

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département des Sciences de la matière

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER 2

FILIERE : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

GARSSAS Youmna

Intitulé

**Etude ab initio des propriétés physiques du sélénure de germanium
(GeSe)**

Soutenu le : 02/06/2026

Devant Le Jury composé de :

Pr. KAHOUL Abd Elhalim

Dr. BENAMRANI Ammar

Pr. DAOUD Salah

Président

Rapporteur

Examineur

Prof- U. de Bordj Bou Arreridj

MCA- U. de Bordj Bou Arreridj

Prof- U. de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2025/2026

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, **ma mère** et **mon père**.

Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien tout

au long de mes études.

A **ma sœur** chérie.

A **mes frères** adorés.

A toute **ma famille** et **mes amies**.

Que dieu les gardes et les protège.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Allah, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné le courage et la patience d'accomplir ce mémoire de Master.

Je remercie mon directeur de mémoire Dr. BENAMRANI Ammar, Maître de Conférences à l'université Mohamed El Bachir el Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour son support, son aide et ses conseils durant la préparation de mon mémoire de Master.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur KAHOUAL Abd Elhalim, Professeur à l'université de Bordj Bou Arréridj pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury. Je remercie également Monsieur DAOUD Salah, , Professeur à l'université de Bordj Bou Arréridj, d'avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse ma gratitude à ma famille, et particulièrement à mon père, ainsi qu'à mes collègues et amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement. Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique, qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour me guider tout au long de ce parcours.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

KS : Equation de Kohn et Sham (*Kohn-Sham equation*)

Scf : Self-consistent (Auto-cohérent)

Nscf : Non self-consistent

GGA : Approximation du gradient généralisé

LDA : Approximation de la densité locale

E_F : Énergie du niveau de Fermi

Ecutwfc : Le cut-off d'énergie sur les fonctions d'onde

Etot : Energie totale

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

DFT-D3 : Théorie de la fonctionnelle de la densité avec correction de dispersion version 3.

f.u : Unité de formule (formula unit)

ONCV : Pseudopotentiels optimisés à norme conservée de Vanderbilt.

QHA : Approximation quasi-harmonique

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1	<i>Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique α</i>	7
Figure I.2	<i>Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique α projetée selon l'axe c</i>	7
Figure I.3	<i>Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique β</i>	8
Figure I.4	<i>Vue projetée le long de l'axe c de la structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique β</i>	9
Figure I.5	<i>Maille conventionnelle du GeSe (hexagonale γ)</i>	10
Figure I.6	<i>Vue projetée le long de l'axe c de la structure cristalline du GeSe dans la phase γ</i>	10

Chapitre 2

Figure II.1	<i>Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham</i>	24
--------------------	--	----

Chapitre 3

Figure III.1	<i>Variation de l'énergie totale du GeSe en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} (a, c et e) et en fonction du maillage de points k (b, d et f) dans les trois phases α, β et γ .</i>	39
Figure III.2	<i>Variation de l'énergie moyenne du GeSe (par unité de formule) en fonction du volume de la maille (phases α, β et γ)</i>	46
Figure III.3	<i>Zones de Brillouin des réseaux (a) orthorhombique (b) hexagonale</i>	47
Figure III.4	<i>Structures de bandes électroniques du GeSe obtenues par les fonctionnelles PBE et PBE+DFT-D3</i>	49

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1	<i>Propriétés physico-chimiques du germanium</i>	5
Tableau 1.2	<i>Propriétés physico-chimiques du sélénium</i>	5

Chapitre 3

Tableau III.1	<i>Paramètres de maille du GeSe dans les phases α et β et γ calculés théoriquement et comparés avec les données expérimentales et théoriques</i>	41
Tableau III.2	<i>Volume à l'équilibre V_0, module de compressibilité B_0 et dérivée du module de compressibilité B' du GeSe dans les phases α, β et γ</i>	44
Tableau III.3	<i>Les points de haute symétrie des structures orthorhombique et hexagonale</i>	48
Tableau III.4	<i>Les gaps électroniques E_g (en eV) du GeSe dans les phases α, β et γ calculés et comparés avec les autres résultats théoriques et expérimentaux</i>	50
Tableau III.5	<i>Constantes élastiques C_{ij} du semiconducteur GeSe dans la phase ortho- rhombique α calculés théoriquement et comparés avec les autres résultats théoriques et expérimentaux</i>	53

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	1
-----------------------	---

Chapitre I : Généralités sur le matériau (GeSe)

I.1	Les semiconducteurs type IV-VI	3
I.2	Le sélénure de germanium GeSe	3
I.2.1	Propriétés physico-chimiques du sélénure du germanium	3
I.2.1.1	Le Germanium	4
I.2.1.2	Le Sélénium	5
I.2.2	Phases cristallines du Sélénure du germanium	6
I.2.2.1	La phase orthorhombique α	6
I.2.2.2	La phase orthorhombique β	8
I.2.2.3	La phase hexagonale γ	9
I.2.3	Applications du sélénure du germanium	11
I.3	Conclusion	11

Chapitre II : Approche théorique

II.1	Introduction	15
II.2	L'équation de Schrödinger d'un système à N corps	15
II.3	Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4	Approximation de Hartree	18
II.5	Approximation de Hartree-Fock	18
II.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.6.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19

II.6.1.1	Premier théorème	20
II.6.1.2	Deuxième théorème	20
II.6.2	Les équations de Kohn et Sham	21
II.6.3	Potentiel d'échange et de corrélation	25
II.6.3.1	Approximation de la densité locale (LDA)	26
II.6.3.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	27
II.6.4	Avantages de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
II.6.5	Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
II.7	Conclusion	29

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Introduction	33
III.2	Description des codes de calcul utilisés	34
III.2.1	Quantum Espresso	34
III.2.2	Thermo_PW	36
III.3	Détails de calcul	37
III.3.1	Tests de convergence	38
III.4	Propriétés structurales du composé GeSe	40
III.4.1	Paramètres structuraux et équation d'état (EOS)	40
III.5	Propriétés électroniques du composé GeSe	47
III.5.1	Structures de bandes électroniques	47
III.5.2	Les gaps de bandes d'énergie	50
III.6	Propriétés élastiques du GeSe	52
III.6.1	Constantes élastiques et critères de stabilité	52

III.7	Conclusion	55
	Conclusion générale	59
	Références	

Introduction générale

Introduction générale

Le sélénure de germanium GeSe est un matériau semi-conducteur de type IV-VI. Il présente une structure lamellaire avec un fort couplage covalent à l'intérieur des couches et une interaction de Van der Waals entre les couches. La structure lamellaire induit une forte anisotropie dans ses propriétés physiques. Le GeSe a fait l'objet de recherches intensives ces dernières années en raison de ses propriétés physiques uniques. L'une des propriétés physiques les plus remarquables du GeSe est son coefficient d'absorption optique élevé. Il présente un gap d'énergie étroit (*narrow gap*) qui lui rend un bon absorbeur de lumière visible et proche infrarouge. Cette propriété fait du GeSe un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques et photo détectrices.

Vu l'importance du Sélénium de Germanium GeSe dans ses états massif (*Bulk*) ou lamellaire (*Layered*), plusieurs études expérimentales et théoriques ont été faits sur ce matériau.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques du sélénure de germanium GeSe, notamment les propriétés structurales, électroniques et élastiques en utilisant les codes Quantum ESPRESSO et Thermo_PW. Pour mener à bien ce travail, ce mémoire est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du sélénure de germanium, ainsi que celles de ses éléments constitutifs, ses phases cristallines et ses applications technologiques.

Introduction générale

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, telles que l'approximation de Born-Oppenheimer, ainsi que celles de Hartree et de Hartree-Fock. Par ailleurs, nous avons exposé la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue le noyau de la plupart des codes de calcul ab-initio.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté et analysé en détails nos résultats de calcul. Ces résultats ont été comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin, notre travail est clôturé par une conclusion générale

Chapitre I

Généralités sur le matériau (GeSe)

Chapitre I : Généralités sur le matériau (GeSe)

I.1 Les semiconducteurs type IV-VI

Les semi-conducteurs de type IV–VI constituent une famille importante de matériaux binaires formés par l’association d’un élément du groupe IV du tableau périodique, tel que le germanium (Ge), l’étain (Sn) ou le plomb (Pb), avec un élément du groupe VI, comme le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te). D’une manière générale, les semi-conducteurs IV–VI possèdent des bandes interdites relativement faibles à modérées, ce qui les rend particulièrement intéressants pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques. Plusieurs de ces composés présentent également une forte absorption lumineuse, une bonne mobilité des porteurs de charge ainsi que des propriétés dépendantes de la taille et de la forme lorsqu’ils sont élaborés à l’échelle nanométrique. À l’état nanocristallin, leurs caractéristiques électroniques et optiques peuvent être ajustées par effet de confinement quantique.

Parmi ces semiconducteurs, on cite le sélénure de germanium GeSe qui a suscité une attention particulière en raison de ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles, ainsi que de ses applications prometteuses en optoélectronique et en thermoélectricité [1].

I.2 Le sélénure de germanium GeSe

I.2.1 Propriétés physico-chimiques du sélénure de germanium

Le sélénure de germanium est un semiconducteur de type IV-VI qui se cristallise dans la phase orthorhombique de type *Pnma* (groupe d’espace n° 62) dans les conditions normales de pression et de température. Le GeSe est de couleur noir et de densité 5.56 g/cm³. Il est formé par la réaction

directe sous vide du germanium Ge et du sélénium Se à une température variante entre 600 °C et 700 °C [2]. Le séléniure de germanium est un matériau privilégié dans les applications de photodétecteurs [3], les cellules solaires [4] et en thermoélectricité [5,6]. Les propriétés physico-chimiques de ses composants sont :

I.2.1.1 Le germanium (Ge)

Le germanium (Ge), élément chimique de numéro atomique 32, a été découvert en 1886 par le chimiste allemand Clemens Winkler. Il a été initialement utilisé dans des diodes à contact ponctuel pour la détection des signaux radar durant la Seconde Guerre mondiale, contribuant ainsi au développement du premier dispositif électronique à semi-conducteur, à savoir le transistor.

