

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° :...../2019.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : physique des Matériaux.

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Mazari Samia

Intitulé

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
thermodynamiques de la famille des chalcogénures
de calcium CaX (X= S, Se et Te).**

Soutenu le 26 /06 /2019 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 : 2018/2019

DEDICACES

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense
joie, que je dédie mon travail :*

À mon chère père « Omar »

À ma chère mère « Zohra »

À mes sœurs « Loubna, Salima, Souad »

À mes frères « Youcef, Kouider »

À toute ma famille MAZARI,

À mes amis,

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

SAMIA MAZARI

REMERCIEMENTS

Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours à présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette mémoire, en espérant n'avoir oublié personne...

*Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur « Madame. **Ferahtia Samia** », qui j'ai accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi son exigence de rigueur. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.*

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame BENYETTOU Samia, maître assistante B à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Mes remerciements à ma famille surtout mon père, mes collègues et mes amis pour leur soutien, Leur présence et leur encouragement.

Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

SAMIA MAZARI

Sommaire	
Dédicaces	
Remerciements	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I :	
<i>La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>	
I.1 Introduction	5
I.2 L'équation de Schrödinger	5
I.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	7
I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	7
I.3.2 Approximation de Hartree	7
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock	8
I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité.	8
I.4.1 La densité électronique	8
I.4.2 Approximation de Tomas-Fermi	9
I.4.3 Théorème de Hohenberg et Kohn	9
I.4.4 Théorème de Kohn et Sham	10
I.5 Fonctionnelles d'échange et corrélation	11
I.5.1 Approximation de la densité locale LDA	11
I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	12
Références	14
Chapitre II :	
<i>La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW)</i>	
II.1. Introduction	17
II.2. Méthode de pseudo potentiel	17
II.2.1 Théorème de bloch	18
II.2.2 La zone de Brillouin	18
II.2.3. Une base d'onde plane	19
II.2.4. l'approximation du cœur gelé	20

II.3. le pseudopotentiel	20
II.3.1.Pseudopotentiel à norme conservée	22
II.3.2. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée	22
II.3.2.1.Pseudo-potentielle de Troulier-Martins	22
II.3.2.2. Pseudo potentiel de Hartwigzen-Geodcker Hutter	23
Référence	25
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Introduction	28
III.2 Détails techniques	28
III.3 Configuration électronique des composés	28
III.4 Propriétés structurales des composés du CaX (X = S, Se et Te)	29
III.4.1 Teste de convergence	29
III.4.2 Propriétés structurales	32
III.5 Propriétés électroniques du CaX (X = S, Se et Te)	37
III.5.1 Structures de bandes	37
III.5.2 Densité d'états DOS	41
III.6 Propriétés thermodynamiques du CaX (X = S, Se et Te)	43
III.6.1 Introduction	43
III.6.2 Les propriétés des phonons	44
III.6.2.1 Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS)	45
III.6.3Variationdes paramètres thermodynamiques en fonction de la température	47
III.6.3.1 Module de compressibilité	47
III.6.3.2 Le Volume	48
III.6.3.3 La capacité calorifique à pression constante	49
III.6.3.4 La capacité calorifique à volume constante	50
III.6.3.5 L'entropie du système S	51
Référence	53
Conclusion Générale	55
Résumé	

Liste des figures :

N^0	Titre	Page
Figure (I.1)	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	13
Figure (I .2)	Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotentiel $V^{\text{pseudo}}(r)$.	21
Figure (III.1)	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés CaS, CaSe et CaTe.	31
Figure (III.2)	L'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux pour les composés CaS, CaSe et CaTe	32
Figure (III.3)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaS.	34
Figure(III.4)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaSe.	34
Figure(III.5)	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaTe.	35
Figure(III.6)	Structures de bandes électroniques des composés : CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rocksalt (NaCl).	39
Figure (III .7)	les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les trois Composés dans la phase NaCl.	43
Figure(III.8)	Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt (NaCl).	47
Figure(III.9)	La variation relative du module de compression $\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)$ de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.	48
Figure(III.10)	La variation du $\left(\frac{V}{V_0}\right)$ de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.	48
Figure(III.11)	Changement de la capacité C_p de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.	50
Figure(III.12)	Changement de la capacité calorifique C_v de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.	51
Figure(III.13)	La variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés CaS, CaSe et CaTe.	52

Liste des tableaux :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau(III.1)	les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt).	29
Tableau(III.2)	Constante de réseau a ($\text{\AA}$), le module de compression (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E (ev) pour les trois composés CaS, CaSe, CaTe.	36
Tableau(III.3)	Gaps énergétiques en eV de CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rock Salt (NaCl).	40
Tableau(III.4)	les fréquences de différents modes pour la structure Rocksalt au point Γ , en cm^{-1} .	47

Introduction générale

Introduction générale

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

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé [2,3].

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C (S, Se, Te, O) forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la forme des chalcogénures de calcium (CaX) qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit par mesures expérimentaux ou par calculs théorique[4]. Les composé CaS, CaSe, et CaTe cristallisent dans la structure (rocksalt) qui constituée d'un réseau cubique à face centrées. Remarquant que la plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, transitent de la structure tétraédrique à la structure NaCl [5]. Leur groupe d'espace est $Fm3m$.

Les méthodes Ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante [6].

Notre objectif c'est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs CaX (X= S, Se et Te) du type II-VI, cristallisant dans la structure NaCl. 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 (Gradient Généralisé Approximation) 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 coûteuses 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 pseudo potentielles implémenté dans le code Abinit.

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

Références

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] C.G.VandeWalle(Ed.), Wideband-gapsemiconductors, Physica.B185,118.(1993).
- [3] S.Kasap,P.Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials,(2007).
- [4] S. Boucenna, memoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif(2010).
- [6] C.Pisani,R,Dovesi and C.Roetti,Hatree-Fock ab-initio treatment of crystallines systems, Springer-Verlag,(1986).

Chapitre I:

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1.Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I. 2. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (I.1)$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien.

E est l'énergie totale du système.

Ψ est sa fonction d'onde.

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que [3]:

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} \dots \quad (\text{I.2})$$

$T_{\text{él}}$: L'énergie cinétique de M électrons De masse m_e .

$$T_{\text{él}} = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \dots \quad (\text{I.3})$$

T_{noy} : L'énergie cinétique des N noyaux de masse M_n .

$$T_{\text{noy}} = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \dots \quad (\text{I.4})$$

$V_{\text{noy-él}}$: Interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$V_{\text{noy-él}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \dots \quad (\text{I.5})$$

$V_{\text{él-él}}$: Interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$V_{\text{él-él}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots \quad (\text{I.6})$$

$V_{\text{noy-noy}}$: Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

$$V_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \quad (\text{I.7})$$

e : la charge de l'électron.

m_e : La masse de l'électron.

M_n : La masse de noyau.

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

R_i, R_j Définissent les positions des noyaux (i) et (j), respectivement.

Z_i, Z_j : sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j), respectivement.

Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_a)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 1022 atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée [4].

I.3. Approximation proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) :

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 [5].

$$H_{\text{total}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \dots \dots \dots \text{(I.8)}$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien,

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots \text{(I.9)}$$

$$H_e \Psi_e = [T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}}] \Psi_e \dots \dots \dots \text{(I.10)}$$

L'équation obtenue (I.10) est plus simple que l'originale (I.1), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de *Hartree* [6].

I.3.2. Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [6]. Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [6], qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique [7] telle que :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_{1(r_1)} \Psi_{2(r_2)} \dots \dots \dots \Psi_{N(r_N)} \dots \dots \dots \text{(I.11)}$$

I. 3.3. Approximation Hartree-Fock :

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock [9] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [9]:

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \dots \text{(I.11)}$$

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

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

I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [10, 11] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [12] d'une part et Kohn et Sham [13] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

I. 4.1. La densité électronique

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [14], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité

électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut Ne (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \text{..... (I.12)}$$

$$\int \rho(\vec{r}) dr = Ne \quad \text{..... (I.13)}$$

I. 4.2. Approximation de Tomas-Fermi

En 1927 Tomas et Fermi ont exprimé l'énergie total d'un gaz inhomogène d'électrons uniquement en fonction de la densité électronique à partir de la densité connue à l'époque qui est celle d'un gaz homogène [15]. L'énergie totale d'un tel système s'exprime alors comme :

$$E = \int \mathcal{E}_i[\rho(r)] dr \quad \text{..... (I.14)}$$

Avec: $\mathcal{E}_i$ l'énergie de l'élément i calculée pour une densité qui considère le gaz localement homogène.

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad \text{..... (I.15)}$$

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit, en fonction de l'énergie de Fermi E_f comme :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad \text{..... (I.16)}$$

L'énergie totale de Tomas Fermi sera :

$$T_{TF} = \int T d\mathbf{r} \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad \text{..... (I.17)}$$

Lorsqu'on néglige le terme de corrélation entre les électrons ($E_{xc}=0$) elle s'écrit:

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\vec{r})}{|\mathbf{r}-\vec{r}|} d\mathbf{r} d\vec{r} \quad \text{..... (I.18)}$$

I. 4.3. Théorème de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [16].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit :

$$E = E[\rho(r)] \dots\dots\dots (I.19)$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int(\rho) V_{ext}(r)dr \dots\dots\dots (I.20)$$

Ou

$$F(\rho) = T[(\rho)] + V_{ee}[(\rho)] \dots\dots\dots (I.21)$$

$F(\rho)$: Est une fonction universelle de la densité électronique.

T : Est l'énergie cinétique.

V_{ee} : L'énergie d'interaction électron-électron.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa Valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots\dots\dots (I.22)$$

ρ Est la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations Correspondantes ne peuvent pas être résolues.

I. 4.4. Théorème de Kohn et Sham

Kohn et Sham [17] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type *Schrödinger*, appelées équations de *Kohn-Sham*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i \dots\dots\dots (I.23)$$

V_{ext} : Le potentiel ionique du au noyau.

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots\dots (I.24)$$

$$V_H(\rho(r)) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \dots\dots\dots (I.25)$$

L'expression de la fonctionnelle de la densité V_{xc} et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{xc} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [18].

I. 5. Fonctionnelles d'échange et corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [19].

I. 5.1. Approximation de la densité locale LDA

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation [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 [20] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \dots\dots\dots (I.26)$$

Avec :

$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons:

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \mathcal{E}_x^{LDA}[\rho] + \mathcal{E}_c^{LDA}[\rho] \dots\dots\dots (I.27)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \dots\dots\dots (I.28)$$

Cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, ce type de fonctionnelle ne marche pas bien

pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement, comme pour les structures ioniques ou moléculaires par exemple [21].

I.5.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)

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 $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient ($\vec{\nabla}$). C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [22]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \mathcal{E}[n(r), \nabla n(r)] \dots\dots\dots (I.29)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $((r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par PerdewBurke et Enzerhoft [23] en 1996.

