

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Etudes
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

KIRATI SAIDA

***Etude des Propriétés Structurales, Elastiques et
Thermodynamiques des Semi-conducteurs Binaires
PbX (X=S, Se et Te)***

Sous la Direction de : Dr. MAIZI Rafik

Septembre 2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mon collègue Ayoub qui m'a aidé beaucoup dans mon parcours d'études.

A Omar Chadli que je respecte beaucoup pour ces encouragements et son aide

A mes frères Islam et Mario

A tous mes amis

A mon encadreur M. Maizi Rafik

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Dr. Maizi Rafik pour son aide prestigieuse et ses orientations pour mener à bien ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi à Dr. Ksouri Rabah de la Faculté ST pour son aide technique sur les softwares de calculs.

Mes remerciements s'adressent à tous les amis du département de physique de l'université de 8 mai 1995 Guelma.

Un grand merci à toute ma famille et à Ayoub pour leurs soutiens tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Résumé

Le but de ce travail est le calcul des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de PbX (X = S, Se et Te) par le premier principe de thermodynamique. Le code ABINIT a été utilisé pour réaliser notre étude. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), associée avec le potentiel d'échange et corrélation (XC) et l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) est appliquée. Les résultats obtenus pour les composés PbX (X = S, Se et Te) sont en bon accord avec les données expérimentales. Les propriétés structurales comme les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. En fin, les propriétés thermodynamiques des composés PbX sont calculées et discutées en fonction de la température et de la pression.

Mots clés : Calcul ab-initio, propriétés élastiques, propriétés thermodynamiques, chalcogénures de Plomb.

Abstract

We have calculated the structural, elastic and thermodynamic properties of PbX (X= S, Se and Te) using first-principles calculations. The exchange-correlation functional employed is the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The estimated structural properties of these compounds are in excellent agreement with experimental data. The stability of the compounds was discussed on basis of the calculated elastic constants C_{ij} , which are in good agreement with the experimental results. The thermodynamic properties of PbX materials are also calculated. Furthermore, the effects of temperature and pressure.

Keywords: ab-initio calculation, elastic properties, thermodynamic properties, Lead chalcogenides.

ملخص

لقد درسنا الخصائص الهيكلية والمرنة والديناميكية الحرارية لـ PbX ($X = S, Se, Te$) من خلال تطبيق المبدأ الأول للديناميكا الحرارية. تعتمد هذه الدراسة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود ABINIT، لحساب الخصائص السابقة للمركبات CaX ، تم تناول إمكانية التبادل والارتباط (XC) من خلال تطبيق التدرج المعمم وتقريب (GGA-PBE). Perdew-Burke-Ernzerhof. الخصائص الهيكلية المقدره لهذه المركبات تتوافق بشكل جيد مع البيانات التجريبية. ولقد تمت مناقشة استقرار المركبات على أساس الثوابت المرنة المحسوبة C_{ij} ، والتي تتوافق بشكل جيد مع النتائج التجريبية. أما الخواص البنية لثابت الشبكية ومعامل الانضغاط ومشتقاته تتوافق جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. بعد ذلك، يتم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية لمواد PbX ومناقشتها مع مراعاة تأثيرات درجة الحرارة والضغط على السعات الحرارية ومعاملات التمدد ومعامل الانضغاط.

الكلمات المفتاحية: حساب البدء، الخصائص المرنة، الخصائص الديناميكية الحرارية.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
	Pages
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Méthodes Quantiques	
I.1.Introduction	3
I.2. Equation de Schrödinger a un électron	3
I.2. Equation de Born-Oppenheimer	3
I.3.Approximation de Hartree –Fock.....	4
I.4. Densité électronique.....	5
I.4.1.Theoreme de Hohenberg-Kohn.....	5
I.4.1.1.Equations de kohn et Sham	5
I.5. Fonctionelle d'échange- corrélation	6
I.5.1.L'approximation de la densité locale (LDA).....	6
I.5.2.L'approximation du gradient généralisée (GGA)	7
I.6. Pseudo potentiel	7
Références	8

CHAPITRE II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

II.1.Introduction.....	9
II.1.1.Semiconducteurs	9
II.1 .2.Configuration électronique des composés	9
II.1.3.Chalcogenurs de Plomb PbX(X=S, Se, Te).....	10
II.2.Propriété structurales	10
II.2.1.Structure cristalline	10
II.2.2.Premiere zone de Brillouin.....	11
II.3. Symétrie.....	11
II.3.1. Points de Haute Symétrie	12
II.3. 2. Lignes de haute symétrie	12
II.3.3. Structure sphalérite.....	12
II.4. Propriétés élastiques.....	13
II.4.1.Vecteur de contrainte.....	13
II.4.2.Tenseur des contraintes	14
II.4.3.Tenseur de déformation.....	15
II.4.3.1.Expression de l'énergie et de tenseur des constantes élastique.....	17
II.4.3.2.Tenseur des contraintes à l'équilibre mécaniques	17
II.4.4. Loi de Hook.....	17
II.5. Propriété thermodynamique	18
II.5.1.Systeme thermodynamique.....	18
II.5.2.Equation Fondamentale de Gibbs.....	18
Références	21

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1.Introduction	22
III.2.Detail de calcul.....	22
III.3.Propriété structurales	22
III.3.1.Optimisation des paramètres du potentiel.....	22
III.4. Propriétés élastiques des composés PbS, PbSe, PbTe.....	26
III.4.1.Calcul des constantes élastiques	26
III.4.2.Effet de pression	27
III.5. Propriétés thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe.....	29
III.5.1.Influence de la Température et de pression	29
III.5.2.Module de compressibilité	30
III.5.2.1.Efet de la Température	30
III.5.2.2.Effet de la pression	32
III.5.4.Cappacité calorifique a volume constant Cv	33
III.6. Capacité calorifique a pression constant Cp.....	35
III.7.Coefficient de dilatation thermique	37
Reference.....	39
Conclusion.....	40

Liste des figures

CHAPITRE II		
Figure II.1	Structures cristallines cubique NaCl « B1»	11
Figure II.2	Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	11
Figure II.3	Deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS	13
Figure II.4	Vecteur contrainte	14
Figure II.5	Indice et des composantes du tenseur des contraintes.	14
Figure II.6	Numérotation des faces du cube	15
Figure II.7	Axe de coordonnées cartésiennes : état déformé état initial.	16
CHAPITRE III		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbS par l'approximation (GGA-PBE)	23
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbSe par l'approximation (GGA-PBE)	24
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbTe par l'approximation (GGA-PBE)	24
Figure III.4	Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbS (B1).	27
Figure III.5	Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbSe (B1).	28
Figure III.6	Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbTe (B1).	28
Figure III.7	Variation de paramètre du réseau de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.	29
Figure III.8	Variation de paramètre du réseau de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.	29
Figure III.9	Variation de paramètre du réseau (a_0) de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.	30
Figure III.10	Variation de B0 de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	30
Figure III.11	Variation de B0 de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	31
Figure III.12	Variation de B0 de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	31
Figure III.13	Variation de B0 de composé PbS en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.	32
Figure III.14	Variation de module de B0 PbSe en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.	32
Figure III.15	Variation de B0 de composé PbTe en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.	33

Figure III.16	Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	34
Figure III.17	Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	34
Figure III.18	Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	35
Figure III.19	Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	35
Figure III.20	Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	36
Figure III.21	Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	36
Figure III.22	Variation de coefficient de dilatation α de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	37
Figure III.23	Variation de coefficient de dilatation α de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	37
Figure III.24	Variation de coefficient de dilatation α de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.	38

Liste des tableaux

CHAPITRE II		
Tableau II.1	Conductivité électrique des métaux, des semi-conducteurs et des isolants.	09
Tableau II.2	Configuration électronique utilisée dans le calcul pour la structure NaCl (B1).	10
CHAPITRE III		
Tableau III.1	Paramètre du réseau (a_0), le module compressibilité B et sa dérivée B' dans les deux phases B1 et B2 pour le composé PbS.	25
Tableau III.2	Paramètre du réseau (a_0), le module compressibilité B et sa dérivée B' dans les deux phases B1 et B2 pour le composé PbSe.	25
Tableau III.3	Paramètre du réseau (a_0), le module compressibilité B et sa dérivée B' dans les deux phases B1 et B2 pour le composé PbTe.	25
Tableau III.4	Constantes élastiques C_{ij} en GPa.	26
Tableau III.5	Module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young E en GPa, coefficient de Poisson σ et la valeur B / G pour les composés PbS, PbSe et PbTe.	27

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction

Les chalcogénures alcalino-terreux de Plomb sont sous formes composites, semi-conducteurs, à fortes potentialités technologiques comme la technologie de pointe et dans les domaines d'applications de l'optoélectronique : lasers, disque dur, lecteurs DVD, télécommandes... [1]. Ils peuvent former un système ionique cristallisé dans les deux structures de type NaCl (B1) et de type CsCl (B2). La structure électronique de ces matériaux a été étudié par plusieurs groupes de recherche à travers le monde, en utilisant la méthode semi-empirique Tight-Binding (TB) [2], la méthode de la fonction de Green [3], la méthode empirique des ondes planes orthogonales [4], la méthode du pseudo-potential [5-9], et la méthode des ondes planes augmentées (APW) [10]. L'objectif de la simulation en physique de solides est d'estimer les grandeurs structurales, élastiques et thermodynamiques accessibles par les méthodes de la mécanique quantique. Récemment, la simulation en physique de solides, qu'elle soit quantique ou classique, a pris une part essentielle dans tous les domaines de la physique qui propose sur une description des structures et un mode de calcul adéquat permettant la combinaison des aspects expérimentaux et théoriques.

Le but de ce travail est de déterminer et d'étudier les propriétés structurales pour les deux phases B1 et B2, ainsi, les propriétés élastiques à l'équilibre pour connaître le comportement mécanique. Nous sommes également intéressés de voir la variation des constantes élastiques avec la pression en mesurant C_{11} , C_{12} et C_{44} à différentes pressions pour les sulfures (S), sélénure (Se) et le tellure (Te) associés avec le Plomb (Pb). Dans ce cas, nous avons utilisé le pseudo-potential de Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) qui basée sur la théorie de DFT, avec l'approximation GGA pour évaluer les propriétés structurales, thermodynamiques et les paramètres élastiques.

En thermodynamiques, nous accompagnons le modèle de Debye quasi-harmonique pour valider la variation de la constante du réseau en fonction de la température, des capacités calorifiques (C_v et C_p), du coefficient de dilatation volumique et de la variation du module de compressibilité à haute pression.

Nos calculs présentés ici ont été effectués par le code ABINIT. Alors que, la fonction d'échange-corrélation (GGA-PBE) a été utilisée avec succès. En effet, les positions du cation Pb et les anions (S, Se et Te) formées la structure NaCl (FCC et de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) ou CsCl (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) sont l'origine (0, 0, 0) pour Pb et

Introduction Générale

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour S, Se et Te. Les fonctions d'onde étendues planes ont une énergie cinétique coupée de 40 Hartree. En proposant des mailles avec de nombre de points k ($8 \times 8 \times 8$) et en effectuant le calcul de l'énergie totale en fonction du volume.

Les propriétés thermodynamiques ont été réalisées selon le modèle Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme Gibbs 2 [11].

Le manuscrit est composé de trois chapitres : le premier chapitre est consacré à la description générale des matériaux chalcogénures de Plomb et leurs différentes caractéristiques, ainsi que les méthodes quantiques.

Le second chapitre traite sur les propriétés des semi-conducteurs binaires, les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques.

Les résultats obtenus de l'étude du composé PbX ($X=S, Se$ et Te) sont discutés dans le troisième chapitre. En fin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

Références

- [1] A.L. Ruoff, T.A. Grzybowski, in: S. Minomura (Ed.), Solid State Physics under Pressure, Terra Scientific, Tokyo, 1985.
- [2] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, Phys. Rev. 151 (1966) 581.
- [3] H. Overhof, U. Rossler, Phys. Stat. Sol. 37 (1970) 691.
- [4] F. Herman, R.L. Kortum, I.B. Ortenburger, J.P. Van Dyke, J. Phys. (Paris) 29 (1968) c4-c62.
- [5] G. Martinez, M. Schluter, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 11 (1975) 651.
- [6] G. Martinez, M. Schluter, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 11 (1975) 660. 15
- [7] P.J. Lin, K. Kleinman, Phys. Rev. 142 (1966) 478.
- [8] R.L. Bernick, L. Kleinman, Solid State Commun. 8 (1970) 569.
- [9] Y.W. Tung, M.L. Cohen, Phys. Rev. 180 (1969) 823.
- [10] J.H. Conklin, L.E. Johnson, G.W. Pratt Jr., Phys. Rev. 137 (1965) 1282.
- [11] J. Wang, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182.

CHAPITRE I : Méthodes Quantiques

I.1. Introduction

La théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Densite Functional Theory) constitue Actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L'Ewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham Pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

I.2. Equation de Schrödinger a un électron

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du solide décrit par la fonction d'onde ψ du solide cristallin.

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système est donnée par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{NN} \quad (I.2)$$

Avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électron –noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux .

D'où on peut écrire :

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (I.3)$$

m_i la masse de l'électron i , M_α la masse du noyau α , et Z_α sa charge.

I.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mise au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [2], on considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante.

L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} \quad (I.4)$$

Chapitre I : Méthodes Quantiques

L'équation de Schrödinger écrit alors :

$$\left[\frac{-1}{2mi} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z \alpha}{|r_i - R \alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.5)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

ψ_e : représente la fonction d'onde électronique.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde ψ .

En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.3. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (I.6)$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique [5]. Dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ^{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_3(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_3(\mathbf{r}_2) \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_3(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (I.7)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Coefficient de normalisation.

I.4. Densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, 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, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). 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. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

I.4.1. Théorème de Hohenberg – Kohn

Le formalisme de DFT est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premier théorème : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel est uniquement déterminé lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ de la particule est dans son état fondamental.