Malgré une bande interdite relativement faible, l'absence d'un oxyde stable et une forte densité d'états de surface, qui ont limité son utilisation au profit du silicium, le germanium a bénéficié de l'introduction de techniques telles que le dopage par diffusion, permettant la fabrication de diodes de type PIN avec de larges régions de déplétion.

L'intérêt pour le germanium a ensuite été renouvelé grâce à son utilisation dans les détecteurs infrarouges et au développement de détecteurs à haute pureté offrant des performances élevées. Il est également utilisé dans les thermistances fonctionnant à très basse température. Plus récemment, le germanium a retrouvé une place importante dans l'électronique moderne en raison de la grande mobilité de ses porteurs de charge et de sa capacité à améliorer les performances des dispositifs lorsqu'il est intégré au silicium [7].

Le tableau I.1 présente un résumé de certaines propriétés physico-chimiques du germanium (Ge).

Chapitre I : Généralités sur le matériau (GeSe)

Symbole chimique	Ge	Masse atomique	78,97 g/mol
Période	4	Point de fusion	938,2–938,3 °C
Bloc	p	Point d'ébullition	≈ 2830–2833 °C
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	Densité (à 25 °C)	5,323 g.cm ⁻³
Numéro atomique	32	Bande interdite (à 300 K)	≈ 0,66–0,67 eV
Couleur	Gris-blanc	Structure cristalline (à 300K)	Cubique diamant

Tableau I.1 *Propriétés physico-chimiques du germanium [8-9]*

I.2.1.2 Le Sélénium (Se)

Le sélénium Se de numéro atomique $Z=34$, existe sous forme de métal gris argenté pour l'un de ses allotropes, ou bien comme une poudre rouge amorphe moins stable. Il s'enflamme à l'air libre, résiste à l'eau, mais se dissout dans l'acide nitrique concentré et en milieu basique. On l'emploie dans les cellules photoélectriques, les photocopieurs, les panneaux photovoltaïques et les semi-conducteurs [10].

Le tableau I.2 présente un résumé de certaines propriétés physico-chimiques du sélénium (Se).

Symbole chimique	Se	Masse atomique	72,59 g/mol
Période	4	Point de fusion	≈ 217–221 °C
Bloc	p	Point d'ébullition	≈ 685 °C
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Densité (à 25 °C)	4,8 g.cm ⁻³
Numéro atomique	34	Bande interdite (à 300 K)	1,8–1,95 eV
Couleur	gris métallique	Structure cristalline (à 300K)	hexagonale

Tableau I.2 *Propriétés physico-chimiques du sélénium [11,12,13]*

I.2.2 Phases cristallines du sélénure du germanium

Le GeSe se cristallise dans plusieurs phases cristallines à savoir les conditions de pression et de la température. Les structures possibles dans lesquelles le GeSe cristallise sont orthorhombique α , orthorhombique β , hexagonale γ . Parmi des trois phases, la phase la plus stable est la phase orthorhombique α à température ambiante. La phase orthorhombique β n'est stable qu'à haute pression tandis que la phase hexagonale bien que métastable à température ambiante, peut se stabiliser sous conditions de haute pression.

I.2.2.1 Phase orthorhombique α

Cette structure est caractérisée par un réseau de Bravais orthorhombique de paramètres de maille $a = 10.78 \text{ \AA}$, $b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 4.37 \text{ \AA}$ et des angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les atomes de germanium Ge et de sélénium Se occupent les positions de Wyckoff 4c, respectivement situées en Ge ($x=0.111, 1/4, z=0.121$) et Se ($x=0.853, 1/4, z=0.502$) [14]. Les autres positions atomiques de la maille sont obtenues par symétrie du groupe d'espace. La maille conventionnelle contient donc huit atomes (4 atomes de germanium et 4 atomes de sélénium). Chaque atome de germanium Ge est entouré par trois atomes de sélénium Se (figure I.1). Cette structure de GeSe est de nature lamellaire où les couches sont empilées perpendiculairement à l'axe a et est caractérisée par des liaisons covalentes fortes intra-couches et des interactions faibles de type van der Waals inter-couches le long de l'axe a .

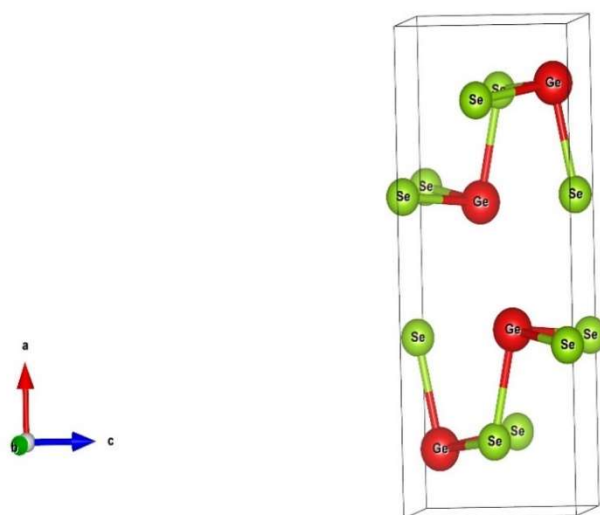


Figure I.1 Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique α générée par VESTA[15] à partir des données de la référence [14])

La projection de la structure orthorhombique α du composé GeSe selon l'axe c est présentée dans la figure I.2.

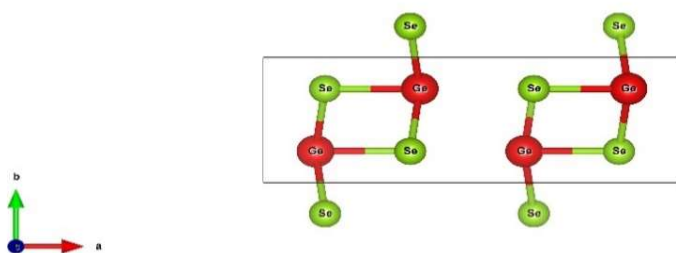


Figure I.2 Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique α projetée selon l'axe c

I.2.2.2 Phase orthorhombique β

Cette structure orthorhombique β est de groupe d'espace similaire à celui de la structure orthorhombique α avec quelques différences telles que les positions atomiques et les paramètres de maille. Les atomes occupent les positions de Wyckoff 4c, situées en Ge ($x=0.119, 1/4, z=0.828$) et Se ($x=0.169, 1/4, z=0.388$) [16] respectivement. La maille conventionnelle contient 8 atomes (4 atomes de germanium et 4 atomes de sélénium) et les paramètres de maille sont $a = 8.089 \text{ \AA}$, $b = 3.826 \text{ \AA}$ et $c = 5.808 \text{ \AA}$ [16]. Cette structure conserve la nature lamellaire du GeSe mais avec un empilement différent par rapport à celui de la structure orthorhombique α .

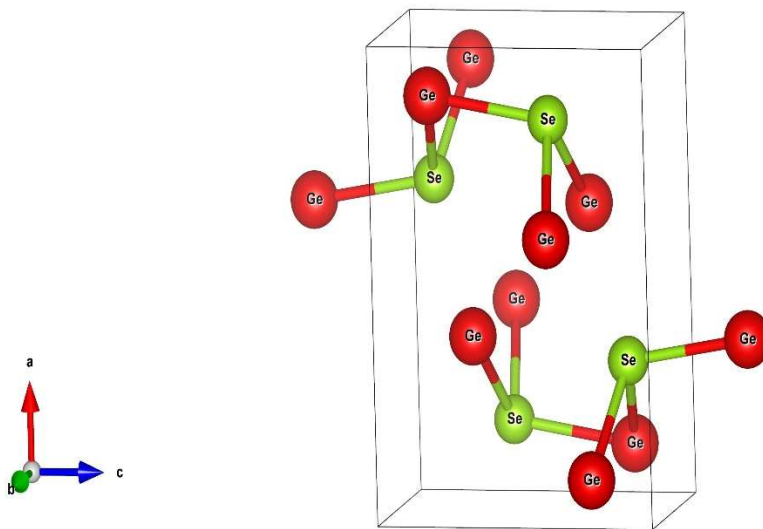


Figure I.3 Structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique β générée par VESTA[15] à partir des données de la référence [16])

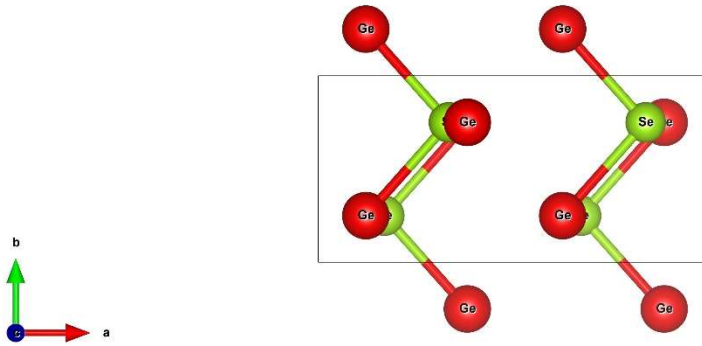


Figure I.4 *Vue projetée le long de l'axe c de la structure cristalline du GeSe dans la phase orthorhombique β*

I.2.2.3 Phase hexagonale γ

La phase hexagonale du GeSe, un nouveau polymorphe du GeSe, métastable à température ambiante, a été découvert récemment par S. Lee et al. [17] en 2021, notée γ – GeSe. Cette phase du GeSe présente une symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (n° 186) et de paramètres de maille $a = 3.73 \text{ \AA}$ et $c = 15.40 \text{ \AA}$ [17]. Les atomes de Ge occupent les positions de Wyckoff (2a) pour le germanium Ge ($1/3, 2/3, z_1$) et 2b pour le sélénium Se ($2/3, 1/3, z_2$) où les paramètres internes sont $z_1 = 0.185$ et $z_2 = 0.100$ [18]. La maille élémentaire du GeSe dans cette phase contient quatre atomes, tandis que la maille conventionnelle en renferme huit.

La figure I.5 montre la maille conventionnelle du GeSe dans la phase hexagonale γ .