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

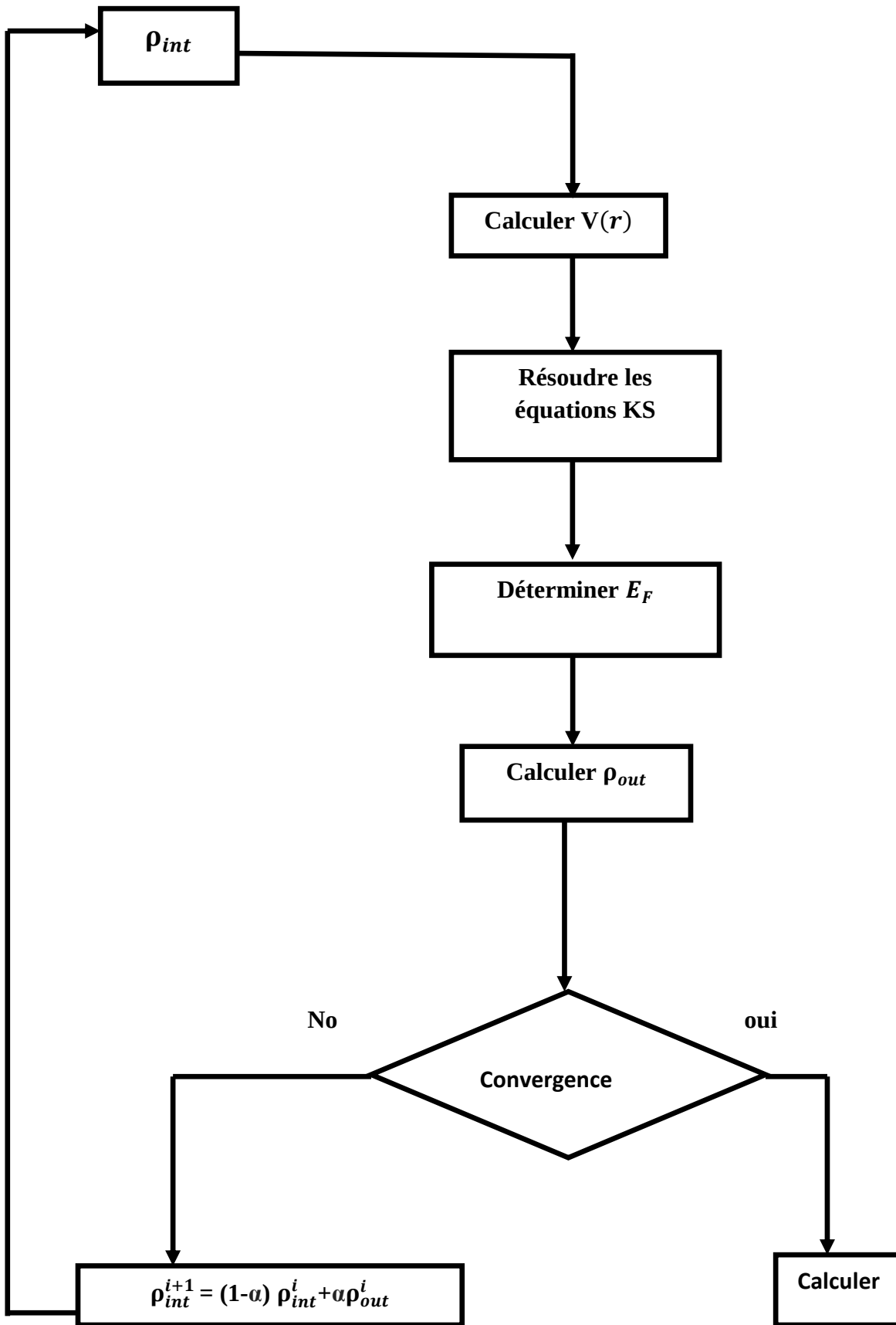


Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Référence :

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [3] Mlle HEBBOUR Nadjat, Etude ab initio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivités diélectriques, Mémoire de magistère de l'université de Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).
- [4] Sassi AOUADI, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamique des semi conducteurs III-V à base de phosphore, Thèse de Doctorat de l'université de Badji Mokhtar, Annaba, (2009).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [8] V. Fock, Z. Physik, 61(1), 126-148, (1930).
- [9] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 51, 17431 (1995).
- [10] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, p 542 (1928).
- [11] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [14] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [15] Larbi KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃, Thèse de Doctorat de l'université de Ferhat Abbas, Sétif 1.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. Doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [17] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
- [18] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, *Phys. Rev. B*, 54,5326 (1996).
- [19] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [20] V.Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation. New York.
- [21] Katia HAMMAR, Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d’alliages FePt L10, MEMOIRE DE MASTER de UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, (2014).
- [22] J.A.Sanjurjo et al, *Phys.Rev. B* 28,p4579(1983).
- [23] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10, p 7995 (1995).

Chapitre II:

**La méthode de pseudo
potentiel et des ondes plans
(PP-PW).**

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 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

Le théorème de Bloch [6] utilise la périodicité du cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du cristal. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})$ et d'une fonction $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal [7]:

$$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) f_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

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

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

D'où :

$$\varphi_i(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{K}+\vec{G}} \exp[i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \dots\dots\dots (\text{II.3})$$

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

Le vecteur $\vec{K}$ est appelé vecteur de Bloch.

II.2.2. La zone de Brillouin

Une zone de Brillouin est l'équivalent de la maille élémentaire de Wigner Seitz dans le réseau réciproque. La première zone de Brillouin d'un atome représente le plus petit volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins [8]. L'importance de cette première zone provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [9].

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [10].

$$g(\vec{K}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_n} \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

Où $\vec{R}_n$ sont les vecteurs du réseau direct.

II.2.3. Une base d'onde plane

Dans un système périodique, une autre approche permet d'obtenir les fonctions d'ondes multi-électroniques en se servant de la périodicité du système. Le théorème de Bloch montre que lorsque l'hamiltonien s'écrit sous la forme $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$ ce qui est le cas de l'équation (I.24) de Kohn et Sham, on peut alors exprimer la fonction d'onde Ψ_i comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ par une fonction $U_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du système [11].

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

$\vec{K}$ est le vecteur d'onde.

i est l'indice de bande.

$\vec{R}$ est le vecteur du réseau direct.

La forme exacte des vecteurs propres est donnée par les conditions de Born Von Karman où la fonction d'onde devient :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \dots \dots \dots \text{(II.6)}$$

$$U_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \right) \dots \dots \dots \text{(II.7)}$$

Avec $\vec{g}$ un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{g}\cdot\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

Le choix d'une base d'ondes planes présente quelques avantages tels que [12] :

- Il simplifie l'évaluation des dérivées et des intégrales, menant à un calcul facile des éléments de la matrice hamiltonienne.
- Le passage entre l'espace direct et l'espace réciproque ou inversement se fait en profitant de la transformée de Fourier rapide FFT.
- Les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal, indépendantes des positions atomiques.

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. Pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients de Fourier $C_{\vec{k}+\vec{g}}$, diminuent avec l'augmentation de $|k + g|$. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique (énergie de coupure) E_{cut} [13].

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + g|^2 \leq E_{cut} \dots\dots\dots (II.8)$$

II.2.4. l'approximation du cœur gelé

En physique du solide [14], il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que ceux du cœur. D'autre part les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les 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 [15]. Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, 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 [16].

II.3. le pseudopotentiel

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de Coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [17].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [18].

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 ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [19].

La théorie du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible c'est le pseudo-potentiel qui décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris des effets relativistes. Ainsi, le solide original est maintenant remplacé par de pseudo-électrons de valence et de pseudo-noyaux [20].

Le tracé de la pseudo-fonction d'onde comparée avec le pseudopotentiel et la fonction d'onde exacte est schématisé dans la figure ci-dessus (figure I.2).

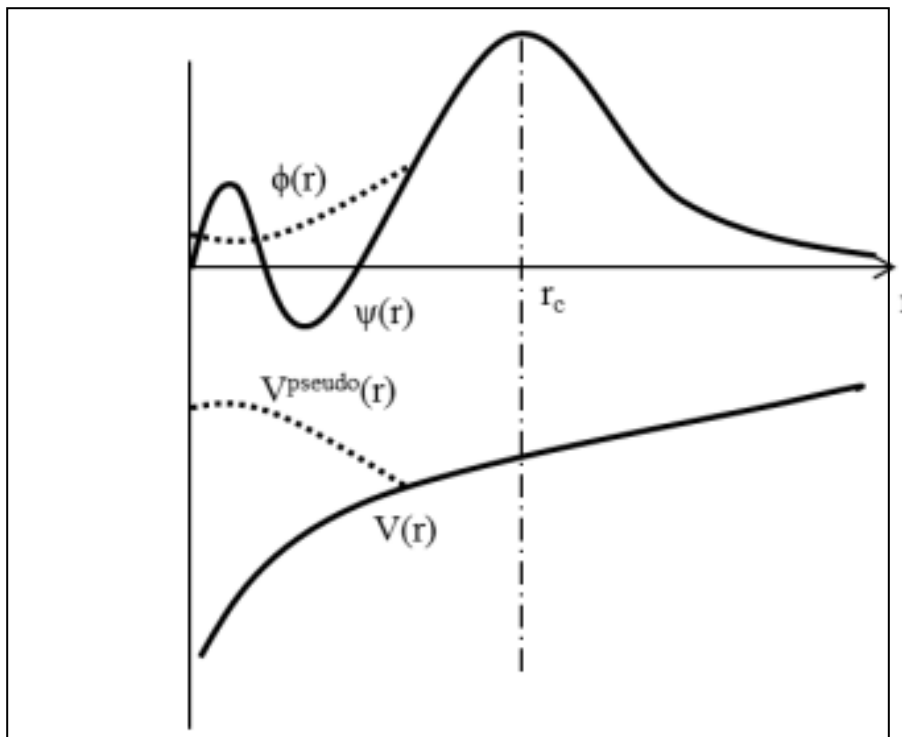


Figure. I .2 Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotentiel $V^{\text{pseudo}}(r)$ [21].

Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en $-\frac{1}{r}$ autour de l'atome est éliminée et 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 [22]. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [23].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation. Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotentiel [24, 25].

II.3.1. Pseudopotentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann et al. en 1979 [26]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la Configuration atomique de référence
2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure R_c (fig. I.2) :

$$\Psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) \text{ pour } r > R_c \dots\dots\dots (\text{II.9})$$

3. Les dérivées logarithmiques au rayon R_c des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques :

$$\frac{\partial \ln \Psi_k^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = \frac{\partial \ln \phi_k^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=R_c} \dots\dots\dots (\text{II.10})$$

4. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \phi_k^v(\vec{r}) | \phi_k^v(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi_k^v(\vec{r}) | \Psi_k^v(\vec{r}) \rangle \dots\dots\dots (\text{II.11})$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon R_c pour les deux Fonctions d'onde est la même.

