

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : ...../2018



DOMAINE : Sciences de la matière.

FILIERE : Physique.

OPTION : Physique des Matériaux.

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: DJABALLAH Zahia.

Intitulé

L'effet de la pression sur quelques propriétés  
physiques des semi- conducteurs  
à base de Zn

Soutenu le 25 / 06 /2018 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 : 2017/2018

## **Remerciements :**

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

*Je tiens à remercier tous particulièrement à mon encadreur Madame **Ferahtia Samia**, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son soutien et ses conseils.*

*Je tiens à remercier Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de M'sila pour l'honneur qu'il me fait en accepté de présider le jury.*

*Je tiens à remercier Madame BENYETTOU Samia, MCB à l'Université de M'sila, qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude, et ma grande affection à tous les membres de ma famille.*

*Je voudrais remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mon père « Zid »*

*A ma mère « Fatima »*

*A mes frères et sœurs par leur nom.*

*A toute ma famille DJABALLAH,*

*A mes amis,*

*A mes collègues de la Promo 2018 du Master,*

*Et à tous ceux qui m'ont aidé et encouragé près ou de loin.*

*DJABALLAH Zahia.*

# Sommaire

*Dédicaces*

*Remerciements*

*Liste des Figures*

*Liste des Tableaux*

*Introduction générale*..... 01

*Références*..... 03

## ***Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

*I.1 Introduction* ..... 05

*I.2 L'équation de Schrödinger* ..... 05

*I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer* ..... 06

*I.2.2 Approximation de Hartree-Fock*..... 07

*I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité*..... 08

*I.3.1 Premier Théorèmes de Hohenberg et Kohn* ..... 08

*I.3.2 Deuxième Théorèmes de Hohenberg et Kohn* ..... 08

*I.3.3 Les équations de Kohn et Sham*..... 09

*I.3.4 L'approximation de la densité locale (LDA)* ..... 11

*I.3.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)* ..... 11

*Références*..... 13

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

*II.1.1 Introduction*..... 15

*II.1.2 Théorème de Bloch* ..... 15

*II.2.1 Concept du pseudopotentiel* ..... 16

II.2.2 A propos de l'approximation du pseudopotentiel.....	16
II.3.1 Approche de pseudo-potentiel.....	17
II.3.2 Pseudo-potentiel à norme conservée.....	18
II-3.2.1 Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter.....	19
Références.....	20

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

III.1 Introduction.....	22
III.2 Détails techniques.....	22
III.3 Propriétés structurales du ZnX (X = S, Se et Te) .....	22
III.3.1 Teste de convergence.....	23
III.3.2 Propriétés structurales des composés à pression nulle.....	26
III.3.3 Effet de la pression sur les propriétés structurales.....	29
III.3.3.1 Paramètres de maille et volumes.....	29
III.4 Propriétés électroniques du ZnX (X = S, Se et Te) .....	31
III.4.1 Structures de bandes.....	31
III.4.1.1 Etude de la structure de bandes des composés binaires à la pression nulle.....	31
III.4.1.2 Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression.....	34
III.4.1.3 La largeur de bande de valence.....	36
III.4.1.4 La variation d'énergie de gap en fonction de la pression.....	37
III.5 Propriétés thermodynamiques du ZnX (X = S, Se et Te) .....	40
III.5.1 Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température à pression nulle.....	40
III.5.1.1 Le paramètre de maille en fonction de la température.....	40

III.5.1.2 Module de compressibilité.....	41
III.5.1.3. La capacité calorifique à pression constante.....	42
III.5.1.4. La capacité calorifique à volume constante.....	43
III.5.1.5. L'entropie.....	44
III.5.2. Les paramètres thermodynamiques du ZnX (X = O, S et Se) à l'effet de la pression	45
III.5.2.1 Le paramètre de maille en fonction de la température.....	45
III.5.2.2 Module de compressibilité.....	47
III.5.2.3. La capacité calorifique à pression constante.....	49
III.5.2.4 La capacité calorifique à volume constante.....	50
III.5.2.5 L'entropie.....	52
Référence.....	54
Conclusion Générale.....	57
Résumé	

**Liste des figures :**

<b>Figure I-1</b> : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité	12
<b>Figure II-1</b> : Représentation schématique de la construction du pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel	18
<b>Figure III-1</b> : Mailles élémentaires des structures zinc-blende	22
<b>Figure III-2</b> : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure(cutoff energy) pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe	24
<b>Figure III-3</b> : L'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe	25
<b>Figure III-4</b> : La variation de l'énergie de totale en fonction du volume du ZnO	26
<b>Figure III-5</b> : La variation de l'énergie de totale en fonction du volume du ZnS	27
<b>Figure III-6</b> : La variation de l'énergie de totale en fonction du volume du ZnSe	27
<b>Figure III-7</b> : La variation des paramètres relatifs de maille $a/a_0$ en fonction de la pression pour les trois composée (ZnO, ZnS et ZnSe)	30
<b>Figure III-8</b> : La variation des volumes normalisés ( $\frac{V}{V_0}$ ) de maille (ZnO, ZnS et ZnSe) en fonction de la pression pour la phase zinc blende calculée par GGA	30
<b>Figure III-9</b> : Structures de bandes électroniques des composés : ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle dans la phase zinc-blende calculée par GGA	32
<b>Figure III-10</b> : Structures de bandes électroniques des composés ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle et sous pression dans la phase zinc-blende	35
<b>Figure III-11</b> : Variation de largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnO, ZnS, ZnSe dans la phase zinc-blende calculée par GGA	37
<b>Figure III-12</b> : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnO, ZnS et ZnSe dans la phase zinc-blende calculée par GGA	39
<b>Figure III-13</b> : La variation relative de paramètre de maille de ZnO,ZnS et ZnSe en fonction de la température	41
<b>Figure III-14</b> : La variation relative du module de compression ( $\frac{\beta}{\beta_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température	42

<b>Figure III-15</b> : Changement de la capacité $C_p$ de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température	42
<b>Figure III-16</b> : Changement de la capacité calorifique $C_V$ de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température	43
<b>Figure III-17</b> : La variation de l'entropie $S$ par rapport à la température pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe	44
<b>Figure III-18</b> : La variation relative de paramètre de maille ( $\frac{a}{a_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions $f$	46
<b>Figure III-19</b> : La variation relative du module de compression ( $\frac{\beta}{\beta_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions	48
<b>Figure III-20</b> : Changement de la capacité $C_p$ de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions	49
<b>Figure III-21</b> : Changement de la capacité calorifique $C_V$ de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions	51
<b>Figure III-22</b> : La variation de l'entropie $S$ par rapport à la température pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe pour différentes pressions	53

***Liste des tableaux :***

<b>Tableau III-1 :</b> constante de réseau $a$ ( $\text{\AA}$ ), le module de compression $\beta_0$ (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression $\beta'_0$ et l'énergie d'équilibre $E$ (ev) pour les trois composés ZnO, ZnS, ZnSe	28
<b>Tableau III-2 :</b> L'énergie de gap direct ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ) et indirect ( $\Gamma_v \rightarrow X_c$ ), ( $\Gamma_v \rightarrow L_c$ ) pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle	33
<b>Tableau III.3 :</b> Les largeurs des bandes de valence en fonction de la pression pour le composés : ZnO, ZnS et ZnSe dans la phases zinc-blende	36
<b>Tableau III.4 :</b> Gaps d'énergie calculés des composés : ZnO, ZnS et ZnSe dans la phases zinc-blende aux différentes pression, de zéro à 12 GPa	38

## *Introduction général*

La physique du solide et la science des matériaux jouent un rôle très important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteur qui sont rappelons-le à la base de nombreuses technologie de pointe en électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

L'Oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de zinc (ZnS) et le séléniure de zinc (ZnSe), sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [2].

Notre objectif c'est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs ZnX (X= O, S et Se) du type II-VI, cristallisant dans la phase zinc-blende, dans les conditions normales (pression nulle) 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** (**G**radient **G**énéralisé **A**pproximation) pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, on a utilisé la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudo potentiel. Aujourd'hui, Ces méthodes sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire. La méthode *ab initio* que nous avons utilisé dans ce mémoire est la méthode du *pseudopotentiel* et *ondes plane* (PP-PW). La plupart des méthodes *ab initio*, sont basées sur la DFT qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification remarquable qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux théorique, elle est composée des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre d'équation de Schrödinger, On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation de Hartree-Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons quelque méthode du pseudopotentiel, à savoir l'approximation d'ondes planes et pseudopotentielles implémenté dans le code Adinit.

Dans le troisième chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des semi-conducteurs binaires ZnO, ZnS et ZnSe, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature et nous finirons notre mémoire par une conclusion générale.

**Référence :**

- [1] A. Zaoui. Thèse de magister. Univ Djilali Liabes, Sidi-Bel-Abbes(2000).  
[2] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebalvand T. Voss,  
Phys .Stat. Sol, B 234(2002) 70.

# *Chapitre I*

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

**I-1.Introduction:**

Au début du XX<sup>ième</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [1], les noyaux ou les molécules.

**I-2.L'équation de Schrödinger**

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \dots\dots\dots(\mathbf{I-1})$$

Avec :

H: l'opérateur Hamiltonien.

$\Psi$  : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

**H** est l'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Pour un système ayant **N** noyaux et **n** électrons. L'hamiltonien s'écrit [3] :

$$\mathbf{H}_{total}=\mathbf{T}_e+\mathbf{T}_N+ \mathbf{V}_{e-e}+\mathbf{V}_{N-N}+\mathbf{V}_{e-N}\dots\dots\dots(\mathbf{I-2})$$

Dans laquelle les termes  $T_e$  ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$  ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

$$T_e= \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons}) \dots\dots\dots(\mathbf{I-3})$$

$$T_N= \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_K \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux}) \dots \dots\dots(\mathbf{I-4})$$

$$V_{e-e}=\frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij}=\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i-\vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre les électrons.}) \dots\dots(\mathbf{I-5})$$

$$V_{N-N}=\frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k-\vec{R}_l|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre les noyaux})\dots\dots(\mathbf{I-6})$$

$$V_{e-N}=\sum_{i,k} U_{ik} = - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k-\vec{r}_i|} \quad (\text{Interactions coulombienne entre noyaux et electrons})\dots(\mathbf{I-7})$$

Où :

$e$  = la charge de l'électron.

$m$  = la masse de l'électron.

$M$  = la masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_k, R_l$  : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Dans un cristal contenant  $N$  atomes d'un élément de nombre atomique  $Z$ , l'équation I-1 aura  $3(Z+1)N$  variables. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ces conditions nécessite l'utilisation de quelques approximations [4].

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

L'hamiltonien défini à l'équation (I.2) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7]. Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_e + V_{e-n} \dots\dots\dots(I-8)$$

Avec

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$V_e$  : L'énergie de répulsion entre des électrons.

$V_{e-n}$  : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors [6] :

$$H\Psi = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + E_H \right] \Psi = E\Psi \dots\dots\dots(\text{I-9})$$

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autre approximation.

**I.2.2. L'approximation de Hartree-Fock**

D'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [9]. L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions me décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c-à-d que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \dots\dots\dots(\text{I.10})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [10]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes polyélectroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [11], c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [12] :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(\text{I.10})$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(\text{I.11})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Dans l'équation (I.19), le facteur  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  s'assure que la condition de normalisation est réalisée [13], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé:

$$\langle \psi^s | \psi^s \rangle = 1 \dots\dots\dots(\text{I.12})$$

Les équations de Hartree Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [14].

**I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [15] et Fermi [16]. L'idée est de considérer l'énergie de l'état fondamentale comme une fonctionnelle de sa densité électronique  $E[\rho]$  [17]. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été mis en évidence par Hohenberg, khon et Sham [18,19] :

**I.3.1 Premier théorème de Hohenberg et khon :**

Hohenberg et khon (1964)[18] ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron N donc le potentiel externe  $V_{ext}$  ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'energie cinétique T , l'energie potentiel V et l'energie totale E, sont une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  [20] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext} [\rho(\vec{r})]$$

$$= \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK} [\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I-13)$$

Avec :  $F_{HK} [\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I-14)$

**I.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et khon :**

Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental définit par la fonctionnelle  $F_{HK} [\rho(\vec{r})]$  atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$  [20] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (I-15)$$

L'équation d'Euler –Lagrange permet de calculer  $\rho_0(\vec{r})$  sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\sigma \left\{ E \left[ \rho \left( \vec{r} \right) \right] - \mu \left[ \int \rho \left( \vec{r} \right) d \vec{r} - N \right] \right\} = 0 \dots \dots \dots (I-16)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\sigma E[\rho(\vec{r})]}{\sigma \rho(\vec{r})} \dots \dots \dots (I-17)$$

Si en remplace  $E[\rho(\vec{r})]$  par sa valeur de l'équation (I-13) en aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\sigma E[\rho(\vec{r})]}{\sigma \rho(\vec{r})} \dots \dots \dots (I-18)$$

Donc  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  de l'équation (I-13) est défini indépendamment du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  cela veut dire que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle qui dépend uniquement de  $\rho(\vec{r})$  [20].

**I.3.3 Les équation de khon-Sham :**

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application  $n(r) \rightarrow \psi[n]$ , qui permet de déterminer la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$  et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [17]. En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie  $E[\rho]$  en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminant de Slater [17].