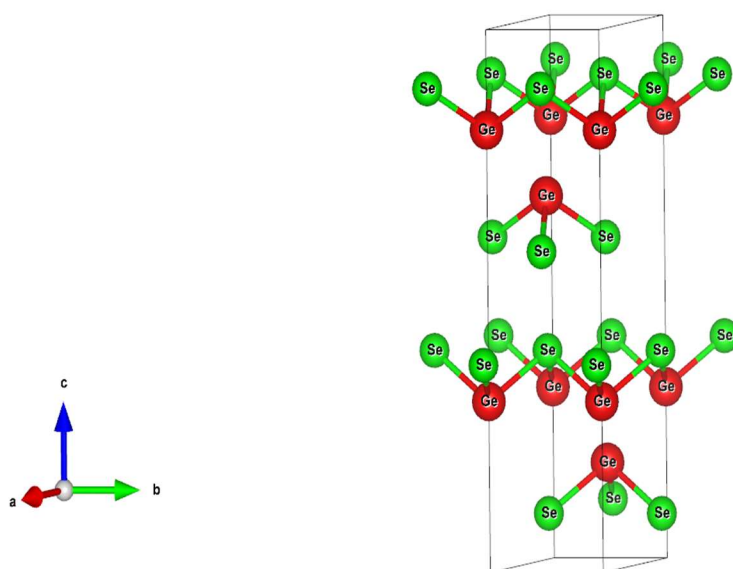


Figure I.5 Maille conventionnelle du GeSe (hexagonale γ) générée par VESTA[15] à partir des données des références [17-18]

Le figure I.6 présente une vue projetée de la structure hexagonale γ du GeSe selon l'axe c.

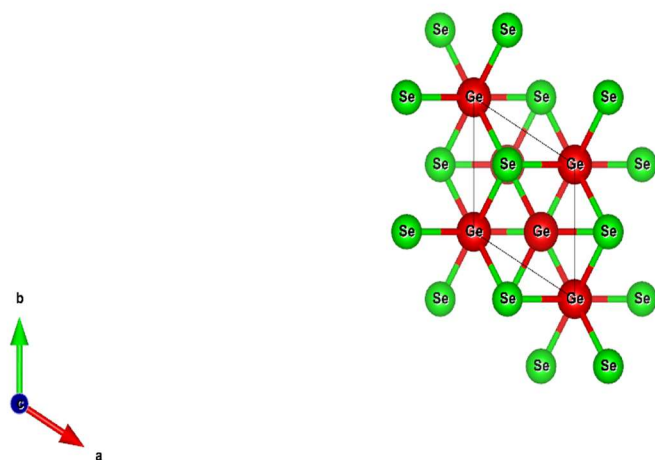


Figure I.6 Vue projetée le long de l'axe c de la structure cristalline du GeSe dans la phase γ

I.2.3 Applications du séléniure du germanium

Le séléniure de germanium est utilisé principalement en :

- 1- **Applications photovoltaïques et optoélectroniques** : Le GeSe peut rentrer dans la fabrication des cellules solaires [19], les photodétecteurs ou les phototransistors [20]. Ces applications sont justifiées par les propriétés optiques et électroniques du GeSe et particulièrement son coefficient d'absorption optique élevé, son gap étroit qui lui rend un bon absorbant de la lumière visible et proche infrarouge [21,22].
- 2- **Applications piézo-électriques** : Le GeSe (dans sa forme laminaire) est caractérisé par sa réponse piézo-électrique lors de l'application d'une contrainte mécanique [23,24] ce qui lui rend un matériau important dans la fabrication des capteurs 'sensors'.
- 3- **Applications thermoélectriques** : Le GeSe est un matériau promoteur en thermoélectricité [25,26] à cause de sa stabilité thermique et à sa faible conductivité thermique. Cette dernière propriété est liée principalement par sa structure cristalline complexe, qui limite la propagation de la chaleur.

I.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques propriétés physico-chimiques du composé GeSe et de ses constituants, présenté quelques-unes de ses structures cristallines, et évoqué ses principales applications dans divers domaines technologiques.

Références

Références

- [1] G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. W. Yu, G. Zou and B. Zou, Recent advances in IV–VI semiconductor nanocrystals: synthesis, mechanism, and applications, RSC Advances, vol. 3, pp. 8104–8130, 2013.
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Sélénure_de_germanium
- [3] A. Tołłoczko , J. Z. Szymon , M. Błaszczak, T. Woźniak, A. Siudzińska, A. Bachmatiuk, P. Scharoch and R. Kudrawiec ,Optical properties of orthorhombic germanium selenide : an anisotropic layered semiconductor promising for optoelectronic applications, Journal of Materials chemistry C, Issue 41, 2021.
- [4] J. Zhou , S. Yang, L. Gao, Z. Qu, Y. Cao, X. Yu, X. Yu, J. Ni and J. Zhang, Interface-enhanced germanium selenide solar cells comprising an ultrathin and uniform antimony selenide buffer layer via hydrothermal approach, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 279, January 2025, 113260.
- [5] M. Sist, C. Gatti, P. Norby, S. Cenedese, H. Kasai, K. Kato, B. B. Iverson, High-Temperature Crystal Structure and Chemical Bonding in Thermoelectric Germanium Selenide (GeSe), Chemistry European Journal. 23 (28) (2017) 6888-6895.
- [6] G. Ding, G. Gao, K. Yao, High-efficient thermoelectric materials: the case of orthorhombic IV-VI Compounds, Sci. Rep. 5 (2015) 9567.
- [7] Claeys, C., & Simoen, E. , Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices, Elsevier (2011).
- [8] <https://www.samaterials.com/blog/germanium-element-properties-and-uses.html>
- [9] <https://en.wikipedia.org/wiki/Germanium>

- [10] https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/selenium_se.php4
- [11] <https://periodic-table.rsc.org/element/32/germanium>
- [12] <https://lelementarium.fr/element-fiche/selenium/>
- [13] <https://pse-info.de/fr/element/Se>
- [14] H. Wieemeir, H. G. von Schnering, Refinement of the Structures of GeS, GeSe and SnS and SnSe , Z. Kristallog. Cryst. Mater. 148 (3-4) (1978) 295-304.
- [15] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, Journal of Applied Crystallography 44, 1272–1276 (2011).
- [16] F. O. Von Rohr, H. Ji, F. A. Cevallos, T. Gao, N. P. Ong, R. J. Cava, High-Pressure Synthesis and Characterization of β – GeSe -A Six-Membered-Ring Semiconductor in an Uncommon Boat Conformation, J. Am. Soc. 139 (7) 2771-2777.
- [17] S. Lee, J. E. Jung, H. Kim, Y. Lee, J. M. Park, J. Jang, S. Yoon, A. Gosh, M. Kim, J. Kim, W. Na, H. J. Choi, H. Cheong, K. Kim, γ – GeSe: a New Hexagonal polymorph from Group IV-VI Monochalcogenides, Nano Lett. 21 (10) (2021) 4305-4313
- [18] A. Kutluca, E. Derligoz, H. Ozisik, Exploring the impact of van der Waals-corrected exchange-correlation functional on the physical properties of layered GeSe compound, Computational Materials Science, 233 (2024) 112745
- [19] J. Zhou et al., Interface-enhanced germanium selenide solar cells comprising an ultrathin and uniform antimony selenide buffer layer via hydrothermal approach, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 279, January 2025, 113260

- [20] A. Tołłoczko, S. J. Zelewski, M. Błaszczak, T. Woźniak, A. Siudziński, A. Bachmatiuk, P. Scharoch, R. Kudrawiec, Optical properties of orthorhombic germanium selenide: an anisotropic layered semiconductor promising for optoelectronic applications, *Journal of Materials chemistry C*, Issue 41, 2021.
- [21] S. Hao, F. Shi, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, C. Wolverton, Computational prediction of high thermoelectric performance in hole doped layered GeSe, *Chem. Mater.* 28 (9) (2016) 3218-3226.
- [22] H. C. Hsueh, H. Vass, S. J. Clark, G. J. Ackland, J. Crain, High-pressure effects in the layered semiconductor germanium selenide, *Phys. Rev. B* 51 (23) (1995) 16750.
- [23] M. J. Varjovi, S. Ershadrad, and B. Sanyal, Structural, vibrational, elastic, electronic, and piezoelectric properties of binary $\gamma - GeX$ and ternary $\gamma - Ge_2XX'$ ($X, X' = S, Se, and Te$), *Phys. Rev. B* 107, 195421 (2023).
- [24] R. Fei, W. Li, J. Li, and L. Yang, Giant Piezoelectricity in Monolayer Group IV Monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe and GeS, *Appl. Phys. Lett.* 107, 173104 (2015).
- [25] M. Sist, C. Gatti, P. Norby, S. Cenedese, H. Kasai, K. Kato, B. B. Iverson, High-Temperature Crystal Structure and Chemical Bonding in Thermoelectric Germanium Selenide (GeSe), *Chem. Eur. J.* 23 (28) (2017) 6888-6895.
- [26] G. Ding, G. Gao, K. Yao, High-efficient thermoelectric materials: the case of orthorhombic IV-VI Compounds, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9567

Chapitre II

Approche théorique

Chapitre II : Approche théorique

II.1 Introduction

Les codes de calcul dans tous les domaines et particulièrement le domaine de la physique de l'état solide, ont été mis en service ces dernières décennies. Ils sont devenus de plus en plus sophistiqués afin de décrire avec une meilleure précision les différentes interactions dans la matière. Ces codes utilisent des méthodes Ab-initio ou des principes premiers, faisant intervenir des constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger. La DFT (théorie fonctionnelle de la densité) implantée dans ces codes est considérée comme la meilleure méthode de calcul quantique de la structure de la matière. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique de la charge [1].

II.2 L'équation de Schrödinger d'un système à N corps

Tout système à N corps, et en particulier un système cristallin, peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (les électrons) et de particules lourdes (les noyaux). L'état stationnaire de ce système est régi par l'équation de Schrödinger [2]:

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

Où :

$\hat{H}$ est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (les énergies cinétiques et potentielles), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_a}) \quad (\text{II.2})$$

Où :

$r_i (i = 1, 2, \dots, N_e)$, représentent les coordonnées des électrons.

Chapitre II : Approche théorique

N_e est le nombre d'électrons.