II.3.2. Quelque exemple de pseudo-potentielle à norme conservée:

II.3.2.1. Pseudo-potentielle de Troulier-Martins:

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital (l) ont la forme suivante dans la région du cœur [27]:

$$R_l^{ls}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r < r_c \dots\dots\dots (II.12)$$

Où :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots\dots\dots (II.13)$$

Les coefficients sont déterminés à partir de la condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour $r < r_c$ et la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c , et la condition.

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 :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{nr} - \frac{l(l+1)}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II.14)$$

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

$$V_L^{PS}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II.15)$$

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

II.3.2.2. Pseudo potentiel de Hartwigzen-Geodcker Hutter

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 [28] est aussi utilisée dans leur construction [29]. La partie local du pseudo potentiel est donnée par :

$$V_{loc}(r) = -\frac{Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right] \dots\dots\dots (II.15)$$

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

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 « fitent » 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 même construites à partir de ces derniers.

Référence :

- [1] A. Qteish, A. Muñoz, J. Phys.: Condens. Matter 12,1705 (2000).
- [2] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52,4658 (1995).
- [3] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82,764 (2003).
- [4] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38,29 (2006).
- [5] Ferahtia Samia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [6] F. Bloch, Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [7] Sassi AOUADI, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques , élastiques et dynamique des semi conducteurs III-V a base de phosphore, *Thèse de Doctorat de l'université de Badji mokhtar, Annaba*, (2009).
- [8] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972).
- [9] Samira BENDAIF, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, Thèse de Doctorat de l'université de Badji mokhtar, Annaba, (2015).
- [10] S. Saib, Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs a base de nitrogène, Thèse doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,(2008).
- [11] Hassina LANGUEUR, Propriétés structurales, élastiques et dynamiques des semiconducteurs IV-IV, Thèse doctorat, Université Sétif I, (2014).
- [12] Mr. Benamrani Ammar, Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI, Thèse doctorat, Université FERHAT ABBAS, SETIF, (2012).
- [13] BELMILOUD Nawal, Etude de premier principe des propriétés électroniques, magnétiques, dynamiques et thermodynamiques des super-réseaux de type (VN) 1/(InN)1 et (CrN) 1/(GaN) 1, Thèse doctorat, Université de Mohamed boudiaf, oran,(2017).

- [14] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940).
- [15] U.von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B2222, 21.
- [16] J.Chelikowsky, and M.L Cohen, Phys. Rev B.14, 552 (1976).
- [17] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", Mineral. Mag., 62, 585-598 (1998).
- [18] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de BordeauxI (2001).
- [19] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097 (1992).
- [20] G. P. Srivastava, D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids", Adv. Phys., 26, 463-517 (1987).
- [21] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, J. Joannopoulos, "Iterative minimization Techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys. 64, 1045-1097 (1992).
- [22] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21, p 2222 (1980).
- [23] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, p 115 (1989).
- [24] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, et al, Rev. Mod. Phys., 64, p 1045 (1992).
- [25] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Comm., 119, p 67 (1999).
- [26] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials", Phys. Rev.Lett. 43, 1494-1497 (1979).
- [27] C. Stamfl, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 59,5521 (1999).
- [28] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B 58, p 3641 (1998).
- [29] P. Y. Yu and M. Cardona Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer- Verlag (2001).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique des matériaux semi-conducteurs (CaX : X=S, Se, Te) dans la structure cristalline de type NaCl. En utilisant le code ABINIT.

III.2.Détails techniques

Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code ABINIT [2, 3], qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof.

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^{-1} .

Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K du module de compressibilité β , le Volume, capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P et l'entropie S des trois composés CaX (X: S, Se, Te).

L'étude des différentes propriétés des matériaux semi-conducteurs (CaX : X=S, Se, Te) a été abordée en effectuant des tests de convergence par rapport à deux paramètres essentiels. Ces derniers sont: la grille des points k utilisées dans l'échantillonnage de la 1ère zone de Brillouin et l'énergie de coupure E_{cut} , nécessaire pour fixer la taille de la base d'onde plane utilisée pour développer les fonctions d'onde de valence.

III.3. Configuration électronique des composés

Les composés binaires ($A^{\text{II}}.B^{\text{VI}}$): Sulfure de Calcium (CaS), Seleniure de Calcium (CaSe), et Tellure de Calcium (CaTe) sont des matériaux constitués de calcium qui se trouve dans la colonne II et d'un chalcogène de la colonne VI qui pourrait être le Soufre (S), le Sélénium (Se) ou bien la Tellure (Te). Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt) des trois composés sont illustrées dans le **Tableau (III.1)**.

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Ca	20	$_{18}[Ar]4S^2$
S	16	$_{10}[Ne]3S^23p^4$
Se	34	$_{18}[Ar]4S^23d^{10}4p^4$
Te	52	$_{36}[Te]5S^24d^{10}5p^4$

Tableau III.1: les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt) [4].

III.4. Propriétés structurales des composés du CaX (X = S, Se et Te)

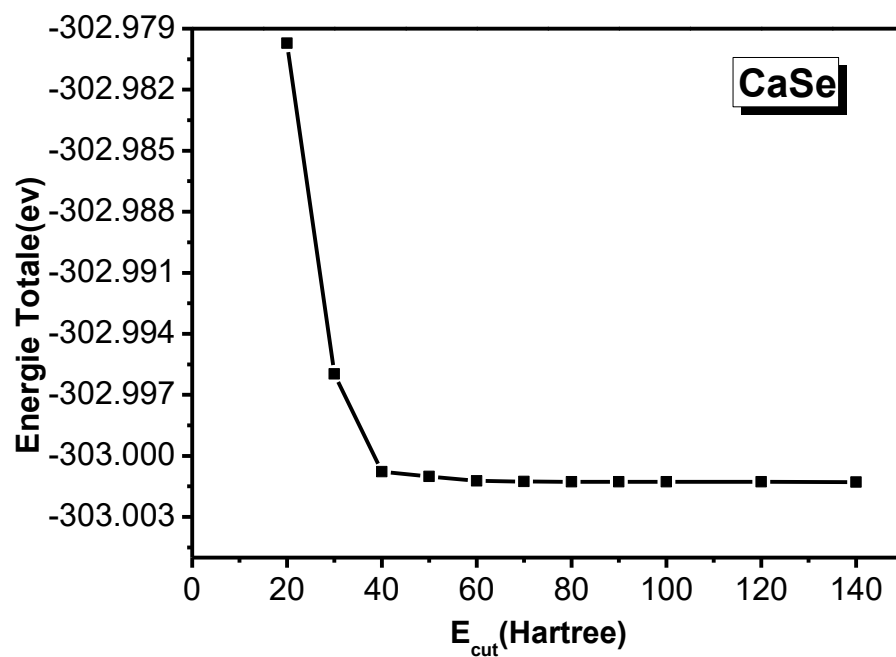
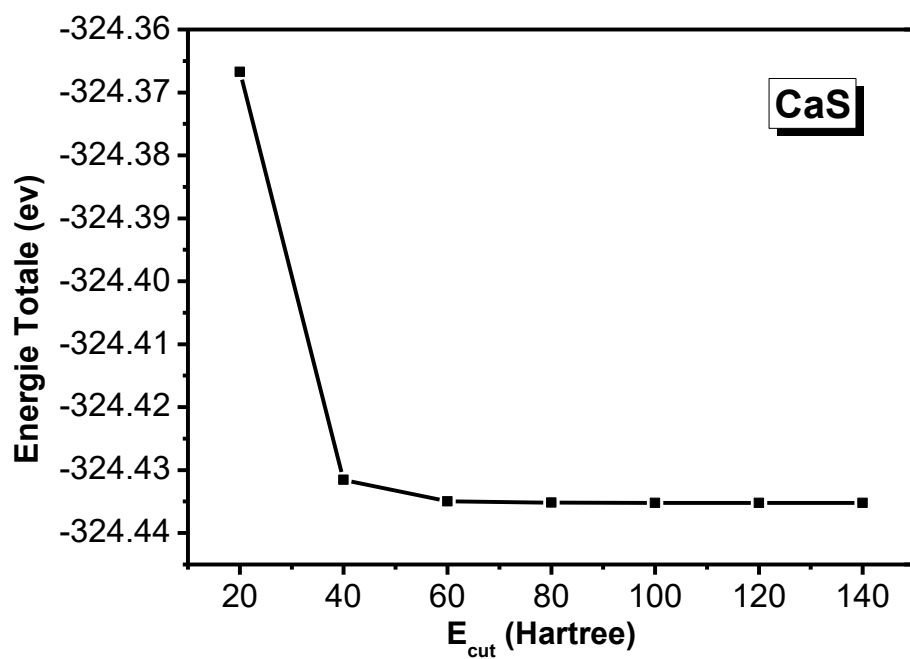
La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir l'énergie de coupure $E_{\text{cut-off}}$.

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 β (Bulk module) et sa dérivée β' .

III.4.1. 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 la figure (III.1, 2). La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et nombre du points pour les composés CaS, CaSe et CaTe. Il est clair sur les figure ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie de coupure est $E_{\text{cut}}=60$ Hartree pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe. Au delà de ces valeurs l'énergie de coupure devient quasi constante.



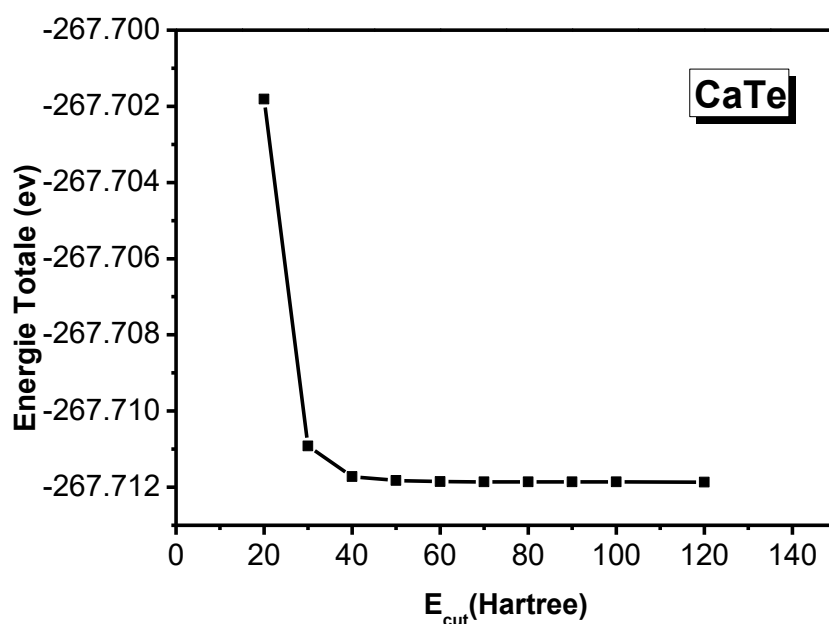
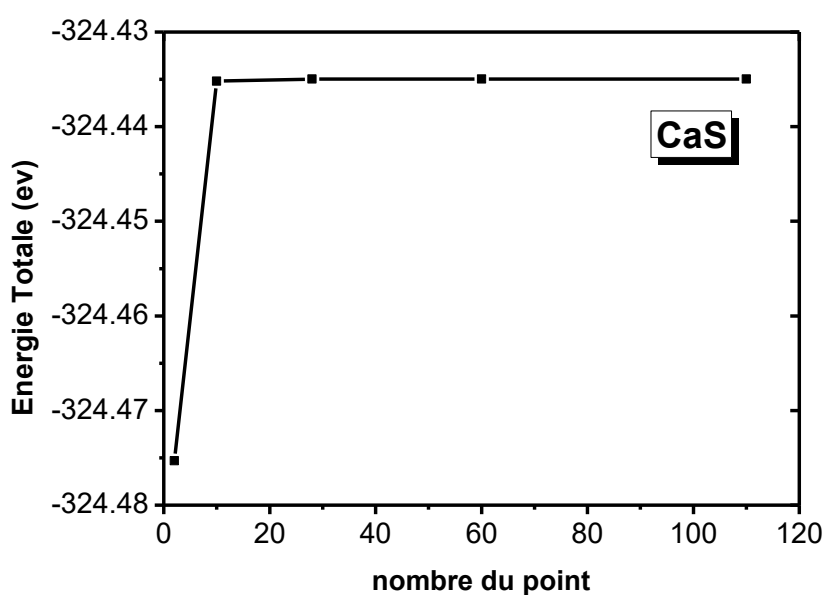


