de valence sont adoucies. Le pseudo potentiel est différent de  $Z/r$  à l'intérieur de  $r_c$  et les pseudos fonctions d'onde n'oscillent pas comme la montrée la figure (II.1).

Les pseudos fonctions peuvent être de ce fait représentées correctement en utilisant un nombre de point  $k$  très inférieur à celui nécessité dans le cas des fonctions d'onde de valence tous électrons. Plus que le rayon de coupure, délimitant la région du cœur, sera élevé et plus que le pseudo potentiel les pseudos fonctions d'onde de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'onde planes nécessaire diminué [10].



**Figure II.1:** Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

### II.2.2. Théorème de Bloch :

Le théorème de Bloch [11] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane  $e^{i(\vec{K}\vec{r})}$  et d'une fonction  $f_i(\vec{r})$  de même période que le cristal :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i(\vec{K}\vec{r})}. f_i(\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

Où :  $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$  est fonction périodique et peut être exprimée comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque du cristal :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} e^{i(\vec{G},\vec{r})} \quad (\text{II.3})$$

D'où :

$$\psi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.4})$$

Où :  $\vec{K}$  est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron  $\psi_i$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_i$ . Le vecteur  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c'est-à-dire, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points  $\vec{K}$  [12].

### II.2.3. Une base d'onde plane :

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où le théorème de Bloch est satisfait par construction. La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde  $\psi_{\vec{K}}^n(\vec{r})$  consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\psi_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{K}} e^{(\vec{K}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.5})$$

Avec :  $n = 1, \dots, Ne$ .

Où :  $\vec{K}$  et  $\vec{k}$  représente respectivement un vecteur de réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin. En théorie la base d'onde plane employée devrait être infinie [13] (une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamental de n'importe quel système. Une énergie de coupure  $E_{cut\ off}$  est définie. Elle correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes planes à considérer) [14]. Toutes fois, en pratique la base utilisée est fini. Le nombre d'onde plane  $N_{pw}$ , peut en principe être obtenue à partir du nombre du vecteur  $\vec{K}$  et  $\vec{k}$ . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou Cut-off), qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{k}| < E_{cut\ off} \quad (\text{II.6})$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes  $N_{pw}$  :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut\ off}^{3/2} \quad (\text{II.7})$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à l'aide de quel la zone de Brillouin est échantillonnée et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera

également d'autant plus important. Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur  $K_{max}$  en imposant la condition  $K < K_{max}$  à l'ensemble de jeu de vecteurs [13].

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on dénombre les suivantes [15] :

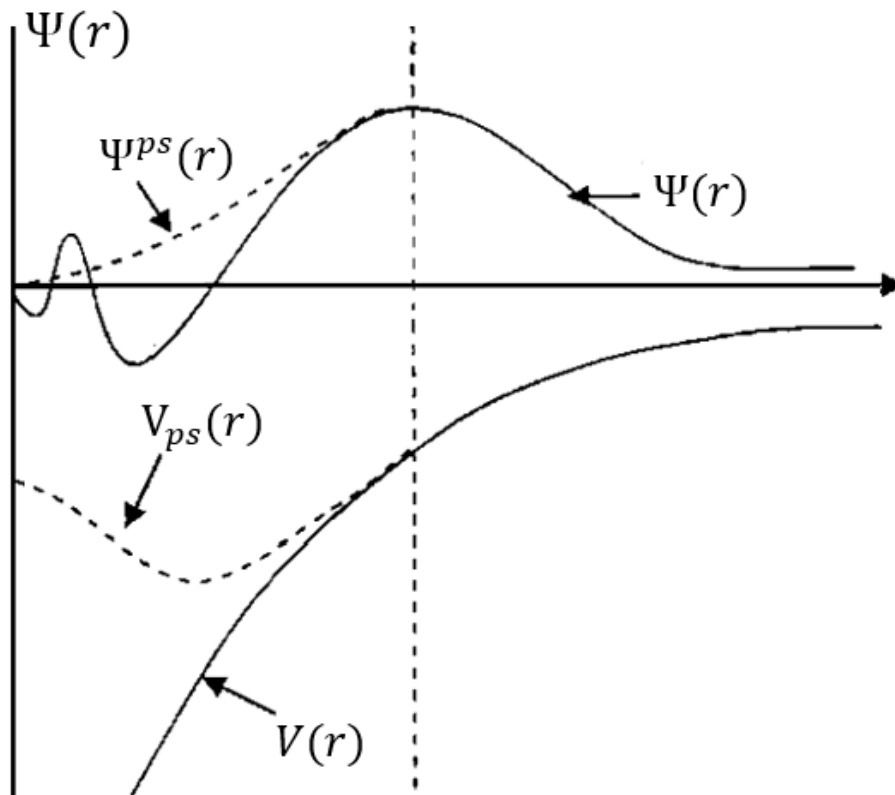
- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
- Elle est complete.
- Il y a un seul critère de convergence ( $E_{cut\ off}$ ).
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace  $k$ .
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques. Parmi les inconvénients de cette base :
  - ✓ Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
  - ✓ L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

Le problème majeur quant à l'utilisation de cette base, réside dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en général fortement écrantée par les électrons, or ces derniers ont un comportement semblable à ceux d'un atome libre. Par conséquent ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudo-potentiel" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources [5, 6, 7].

#### II.2.4. Le pseudo-potentiel :

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontrer son efficacité es dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(r)$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(r)$  (figure (II.2)). L'égalité  $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon ( $r_c$ ) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi^{ps}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [16].



**Figure II.2 :** Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [17]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [17]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion

cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potentiel [16].

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [17]. La figure (II.2) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

### II.2.5. Pseudo-potentiel à norme conservée :

L'introduction du principe de pseudo-potentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamman, Schluter et Chiang [9], puis Bachelet, Hamman et Schluter [18] ou Troullier et Martins [19] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo-potentiels à norme conservée (norm-conserving pseudo-potentiels).

#### II.2.5.1. Condition de la « norme conservée » :

Pour obtenir un pseudo-potentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo-fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis [9]. Les énergies propres obtenus par un calcul tout électron et les pseudo-énergies sont égales pour une configuration atomique de référence.

- Les pseudo-fonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur  $r_c$  choisi arbitrairement.
- L'intégration de 0 à  $r_c$  pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme)

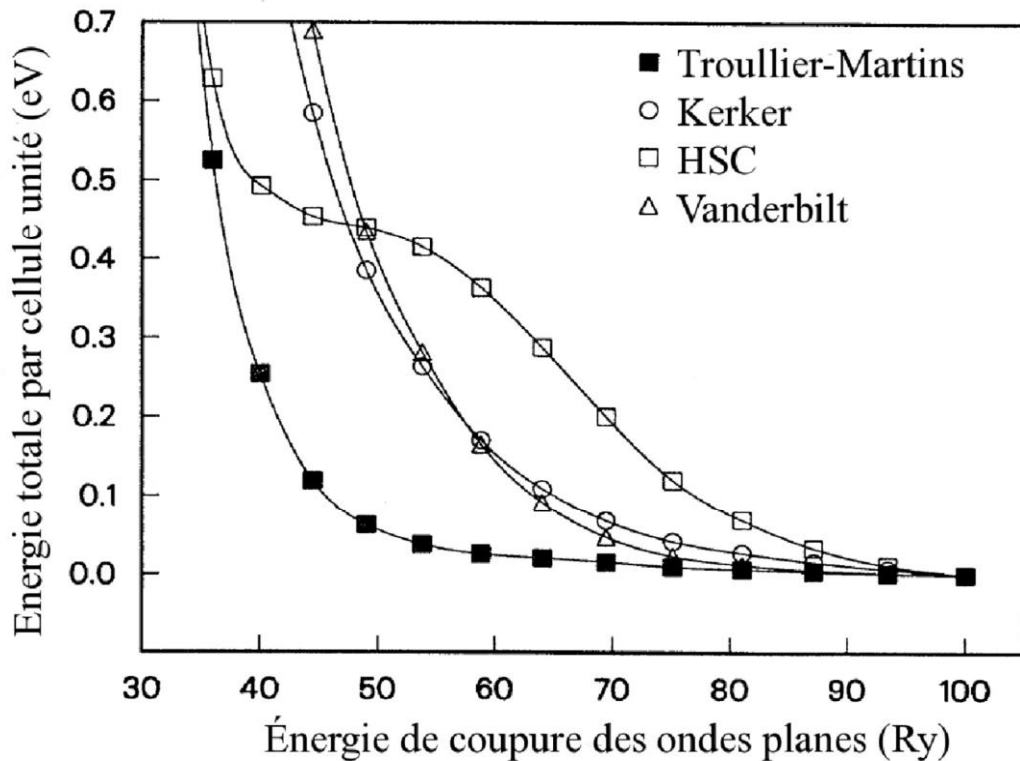
$$\int_0^{r_c} |\Psi_L^{PS}|^2 d^3r = \int_0^{r_c} |\Psi_L^{AE}|^2 d^3r \quad (\text{II.8})$$

- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde tout électron et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tous  $r \geq r_c$ .

## II.2.5.2. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée :

### II.2.5.2.1. Pseudo-potential de Troullier Martin :

Dans un souci de minimisation du temps de calcul, on utilise des pseudo-potentiels les moins durs possibles (nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence) : la figure (II.3) illustre ce propos et justifie le choix de l'utilisation de pseudo potentiels à norme conservée de Troullier et Martins (TM) [20] dans cette thèse.



**Figure II.3 :** Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudo-potentiels à norme conservée, modifié d'après [20]. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace.

Un exemple de pseudo-potentiels à conservation de norme est celui de Troullier-Martin. Dans ce cas, Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ont la forme suivante dans la région du cœur [20] :

$$R_l^{ps}(r) = r^{i+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II.9})$$

Où 
$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.10})$$

Les coefficients de  $p(r)$  sont imposés par la conservation de la norme, la continuité de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$ . Cela implique :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (\text{II.11})$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps} = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_l^{ps}(r)] \quad (\text{II.12})$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \quad (\text{II.13})$$

Où  $\rho^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

### II.2.5.2.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen -Geodcker Hulter :

La partie locale de pseudo-potentiel est donnée par [21] :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4\right] \quad (\text{II.14})$$

$\operatorname{erf}$  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 :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{m+l} Y_{l,m} p_i^l(r) h_i^l, p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.15})$$

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

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.16})$$

Où  $\Gamma$  Représente la fonction Gamma

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant 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 ce pseudo-potentiel est qu'il ajuste les 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 elles-mêmes construites à partir de ces derniers.

### II.2.6. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin, par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentée, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continués tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur  $k$  où se produisent les diffractions de Bragg.