On note  $T_{ind}[\rho_e]$  l'énergie cinétique du système de Ne électrons indépendants et  $V_{ind}[\rho_e]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree.

$$V_{ind}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(r)\rho_e(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots \dots \dots (I-19)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho_e] = T_{ind}[\rho_e] + V_{ind}[\rho_e] + E_{XC}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r) \rho_e(r) [\rho_e] dr \dots \dots (I-20)$$

Et:

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho_e] + V_{ind}[\rho_e] + E_{XC}[\rho_e] \dots \dots \dots (I-21)$$

Avec  $E_{XC}[\rho_e]$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques.

$$E_{XC}[\rho_e] = T[\rho_e] - T_{ind}[\rho_e] + V[\rho_e] - V_{ind}[\rho_e] \dots \dots \dots (I-22)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (I-22) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left( \frac{\delta T_{ind}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} + \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \right) \delta \rho_e(r) dr = 0 \dots \dots \dots \text{(I-23)}$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho_e(r) dr = 0 \dots \dots \dots \text{(I-24)}$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (I-23) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho_e(r)] = V_{e-n}[\rho_e] + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho_e(r)] \dots \dots \dots \text{(I-25)}$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho_e(r') dr'}{|r-r'|} \dots \dots \dots \text{(I-26)}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \dots \dots \dots \text{(I-27)}$$

Avec (I-23) et (I-25) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des  $N_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn Sham  $\Phi_i(r)$  :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \dots \dots \dots \text{(I-28)}$$

Avec  $\varepsilon_i$  les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \dots \dots \dots \text{(I-29)}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

### I.3.4. L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}$  [n], Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [21] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \dots \dots \dots (I-30)$$

Où  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin (up) et (down) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(up), \rho(down)] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(up), \rho(down)] d^3r \dots \dots (I-31)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho] \dots \dots \dots (I-32)$$

$\varepsilon_X$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_C$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [22].

### I.3.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{XC}$  de l'approximation de la Densité Locale (LDA), dans ce cas cette énergie dépend non seulement

de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ , afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [20].

Donc l'énergie  $\epsilon_{XC}$  s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \dots\dots\dots(I-33)$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA. Mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [23].

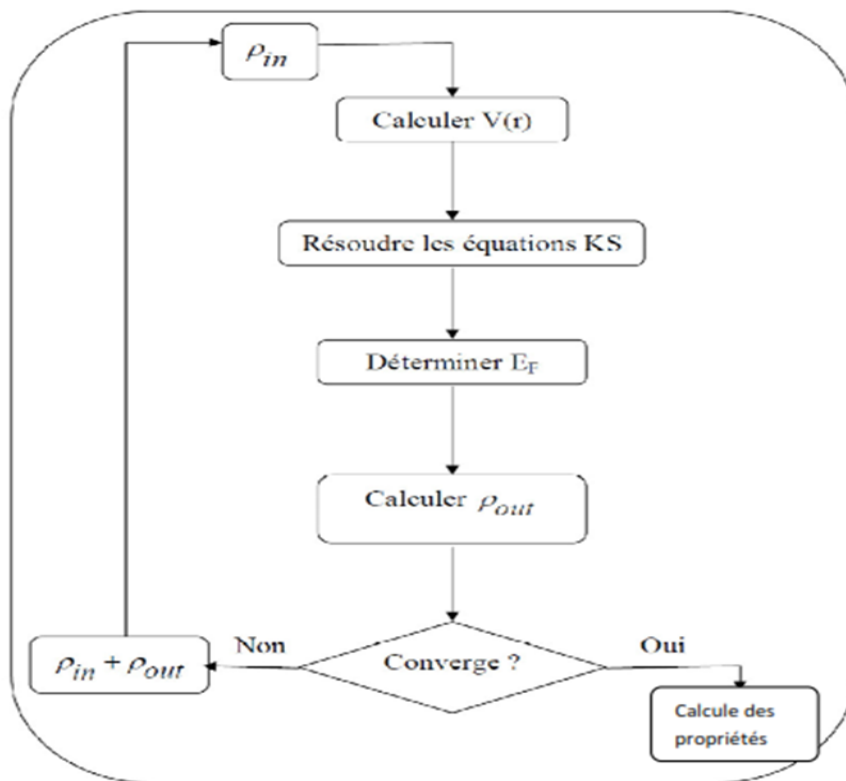


Figure I-1. Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

**Référence :**

- [1] L. de Broglie, Ann. Physik 3, 22 (1925).
- [2] C. Kittel , introduction à la physique de solide . 5é édition Dunod
- [3] Zerarga Fares .Mémoire Magister physique .(université de m'sila).(2008).
- [4] Bouras Salim.DOCTORAT ES-SCIENCES.(ABBAS-SETIF 1).(2015).
- [5] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1 (1990) 43.
- [6] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley(2007).
- [7] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [8] A.bentabet, cours de calcul abinition ,C.Univ .BBA,Algérie (2010-2011).
- [9] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [10] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals,
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern enStralingsfysica,K.U.Leuven,Belgium( 2002).
- [12] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [13] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [14] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7e ed, Dunod (1998).
- [15] Thomas, L.H.proc.Camb.Phil.Soc.23 (1927) 542.
- [16] Fermi, E.Z. Phys. 48, 73 (1928). 140
- [17] W.KOHN AND L.J.SHAM.Phys.Rev.A 140,1133(1965).
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation
- [20] R.G.PARR et W.YANG .Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [21] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation., New York
- [22] S.Lardjane "Étude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de S.C sous forme de couches minces: Zn 1-x Cox O" ; Université de Tlemcen; 2008.
- [23] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction, ( 2004).

## *Chapitre II*

### *La méthode de Pseudopotentiel et des ondes planes (PP-PW)*

### II-1.1 Introduction :

Historiquement, l'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [1] puis Hellmann (1935) [2]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par le pseudopotentiel, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [3-4], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau [5]. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudofonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence, l'approche (PP) et basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudopotentiel [6].

La méthode du pseudo potentiel exploite ceci en retirant les électrons de cœur du calcul et remplaçant eux et le fort potentiel électrons-noyau par un potentiel doux, un pseudopotentiel, agissant sur des pseudofonctions d'onde plutôt que les fonctions d'onde des électrons de valence.

### II-1.2 Théorème de Bloch :

En 1929, Felix Bloch [7] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique,  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  pour tout  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  qui multiplie une fonction  $u_{jk}(\mathbf{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_n^k(\mathbf{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_n^k(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

$$\phi_n^k\left(\vec{r} + \vec{R}\right) = \phi_n^k(\mathbf{r}) \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

$\mathbf{k}$  est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, appelé aussi vecteur de Bloch.

Physiquement, on peut dire que la fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  modulée par le potentiel périodique du réseau d'ions à travers la fonction  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  [8].

## II-2.1 Concept du pseudopotentiel :

L'approche des pseudopotentiels repose sur l'hypothèse que la plus part des propriétés physiques des systèmes électroniques dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur ; la liaison des atomes est due essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas. L'approximation du pseudo potentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

## II-2.2 A propos de l'approximation du pseudo-potentiel :

L'approximation du pseudopotentiel 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 informatique du calcul [9].

Il existe quatre grands types des pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

1. Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [10].
2. Les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [11].
3. Les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [12].
4. Les pseudopotentiels projetés PAW, qui ne conservent pas la norme [13].

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

(i) il doit être *additif* : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

(ii) il doit avoir la plus grande *transférabilité* possible : c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel dans des environnements chimiques différents.

La transférabilité du pseudo-potentiel doit être vérifiée avant toute utilisation. La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudo potentiel est de réduire le rayon de coupure  $r_c$  des fonctions d'onde.

(iii) il doit avoir l'*efficacité* des calculs : c'est-à-dire la capacité du pseudo-potentiel d'être évalué avec un effort de calculs minime, notamment par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

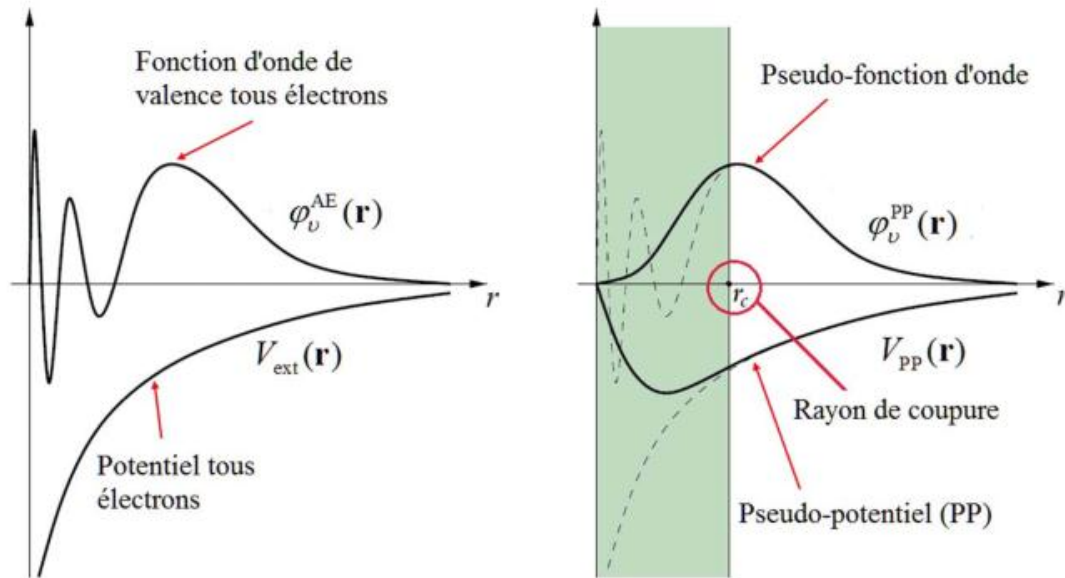
### II-3.1 Approche du pseudo potentiel :

L'emploi du pseudopotentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces 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 recours 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 [14] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

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 [15].

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 pseudo potentiel [16].

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(\vec{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  (figure (2-1)). L'égalité  $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $c_r$  autour 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'onde [16].



**Figure II.1:** Représentation schématique de la construction du pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.

Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudofonctions d'ondes et le pseudopotential seront lisses [15]. La figure (II.1) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

### II-3.2 Pseudo potentiel à norme conservée :

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été stimulée par les objectifs suivants:

- (1) le pseudo potentiel devrait être aussi doux que possible, signifiant qu'il devrait permettre l'expansion des pseudofonctions d'onde de valence en utilisation peu d'ondes planes.
  - (2) il devrait être aussi transférable que possible (ce qui signifie qu'un pseudopotential généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire avec précision les autres), aidant de ce fait à s'assurer que les résultats seront fiables dans des applications à l'état solide, où le potentiel cristallin est forcément différent d'un potentiel atomique.
  - (3) le pseudo densité de charge (la densité de charge construite à partir des pseudofonctions d'onde) doit reproduire la densité de charge de valence aussi exactement que possible. Le concept de la conservation de la norme a permis la réconciliation du conflit de ces buts [17].
- Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits **à norme conservée** (le pseudofonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon

une méthode proposée par Hamann, SCHLUTER et CHIANG (H-S-C) [18] et systématisée par Bachelet et al. [19].

**II-3.2.1 Pseudopotentiel de Hartwigzen Geodecker Hutter:**

La partie locale du pseudopotentiel est donnée par [20]:

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{r_{loc}\sqrt{2}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] * \left[ c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 \right] \dots \dots \dots \text{(II-3)}$$

*erf* est l'erreur fonction et  $Z_{ion}$  est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo potentiel est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{m+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l(r) p_i^l(r') Y_{l,m}^*(r') \dots \dots \dots \text{(II-4)}$$

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

$$p_i^l(r) = \frac{r^{l+2(i-1)\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \dots \dots \dots \text{(II-5)}$$

$\Gamma$  Représente la fonction gamma.

Dans ce concept, les pseudopotentiels sont formulés de façon à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur  $r_c$ . La caractéristique spéciale de leur pseudo potentiel est qu'il fit leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont-elles mêmes construites à partir de ces derniers.