Figure III.1. Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction du nombre des points pour les composés CaS, CaSe et CaTe. Il est clair sur les figure ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur le nombre des points est 28 (6x6x6) Hartree pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe.



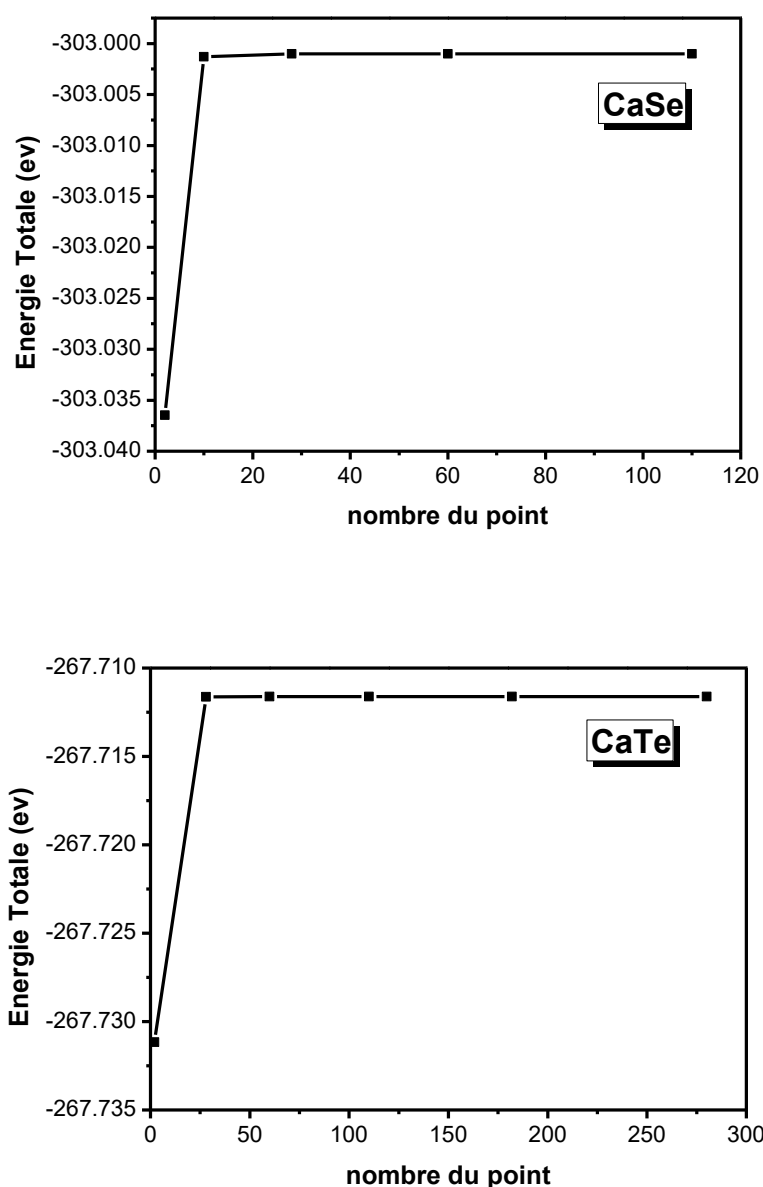


Figure III.2. L'énergie totale en fonction du nombre des points pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.4.2. Propriétés structurales

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de composé binaire; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (β) et de sa dérivée (β'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

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

Où

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

et

β et β' : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression (P) d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité β' est donnée par relation qui suit:

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

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation a , nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres de maille : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA, nous avons représenté sur les Figures (III.3, III.4, III.5), et Les résultats numériques obtenus sont donnés dans le Tableau III.2.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires.

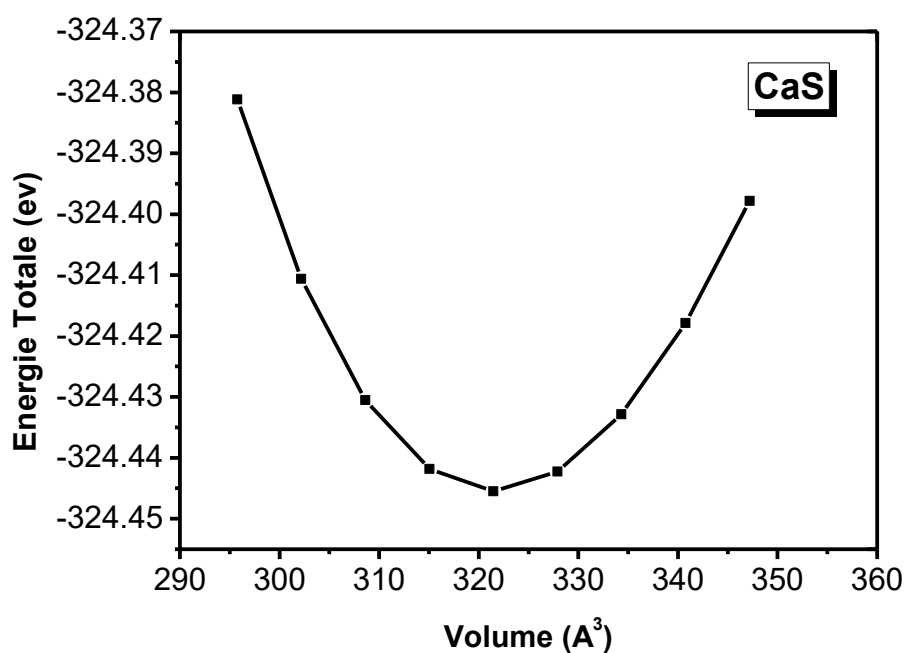


Figure III.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaS.

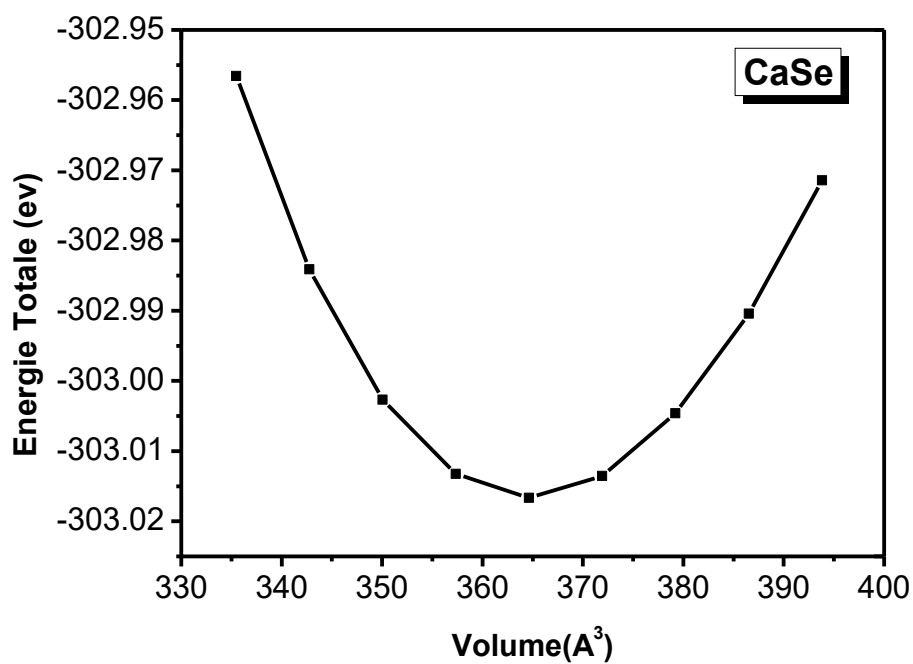


Figure III.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaSe.

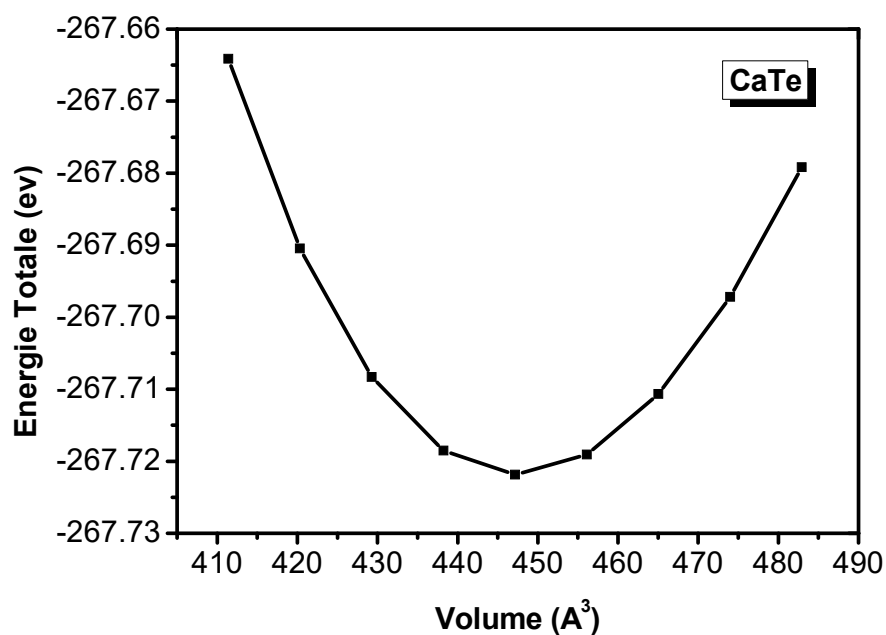


Figure III.5. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CaTe.