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela :

1. L'intégrale exacte sur un ensemble de points  $k$  de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points  $k$ , surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.
2. La symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [22].

$$g(\vec{K}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{ikR_n} \quad (\text{II.17})$$

Sont les vecteurs du réseau direct.

Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points  $k$  on peut citer celle de Chadi et Cohen [12] et celle de Monk horst et Pack [23].

### II.2.7. Le code Abinit :

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans une connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés.

**Abinit** est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) dans la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), en utilisant des pseudo potentiels (ou des données atomiques PAW) et une base d'ondes planes [24].

**Références:**

- [1] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 2717-2743.
- [2] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2001).
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64 (1992) 1045-1097.
- [4] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [5] E. Fermi, "Displacement by pressure of the high lines of the spectral series," *Nuovo Cimento*, 11 (1934) 157.
- [6] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 61.
- [7] H. Hellmann, "Metallic binding according to the combined approximation procedure," *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 324.
- [8] N. Troullier, J. L. Martins. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Commun.*, 74(7) (1990) 613- 616.
- [9] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [10] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) 1133.
- [11] F. Bloch, *Z. Phys.*, 59 (1929) 208.
- [12] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747.
- [13] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review*, B41 (1990) 7892-7895.
- [14] R. S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no10 (1955) 1833.
- [15] J. D. Joannopoulos, P. Bash, and A. Rappe, *Chemical Design Automation News*, 6 (1991) 8.
- [16] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, *J. Phys, Condens-Matter.* 18 (2006) 3647.
- [17] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica. B* 252 (1998) 2295.
- [18] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, *Phys. Rev.*, B 26 (1982) 4199.

- [19] N. Troullier, et J.L. Martins, Phys. Rev., B 43 (1991) 8861.
- [20] N.Troullieret J.Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical Review B, 43 (1991) 3.
- [21] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone et al, Phys. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [22] S. Saib, Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et Vibrationnelles des semi-conducteurs a base de nitrogène, Thèse doctorat université Badji Mokhtar -Annaba, 2008.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. (1976) 5188.
- [24] <https://www.abinit.org/package/8.10.3>



***Chapitre III :***  
***Résultats et***  
***discussions***

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1. Introduction :

L'objectif principal de ce travail est d'effectuer une étude de premier principe de la structure, des propriétés électroniques et thermodynamiques de l'oxyde de béryllium dans les structures cristallines de zinc-blende et rock-salt, et de l'effet de la pression sur certaines propriétés physiques. Dans nos calculs, nous avons utilisé la théorie DFT, traitée par la méthode des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW). Dans ce chapitre, nous allons montrer les résultats de divers calculs et les expliquer. Dans un premier temps, nous essayons d'expliquer et de comprendre les propriétés structurales du composé  $BeO$  dans deux structures ZB et RS.

### III.2. Méthode de calcul :

Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la DFT en utilisant le code ABINIT, basé sur des méthodes de pseudo-potential et d'onde plane. L'approche est basée sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques du système sont essentiellement régies par les électrons de valence, tandis que le noyau ionique peut être considéré comme figé dans sa configuration atomique. Nous avons utilisé des approximations de gradient généralisées pour les énergies d'échange et de corrélation GGA, paramétrée par Perdew, Burke et Enzerhof [1]. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [2].

Avant de commencer le calcul ab initio, nous devons réaliser une étude de convergence sur certains paramètres, tels que : l'énergie de coupure  $E_{cut}$  et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants car ils nous permettent de gagner beaucoup de temps de calcul. L'intégration de la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète d'un ensemble spécial de points-K en utilisant la méthode standard de Monk horst et Pack [3].

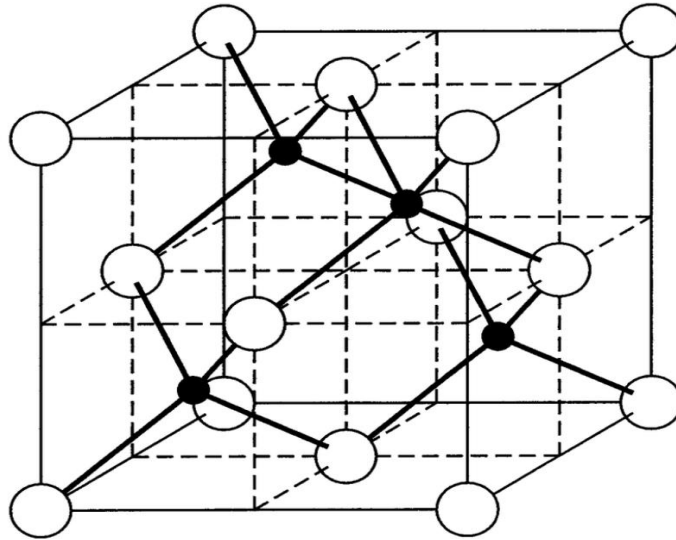
Les configurations électroniques des éléments Be et O sont : Be ( $1S^22S^2$ ), O ( $1S^22S^22P^4$ ) Les configurations des électrons de valence prises dans notre travail sont : Be ( $2S^2$ ), O ( $2S^22P^4$ )

### III.3. Structures cristallines de BeO:

L'oxyde de béryllium est un semi-conducteur binaire II-VI. La plupart des semi-conducteurs de cette famille cristallisent en trois structures : la Zinc-blende (ZB), la wurtzite hexagonale (WZ) et la rock-salt (RS).

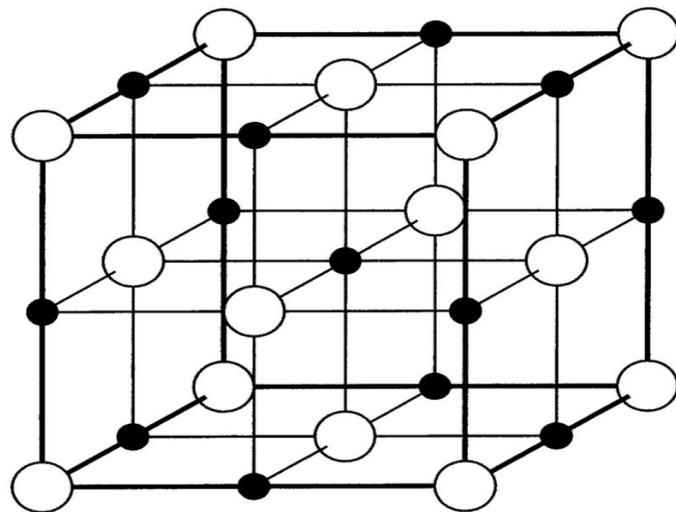
Dans ce chapitre, nous étudierons l'oxyde de béryllium dans la structure de la zinc-blende (ZB) et la structure rock-salt (RS).

La structure zinc-blende se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées déplacés d'un quart de la diagonale de l'espace cellulaire. Dans la cellule unitaire, les atomes de Be et O occupent respectivement les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(a/4, a/4, a/4)$  en coordonnées cartésiennes, où  $a$  est une grille cubique paramétrique régulière Figure (III.1).



**Figure III.1 :** La structure zinc-blende (ZB) d'oxyde de béryllium (BeO).

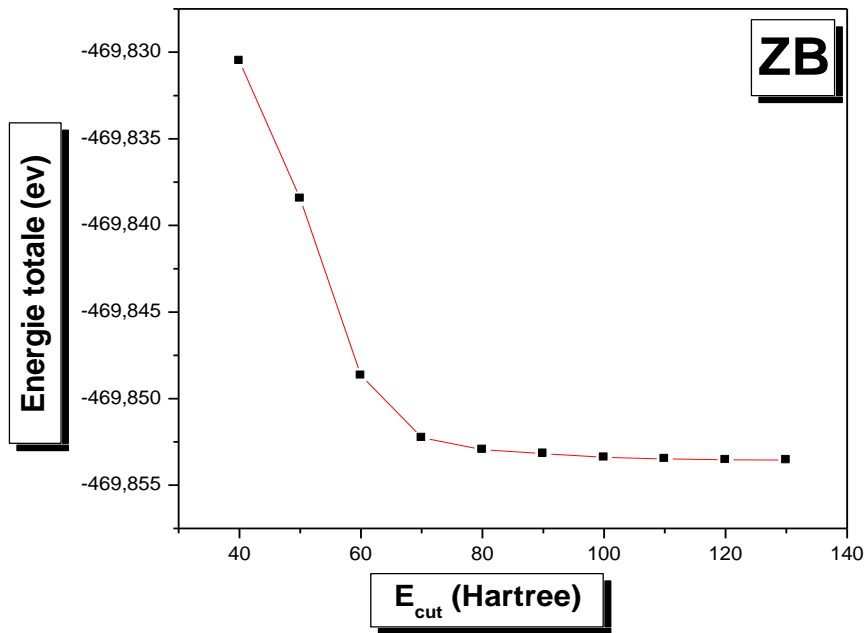
La structure rock-salt se compose de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées déplacés d'un demi de la diagonale de l'espace cellulaire. Dans la cellule unitaire, les atomes de Be et O occupent respectivement les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(a/2, a/2, a/2)$  en coordonnées cartésiennes, où  $a$  est une grille cubique paramétrique régulière Figure (III.2).



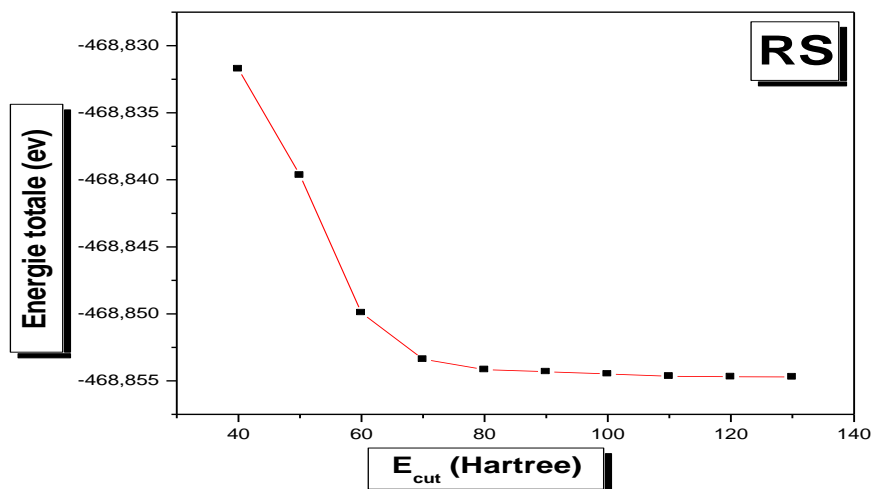
**Figure III.2 :** La structure rock-salt (RS) d'oxyde de béryllium (BeO).