$r_j = (i = 1 \dots N_\alpha)$: sont les coordonnées des noyaux

N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

a) L'énergie cinétique totale des électrons [2]:

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

Avec :

m est la masse de l'électron, N_e est le nombre d'électrons, $\hbar$ est la constante réduite de Planck.

b) L'énergie cinétique totale des noyaux [2]:

$$T_z = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où :

M est la masse du noyau et N_{α} est le nombre d'atomes dans le cristal.

c) L'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

d) L'énergie d'interaction noyau-noyau :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II.6})$$

Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β .

e) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} U_{i\alpha} \quad (\text{II.7})$$

L'équation de Schrödinger du système a pour expression :

$$(T_e + T_Z + U_{ee} + U_{eZ})\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

L'équation (II.8) est une équation à $3(Z + 1)N_\alpha$ variables, et puisqu'elle décrit les interactions quantiques dans un solide cristallin impliquant de nombreux atomes, il est impossible de la résoudre analytiquement. Il existe certaines approximations pour simplifier l'équation de Schrödinger. A l'ordre zéro, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique [2].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer [3] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques, en s'appuyant sur la différence considérable de masse entre l'électron et le noyau (le proton, H1: le plus léger de tous les noyaux, pèse environ 1836 fois plus que l'électron). Par conséquent, les noyaux se déplacent plus lentement. De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixes ; le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), et celui décrivant l'interaction entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système. De plus, le terme décrivant l'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires. L'Hamiltonien résultant est constitué par des contributions de type électroniques. Donc l'hamiltonien des électrons H_e est donné par l'équation :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.9})$$

Où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons

V_{ee} : est le potentiel d'interaction électron-électron

V_{en} : est le potentiel d'interaction électrons-noyaux

Après substitution on obtient l'équation :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} (-\hbar^2 \Delta_i) / 2m + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.10})$$

L'équation de Schrödinger devient sous la forme suivante :

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} (-\hbar^2 \Delta_i) / 2m + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

ψ_e est la fonction d'onde des électrons.

E_e est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

ψ_e et E_e ne dépendent que des coordonnées des noyaux.

II.4 Approximation de Hartree

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées :

$$\psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdots \psi_i(r_N) \quad (\text{II.12})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin.

II.5 Approximation Hartree-Fock

Cette approximation a été généralisée par Hartree et Fock (HF) [5], en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater (II.13) construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [6]. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_{n_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) & \dots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Où : $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres électrons sans tenir compte des interactions interélectroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Pour décrire correctement le système, Löwdin [7] a défini l'énergie de corrélation E_{corr} comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree- Fock (EHF) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (II.14)$$

La résolution des équations d'HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater [8]. Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en termes de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes [9].

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique puissant qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour des systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [10]

II.6.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [11] ont postulé les deux théorèmes suivants :

II.6.1.1 Premier théorème

Pour un système de N électrons se déplaçant sous l'influence d'un certain potentiel externe $V_{ext}(r)$. Ce potentiel est alors déterminé de façon unique, à constante additive près par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. L'énergie total du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique $E = E[\rho(r)]$.

Pour explication, si deux systèmes électroniques sont respectivement soumis à des potentiels V_{ext1} et V_{ext2} respectivement et possèdent la même densité $\rho(r)$, alors $V_{ext1} - V_{ext2} = C^{te}$. Il en résulte que la densité électronique de l'état fondamental détermine toutes les propriétés du système.

II.6.1.2 Deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle de l'énergie, notée $E[\rho(r)]$, qui exprime l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Cette fonctionnelle admet une valeur minimale correspondant à l'énergie de l'état fondamental du système, qui est atteinte pour la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Ce théorème affirme que la minimisation de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ permet de trouver l'énergie de l'état fondamental. De plus la densité minimisant l'énergie total est la densité de l'état fondamental, autrement dit l'énergie totale du système obéit au principe variationnel appliqué à la densité électronique :

$$\begin{aligned} E_0[\rho(r)] &= \min_{\rho} E[\rho(r)] \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \psi(\rho) | \hat{H} | \psi(\rho) \rangle \} \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\rho_i) | \psi(\rho) \rangle \} \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \psi(\rho) \rangle + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \} \\ &= \min_{\rho} \{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \} \end{aligned} \tag{II.15}$$

Où :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \{\langle \psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \psi(\rho) \rangle\}.$$

$$E[\rho(r)] = \left\{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \right\}$$

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle du système à N électron.

$E[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie totale du système à N électrons.

Malheureusement, l'expression analytique de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(r)]$ est inconnu, il est donc impossible d'appliquer directement ce théorème. Il faut procéder alors à d'autres approximations.

II.6.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [12] ont considéré l'équivalence entre un système de N électrons interagissant et un système fictif à N électrons sans interactions de même densité électronique que le système réel. Sa fonction d'onde donné par le déterminant de Slater Φ_{KS} construit à partir de spin-orbitales ϕ_i , dans lequel les électrons se déplacent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. L'hamiltonien de ce système fictif à N électrons indépendants est donné par :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(i) \right] = \sum_{i=1}^N h_{KS}(i) \quad (II.16)$$

L'équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (II.17)$$

$$E_{eff}(r) = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(r) \quad (II.18)$$

Où :

$\phi_i(r)$: Les orbitales de Kohn-Sham.

ε_i : Les énergies des orbitales ou les énergies de Kohn-Sham.

$E_{eff}(r)$: Le potentiel effectif

$V_{XC}(\rho(r))$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui s'exprime sous la forme suivante :

$$V_{XC}(n) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.19})$$

$V_{Hartree}(r)$: le potentiel de Hartree définie par :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.20})$$

$V_{n-e}(r)$: le potentiel d'interaction électron-noyau ou le potentiel externe.

Les deux équations (II.17) et (II.18) sont nommées les équations de Kohn-Sham. Dans cette approche les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour le système fictif sans interaction sont connues et la fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.21})$$

Tel que :

$T_{KS}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie cinétique du système des électrons sans interaction.

$E_{XC}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

$E_{Hartree}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie d'interaction coulombienne répulsive entre les électrons (Terme de Hartree).

La troisième équation proposée par Kohn et Sham représente la densité électronique du système à N électrons non-interagissant qui est défini comme une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.22})$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière itérative et auto-cohérente. Pour commencer, nous devons créer une densité électronique initiale, notée $\rho_0(r)$. À partir de cette densité, nous construisons le potentiel effectif E_{eff} et donc l'hamiltonien du système. En résolvant ensuite les N équations de Schrödinger "monoélectroniques", nous obtenons les énergies ϵ_i et les états propres ϕ_i de Kohn-Sham. Une fois que nous avons obtenu ces fonctions d'onde, nous pouvons construire une nouvelle densité électronique $\rho(r)$ en prenant le carré du module de ces fonctions d'onde pour tous les états occupés.

Nous calculons ensuite l'énergie totale associée à cette densité. Si le critère de convergence est atteint pour cette énergie, le calcul s'arrête et nous avons alors les propriétés calculées. Cependant, si le critère de convergence n'est pas atteint, nous mélangeons la densité $\rho(r)$ avec $\rho_0(r)$ et la réintroduisons dans le cycle de convergence. Cette opération est répétée jusqu'à ce que nous obtenions une densité auto-cohérente.

Le principe de ce cycle itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham est décrit dans la figure II.1.

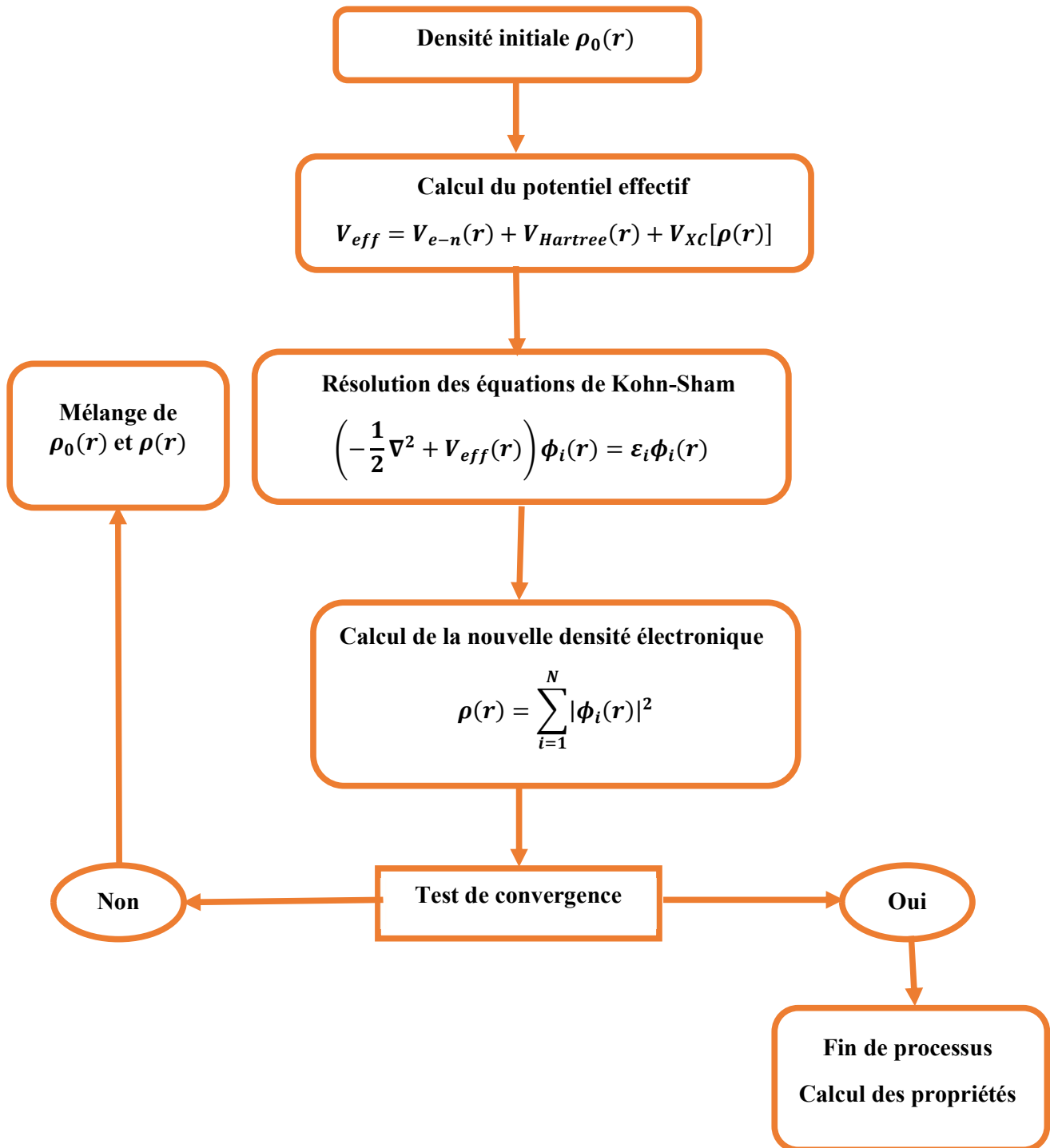


Figure II.1 Organigramme du cycle auto-cohérent destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.6.3 Potentiel d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_x(\rho(r))$ ainsi, pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique, la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui énonce que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit [13]. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la dépendance entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne, Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur.

Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction " self-interaction ", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence de l'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'approximation [13].

II.6.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo). C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante [14] :

$$E_{XC}^{LDA} = \int dr \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] \quad (\text{II.23})$$

Où : $\varepsilon_{XC}[\rho \downarrow, \rho \uparrow]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons libres, paramétrées pour différentes valeurs de la densité électronique. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans les cas assez particuliers où la densité électronique varie peu. Or, l'expérience a montré qu'au contraire : elle permet d'obtenir, dans de très nombreux cas, une précision équivalente, voire meilleure, à celle donnée par l'approximation Hartree-Fock. Cette observation doit néanmoins être tempérée dans plusieurs cas. La LDA donne, par exemple une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental.

Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction [14]. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut

atteindre 10% dans les petits systèmes. Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques. Si l'on rentre un peu plus dans les détails, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour les électrons de spin opposé. Par conséquent, en retranchant ce terme, il est possible de diminuer notablement l'erreur sur la corrélation.

Puisque, hormis la sous-estimation du gap, toutes ces insuffisances portent sur des propriétés de l'état fondamental, il est en principe tout à fait possible d'améliorer la qualité des résultats sans sacrifier les avantages offerts par la DFT.

II.6.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ 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 la densité $\rho(r)$. La plupart des corrections apportées dans l'approximation LDA, utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [14] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.24})$$

Où:

ϵ_{xc}^{GGA} est l'énergie d'échange-corrélation par particule.

Les fonctionnelles de type GGA permettent une amélioration significative par rapport à l'approximation LDA, notamment en ce qui concerne les énergies totales, les énergies de liaison ainsi que les propriétés structurales des systèmes étudiés.

En effet, les GGA prennent mieux en compte les variations spatiales de la densité électronique, ce qui les rend plus adaptées à la description des systèmes réels caractérisés par une densité inhomogène. Par ailleurs, ces fonctionnelles ont tendance à élargir légèrement les longueurs de liaison. Cet effet peut corriger certaines erreurs de l'approximation LDA, mais dans certains cas, il peut également conduire à une surestimation de ces distances.

Malgré ces améliorations, les GGA présentent certaines limites. En effet, leur nature semi-locale ne permet pas de décrire parfaitement tous les effets électroniques, en particulier dans les systèmes complexes.

Ainsi, l'approximation GGA constitue un compromis entre précision et simplicité, offrant de meilleurs résultats que LDA tout en conservant certaines limites théoriques [15].

II.6.4 Avantages de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul largement utilisée qui offre une approche efficace et souvent fiable pour déterminer les propriétés de l'état fondamental telles que la densité électronique, l'énergie totale et la structure moléculaire. Elle est moins coûteuse en temps de calcul comparativement avec les méthodes basées sur les fonctions d'onde, ce qui permet l'étude de systèmes larges et complexes. De plus, la DFT est applicable dans plusieurs domaines scientifiques, notamment la chimie, la physique de la matière condensée et la biologie. Elle présente un bon compromis entre la précision et le coût de calcul et se montre particulièrement efficace pour

prédire les géométries moléculaires, les énergies d'ionisation, les affinités électroniques ainsi que la distribution de la densité électronique. En outre, la DFT joue un rôle important dans l'étude des grands systèmes moléculaires et dans la génération de bases de données pour des applications modernes telles que l'apprentissage automatique [16].

II.6.5 Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Malgré ses avantages, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) présente plusieurs limitations importantes. Sa précision dépend fortement du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ce qui peut conduire à des résultats incohérents. Elle est souvent utilisée comme une méthode « boîte noire », ce qui peut entraîner des résultats peu fiables lorsqu'elle est appliquée sans compréhension approfondie. En outre, la DFT est une théorie de l'état fondamental et donc elle présente des limites dans la description des états excités, en particulier pour certains types d'excitation, et ne prend pas en compte de manière intrinsèque les effets relativistes. Étant une méthode à référence unique, elle n'est pas adaptée aux systèmes nécessitant une description multi-référence, ce qui limite son application dans les problèmes chimiques complexes [16].

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années soixante qui permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans calculer sa fonction d'onde exacte. Très répandue en physique du solide, cette théorie est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tels systèmes à moindre coût, grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons de cœur des

atomes, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus, les bases particulières employées facilitent des calculs.

Références

Références

- [1] R. Belhaddad, Etude des propriétés mécaniques de l'alliage SiGeC, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2021).
- [2] A. Khaddar, Etude ab-initio des propriétés structurales électroniques et élastiques du composé ScSb, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj, (2021).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [4] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**(3), 426–437 (1928).
- [5] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126–148 (1930).
- [6] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterEditions / Éditions du CNRS, Paris, 1989.
- [7] P.-O. Löwdin, "Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids," *Advances in Chemical Physics* **2**, 207–322 (1959)
- [8] J. C. Slater, The theory of complex spectra. *Phys. Rev*, 34(1), 1293–1322 (1929).
- [9] N. Nebbache, Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques, Thèse de Doctorat en Sciences , Université de Biskra (2013).

- [10] A. Bahnes, Etude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2014).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864 (1964).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. (1965).
- [13] M. Laoubi, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Mémoire de Licence, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, (2015).
- [14] F. Messar, Etude des propriétés structurales et électroniques du composé $\text{CrC}_{1-x}\text{B}_x$, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2010).
- [15] K. P. Zois, D. Tzeli, A Critical Look at Density Functional Theory in Chemistry: Untangling Its Strengths and Weaknesses. *Atoms*, 2024, 12, 65.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé le code Quantum Espresso [1] pour déterminer les propriétés structurales et électroniques du composé GeSe, tandis que les propriétés élastiques ont été calculées à l'aide du code Thermo_PW [2-3]. Nos calculs portent sur trois phases du GeSe : orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ . Les propriétés structurales et électroniques ont été analysées pour ces trois phases, tandis que les propriétés élastiques n'ont été examinées que pour la phase la plus stable.

Après une brève présentation des codes utilisés, nous avons fait des tests de convergence sur l'énergie de coupure et sur le nombre de points k qui interviennent dans l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Les paramètres structuraux du composé GeSe tels que les paramètres de maille a , b et c ont été calculés par une relaxation géométrique à cellule variable (*volume-cell*) du composé GeSe. Le volume de la maille à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' ont été calculés moyennant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [4].

Afin d'explorer la nature du matériau, nous avons calculé les structures de bande électroniques du GeSe dans les trois phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ en utilisant l'approximation GGA-PBE [5] ainsi que de la fonctionnelle PBE+DFT-D3 [6-7], afin de prendre en compte l'effet de la dispersion de van der Waals dans le composé GeSe. Les pseudo-potentiels utilisés dans nos calculs sont ceux à norme conservée de Vanderbilt (SG15-NC) [8-9].

Après une optimisation géométrique complète (*full relaxation*) du composé GeSe dans la phase la plus stable, orthorhombique α à pression nulle ($P = 0 \text{ GPa}$), nous avons calculé les constantes élastiques du GeSe dans le cadre de l'approximation de Quasi harmonique QHA [10] implémentée dans le code Thermo_PW.

III.2 Description des codes de calcul utilisés

III.2.1 Quantum ESPRESSO

Le code Quantum ESPRESSO est une suite intégrée de codes open-source (libres) dédiés aux calculs de la structure électronique et à la modélisation des matériaux. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, une base d'ondes planes et l'utilisation des pseudo-potentiels. A l'aide de ce code, il est possible de calculer diverses propriétés des matériaux telles que les propriétés structurales, électroniques, élastiques, vibrationnelles, optiques, etc.

Un calcul effectué avec le code Quantum ESPRESSO nécessite généralement un fichier d'entrée 'input file' et les fichiers des pseudo-potentiels. Le fichier d'entrée utilisé par le code Quantum ESPRESSO a un format particulier. Il est constitué de plusieurs blocs.

Dans le cadre d'un calcul auto-cohérent (*self-consistent*), le type de calcul dans le bloc &CONTROL (premier bloc) est fixé à `calculation = 'scf'`. On définit également dans ce bloc le chemin des fichiers de sortie, des pseudo-potentiels, etc. les autres blocs constitutifs du fichier input utilisé par Quantum ESPRESSO sont :

Bloc &System :

Ce bloc définit les propriétés du système physique tels que le type de réseau (Cubique à faces centrées CFC, cubique simple CS, Hexagonale, etc.) les paramètres de maille (a , b et c), le nombre d'atomes dans la maille « *nat* », l'énergie de coupure E_{cutwfc} , etc.

Bloc &Electrons :

Il contrôle les paramètres liés à la résolution des équations électroniques.

Bloc Atomic_species :

Ce bloc définit les pseudo-potentiels pour chaque type d'atome.

Bloc Atomic_positions :

Ce bloc spécifie les positions des atomes dans la maille.

Bloc K_points :

Ce bloc définit la grille de points $\mathbf{k}$ pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

La figure III.1 (en Annexe) montre la structure d'un fichier de calcul auto-cohérent 'scf.in' du composé GeSe dans la phase orthorhombique α .