Dans les Figures (III.3, III.4, III.5), nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction de volume. Pour les trois composés CaX (X: S, Se, Te) cristallisant dans la phase Rocksalt (NaCl).

Le tableau (III.2) résume les valeurs du paramètre de maille a , de son module de compressibilité β et sa première dérivé β' , calculée pour les CaX (X=S, Se, Te).

Composé	$a(A^\circ)$	β (GPa)	β'	E (ev)	Référence
CaS	5.755	57.65	4.302	-324.44549	Nos cal
	5.689[a]	64[a]	4.2 [a]	-	Exp
	5.720[b]	56.23 [b]	3.8 [b]	-	Théo
	5.717[c]	57.42 [c]	4.1 [c]		
CaSe	6.001	47.90	4.227	-303.01664	Nos cal
	5.916[a]	51[a]	4.2[a]	-	Exp
	5.963[b]	47.38 [b]	3.4 [b]	-	Théo
	5.968[c]	48.75 [c]	4.1 [c]		
CaTe	6.424	37.23	4.152	-267.72188	Nos cal
	6.348[a]	41.8 [a]	4.3 [a]	-	Exp
	6.396[b]	39.60 [b]	3.8 [b]	-	Théo
	6.396[c]	39.60 [c]	4.2 [c]		

a.Refs.[6]. b.Refs.[7]. c.Refs.[8].

Tableau III.2. Constante de réseau a (A°), le module de compression (GPa), et sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E (ev) pour les trois composés CaS, CaSe, CaTe.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions :

a/ Sulfure de Calcium:

Le paramètre de maille calculé par l'approximation GGA est en accord avec les résultats théoriques rapporté dans la référence [7] avec une erreur relative 0.611 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 1.160%. Nous remarquons que notre résultat de β est plus proche de celui de la référence [8] avec une erreur relative de 0.400 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 9.921%. Pour β' notre résultat est plus proche de la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 2.428% que la valeur dans de la référence [7].

b/ Seleniure de Calcium:

Notre valeur de paramètre de maille est égale à celle trouvée dans la référence [8] avec une erreur relative 0.552 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 1.436%. Nous remarquons que notre résultat de β est plus proche de celui de la référence [7] avec une erreur relative de 1.097 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 6.078%.

Pour β' notre résultat est plus proche de la valeur expérimentale de la référence [6] avec une erreur relative de 0.642 %

c/Tellurure de Calcium :

Le paramètre de maille est en accord avec les résultats théoriques rapporté dans la référence [7] avec une erreur relative 0.437 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 1.197%. Notre résultat de β est plus proche de celui de la référence [7] avec une erreur relative de 5.984 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 10.933%. Pour β' , notre résultat est beaucoup plus proche de celui de la référence [8] avec une erreur relative 1.142 %, et la valeur expérimentale [6] avec une erreur relative de 3.441%.

D'une façon générale, le paramètre de réseau évolue en augmentant le nombre atomique des éléments S, Se et Te, par contre le facteur de compressibilité diminue, donc la dureté du matériau diminue aussi.

III.5. Propriétés électroniques du CaX (X = S, Se et Te)

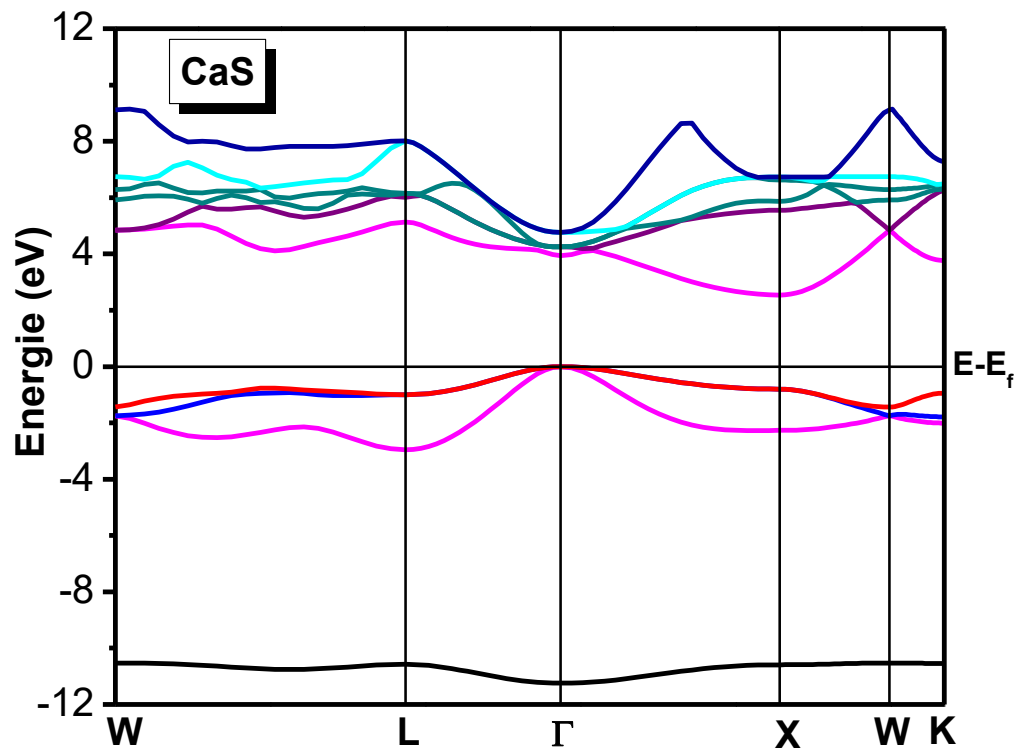
L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc. entre les différents éléments de ce matériau. En particulier on cherche à déterminer le gap de différents semi-conducteurs du groupe II-V (CaS, CaSe, CaTe), en utilisant l'approximation GGA.

III.5.1. Structures de bandes

Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

La figure III.6. représente les structures des bandes électroniques calculée le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure rocksalt pour les trois composés CaS, CaSe et CaTe. 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.

Nous trouvons que le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe au point X, Nous notons que les gaps énergétiques fondamentaux pour la structure rocksalt sont indirect (Γ -X=2.54, 2.201 et 1.639 eV pour CaS, CaSe et CaTe respectivement). En conséquence, ces trois composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.



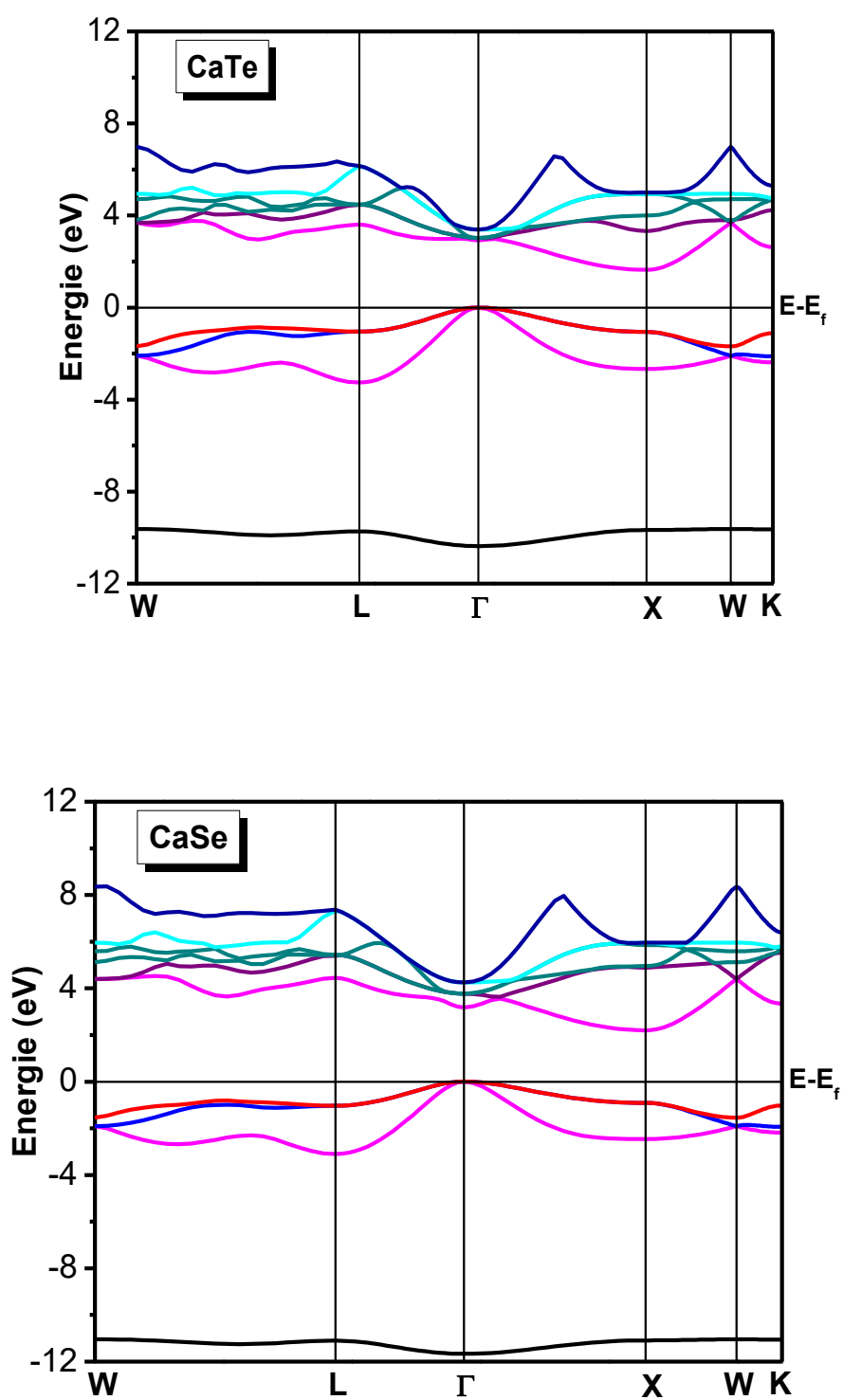


Figure III.6. Structures de bandes électroniques des composés : CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rocksalt (NaCl).

Le tableau III.3 contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par l'approximation GGA et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

On remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est du au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités.

Un autre caractère évident est que le gap d'énergie de CaS est plus grand que celui de CaSe et celui de CaTe, ce qui signifie que l'interaction entre Ca et S est plus covalente que celle entre Ca et Se et cette dernière est plus covalente que celle entre Ca et Te.

La largeur de la bande de valence (WBV) pour CaSe est supérieure à celle du CaS et CaTe, par conséquent ce matériau à un comportement moins ionique que les autres composés.