### III.4. Test de convergence :

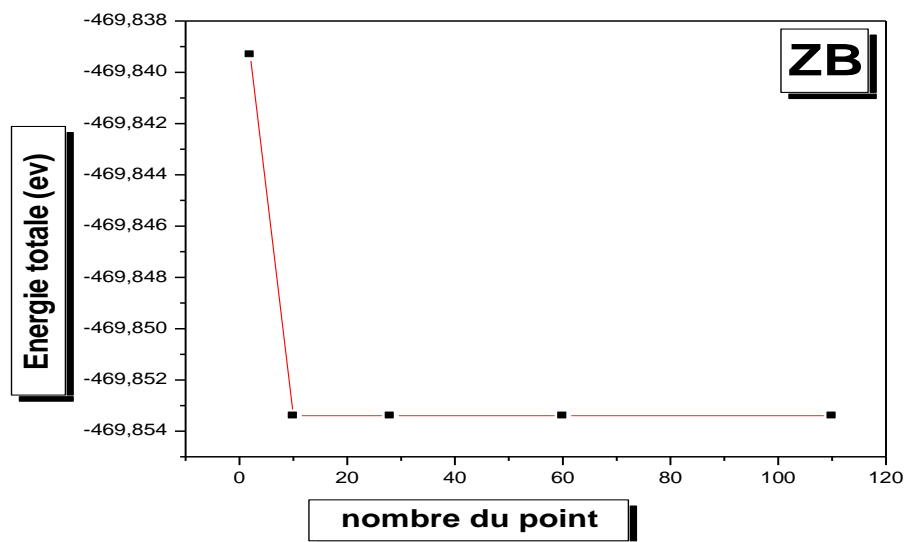
Dans cette section, nous testons la convergence de l'énergie totale par rapport à l'énergie de coupure (Cut off Energie) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin appelée point-K du composé *BeO* dans deux structures, la structure zinc-blende (ZB) et la structure rock-salt (RS). Et pour cela nous avons tracé l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et de point-K dans les Figures (III.-4-5-6) ci-dessous.



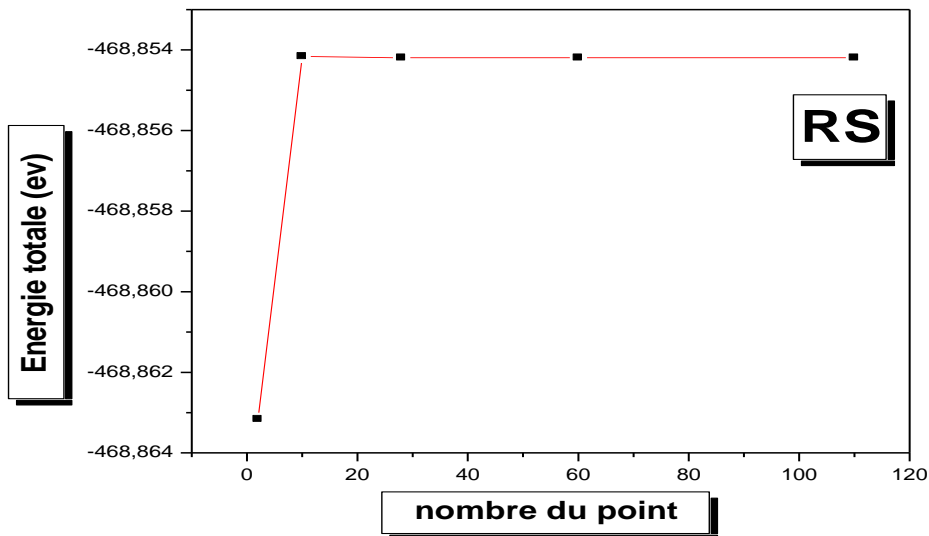
**Figure III.3 :** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour la structure ZB d'oxyde de béryllium (BeO).



**Figure III.4 :** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour la structure RS d'oxyde de béryllium (BeO).



**Figure III.5 :** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour la structure ZB d'oxyde de béryllium (BeO).



**Figure III.6 :** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour la structure RS d'oxyde de béryllium (BeO).

Pour déterminer la valeur de l'énergie de coupure et déterminer le nombre de points K pour la première zone de Brillouin.

Nous avons effectué un test de convergence sur l'énergie totale du composé BeO en deux structures zinc-blende (ZB) et rock-salt (RS), en utilisant l'approximation GGA.

Avec les deux tracés précédents dans chaque structure, où l'énergie totale est exprimée en fonction de l'énergie de coupure et du nombre de points, on obtient les résultats suivants :

**a/ La structure zinc-blende (ZB) :**

L'énergie de coupure pour l'expansion des ondes planes est de 100 Hartree.

La zone de Brillouin est échantillonnée selon le schéma Monk horst-Pack, avec une grille de  $(4 \times 4 \times 4)$ .

**b/ La structure rock-salt (RS) :**

L'énergie de coupure pour l'expansion des ondes planes est de 80 Hartree.

La zone de Brillouin est échantillonnée selon le schéma Monk horst-Pack, avec une grille de  $(4 \times 4 \times 4)$ .

### III.5. Propriétés structurales :

La première étape importante de nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales du composé BeO dans les deux structures ZB et RS. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, thermodynamiques, ...).

#### III.5.1. Propriétés structurales des composés à pression nulle :

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique, telles que le paramètre de réseau  $\ll a \gg$ , le module de compression  $\ll \beta \gg$  et sa dérivée  $\ll \beta' \gg$ , pour lesquels on a calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction du volume  $V$  dans les deux structures, puis nous avons ajusté les points  $E_{tot}$  pour les calculs d'équation d'état de Murnaghan [4]. Cette équation a la forme suivante :

$$E_{tot}(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] - \frac{\beta}{\beta'} (V - V_0) \quad (\text{III.1})$$

Où :  $E_0$  et  $V_0$  : sont l'énergie totale et le volume à l'équilibre.

$\beta$  et  $\beta'$  : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression ( $P$ ) d'équilibre. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ , et le module de compression  $\beta$  mesure la résistance à une modification du volume dans les solides est déterminée par :

$$\beta = -\frac{V dP}{dV} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

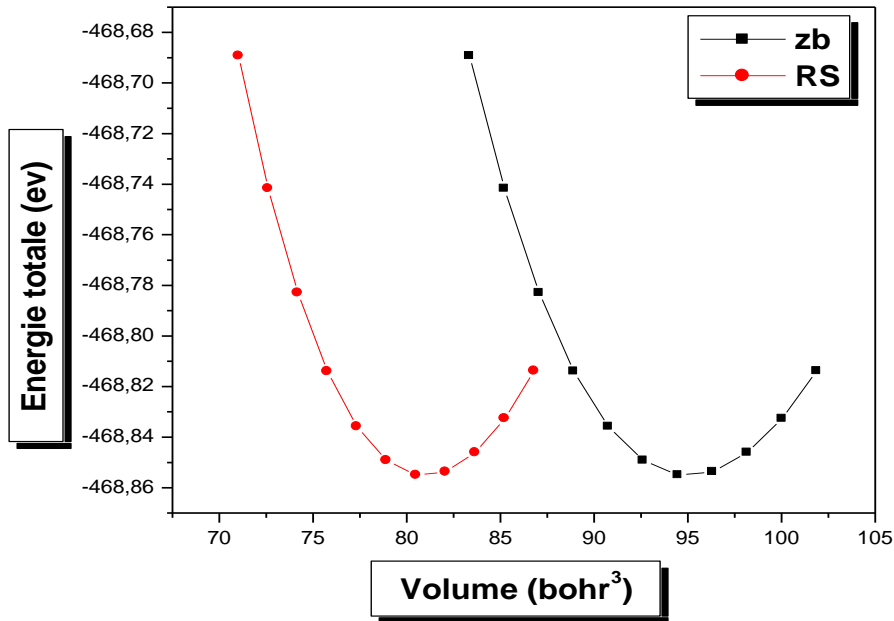
La dérivée du module de compression  $\beta$  est donnée par relation qui suit :

$$\beta' = \frac{\partial \beta}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons donc déterminé les paramètres de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compression  $\beta$  à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression  $\beta'$ , correspondant à l'état fondamental approximé à l'aide de GGA.

Dans la Figure (III.7) ci-dessous, nous avons présenté la courbe d'énergie totale en fonction de volume, et les résultats numériques obtenus sont donnés dans le tableau (III.1).

Dans le même tableau, nous comparons nos propres résultats avec des résultats expérimentaux et des calculs théoriques antérieurs afin de pouvoir évaluer la qualité des résultats obtenus.



**Figure III.7 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé BeO dans les deux structures ZB et RS.

Pour le composé *BeO* cristallise dans les deux phases citées précédemment. Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable est celle de zinc-blende parce qu'elle représente une énergie minimale à l'équilibre par rapport l'autre phase.

Le comportement de l'enthalpie ( $H = E + PV$ ) en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase s'il y a lieu [5, 6].

La variation de ( $H$ ) en fonction de la pression appliquée ( $0 - 30\text{GPa}$ ) en deux structures ZB et RS est tracé dans la Figure (III.8) ci-dessous. De cette figure, on peut voir que les deux courbes d'enthalpie pour les deux phases étudiées ne croisent pas. Cela implique qu'aucune transition de phase induite par la pression pour les deux structures dans la gamme de la pression appliquée ( $0 - 30\text{GPa}$ ).

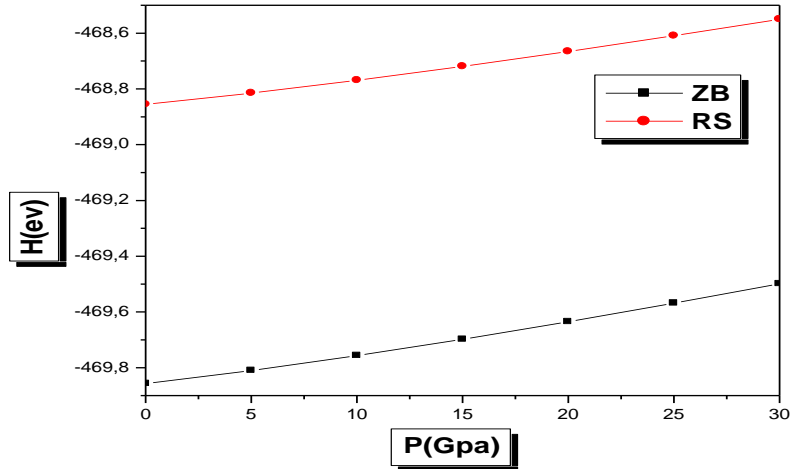


Figure III.8 : La variation de  $(H)$  en fonction de la pression du composé  $BeO$  dans les deux structures  $ZB$  et  $RS$ .

| Composé    | Structure             |                      | $a(A^\circ)$         | $\beta(Gpa)$       | $\beta'$            | $E(ev)$  |
|------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|----------|
| <i>BeO</i> | <i>ZB</i>             | Notre travail        | 3.801                | 206                | 3.63                | -469.857 |
|            |                       | Autres calculs       | 3.810 <sup>[7]</sup> | 215 <sup>[7]</sup> | 3.64 <sup>[7]</sup> | /        |
|            |                       |                      | 3.824 <sup>[8]</sup> | 211 <sup>[8]</sup> | 3.68 <sup>[8]</sup> | /        |
|            | Valeur expérimentales | 3.825 <sup>[9]</sup> | 201 <sup>[9]</sup>   | /                  | /                   |          |
|            | <i>RS</i>             | Notre travail        | 3.634                | 238                | 3.60                | -468.855 |
|            |                       | Autres calculs       | 3.645 <sup>[8]</sup> | 233 <sup>[8]</sup> | 3.67 <sup>[8]</sup> | /        |
|            |                       |                      | 3.648 <sup>[7]</sup> | 231 <sup>[7]</sup> | /                   | /        |
|            | Valeur expérimentales | /                    | /                    | /                  | /                   |          |

Tableau III.1 : Constant de réseau  $a$ , le module de compression  $\beta$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $\beta'$  et l'énergie d'équilibre  $E$  pour le composé  $BeO$ .