Afin de démarrer un calcul auto-cohérent à l'aide du code Quantum ESPRESSO, on tape dans un terminal la commande suivante :

```
$ mpirun -np #procs pw.x -inp input.in > output.out
```

#procs à remplacer par le nombre de cœurs du processeur.

input.in est le fichier d'entrée

output.out est le fichier de sortie

pw.x est l'exécutable principal du code Quantum ESPRESSO. Il effectue des calculs de la structure électronique.

Le code Quantum ESPRESSO propose une quarantaine d'exécutables, parmi lesquels *pw.x* (calculs SCF), *bands.x* (bandes d'énergie), *ph.x* (phonons), *dos.x* (densité d'états) et *projwfc.x* (projections de fonctions d'onde), etc.

III.2.2 Thermo_PW

Thermo_PW [2-3] est un programme pilote écrit en Fortran destiné pour calculer les propriétés des matériaux cristallins en s'appuyant sur les routines du code Quantum Espresso [1]. Il dispose des outils de pré-traitement (pre-processing) pour simplifier les informations fournies par l'utilisateur et des outils de post-traitement (post-processing) permettant de générer les courbes des grandeurs physiques calculées. A l'aide du code Thermo_pw, on peut calculer les constantes élastiques d'un matériau cristallin à l'équilibre thermodynamique ou même la dépendance des constantes élastiques en température. On peut également calculer l'énergie libre F , l'enthalpie H , l'entropie S , la capacité calorifique à volume constant C_v , la capacité calorifique à pression constante C_p , etc.

Afin de calculer les propriétés élastiques d'un composé donné, nous devons fournir deux fichiers : un fichier *scf.in* et un fichier *thermo_control*. Le fichier *scf.in* se ressemble au fichier présenté en annexe (figure .1), et doit contenir les positions atomiques et les paramètres de mailles pris après

une relaxation géométrique de la structure (à l'équilibre thermodynamique). Le fichier *thermo_control* a la forme suivante:

```
&INPUT_THERMO
```

```
what='scf_elastic_constants'
```

```
frozen_ions=.FALSE.
```

```
find_ibrav=.TRUE.
```

```
/
```

Afin de démarrer un calcul, on fait appel au module ***thermo_pw.x*** implémenté dans le code Thermo_pw en tapant dans un terminal la commande :

```
$ mpirun -np #procs thermo_pw.x -inp scf.input.in > scf.output.out
```

#procs : remplace le nombre de cœurs du processeur

scf.input.in : fichier d'entrée

scf.output.out : fichier de sortie

III.3 Détails de calcul

L'optimisation de la structure électronique des différentes phases de GeSe a été effectuée à l'aide du code Quantum ESPRESSO [1], basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les ondes planes et les pseudopotentiels. Des pseudopotentiels SG15 ONCV à norme conservée [8-9] ont été utilisés pour les éléments Ge et Se, générés selon le schéma de pseudopotentiels optimisés à norme conservée de Vanderbilt. L'énergie d'échange-corrélation a été modélisée précisément par la

fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5] dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour inclure les interactions de dispersion de van der Waals (entre les couches du GeSe), la correction DFT-D3 [6-7] a été appliquée.

Les énergies de coupures prises dans nos calculs sont 90 Rydberg pour GeSe dans les structures orthorhombiques α et β alors que pour la structure hexagonale γ est de 70 Rydberg ce qui assure une convergence de l'énergie totale avec un seuil d'énergie inférieur à 10^{-4} Rydberg.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué selon la méthode de Monkhorst-Pack [11] avec une grille régulière de points k de $6 \times 12 \times 10$, $6 \times 12 \times 8$ et $10 \times 10 \times 6$ pour les phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ respectivement.

III.3.1 Tests de convergence

Les tests de convergence sur l'énergie de coupure (*energy cutoff*) et le nombre de points k dans l'espace réciproque sont essentielles pour assurer la fiabilité des résultats en minimisant les coûts computationnels.

Rappelons que l'énergie de coupure définit l'énergie cinétique maximale des ondes planes dans l'expansion des fonctions d'onde de Kohn-Sham, tandis que les points k constituent un maillage échantillonnant la première zone de Brillouin pour intégrer l'énergie totale.

La figure III.1, présente l'évolution de l'énergie totale du composé GeSe dans les phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} et en fonction des points k.

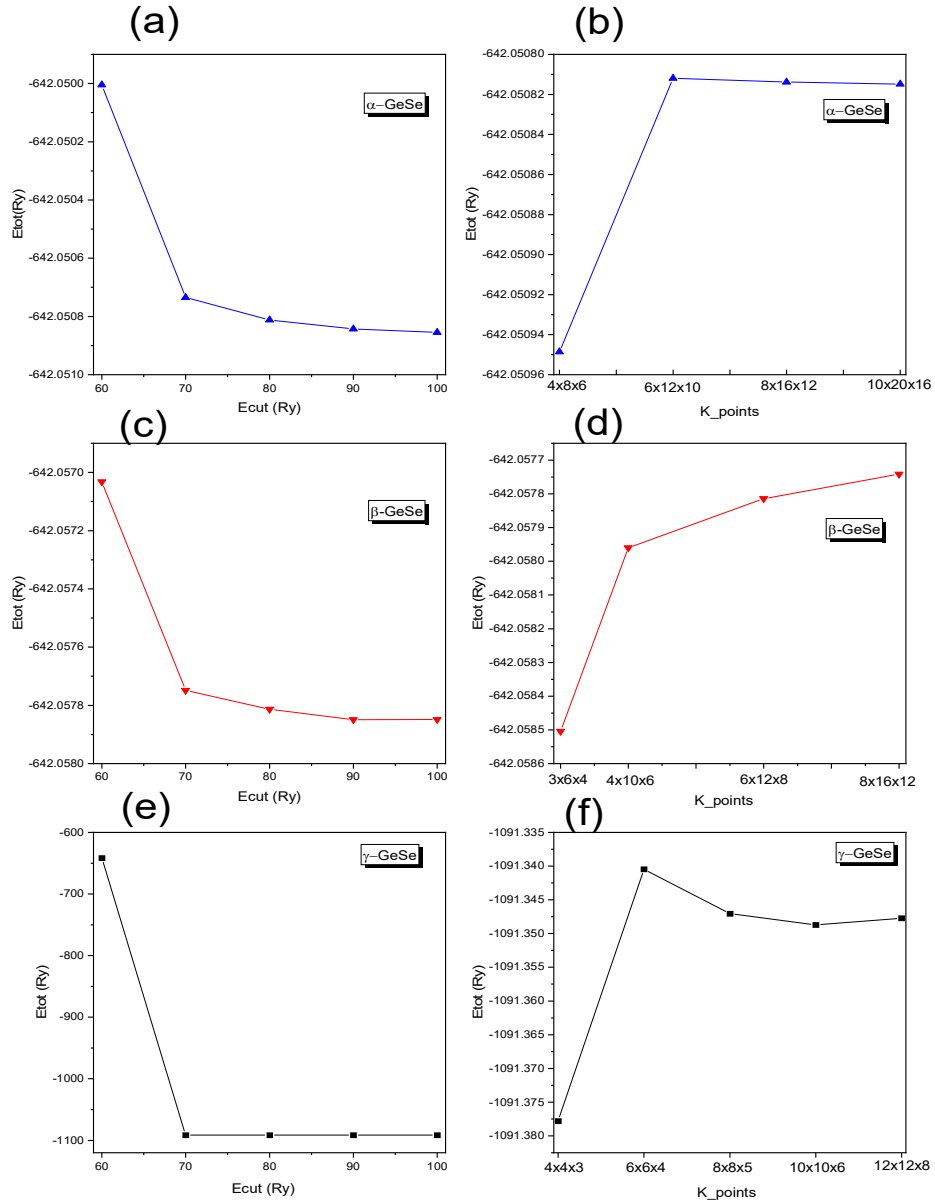


Figure III.1 Variation de l'énergie totale du GeSe en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} (a, c et e) et en fonction du maillage de points k (b, d et f) dans les trois phases α , β et γ .

D'après les courbes de convergences de la figure III.1, les valeurs optimales de l'énergie de coupure *ecutwfc*, pour lesquelles l'énergie totale est convergée avec un seuil de 1.0×10^{-4} Ry, sont de 90 Ry pour le GeSe dans les phases α et β , et de 70 Ry pour la phase γ . Les maillages de points k optimaux sont $6 \times 12 \times 10$, $6 \times 12 \times 8$ et $10 \times 10 \times 6$ pour le composé GeSe dans les phases α et β et γ , respectivement.

III.4 Propriétés structurales du GeSe

III.4.1 Paramètres structuraux et équation d'état EOS

Afin de déterminer les constantes de réseau (a , b et c) du composé GeSe dans les trois phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ , nous avons fait une relaxation géométrique complète (*full relaxation*) à cellule variable (*vc-relax*) de la structure du composé GeSe, c'est-à-dire que le code Quantum ESPRESSO cherche les meilleures positions atomiques et les meilleurs paramètres de maille pour lesquelles la pression est presque nulle et l'énergie totale du composé GeSe soit minimale. L'énergie d'échange-corrélation a été traitée via les fonctionnelles PBE et PBE avec la correction DFT-D3 (forces de van der Waals inter-couches).

En annexe, les fichiers utilisés pour optimiser les trois structures du composé GeSe sont présentés dans les figures 2, 3 et 4.

Le tableau III.1 résume les valeurs des paramètres de maille (a , b et c) du GeSe dans les trois phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ calculés théoriquement et confrontés aux données de la littérature.