**Référence :**

- [1] E. Fermi, *Il Nuovo Comment* 11, 157 (1934).
- [2] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [4] E. Antončík, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 314.
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [6] M.D.Segall, P.J.D.Lindan, M.J.Probert, , C.J..Pickard; P.J.Hasnip, S.J.Clark, M.C.payne, *J.Phys.:Condens.Matter*.14(2002)2717.
- [7] F. Bloch. *Z. Phys.*, 59 (1929) 208.
- [8] H.T. Diep, *Physique de la matière condensée*, Dunod, Paris, 2003.
- [9] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport*.9(1989) 115.
- [10] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, *Phys. Rev.* 59, 208 (1929).
- [11] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [12] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996)
- [13] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (24), 17953 (1994).
- [14] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, 2222 (1980).
- [15] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* **9**, 115 (1989).
- [16] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*,**64**,
- [17] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).1045 (1992).
- [18] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1981).
- [19] G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 28, 4199 (1982).
- [20] Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

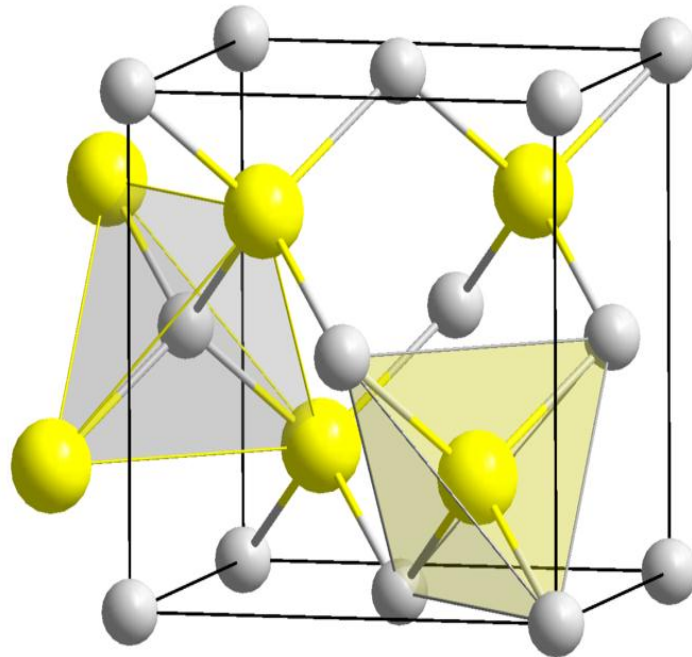
### III.1 Introduction:

L'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de zinc (ZnS) et le sélénure de zinc (ZnSe) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [1].

Dans notre étude, nous avons choisi la pression comme une variable, ce chapitre sera organisé pour traiter l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des matériaux semi-conducteurs (ZnX : X= O, S, Se).

### III.2 Détails techniques

Nous avons effectué des calculs sur des semi-conducteurs II- VI (ZnX : X= O, S, Se) de structure zinc-blende (cubique) La structure zinc-blende peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupées, l'un par les atomes de X(X=O, S, Se), l'autre par les atomes de Zn et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille. Les positions des atomes sont donc l'atome X(X=O, S, Se) (0, 0, 0) et l'atome Zn ( $1/4, 1/4, 1/4$ ).



**Figure III-1.** Mailles élémentaires des structures zinc-blende

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-potentiel pour la modélisation de l'interaction ions-électrons.

Dans notre calcul, on a utilisé l'approximation du gradient généralisée GGA pour les trois composés (ZnO, ZnS et ZnSe). Seulement les électrons extérieurs de chaque atome ont été explicitement considérés dans le calcul, et l'effet des électrons intérieurs et du noyau a été décrit dans un arrangement pseudopotentiel. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux ioniques a été représentée avec des pseudopotentiels à normes conservées très transférables de Hartwigzen Geodecker Hutter [4, 5] pour les trois composés. Notons que nous avons utilisé les pseudo-potentiels disponibles au site Web d'Abinit sans aucune modification. Pour un calcul ab initio dans le cas d'une méthode ondes planes + pseudopotentiels (PP-PW) (utilisée dans cette étude).

### III.3 Propriétés structurales des composés du ZnX (X = O, S et Se)

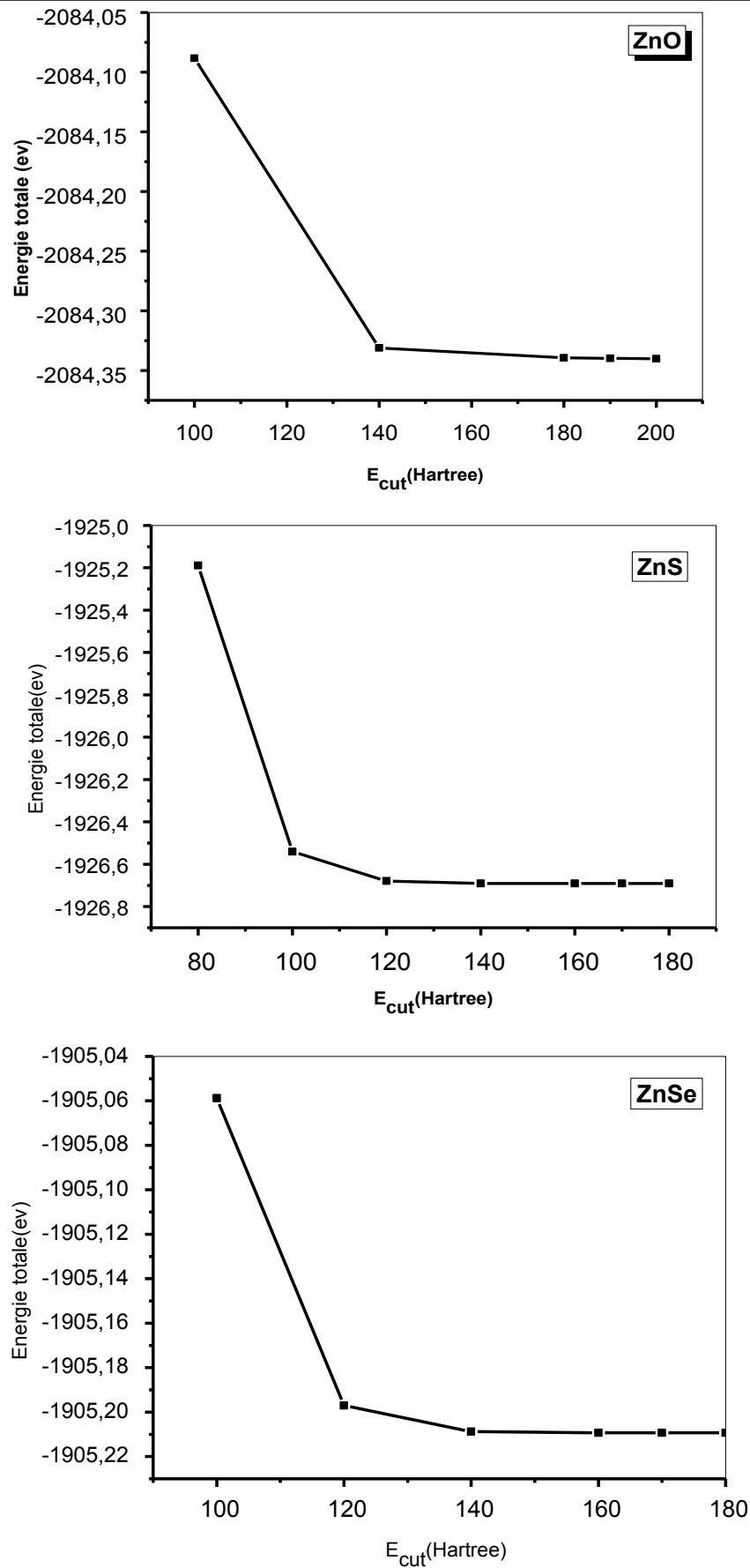
La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir l'énergie de coupure  $E_{\text{cut-off}}$ .

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau nous commençons d'abord par déterminer le paramètre de maille  $a$ , le module de compression  $\beta$  (Bulk module) et sa dérivée  $\beta'$ .

#### III.3.1 Teste de convergence

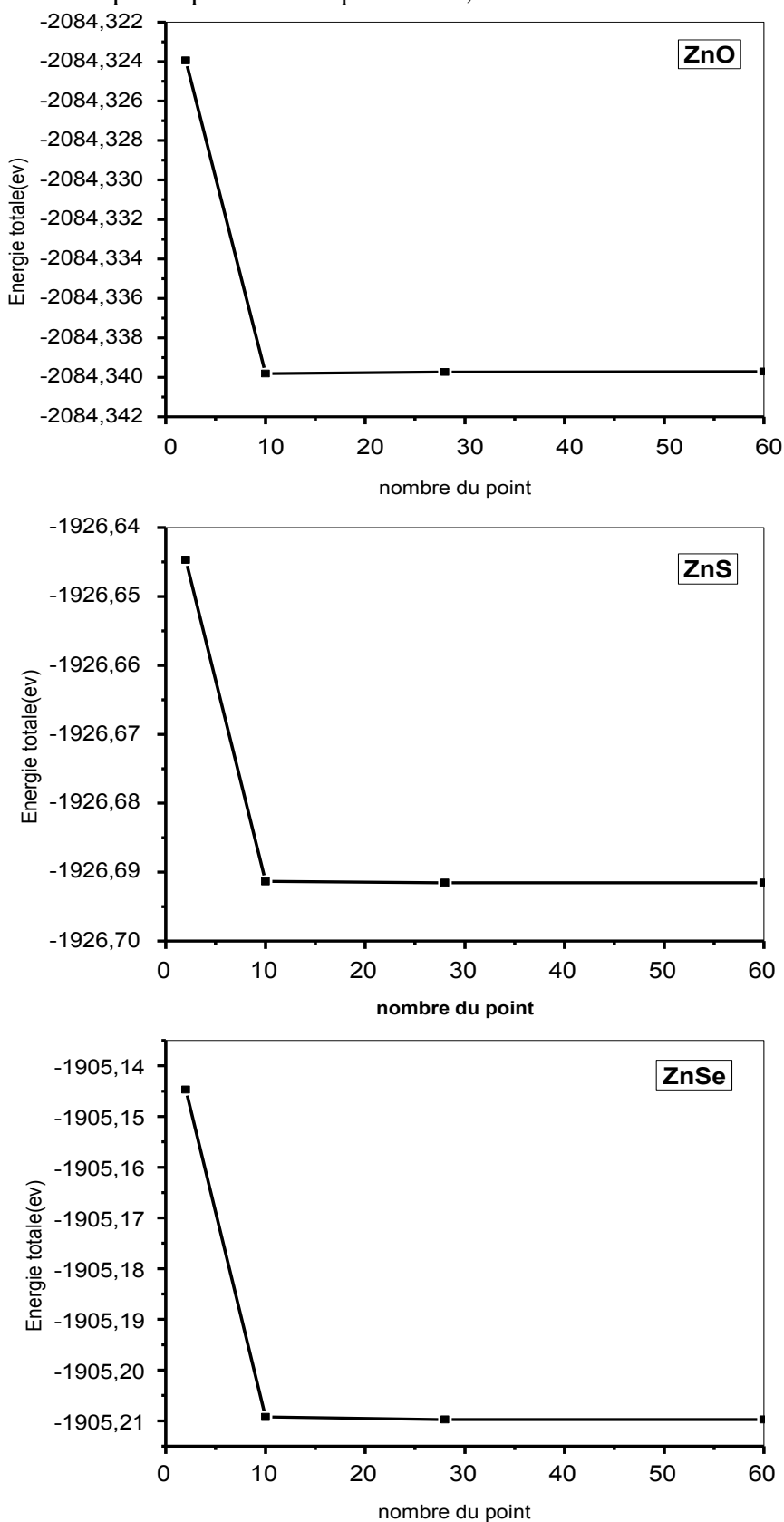
La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales, tout d'abord, en savoir l'énergie de coupure  $E_{\text{cut-off}}$  et nombre du points de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT et potentiel total.

A titre d'exemple nous montrons sur les figure (III- 2,3). La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure  $E_c$  et nombre du points pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe respectivement. Il est clair sur les figure ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie de coupure sont  $E_{\text{cut}} = 180, 160$  et  $160$  eV pour ZnO, ZnS et ZnSe respectivement. Au-delà de ces valeurs l'énergie de coupure devient quasi constante.



**Figure III-2.** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe.

Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction du nombre des points pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe.



