

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° : .....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : PHYSIQUE

OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX,  
PHYSIQUE DES PARTICULES A HAUTE  
ENERGIE ET ÉNERGIE SOLAIRE

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par: zorrig amina**

**Intitulé**

Etude de premier-principe des propriétés structurales et  
électronique et thermodynamique de composé ZnTe

**Soutenu le / /2017 devant le jury composé de:**

S.Saib	Université . M'sila	Président
Frahtia Samia	Université M'sila	Rapporteur
S.Benyettou	Université M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2016/2017**

## *Remerciements*

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement nos parents pour leurs sacrifices pour notre bonheur et qui n'ont jamais cessé de prier pour nous.*

*Nous adressons nos remerciements à notre **Frahtia Samia** son encadrement, ses orientations, ses conseils et ses encouragements tout au long de ce travail.*

*Nos plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants de département **physique***

*Nous voulons également remercier tous les étudiants de notre promotion et nous souhaitons le bon courage à tout les étudiants pour finir ces études.*

*Et avec immense plaisir, nos vives gratitudees à ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

# Dédicace



Je dédie ce modeste travail à:

A mes très chers parents :saad et nadia

À mon cher mari : zinelaabidine

Ainsi qu'à mon petite : arrij

A mes frères : Mohamed et abdelwahed

A mes sœurs : khawla, Mirzaka, Souhila, Aya

A ma tante yamina et mon camarade fatiha

A toute ma famille djerer et zorig

A tous les amis d'étude surtout ceux

D'Physique promotion 2017

*Amina zorig*



### *Introduction Générale*

La Physique des matériaux joue un rôle en plus important dans les applications technologique, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaine. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs.....etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1]

La science de matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes [2]

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [3, 4]. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visibles du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nano composites,

Cette thèse pour déterminer des propriétés structurales et électroniques et thermodynamique de ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite en utilisant la méthode la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode des pseudo-potentiels couplés avec la méthode des ondes planes.

Nous avons effectué nos calculs à travers le code ABINIT après avoir fait apparaître l'importance technologique des composés II-VI (Zn, Te) et l'intérêt de, la simulation numérique. Notre travail sera composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur la théorie de la DFT qui possède pour principal résultat l'écriture de l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité dans l'état fondamental. Dans le second chapitre, nous présenterons le principe de la méthode des (PP-PW). Le troisième chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, et thermodynamiques de semi-conducteur ZnTe, Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principes résultats de ce travail.

### **Références Bibliographiques:**

[1] P. Arnoud, "chimie physique" édition Dunod (2001).

[2] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes (2000).

[3] Jonathan COULOMBE, thèse de doctorat, Université de Montréal (2000).

[4] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, <sup>2</sup>Toute la physique<sup>2</sup>, Dunod, Paris (1999).

# CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle  
de la densité DFT

## I.1 Introduction

Les physiciens et les chimistes ont adopté à ce sujet la théorie trop pour déterminer les caractéristiques du système multi-particules et l'énergie totale du système utilisé par les scientifiques comme un moyen de résoudre les problèmes mathématiques de la mécanique quantique en utilisant l'équation Schrödinger mais la résolution de l'équation ce sujet n'est pas facile doit être nous utilisons des approximations.

Au cours de ces chapitre, nous discuterons les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe .nous allons commences par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree-fock, par la suite nous allons encoure présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise comme variable la densité électronique en lieu et en place de la fonction d'onde [1].

## I.2 Equation de Schrödinger

Il est à la base de toutes les études quantitatives du système de cristaux quantiques, qui doivent être résolus pour décrire le système de particules de réactif (ions + électrons) salue écrit ce qui suit

$$H\Psi (R_n, r_n)=E\Psi (R_n, r_n) \quad \text{I.1}$$

H : Hamiltonien

$\Psi$  : fonction d'onde poly-électronique

E : énergie total de système

L'Hamiltonien : L'auteur de l'énergie cinétique et de l'interaction énergie. Et écrit comme suit :

$$H=Te+ TN+ Ve-e + Ve-N+VN-N \quad \text{I.2}$$

Ou

$$Te = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta k \quad \text{I.3}$$

$$Ve-e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.4}$$

$$VN-N = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{ij} = \frac{1}{2} \quad \text{I.5}$$

$r_i, r_j$  Définissent les positions des électrons

$R_K R_L$  Définissent les positions des noyaux

$Z_k Z_l$  Sont les nombre atomique des noyaux  $n$

Donc l'équation de Schrödinger contient a N atome contient  $3(Z+1) N$  variable donc La solution est considérée comme une équation impossible Cela a mis plusieurs approximations d'entre eux [2] :

### I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. 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 ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

Donc l'hamiltonien total :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad \text{I.6}$$

L'équation Schrödinger des électrons comme suit

$$H\Psi (R_n, r_n) = [T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N}] \Psi (R_n, r_n) \quad \text{I.7}$$

Il reste à résoudre cette équation toujours difficile, il faut faire d'autre approximation pour résoudre ce problème.

### I.2.2 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux

$$H = \sum_i H_i \quad \text{Ou} \quad H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(r_i) + V_i \quad \text{I.8}$$

L'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i-R_K)} \tag{I.9}$$

Potentiel efficace de Hartree

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{I.10}$$

Potentiel efficace

$$V_{eff} = V_H(r_i) V_{ext}(r_i) \tag{I.11}$$

Donc s'écrit équation de Schrödinger la forme suivant :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i \tag{I.12}$$

Après examen de l'équation montre que l'équation Fock, Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, car il n'est pas symétrique, Entrez le Spin Fock le principe d'un système d'électrons de sorte qu'il y N ! La possibilité de mettre N électron dans N position  $(r_1, r_2, \dots, r_n)$  Pour calculer les électrons de spin résoudre l'équation Hartree en appliquant le principe d'exclusion de Pauli, Ainsi, la fonction d'onde de la frappe d'électrons dans une forme spécifique de Slater [3] :

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(\vec{r}_1) & \Phi_n(\vec{r}_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(r_n) & \cdot & \Phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \tag{I.14}$$

### I.3 LA Théorie de la fonctionnelle de densité

Cette théorie a donné une image de la fiabilité de la densité électronique pour calculer l'énergie cinétique peut être exprimée en termes de la fonction de densité du système électronique de puissance, Où il se concentrait sur les livres pour expliquer cette théorie qui reposent sur des théories qui a trouvé deux mondes partie Hohenberg et kohn.

#### I.3.1 théorème de Hohenberg et kohn

Une théorie appliquée aux particules réactives, où le travail des scientifiques et les démontré, et cette théorie est basée sur deux principes :

**I.3.1.a premier principe de théorème de Hohenberg et kohn**

La densité électronique  $\rho(r)$  associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$  détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.

$$E=E[\rho(r)] \quad \text{I.15}$$

**I.3.1.b deuxième principe de théorème de Hohenberg et kohn**

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie  $E[\rho(r)]$  peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un  $v_{\text{ext}}(r)$  donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à  $\rho(r)$ , et la densité  $\rho(r)$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

$$E=\min E(\rho) \quad \text{I.16}$$

Lorsqu'il exprime la fonction d'énergie

$$E(\rho)=\langle\Psi|H|\Psi\rangle \quad \text{I.17}$$

$$E(\rho)=F_{H,K}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad \text{I.18}$$

Lorsque

$$F_{H,K}(\rho)=\langle\Psi|T + U|\Psi\rangle \quad \text{I.19}$$

On utilise approximation de Hartree on trouve sa :

$$F_{H,K}(\rho)=\frac{1}{2} \int \int 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad \text{I.20}$$

$G(\rho)$  = énergie cinétique des électrons + énergie réelle interaction et énergie de Hartree.

**I.3.2 Les équation de kohn-sham**

En 1965, kohn et sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités a une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [4].

Alors que la densité de probabilité est donnée par la présence de la charge:

$$\rho(r)=\sum \Psi^* i (r)\Psi i(r) \quad \text{I.21}$$

Lorsque énergie total de électron et énergie de Hartree donner comme :

$$E_e = T + V \quad \text{I.22}$$

$$E_{H,K} = T_0 + (V_H + V_x) \quad \text{I.23}$$

On a

$$V_x = V - V_H \quad \text{I.24}$$

$$V_c = T - T_0 \quad \text{I.25}$$

Donc la fonction

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 = T + V_H + (v_x + v_c) \quad \text{I.26}$$

$$H_S \Phi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{I.27}$$

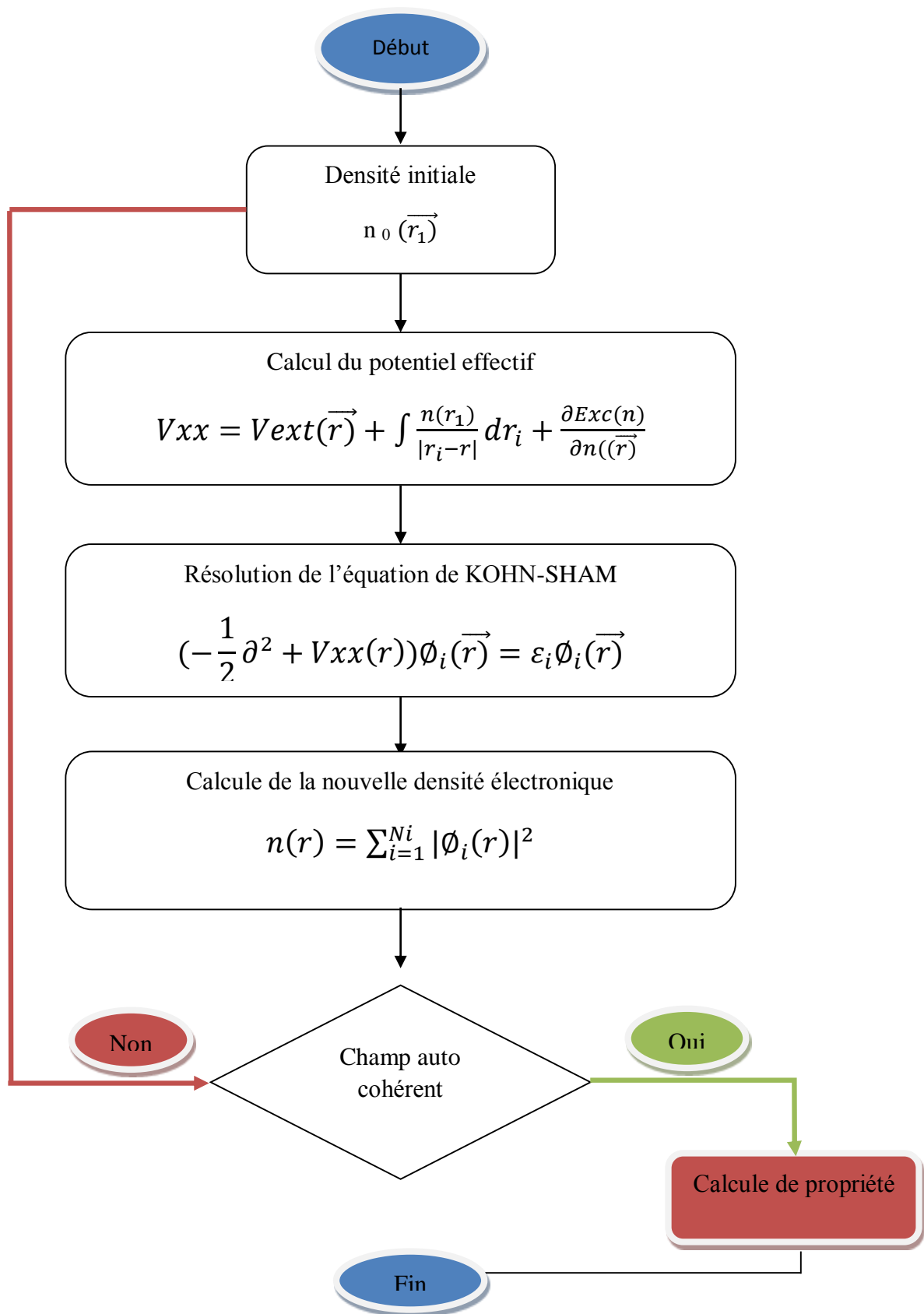
La densité dans ce cas sera donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \quad \text{I.28}$$

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.29}$$

Avec: 
$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.30}$$

$V_x(r)$  est le potentiel de corrélation d'échange.