Composé	$X \rightarrow \Gamma$	WBV
CaS	2.54	11.24298
Expérience	3.5 [13]	-
Autres calculs	2.39 [8], 2.4 [9], 1.53 [11], 3.2 [12], 2.7 [17]	11.66 [11]
CaSe	2.201	11.66519
Expérience	3.85 [14]	-
Autres calculs	2.08 [8], 2.18 [11], 2.30 [17]	11.25 [11]
CaTe	1.639	10.36936
Expérience	4.07 [16]	-
Autres calculs	1.57 [8], 1.53 [10], 2.89 [11], 1.35 [15], 1.85 [17]	9.87 [11]

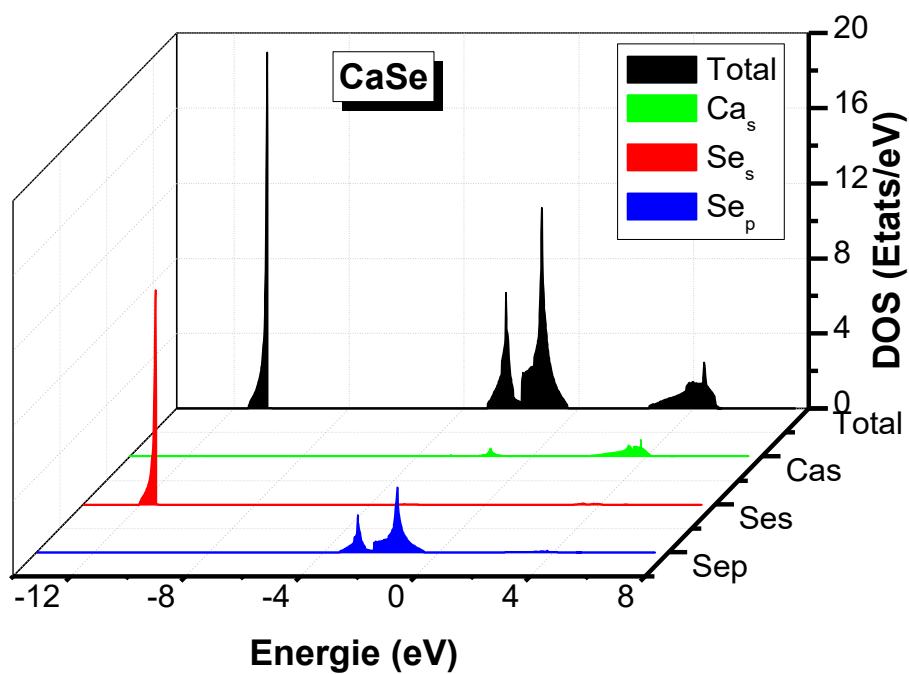
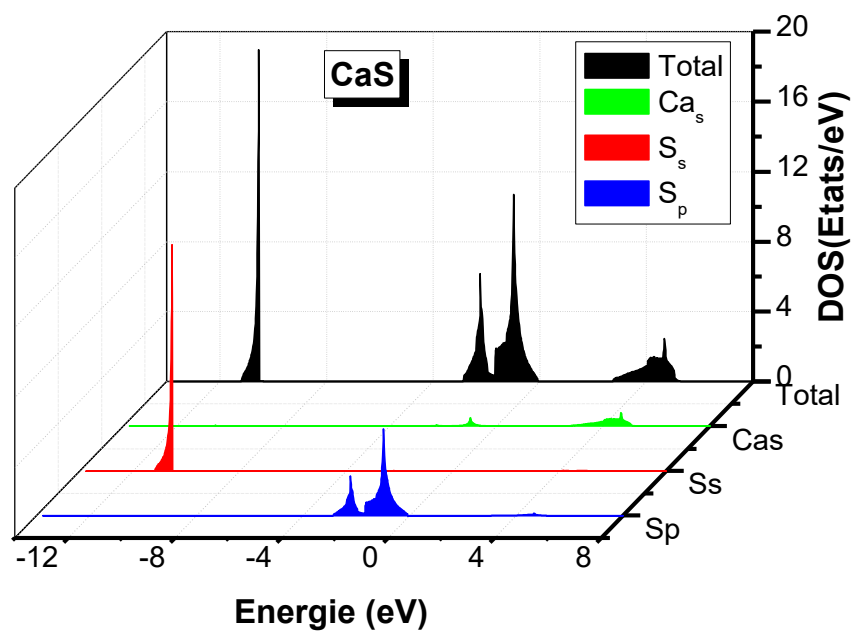
Tableau III.3. L'énergie de gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$) pour les composés CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rocksalt (NaCl).

III.5.2. Densité d'états DOS

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié [18].

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 pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation (GGA), les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par la GGA pour CaS, CaSe, CaTe sont respectivement illustrées sur la figure (III.7) et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

A partir de la densité d'états partielle (PDOS), il est possible d'identifier le caractère du moment angulaire des différentes parties. La forme des courbes est la même pour les trois composés. Les parties les plus profondes de la bande de valence pour les composés CaS, CaSe et CaTe sont situées dans les gammes d'énergies $(-11.5541 \rightarrow -10.12551)$ eV, $(-11.39396 \rightarrow -9.96536)$ eV et $(-10.98466 \rightarrow -9.55606)$ eV, et qui dérivent des états s de S, Se et Te respectivement. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie $(-3.21381 \rightarrow 0)$ eV, $(-3.05366 \rightarrow 0)$ eV et $(-2.64437 \rightarrow 0)$ eV respectivement et est dominée par les états p des atomes chalcogènes. La bande de conduction est constituée principalement par les états s de l'atome Ca et cela pour les trois composés.



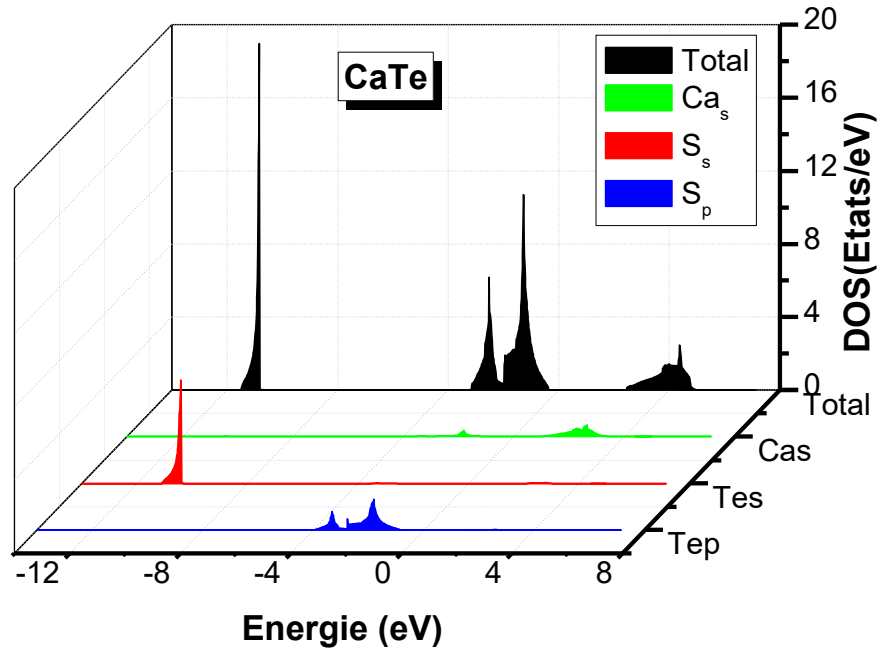


Figure III .7. Les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les trois Composés dans la phase Rocksalt (NaCl).

III.6. Propriétés thermodynamiques du CaX (X = S, Se et Te)

III.6.1. Introduction

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19^{ème} 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^{ème} 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 [19].

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 ces collègues [20,21]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite dans la référence [20]. Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume

moléculaire (V), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye. Plus de détails sur GIBBS peuvent être trouvées dans les références [20-21].

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques des trois composés CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rocksalt (NaCl). Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K du module de compressibilité β , le volume, capacité calorifique à volume constant C_V , capacité calorifique à pression constante C_P et l'entropie S des trois composés CaX (X: S, Se, Te). Pour déterminer ces paramètres, on a utilisé le concept des phonons.

La valeur de l'énergie libre de Helmholtz de vibration peut être calculée à partir de l'expression suivante [22, 23]:

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

Et la capacité calorifique à volume constante C_V est calculée en utilisant l'expression:

$$C_V(T) = 3nNK_B \int_0^{\omega_{max}} \ln \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right)^2 \csc^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) g(\omega) d\omega \dots \dots \dots (III. 5)$$

L'entropie S est calculée en utilisant la relation [16]:

$$S = 3nNK_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2K_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \dots \dots \dots (III. 6)$$

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

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

III.6.2. Les propriétés des phonons

La vibration atomique peut être exprimée comme énergie où la nature onduleuse de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un phonon. L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde où la fréquence, à peu près de la

même façon que celle d'un photon, en utilisant la relation de Planck ($E = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$). Ainsi, le matériau va gagner ou perdre de la chaleur en gagnant ou en perdant des phonons [24].

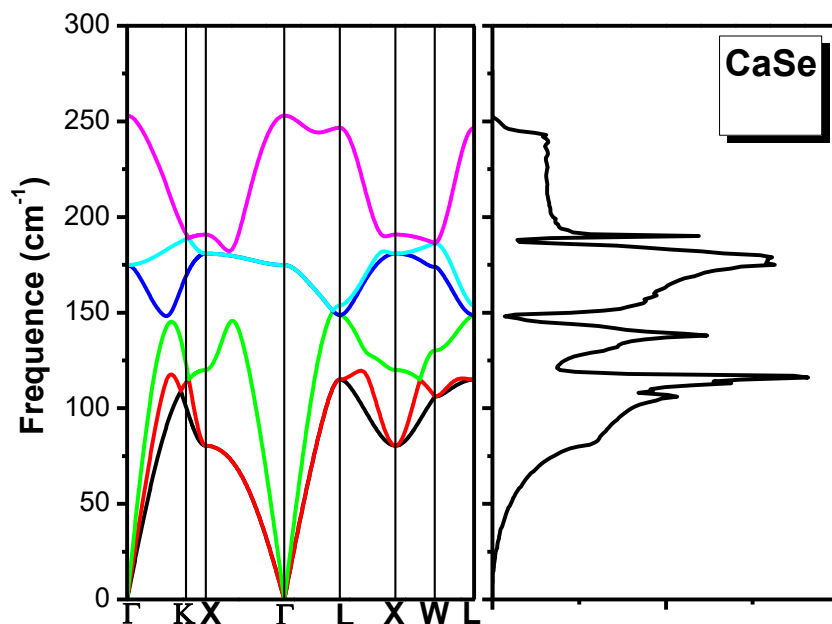
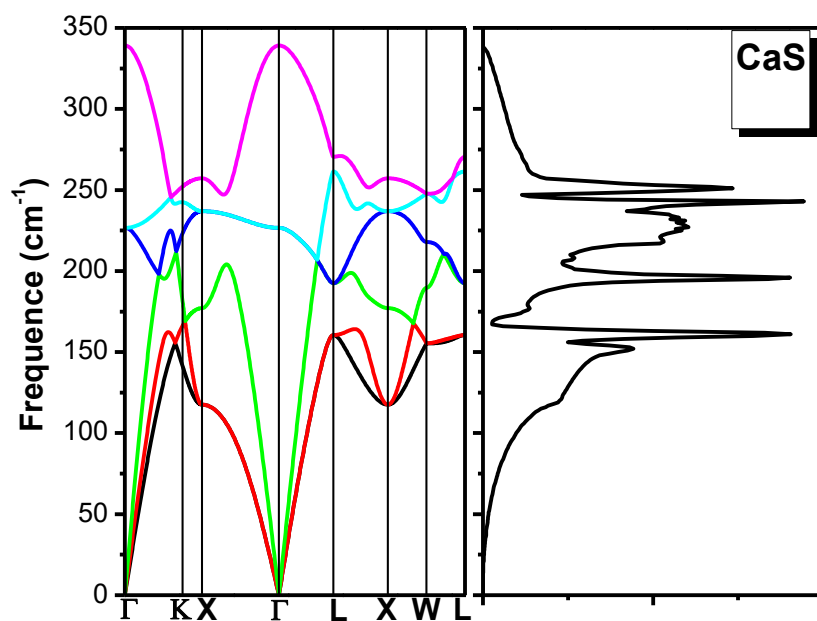
III.6.2.1 Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS)