Le tableau (III.1) résume les valeurs du constant du réseau  $a$ , de son module de compression  $\beta$  et sa première dérivé  $\beta'$ . De ce tableau, nous pouvons voir que :

#### **a/ la structure ZB :**

Le constant de maille  $a$  [ $3.801 \text{ \AA}$ ] obtenu par approximation GGA est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenues à partir de la référence [9], avec une erreur relative de 0.63 %, ce qui est très proche de la valeur de [7].

Le module de compression  $\beta$  est très cohérent avec la valeur expérimentale obtenue à partir de la référence [7] par rapport les valeurs obtenues à partir de la référence [7, 8].

#### **b/ la structure RS :**

Le constant de maille  $a$  [ $3.634 \text{ \AA}$ ] obtenu par approximation GGA est très proche de ces valeurs tirées des références [7, 8], avec une erreur relative de 0.38 %, 0.30 % respectivement.

En ce qui concerne le paramètre de compressibilité  $\beta$ , il est également très proche de ces valeurs mentionnées en référence [7, 8] avec une erreur relative de de 3.08 %, 2.20 % respectivement.

Alors, nous remarquons l'absence de toutes les données expérimentales du BeO dans la phase rock-salt.

On remarque que les paramètres de maille obtenus en utilisant la GGA sont inférieurs à ceux obtenus par l'expérience. Ceci est un caractère propre à la GGA, très connu, qui sous-estime le paramètre de maille.

Le module de compression adopte un comportement contraire au paramètre du réseau par rapport aux autres approximations, il est surestimé par l'approximation GGA.

### **III.5.2. Effet de la pression sur les propriétés structurales :**

Nous nous intéressons à refaire l'étude de l'ensemble des propriétés entamées auparavant sous l'effet d'une pression hydrostatique croissante appliquée. Il est nécessaire d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression) puisque sont en général destinés à des applications technologiques. Pour cette raison, nous avons utilisé la pression comme contrainte externe dont il est, autrement, à notre disposition.

L'application de la pression hydrostatique est liée généralement aux changements des distances inter-atomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charge électronique des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres physiques importants tel que le gap d'énergie.

Nous appliquons une pression hydrostatique croissante et variante entre 0 et 30 *GPa* sur le BeO dans les deux structures ZB et RS, ensuite nous essayons de relever et d'interpréter les changements effectués à leurs propriétés.

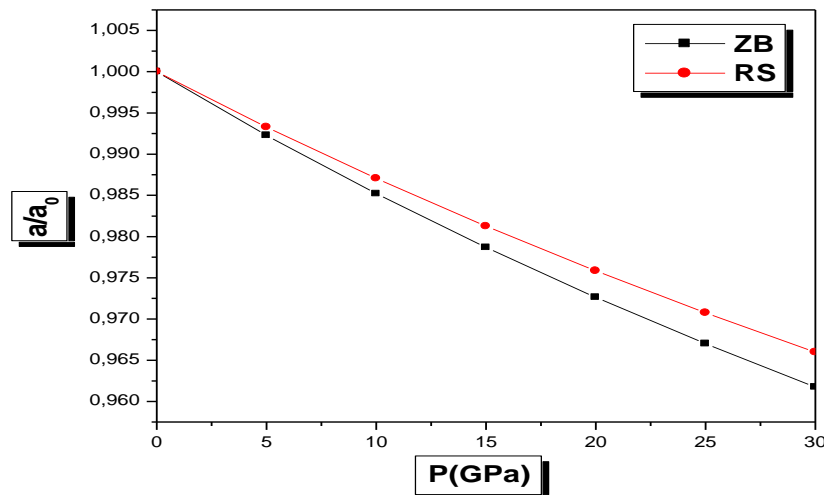
### III.5.2.1. Paramètres de maille et volumes :

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan[10] :

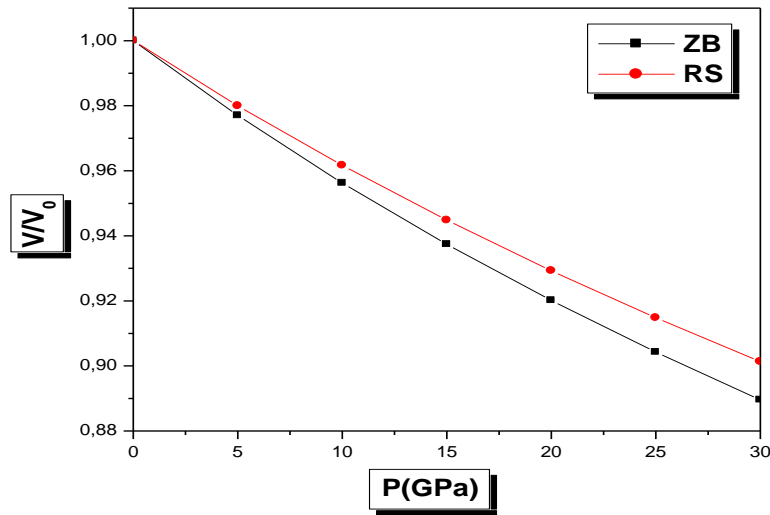
$$P = \frac{\beta_0}{\beta'_0} \left[ \left( \frac{a_0}{a(P)} \right)^{3\beta'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.4})$$

Où :  $\beta_0$  est le module de compression,  $\beta'_0$  est la dérivée du module de compression.

Nous avons tracé la variation du constant relative de maille ( $a/a_0$ ) et la variation de volume normalisé ( $V/V_0$ ) de maille en fonction de la pression appliquée (0 – 30 *GPa*) en deux structures ZB et RS dans les deux Figures (III.9) et (III.10) respectivement. Les résultats obtenus montrent que la structure Rock-Salt a plus de résistance à la déformation aux compressions par rapport à l'autre phase (ZB). D'autre part, la comparaison des résultats de la variation relative de paramètre de maille a des deux structures entre eux confirme que la direction a de RS est plus résistante à la déformation que la même direction du ZB.



**Figure III.9 :** La variation du constant relatives de maille ( $a/a_0$ ) est tracée en fonction de la pression du composé *BeO* dans les deux structures ZB et RS.



**Figure III.10** : La variation du volume normalisé ( $V/V_0$ ) de maille est tracée en fonction de la pression du composé  $BeO$  dans les deux structures  $ZB$  et  $RS$ .

## III.6. Propriétés électroniques :

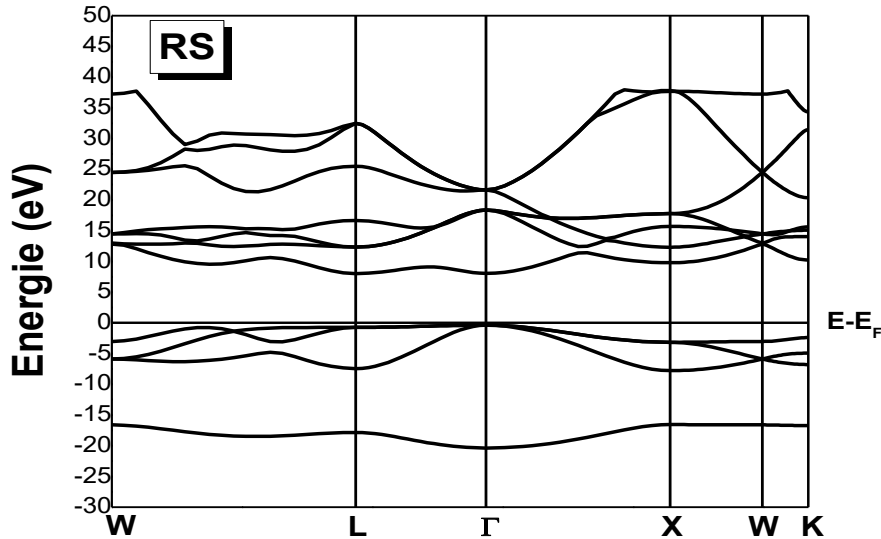
### III.6.1. Introduction :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau est qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui composent le matériau. Par conséquent, la structure de bande ainsi que la densité d'états électroniques doivent être étudiées afin de mieux expliquer les propriétés physiques résultantes et les types de métaux physiques (métaux, semi-conducteurs, isolants).

### III.6.2. Structure de bandes d'énergie :

Les solides ont une structure de bandes, où on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi où au zéro absolu tous les états d'énergie situés au-dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau de Fermi sépare les états occupés et les états vides, sa valeur est une caractéristique du matériau considéré [11].





**Figure III.12 :** Structures de bandes électroniques d'oxyde de béryllium dans la structure (RS).

D'après la figure (III.11), notre composé  $BeO$  dans la structure Zinc-blende (ZB), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent aux points  $\Gamma$  et au point  $X$  respectivement, donc le composé  $BeO$  dans la structure zinc-blende est un semi-conducteur à gap énergétique indirect qui est égale  $E_{\Gamma-X} = 6,95 \text{ eV}$ .