**Figure III-3.** L'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe.

**III.3.2 Propriétés structurales des composés à pression nulle.**

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de ZnO, ZnS et ZnSe à 0 GPa et 0 K. Les résultats de l’optimisation des géométries des trois composées, obtenus moyennant le code Abinit et utilisant l’approximation du GGA, Les figures (III – 4, 5, 6 ) nous montrent la variation de l’énergie totale de nos matériaux, calculée à partir des paramètres constitutifs cités sur le tableau (III.1), en fonction du volume de la maille. Ces courbes sont ajustées à l’aide de l’équation d’état de Murnaghan [6] :

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] - \frac{\beta}{\beta'} (V - V_0) \dots \dots \dots (III-1)$$

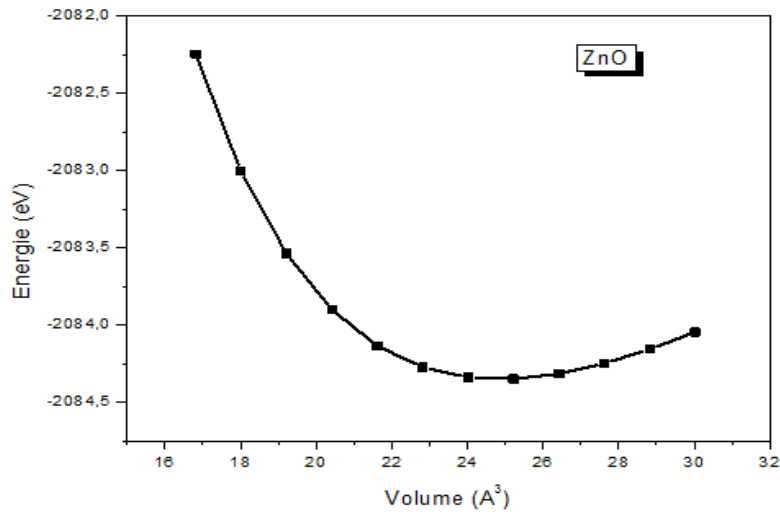
Où

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

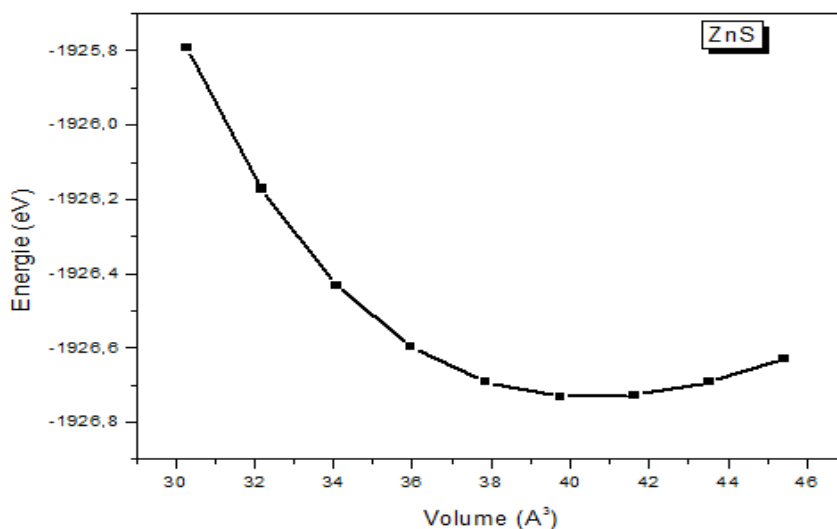
$\beta, \beta'$ : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression (P) d’équilibre

La valeur de  $\beta$  est liée à la courbure de la fonction  $E (V)$  :

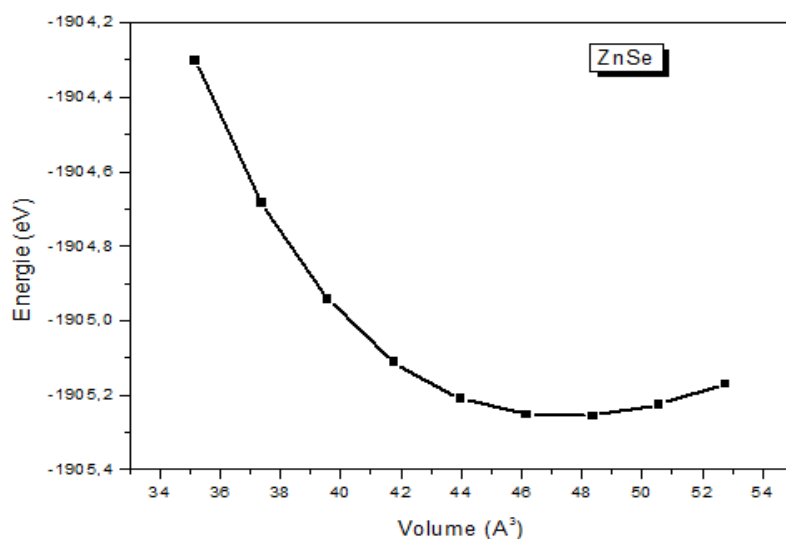
$$\beta = - \frac{VdP}{dV} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III-2)$$



**Figure III-4.** La variation de l’énergie totale en fonction du volume du ZnO



**Figure III-5.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ZnS



**Figure III-6.** La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ZnSe.

Le tableau (III-1) résume les valeurs du paramètre de maille  $a$ , de son module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$ , calculée pour les  $ZnX$  ( $X=O, S, Se$ ), y compris des valeurs expérimentales et les résultats théoriques, Nous remarquons que nos résultats calculés par la approximation GGA sont beaucoup plus proches des résultats expérimentaux et les calculs théoriques pour les composés  $ZnO, ZnS$  et  $ZnSe$ .

D'après les tableaux III.1 nous remarquons que :

#### **a/ Oxyde de Zinc :**

Le résultat obtenu pour la constante de réseau est en bon accord avec la valeur expérimentale [7] avec une erreur relative de 0.333%. Pour le module de compressibilité, le désaccord est de l'ordre de 3.30 % avec celui de la référence [8]. Jusqu'ici, à notre connaissance,

aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour  $\beta_0$  et  $\beta'_0$  de ZnO dans la structure zinc blende.

### b/ Sulfure de Zinc ZnS :

Pour la phase zinc blende, le résultat obtenu pour la constante de réseau est en bon accord avec la valeur expérimentale [12] avec une erreur relative de 0.802 %. Nous remarquons que notre résultat de  $\beta$  est proche de celui de l'expérience avec un ordre de 9.838 % que ceux rapportés dans la référence [14], pour  $\beta'_0$ , notre résultat est plus proche de celui de la référence [10] avec une erreur relative de 9.073 % que la valeur expérimentale de la référence [14].

### c/ Séléniure de Zinc ZnSe:

Nos résultats concernant la phase zinc blende sont très proches à ceux atteints dans la référence [15]. Pour le paramètre du réseau obtenu, le désaccord est de l'ordre de 1.333% avec celui de la référence [14], pour les modules de compressions et leurs premières dérivées, les désaccords sont de l'ordre de 9.294% et 10.977 % respectivement avec ceux de les références [14, 11].

	<b>a(A°)</b>	<b>B(GPa)</b>	<b>B'</b>	<b>E(ev)</b>	
<b>ZnO</b>	4.635	127.254	4.013	-2084.352	Nos cal
	4.62 [a]	-	-	-	Exp
	4.627[b]	131.6 [b]	3.3 [b]	-	Théo
	4.633[c]	133.73 [c]	4.79 [c]		
<b>ZnS</b>	5.453	69.334	4.051	-1926.734	Nos cal
	5.41 [f]	76.9 [h]	3.6 [e]	-	Exp
	5.45 [g]	75.6 [g]	4.455 [d] 4.77 [e]	-	Théo
<b>ZnSe</b>	5.746	56.691	4.106	-1905.259	Nos cal
	5.67 [h]	62.5 [h]	3.7 [e]	-	Exp
	5.747 [i]	56.8 [i]	4.844 [d] 6.5357[e]	-	Théo

a.Refs.[7], b.Refs.[8], c.Refs.[9], d.Refs.[10], e.Refs.[11], f.Refs.[12], g.Refs.[13], h.Refs.[14], i.Refs.[15].

**Tableau III-1.** Constante de réseau  $a$  (A°), le module de compression  $\beta_0$ (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression  $\beta'_0$  et l'énergie d'équilibre  $E$  (ev) pour les trois composés ZnO, ZnS, ZnSe.

### III.3.3 Effet de la pression sur les propriétés structurales

Nous avons calculé la variation en fonction de la pression hydrostatique croissante appliquée, le paramètre de réseau  $a$ , et le volume de ZnO, ZnS et ZnSe en phase zinc-blende. 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 tels que le gap d'énergie.

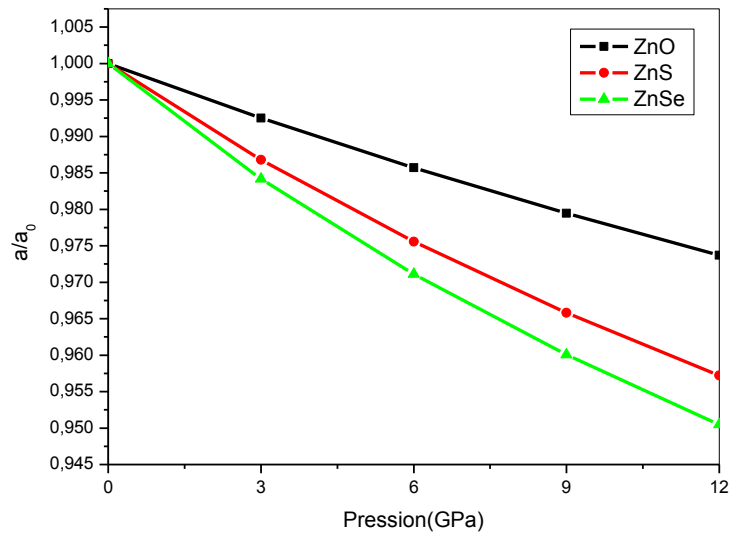
#### III.3.2.1 Paramètres de maille et volumes

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [16]:

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

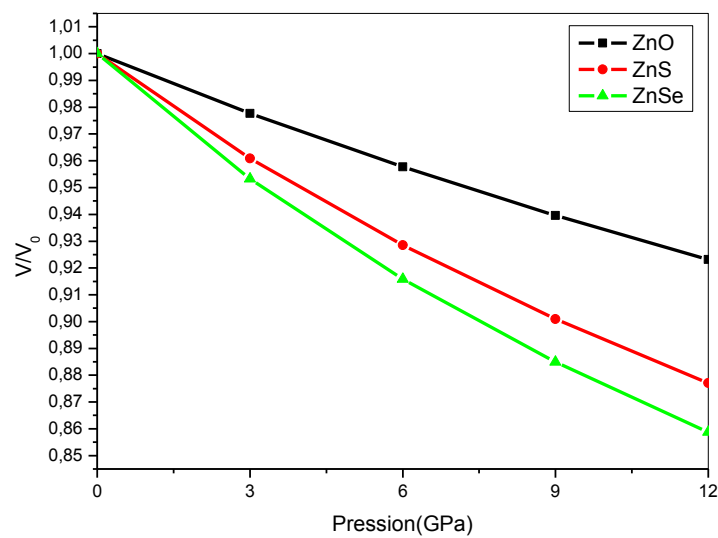
$\beta_0$  est le module de compression,  $\beta'_0$  est la dérivée du module de compression.

La variation des paramètres relatifs de maille ( $a/a_0$ ) est tracée en fonction de la pression hydrostatique appliquée variant de 0 à 12 GPa à pas de 3 GPa (figure III.7), nous remarquons que le paramètre de la maille ( $a/a_0$ ) diminue avec l'augmentation de pression. En outre, la direction  $a$  présente plus de résistance à la déformation au sein du composé ZnO par rapport à ZnS et ZnSe.



**Figure III-7.** La variation des paramètres relatifs de maille  $a/a_0$  en fonction de la pression pour les trois composées (ZnO, ZnS et ZnSe).

La figure III-8, montre la variation des volumes normalisés ( $V/V_0$ ) des mailles en fonction de la pression des trois composées ZnO, ZnS et ZnSe, il paraît que le composant ZnO a plus de résistance à la déformation au compression par rapport à ZnS et ZnSe.



**Figure III-8.** La variation des volumes normalisés ( $V/V_0$ ) de maille (ZnO, ZnS et ZnSe) en fonction de la pression pour la phase zinc blende calculée par GGA.

### III.4 Propriétés électroniques du ZnX (X = O, S et Se)

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc. entre les différents éléments de ce matériau.

en particulier on cherche à déterminer le gap de différents semi-conducteurs du groupe II-V (ZnO, ZnS, ZnSe) , à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, en utilisant l'approximation GGA.

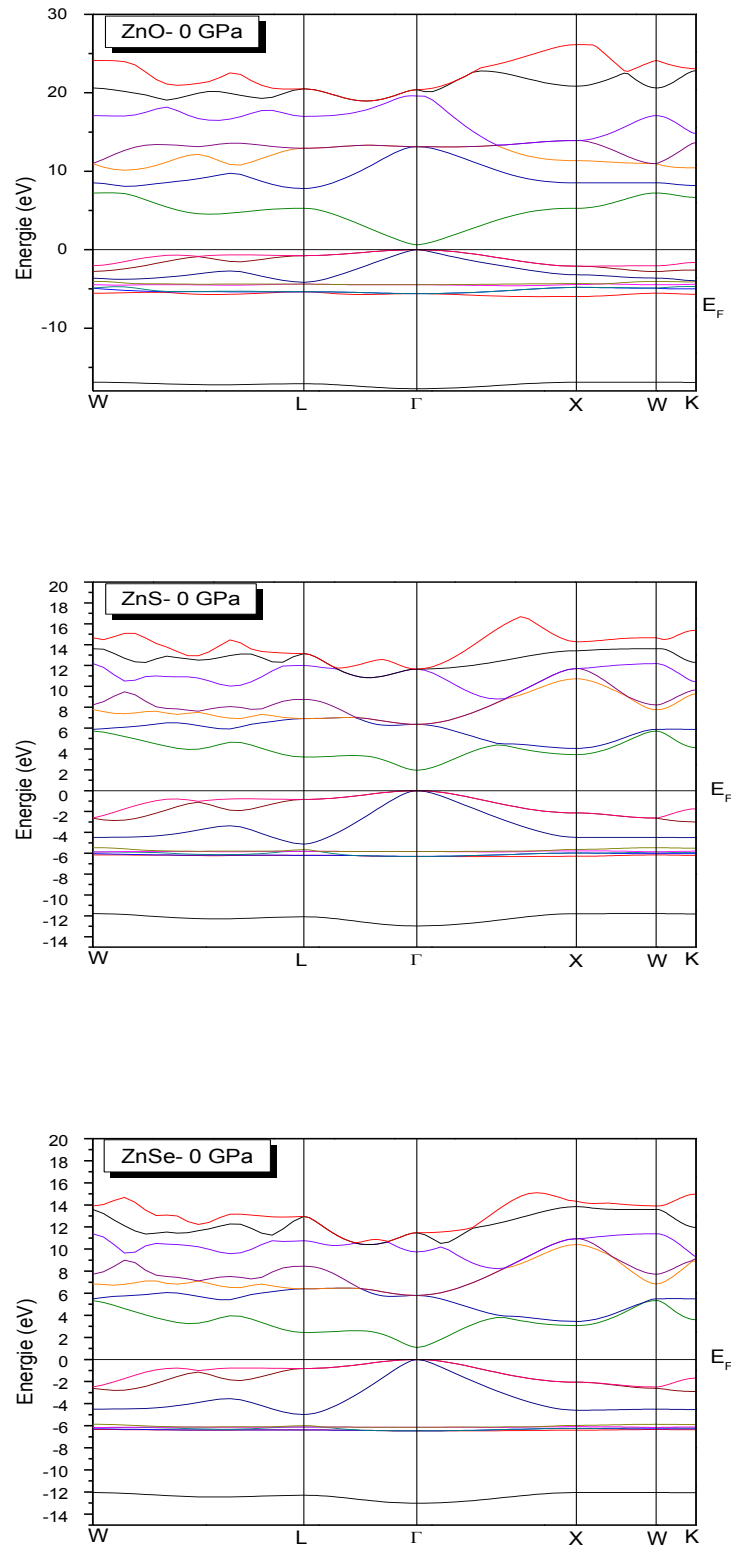
#### III.4.1 Structures de bandes

##### III.4.1.1 Etude de la structure de bandes des composés binaires à la pression nulle :

La figure III-9. représente les structures des bandes électroniques calculée le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende pour les trois composés ZnO, ZnS et ZnSe. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs et l'approche du gradient généralisé GGA.