L'énergie totale E peut être écrite sous la forme :

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{F}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.8})$$

Où

$$\mathbf{F}(\rho) = \mathbf{T}[\rho] + \mathbf{V}_{\text{ee}}[\rho] \quad (\text{I.9})$$

$\mathbf{F}(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , \mathbf{T} est l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron.

Second théorème : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ quelconque correspond à la densité électronique de l'état fondamental :

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \text{Min } \mathbf{E}(\rho). \quad (\text{I.10})$$

I.4.1.1. Equations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT [7]. On considère l'équivalence entre un système N électrons en interaction dans un potentiel extérieure $V(\mathbf{r})$ et un système d'électrons en interaction dans un potentiel effectif.

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{T}_0[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{E}_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \int \mathbf{V}_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}) \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.11})$$

Où \mathbf{T}_0 est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction. $\mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $\mathbf{E}_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange – corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.13})$$

Avec $V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

I.5. Fonctionnelle d'échange –corrélation

Comme il est décrit au-dessus, la DFT au stade des équations de Kohn-Sham, est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction.

Les approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations [8].

- L'approximation de la densité locale (LDA)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA) (Local Density Approximation)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{\text{xc}}(\rho)$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale [9]. L'idée est de supposer que la densité électronique varie lentement à l'intérieur du système, en négligeant l'impact des variations locales de la densité électronique que l'énergie d'échange et de corrélation [10].

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.14})$$

$$\text{Avec} \quad \epsilon_{\text{xc}} = \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.15})$$

Où $\rho(\mathbf{r})$: Densité de charge autour du point r.

$\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho)$: l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}(\rho)$ s'écrit :

$$E_{\text{xc}}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.16})$$

Il existe également une version de LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique

qui s'appelle l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})\uparrow, \rho(\mathbf{r})\downarrow) d\mathbf{r} \quad (\text{I.17})$$

I.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisée a été introduite pour améliorer la précision des résultats du LDA [11]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi de son gradient $|\Delta\rho(\mathbf{r})|$.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\mathbf{r}), \Delta\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

I.6. Pseudo –potentiel

La technique du pseudo –potentiel est très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électronique des solides [12-15]. En théorie de pseudo-potentiel, on part du principe que la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence de chacun des atomes.

Un Pseudo potentiel est une approximation du potentiel réel. En effet, cette approximation vise à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. Ainsi, on ne traite le problème des potentiels qu'avec les électrons qui jouent un rôle dans les liaisons chimiques. Cette approximation apporte un gain en ressources informatiques. L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (minoritaires) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (majoritaire) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Ceci consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte [16].

Référence

- [1] L.H.Thomas, Pro.Combridge philos .Soc .23, 542(1927).
- [2] M. Born, J.R.Oppenheimer, Ann.phys.87, 457(1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc.Combridge philos .soc.24, 89 (1928).
- [4] D.D.Koelling and G.O Arbman, J.Phys.F5 ,2041(1975).
- [5] V.Fock, Z.Phys.61, 126(1930) ; 62,795 (1930).
- [6] P.Hohenberg, W.Khon :Phys.Rev.B136.864 (1969).
- [7] W.Kohn and L.J sham, Phys .Rev .140, A 1133 (1965).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [9] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev 145 (1996) 561.
- [10] A.N.Andriotis, Phys.Rev.B 58,15300 (1998) .
- [11] H.L Skriver, Phys. Rev .Lett .49, 1768 (1982).
- [12] J.Chelikowsky and M.L Cohen Phys. Rev B14, 552 (1976).
- [13] P.Y.Yu and M.Cardona, Fundamentals of semiconducteurs : physics and materials Properties, springer – Verlag, Berlin Heidelberg New –York (2021).
- [14] C.Brust, J.C.Philips and F.Bassani, Phys.Rev.Lett.9, 94 (1962).
- [15] I.V.Abarenkov and V. Heine, Phil.Mag.13, 529 (1965).
- [16] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Phys. Rev. B, 58:3641(1998).

CHAPITRE II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamique

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous faisons un rappel sur les propriétés physiques –chimiques des semi-conducteurs.

II.1.1. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont les matériaux utilisés pour l'élaboration des composés électroniques et optoélectroniques. Le constituant principal des composants semi-conducteurs (transistors, diodes et puce en général) est le silicium [1].

Les principes fondamentaux de la physique des semi-conducteurs sont basés sur la théorie quantique des solides cristallins. L'étude des propriétés électroniques de ces matériaux a révélé l'existence de deux bandes d'énergies caractéristique séparées par un gap ou bande interdite, ces deux bandes sont définies respectivement pour la plus basse en énergie comme bande de valence b_v et bande de conduction b_c [2].

La grandeur conductivité électrique (σ), permet de classer les semi-conducteurs entre les métaux et les isolants. Le tableau II.1, regroupe les valeurs de la conductivité électrique pour différents matériaux. Ces valeurs dépendent de la quantité des impuretés, température et champ électrique ou excitations par des photons [2] :

Tableaux II.1 : Conductivité électrique des différents matériaux.

Matériaux	Conductivité électrique (σ) $\Omega^{-1}cm^{-1}$
Métaux	10^6 à 10^4
Semi-conducteurs	10^2 à 10^{-10}
Isolants	10^{-14} à 10^{-16}

On distingue différents types de matériaux (binaire, ternaire et quaternaire) :

- Binaire : deux types d'atomes différents,
- Ternaire : trois types d'atomes différents,
- Quaternaire : quatre types d'atomes différents.

Les matériaux binaires sont formés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence égale à huit [3]. Les semi-conducteurs composés d'éléments de colonne III-V et II-VI du tableau périodique sont les plus usuels [4].

Les composants binaires Sulfure de Plomb (PbS), Séléniure de Plomb (PbSe), Tellure de Plomb (PbTe) sont des semi-conducteurs de type II-V.

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

Les chalcogénures de Plomb se cristallisent dans la structure cristalline de type NaCl.

II.1.2. Configuration électronique des composés

Les éléments S, Se et Te sont de la même famille, ils ont six électrons dans la couche externe et ils ont tendance de gagner deux et de donner un ion négatif.

Le tableau II.2 présente la configuration électronique des trois composés de structure NaCl.

Tableau II.2 : Configuration électronique utilisée dans le calcul pour la structure NaCl

Eléments	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique	Matériaux ou composés binaires (II-VI)
Pb	82	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	
S	16	$3s^2 3p^4$	(PbS) Sulfure de plomb
Se	34	$4s^2 3d^{10} 4p^4$	(PbSe) Sélénium de plomb
Te	52	$5s^2 4d^{10} 5p^4$	(PbTe) Tellure de plomb

II.1.3. Chalcogénures de Plomb PbX (X=S, Se, Te)

Les chalcogénures à base du Plomb sont des matériaux prometteurs pour des applications technologiques avancées. Ils ont été utilisés dans différents domaines (les détecteurs Infrarouges, lasers infrarouges dans les fibres optiques, matériaux thermoélectriques, panneaux solaires, et les revêtements de fenêtres) [5,6]. Le composé PbX se présente suivant la structure cristalline de type NaCl et la structure CsCl.

La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Plomb (Pb) et d'éléments Chalcogènes (S, Se et Te) décalés de $a/2$.

II.2. Propriété structurale

La structure cristalline est définie par le paramètre du réseau de bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille [7]. Par conséquent, la périodicité de la structure d'un cristal est représentée par un ensemble de points régulièrement disposés.

II.2.1. Structure cristalline

Les composés (PbS, PbSe et PbTe) cristallisent dans la structure NaCl. A haute pression, la plupart des composés II-VI, quand ils sont compressés présentent une transition de la structure tétraédrique [5].

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

Pour la structure du PbS, les atomes de soufres constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de plomb occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube), avec le groupe d'espace est Fm-3m voir la figure II.1.

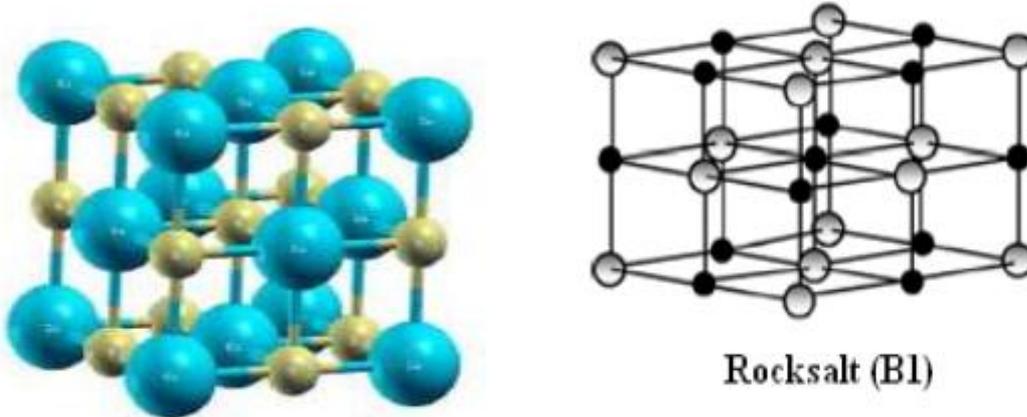


Figure II.1 : Structures cristallines cubique NaCl (B1) [8].

L'étude des propriétés des composés s'effectue dans la première zone de Brillouin pour une structure NaCl.

II.2.2. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure NaCl a la forme d'un octaèdre tronqué (figure II.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

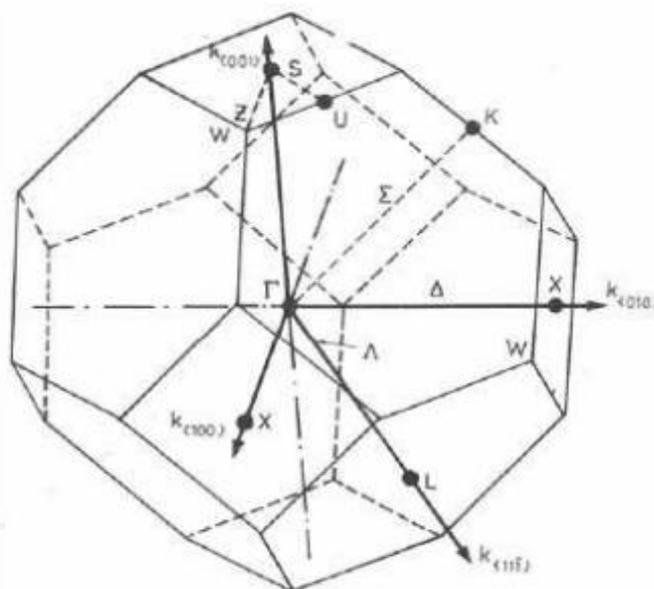


Figure II.2 : Première zone de Brillouin de la structure NaCl avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

La maille primitive de Weigner Seitz est la première zone de Brillouin. Le réseau réciproque de cette maille élémentaire a le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure II.2). La structure présente un centre de symétrie à l'origine noté Γ , et des lignes de haute symétrie comme Δ , Σ , Λ . Mais, les points d'intersection de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et qu'ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [9].

II.3. Symétrie

II.3.1. Points de haute symétrie

Ils sont définis comme suit :

Γ : il est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma}(0,0,0)$.

X : il est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées qui sont de la forme suivante :

$$K_x = \frac{2\pi}{\alpha}(+1, 0, 0).$$

$$K_y = \frac{2\pi}{\alpha}(0, +1, 0).$$

$$K_z = \frac{2\pi}{\alpha}(0, 0, +1).$$

L : il est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_l = \frac{2\pi}{\alpha}(1, 1, 1).$$

W : il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées avec les coordonnées :

$$K_w = \frac{2\pi}{\alpha}(0, \frac{1}{2}, 1).$$

Z : il est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées

$$K_z = \frac{2\pi}{\alpha}(1, \frac{1}{2}, 1).$$

II.3.2. Lignes de haute symétrie

Les lignes de haute symétrie sont définies comme suit :

Δ : elle représente la direction qui relie le centre Γ au point X .

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x=K_y$ ou $K_y=K_z$ ou $K_x=K_z$.

Λ : elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

II.3.3. Structure sphalérite

Le composé II-VI ZnS cristallise selon deux configurations principales représentées sur la figure II.3 l'une est cubique et l'autre est hexagonale. Le réseau de la blende ZnS

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

(Sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un de Zn et l'autre de S, décalés de quart de la diagonale principale (c'est le réseau dans lequel cristallise tous les composés III-V et certains composés II-VI). Le réseau de la wurtzite ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et de S, chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants.

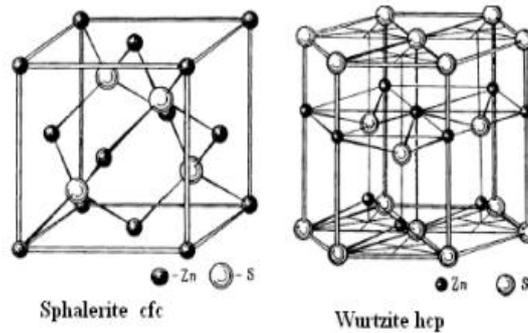


Figure II.3 : Deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS [10].

II.4. Propriétés élastiques

Le milieu élastique subit des déformations réversibles sous contraintes et en supprimant les forces responsables de ces déformations, il retrouve sa forme initiale. L'élasticité des solides est une propriété importante qui complète la stabilité du système [11].