Le tableau ci-dessous montre les valeurs des gaps fondamentaux obtenus et des valeurs de gap énergétique extraites des références [12, 13], en les comparants, on constate que leurs valeurs sont proches et qu'il n'y a qu'une légère différence entre elles, avec une erreur relative de 0,43% et 1,31% avec les résultats extraite des références mentionnées précédemment respectivement. Nous remarquons aussi l'absence de toutes les données expérimentales du  $BeO$  dans la phase ZB.

| Composé               | Structure |                | $E_{\Gamma-X}(eV)$   | $E_{\Gamma-\Gamma}(eV)$ |
|-----------------------|-----------|----------------|----------------------|-------------------------|
| <i>BeO</i>            | <i>ZB</i> | Notre travail  | 6.95                 | 7.63                    |
|                       |           | Autres calculs | 6.92 <sup>[12]</sup> | 7.46 <sup>[12]</sup>    |
|                       |           |                | 6.86 <sup>[13]</sup> | /                       |
| Valeur expérimentales | /         | /              |                      |                         |

**Tableau III.2 :** Le gap direct et indirect de *BeO* dans la structure *ZB*.

D'après la figure (III.12), notre composé *BeO* dans la structure Rock-salt (RS), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent aux points  $\Gamma$  et au point  $L$  respectivement, donc le composé *BeO* dans la structure Rock-salt encor est un semi-conducteur à gap énergétique indirect qui est égale  $E_{\Gamma-L} = 8,40 eV$ .

Le tableau ci-dessous montre les valeurs des gaps fondamentaux obtenus et la valeur de gap énergétique direct extraite de la référence [12], en les comparants, on constate que leurs valeurs sont proches et qu'il n'y a qu'une légère différence entre elles, avec une erreur relative de 2,06% avec la valeur extraite du référence [12]. Nous remarquons aussi l'absence de toutes les données expérimentales du *BeO* dans la phase RS.

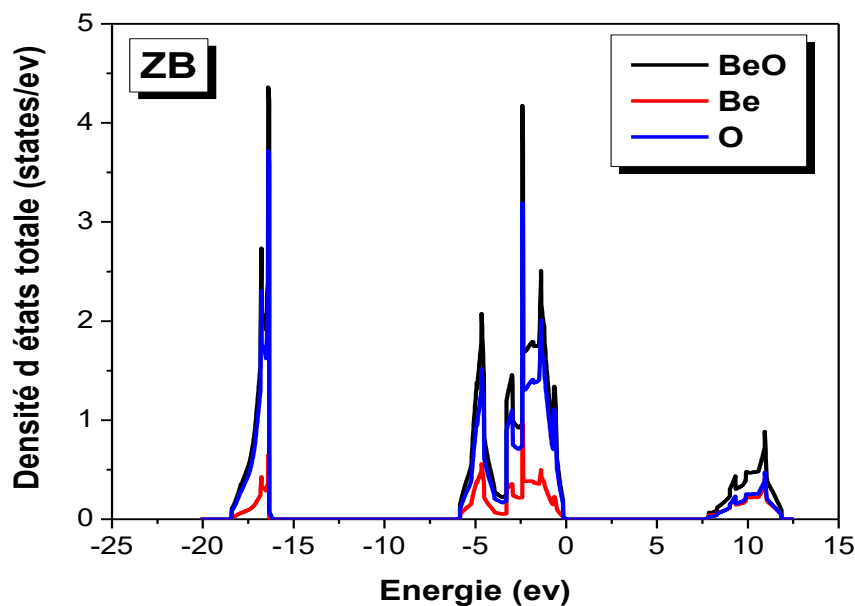
| Composé               | Structure |                | $E_{\Gamma-L}(eV)$ | $E_{\Gamma-\Gamma}(eV)$ |
|-----------------------|-----------|----------------|--------------------|-------------------------|
| <i>BeO</i>            | <i>RS</i> | Notre travail  | 8.40               | 8.44                    |
|                       |           | Autres calculs | /                  | 8.27 <sup>[12]</sup>    |
|                       |           |                | /                  | /                       |
| Valeur expérimentales | /         | /              |                    |                         |

**Tableau III.3 :** Le gap direct et indirect de *BeO* dans la structure *RS*.

### III.6.3. Densité d'états électronique :

La densité d'états électronique (DOS) est une grandeur fondamentale pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. DOS est utilisé pour une analyse visuelle rapide de la structure de la bande et peut également aider à comprendre comment la structure électronique change lorsque le réseau d'origine est soumis à une contrainte externe. Il est souvent utile de savoir si le pic dominant sous DOS est le caractère  $S$ ,  $P$  ou  $d$ . L'analyse d'état partielle de densité (PDOS) peut résoudre ce problème en calculant la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée [14]. Pour mieux comprendre la structure des bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités totales et partielles d'états afin d'analyser et de comprendre le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [15, 16].

Les figures (III.13-14-15-16) présentent les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé  $BeO$  dans les deux structures  $ZB$  et  $RS$  calculées en respectant les références des niveaux d'énergies de Fermi qui correspond à 0 eV.



**Figure III.13 :** La densité d'états totale d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure ( $ZB$ ).

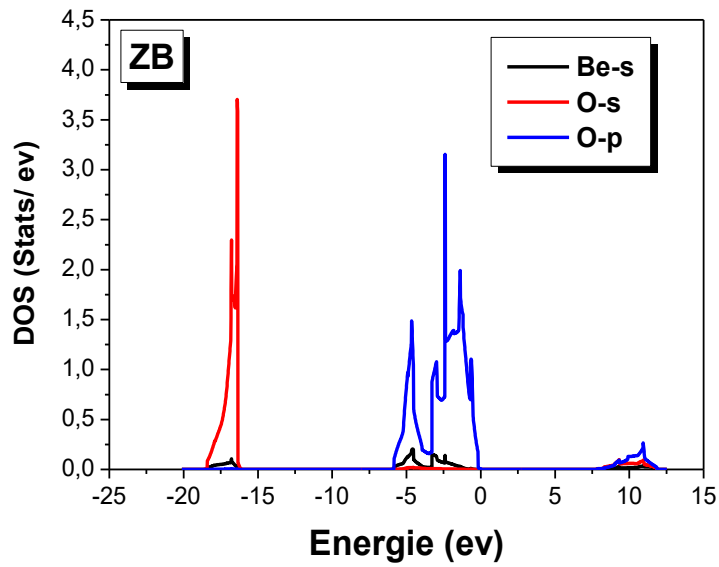


Figure III.14 : La densité d'états partielle d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure (ZB).

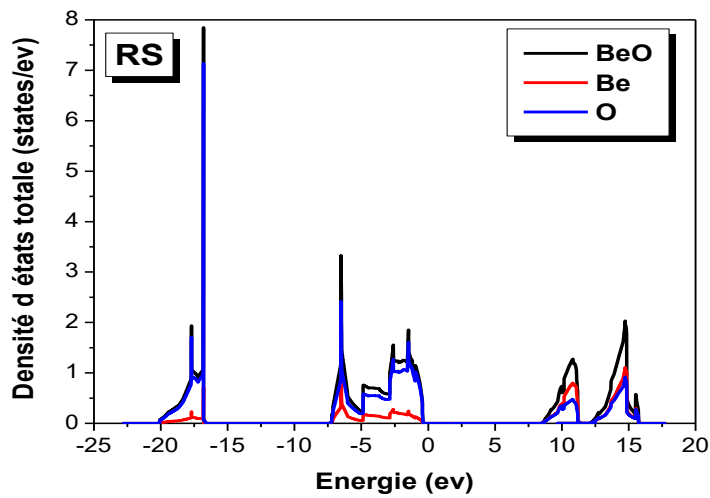
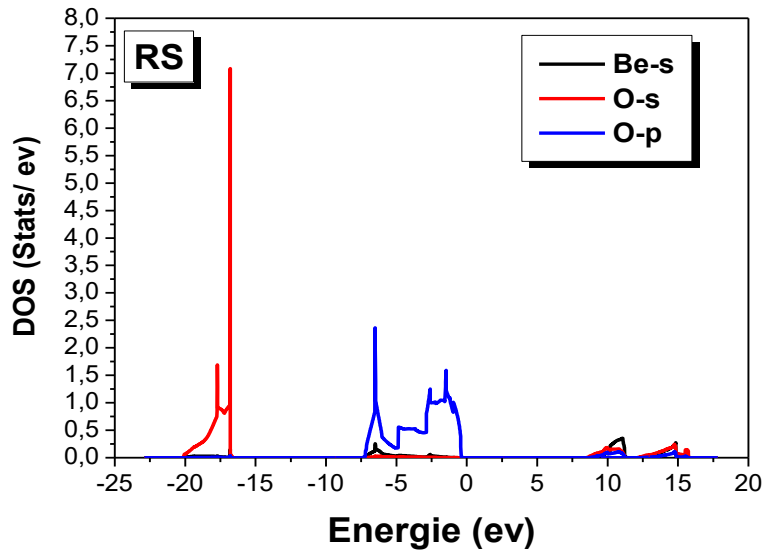


Figure III.15 : La densité d'états totale d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure (RS).



**Figure III.16 :** La densité d'états partielle d'oxyde de béryllium ( $BeO$ ) dans la structure (RS).

D'après les figures (III.13-14-15-16) précédentes, dans les deux structures les densités d'états renferment trois zones sont :

**a/ la structure ZB :**

Dans la bande de valence il y a deux ensembles, au-dessous du niveau de Fermi, la première région est située sur le domaine  $[-18.8 ; -15.90]$  eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale S de (O) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale S de (Be), La deuxième région est située entre  $[-6.22 ; 0.23]$  eV. Elle provient avec une forte participation de l'orbitale P de (O) et une faible contribution de l'orbitale S de (Be). La bande de conduction est située sur le domaine  $[7.47 ; 12.20]$  eV. Dans cette zone la contribution qui est dominante est pour l'orbitale P de (O) avec une faible participation de l'orbitale S de (Be) et de (O).

**b/ la structure RS :**

Dans la bande de valence il y a deux ensembles, au-dessous du niveau de Fermi, la première région est située sur le domaine  $[-20.47 ; -16.38]$  eV. Dans cette région, toute la contribution appartient à l'orbitale S de (O), et la seconde région est située entre  $[-7.61 ; 0.03]$  eV. Il vient avec une forte contribution de l'orbitale P de (O) et une très faible contribution de l'orbitale S de (Be). La bande de conduction est située sur les deux domaines  $[8.34 ; 11.60]$  eV et  $[12.05 ; 16.11]$  eV. Dans cette zone,

la contribution est approximativement égale pour toutes les orbitales, avec une très légère supériorité à l'orbitale S de (Be) par rapport aux deux autres orbitales.