Pour la figure III-9. (structures de bandes de ZnO, ZnS et ZnSe) la forme des courbes est la même pour les trois composés, On remarque que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie ( $\Gamma$ ), donc à partir des graphes de la structure des bandes, On peut dire que les trois composés sont des semi-conducteurs à gap direct de nature : ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ).

Ont permis de calculer et regrouper les valeurs des gaps directs et indirects dans le tableau (III.2).



**Figure III-9.** Structures de bandes électroniques des composés : ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle dans la phase zinc-blende calculée par GGA.

Les bandes d'énergie sont situées de part et d'autre du niveau de Fermi ( $E_F$ ), directe  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , 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  $E = 0.62$ ,  $1.96$ ,  $1.08$  eV pour ZnO, ZnS et ZnSe respectivement inférieures aux valeurs expérimentales  $E = 3.68$ ,  $2.7$  eV pour les composés ZnS et ZnSe respectivement. Nous remarquons une grande différence entre les valeurs calculées et aux résultats expérimentaux dû à l'utilisation de l'approximation GGA.

Cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasiparticules et cela est dû principalement à la simplicité de ces approches.

Nous observons un bon accord entre nos résultats et ceux de la référence [e], avec des incertitudes relatives de 5.57 % et 3.05% pour les composés ZnS et ZnSe respectivement.

La largeur de la bande de valence (WBV) pour la structure zinc-blende pour ZnS, ZnSe est en accord avec les résultats des simulations citées dans le tableau III.2. Notons que les bandes de conduction sont plus dispersées que celles des valences, car elles sont plus délocalisées.

Matériaux	$\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$	$\Gamma_v \rightarrow X_c$	$\Gamma_v \rightarrow L_c$	WBV	
<b>ZnO</b>	0.62	5.28	5.29	17.72111	Nos cal
	-	-	-	-	Exp
	0.65[c]	-	-	-	Théo
<b>ZnS</b>	1.96	3.46	3.22	12.97046	Nos cal
	3.68 [h]	-	-	-	Exp
	3.34 [l] 1.855[e]	3.223[e]	3.079[e]	13.19[e] 13.41[n]	Théo
<b>ZnSe</b>	1.08	3.07	2.44	13.02112	Nos cal
	2.7 [h]	-	-	-	Exp
	1.86 [i] 1.048[e]	2.792[e]	2.352[e]	13.41[e] 13.64[n]	Théo

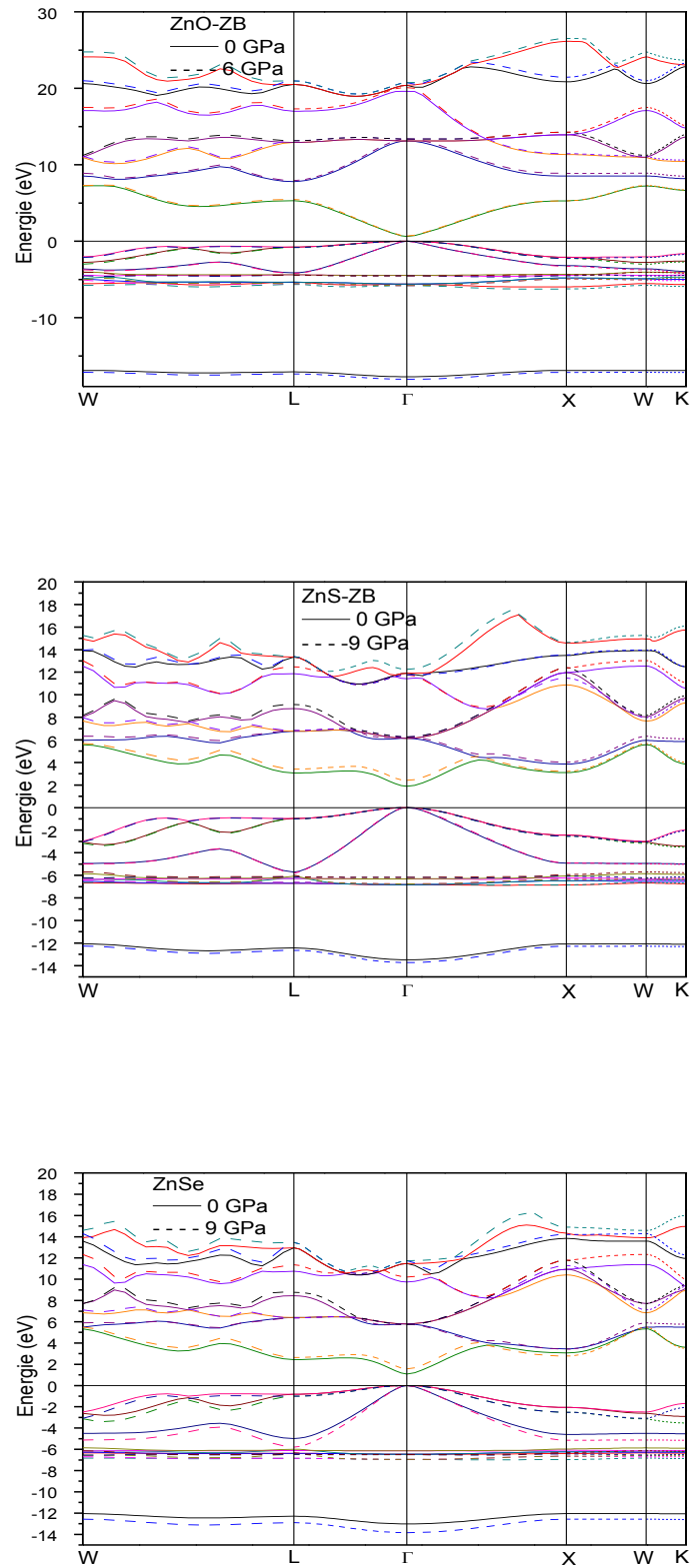
h.Refs[14].i.Refs[15].l.Refs[17]. e.Refs[11], n.Refs[18]

**Tableau III.2.** L'énergie de gap direct ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ) et indirect ( $\Gamma_v \rightarrow X_c$ ), ( $\Gamma_v \rightarrow L_c$ ) pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle.

### III.4.1.2 Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression :

Il est nécessaire d'étudier la structure électronique des matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique couvrant tout l'intervalle de stabilité de la structure zinc-blende [0-12 GPa]. Les structures de bande d'énergie électronique calculées  $E(\text{eV})$  de  $\text{ZnX}$  à la pression nulle (lignes solides) et à la pression 9 GPa (lignes interrompues) pour  $\text{ZnS}$  et  $\text{ZnSe}$ , et à la pression 6 GPa (lignes interrompues) pour  $\text{ZnO}$ , au long de certaines directions de symétrie sont montrées dans la figure III-10.

À la pression 6 et 9 GPa, la structure de bande est qualitativement semblable à celle de la pression nulle. Les diagrammes de bandes d'énergie des  $\text{ZnX}$  sont représentés sur la figure III-10 ; le niveau de Fermi dans ce cas est pris égal à zéro, que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau du même point de haute symétrie  $\Gamma$ , ce qui signifie que le gap énergétique des trois composés semi-conducteurs à gap d'énergie direct ( $\Gamma$ ) au-dessous de pression 6 GPa pour  $\text{ZnO}$  et 9 GPa pour  $\text{ZnS}$  et  $\text{ZnSe}$ .



**Figure III-10.** Structures de bandes électroniques des composés ZnO, ZnS et ZnSe à pression nulle et sous pression dans la phase zinc-blende.

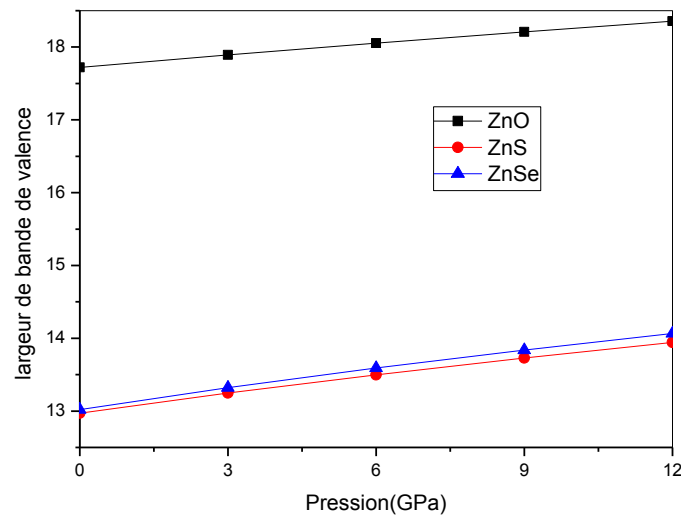
### III.4.1.3 La largeur de bande de valence

La figure III-11. représentent la largeur de la bande de valence (VBW) sous l'effet de la pression hydrostatique variant de 0 à 12 GPa pour ZnX ( X: O, S, Se) dans la structures zinc-blende .

On observe que la largeur de la bande de valence augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique, suggérant de ce fait une diminution du caractère d'ionicté de ZnX sous la pression hydrostatique. Ce comportement est généralement commun dans les semi conducteurs tétraédriques binaires sous compression.

<b>P(GPa)</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnS</b>	<b>ZnSe</b>
0	17.72	12.97	13.02
3	17.89	13.24	13.32
6	18.05	13.50	13.59
9	18.21	13.73	13.84
12	18.35	13.94	14.07

**Tableau III.3** Les largeurs des bandes de valence en fonction de la pression pour les composés : ZnO, ZnS et ZnSe dans la phases zinc-blende



**Figure III-11.** Variation de largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnO, ZnS, ZnSe dans la phase zinc-blende calculée par GGA.

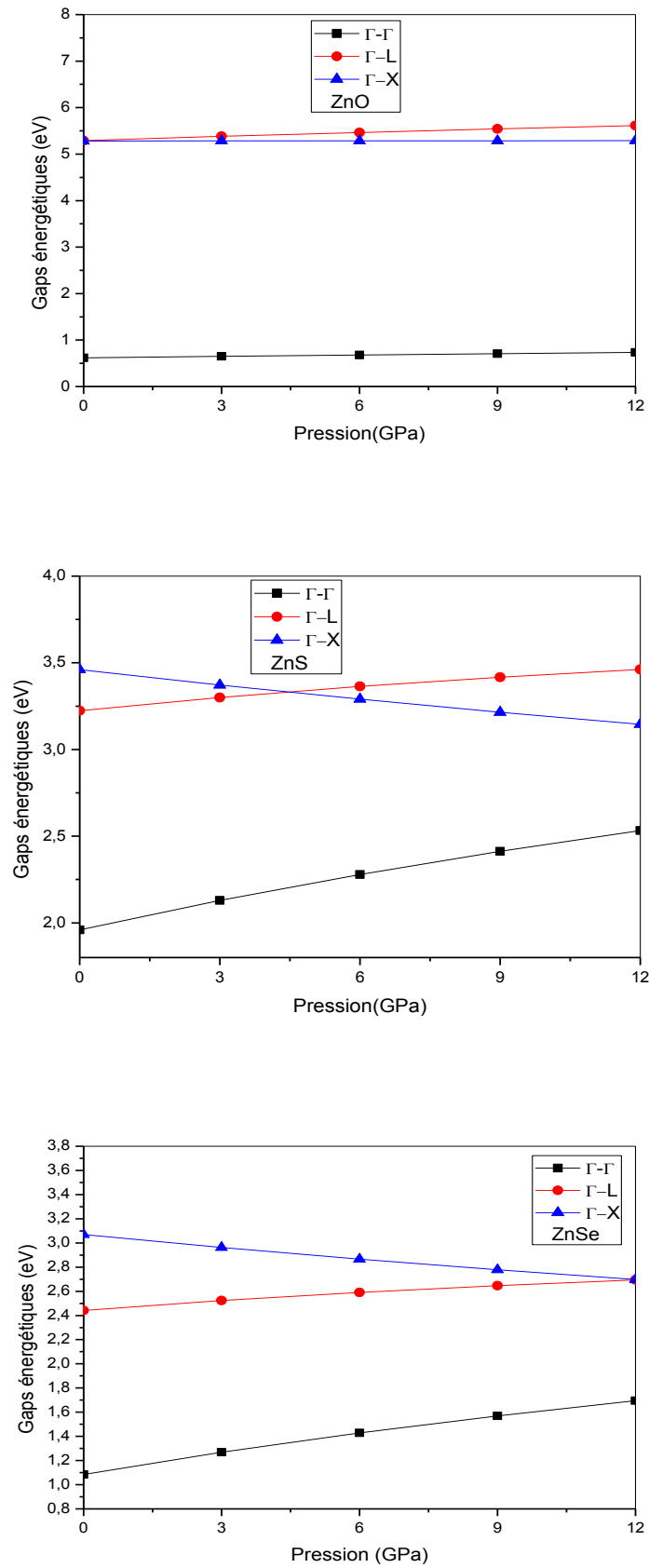
#### III.4.1.4 La variation d'énergies de gap en fonction de la pression :

La variation du gap d'énergie directe et indirecte dans la structure zinc blende en fonction de la pression, pour les trois composés, est donnée sur la figure III-12.