**Figure.1** Algorithme de solution équation Koen

#### I.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

#### I.5 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la Densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} dr \quad \text{I.31}$$

Et par utilisation du principe spin s'écrit comme sa :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) dr \quad \text{I.32}$$

Où la fonction  $\varepsilon_c[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité  $\rho(\vec{r})$  d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x[\rho]$  et de corrélation  $\varepsilon_c[\rho]$ :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad \text{I.33}$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [5] :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad \text{I.34}$$

$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$  : est le rayon de Wigner-Seitz [6]

La contribution de corrélation pour les hautes densités ( $r_s \rightarrow 0$ ), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [7] :

$$\varepsilon_c[\rho] = c_0 \ln(r_s) - c_1 + c_2 r_s \ln(r_s) - c_3 r_s \quad \text{I.35}$$

$$c_0 = 0.031091, c_1 = 0.046644, c_2 = 0.00664, c_3 = 0.01043$$

Et pour les faibles densités ( $r_s$ ), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair [8] :

$$\epsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad \text{I.36}$$

Avec :

$$d_0 = 0.4335, d_1 = 1.4408 \quad [9]$$

A ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée sont présentes.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [8].

### I.6 Approximation de Gradient généralisé

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , 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  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [10]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \dots \quad \text{I-37}$$

Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [11], Perdew et Wang (PW91) [12] et Perdew, Burke et Ernzerhof [13].

**Reference**

- [1] : Mezaache Meriem mémoire master science de matériaux université M'sila 2016
- [2] : بري السعدي اطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم .جامعة سطيف 2003 :
- [3] : Amirat massauda . اطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم بجامعة ورقلة .
- [4] : C.W.Andzelm, and H.Partidge, j.Chen.Phys.103, 17885(1995)
- [5] :P.A.M.Dirac, Proc. Cambridge Philos
- [6] :E.Wigner ,Phys.rev.46.1002(1934)
- [7] J.P. Perdew,A.zunger,Phys.Rev.B 23,5048(1981).
- [8] S.H. Vosko,L. Wilk ,and M.Nusair,Can.J.Phys.58.1200(1980).
- [9] C.Fiolhais ,F.Nogueira and M.marques,A primer in Density Functional Theory,Springer,Berlin,2003
- [10] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253.
- [11] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

# CHAPITRE II

La méthode de pseudo  
potentiel et des ondes  
plans (PPW)

### II.1. Introduction :

Théorie semi-potential présenté par Fermi dans son étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potential [1, 2, 3, 4] s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. On sait que la plupart des propriétés physiques des matériaux solides sur la base des électrons de valence plus que le cœur, que le premier ne participe à l'établissement de liaisons chimiques. On peut assembler les électrons de cœur avec un noyau pour la formation d'ions rigides: Ceci est une approximation du cœur gelé [1] pour tenir compte des interactions qui ont perdu la clarté, efficace dans les équations et l'univers du Sham capacité à remplacer, pour chaque type de pseudo potentiel. Cela comprend:

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence.
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes. Avec cette approximation, le traitement les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

La méthode du pseudo-potential est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.[5]

### II.2 Méthode de pseudo potentiel :

Dans la formation de DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, Mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. ce problème peut être surmonté on appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique .ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.[5]

### II.2.1 Théorème de Bloch :

Bloch a démontré un important théorème qui établit la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_{i(r)}$  qui a la périodicité du réseau cristallin [6.7].

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{II.1}$$

Avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{II.2}$$

$\vec{K}$  est vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

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

Où :  $G$  est vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i(\vec{G} + \vec{k})} e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} \quad \text{II.4}$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de point  $\vec{K}$  déterminé par les conditions aux limites, le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points  $\vec{k}$ , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point  $\vec{K}$ . Les états occupés à chaque point  $\vec{K}$  contribuent dans le calcul de la densité  $n(\vec{r})$  et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de point  $\vec{k}$ , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ( $p(\vec{r})$ ,  $v(\vec{r})$ ,  $E$ ).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points  $\vec{K}$  identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électronique dans une région de l'espace  $\vec{K}$  par une fonction d'onde en un seul point  $\vec{k}$ . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de point  $\vec{K}$ .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux  $\vec{K}$  dans la zone de Brillouin [8.6]

**II.2.2. une base d'onde plane et sa troncature :**

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $K$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $c_{i,\vec{k}\vec{G}}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes de grande énergie cinétique [9.10].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off énergie"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{ecut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul. la représentation de la fonction d'onde dans une base d'one plane, présente deux problème majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique .Premièrement, les deviennent de plus en plus couteux au fur et à mesure que la taille des atomes  $l$  augmente. Deuxièmement, le fait que les orbital de kohn-sham doivent être orthogonales entre elle, induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement.

Le premier problème pout être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen coré approximation", et deuxième peut être limité par l'utilisation de méthode du pseudo potentiel. [9.11]

**II.2.3. l'approximation du cœur gelé :**

En physique du solide [10], il est bien connu que la plupart des physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus électrons de valence que le ceux du cœur. D'autre part les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec le noyau, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [12].

Avec cette approximation, le traitement les électrons de cœur est considéré comme résolue, et étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écrané par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent

être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [13]

### II.2.4 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [14] il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- les pseudo-potentiels à nombre conservé introduit par Humman [15.16].
- les pseudo-potentiels ((dual-space Gaussien)) introduit par Goedecker/et al [17].
- les pseudo-potentiels Ultra-introduit par Vanderbilt [18].

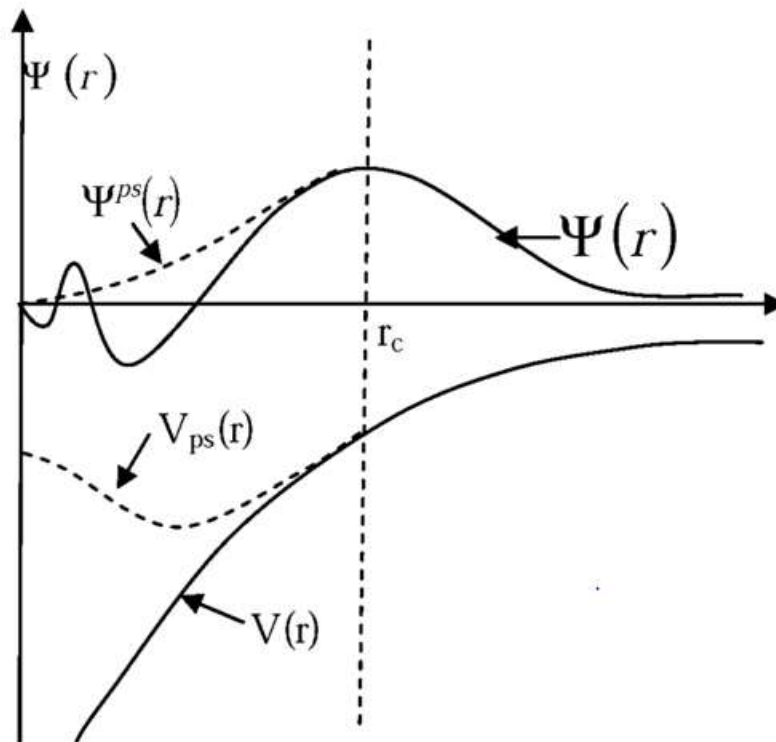
L'emploi pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide [19].

### II.2.5 Approche du pseudo-potentiel :

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 recourir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire 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 [20].

En pratique les fonctions d'onde  $\psi(\vec{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'ondes  $\psi^{ps}(\vec{r})$  Figure (II-1).

L'égalité  $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  de l'atome et à l'intérieur de cette sphère la forme de  $\psi^{ps}(\vec{r})$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [9.11].



**Figure II.1 : le potentiel de tout-électron (ligne continues) et pseudo-électron (ligne discontinue) et leurs fonctions correspondantes**

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 réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que le pseudo fonctions d'ondes et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [9.14]. 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 d'échange-corrélation. Ce dernier est pris en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du potentiel [9.11].

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon ne sera élevé et plus le pseudo fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses.

### II.2.6. Pseudo potentiel à norme conservée

Pendant très longtemps, la construction de Philips Kleinman, basé sur le concept d'ondes planes orthogonales(OPW) a servi de fondement théorique pour l'application de la technique des pseudo-potentiel à l'étude des structures électroniques.

L'efficacité du pseudo-potentiel a évolué considérablement depuis cette construction. Cette évolution a été motivée par les buts suivant :

Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter le pseudo fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.

Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduit exactement d'autres configuration, ce qui assure que les résultats dans un solide, ou le potentiel cristallin est nécessairement de celui d'un atome, vont être acceptables.

La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude [9]

#### II.2.6.1 Pseudo potentiel de Troullier Marttin

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

$$R_l^{rs}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad \text{II.5} \quad r \leq r_c$$

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

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 :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad \text{II.7}$$

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:

$$V_{sc,l}^{ps} = \epsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad \text{II.8}$$

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

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[p^{ps}(r)] - [V_{xc}p^{ps}(r)] \quad \text{II.9}$$

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

**Pseudo potentiel de Hartwigzen-GeodckerHutter :**

Hartwigzen Geodcker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo potentiel de Bachelet-Humman-Schlüter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schlüter [21] est aussi utilisée dans leur construction [22]. La partie local du pseudo potentiel est donnée par :

$$V_l(r,r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-1}^{+1} Y_{l,m}(r) P_i^2(r) h_{i,j}^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad \text{II.10}$$

Où sont les harmoniques sphériques l'est le moment angulaire et les projecteurs sont de la forme Gaussiens :

$$P_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(l-1)} \exp^{-\frac{r^2}{2r_i^2}}}{r_i^{l+(4l-1)/2} \sqrt{\Gamma(1+\frac{4l-1}{2})}} \quad \text{II.11}$$

$\Gamma$  Représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo potentiel est qu'ils <<fittent>> leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit lespseudo fonction qui sont-elles même construites à partir de ces derniers

**II.3. La zone de Brillouin:**

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points  $-k \{ \vec{k} = (k_x, k_y, k_z) \}$  dans le réseau réciproque. l'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les point-k du réseau réciproque. Dans la limite d'un cristal de la taille macroscopique, l'espacement entre les points K tend vers 0, et la variable  $\vec{k}$  est continue, la densité du point  $\vec{k}$  dans l'espace réciproque est inversent proportion elle à la taille de la super maille, c'est-à-dire à la taille du cristal étudié.