Chapitre III : Résultats et discussions

Phase	Paramètres de maille	Méthode	Ce travail	Autres travaux
α (#62)	$a(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE Exp.	11.402 11.133	11.139 ^a 10.951 ^a 11.17 ^b 10.78 ^c
	$b(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE Exp.	3.971 3.946	3.882 ^a 3.877 ^a 3.88 ^b 3.81 ^c
	$c(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE Exp.	4.321 4.363	4.512 ^a 4.426 ^a 4.52 ^b 4.37 ^c
β (#62)	$a(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 Exp.	8.339 8.266	8.313 ^a 8.172 ^a 8.089 ^d
	$b(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 Exp.	4.008 3.962	3.882 ^a 3.868 ^a 3.826 ^d
	$c(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 Exp.	6.102 6.062	5.910 ^a 5.900 ^a 5.808 ^d
γ (#186)	$a(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE Exp.	3.686 3.672	3.805 ^a 3.763 ^a 3.765 ^c 3.73 ^f
	$c(\text{\AA})$	GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE GGA-DFT-D3 GGA-PBE Exp.	15.200 15.161	17.082 ^a 15.226 ^a 15.381 ^c 15.40 ^f

Tableau III.1 Paramètres de maille du GeSe dans les phases α et β et γ calculés théoriquement et comparés avec les données expérimentales et théoriques. ^a[12], ^b[13], ^c[14], ^d[15], ^e[16], ^f[17]

D'après le tableau III.1, les paramètres de maille a , b et c du GeSe, calculés avec les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-DFT-D3 pour les phases orthorhombique α et orthorhombique β sont en bon accord avec les résultats théoriques de Kutluca A. et al [12], Hao S. et al. [13]. En comparaison avec les valeurs expérimentales [14,15], nos paramètres de maille a , b et c montrent une surestimation typique de GGA : environ 4 % pour la phase orthorhombique α et 5% pour la phase orthorhombique β . Ceci est une tendance générale de l'approximation GGA qui surestime le paramètre de maille. On observe également que les paramètres de maille calculés par la méthode GGA-PBE sont supérieurs par rapport aux paramètres de maille calculés par la méthode GGA-DFT-D3 pour les phases orthorhombique α et orthorhombique β . Ceci est dû au fait que la correction de dispersion réduit le volume à travers les forces attractives de van der Waals inter-couches.

Pour la phase hexagonale γ , les paramètres de maille du GeSe calculés avec les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-DFT-D3 concordent avec les résultats théoriques [16] et expérimentales [17].

En outre, les paramètres de maille du $\gamma - GeSe$ calculés par la méthode GGA-PBE sont légèrement supérieurs aux paramètres de maille calculés avec la méthode GGA-PBE en tenant compte de la correction de la dispersion (DFT-D3) à cause de l'effet de l'introduction des forces faibles de van der Waals qui réduisent la distance entre les couches.

Afin d'avoir le volume à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B_0 et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression B' du composé GeSe dans les trois phases α , β et γ , on fait un traçage à l'aide l'équation d'état de Birch-Murnaghan [4] qui est de la forme :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'} \left(\frac{(\frac{V_0}{V})^{B'}}{B'-1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (\text{III.1})$$

Où :

E_0 : est l'énergie de l'état fondamental au volume d'équilibre

B_0 : module de compressibilité

B' : dérivée du module de compressibilité $B' = \frac{\partial B_0}{\partial P}$

Le tableau III.2, résume le volume à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B_0 et la dérivée du module de compressibilité B' du composé GeSe dans les trois phases α , β et γ obtenus par un fitting de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume moyennant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [4].

Phase/structure		Méthode	$V_0(\text{\AA}^3/f.u)$	B_0 (GPa)	B'
α -orthorhombique	Ce travail	GGA-PBE	49.10	50.3	4.18
	Ce travail	GGA-DFT-D3	48.04	54.4	4.36
	Autres	GGA-PBE	48.76 ^a	22.11 ^a	
		GGA-DFT-D3	46.98 ^a	67.46 ^a	
		Exp.	44.87 ^b		
β -orthorhombique	Ce travail	GGA-PBE	47.84	52.6	3.97
	Ce travail	GGA-DFT-D3	47.47	57.5	4.15
	Autres	GGA-PBE	47.68 ^a	25.64 ^a	
		GGA-DFT-D3	46.62 ^a	75.34 ^a	
		Exp.	44.93 ^c		
γ -hexagonale	Ce travail	GGA-PBE	49.84	51.4	4.35
	Ce travail	GGA-DFT-D3	48.94	52.9	4.79
	Autres	GGA-PBE	53.53 ^a	16.23 ^a	
		GGA-DFT-D3	46.67 ^a	32.54 ^a	
		Exp.			

Tableau III.2 Volume à l'équilibre V_0 , module de compressibilité B_0 et dérivée du module de compressibilité B' du GeSe dans les phases α , β et γ . ^a [12], ^b [14], ^c [15]

D'après le tableau III.2, les valeurs du volume du GeSe dans les phases orthorhombiques (α, β) et hexagonale γ , calculées avec les deux méthodes GGA+PBE et GGA-PBE+DFT-D3 sont en bon accord avec celles de la littérature [12] avec des écarts relatifs compris entre 0.34% et 2.26%.

On remarque également que le volume d'équilibre V_0 du GeSe, calculé avec la méthode GGA-PBE+DFT-D3 est légèrement inférieur à celui obtenu avec GGA+PBE, contrairement au module de compressibilité qui croît avec la correction de dispersion. Cela s'explique par les interactions

de van der Waals qui rapprochent les couches dans le composé lamellaire GeSe, entraînant une réduction du volume et par conséquent une augmentation du module de compressibilité B_0 .

On observe une différence importante entre nos valeurs de B_0 et celles rapportées dans la littérature. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment le choix des pseudopotentiels (pseudopotentiels **PAW** utilisés dans la référence [12], tandis que nos calculs ont été réalisés avec des pseudopotentiels à norme conservée **NC**), les paramètres de convergence (énergie de coupure E_{cutwfc} , maillage des points k), ainsi que la méthode d'optimisation structurelle employée (procédure de relaxation), etc. À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales sur le module de compressibilité B_0 du GeSe dans ses trois phases : orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ .

Afin de déterminer la phase la plus stable du GeSe, nous avons calculé l'énergie totale moyenne en fonction du volume de la maille dans les trois phases orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ . La figure III.2 montre les courbes d'évolution de l'énergie totale du composé GeSe dans les structures orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ .

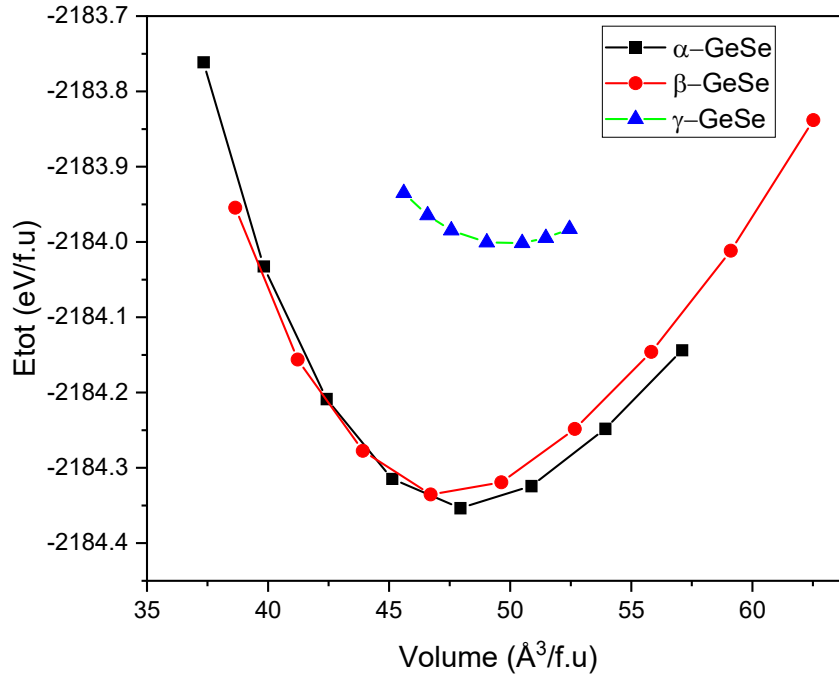


Figure III.2 Variation de l'énergie moyenne du GeSe (par unité de formule) en fonction du volume de la maille (phases α , β et γ) (Fonctionnelle PBE+DFT-D3)

Notons que toutes les énergies et volumes sont normalisés par unité de formule GeSe ($f.u = 4$) afin de permettre une comparaison cohérente entre les phases orthorhombique (α , β) et hexagonale (γ).

D'après la figure III.2, on remarque que la phase la plus stable du composé GeSe est la phase orthorhombique α puisqu'elle présente le minimum d'énergie le plus faible.

III.5 Propriétés électroniques du GeSe

III.5.1 Structures de bandes électroniques

La structure de bande est liée directement à l'espace réciproque et à la zone de Brillouin donc les énergies sont calculées en fonction du vecteur d'onde k .

La figure III.3 montre les premières zones de Brillouin correspondantes aux réseaux de Bravais orthorhombique et hexagonale.

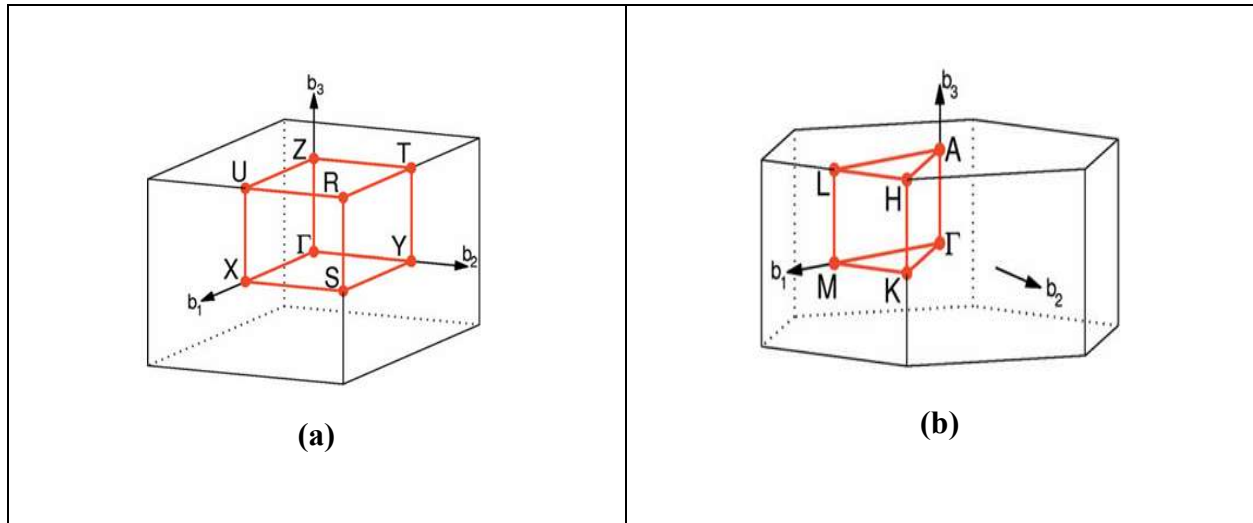


Figure III.3 Zones de Brillouin des réseaux (a) orthorhombique (b) hexagonale [18]

Les structures de bandes sont calculées suivant les chemins : $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z$ pour les phases orthorhombiques (α et β) et $K - \Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A$ pour la phase hexagonale γ respectivement.