Les phonons sont des excitations élémentaires importantes pour la caractérisation d'échantillon standard au moyen de la spectroscopie de Raman ou la réflectivité infrarouge. Ainsi, une caractérisation des dispersions de phonon et des densités des états (DOS) pour l'étude des matériaux est souhaitable. En utilisant la DFPT, nous calculons les constantes de force interatomique de CaS, CaSe et CaTe dans la phase Rocksalt (NaCl). Ces constantes de force rapportent les courbes de dispersion de phonons prévues, représentées sur la figure III.8, le long de plusieurs directions de symétrie de la première zone de Brillouin. Les DOS, densité d'état, correspondant à chacun des composés sont également présentés dans ces figures.

Nous remarquons d'après la figure III.8 que les trois courbes de CaX (X=S, Se, Te) sont pratiquement identiques et stables (car les fréquences sont toutes positives) nous observons également que les branches acoustiques des phonons sont bien séparées des branches optiques pour CaTe, ce qui n'est pas le cas du CaS et CaSe (figure III.8). L'espace entre les branches, vue dans les courbes de densité des états des phonons, DOS, est plus grand pour le composé CaTe et disparaît complètement pour le CaS et CaSe et cela est dû parce que la masse d'atome de Ca et celle de S (ou Se) sont presque identiques.

Les courbes DOS de CaTe peuvent être divisés en deux régions distinctes: la région à basse fréquence et la région à haute fréquence. La première appartient aux modes des phonons acoustiques tandis que la seconde résulte de modes de phonons optiques. Dans la région de basse fréquence, la principale contribution à DOS vient du sous-réseau Te pour CaTe, alors que dans la région de haute fréquence, il vient du mouvement des atomes de Ca pour CaTe ($m_{Te} > m_{Ca}$).

Le tableau III.4 démontre les fréquences des modes optiques au point Γ , on remarque que les valeurs de ces deux fréquences diminuent en fonction de nombres atomiques S, Se et Te.



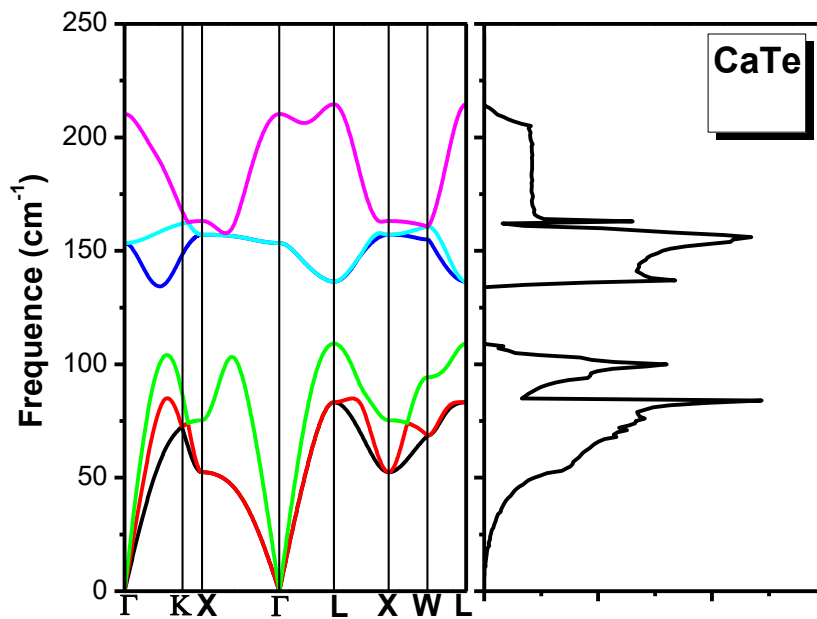


Figure III.8. Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt (NaCl).

Matériau	CaS	CaSe	CaTe
TO	226.61771	174.8528	153.41927
LO	339.17113	253.00633	210.27842

Tableau III.4: les fréquences de différents modes pour la structure Rocksalt au point Γ , en cm^{-1}

III.6.3. Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

III.6.3.1. Module de compressibilité :

La figure III-8 montre la variation relative du module de compression avec la température pour CaS, CaSe et CaTe.

Nous notons à partir de cette figure que le module de compression décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures $T \geq 100$ K, le module de compression $\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)$ de CaS, CaSe et CaTe décroît linéairement avec l'augmentation de la température. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume de matériau étudié résultante de l'augmentation de la température.

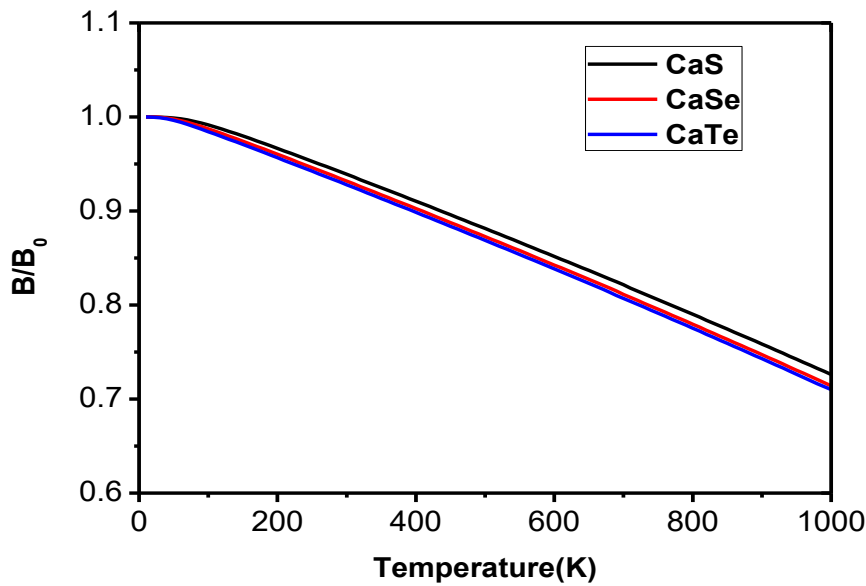


Figure III.9. La variation relative du module de compression $\left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)$ de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.

III.6.3.2 .Le Volume

La Figure III.10, montre la variation des volumes normalisés (V/V_0) des mailles en fonction de la Température des trois composées CaS, CaSe et CaTe , il parait que le composant CaS a plus de résistance à la déformation au compression par rapport à CaSe et CaTe .

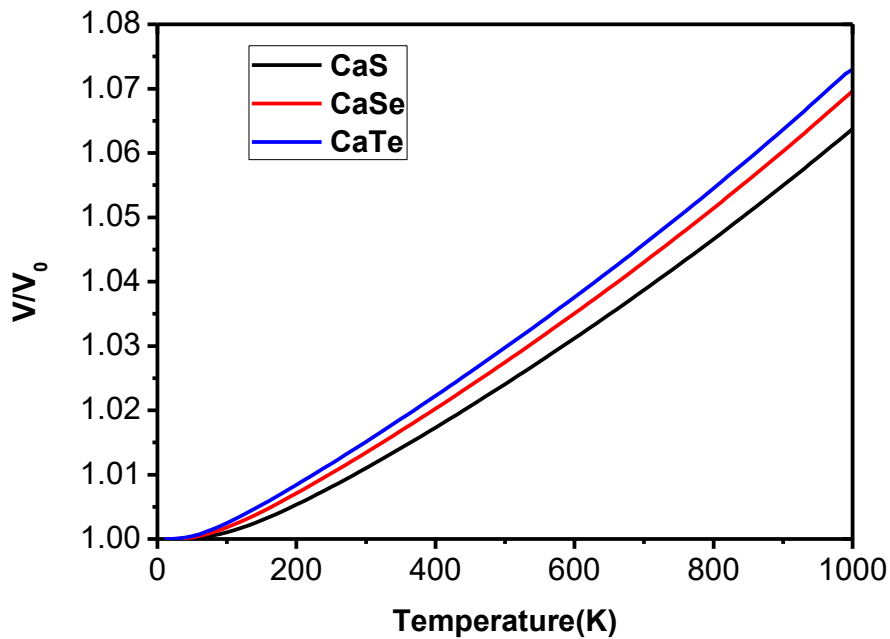


Figure III.10: La variation de $\left(\frac{V}{V_0}\right)$ par rapport à la température pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.6.3.3 La capacité calorifique à pression constante :

La capacité calorifique à pression constante exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique U, associée aux vibrations du réseau.

La figure III.11. Schématise la variation de C_p en fonction de la température nulle pour CaS, CaSe et CaTe. La figure révèle une proportionnalité directe entre C_p et la température T, augmente avec l'augmentation de la température.