### III.6.4. La variation d'énergies de gap en fonction de la pression :

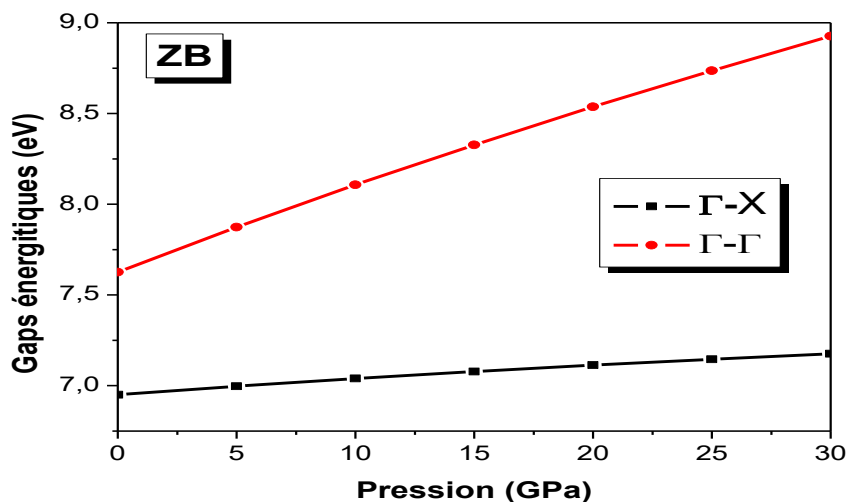
Le gap d'énergie direct et indirect obtenus en fonction de la pression, pour le composé BeO dans la structure zinc-blende et rock-salt, sont rassemblés dans le tableau (III.4).

la variation des gaps d'énergies en fonction des pressions hydrostatiques pour la structure zinc-blende et rock-salt sont montrées sur les deux figures (III.17) et (III.18) respectivement.

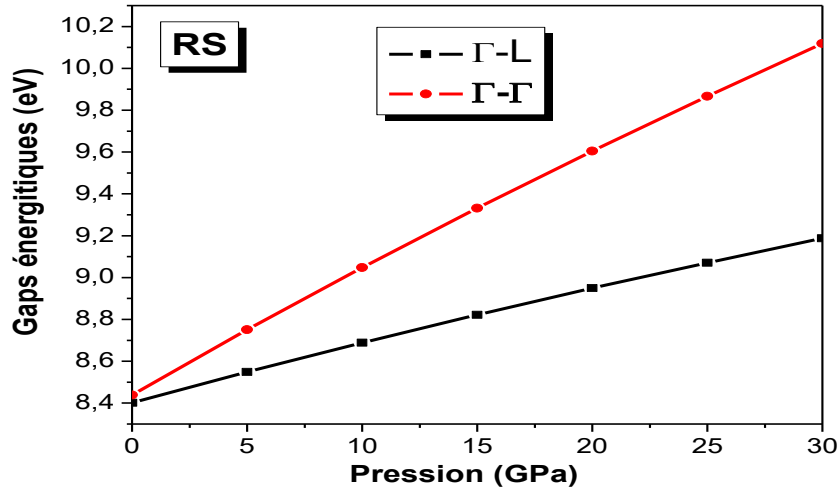
Nous constatons que le gap fondamental pour le composé *BeO* dans les deux structures augmente en fonction de la pression. Le gap direct ( $E_{\Gamma-\Gamma}$ ) croît avec la pression, dans la phase zinc-blende de la valeur 7.626 eV à 8.927 eV (c'est-à-dire augmente de 17.06 % de la valeur initial), mais dans la phase rock-salt augmente de la valeur 8.439 eV à 10.118 eV (c'est-à-dire augmente de 19.90 % de la valeur initial). Le gap indirect ( $E_{\Gamma-X}$ ) dans la phase zinc-blende et ( $E_{\Gamma-L}$ ) dans la phase rock-salt croît aussi avec la pression, dans la phase zinc-blende de la valeur 6.951 eV à 7.176 eV (c'est-à-dire augmente de 3.24 % de la valeur initial), mais dans la phase rock-salt augmente de la valeur 8.401 eV à 9.187 eV (c'est-à-dire augmente de 9.36 % de la valeur initial). On peut constater que le gap direct  $E_{\Gamma-\Gamma}$  est plus sensible aux variations de pression que ceux des gaps indirects  $E_{\Gamma-X}$  et  $E_{\Gamma-L}$  pour la phase zinc-blende et rock-salt respectivement.

| Structure       | ZB                        |                                | RS                        |                                |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| $P(\text{GPa})$ | $E_{\Gamma-X}(\text{eV})$ | $E_{\Gamma-\Gamma}(\text{eV})$ | $E_{\Gamma-L}(\text{eV})$ | $E_{\Gamma-\Gamma}(\text{eV})$ |
| 0               | 6.951                     | 7.626                          | 8.401                     | 8.439                          |
| 5               | 6.997                     | 7.874                          | 8.550                     | 8.750                          |
| 10              | 7.039                     | 8.107                          | 8.689                     | 9.048                          |
| 15              | 7.078                     | 8.327                          | 8.822                     | 9.332                          |
| 20              | 7.113                     | 8.537                          | 8.949                     | 9.604                          |
| 25              | 7.146                     | 8.736                          | 9.071                     | 9.866                          |
| 30              | 7.176                     | 8.927                          | 9.187                     | 10.118                         |

**Tableau III.4 :** Gaps d'énergies calculés de composé  $\text{BeO}$  dans la phase ZB et RS aux différentes pressions, de zéro à 30 GPa.



**Figure III.17 :** Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique d'oxyde de béryllium ( $\text{BeO}$ ) dans la structure (ZB).



**Figure III.18 :** Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique d'oxyde de béryllium (BeO) dans la structure (RS).

## III.7. Propriétés thermodynamiques :

### III.7.1. Introduction :

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression,...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,...), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIX<sup>ème</sup> siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique, ...), ainsi que d'autres disciplines scientifiques chimie, biologie, ...) [17].

Pour étudier les propriétés thermiques de ce composé sous l'influence de la température considérée ici, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémenté dans le programme Gibbs pour interpréter les réponses matérielles. Pour le composé BeO structuré en ZB et RS, à la température  $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$  (cas statique), le volume d'équilibre  $V$  et le module de compression des mailles élémentaires sont obtenus à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4].

Cette section étudie spécifiquement les propriétés thermodynamiques du composé BeO dans les structures ZB et RS. Nous présentons et discutons des résultats sur l'évolution du module de compression, du volume, de la capacité calorifique à volume constant et de l'entropie  $S$  avec des températures allant jusqu'à 1000 K.

### **III.7.2. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température :**

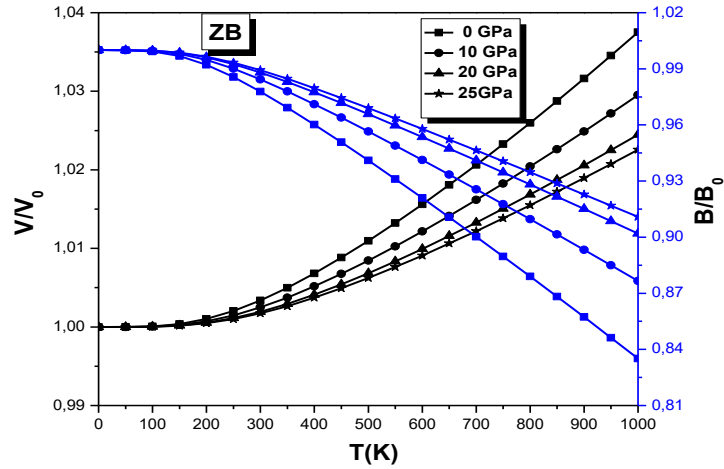
#### **III.7.2.1. L'effet de la température sur les propriétés structurale à différentes pressions :**

L'effet de la température sur le volume du réseau  $V$  et le module de compression  $\beta$  pour des différentes valeurs de pression pour les deux structures ZB et RS est représenté sur les figures (III.19) (III.20) respectivement.

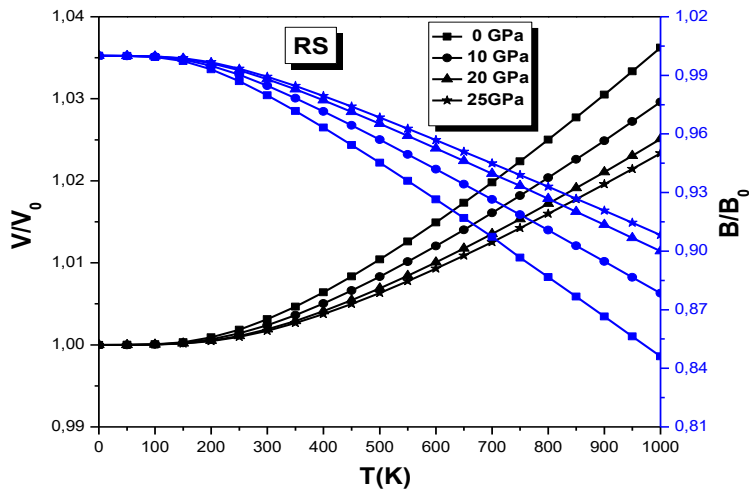
Nous notons que la variation relative du volume de réseau  $V$  sur l'intervalle de température (0 à 100°K) est presque constante pour les deux structures. Au-dessus de cette température ( $T > 100^\circ K$ ), le volume du réseau augmente avec l'augmentation de la température.

Aussi, une augmentation de la valeur de la pression entraîne une diminution du volume de réseau  $V$ . Nous remarquons que le module de compression  $\beta$  est également constant dans l'intervalle de température (0 à 100°K), Au-dessus de cette température ( $T > 100^\circ K$ ) le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La raison pour laquelle le module de compression diminue avec l'augmentation de la température est que le volume du matériau étudié augmente avec l'augmentation de la température.

Aussi, l'augmentation de la valeur de la pression entraîne une augmentation du module de compression  $\beta$ .



**Figure III.19 :** La variation relative du volume de réseau ( $V/V_0$ ) et du module de compression ( $\beta/\beta_0$ ) par rapport à la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.



**Figure III.20 :** La variation relative du volume de réseau ( $V/V_0$ ) et du module de compression ( $\beta/\beta_0$ ) par rapport à la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.

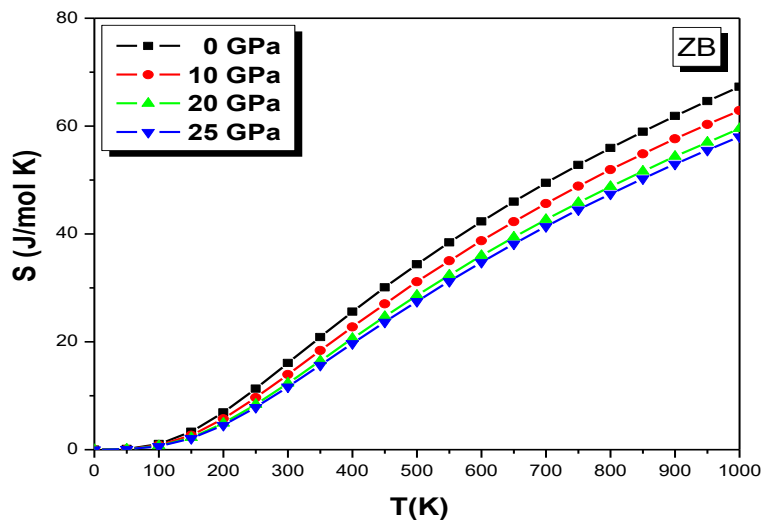
### III.7.2.2. L'effet de la température sur l'entropie du système S à différentes pressions :

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [18].