En utilisant les valeurs énergétiques de gap direct ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ) et indirects ( $\Gamma_v \rightarrow X_c$ ), ( $\Gamma_v \rightarrow L_c$ ) de la phase zinc-blende, déduites de la figure ci-dessous, les valeurs de gap direct obtenus par l'approximation GGA sont 0.62 eV pour ZnO et 1.96 eV pour ZnS et 1.08 pour ZnSe. Le gap d'énergie direct (transition :  $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ), augmente avec l'augmentation de la pression. Par contre le gap indirect  $E_X^\Gamma$  diminue en fonction de la pression pour ZnS et ZnSe, ces valeurs du gap sont listées sur le tableau suivant :

Matériaux	ZnO			ZnS			ZnSe		
	P(GPa)	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$
<b>0</b>	0.62	5.29	5.28	1.96	3.22	3.46	1.08	2.44	3.07
<b>3</b>	0.65	5.38	5.28	2.13	3.30	3.37	1.27	2.52	2.96
<b>6</b>	0.68	5.46	5.28	2.28	3.36	3.29	1.43	2.59	2.87
<b>9</b>	0.71	5.54	5.29	2.41	3.42	3.21	1.57	2.65	2.78
<b>12</b>	0.73	5.61	5.29	2.53	3.46	3.14	1.69	2.69	2.70

**Tableau III.4** Gaps d'énergie calculés des composés : ZnO, ZnS et ZnSe dans la phases zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 12 GPa.



**Figure III-12.** Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnO, ZnS et ZnSe dans la phase zinc-blende calculée par GGA.

### III.5 Propriétés thermodynamiques du ZnX (X = O, S et Se)

La thermodynamique est un domaine de la physique qui étudie la variation des grandeurs physiques en fonction de la température due aux vibrations des atomes du solide. Ces grandeurs sont la capacité thermique, l'entropie, l'énergie interne, l'énergie libre de vibration et les déplacements quadratiques moyens.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans la présente thèse, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ses collègues [19,20]. La méthode de calcul utilisée dans GIBBS est bien décrite dans la référence [19]. Étant donné l'énergie d'un solide ( $E$ ) en fonction du volume moléculaire ( $V$ ), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye.

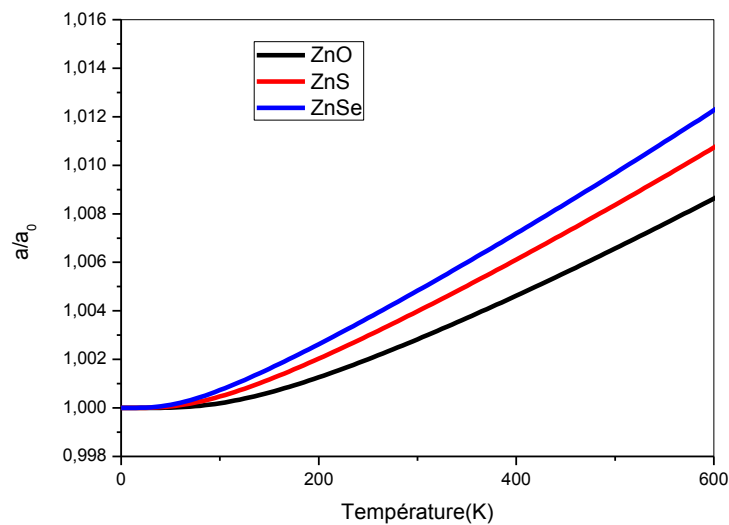
D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de  $P$  et  $T$  à partir des relations thermodynamiques classiques. Le programme se concentre en obtenir autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données ( $E, V$ )

Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [19-20]

#### III.5.1 Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température à pression nulle :

##### III.5.1.1 Le paramètre de maille en fonction de la température

La dépendance en fonction de température du paramètre de maille de ZnX (X=O, S, Se) en structure zinc blende, à 0 GPa, est illustrée sur la figure III-13. La figure révèle un accroissement non-linéaire du paramètre de maille des trois composés avec la hausse de la température. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

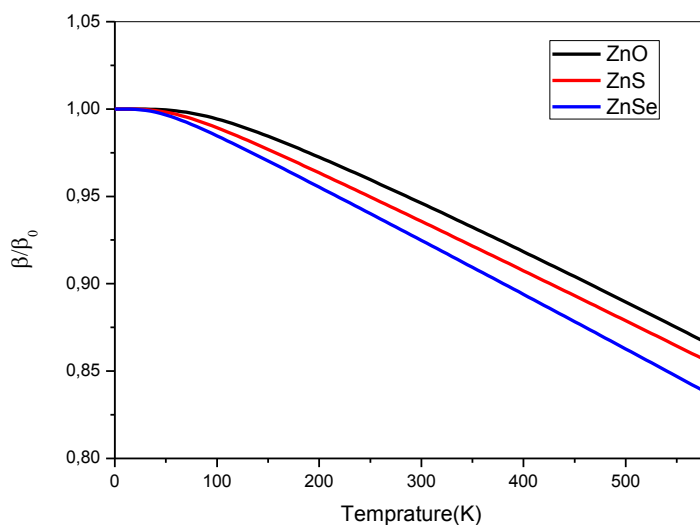


**Figure III-13.** La variation relative de paramètre de maille de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température

### III.5.1.2 Module de compressibilité :

Sur la figure III-14, nous représentons la variation en fonction de la température pour 0 GPa du module de compressibilité de ZnO, ZnS, ZnSe.

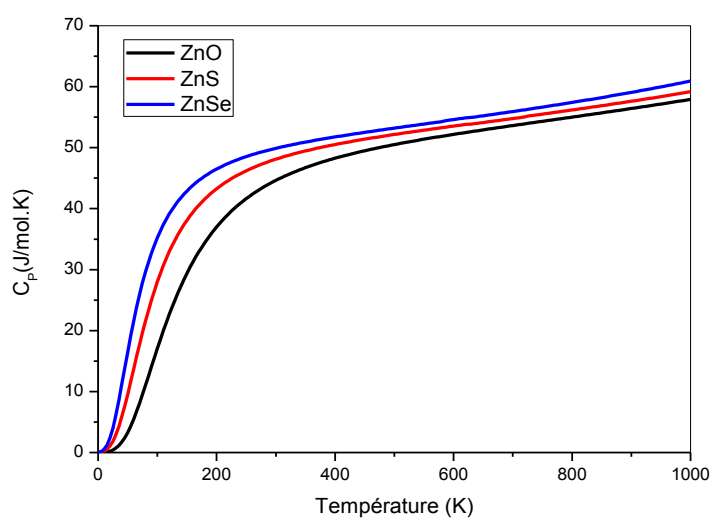
La première remarque qu'on peut tirer de cette figure est que le module de compressibilité affiche le même comportement sous température pour les trois composés à pression nulle,  $(\frac{\beta}{\beta_0})$  décroît linéairement et plus rapidement en l'augmentation de la température pour des températures  $T \geq 100$  K. 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.



**Figure III-14.** La variation relative du module de compression ( $\frac{\beta}{\beta_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température.

### III.5.1.3. La capacité calorifique à pression constante :

La figure III-15. schématise la variation de  $C_p$  en fonction de la température à pression nulle pour ZnO, ZnS et ZnSe. La figure révèle une proportionnalité directe entre  $C_p$  et la température T ; pour une pression nulle,  $C_p$  augmente avec l'augmentation de la température.



**Figure III-15.** Changement de la capacité  $C_p$  de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température.

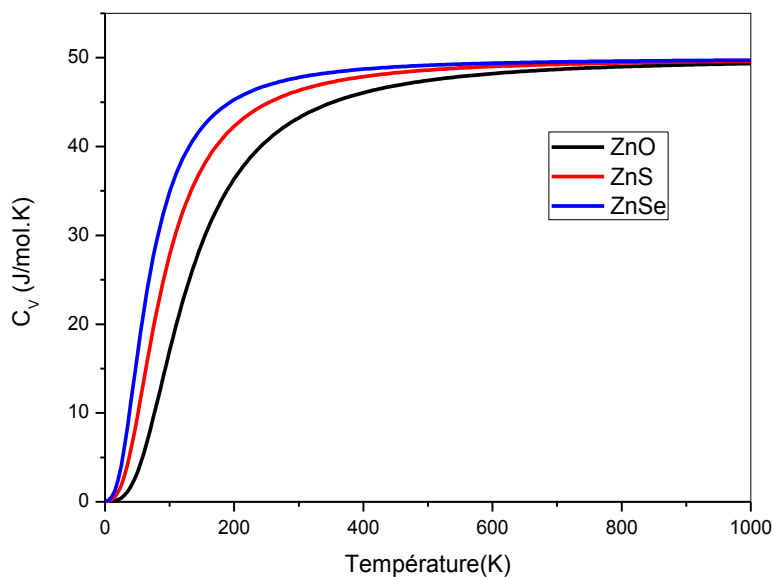
### III.5.1.4. La capacité calorifique à volume constante :

La capacité calorifique à volume constant ou la capacité thermique, représente l'énergie thermique nécessaire pour élever d'un degré la température d'une masse de matière donnée dans une transformation quasi-statique à volume constant (exprimée en  $J.mol^{-1} K^{-1}$ ) [21] :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \dots\dots\dots(III.4)$$

Les variations de la capacité calorifique  $C_V$  en fonction de la température pour les composés ZnO, ZnS, ZnSe sont illustrées sur la Figure III-16.

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 [22] ( $C_V \approx 3nR J.mol^{-1}K^{-1}$ , pour les solides monoatomiques), par contre aux températures suffisamment basses,  $C_V$  augmente rapidement avec  $T$ , elle est proportionnelle à  $T^3$ [23].



**Figure III-16.** Changement de la capacité calorifique  $C_V$  de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température

**III.5.1.5. L'entropie:**

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S, appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en JK<sup>-1</sup>, vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} \dots\dots\dots\text{(III.5)}$$

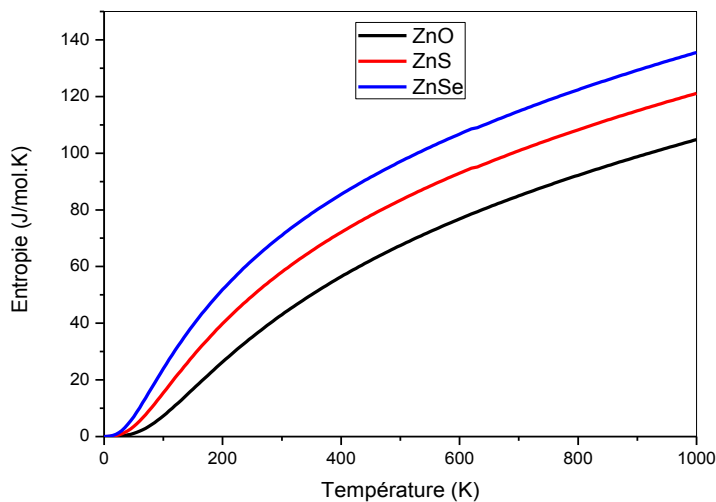
A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important.

Pour le solide, la différentielle de l'entropie est donnée par [21] :

$$dS_{\text{sol}} = mC_p \frac{dT}{T} \dots\dots\dots\text{(III.6)}$$

Avec C<sub>p</sub> est la capacité thermique à pression constante.

Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les trois composés ZnO, ZnS et ZnSe sont illustrées respectivement sur la figure III-16. Pour les trois composés l'entropie augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température.