II.4.1. Vecteur de contrainte

Nous avons deux coupes distantes d'une longueur infinitésimale dans les solides qu'ils délimitent une tranche de matériaux d'épaisseur infinitésimale, les forces des deux côtés de cette tranche de matériaux sont égales et de signes opposés.

$$\vec{T} = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{\vec{E}}{S} = T_n \vec{n} + T_{\vec{\zeta}} \vec{\zeta} \quad (\text{II.1})$$

Où

\vec{n} est la normale extérieure à la facette considérée \vec{T} est appelé vecteur contrainte pour la facette considérée T_n et $T_{\vec{\zeta}}$ sont appelées composantes normale et tangentielle du vecteur contrainte. Ce dernier dépend du point considéré et de l'orientation de la normale à la facette (figure II.5).

$$\vec{T} = \vec{T}(\text{P}, \vec{n}) = \sigma \vec{n} \quad (\text{II.2})$$

σ est le tenseur contrainte au point considéré.

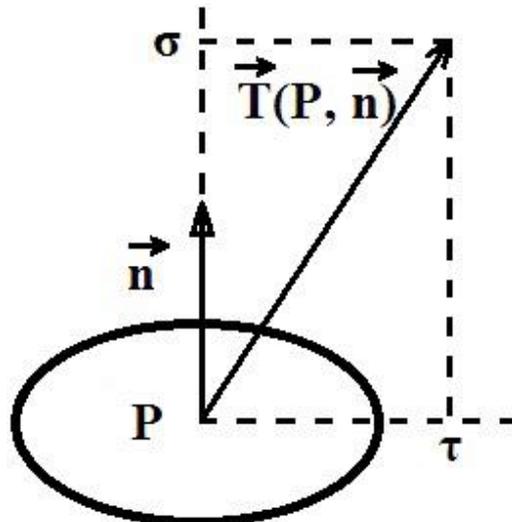


Figure II.4 : Vecteur contrainte.

II.3.2. Tenseur des contraintes

Le tenseur des contraintes σ est une application linéaire représentée par une matrice 3×3 symétrique d'éléments σ_{ij} ($i, j=1, 2, 3$) et l'équation (II.2) donne la relation matricielle.

$$\begin{pmatrix} T1 \\ T2 \\ T3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II.3})$$

Les neuf composantes σ_{ji} du tenseur des contraintes σ sont représentées sur la figure II.6. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

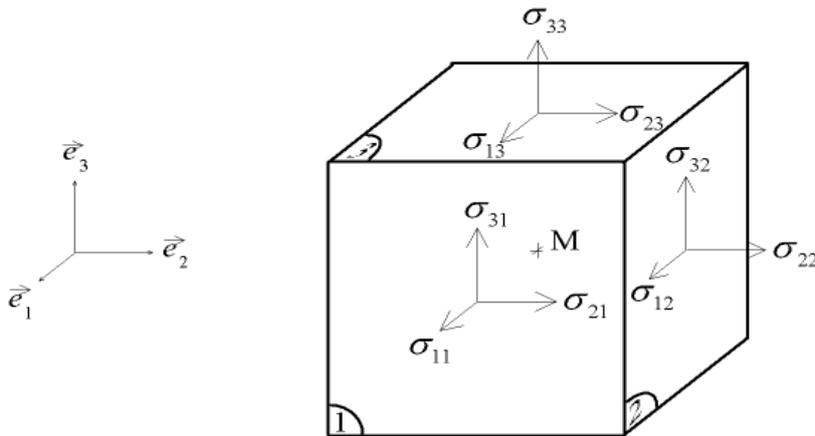


Figure II.5 : Indices et des composantes du tenseur des contraintes.

A l'équilibre et pour une contrainte homogène, les forces appliquées sont égales $\sigma_{ji} = \sigma_{ij}$ et le tenseur des contraintes est symétrique, il peut s'écrire sous forme suivante :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{II.4})$$

Les composantes σ_{ij} ($\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$) sont perpendiculaire aux facettes considérées et qu'elles sont appelées contrainte normale de traction ou de compression, ces composantes σ_{ij} avec ($i=j$) sont tangentiels à la facette considérée et qu'elles sont appelées contrainte de cisaillement. Les numérotations et les forces appliquées aux faces du cube sont schématisées sur la figure II.7.

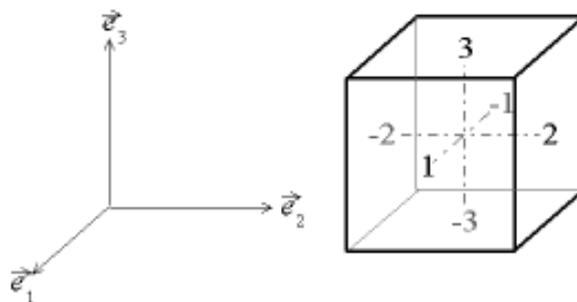


Figure II.6 : Numérotation des faces du cube.

II.4.3. Tenseur de déformation

La déformation est une modification que subit un solide sous l'action de forces appliquées. Elle caractérise le changement de forme des éléments de volume, de surface ou de ligne [12]. La déformation d'un objet est mesurée généralement à partir d'une position initiale, qui est la position du repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. La présentation de déformation subit aux matériaux sous l'action d'une contrainte, pour les trois vecteurs orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ de longueur unité sont liés au solide non déformé (Figure II.8). Une petite déformation uniforme du solide change l'orientation et la longueur des axes [13].

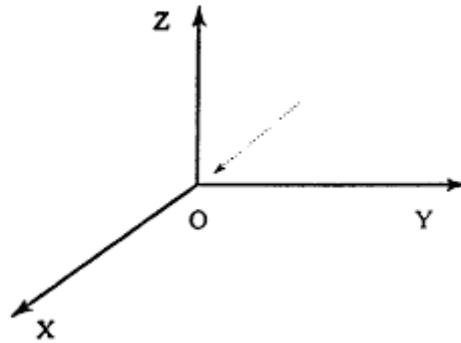


Figure II.7 : Axe de coordonnées cartésiennes : état déformé état initial.

Le tenseur décrit la déformation propre du corps, c'est un tenseur symétrique d'ordre deux qu'il compte neuf composantes, dont six indépendantes.

Soit un point matériel (M) d'un solide (S). Lors d'une déformation du matériau, le point matériel se déplace et sa position repérée par x_i avant la déformation devient après déformation x'_i . Le déplacement du point matériel est donné par le vecteur déplacement : $u_i = x'_i - x_i$.

Le tenseur des déformations E_{ij} est défini en fonction des déplacements u_i par l'équation suivante [14, 15,16].

$$T_d = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Nous remplaçons T_d par $\boldsymbol{\varepsilon}$ et l'équation (II.5) devient

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

avec les composantes diagonales sont : $e_{11} = \varepsilon_{11}$, $e_{22} = \varepsilon_{22}$, $e_{33} = \varepsilon_{33}$.

Sachant que u, v et w sont les composantes du vecteur déplacement selon les axes X, Y et Z.

Ainsi, les éléments ε_{ij} avec (i=j) sont les composantes de la déformation de cisaillement.

Alors les autres ε_{ij} sont des composantes diagonales qui décrivent les allongements ou les compressions.

II.4.3.1. Expressions de l'énergie et de tenseur des constantes élastiques

Soient, x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long des axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$ sont les coordonnées après déformation, E est l'énergie et V_0 est le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Le tenseur des déformations ε se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{II.7})$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on trouve :

$$\frac{E}{V} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (\text{II.9})$$

Le tenseur C_{ij} appelé tenseur des constantes élastiques. D'après le théorème de Schwartz, nous pouvons écrire l'égalité entre les dérivées croisées.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{tel que} \quad C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{II.10})$$

II.4.3.2. Tenseur des contraintes à l'équilibre mécanique

Le tenseur des contraintes est défini par la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (\text{II.11})$$

Sachant que le minimum d'énergie à l'équilibre mécanique est :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad \text{Alors} \quad \sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.12})$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi du Hooke). On obtient la relation de la matrice qui décrivant le réseau de Bravais initial α et le réseau déformé α' (les matrices α et α' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) [17].

II.4.4. Loi de Hooke

La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857) qui a exprimé chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations. Cette loi est écrite sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.13})$$

Où bien

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.14})$$

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

C_{ijkl} : Les composantes de ce tenseur.

S_{ijkl} : Les tenseurs de complaisances élastiques des matériaux.

II.5. Propriétés thermodynamiques

II.5.1. Système thermodynamique

Un système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules ..., ion,), de l'ordre du nombre d'Avogadro. Ce dernier peut être décrit à l'échelle macroscopie par des grandeurs statistiques (volume, pression, température, concentration), qui sont des valeurs moyennes rendant compte du comportement des diverses particules. Ces grandeurs statistiques sont appelées variables d'état [18].

La thermodynamique est un domaine de la physique chimique qui étudie la variation des grandeurs physique en fonction de la température due aux vibrations des atomes du solide. Parmi ces grandeurs sont la capacité thermique C_v à volume constant C_p à pression constant, l'entropie S , l'énergie U , l'énergie libre de vibration G et les déplacements quadratique moyens, en utilisant l'approximation quasi harmonique pour décrire les effets thermiques dépendants du volume [19].

II.5.2. Equation fondamental de Gibbs

L'énergie et l'entropie sont donc des fonctions de plusieurs variables. L'entropie est donnée par la relation suivante :

$$S=S(U, V, N_i) \text{ et } dS = \frac{\partial s}{\partial u} dU + \frac{\partial s}{\partial v} dV + \sum_i \frac{\partial s}{\partial N_i} dN_i \quad (\text{II.15})$$

L'énergie de Gibbs est donnée par la relation suivante :

$$G^*(\chi, P, T) = E(V) + PV(\chi) + A_{vib}(\chi; T)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de formule, PV correspond à la pression hydrostatique constante, A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz incluant les contributions de la vibration du réseau sur l'énergie interne et le changement d'entropie, qui est généralement obtenu par la dynamique du réseau calculs d'approximation quasi harmonique.

$$A_{vib}(\chi; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + kT \ln(1 - e^{-\hbar \omega / kT}) \right] g(\chi; \omega) d\omega$$

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

où $g(\chi; \omega)$ est la distribution de densité d'état. Compte tenu de l'effet thermique et de la relation interne des propriétés thermiques avec T et P . $G^*(\chi; P, T)$ peut-être modifié sous la forme suivante :

$$G^*(\chi; P, T) = E(\chi) + PV(\chi) + A_{vib}(\theta(V); T)$$

et l'énergie libre vibratoire de Helmholtz A_{vib} Peut s'écrire :

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right]$$

où θ est la température de Debye, n représente la formule moléculaire unitaire du numéro atomique, $D(\theta/T)$ est la fonction de Debye, qui s'écrit comme suit :

$$\theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}}$$

où M est la masse moléculaire, B_S est le module de masse adiabatique, qui est approximé par la compressibilité statique, $f(\sigma)$ peut être convergé comme :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}$$

Le coefficient de Poisson σ est tiré des constantes élastiques calculées, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V; P, T)$ en fonction de $(V; P, T)$ peut-être minimisée par rapport au volume :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0$$

En résolvant cette équation, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de masse isotherme, la capacité calorifique $C_{V,vib}$ et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par :

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)}$$

$$C_{V,vib} = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V}$$

Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques

où est le paramètre de Gruneisen , qui est défini comme [20].

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}$$

Références

- [1] C.Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris(1998).
- [2] H.Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, édition Dunod, Paris (2009).
- [3] O.Bahi, mémoire de master académique, Université kasdi-Merbah, Ouargla(2014).
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_cristaline.
- [5] See, e.g. G.P. Agrawal, N.K. Dutta, Semiconductors Lasers, Van Nostrand Reinhold, New York, 547 (1993).
- [6] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Sol. Energy Mater. 20 (1990) 235; P.K. Nair, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1149, 88 (1989).
- [7] F.Benmakhlouf, Doctorat d'état, Département de physique, université Mentouri-constantine, 2006.
- [8] Inorganic Crystal Structure Database, Version 1.3.3, ICSD 75785, Fachin formations zentrum Karlsruhe, Germany & The National Institute of Standards and Technology, USA, 2005.
- [9] J.M.Drolot, J.P.Bailon, J.Masounave, des matériaux, edition de l'école polytechnique.
- [10] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. Zinc oxide : Fundamentals, materials and device technology. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [11] M.Zenasni, Doctorat, Département de physique, faculté des sciences sidi bel-Abbes, 2018.
- [14] E. Dieulesaint et D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Masson et CIE éditeurs. 1974.
- [15] B.A. Auld, Acoustic fields and waves in solids. Vol. 1. Willey and Sons, NY, USA (1973)
- [16] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Theory of elasticity. Pergamon Press. 1975.
- [17] H.Langueur, Doctorat en science, Département de physique, université Sétif, 2014.
- [18] Université Paris VI – licence de mécanique –Module LA200-Frediric Doumenc-2008/2009.
- [19] C.Y.Ho, thermal expansion of solids Livre, I-4(1998).
- [20] Xiao.Li Yuan,Mi-An Xue, Wen Chen, and Tian-Qing An, Comput.Mater.Sci., 82, 76(2014).

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Les chalcogénures à base de Plomb sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande interdite large. Autrement dit, ils possèdent un gap d'énergie direct ou point de haute symétrie L. Nous allons utiliser deux structures cristallines NaCl (B1) et CsCl (B2).

III.2. Détail de calcul

Dans ce mémoire, les calculs ont été effectués en utilisant la DFT. Nous avons basé sur l'approximation du gradient Généralisé (GGA), en prenant la fonctionnelle de Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE) [1], en choisissant le code Abinit [2]. Ce code permet de calculer les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques, en choisissant le pseudo-potential proposé par Troullier et Martins pour les composés PbX [3]. Les propriétés thermodynamiques sont calculées à partir de la fonction de Gibbs.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental (totale) exige la convergence du processus itérative. Le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale E_T liée au nombre de points K et E_{Cutoff} converge avec la précision de l'énergie E_T (10^{-6} Hartree).

La grille choisie est de dimension k (8x8x8) correspondant à un nombre total de 512 k points dans la zone réduite de Brillouin pour les deux structures B1 et B2, par la suite, on fixe l'énergie de coupure ($E_{\text{cut}}=40$ Hartree) après l'optimisation.