La périodicité due à l'utilisation des conditions cyclique de Born von-karman permet alors de la traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique

sur un nombre fini et minimal de points-k. On choisit pour cela un nombre de  $N$ . Dans chacune des directions de l'espace réciproque. Ont généré ainsi  $N_1 N_2 N_3$  points ...ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de  $N_1 * N_2 * N_3$  mailles

Pour calculer cette énergie, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration on peut utiliser les symétries du système.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul ; en effet les résultats seront plus précis pour des temps de calcul plus longs (le nombre de points-k dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction). En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand, moins le réseau réciproque l'est, et, par conséquent le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions ; par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre, il faudra deux fois moins de points k.

### II.4. calculs ab-initio :

Les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée à la méthode des pseudo-potentiels, avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction réponse à une perturbation définie par l'application d'un champ électronique ou d'un déplacement d'ions. Dans nos calculs nous avons utilisé la forme du pseudo-potential proposée par Troullier-Martins. La forme proposée par Ceperley-Alder est utilisée pour l'énergie de corrélation d'échange dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA).

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst and Pack [16]. Le code de calcul ABINIT [14] est utilisé pour réaliser ces simulations.

#### II.4.1 Grandeurs liées à la convergence

La méthode de calcul de l'ABINIT est auto-consistante, c'est-à-dire que la résolution des équations s'effectue de manière itérative jusqu'à ce que les résultats soient convergés. Les valeurs

choisies de certaine grandeur influence fortement sur la convergence du calcul, on peut citer [18].

L'énergie de cut-off qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul.

La division en point  $k$  de l'espace réciproque, les calculs seront effectués en chacun de ces points  $k$ , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera a des résultats mal converges, a l'inverse un trop grand nombre de points  $k$  conduirait à des temps de calculs démesurés.

Dans le cadre de la LDA, le type de para métrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange –corrélation [LDA] jouera également un rôle.

Dans le cadre des méthodes pseudo potentiel, le choix du pseudo potentiel joue également un grand rôle.

La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique .selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus au moins longue à atteindre [20].

### **II.5. conclusion :**

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 réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [21]. 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 d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du potentiel [15].

**Référence :**

- [1] A. Qteish, A. Muñoz, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 1705.
- [2] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52 (1995) 4658.
- [3] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82 (2003) 764.
- [4] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38 (2006) 29.
- [5] These de doctora .Ferahtia Samia. (Université de m'sila). (2016).
- [6] dilmi souad .Mimoire Master, université de M'sila, 2008
- [7] H.Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composantes électronique, (Dunaod, 2004)
- [8] J.P.Perdew, k.Burke, and M.Ernzahof
- [9] DAOUD Salah, Mémoire Doctorat, université de Setif, 2013
- [10] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940)
- [11] M.C.Payne, M.P.Teter, D.C.Allan, and T.A.Arias, Rev. Mod. Phys. 64.1045 (1992)
- [12] U.von Barth, C.D.Gelatt. Phys .Rev. B2222, 21
- [13] J.Chelikowsky, and M.L Cohen ,Phys. Rev B.14, 552 (1976)
- [14] I. V. Abarenkov, and V.Heine, Phil.Mag. 13,552
- [15] M.C.Payne, M.P. Teter, D.C.Allan, T.A.Arias, J.D.Joannopoulos. Rev.mod. Phys. 10451097, 64( 1992)
- [16] D,R.Hamman, M. Schluter, C.Chiang, Rev. Lett. 1494,43(1981)
- [17] Goedecker and J.Hutter, Phys, Rev.B3641,58(1998)
- [18] Warren E.Pikett, Computer Physics Repport. 115.9(1989)
- [19] Goedecker and J.Hutter, Phys, Rev.B3641,58(1998)
- [20] Mazàach Mariem, Mimoire Master, unversity de M'sila, 2016
- [21] M.C.Payne ,M.P. Teter , D.C.Allan, AT.Arias, Rev .Mod.Phys.P1045,64(1992)

# CHAPITRE III

## Résultat et discussions

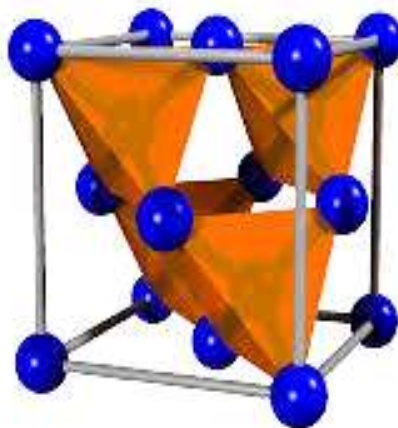
### III.1 Introduction :

Les monochalcogénides à base de zinc ( $ZnX$  :  $X=S, Se, Te$ ) sont des prototypes de semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende. Ils sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique importante et sont considérés comme d'excellents candidats : dans la technologie des dispositifs lasers solides, des photo-détecteurs des cellules solaires,.....etc. [1]

Dans ce chapitre, nous présenterons également les propriétés structurales, électronique, thermodynamique de composé ZnTe.

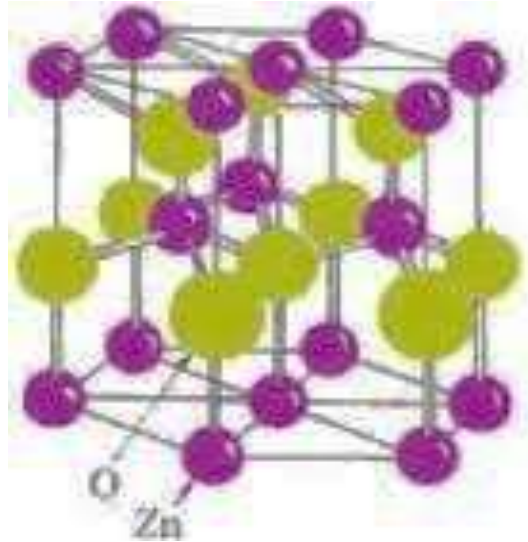
### III-2 Détails techniques

Nous avons effectué des calculs sur de semi-conducteur ZnTe qui peut exister sous deux formes cristallines différentes, la structure zinc blende (cubique ) et la structure wurtzite (hexagonale) , la structure zinc blende peut être représentée par deux réseaux cubique a faces centrées occupées ,l'un par Les atome de Te, autre par les atome de Zn et décalés d'un quart de la diagonale principal de la maille. La position des atomes Te  $(0, 0,0)$  et Zn  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (voir figure.III.1). La structure wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés, chacun de deux espèces d'atomes Te et Zn, et décalés suivant l'axe c d'un paramètre u. Les positions des deux atomes Te sont  $(0, 0, 0)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2)$  et les 2 atomes de Zn sont  $(0,0, u)$  et  $(1/3, 2/3, u + 1/2)$  (figure III.2)



**Figure III .1:** La structure zinc blende (cubique)

La configuration électronique pour le composé ZnTe a été prise de telle sorte que les états Zn: ( $3d^{10}4s^2$ ), Te: ( $5s^25p^4$ ), soient considérés comme étant des états de valence, et le reste est considéré comme des états de cœur.



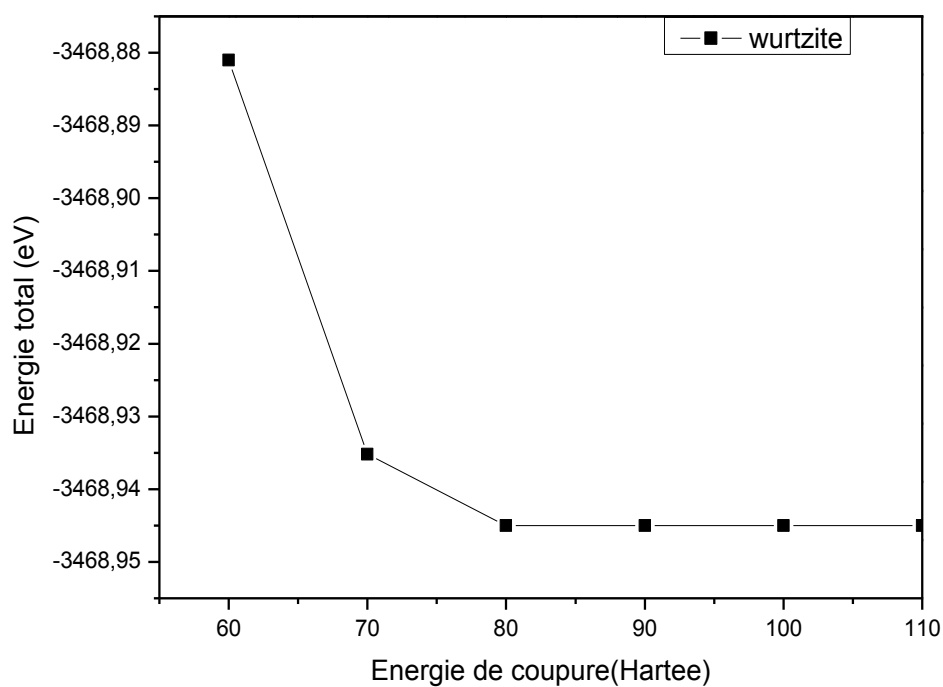
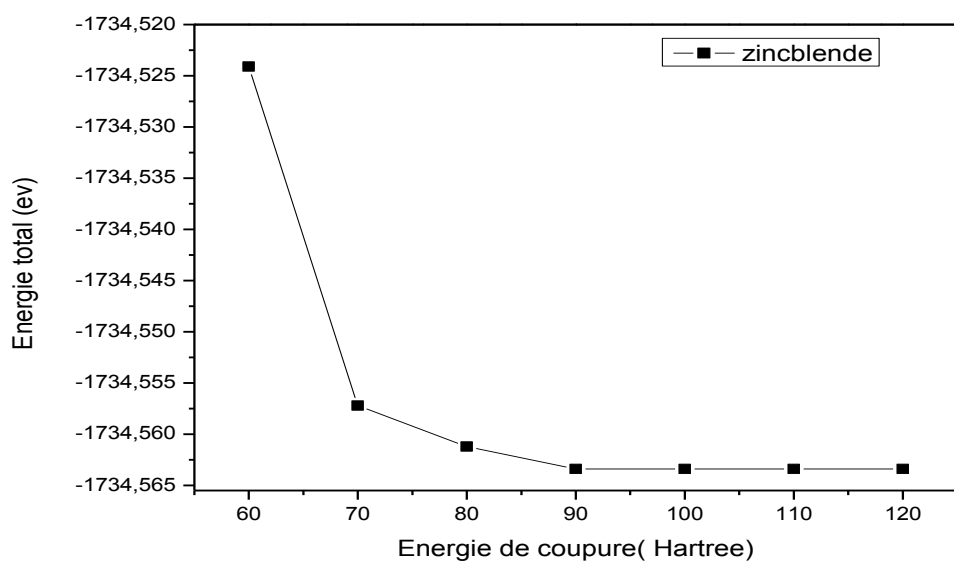
**Figure III.2:** La structure wurtzite (hexagonale)

Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit [2] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux et des molécules. Ce code utilise la DFT [3] pour modéliser les interactions entre les électrons, la théorie de pseudo-potential pour la modélisation de l'interaction ions-électrons et la DFPT [4] pour le calcul des propriétés dynamiques et vibrationnelles des réseaux. Dans notre calcul, on a utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec la forme de Ceperley-Alder pour l'énergie d'échange et de corrélation du gaz électronique homogène comme ajustée par Perdew-Zunger [6]. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux ioniques a été représentée avec des pseudopotentiels à normes conservées très transférables de Troullier-Martins [7, 8]. Pour un calcul ab initio dans le cas d'une méthode ondes planes + pseudo potentiels (PP-PW) (utilisée dans cette étude).