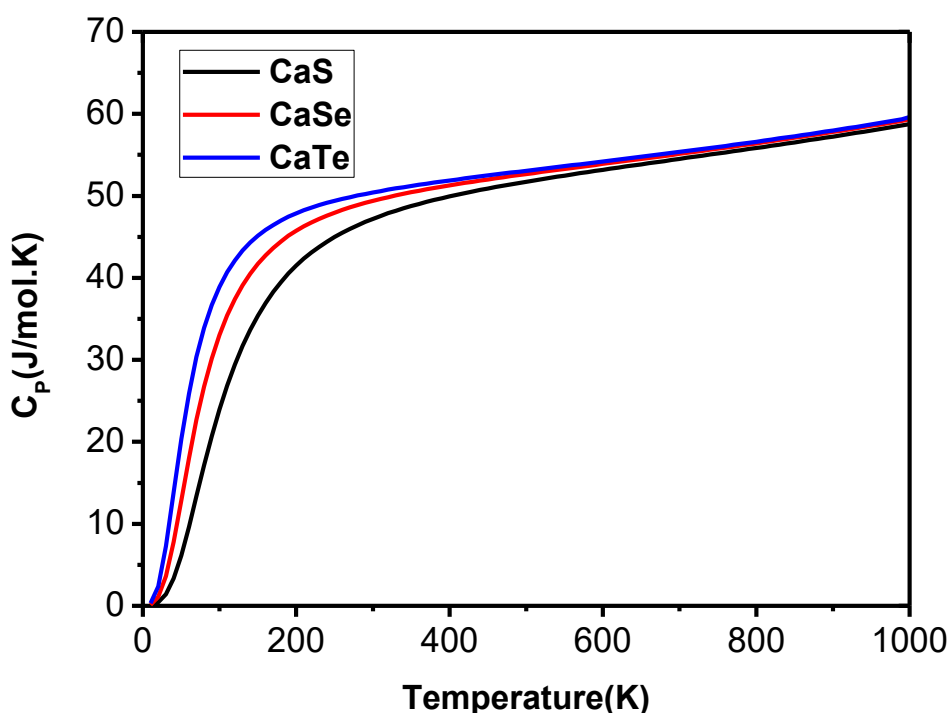


Figure III.11. Changement de la capacité C_p de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.

III.6.3.4. 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 $J. mol^{-1}K^{-1}$) [23] :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \dots\dots\dots (III.8)$$

Les variations de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour les composés CaS, CaSe, CaTe sont illustrées sur la Figure III.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 [25] ($C_V \approx 3nR J. mol^{-1}K^{-1}$, 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 [23].

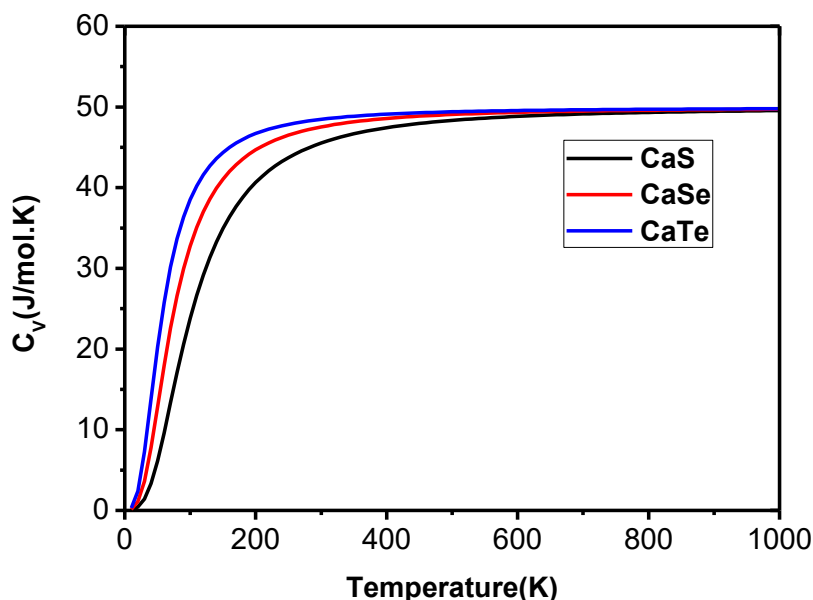


Figure III.12. Changement de la capacité calorifique C_V de CaS, CaSe et CaTe en fonction de la température.

III.6.3.5. L'entropie du système S

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

$$S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} \dots\dots\dots \text{(III.9)}$$

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 [26] :

$$dS_{\text{sol}} = mC_P \frac{dT}{T} \dots\dots\dots \text{(III.10)}$$

Avec C_P est la capacité thermique à pression constante.

A des températures très basses, nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température T . En fait, à des températures suffisamment basses, les

excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à T^α , $\alpha < 1$).

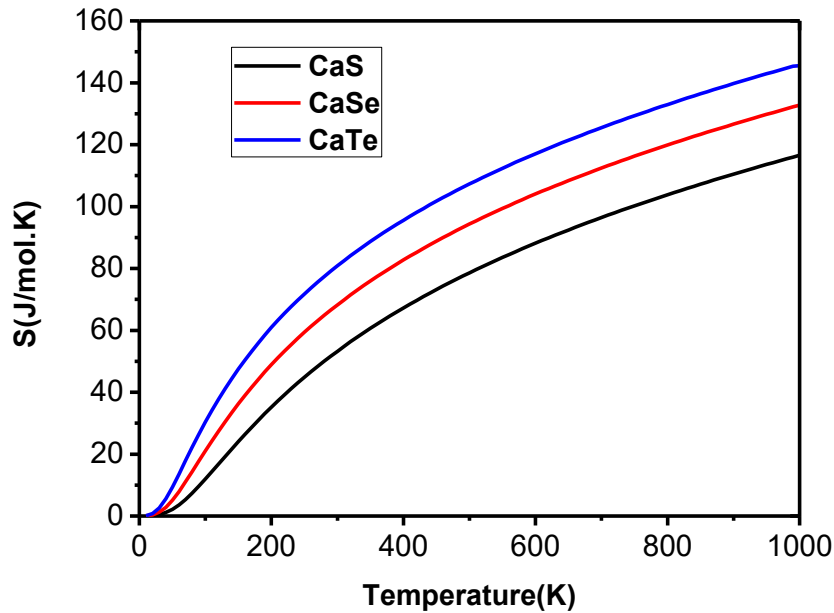


Figure III.13: La variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

Référence

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, Phys .Rev,140:A1133-A1138,Nov (1965).
- [2] The abinit code is a common project of the Univrsité Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors, URL [http ://www.abinit.org](http://www.abinit.org).
- [3] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken and all. Phys. Commun. 180,2582 (2009).
- [4] KHOUALDIA Sabah, mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, (2016).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] H. Luo , R. G. Greene , K. G. Handehari , T. Li and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 50, 16232 (1994).
- [7] S. Labidi,* M. Boudjendlia, M. Labidi, and R. Bensalem Department of Physics, Faculty of Sciences, Badji Mokhtar University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria (Received March 1, 2013) .
- [8] Z. Charifi, H. Baaziz, F. E. HajHassan, and N. Bouarissa, J. Phys. Condens. Matter **17**, 4083(2005).
- [9] A. Shaukat¹, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, Eur. Phys. J. B 62, 439–446(2008).
- [10] R. Khenata ,M. Sahnoun ,H. Balttache ,M. Re' rat ,D. Rached ,M. Driz,B. Bouhafs,Physica B 371,12 (2006).
- [11] M. Dadsetani, H. Doosti, Comput. Mater. Sci. 45, 315-320,(2009).
- [12] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B 52, 1596 (1995).
- [13] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B 69, 134109 (2004).
- [14] Y. Kaneko and T.Koda. J. Cryst. Growth 86, 72 (1988).
- [15] I. B. ShameemBanu, G.Kalpana, B.Palanivel, P.Shenbagarama, M.Rajagonalan, M.Yousuf, Int .J. Mod .Phys.B 12 (16 &17) 1709 (1998).
- [16] G. A. Saum, E. B. Hensley ,Phys .Rev. B 113,1019 (1959).

- [17] KHOUALDIA Sabah, mémoire de master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, (2016).
- [18].M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Computer Physics Communications. 158,57 (2004).
- [19] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368,245 (1996).
- [20] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique.Livre.Ecole Normale Supérieure de Cachan (2002).
- [21] C. Lee, X. Gonze, Ab initio calculation of the thermodynamic properties, Phys. Rev B 51,8610 (1995).
- [22] S. Q. Wang, A comparative first-principles study of ZnS and ZnO in zincblende structure,J. Cryst. Growth 287,185 (2006).
- [23] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña Computer. Phys. Commun. 158, 57-72 (2004).
- [24] Ferahtia Samia, thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2016).
- [25] Debye, P. Ann. Phys 39, p 789 (1912).
- [26] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique. Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan (2002).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des chalcogénures de Calcium CaX ($X = \text{S, Se, Te}$), qui se cristallisent dans une structure rocksalt (NaCl), utilisé 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. en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye.

Dans la première partie, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

Dans la deuxième partie, l'étude des propriétés électroniques a permis de suggérer la présence d'un gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$) pour les trois composées. De plus, il faut noter que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience, ceci s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) des CaS , CaSe et CaTe . 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).

Enfin, nous avons aussi étudié Les spectres des phonons ont été calculés en utilisant la DFPT et la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que Le module de compressibilité, le volume, capacité calorifique à pression constante, capacité calorifique à volume constant et l'entropie et le volume pour les composée CaS , CaSe et CaTe .

En conclusion, ce travail ouvre de nombreuses perspectives en ce qui concerne les méthodes de calculs. En prolongement de ce travail, des différentes méthodes peuvent être envisagées ainsi que l'étude d'autres propriétés physiques tel que: propriétés optiques, dynamiques, mécaniques...etc.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية ,الالكترونية والخواص الترموديناميكية لأنصاف النواقل (S,Se,Te) : CaX(X بواسطة طريقة الأمواج المستوية (PP-PW) والتي تركز على دالية الكثافة DFT التي أدمجت في Abinit. إن جميع هذه الدراسات تستند على تقريب التدرج المعمم GGA المرتبطة بنظرية الكثافة الالكترونية.

لقد قمنا بدراسة الخصائص البلورية (ثابت الشبكة وثابت المرونة ومشتقه), الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة), الخصائص الترموديناميكية (ثابت المرونة بدلالة درجة الحرارة والحجم ومنحنى التبدد للفونون وتواترها والسعة الحرارية والانتروبي) كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: DFT, CaX(X : S,Se,Te), PP-PW, الترموديناميك, فونون.

Abstract :

In this work, we have studied the structural, electronic, and thermodynamic properties of the semiconductor CaX (X : S, Se, Te). 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). Package within density functional theory and the generalized gradient approximation GGA.

Structural properties (The mesh parameter, the compression modulus and its derivative), electronic (Band structures, valence band width, gap energies), and thermodynamics (the compression modulus, the volume, phonon dispersion curves and their frequencies, The constant volume heat capacity, the constant pressure heat capacity and the entropy of the CaS, CaSe et CaTe semiconductor compounds, are studied. The results of our simulations are performed and compared to experimental and theoretical results when available.

Keywords: DFT, CaX(X: S, Se, Te), PP-PW, Thermodynamic, Phonon.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de semi-conducteurs CaX (X : S, Se, Te). 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'énergie de gap), et thermodynamiques (le module de compression, le volume, Le spectre des phonons et leurs fréquences, La capacité calorifique à volume constante, La capacité calorifique à pression constante et l'entropie) des composés semi-conducteurs CaS, CaSe et CaTe 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, CaX(X: S, Se, Te), PP-PW, thermodynamiques, phonon.