Les électrons extérieurs de chaque atome, les électrons intérieurs et leurs interactions avec le noyau ont été considérée dans un arrangement pseudo-potential.

III.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales pour les trois composés PbX (X : Se, S et Te) est une étape fondamentale d'optimiser les grandeurs principales comme le paramètre de la maille cristallin qui va assurer une bonne continuation du calcul des autres propriétés.

III.3.1 Optimisation des paramètres du potentiel

L'optimisation est une étape de base pour déduire le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . En effectuant un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (Self Consistent Field « SCF »). En effet, pour connaître l'état d'un solide sous pression, il faut décrire les défauts et l'aspect thermodynamique par l'équation d'état, ainsi les paramètres d'équilibre sont obtenus par ajustement de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume sous la direction de l'équation de Murnaghan qui est donnée par

Chapitre III : Résultats et Discussions

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

Avec E_0 : énergie totale au volume d'équilibre de la maille élémentaire V_0 ;

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{et} \quad B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III-2})$$

B et B' : module de compressibilité et sa dérivée.

Les deux constantes B et B' sont évalués par l'ajustement d'une équation d'état $P(V)$ ou $E(V)$ des données expérimentales ou théoriques. Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 est obtenu au minimum de la courbe $E(V)$. La variation de l'énergie totale en fonction du volume par GGA-PBE des composés PbS, PbSe et PbTe dans la phase B1 est illustrée aux figures III.1-2-3.

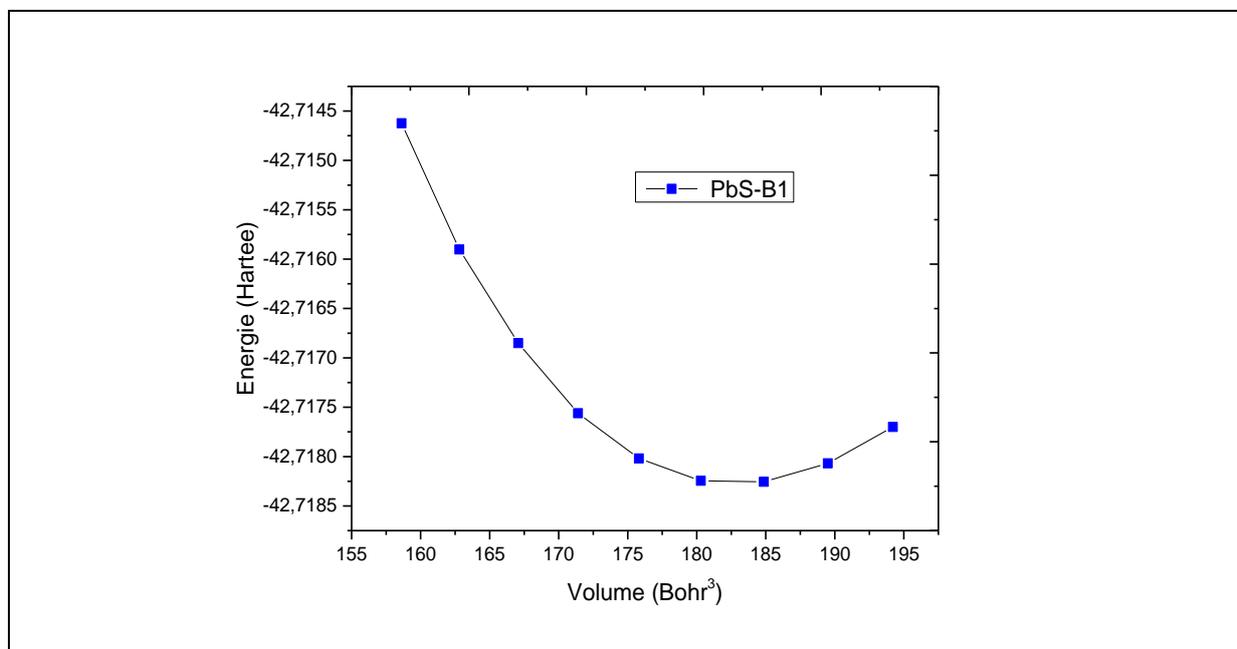


Figure.III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbS par l'approximation (GGA-PBE)

Chapitre III : Résultats et Discussions

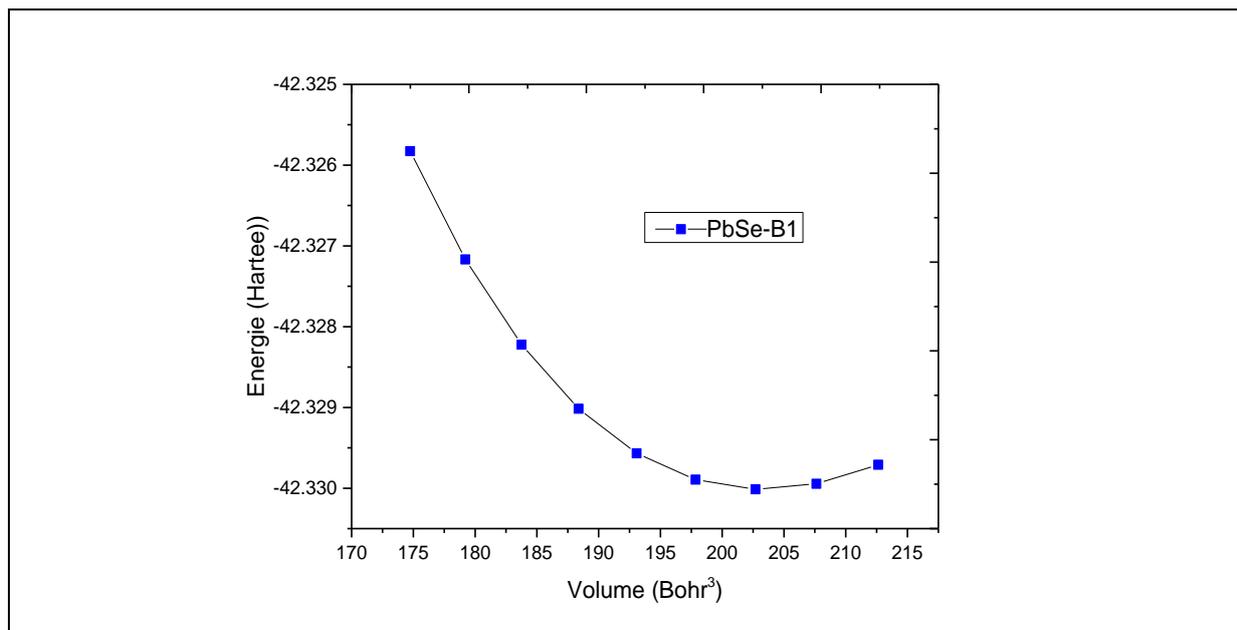


Figure.III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbSe par l'approximation (GGA-PBE)

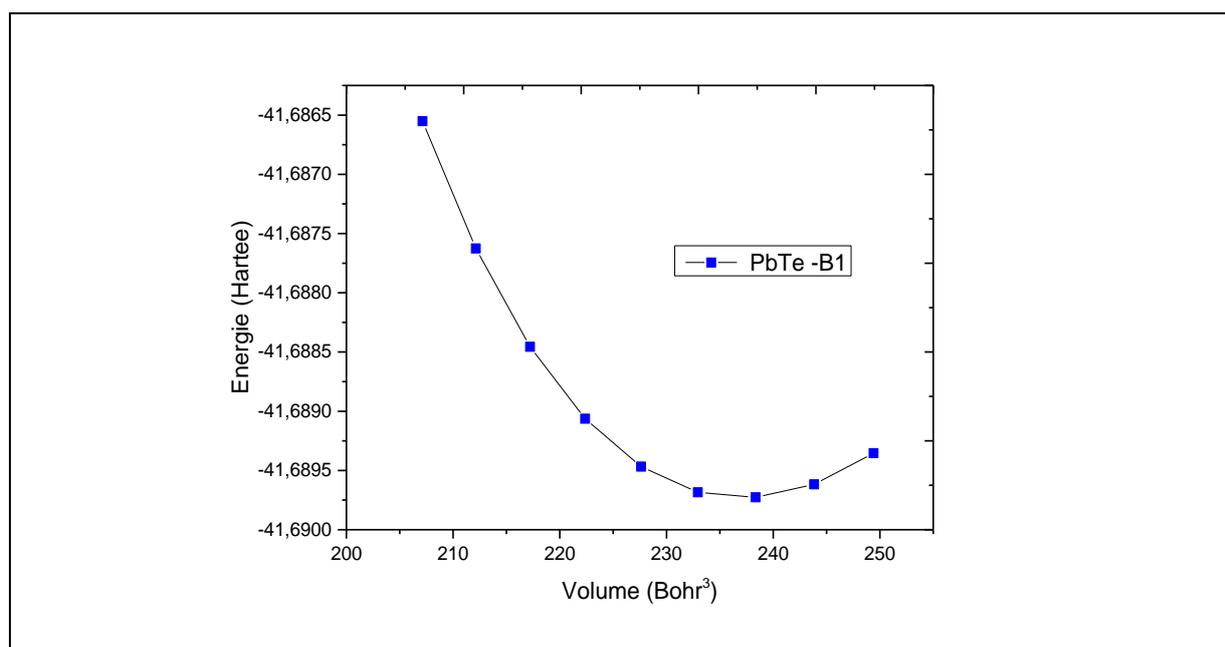


Figure.III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PbTe par l'approximation (GGA-PBE)

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée dans B1 et B2 sont comparés avec données expérimentales et à d'autres données théoriques, et ils sont donnés dans les tableaux (III.1), (III.2) et (III.3). Alors que, nous constatons une sous-estimation des paramètres de maille calculés à l'aide de l'approximation GGA-PBE par

Chapitre III : Résultats et Discussions

rapport à l'expérience qui est de l'ordre (1.29% - 1.73%) pour les composés PbS, PbSe et PbTe dans phase **B1**. Nous notons que les résultats obtenus par GGA-PBE sont en bon accord avec celles théoriques. Pour cela, nous avons choisi cette méthode pour faire la suite ou avec d'autre façon d'estimer les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques. Ce qui concerne la valeur du paramètre « **a** » est plus proche de la valeur obtenue dans la référence [6] pour **B1**, par contre pour **B2** est plus proche de la valeur expérimentale.

Tableau III.1 : Paramètre du réseau (**a**₀), le module compressibilité **B** et sa dérivée **B'** dans les deux phases **B1** et **B2** pour le composé PbS.

Structure PbS		a(Å)	B(GPa)	B'	Δa/a (%)
B1 : Phase NaCl	Nos calculs	6.006	52.73	4.06	
	Réf Théoriques	6.000 [4]	54.63[4]	4.10[4]	
	Expérience	5.929 [5]	52.9[5]	-	1.29
B2 : Phase CsCl	Notre calcul	3.660	56.85	4.54	
	Réf Théoriques	3.649 [6]	55.8[6]	4.46 [6]	
	Réf Expérimentales	-	-	-	

Tableau III.2 : Paramètre du réseau (**a**₀), le module compressibilité **B** et sa dérivée **B'** dans les deux phases **B1** et **B2** pour le composé PbSe.

Structure PbSe		a(Å)	B(GPa)	B'	Δa/a (%)
B1 : Phase NaCl	Notre calcul	6.223	46.35	4.53	
	Réf Théoriques	6.211 [4]	48.27[4]	4.35[4]	
	Réf Expérimentales	6.117 [5]	54.1[5]	-	1.73
B2 : Phase CsCl	Notre calcul	3.799	51.69	4.36	
	Réf Théoriques	3.763 [6]	51.5[6]	4.715 [6]	
	Réf Expérimentales	-	-	-	

Tableau III.3 : Paramètre du réseau (**a**₀), le module compressibilité **B** et sa dérivée **B'** dans les deux phases **B1** et **B2** pour le composé PbTe.

Structure PbTe		a(Å)	B(GPa)	B'	Δa/a (%)
B1 : Phase NaCl	Notre calcul	6.550	38.15	4.77	
	Réf Théoriques	6.554 [4]	39.95[4]	4.32[4]	
	Réf Expérimentales	6.443 [5]	41.1[5]	-	1.66
B2 : Phase CsCl	Notre calcul	4.017	41.44	4.68	
	Réf Théoriques	3.997 [6]	40.9[6]	3.801 [6]	
	Réf Expérimentales	-	-	-	

III.4. Propriétés élastiques de composés PbS, PbSe et PbTe

Les contraintes et les déformations sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan d'application. Les relations entre elles sont résolues par la décomposition en valeurs singulières pour trouver les constantes élastiques. Donc, les propriétés élastiques permettent de connaître la stabilité mécanique en fonction des déformations en passant par le calcul des constantes élastiques.

III.4.1. Calcul des constantes élastiques

Les propriétés élastiques sont liées avec la chaleur spécifique, la température de Debye, de point de fusion, ...et la résistance des matériaux. L'importance de mesure de ces constantes élastiques est donnée une explication dans les domaines suivants : ondes ultrasonores, la diffusion neutronique et diffusion de Brillouin [7,8]. La méthode de premier principe est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions qui explique la réponse linéaire des perturbations de contrainte. En raison de la symétrie et la notion de Young, le tenseur de constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de trois composés de la structure cubique sont calculés. Pour ce système, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson σ peuvent être dérivés par les relations suivantes :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{III-3})$$

Nous avons calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre pour connaître et vérifiés la stabilité mécanique des composés étudiés selon les conditions ci-dessous [9] :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad B > 0 \quad (\text{III-4})$$

Tableau III.4 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa.