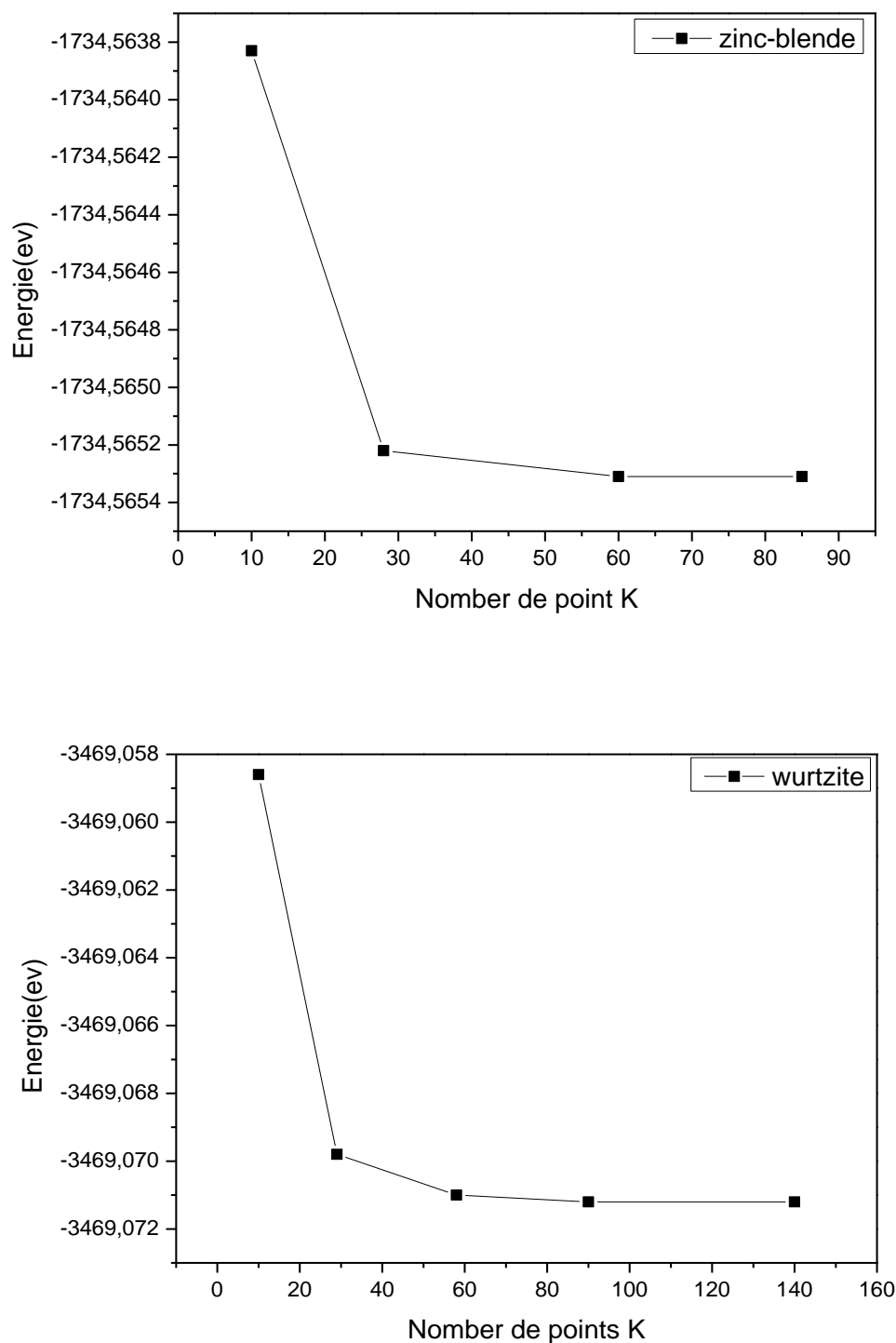
Le nombre de point k et les valeurs de l'énergie de coupure (cutoff energy)  $E_{cut}$  sont déduites par des tests de convergence sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [115] où les points k spéciaux utilisés et les énergies des coupures utilisées sont:

- Pour la phase wurtzite:  $nk_{pt} = 10 \times 10 \times 8$      $E_{cut} = 80$  Hartree

- Pour la phase zinc-blende: nkpt=6x6x 6 Ecut=90 Hartree



**Figure III .3** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure



**Figure III .4** Variation de l'énergie totale en fonction des nombres des points spéciaux.

### III.3. Propriété structurales de composé ZnTe

La détermination des propriétés structurales est la première étape importante avant de passer à travers les propriétés physiques d'un compte en particulier de la substance de la structure microscopique.

#### III.3.1. Paramètres de maille

Après que nous avons identifié le <<Cutoff>> Ecut et le nombre de point K qui donne la meilleure convergence possible de l'énergie totale, un calcul de l'énergie totale  $E_T$  de l'état en fonction du paramètre de maille de l'état est effectué avec l'approximation(LDA).

Les propriétés structurales statiques telles que la constante de réseau d'équilibre, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée, sont obtenues par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état [9].

#### III.3.2. Equation d'état :

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales (le paramètre du réseau  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $\beta_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B_0'$ ) au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau et on ajuste la courbe de l'énergie totale en fonction de Volume  $V$  à l'équation d'état de Murnaghan, cette équation a la forme suivante [10] :

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

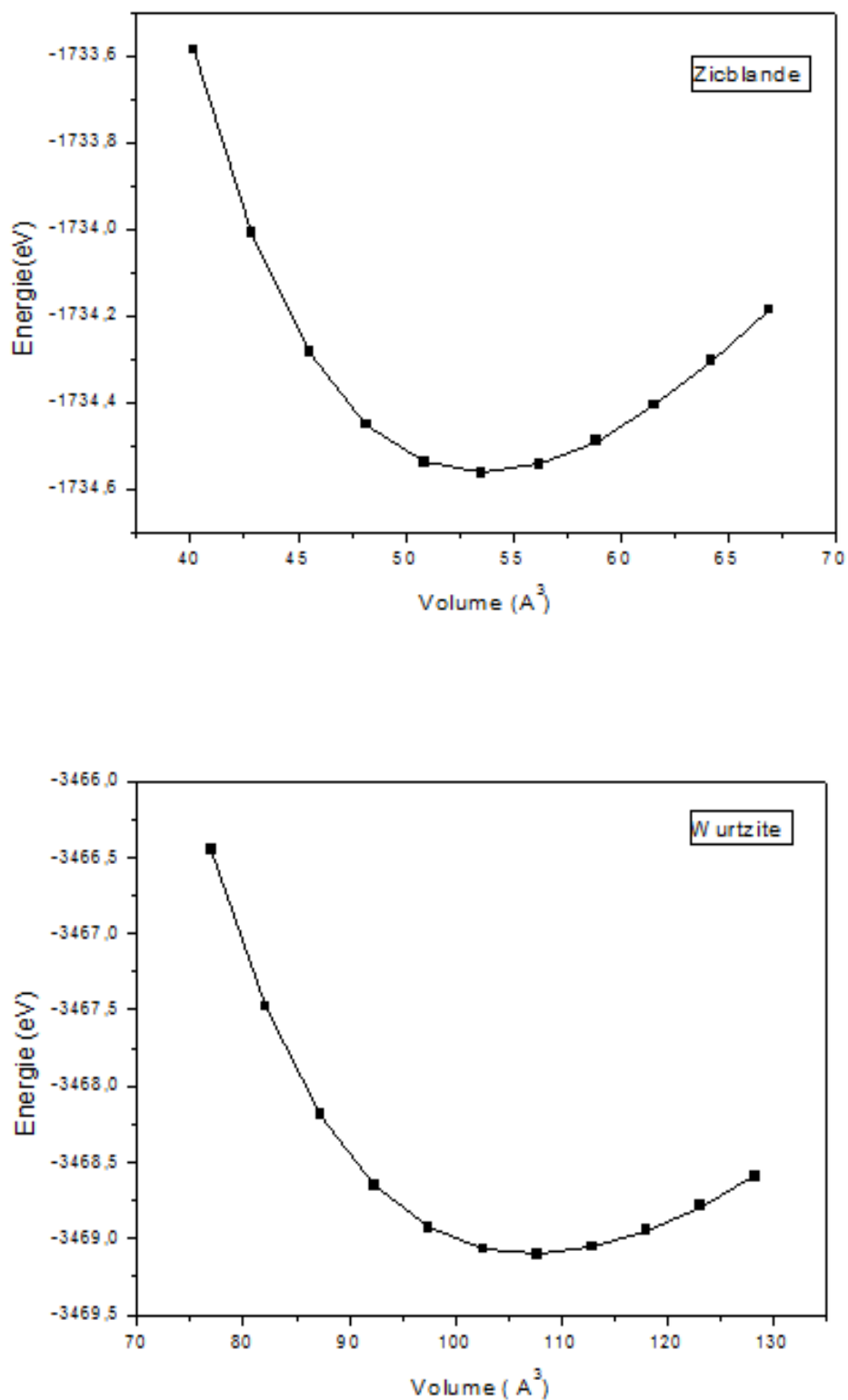
Donc :

$E(v)$  = énergie de l'état fondamental en fonction de  $V$  et  $V_0$

$E_0$  = l'énergie totale à l'équilibre

La constante du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ , le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur de  $\beta$  est liée à la courbure de la fonction [4] :

$$B = -\frac{V dp}{dv} = v \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \text{ et } B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad \text{III.2}$$



*Figure III .5* variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.

La figure III.5 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans les deux phases structurales (zinc-blende et wurtzite) étudiées pour ZnTe dans l'approximation LDA. 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 les deux autres phases.

Nous reportons aux tableaux III.1 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Dans ce même tableau, une comparaison sera faite entre nos propres résultats et ceux de l'expérience et les calculs théoriques précédents pour que nous puissions évaluer la qualité des résultats obtenus.