**Figure III-17.** La variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe.

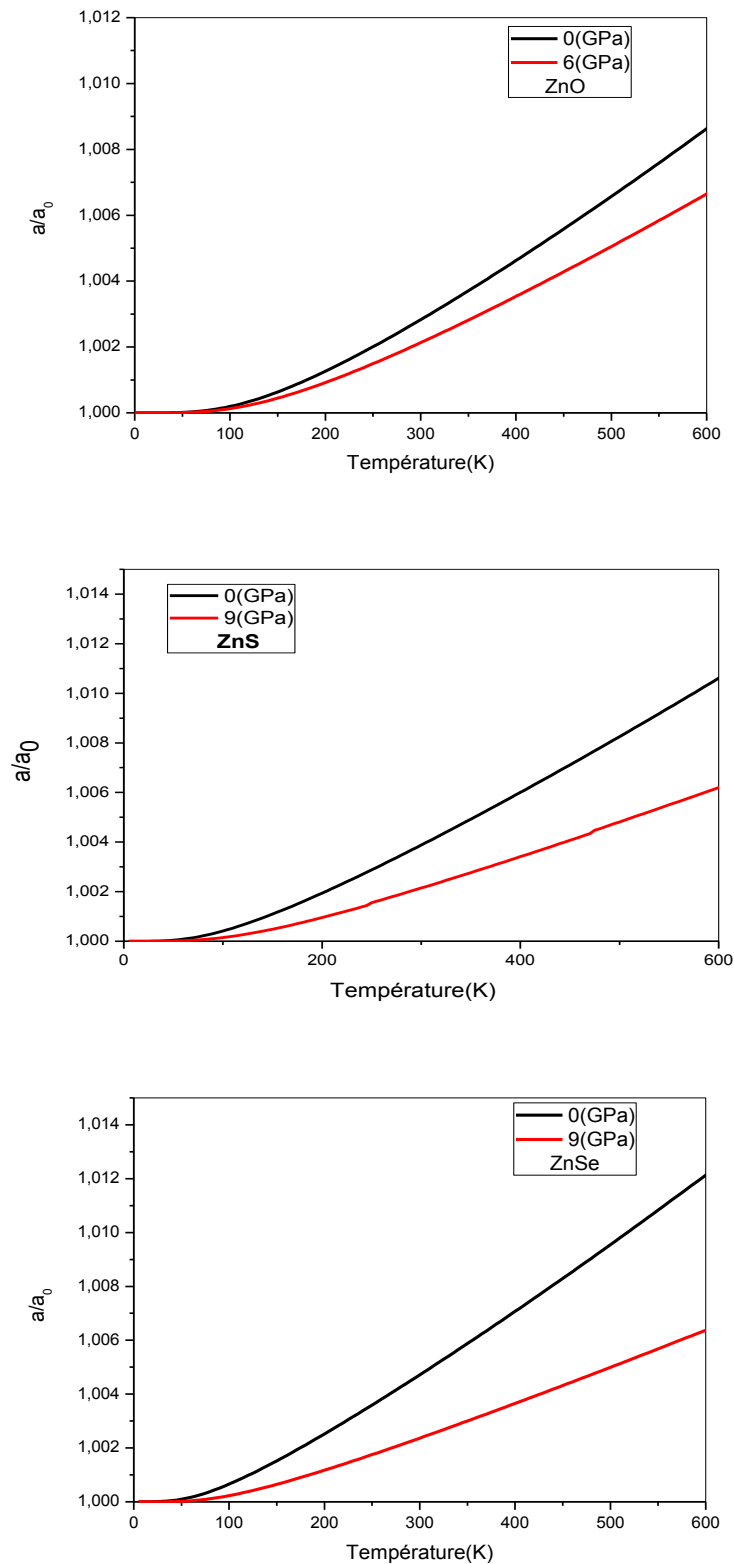
### III.5.2. Les paramètres thermodynamiques du ZnX (X = O, S et Se) à l'effet de la pression:

#### III.5.2.1 Le paramètre de maille en fonction de la température

Sur la figure III-18. a, nous constatons que les caractéristiques du paramètre de maille de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour des pressions égales 0 et 6 GPa pour ZnO et 0 et 9 GPa pour ZnS et ZnSe Cette figure montre qu'à pression donnée, le paramètre de maille augmente graduellement avec l'augmentation de la température. Le taux d'augmentation du paramètre de maille avec la température décroît significativement quand la pression augmente.

Pour des températures  $T < 100$  K, le paramètre de maille est presque constant ; la variation dans  $a$  est insignifiante.

A 300 K et pour  $P = 0$  GPa, le paramètre de réseau prend les valeurs 4.6354 Å, 5.4534 Å et 5.7456 Å, respectivement pour ZnO, ZnS et ZnSe. Ces valeurs s'accordent avec les résultats expérimentaux (Tableau III.1).

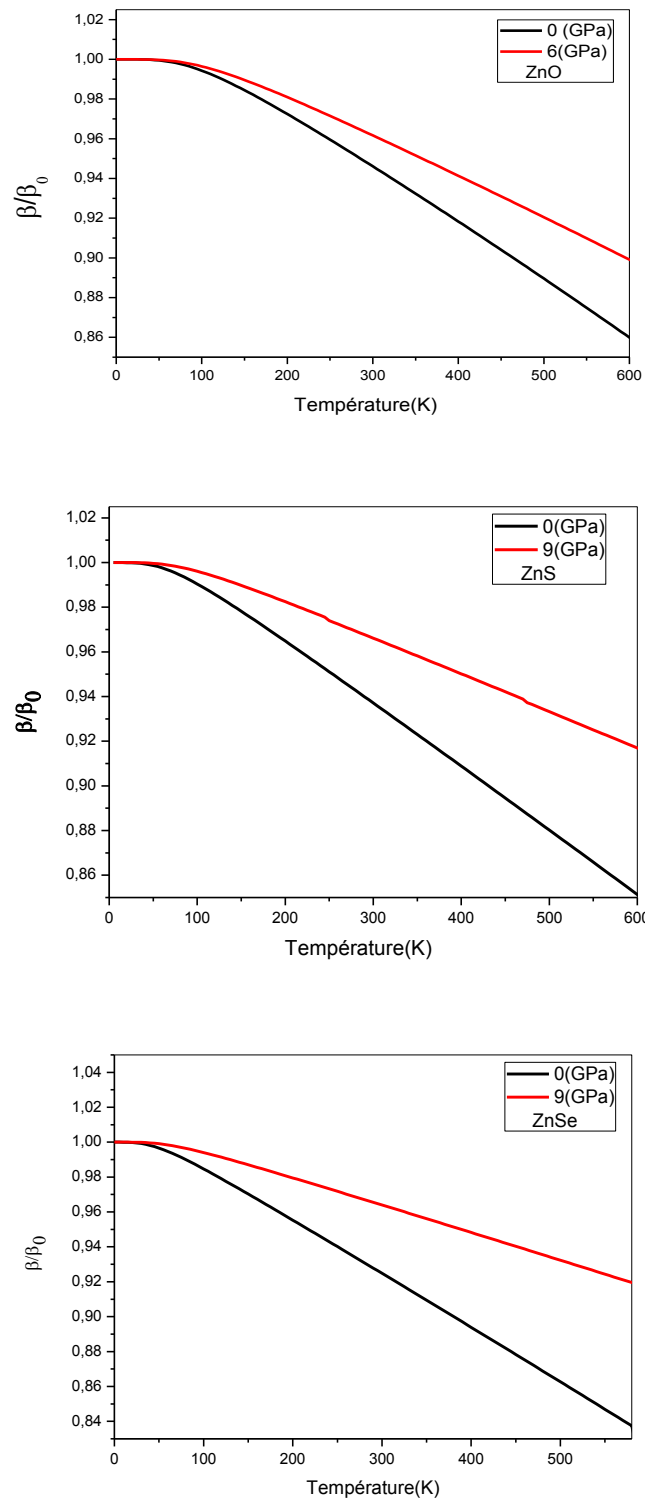


**Figure III-18.** La variation relative de paramètre de maille ( $\frac{a}{a_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions.

### III.5.2.2 Module de compressibilité :

L'effet de la température sur le module de compressibilité pour différentes pressions est illustré sur la figure III-19. La première remarque que peut-on tirer de cette figure est que le module de compressibilité possède le même comportement sous température pour les trois composés. Pour les différentes pressions,  $B$  de ZnO, ZnS et ZnSe est inversement proportionnel à la température ; la compressibilité de ces matériaux augmente avec l'augmentation de la température.

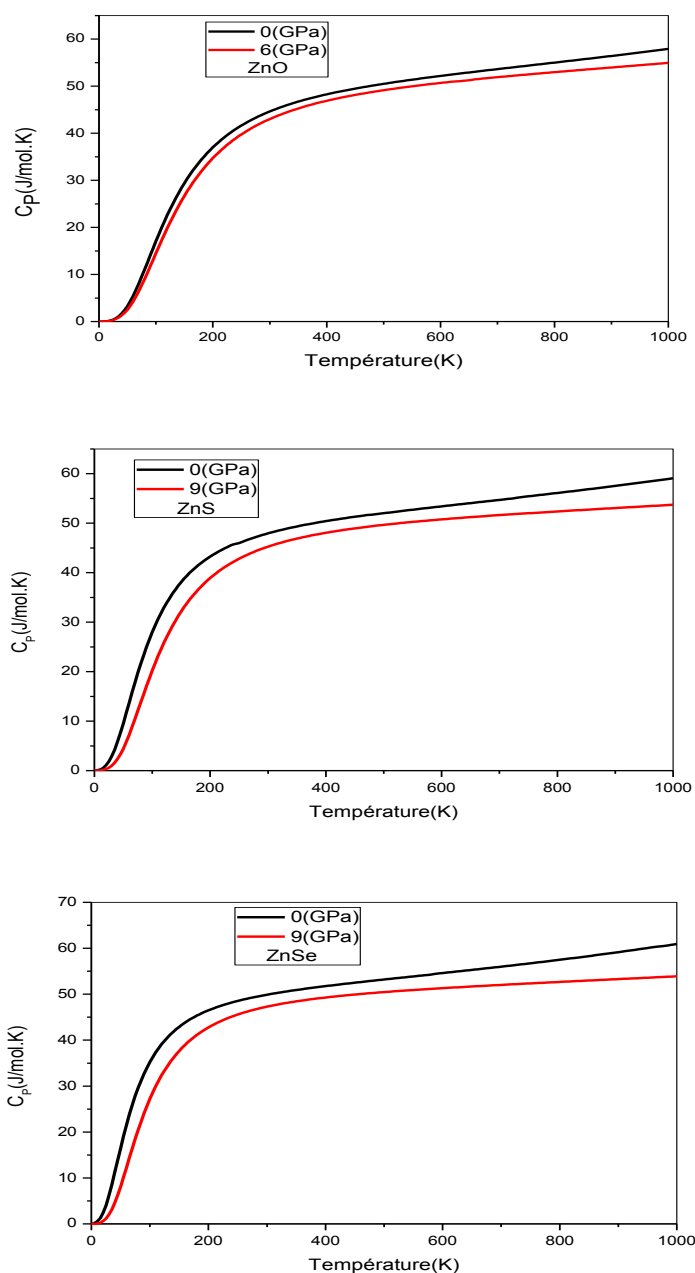
A basse température (pour  $T < 100$  K), le changement dans la valeur de  $B$  est très faible, par contre lorsque la température augmente, le changement devient important. Pour  $T = 100$  K et pour les différentes valeurs de pression, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température. A pression nulle,  $B$  décroît plus rapidement en température qu'à haute pression.



**Figure III-19.** La variation relative du module de compression ( $\frac{\beta}{\beta_0}$ ) de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions.

### III.5.2.3. La capacité calorifique à pression constante :

La variation de la capacité calorifique  $C_p$ , en fonction de la température pour des pressions égales 0, 6 et 9 GPa est illustrée sur la figure III-20. Il est facile de remarquer que  $C_p$  affiche le même comportement sous pression et température pour les trois composés, à partir de cette figure, la variation de  $C_p$  à basse température est similaire à celle de  $C_v$ . Par contre, dans la gamme des hautes températures, le changement de  $C_p$  avec la température diffère de celui de  $C_v$ .  $C_p$  augmente graduellement avec la température contrairement à  $C_v$  qui converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit).