Composés	PbS	PbSe	PbTe
C_{11}			
Notre calcul	130.89	121.02	110.44
Réf théoriques	136 [6]	120.8 [6]	115.7 [6]
Réf expérimentales	124 [5]	123.7 [5]	105.3 [5]
C_{12}			
Notre calcul	19.23	14.65	6.91
Réf théoriques	11.9 [6]	8.9 [6]	4.2 [6]
Réf expérimentales	33.0 [5]	19.3 [5]	7.0 [5]
C_{44}			
Notre calcul	21.66	18.63	15.51
Réf théoriques	20.1 [6]	17.2 [6]	14.3 [6]
Réf expérimentales	23.0 [5]	15.9 [5]	13.2 [5]

Chapitre III : Résultats et Discussions

Le tableau III.5 reporte les grandeurs élastiques B , G , E et σ dans la structure B1.

Tableau III.5 : Module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E en GPa, coefficient de Poisson σ et la valeur B / G pour les composés PbS, PbSe et PbTe.

Composes	B(GPa)	G(GPa)	E (GPa)	σ	B/G
PbS	56.45	32.00	80.75	0.26	1.76
PbSe	50.10	28.81	72.53	0.25	1.73
PbTe	41.42	25.77	64.04	0.24	1.60

Nous constatons que la structure **B1** est bien vérifiée aux critères précédents, ce qui signifie que nos chalcogénures de plomb sont mécaniquement stables.

III.4.2. Effet de la pression

La variation des constantes élastiques en fonction de la pression donne une idée sur le comportement mécanique qui est le responsable de la transition des phases à partir d'une certaine valeur de pression et l'arrangement atomique commence pour construire une nouvelle structure.

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques C_{ij} des composés PbX est présentée sur les figures III.4-5-6.

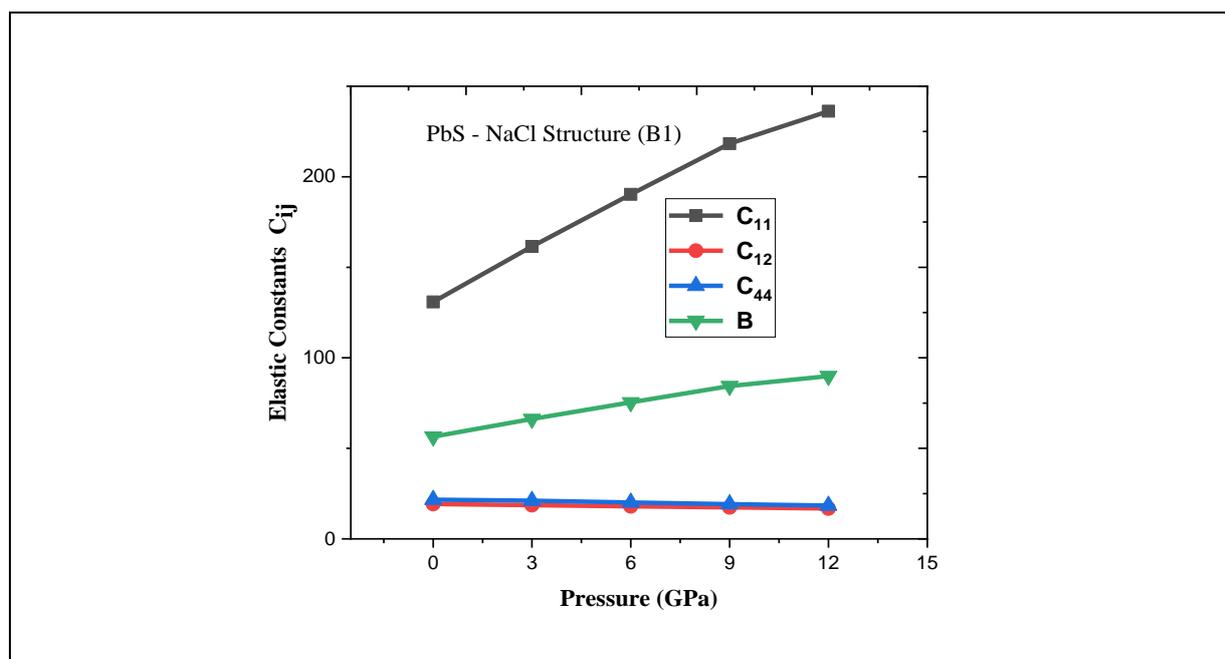


Figure III.4 : Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbS (B1).

Chapitre III : Résultats et Discussions

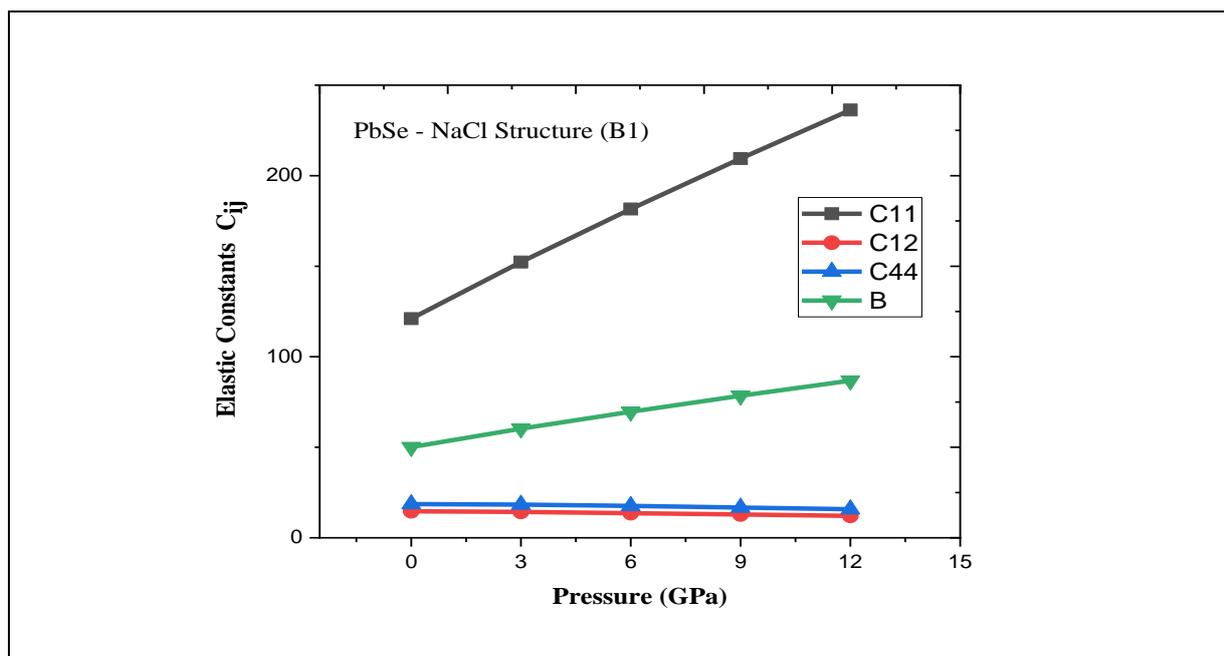


Figure III.5 : Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbSe (B1).

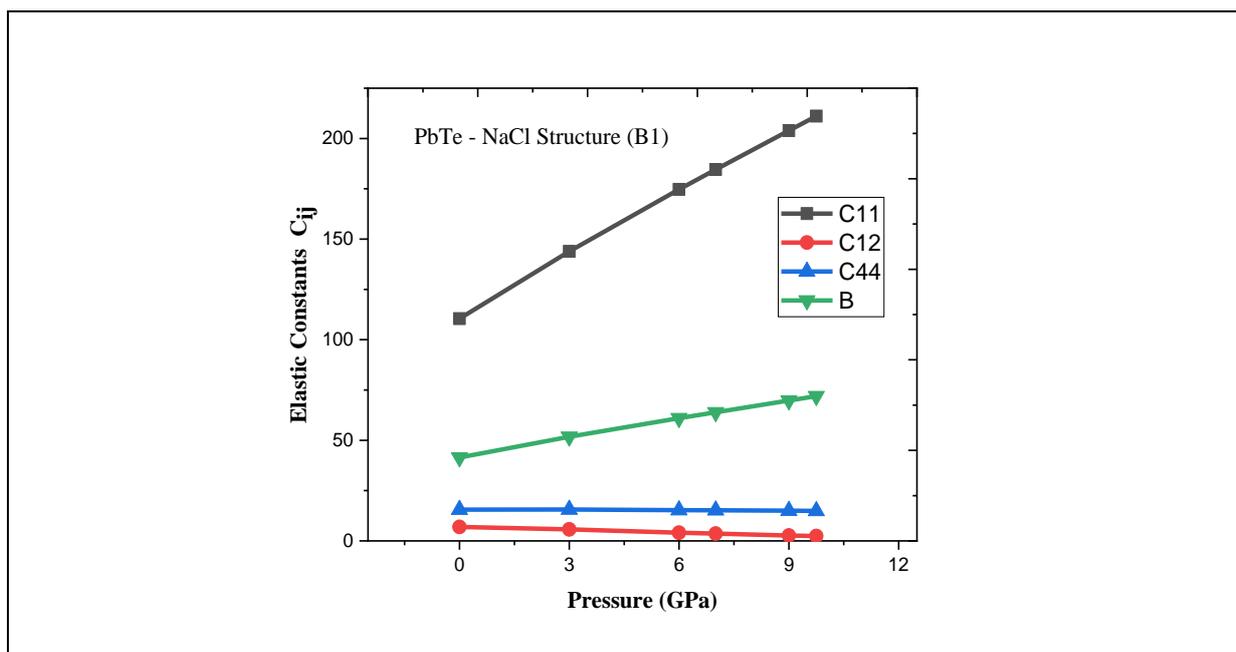


Figure III.6 : Influence de la pression sur les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} and C_{44}) et le module de compressibilité pour le composé PbTe (B1).

Nous constatons que les courbes des constantes élastiques et le module de compressibilité des trois composés en fonction de la pression ont la même allure et elles sont proportionnelles avec la pression. Nous pouvons conclure que ces composés ont les mêmes propriétés mécaniques. La courbe de B (couleur vert) se trouve entre C_{11} et C_{12} , ce résultat confirme la formule théorique III.3.

III.5. Propriétés thermodynamiques de composés PbS, PbSe et PbTe

III.5.1. Influence de la température et de la pression

Nous allons étudier des propriétés thermodynamiques, sous l'effet de pression $P=0$, $P=6$, $P=9$ GPa) et de la température (0-1200 K). Les figures III.7-8-9, présentent les variations des paramètres des réseaux de nos composés en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.

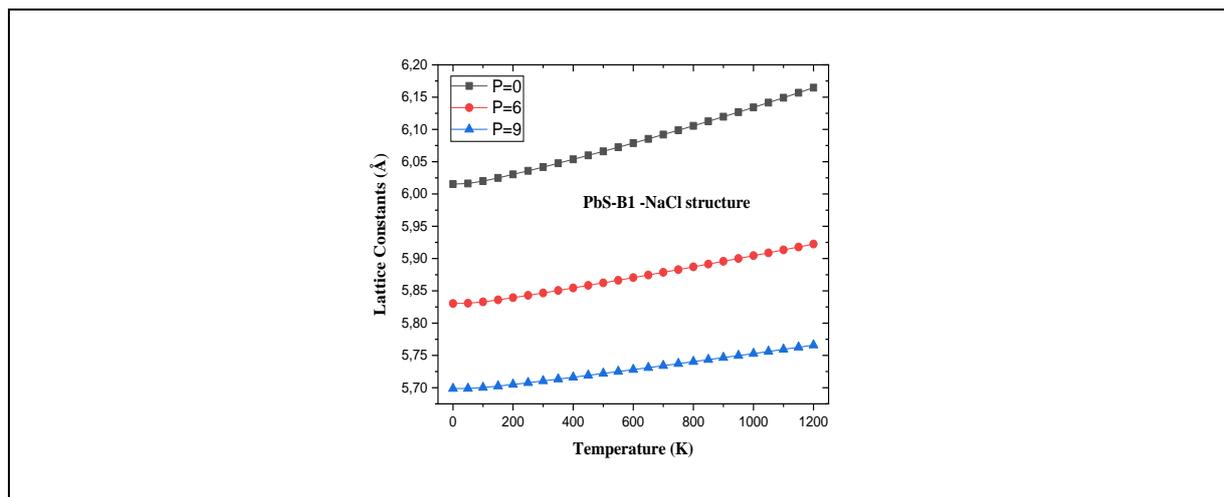


Figure III.7: Variation de paramètre du réseau de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.

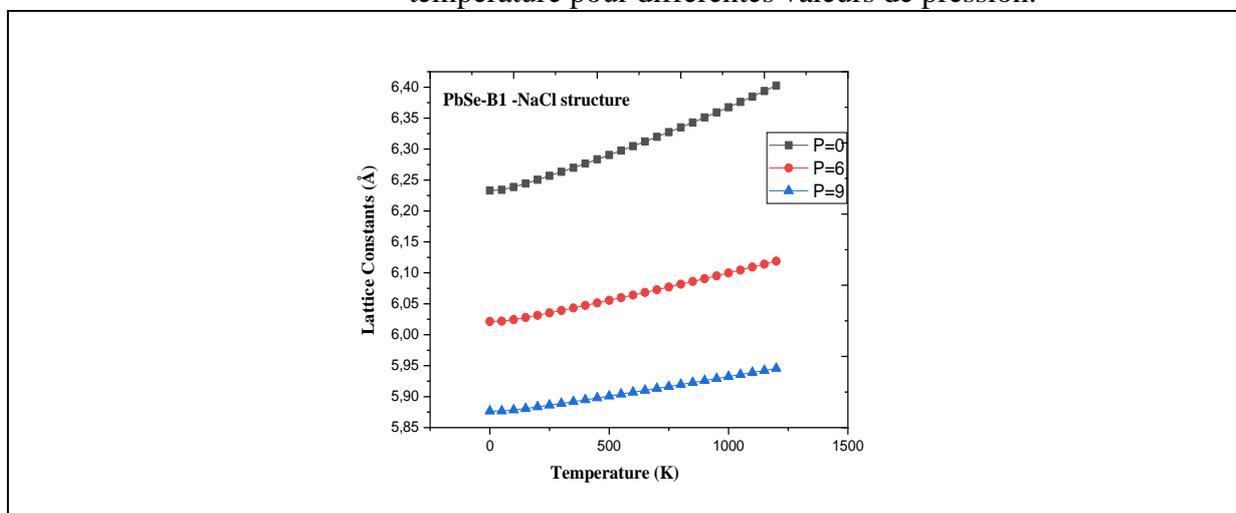


Figure III.8: Variation de paramètre du réseau de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.