Phase	a (Å)	c/a	U	$\beta_0$ (GPa)	$\beta'_0$	E(eV)	Référence
<b>Wur</b>	<b>4.22</b>	<b>1.644</b>	<b>0.3732</b>	<b>54.53</b>	<b>4,19</b>	<b>-1734.55146</b>	<b>Nos cal.</b>
	<b>4.32<sup>a</sup></b>	<b>1.643<sup>a</sup></b>	-	-	-	-	<b>Exp</b>
	<b>4.38<sup>b</sup></b>	<b>1.605<sup>b</sup></b>	<b>0.3716<sup>b</sup></b>	<b>50.37<sup>b</sup></b>	-	-	<b>Théo</b>
	<b>4.45<sup>b</sup></b>	<b>1.620<sup>b</sup></b>	<b>0.3727<sup>b</sup></b>	<b>46.24<sup>b</sup></b>	-	-	
	<b>4.366<sup>c</sup></b>	<b>1.643<sup>c</sup></b>	<b>0.373<sup>c</sup></b>	<b>55.3<sup>d</sup></b>	-	-	
<b>Zb</b>	<b>5,986</b>			<b>53.946</b>	<b>4.49</b>	<b>-1734.56384</b>	<b>Nos cal.</b>
	<b>6.089<sup>j</sup></b>			<b>52.8<sup>j</sup></b>	<b>5.04<sup>m</sup></b>	-	<b>Exp</b>
	<b>5.985<sup>k</sup></b>			<b>54.038<sup>k</sup></b>	<b>4.38<sup>k</sup></b>	-	<b>Théo</b>
	<b>6.203<sup>e</sup>,6.00<sup>l</sup></b>			<b>55.21<sup>l</sup></b>	<b>4.60<sup>l</sup></b>	-	

a réf. 17, b réf. 16, c réf. 18, d réf. 19, e réf. 20, j réf. 21, k réf. 15, l réf. 22, m réf. 23

**Tableau III.1** Constante de réseau a, facteur de compressibilité  $\beta_0$ , et sa dérivé par rapport à la pression  $\beta'_0$  et l'énergie d'équilibre pour le composé ZnTe.

Le paramètre du réseau obtenu dans la phase zinc-blende pour ZnTe en bon accord avec la valeur expérimentale [21] avec une erreur relative de 1.69 %, et dans la phase wurtzite aussi plus proche à la valeur expérimentale [17] avec une erreur relative de 2.31%.

Les résultats pour les modules de compressibilités et leurs premières dérivées dans deux phases zinc-blende et wurtzite sont beaucoup plus proches aux valeurs théoriques obtenues dans les références [19,15] respectivement.

D'une façon générale, le paramètre de maille obtenus en utilisant la LDA sont inférieurs à ceux obtenus par l'expérience. Ceci est un caractère propre à la LDA, très connu, qui sous-estime le paramètre de maille.

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

### **III.4 propriétés électronique :**

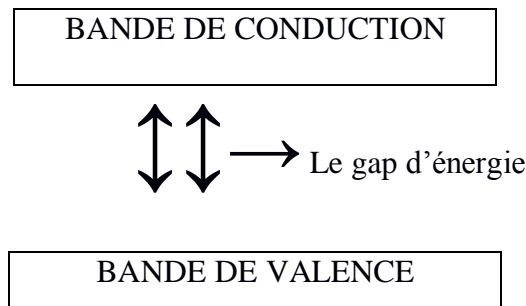
Le semi-conducteur II-IV et plus particulièrement ZnTe a suscité une attention particulière des théoriciens à cause de leur haut intérêt technologique. Les composés II-IV sont des semi-conducteurs à gap direct.

#### **III.4.1 Structures de bandes :**

Les bandes d'énergie donnent l'énergie possible d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et bandes de conduction dont la plus haute et plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

##### **III.4.1.1 bande d'énergie interdite (gap) :**

L'intervalle séparant les deux bandes et noté  $E_g$  est appelé le gap. Le gap est la largeur de la bande interdite figure(III.6), c'est à dire la différence d'énergie entre minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [7,8]



*Figure III.6* : le gap d'énergie <<largeur de la bande interdit>>

Dans les semi-conducteurs, l'énergie de gap décrit l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction, en outre, c'est la largeur de cette bande d'énergie qui trace une ligne entre les semi-conducteurs et les isolants [10].

#### **III.4.1.2 Le gap direct:**

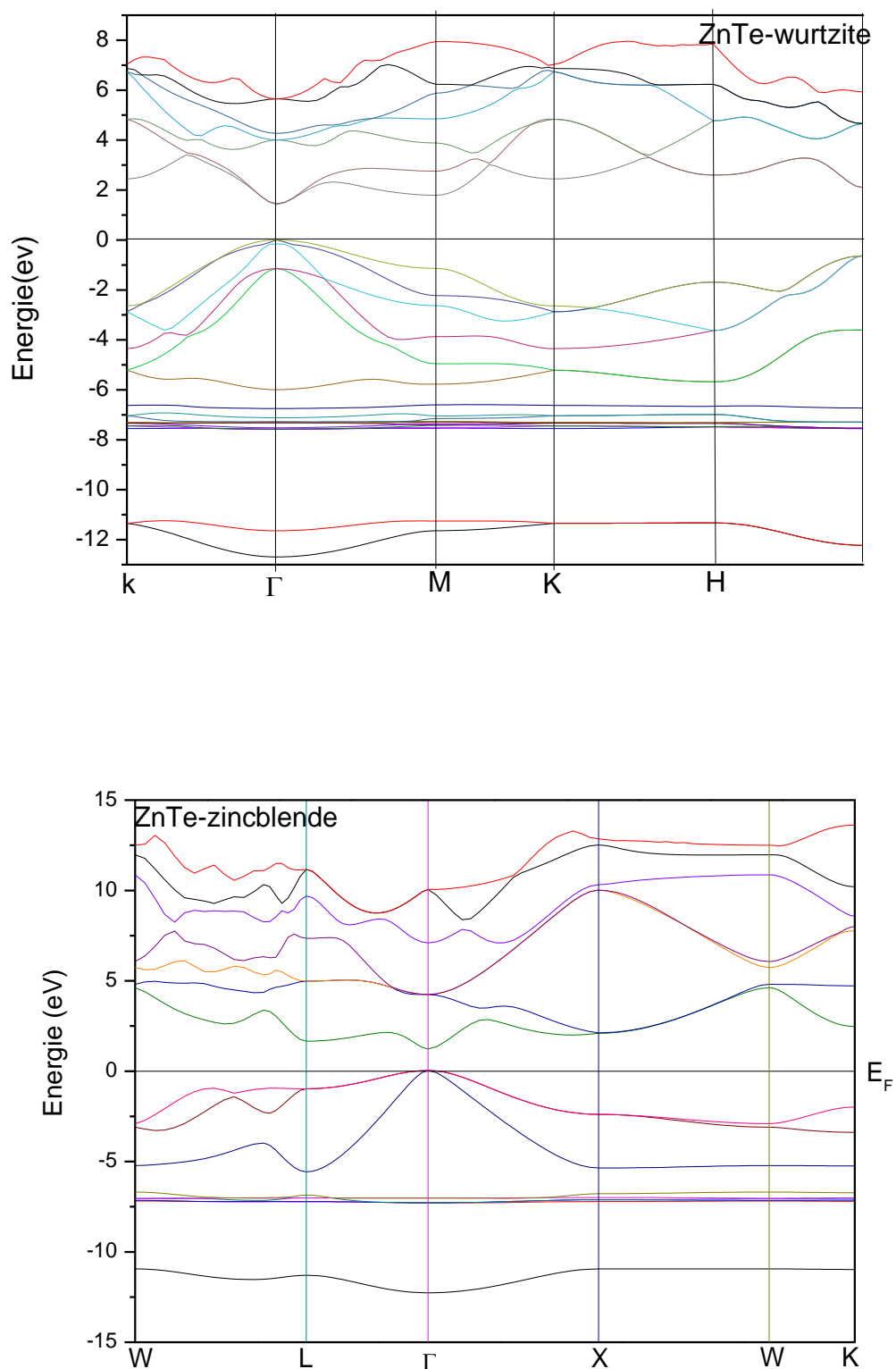
Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace  $k$  [8,5]

#### **III.4.1.3 Le gap indirect:**

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace de  $k$  [8,5]

#### **III.4.1.4 La structure zinc blende et wurtzite :**

Les structures de bandes d'énergie pour le composé ZnTe est calculée dans la phase zinc blende et wurtzite en utilisant LDA. Les structures de bandes illustrées dans la figure III.7, ont permis de calculer et regrouper les valeurs des gaps directs et indirects dans le tableau III.2 et tableau III.3. Nous trouvons que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie ( $\Gamma$ ), donc le composé ZnTe est de semi-conducteur à gap direct dans les deux phases.



**Figure III.7:** structure de bande électronique de ZnTe dans de phase wurtzite et zinc-blende

**a/ Dans la phase zinc-blende :**

La comparaison des séparations des bandes d'énergie, directe (fondamentale)  $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ , et indirectes  $\Gamma^v \rightarrow X^c$ ,  $\Gamma^v \rightarrow L^c$ , calculées théoriquement par autres auteurs et expérimentalement sont démontrées dans le Tableau III.2. Les valeurs de gap fondamental obtenues sont  $E_G = 1.19$  eV inférieures aux valeurs expérimentales  $E_G = 2.38$  eV. Nous remarquons une grande différence entre les valeurs calculées et aux résultats expérimentaux dû à l'utilisation de l'approximation LDA. Cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasis particules et cela est dû principalement à la simplicité de ces approches (la LDA qui est obtenue à partir d'un gaz uniforme d'électrons).

Matériaux	$\Gamma^v \Gamma^c$ (ev)	$\Gamma^v X^c$ (ev)	$\Gamma^v L^c$ (ev)	WBV (ev)	
ZnTe	1.19 2.38 <sup>j</sup> 1.108 <sup>b</sup> 1.16 <sup>e</sup>	2.05 3.30 <sup>j</sup> , 3.05 <sup>h</sup> - 2.161 <sup>b</sup> 2.11 <sup>e</sup>	1.616 - - 1.651 <sup>b</sup> 1.65 <sup>e</sup>	12.31 - 12.47 <sup>b</sup> 12.25 <sup>i</sup>	Nos cal. Exp Théo

b réf. 11, e réf.12, j réf. 13, h réf. 14, i réf.15.

**Tableau III.2 :** L'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirects  $\Gamma^v \rightarrow X^c$ ,  $\Gamma^v \rightarrow L^c$  et largeur de bande de valence dans la phase zinc-blende.