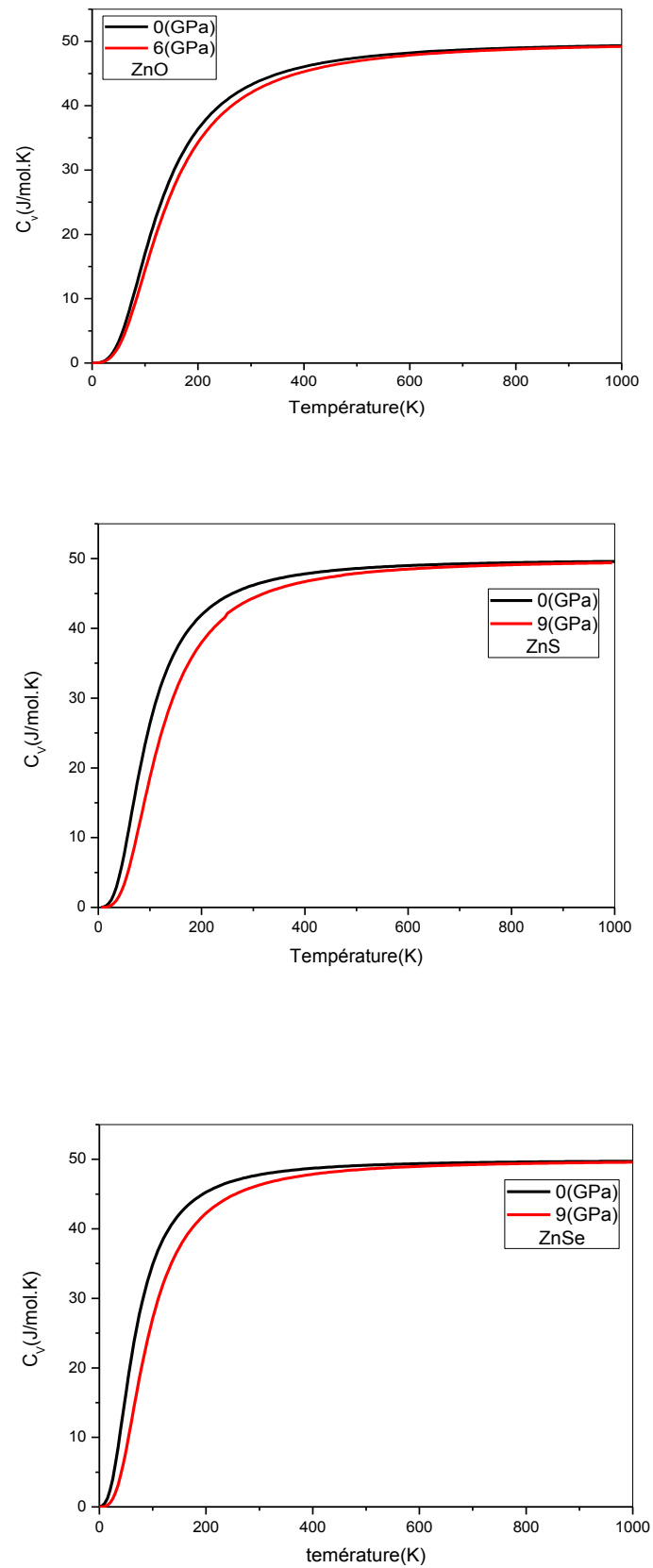


**Figure III-20.** Changement de la capacité  $C_p$  de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions.

### III.5.2.4 La capacité calorifique à volume constante :

Sur la figure III-21. on présente la variation de la capacité calorifique à volume constante  $C_v$  en fonction de la température à 0, 6 et 9 GPa pour ZnO, ZnS et ZnSe. On peut voir que  $C_v$  affiche le même comportement sous pression et température pour les trois composés. La capacité calorifique  $C_v$  des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de T dans la gamme considérée.

A basse température,  $C_v$  augmente rapidement avec la température, à haute température elle augmente lentement avec la température et se rapproche d'une constante appelée la limite de Dulong-Petit; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il a été dépend de toutes deux, la température et la pression ; pour les trois composée. A basse température, l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de changement de  $C_v$  en fonction de la température comme le montre clairement les figures III-21.



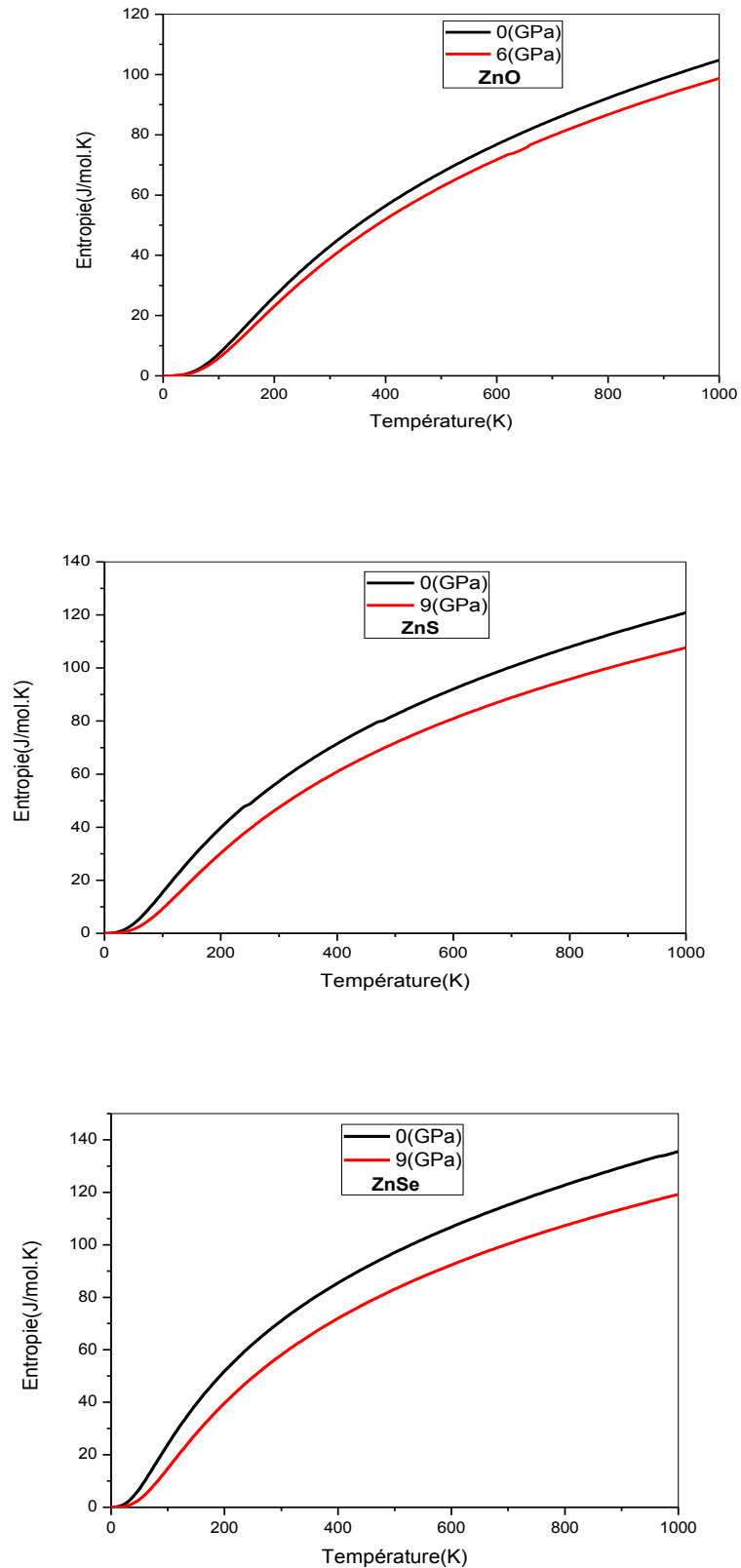
**Figure III-21.** Changement de la capacité calorifique  $C_V$  de ZnO, ZnS et ZnSe en fonction de la température pour différentes pressions.

### III.5.2.5 L'entropie:

L'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température, on constate sur la figure III-22. On peut voir que l'entropie présente le même comportement dans l'intervalle de température de 0 à 1000 K, pour les différents pressions.

A des températures très basses, nous montrons que  $S$  augmente rapidement avec l'augmentation de la température  $T$  pour les trois composés. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; et les entropies partielles acoustiques à l'augmentation de la température, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire.

À une température donnée,  $S$  diminue quand la pression augmente. En particulier. A température ambiante et à pression nulle, les valeurs obtenues de  $S$  sont égales à Zéro.



**Figure III-22.** La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe pour différentes pressions.

**Référence :**

- [1] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebalddand T. Voss, Phys .Stat. Sol, B 234(2002) 70.
- [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] M.D.Segall, P.J.D.Lindan, M.J.Probert, , C.J..Pickard; P.J.Hasnip, S.J.Clark, M.C.payne, J.Phys.:Condens.Matter.14(2002)2717.
- [5] F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [7] Bragg, W.H. and J.A. Darbyshire, 1954. J. Met.,6: 238.
- [8] Schleife, A., F. Fuchs, J. Furthmuller and F. Bechstedt, 2008. First-principles studies of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO and CdO polymorphs. arXiv: cond mat/0604480v2. Doi:10.1103/PhysRevB.73.245212.
- [9] Charifi, Z., H. Baaziz and A.H. Reshak, 2007. Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties for three phases of ZnO compound. Phys. Stat Sol. (b), 244: 3154-3167.
- [10] H. Hakan Gürel, Özden Akinci, Hilmi Ünlü, Journal of Superlattices and Microstructures 51 (2012) 725.
- [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] S. Desgreniers, L. Beaulieu, I. Lepage, Phys. Rev. B 61 (2000) 8726.
- [13] K. Wright, J.D. Gale, Phys. Rev. B 70 (2004) 035211.
- [14] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties, Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).
- [15] F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Phys. Rev. B 73 (2006) 195202.
- [16] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 30 (1944)244.
- [17] R.R. Reddy, K. Rama Gopal, K. Narasimhulu, L. Siva Sankara Reddy, K. Raghaven-dra Kumar, G. Balakrishnaiah, M. Ravi Kumar, J. Alloys Compd. 473 (2009)28.
- [18] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Computational Materials Science 38 (2006) 29.
- [19] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Computer Physics Communications. 158 (2004)57.
- [20] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.

- [21] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique. Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan (2002).
- [22] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña Computer. Phys. Commun. 158, 57-72 (2004).
- [23] Debye, P. Ann. Phys 39 (1912) 789.

## *Conclusion générale*

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des trois composés de la famille II-VI à la pression nulle et sous pression hydrostatique, en utilisant les méthodes de calculs Ab-initio du pseudo potentiel et la méthode des ondes planes (PP-PW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code ABINIT. Nous avons également utilisé dans nos calculs l'approximation GGA. Nos résultats principaux de ce travail peuvent être résumés comme suit:

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille  $a$ , le module de compression  $\beta$  et sa dérivée première  $\beta'$  et l'énergie totale de la maille élémentaire pour les composés ZnO, ZnS et ZnSe se cristallisent dans la structure zinc-blende. À pression nulle nous avons noté est en excellent accord de nos résultats avec les résultats obtenus expérimentales et théoriques. D'un autre côté, Nous avons montré l'effet d'une pression hydrostatique sur le paramètre de maille  $a$  et le volume.

Dans la deuxième partie, nous avons déterminé la structure électronique des ZnO, ZnS et ZnSe. Nos calculs de la structure de bandes à pression nulle indiquent la présence d'un gap d'énergie direct au point de haute symétrie  $\Gamma$ . Sous pression, sans aucune transformation structurale de phase pour les trois composées.

Enfin, nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que Le paramètre de maille, Module de compressibilité, capacité calorifique à pression constante, capacité calorifique à volume constant et l'entropie, ainsi que l'effet de la pression sur ces grandeurs pour les composées ZnO, ZnS et ZnSe .

Notre contribution à l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille c'est pourquoi nous proposons comme une nouvelle perspective l'étude des propriétés optiques et élastiques sous condition extrême de cette famille et d'autres matériaux qui apparaissent très intéressants à étudier.

## **Résumé :**

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de semi-conducteurs ZnX (X : O, S, Se) dans la structure zinc blende. L'effet de pression sur ces propriétés est étudié. 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 du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Les propriétés structurales (Le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée), électronique ( Structures de bandes, La largeur de bande de valence, l'énergies de gap ), et thermodynamiques (Le paramètre de maille, le module de compression, . La capacité calorifique à volume constante, La capacité calorifique à pression constante et l'entropie) des composés semi-conducteurs ZnO, ZnS et ZnSe du type II-VI, ont été calculées. nos résultats obtenus de notre simulation sont en très bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux calculées par les autres chercheurs.

**Mots clés :** DFT, GGA, Pression, PP-PW, thermodynamiques.

## **Abstract:**

In this thesis, we presented a theoretical study on the structural, electronic and thermodynamic properties of ZnX semiconductors (X: O, S, Se) in the blende zinc structure. The pressure effect on these properties is studied. The calculations were carried out using the plane wave calculation method (PP-PW) implemented in the Abinit code, which is based on density functional theory (DFT). We also used the generalized gradient approximation (GGA) for the term exchange potential and correlation (XC).

Structural properties (The mesh parameter, the compression modulus and its derivative), electronic (Band structures, valence band width, gap energies), and thermodynamics (The mesh parameter, the compression modulus The constant volume heat capacity, the constant pressure heat capacity and the entropy of ZnO, ZnS and ZnSe type II-VI semiconductor compounds were calculated. our results obtained from our simulation are in very good agreement with the theoretical and experimental results calculated by the other researchers.

**Key words:** DFT, GGA, Pressure, PP-PW, thermodynamics.

## **ملخص :**

في هذا البحث قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنوية والالكترونية والتارمو ديناميكية لأشبه النواقل ZnX (X= O , S , Se) في البنية الماسية. وكذا بدراسة تأثير الضغط عليها. بواسطة طريقة الأمواج المستوية (pp -pw) والتي تركز على دالية الكثافة DFT التي أدمجت في Abinit . ان جميع هذه الدراسات تستند على تقريب التدرج المعمم GGA.

لقد قمنا بدراسة الخصائص البلورية (ثابت الشبكة وثابت المرونة ومشتقه ) , الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة ) , الخصائص التارمو ديناميكية (ثابت الشبكة وثابت المرونة بدلالة درجة الحرارة والسعة الحرارية والأنثروبي ) كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية النظرية المتوفرة .

**الكلمات المفتاحية:** DFT , GGA , الضغط , PP-PW . التارمو ديناميكية .