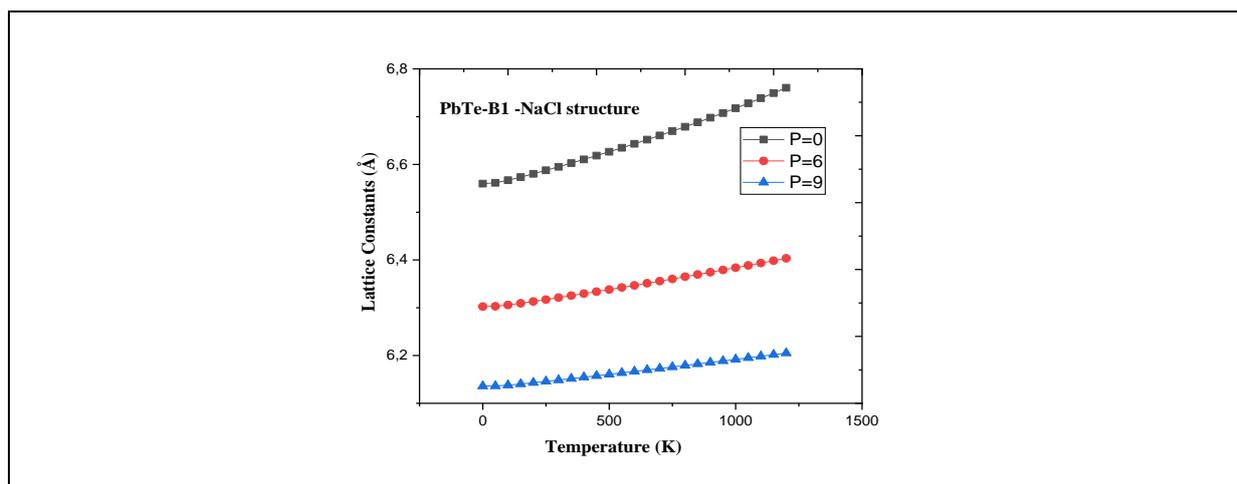


Figure III.9: Variation de paramètre du réseau (a_0) de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de pression.

L'augmentation de la température est proportionnelle au paramètre de réseau et influe légèrement sur la constante du réseau pour une valeur de la pression donnée. L'augmentation de la pression provoque la diminution de dimension de réseau cristallin. La variation du paramètre du réseau en fonction de la température peut expliquer le comportement cristallin des composés binaires constituant les alliages de Plomb.

III.5.2. Module de compressibilité

III.5.2.1. Effet de la température

Les figures III.10-11-12 illustrent la variation de B_0 de nos composés en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression P=0, P=6 et P=12 GPa.

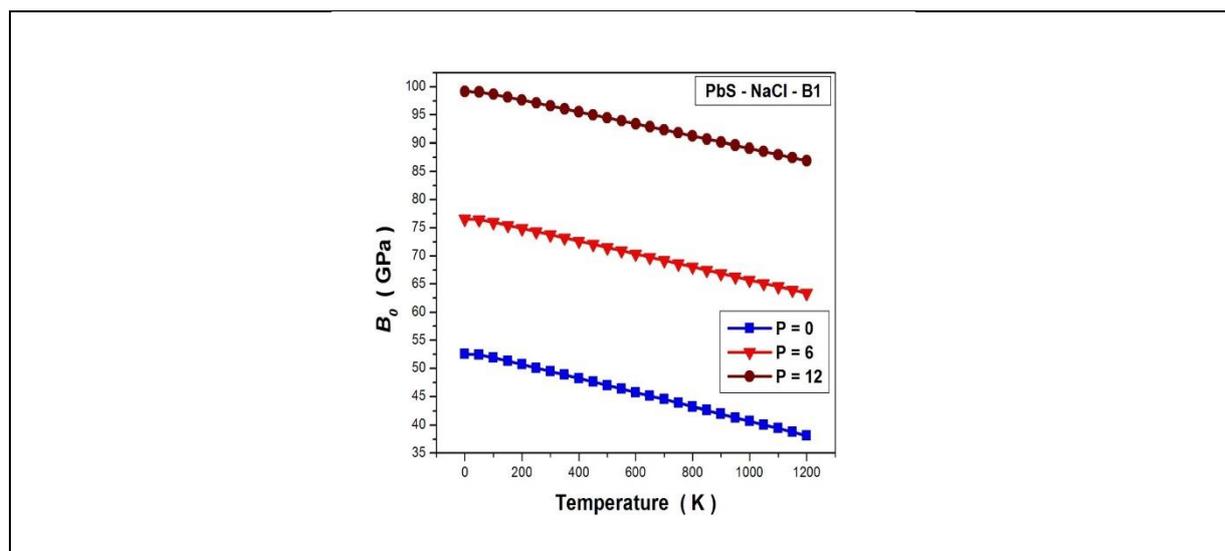


Figure III.10: Variation de B_0 de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

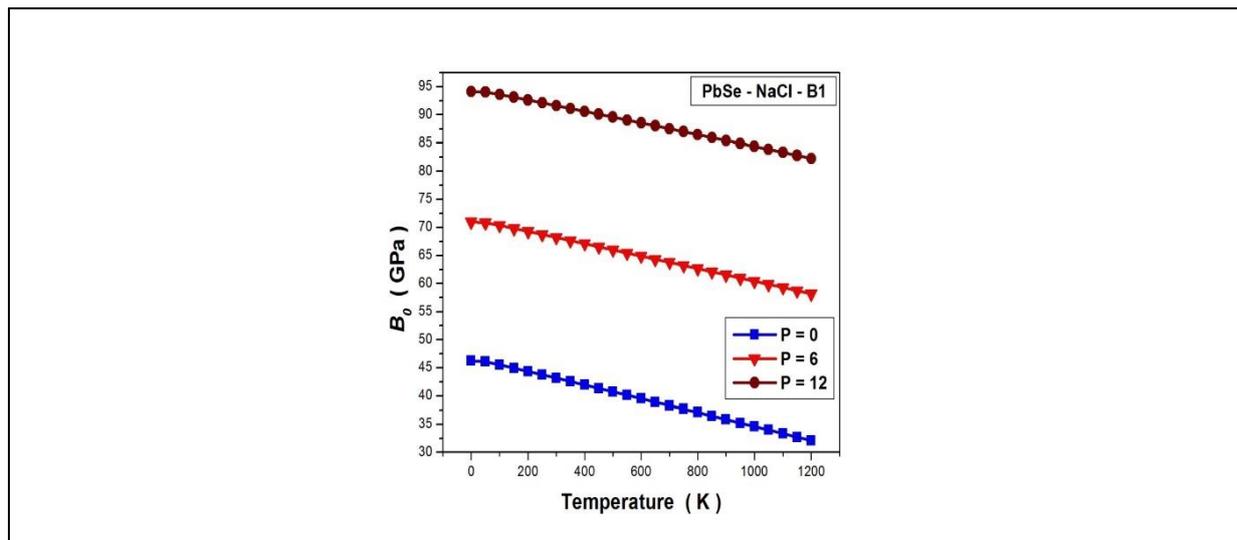


Figure III.11: Variation de B_0 de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

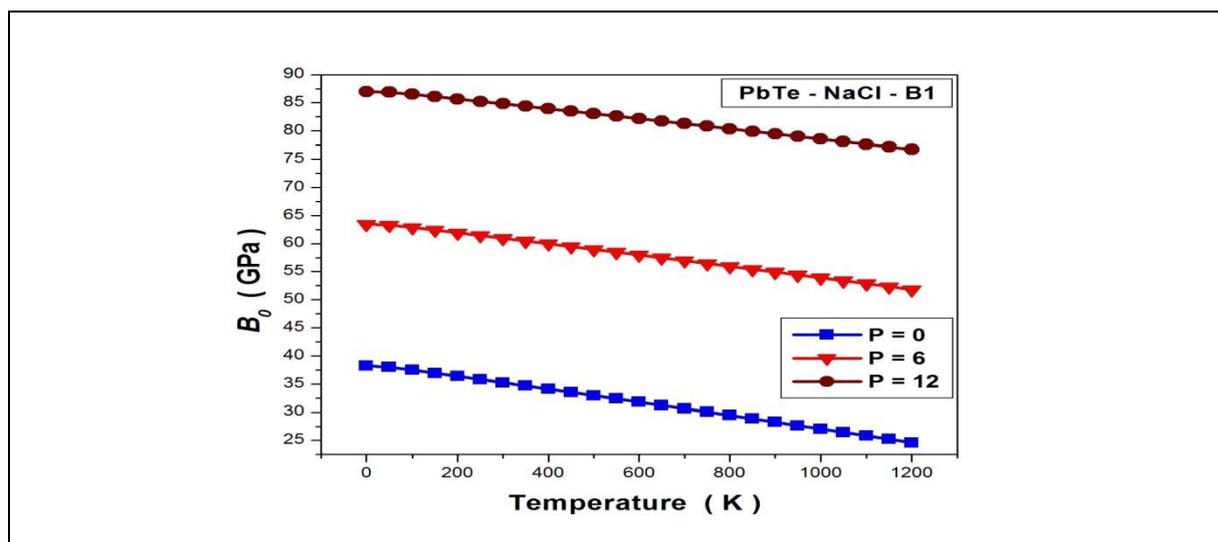


Figure III.12: Variation de B_0 de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

Par contre pour la grandeur B_0 , l'augmentation de la température est inversement proportionnelle légèrement avec le module de compressibilité pour une valeur de la pression donnée, mais l'augmentation de la pression provoque la croissance de compressibilité.

Les résultats obtenus montre bien que les grandeurs a_0 et B_0 ont un effet opposés par rapport à la température.

III.5.2.2. Effet de la pression

Les figures III.13-14-15 illustrent la variation de B_0 de nos composés en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température $T=0$, $T=300$, $T=600$ et $T=900$ K.

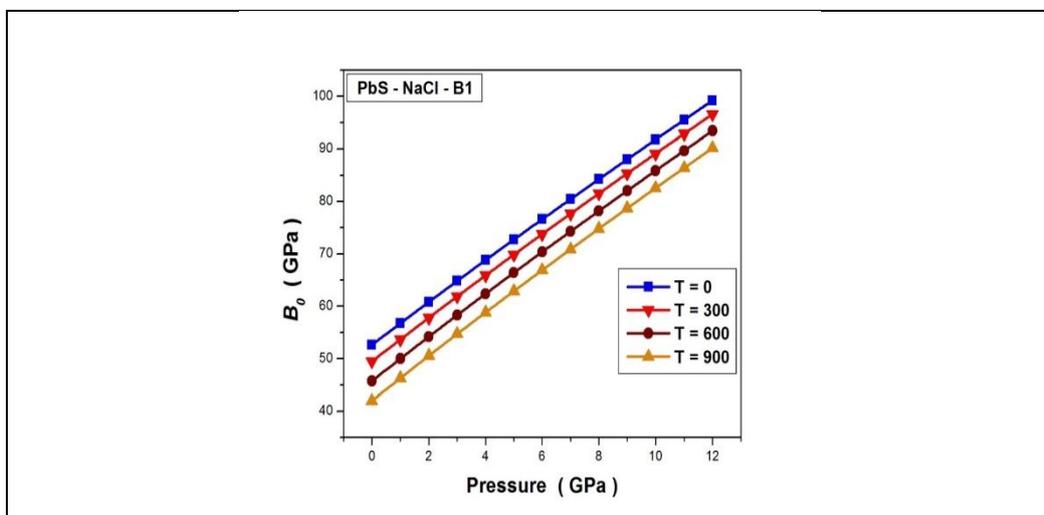


Figure III.13: Variation de B_0 de composé PbS en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.

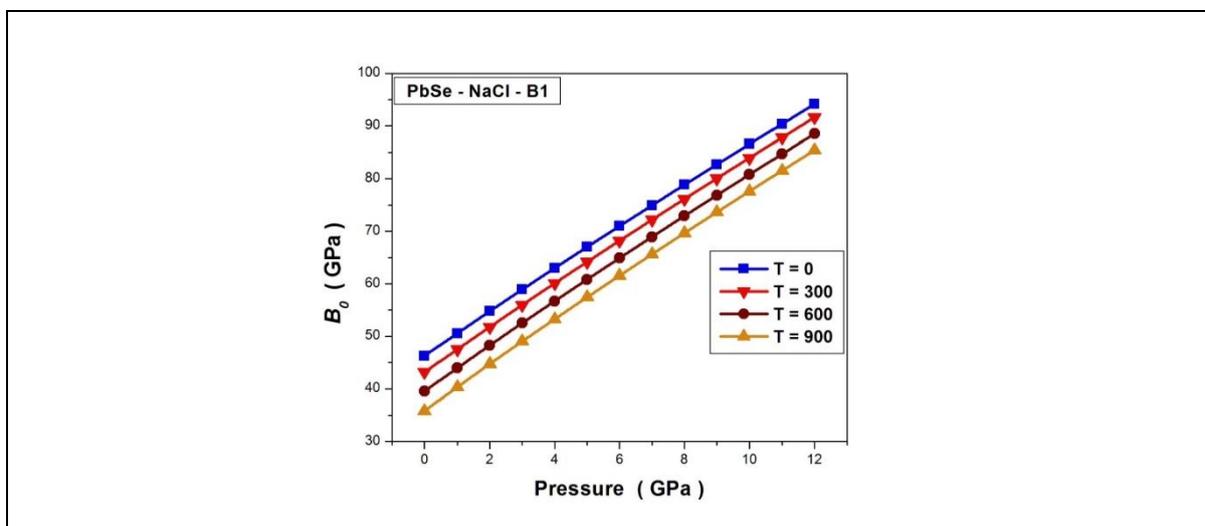


Figure III.14 : Variation de module de B_0 PbSe en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.