**b/ Dans la phase wurtzite :**

La figure III.9 représente les structures des bandes, dans la phase wurtzite, nous trouvons que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie ( $\Gamma$ ). Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau (III.3). Nous notons que nos résultats obtenus par LDA sont en désaccord avec ceux de l'expérience, Ces composés possèdent donc un gap direct dans la direction  $\Gamma$ -  $\Gamma$ . Le gap énergétique direct obtenu est 1.05 eV. Nous remarquons toujours que le gap direct et indirect sont sous-estimés par LDA

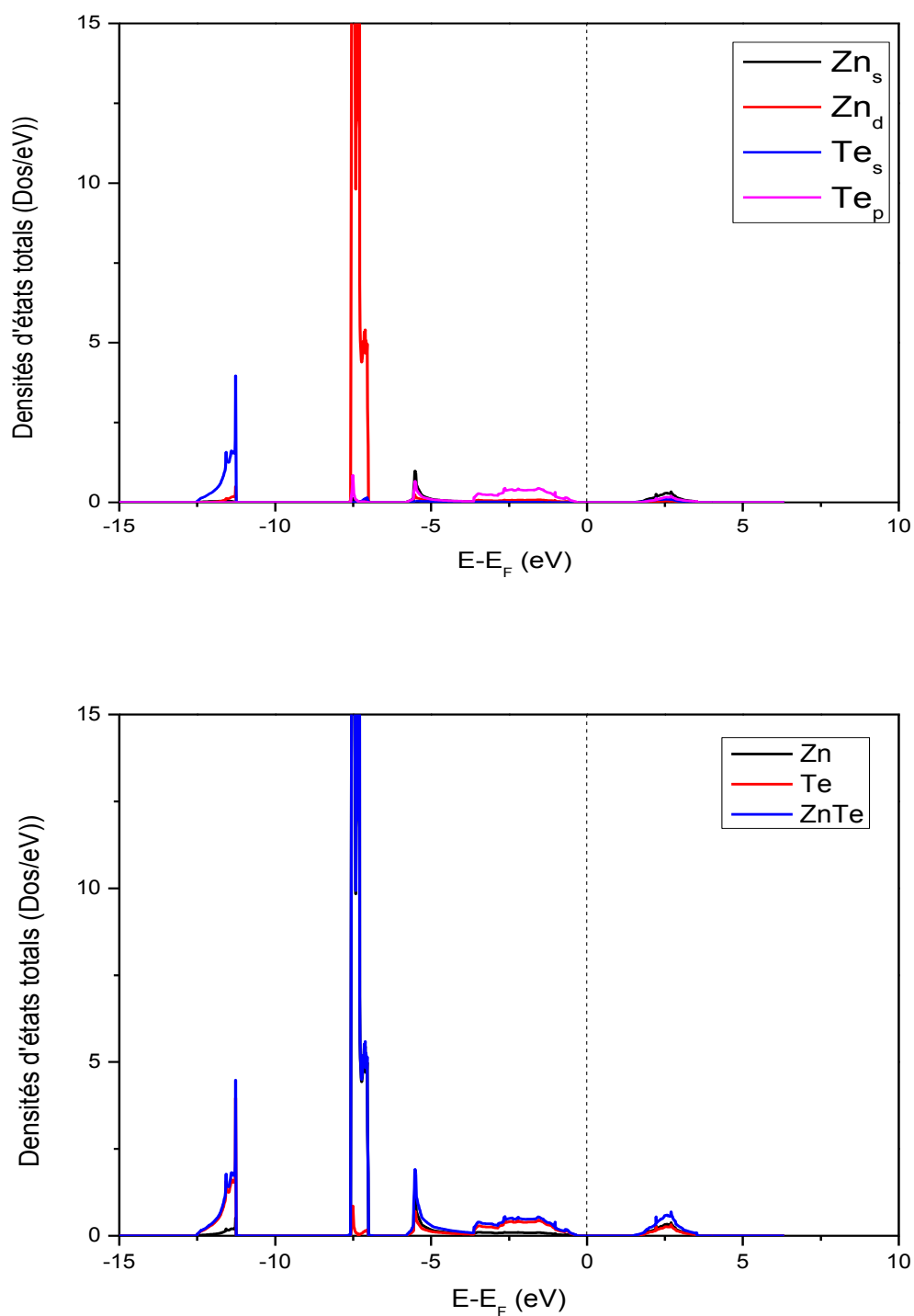
Matériaux	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow M$	$\Gamma \rightarrow k$	$\Gamma \rightarrow H$	$\Gamma \rightarrow A$	WBM	
ZnTe	1.05 2.26 <sup>a</sup> 1.02 <sup>b</sup> 1.27 <sup>b</sup>	1.21	1.05	1.81	2.70	12.67	Nos cal. Exp Théo

a réf. 16, b réf. 17,

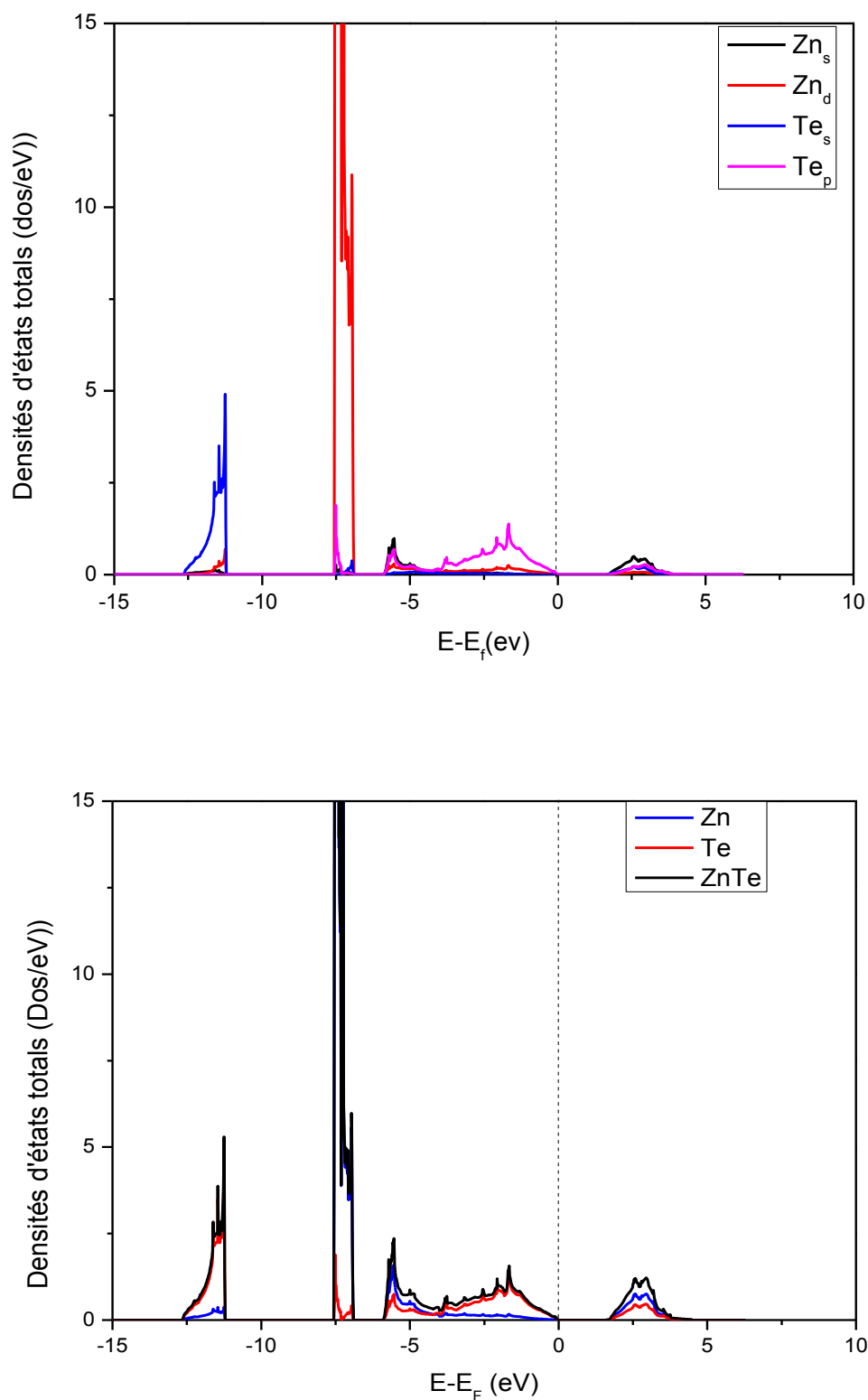
**Tableau III.3** L'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirect dans la phase wurtzite

### III.4.2 Densité d'états (DOS) :

La densité des états électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et conduction [18]. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer le spectre des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des densités totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison. Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et par seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de composé ZnTe a été calculée par l'approximation LDA, nous avons calculé les densités d'états (DOS) total et partielles [19]. Les figures III 8, III 9 illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA dans les deux phases Zinc-blende et wurtzite. Le niveau d'énergie de fermi est pris comme origine des énergies.



**Figure III. 8** La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé ZnTe dans la phase zinc-blende



**Figure III. 9** La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé dans la phase wurtzite

En analysant les DOS partielles, Nous avons trouvé que la densité d'états totale (TDOS) de nos composés peut être divisée en deux parties séparées entre elles par le gap fondamental, On note que la bande de conduction (BC) est dominée par les états p des chalcogènes (5p) et l'orbitale 4s du cation Zn. D'après la figure III.9 La première partie de la bande de valence la plus basse en énergie; a une largeur de 1.46 eV pour ZnTe est dominée essentiellement d'orbitales s de l'anion (S, Se, Te) avec une faible participation de caractère s du Zn. La région suivante est séparée de la première par un gap de 3.51 eV, dans cette structure les électrons d du cation (Zn) contribuent à la formation du grand pic dans la DOS. La structure localisée dans l'intervalle énergétique -5.94 eV et le niveau de Fermi prend son origine à partir de l'hybridation d'états de 5p de Te avec une faible contribution de caractère s du Zn.

### III.5 Propriétés thermodynamiques du Zn Te

#### III.5.1 Introduction :

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19<sup>ème</sup> siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant le 19<sup>ème</sup> siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes. [20]

Il est connu que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

Les calculs par ABINIT [2] sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). les fréquences des phonons sont obtenues en utilisant la DFPT (Density-functional perturbation theory) qui permet le calcul de la matrice dynamique de q vecteurs arbitraires. Nous avons assuré la convergence des fréquences des phonons à 2 cm<sup>-1</sup>.

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques de ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1500 K du paramètre de réseau a, module de compressibilité B, capacité calorifique à volume constant C<sub>v</sub> et l'entropie S de t composé ZnTe. La valeur de l'énergie libre de Helmholtz de vibration peut être calculée à partir de l'expression suivante

$$\Delta F_{vib} = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \dots \dots \dots \text{III.4}$$

Et la capacité calorifique à volume constante C<sub>v</sub> est calculée en utilisant l'expression:

$$c_v(T) = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csc}^2 h^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \dots \dots \dots \text{III.5}$$

L'entropie S est calculée en utilisant la relation :

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cot h - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \dots \dots \dots \text{III.6}$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par maille élémentaire,  $N$  est le nombre de mailles élémentaires,  $\omega_{\max}$  est la plus grande fréquence des phonons,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\omega$  est la fréquence des phonons,  $g(\omega)$  est la densité d'états des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \dots \dots \dots \text{III.7}$$

### III.5.2 Paramètre de maille sous température :

Pour déterminer le paramètre du réseau  $a$  et le module de compressibilité  $\beta_0$  (Bulk modulus) en fonction de la température  $T$ , on ajuste la courbe de l'énergie totale à l'équation d'état de Murnaghan, cette équation a la forme suivante :

$$F(T, V(T)) - F(T, V_0) = \frac{B_0(T)}{B_0(T)} \left[ \frac{(V_0/V(T))^{B_0(T)}}{B_0'(T)} + 1 \right] \frac{B_0(T)V_0}{B_0(T)-1} \dots \dots \dots \text{III.8}$$