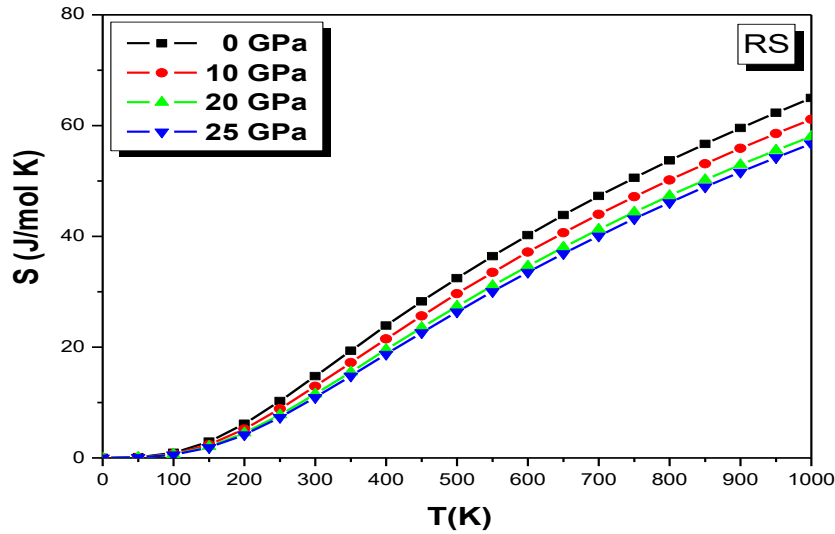
Les deux figures (III.21) et (III.22) présentent La variation de l'entropie S par rapport à la température pour des différents valeur de pression pour les deux structures ZB et RS. Pour les deux structures l'entropie augmente plus rapide avec l'augmentation de la température.

Aussi, une augmentation de la valeur de la pression entraîne une diminution de l'entropie S.

Les valeurs calculées de l'entropie à  $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont égales à 16.08 et  $14.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour la phase zinc-blende et rock-salt respectivement.



**Figure III.21 :** La variation de l'entropie S par rapport à la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.



**Figure III.22 :** La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.

### III.7.2.3. L'effet de la température sur les capacités calorifique à différentes pressions :

La capacité thermique lorsque la pression est constante exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour élever la température d'une substance d'un degré de kelvin.

La chaleur spécifique à volume constant  $C_V$  qui est une grandeur fondamentale. Elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau [19], lequel mouvement de vibration des ions. Le mouvement des électrons libres correspond à une petite partie de la chaleur qui devient importante à haute température [20].

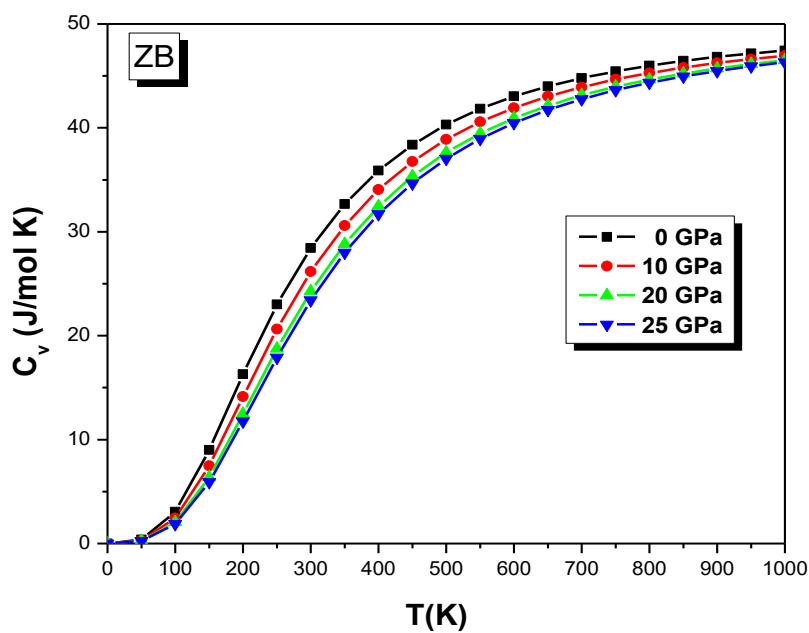
Aux températures intermédiaires, la dépendance à la température de  $C_V$  est déterminée par les détails des vibrations atomiques, qui peuvent être déterminées expérimentalement.

Les figures (III.23) (III.24) illustrent la relation entre la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  et la température et la pression pour le composé BeO des deux structures ZB et RS.

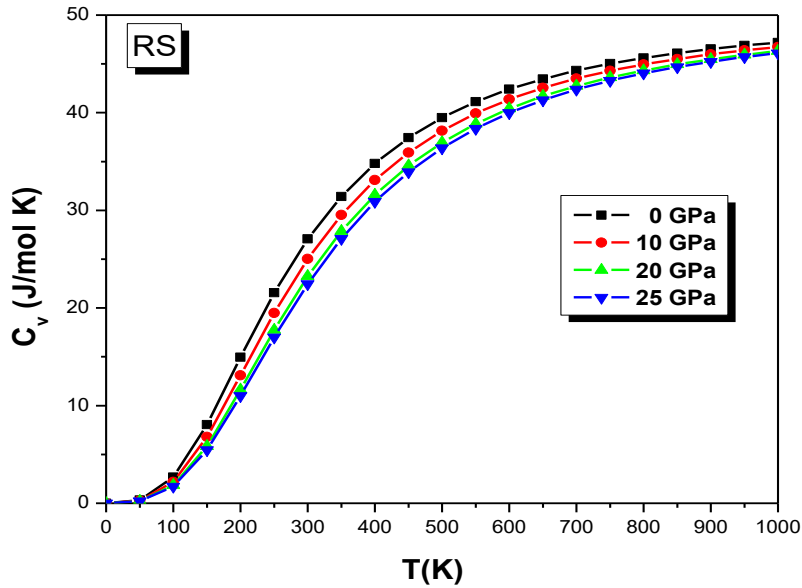
Nous avons constaté que pour les deux structures ZB et RS lorsque la température ( $T < 600^\circ K$ ), le  $C_V$  dépend de la température et de la pression. A haute température ( $T > 600^\circ K$ ), le  $C_V$  tend vers la limite de Dulong-Petit, qui est voisine de  $48,977 J$ . En revanche, les détails de la croissance dépendent

de la pression, en effet avec la montée initiale en température plus rapide pour la basse pression. On remarque également que la pression a peu d'effet sur la capacité calorifique  $C_V$ , et pour une température donnée, les valeurs de  $C_V$  à différentes pressions sont très proches.

Les valeurs de  $C_V$  obtenues à  $T = 300 \text{ °K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont égales à  $28.44$  et  $27.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour la phase zinc-blende et rock-salt respectivement.



**Figure III.23** : La Variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.



**Figure III.24 :** La Variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.

#### III.7.2.4. L'effet de la température sur la température de Debye à différentes pressions :

La température de Debye est un autre paramètre thermodynamique fondamental important, qui est directement lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la constante élastique, la température de fusion et la chaleur spécifique. La température de Debye est généralement liée à la force des liaisons chimiques et est proportionnelle à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau. Les figures (III.25) (III.26) montrent la température de Debye du composé BeO dans deux structures ZB et RS en fonction de la température à pression constante. Pour des températures inférieures à  $100\text{ }^\circ\text{K}$ , la température de Debye est presque constante, tandis que pour des températures supérieures à  $100\text{ }^\circ\text{K}$ , elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température. Pour une température fixe, la température de Debye des deux structures étudiées augmente linéairement avec l'augmentation de la pression.

Les valeurs de la température de Debye obtenues à  $T = 300\text{ }^\circ\text{K}$  et  $P = 0\text{ GPa}$  sont égales à  $1069.9$  et  $1122.41\text{ }^\circ\text{K}$  pour la phase zinc-blende et rock-salt respectivement.

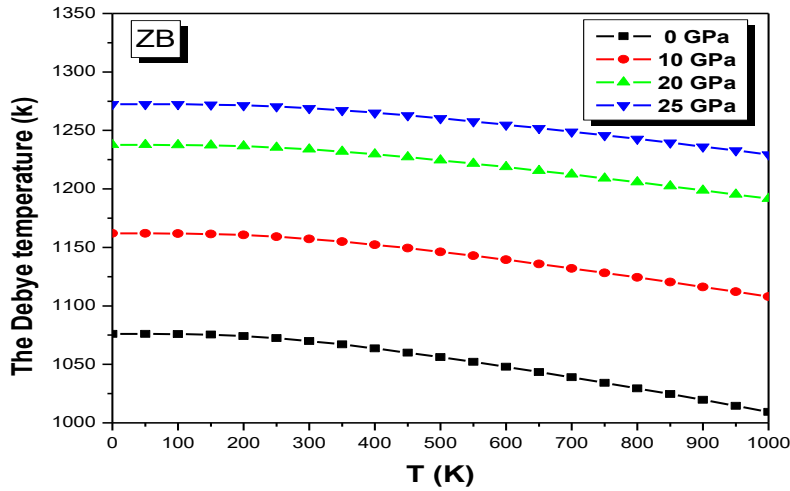


Figure III.25 : La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.

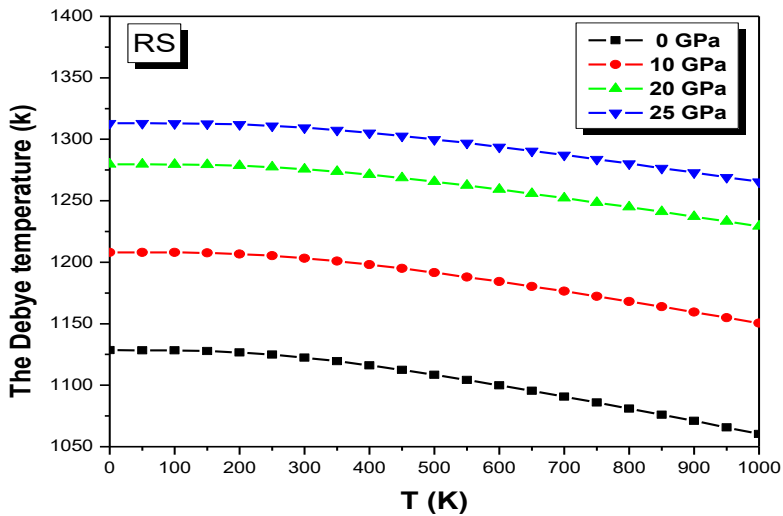


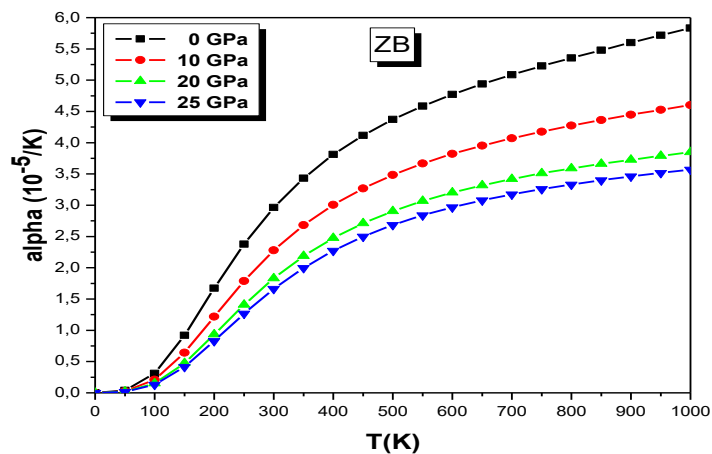
Figure III.26 : La Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.