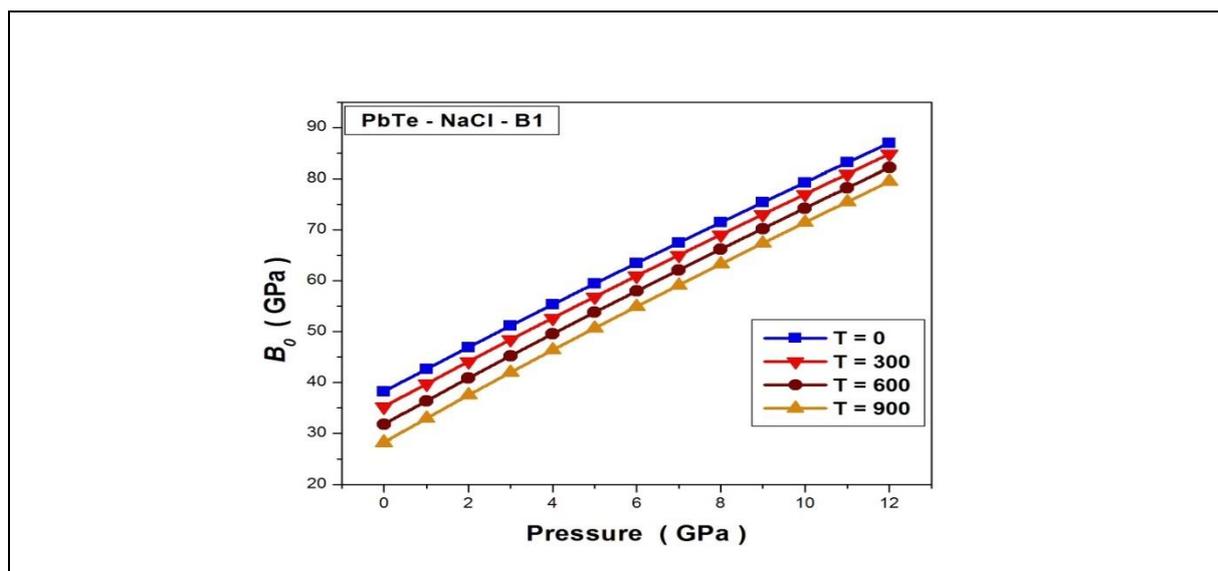


Figure III.15: Variation de B_0 de composé PbTe en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.

Il est clair, que l'augmentation de la pression est proportionnelle avec le module de compressibilité pour une valeur de la température donnée, mais, il n'y a pas un grand effet de la variation de la température sur la pente de module de compressibilité. Un comportement linéaire est observé pour la variation du module de compressibilité en fonction de la pression pour différentes valeurs de température. Cette linéarité peut être attribuée à la structure ordonnée des alliages binaires à base de Plomb.

III.5.4. Capacité calorifique à volume constant C_v

La capacité calorifique est une propriété thermodynamique importante d'un composé. Elle montre son aspect sur les propriétés vibrationnelles. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température pour trois valeurs de pressions différentes concernant nos composés est illustrée sur les figures III.16-17-18.

Nous remarquons que l'allure de C_v contient deux zones de température différentes, l'une de faibles températures de 0-100 K (C_v croît rapidement), car C_v suit la loi $C_v=f(T^3)$ et l'autre zone de 100 à 1200 K (C_v croît lentement), puis elle tend vers à une valeur plus proche de la limite de Dulong et Petit « 49.8 J/mol.K) qui devient constante correspondant à la température critique de stabilité. Nous obtenons la même forme de C_v pour différentes valeurs de la pression.

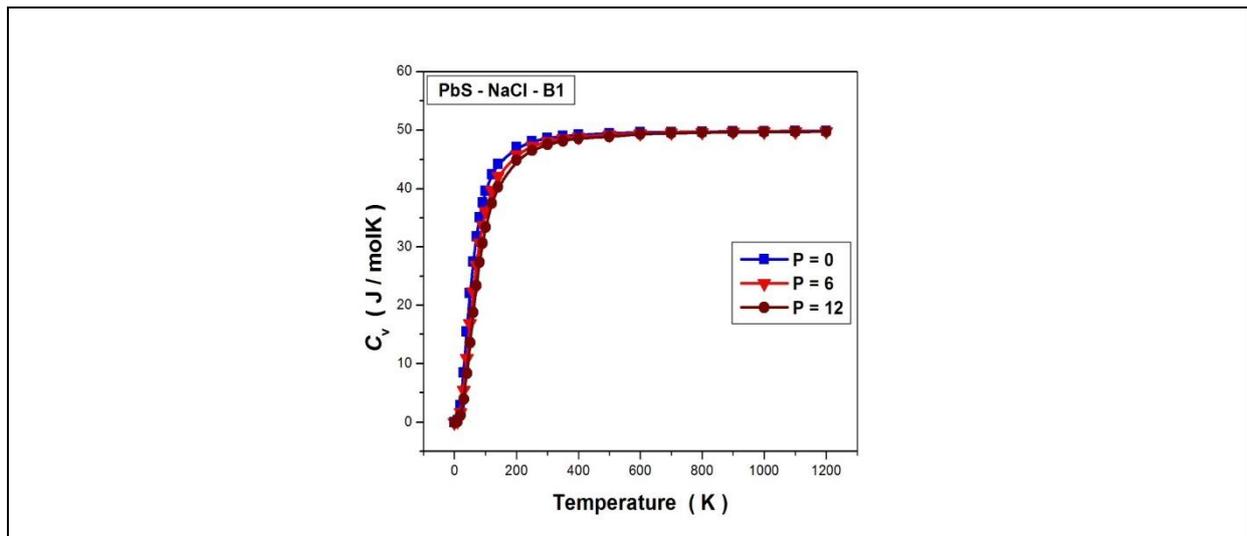


Figure III.16: Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

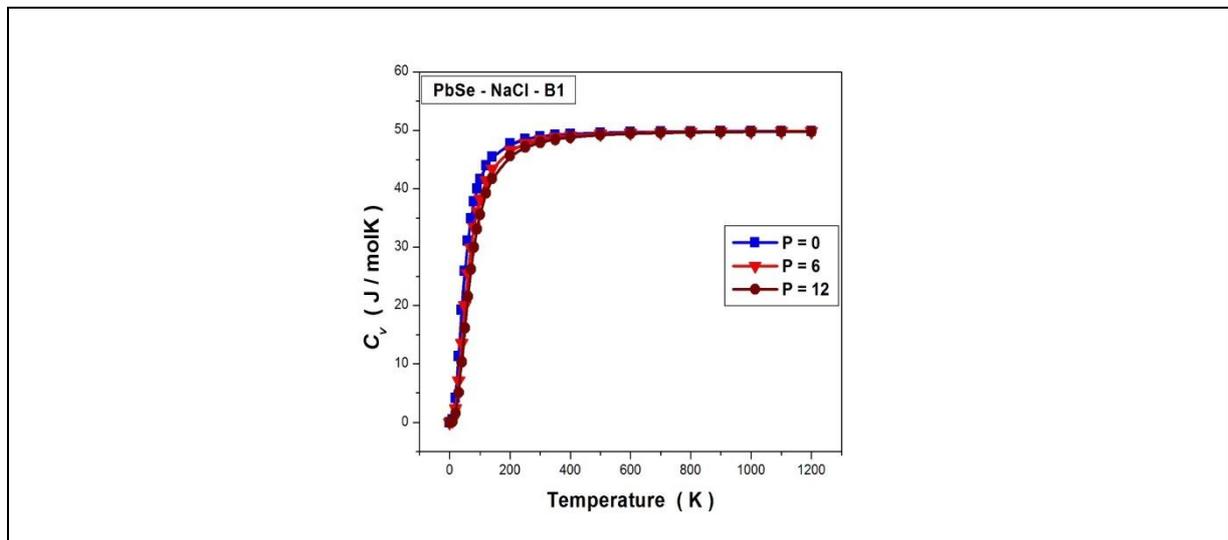


Figure III.17: Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

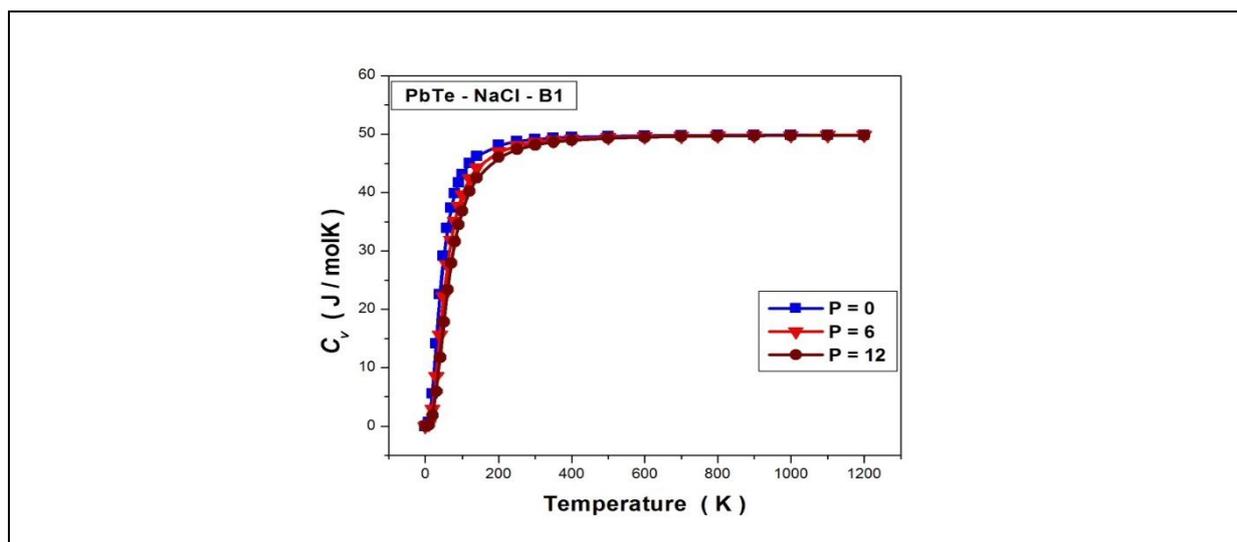


Figure III.18: Variation de la capacité calorifique C_v de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

III.6. Capacité calorifique à pression constant C_p

La variation de la capacité calorifique C_p des composés PbX en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression est représentée par les figures III-19-20-21.