$F(T)$  est l'énergie libre totale qui est donnée par:

$$F(T) = E_{gs}|_{T=0} + \Delta F_{vib}(T) \dots \dots \dots \text{III.9}$$

Ou

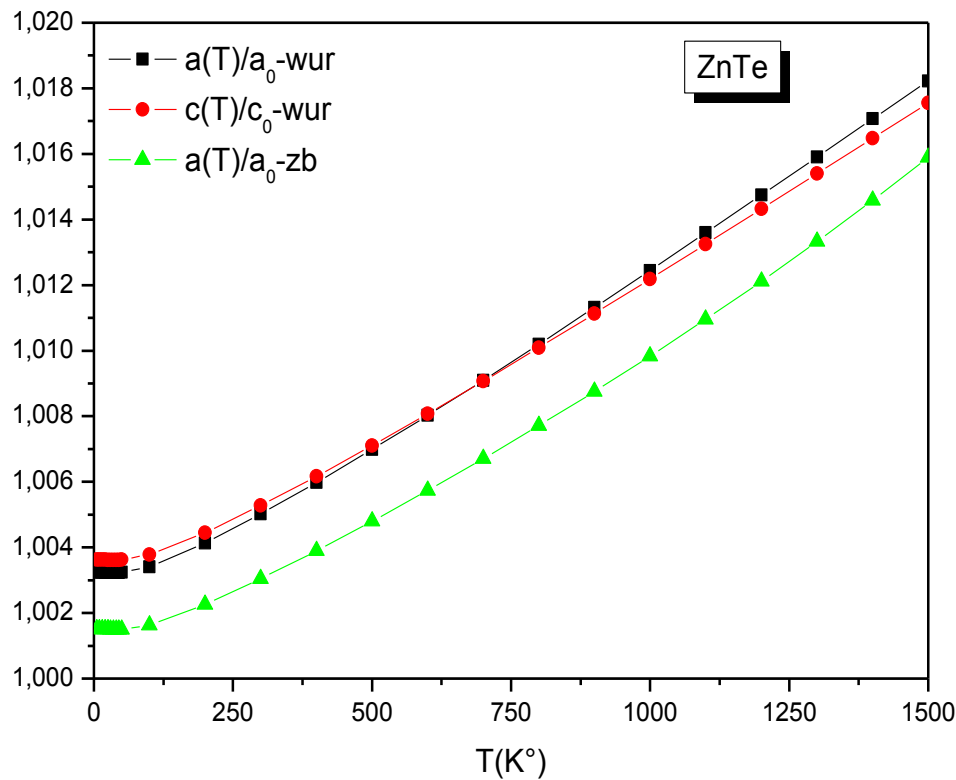
$E_{gs}$  = l'énergie ab initio de l'état fondamental du système sous étude.

$T$  = la température

$V_0$  = volume de la maille à une pression nulle.

$V(T), B_0, B'_0$  = sont le volume, et le module de compressibilité à une pression nulle et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression, respectivement à la température.

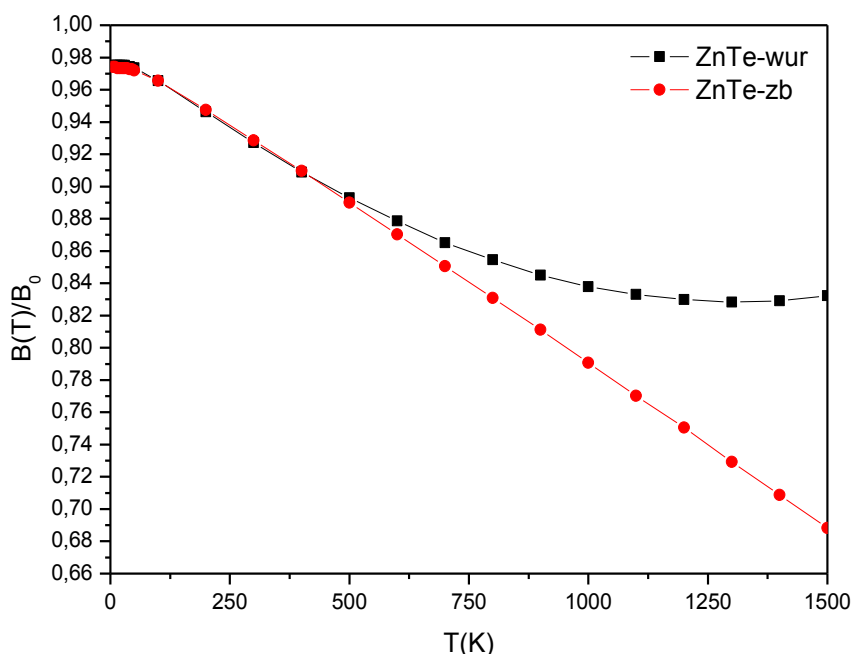
La variation relative des paramètres de maille en fonction de la température pour ZnTe dans les deux phases est montrée sur la figure III.10. On peut noter de cette courbe, pour voir que le paramètre de maille augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et de la préparation du réseau est presque constant dans K plage de température d'expansion du réseau 0-100 de température montre que derrière cette chaleur, Les valeurs de paramètres de maille obtenues à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa sont égales à  $6.001 \text{ \AA}$  pour la phase zinc-blende, et  $a = 4.237 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.98 \text{ \AA}$  pour la phase wurtzite.



**Figure III.10** La variation relative des paramètres de maille ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite.

### III.5.3. Module de compression :

La figure III.11 montre la variation relative du module de compression avec la température pour ZnTe. On note sur cette figure que le module de compression décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures  $T \geq 100$  K, la diminution de module de compression est presque linéaire dans la phase zinc-blende, ce comportement est différent de celui dans le cas de wurtzite où la variation est non linéaire. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultantes de l'augmentation de la température.

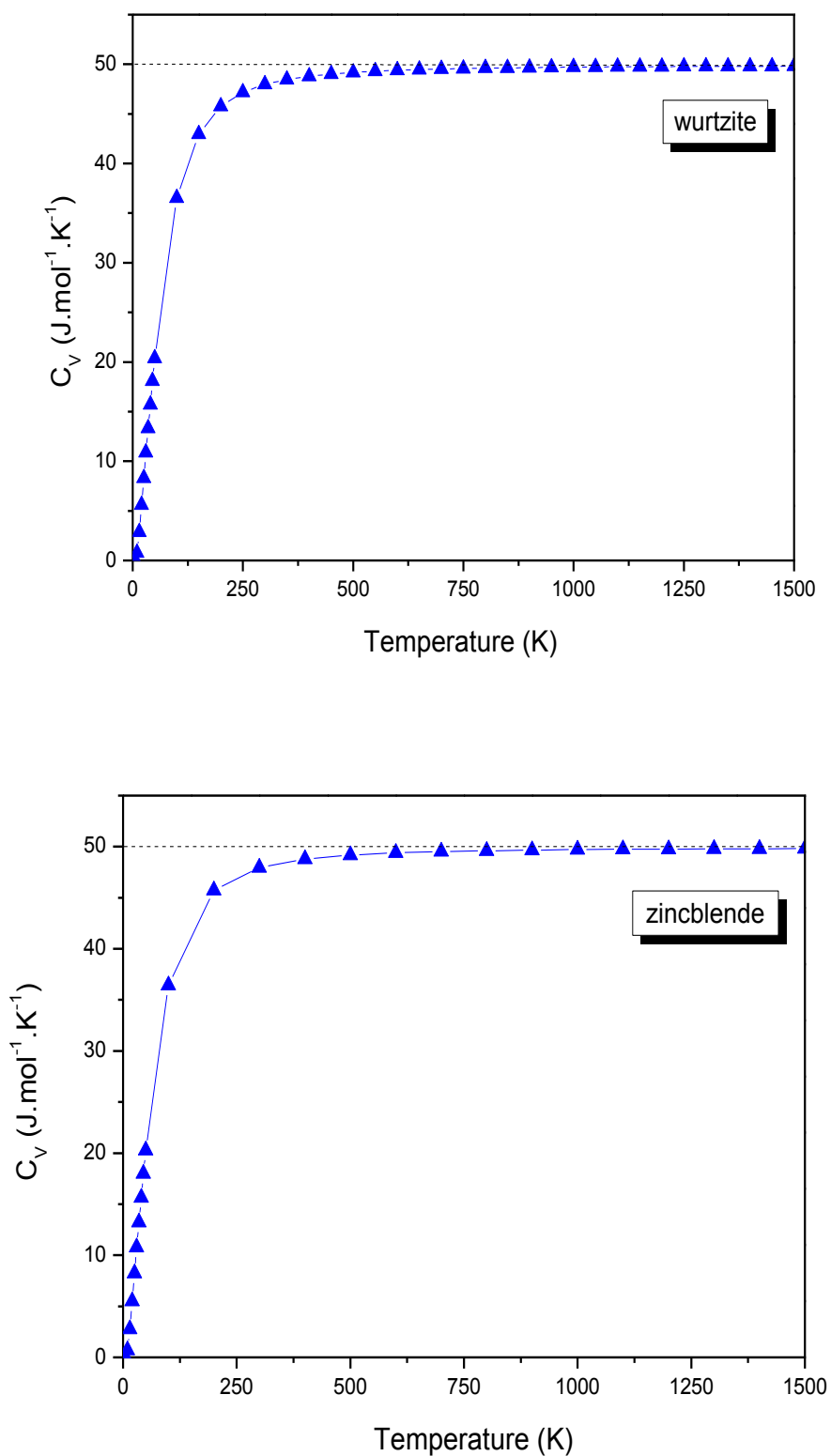


2

**Figure III.11** la variation relative du module de compression  $\beta_0$  de ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite.