### III.7.2.5. L'effet de la température sur la dilatation thermique à différentes pressions :

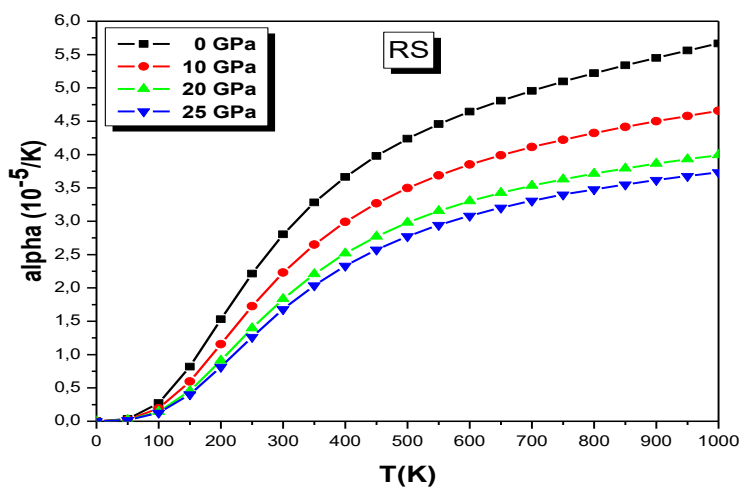
La dilatation thermique est un paramètre très important pour l'interprétation du comportement thermodynamique et thermoélastique des solides à haute température. La dilatation thermique dans les solides entraîne des changements dans le déplacement des atomes à partir des positions d'équilibre à haute température. Les déplacements dépendent d'un certain nombre de considérations, y compris l'influence frontière anharmonique sur l'énergie des atomes. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques. L'introduction de l'approximation quasi-harmonique qui inclue à certain degré des contributions anharmoniques, donne un accès au coefficient de dilatation thermique  $\alpha(T)$ . Dans cette approche,  $\alpha(T)$  n'est pas purement anharmonique puisqu'il comprend un terme harmonique ( $B_T$ ) et un autre anharmonique (paramètre de Grüneisen  $\gamma$ ) [21]. Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique évolue de la même manière que la chaleur spécifique.

Pour des températures inférieures à 400 °K, le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) augmente sensiblement pour toutes les valeurs de pression. Au-dessus de 400 °K, le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) augmente linéairement avec la température et la tendance à l'augmentation est modérée, indiquant que la dépendance du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) à la température est faible à haute température. Le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) diminue avec l'augmentation de la pression. Comme on peut le voir sur les figures (III.27) (III.28), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) change légèrement. Ces résultats suggèrent que les effets anharmoniques sont importants à basse température et haute pression. D'autre part, à température constante, le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression. Il est bien connu que le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) est inversement proportionnel au module de compression.

Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) à  $T = 300$  °K et  $P = 0$  GPa sont égales à  $2.96 \times 10^{-5}$  et  $2.80 \times 10^{-5} K^{-1}$  pour la phase zinc-blende et rock-salt respectivement.



**Figure III.27** : La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure ZB.



**Figure III.28** : La Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé BeO dans la structure RS.

**Références:**

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136 (1964) 864.
- [2] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I. P. Ipatova, Academic Press, New York (1971).
- [3] Wentorf R. H, J. Chem. Phys. 26, (1957) 956.
- [4] F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, (1944) 5390.
- [5] D. Cherrad, D. Maouche, Physica B: Condensed Matter, 405(2010)3862.
- [6] Richet P., “Quelques aspects thermodynamiques de la pression : un outil pour les sciences, J. C. Chervin et J. Peyronneau Eds. CNRS Editions, Paris. (2003) 43.
- [7] Chan-Jeong Park, Sun-Ghil Lee, Young-Jo Ko, K.J. Chang, Theoretical study of the structural phase transformation of BeO under pressure, Phys. Rev. B 59 (1999) 13501.
- [8] Zeyad Abdo Ahmed Rashed Almaghbash, Omar Arbouche, The effect of hydrostatic pressure on structural, piezoelectric and dielectric properties of wurtzite and zinc-blende BeO crystals with DFT-DFPT calculations, Physica B: Physics of Condensed Matter 618, (2021) 413152.
- [9] S. Duman, A. Sütülü, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, Structural, elastic, electronic, and phonon properties of zinc-blende and wurtzite BeO, J. Appl. Phys. 105 (2009).
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 30 (1944)244.
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [12] Ke-Long Wang, Shang-Peng Gao, Phonon dispersions, band structures, and dielectric functions of BeO and BeS polymorphs, Journal of Physics and Chemistry of Solids 118 (2018) 242–247.
- [13] B. Amrani, F.E.H. Hassan, H. Akbrazadeh, First-principles investigations of the ground-state and excited-state properties of BeO polymorphs, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 436216–436217.
- [14] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, J. Alloys Compds, 97 (2005) 387.
- [15] K. Seema, Ranjan. Kumar Journal, of Magnetism and Magnetic Materials, 377 (2015) 70-76.
- [16] J.M.D. Coey, S. Sanvito, J. Phys. D: Appl. Phys, 37 (2004) 988.
- [17] Frédéric Doumenc. Université Paris VI. Licence de mécanique, Module LA200. 2008/2009.
- [18] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique, Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2002).
- [19] Abdessamad. Sekkal, Etude ab initio des propriétés. physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique a base de terre rare, Thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs, (2014) 128.

- [20] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102-109.
- [21] S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, FP-LAPW calculations of structural, electronic and optical properties of alkali metal tellurides: M<sub>2</sub>Te [M: li, Na, K and Rb], J. Met. Sci. 46 (2011) 1027–1037.



Conclusion générale

### Conclusion générale

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamique du composé BeO dans deux structures différentes zinc-blende et rock-salt. Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compression, sa dérivée première et l'énergie totale de la maille élémentaire du composé BeO à pression nulle, nous avons noté en excellent accord de nos résultats avec les résultats théoriques. Puis nous avons étudié l'effet de la pression sur quelques propriétés structurales comme le paramètre et le volume de maille.

D'un côté, nous avons déterminé la structure électronique du composé BeO. Nos calculs de la structure de bandes de composé BeO adoptent un gap d'énergie indirect . Les origines des bandes de valences et des conduction de composé BeO a été étudiée et analysée en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS).

Enfin, nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température à différentes pressions telles que le volume, le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , et l'entropie  $S$ . Notre contribution à l'étude de ces propriétés du composé étudié n'est que le début. Notre point de vue est d'étudier les propriétés élastiques et optiques, et d'étudier d'autres matériaux de la même famille, qui semblent très dignes d'étude.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé BeO dans deux structures zincblende et rocksalt,

Nous avons utilisé des calculs *ab – initio* basés sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (*PP – PW*), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (*XC*), Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme *GIBBS* qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Nos résultats sont en accord avec les valeurs théoriques disponibles qui utilisent la même méthode de calcul, et ont également montré un accord acceptable avec les valeurs expérimentales. Les résultats des calculs ont montré que le composé étudié (BeO) est un semi-conducteur à gap indirecte  $\Gamma - X$  et  $\Gamma - L$  pour les deux structures ZB et RS respectivement.

Mots clés : calculs *ab – initio*, la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes, la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'approximation du gradient généralisé, potentiel d'échange et de corrélation, le programme *GIBBS*, le modèle quasi-harmonique de Debye.

## ملخص :

في هذا العمل ، درسنا الخصائص البنيوية والإلكترونية والترموديناميكية لمركب BeO في بنية الزنك بليند ZB والملح الصخري RS، تم إجراء جميع العمليات الحسابية وفقاً لحسابات المبدأ الأول *ab – initio* باستخدام طريقة الأمواج المستوية والكمون الكاذب (*PP – PW*) إستناداً لنظرية الكثافة الوظيفية (*DFT*) المدمجة في برنامج *Abinit*، بالنسبة لتابع التبادل والإرتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (*GGA*)، كما تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج *GIBBS* الذي يعتمد على نموذج ديبياي *Debye* شبه التوافقي. تتفق نتائجنا مع القيم النظرية المتاحة التي استخدمت نفس طريقة الحساب، كما أظهرت توافقاً مقبولاً مع القيم التجريبية. أظهرت نتائج حساباتنا أن المركب المدروس BeO عبارة عن شبه موصل بفجوة غير مباشرة من  $\Gamma - L$  و  $\Gamma - X$  للهيكليين ZB و RS على التوالي.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبدأ الأول، طريقة الأمواج المستوية والكمون الكاذب، نظرية الكثافة الوظيفية، تابع التبادل والارتباط، تقريب التدرج المعمم، برنامج *GIBBS*، نموذج ديبياي *Debye* شبه التوافقي.

**Abstract:**

In this work, we have studied the structural, electronic and thermodynamic properties of BeO in the structure of zinc-blende ZB and rock-salt RS.

we used ab-initio calculations based on pseudo-potential and planar wave (PP-PW) method, under density functional theory (DFT) formalisms, using an approximation Generalized gradient (GGA) for the term interchangeability and correlation (XC), the thermodynamic properties were explored using GIBBS software based on Debye quasi-harmonic model.

Our results are in agreement with the theoretical values available using the same calculation method, and also showed acceptable agreement with the experimental values. The results of the calculations showed that the considered compound BeO is an indirect bandgap of  $\Gamma$ -X and  $\Gamma$ -L semiconductors of the ZB and RS structures, respectively.

Key words: ab-initio calculations, pseudo potential and plane wave method, density functional theory, generalized gradient approximation, exchange and correlation potential, GIBBS program, Debye's quasi-harmonic model.