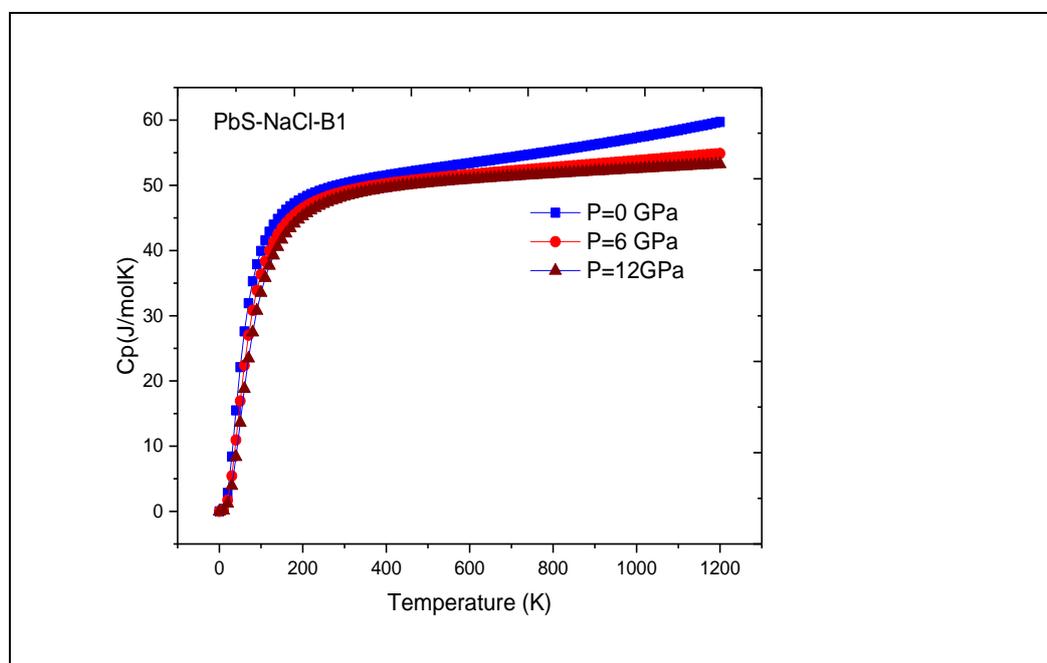


Figure III.19: Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

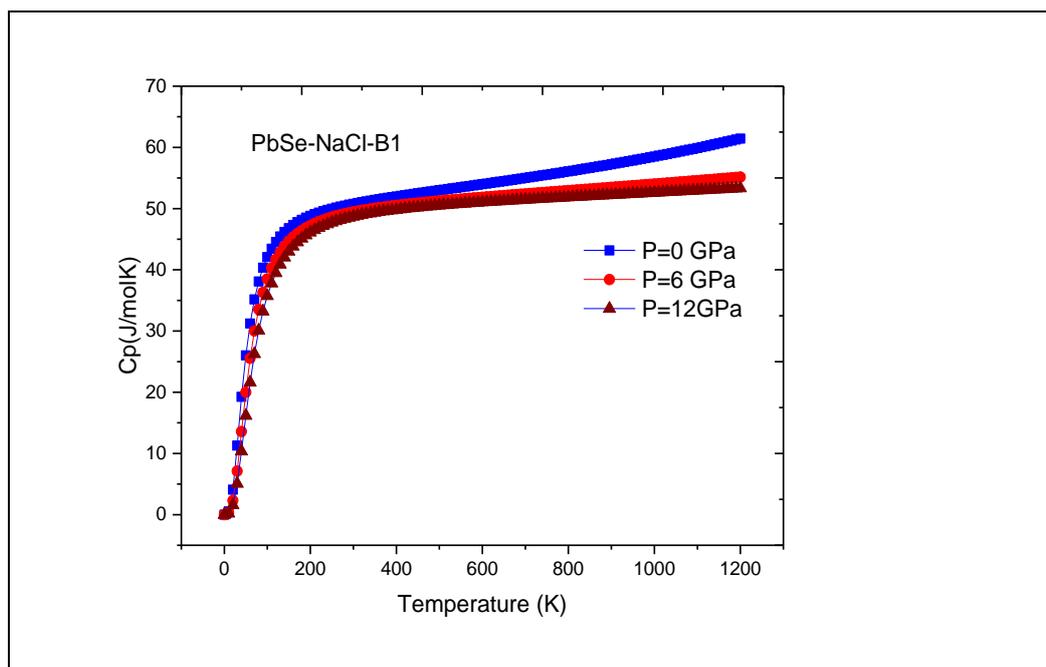


Figure III.20: Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

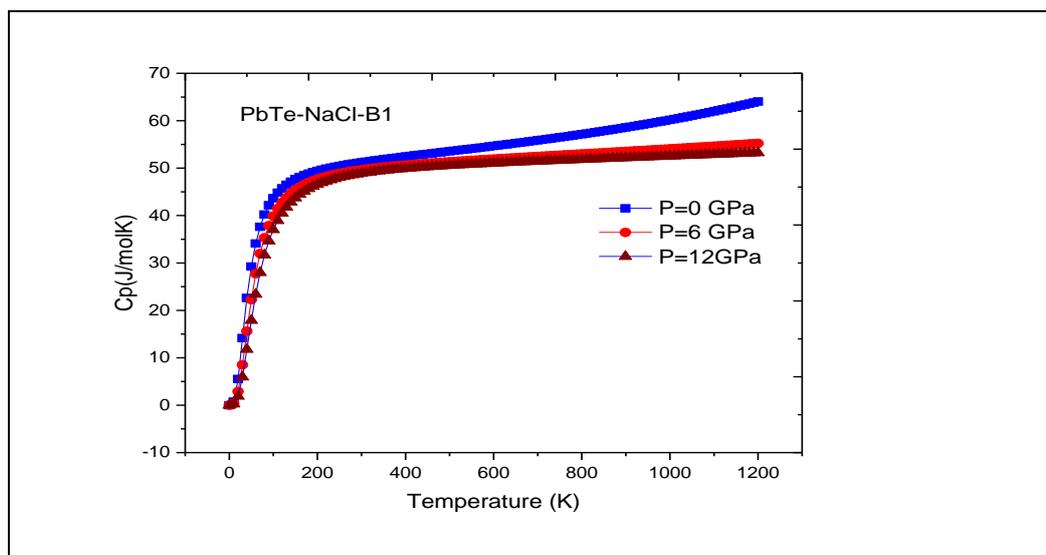


Figure III.21: Variation de la capacité calorifique C_p de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

Les figures III-19-20-21, montrent que pour les deux valeurs de pressions ($P=6$ et $P=12$ GPa) et à la température critique des composés étudiés 1200 K la valeur de C_p est constante. Par contre pour la pression nulle la valeur de C_p est supérieure à $T = 1200$ K.

III.7. Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique α explique la dépendance entre la température et le volume. Nous avons calculé α en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression. Les résultats de trois composés sont reportés sur les figures III.22-23-24.

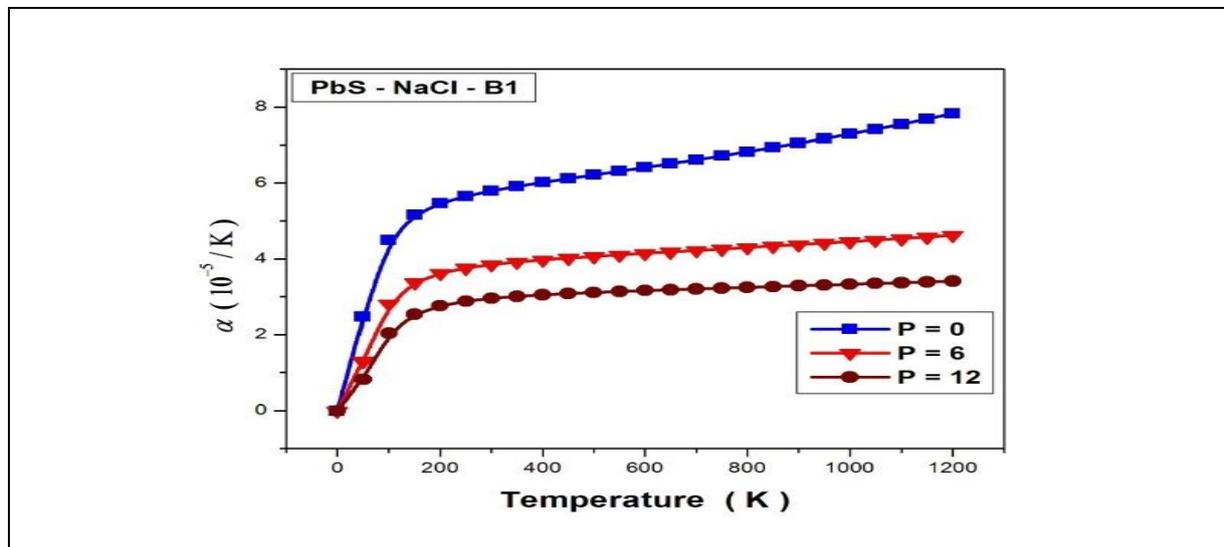


Figure III.22: Variation de coefficient de dilatation α de composé PbS en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

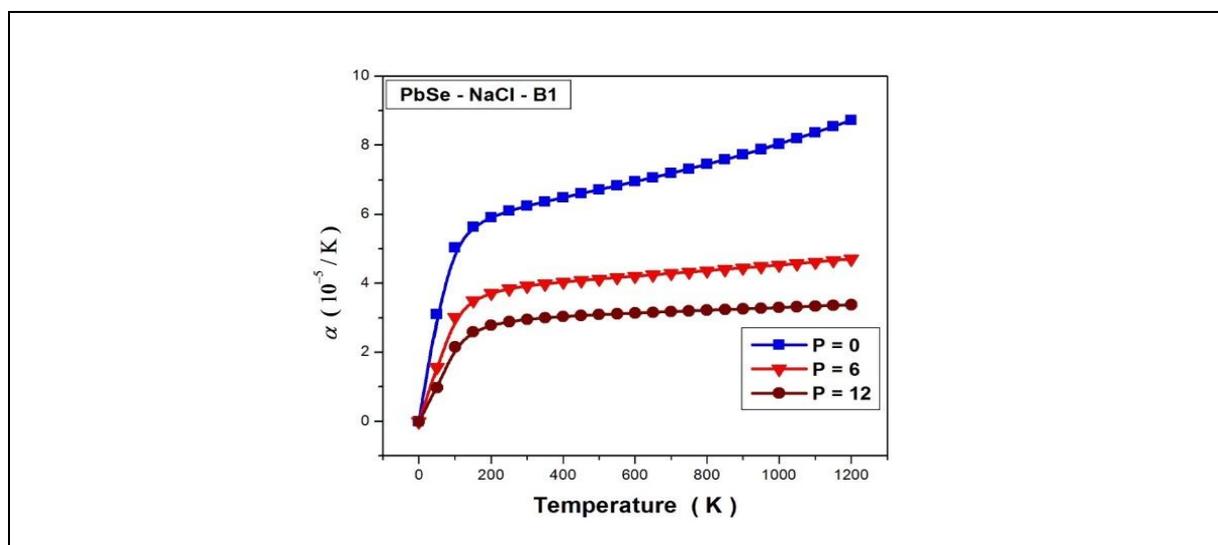


Figure III.23: Variation de coefficient de dilatation α de composé PbSe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

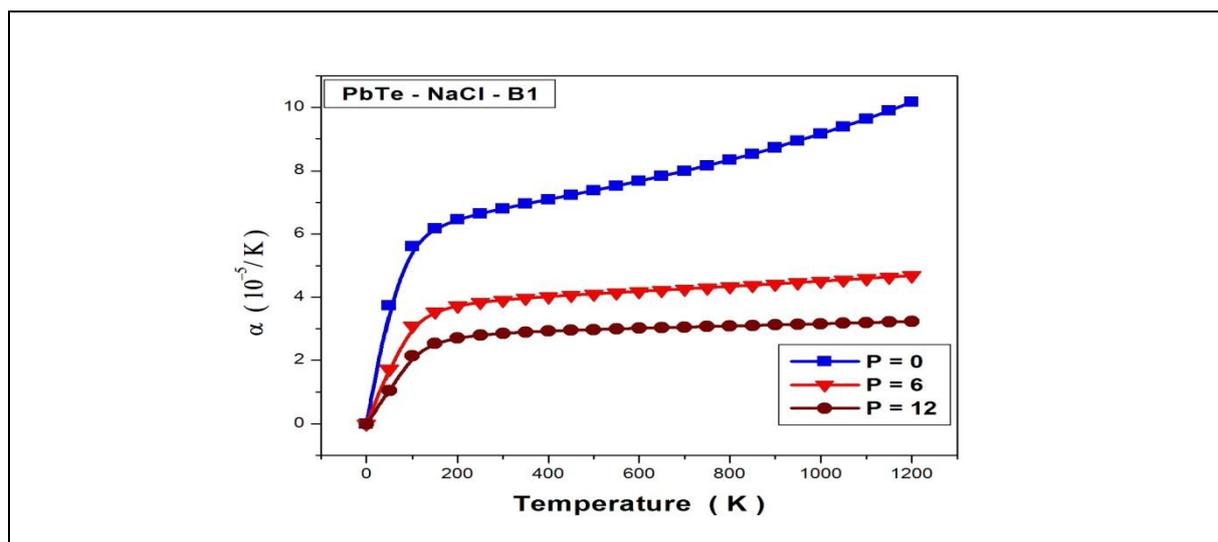


Figure III.24: Variation de coefficient de dilatation α de composé PbTe en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

D'après les graphes de la variation de coefficient de dilation thermique en fonction de la température pour 3 valeurs de pression $\alpha = f(T)$, nous commençons par $P=0$ GPa, la valeur de α augmente brusquement avec la température jusqu'à $9.9 \cdot 10^{-5}/K$, mais pour les 2 pressions suivantes 6 et 12 à $T=1200K$, l'allure diminue et les valeurs deviennent de $\alpha =4$ et $2.5 \cdot 10^{-5}/K$ respectivement, et inversement proportionnelle avec l'augmentation de la pression. Le coefficient dilatation est très sensible par rapport l'augmentation de la pression. Les composés étudiés à pression nulle possèdent une réaction forte à l'augmentation de la température.

Références

- [1] N. Troullier and J.L. Martins. Phys. Rev. B 43, p1993 (1991).
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, (1947)244. doi: 10.1073/pnas.30.9.244
- [3] A.A.Maradudin, E.W.Montroll, G.H.Weiss, I.P.Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic approximation, Academic Press, (1971).
- [4] Y. Bencherif, A. Boukra, A. Zaoui, M. Ferhat, Mater. Chem. Phys. **126** (2011) 707. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.056
- [5] 25. O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz (Eds.), *Semiconductors: Group IV Elements, IV–IV and III–IV compounds* (Landolt-Bornstein, New series, Group III, vol. **41**,Pt. A, Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [6] 28. Mohammed. Lach-hab, Dimitrios A. Papaconstantopoulos. Michael J. Mehl, J. Phys. Chem. Solids. **63** (2002) 833. doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00237-2
- [7] M.Causa, R. Dovesi, C.Pisani, C.Roetti, Phys. Rev. B33, 1308 (1986).
- [8]J.S. Tse, D.D.Klung, K.Uehara, Z.Q.Li, J.Haines, J.M.Lager, Lager, Phys. Rev.B 61, 10029 (2000).
- [9] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon, Oxford, 1954).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques à l'équilibre et à différentes pressions et températures de trois composés PbX (X=S, Se et Te) ont été calculées par l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBE). Cette dernière est basée sur la théorie de DFT. Nous avons déterminé les paramètres du réseau dans les deux phases B1 et B2, le module de compressibilité et sa dérivée B' . Les résultats obtenus concernant les paramètres des réseaux pour PbS, PbSe et PbTe à $T = 1200$ K et à $P = 0$ GPa, sont 6.16 Å, 6.42 Å et 6.75 Å. Par la suite, à $P = 9$ GPa, nous avons obtenu 5.74 Å, 5.93 Å et 6.20 Å respectivement. Nous avons aussi, déterminé les constantes élastiques et les résultats obtenus qui sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. Les deux capacités calorifiques C_v et C_p en fonction de la température pour différentes pressions ont été étudiés, ainsi que le coefficient de dilatation thermique. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation volumique (α) à $T = 1200$ K et à pression nulle sont 7.20 , 8.10 et 9.810^{-5} / K pour PbS, PbSe et PbTe respectivement.

En fin, ces calculs ouvrent de nombreuses perspectives. Nous comptons faire une étude avec d'autres propriétés physiques comme : propriétés optiques, électroniques, magnétiques...etc.

Notre travail est un point de départ pour l'étude des systèmes complexes telle que les systèmes ternaires et quaternaires à base de chalcogénures de Plomb.