### III.5.4 La capacité calorifique à volume constante :

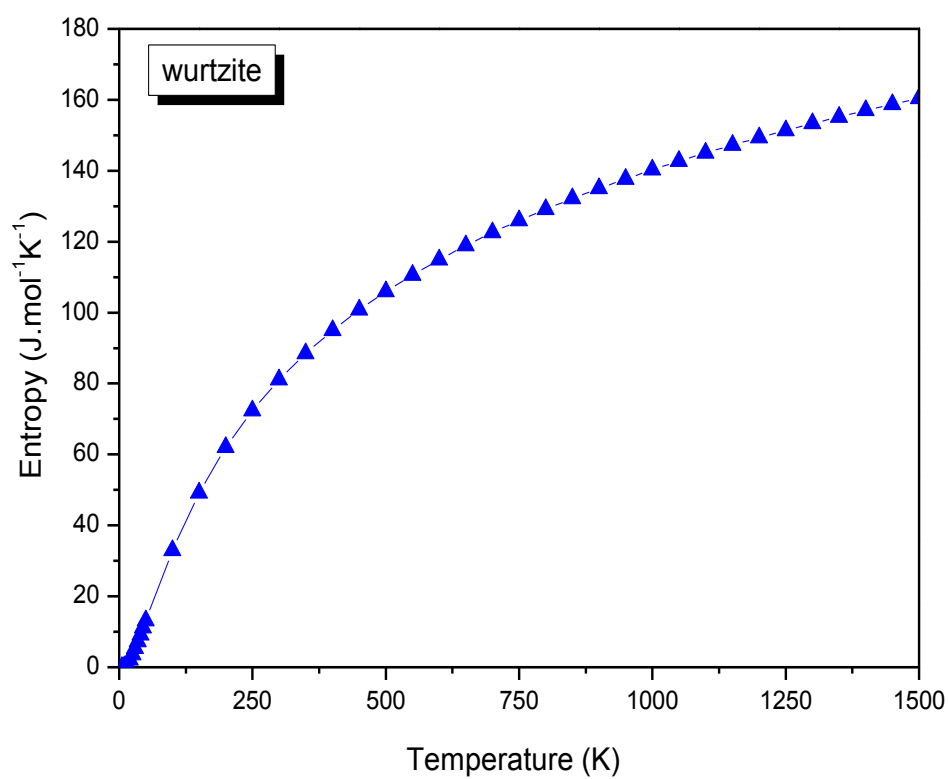
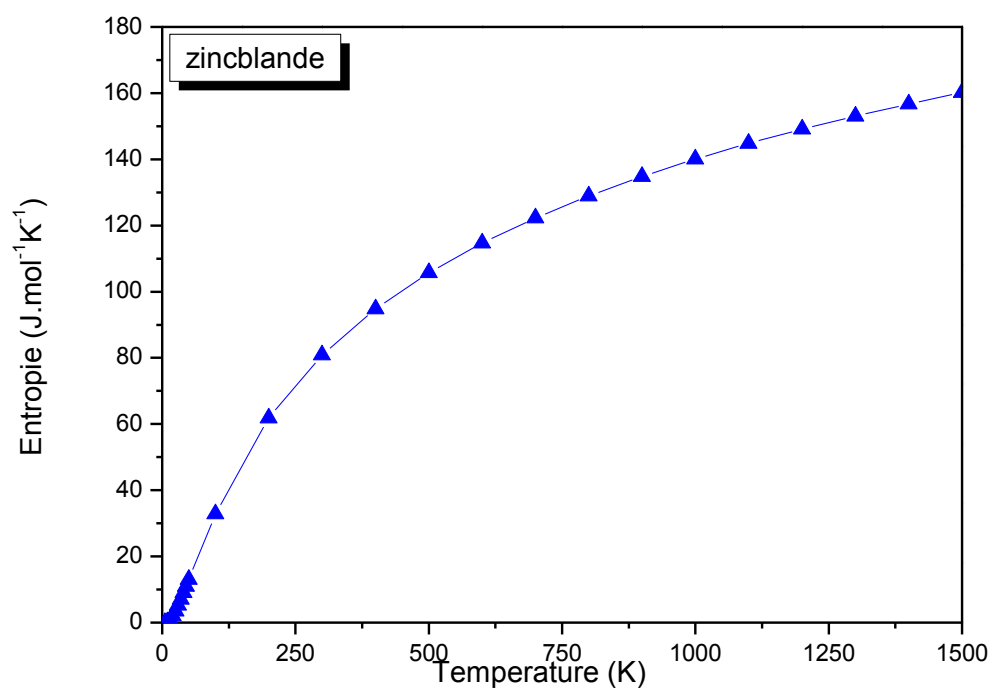
Connaître la capacité calorifique de la matière fournit non seulement un élément clé de ses propriétés vibrations, mais il est également nécessaire dans de nombreuses applications. Pour un solide, la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  se définit comme la dérivée de son énergie interne  $U$  par rapport à la température à volume constant. La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction de la température est schématisée sur la figurIII.12. La capacité calorifique  $C_V$  des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit [21]( $C_V \approx 3nR \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , pour les solides monoatomiques). D'après ce résultat,  $C_V$  est complètement indépendante de la masse atomique  $M$  ou de la constante de rappel. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons, par contre aux températures suffisamment basses,  $C_V$  augmente rapidement avec  $T$ , elle est proportionnelle à  $T^3$ [22].



**Figure III.12** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de ZnTe en fonction de la température

**III.5.5 L'entropie du système S :**

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température est présentée sur la figure III.13 [24]. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour les deux phases. A des températures très basses, nous montrons que  $S$  augmente fortement avec l'augmentation de la température  $T$  pour les deux phases zinc-blende et wurtzite. Mais à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à  $T^\alpha$ ,  $\alpha < 1$ ).



**Figure III.13:** Variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température pour le composé ZnTe.

**Référence :**

- [1] X.Gonze et al,comput.Master.Sci 25,478(2002)
- [2] ABINIT: First Principle approach to material and nanosystem properties, Computer Physics communications 180 (2009) 2582.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev 136 (1964) B864
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45 (1980) 566
- [5] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev B 23 (1981) 5048
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993
- [7] www. Abinit.org
- [8] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993
- [9] Mmoire,.Master Science de la matière, Mazaàche.Mariem ,2016
- [10] Mmoire,.Master Science de la matière,kouici Djamila
- [11] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, propriétés électroniques du ZnX (X=S, Se, Te) via des approximations quantiques etude par la fonctionnelle de la densité, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008.
- [12] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, Phys review B Vol 52 (1995)3.
- [13] M. Lidner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 6401.
- [14] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Mater. Chem. Phys. 92(2005) 333.
- [15] M. Lindner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Khun, W. Gebhardt, J. Phys.Condens. Matter 4 (1992) 6401.
- [16] O. Maksimov, M.C. Tamargo, Appl. Phys. Lett 79 (2001) 782.
- [17] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Computational Materials Science 38 (2006) 29., Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).
- [18] Z. Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [19] Yong-Nian Xu, W.Y.Ching, Physical Review B 7(1993)48.
- [20]S.Desgrrenier,L.lepage, Phys.Rev.B61(2000)8726
- [21] Petit, A. T., Dulong, P. L. Ann. Chim.Phys 10 (1819) 395.
- [22] Debye, P. Ann. Phys 39 (1912) 789.

### **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié quelques propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de composé semi-conducteur II-VI (ZnTe) à la pression. Et pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé les méthodes de calculs Ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité « DFPT » qui sont combinées à la méthode des pseudo-potentiels et la méthode des ondes planes. Les équations de Khon-Sham ont été résolues de manière self-consistante en utilisant dans le code de calcul ABINIT. Nous avons également utilisé dans nos calculs l'approximation de la densité locale « LDA » dans le terme d'échange et de corrélation.

Ce travail nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

#### **Propriétés structurales :**

- La valeur du paramètre de maille d'équilibre  $a_0$  en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentaux
- Les module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  de ZnTe en accord avec les résultats théorique et les données expérimentales qui sont obtenus par l'approximation LDA.

#### **Propriétés électronique :**

- La structure de bande pour ZnTe adopte un gap d'énergie direct ou le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ .
- Les valeurs calculées des gaps d'énergie en utilisant LDA sous-estime les gaps d'énergie
- Les origines des bandes de valences et de conduction ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

#### **Propriétés thermodynamique :**

- Nous avons étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le paramètre cristallin, le module de compression, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant.

# sommaire

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale ..... 1

## CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I.1 Introduction.....3

I.2 Equation de Schrödinger .....3

I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....4

I.2.2 l'Approximation de Hartree .....4

I.3 La théorie de la fonctionnelle de densité .....5

I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....5

I.3.1.a Premier théorèmes de Hohenberg et Kohn .....6

I.3.1.b Deuxième théorèmes de Hohenberg et Kohn .....6

I.3.2. Les équation de Kohn-Sham .....7

I.4. Fonctionnelle d'échange et corrélation.....9

I.5. L'approximation de la densité local (LDA).....9

I.6. L'approximation de Gradient généralisé .....10

Référence .....11

## CHAPITRE II: La méthode de pseudopotentiel et des ondes planes (PPW)

II.1 Introduction .....12

II.2 Méthode de pseudopotentiel.....12

II.2.1 Théorème de Bloch .....13

II.2.2 Une base d'onde plane et sa troncature .....14

II.2.3 L'approximation du cœur gelé.....14

II.2.4 A propos de L'approximation du pseudopotentiel.....15

II.2.5 Approche du pseudo-potentiel.....15

II.2.6 pseudo potentiel à norme conservée .....17

II.3 la zone de Brillouin .....18

II.4 Calculs ab-initio .....19

II.5 Conclusion .....	21
Références .....	22

## **CHAPITER II: Résultats et discussions**

III.1 Introduction .....	23
III.2 Détail technique .....	23
III.3 propriété structurales du ZnTe .....	27
III.3.1 Paramétré de maille .....	27
III.3.2 Equation d'état.....	27
III.4 proprité élecrtoniques.....	30
III.4.1 structure de bande .....	30
III.4.2 Densité d'état(DOS).....	34
III.5 Propriétés thermodynamiques du Zn Te .....	38
III.5.1 Introduction .....	38
III.5.2 Paramètre de maille sous température .....	39
III.5.3. Module de compression .....	40
III.5.4 La capacité calorifique à volume constante .....	41
III.5.5 L'entropie du système S .....	43
Références .....	45
Conclusion général .....	46

# Liste des Figures

Figure.I.1 Algorithme de solution équation Koen.....	8
Figure II.1 : le potentiel de tout-électron (ligne continues) et pseudo-électron (ligne discontinue) et leurs fonctions correspondantes .....	16
Figure III .1: La structure zinc blende (cubique) .....	23
Figure III.2 :La structure wurtzite (hexagonale) .....	24
FigureIII .3 :Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.	25
FigureIII .4 :Variation de l'énergie totale en fonction des nombres des points spéciaux .....	26
Figure III .5 variation de l'énergie totale en fonction du volume de composé ZnTe dans phase zinc-blende et wurtzite .....	28
Figure III.6 : le gap d'énergie <<largeur de la b bande interdit>> .....	31
FigureIII.7 :structure de bande électronique de ZnTe dans de phase wurtzite et zinc-blende respectivement.....	32
Figure III. 8 La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé ZnTe dans la phase zinc-blende .....	35
Figure III. 9 La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé dans la phase wurtzite.....	36
Figure III.10 La variation relative des paramètres de maille ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite .....	40
Figure III.11 la variation relative du module de compression $\beta_0$ de ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite .....	41
Figure III.12 Changement de la capacité calorifique à volume constante (CV) de ZnTe en fonction de la température .....	42
Figure III.13: Variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés ZnTe.....	44

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de semi-conducteurs ZnX(X : S, Se, Te) à pression nulle et sous pression hydrostatique. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes (pp-pw) implémentée dans le code abinit qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé également l'approximation de la densité locale (LDA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théorique et expérimentaux disponibles

**Mots Clés :** calcul Ab initio, la méthode de pseudo potentiel, DFT, DFPT, ZnX(X : S, Se, Te) constante élastiques

## Abstract:

In this work, we have studied the structural, électronique and thermodynamique properties of the semiconductor ZnX(X: S, Se,Te) under zero pressure and under hydrostatic one, have been investigated by employing first principles method, using the plane wave pseudo potential calculations (pp-pw) implemented in the abinit package within density functional theory and the local density approximation LDA. The résultat of our simulations are performed and compared to expérimental and theoretical résultat when available

## الملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية وخواص الترموديناميكية لنصف الناقل ZnTe وذلك تحت ضغط صفر وتحت الضغط الجوي. هذه الحسابات تمت باستخدام برنامج Abinit، ان جميع هذه الدراسات تستند على تقريب الكثافة المحلية LDA المرتبطة بنظرية الالكترونية DFT. كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

**الكلمات المفتاحية:** حساب ab initio، طريقة الكمون الكاذب، مركب من نوع III-V

معاملات المرونة DFT, DFPT, ZnX( X :S, Se, Te)