Le tableau III.3 regroupe les coordonnées réduites des différents points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Phases	Point de haute symétrie	Coordonnées réduites
Orthorhombique α et β	Γ	(0, 0, 0)
	X	(1/2,0,0)
	S	(1/2,1/2,0)
	Y	(0,1/2,0)
	Z	(0,0,1/2)
	U	(1/2,0,1/2)
	R	(1/2,1/2,1/2)
	T	(0,1/2,1/2)
	Z	(0,0,1/2)
Hexagonale γ	K	(1/3,1/3,0)
	Γ	(0,0,0)
	M	(1/2,0,0)
	A	(0,0,1/2)
	L	(1/2,0,1/2)
	H	(1/3,1/3,1/2)
	A	(0,0,1/2)

Tableau III.3 Les points de haute symétrie des structures orthorhombique et hexagonale

Nous avons calculé la structure de bande du composé GeSe dans trois phases : orthorhombique α , orthorhombique β et hexagonale γ à l'équilibre thermodynamique ($P = 0 \text{ GPa}$) en utilisant deux fonctionnelles PBE et PBE+DFT-D3. Cette dernière fonctionnelle tient en compte les forces faibles de van der Waals inter-couches. Les structures de bandes électroniques du GeSe dans les phases α , β et γ à pression nulle sont présentées sur la figure III.4.

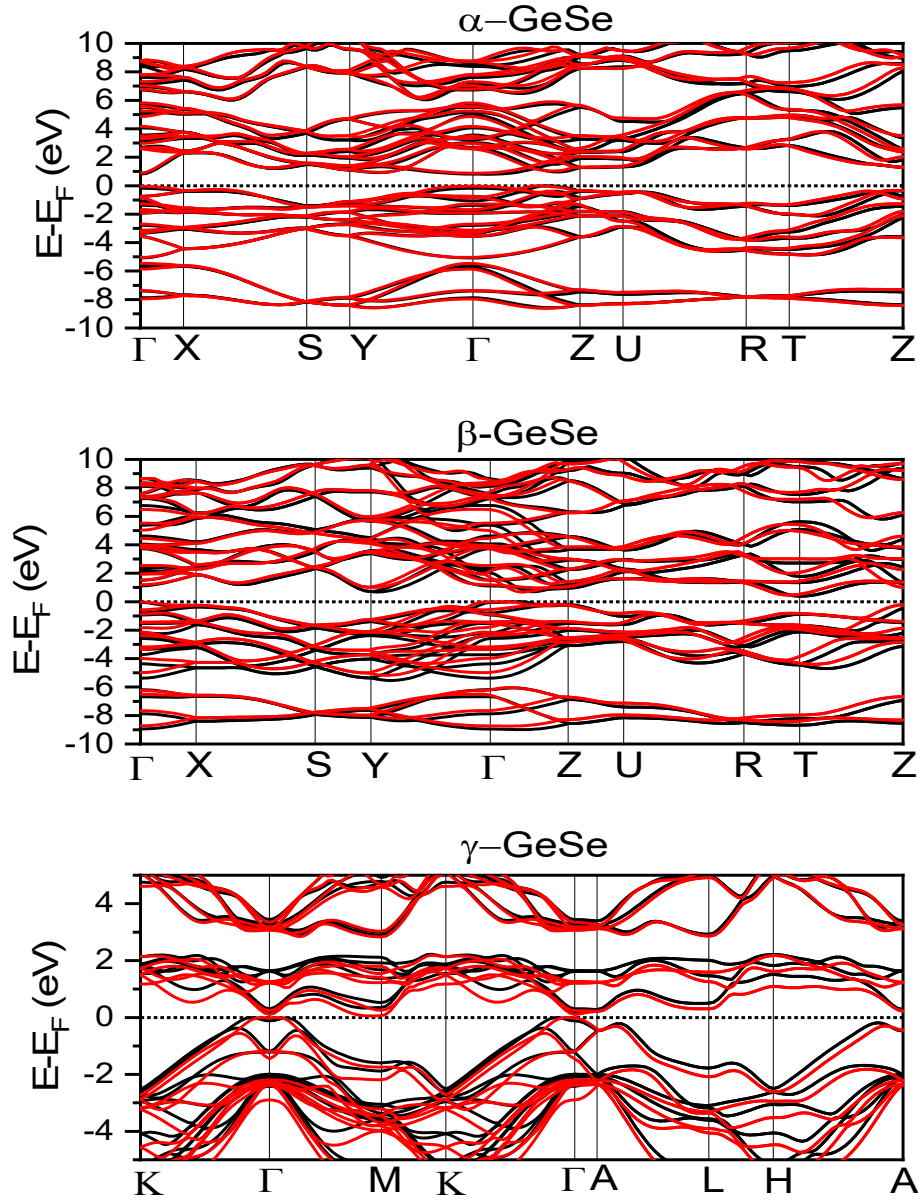


Figure III.4 Structures de bandes électroniques du GeSe obtenues par les fonctionnelles PBE (traits noir) et PBE+DFT-D3 (traits rouges)

D'après la figure III.4, le GeSe se comporte comme un semiconducteur à gap indirect dans les deux phases orthorhombique α et β , tandis qu'il présente un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) dans la phase

hexagonale γ . Ce comportement est en accord avec les résultats expérimentaux [1,8] et théoriques [7,12] rapportés dans la littérature.

III.5.2 Les gaps de bandes d'énergie

Les gaps d'énergie du semiconducteur GeSe, dans ses phases orthorhombique et hexagonale, calculés par les méthodes PBE et PBE+DFT-D3 et comparés avec ceux de la littérature, sont présentés dans le tableau III.4

Phases	Références	Méthode	Gap d'énergie E_g (eV)
$\alpha - GeSe$	Ce travail	GGA-PBE	0.830
		PBE+DFT-D3	0.925
	Autres	GGA-PBE	0.85 ^a
		PBE+DFT-D3	0.82 ^a
	Exp.	GGA-PBE	0.87 ^g
		GGA-PBE	0.80 ^f
			1.14 ^b
			1.12 ^c
$\beta - GeSe$	Ce travail	GGA-PBE	0.382
	Autres	PBE+DFT-D3	0.470
		GGA-PBE	0.49 ^a
	Exp.	PBE+DFT-D3	0.43 ^a
		GGA-PBE	0.50 ^f
			-
$\gamma - GeSe$	Ce travail	GGA-PBE	0.211
	Autres	PBE+DFT-D3	0.064
		GGA-PBE	0.32 ^a
	Exp.	PBE+DFT-D3	-0.124 ^a
		GGA-PBE	0.109 ^h
		GW	0.404 ^h
		GW	0.33 ^e
			-0.135 ^e

Tableau III.4 Les gaps électroniques E_g (en eV) du GeSe dans les phases (α , β et γ) calculés et comparés avec les autres résultats théoriques et expérimentaux

^a [12], ^b [19], ^c [14], ^d [20], ^e [17], ^f [15], ^g [21], ^h [16]

D'après le tableau 3.4, les résultats obtenus révèlent une structure semiconductrice du GeSe avec les gaps énergétiques respectifs de 0.925 eV, 0.47 eV (phases orthorhombiques α , β) et une structure semi-métallique avec un gap quasi-nul 0.064 eV dans la phase hexagonale γ .

On constate que les valeurs obtenues du gap d'énergie du GeSe dans la phase orthorhombique α sont en bon accord avec les autres résultats théoriques rapportés dans la littérature. Le gap calculé avec la GGA-PBE est inférieur au gap expérimental (1.12 eV, 1.33 eV) ceci est normal car la GGA sous-estime le gap. La correction de dispersion DFT-D3 augmente légèrement le gap électronique ce qui améliore la structure électronique du GeSe.

Pour la phase orthorhombique β du GeSe, les résultats obtenus sont en excellent accord avec les résultats théoriques de la littérature. Par ailleurs, le gap électronique de la phase α est inférieur à celui de la phase β , ce qui suggère que l'excitation électronique du GeSe dans la phase β est plus facile. On relève l'absence de valeurs expérimentales rapportées pour le gap énergétique du GeSe dans la phase β , ce qui ne permet pas, à ce stade, de confronter quantitativement nos résultats théoriques aux données expérimentales.

Dans la phase hexagonale du GeSe, le gap électronique est faible et fortement dépendant de la méthode de calcul employée. Dans notre cas, nous avons obtenu un gap réduit avec PBE et quasiment nul avec PBE+DFT-D3. Par ailleurs, certaines études de la littérature rapportent même un gap négatif pour cette phase, ce qui met en évidence le caractère quasi semi-métallique du GeSe hexagonal.

III.6 Propriétés élastiques du GeSe

III.6.1 Constantes élastiques et critères de stabilité

Les constantes élastiques d'un solide donnent un lien entre le comportement mécanique et dynamique du matériau et la nature des forces agissantes dans ce solide autrement dit, la réponse mécanique d'un matériau donné aux déformations sous contrainte mécanique. Elles sont également importantes car elles donnent des informations sur la stabilité et la rigidité du matériau étudié.

Nos calculs des propriétés élastiques du GeSe ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et l'approximation quasi harmonique QHA [22] implémentée dans le code Thermo_PW [2-3] où les constantes élastiques sont obtenues par dérivation de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à la déformation [3] selon l'équation :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) \quad \text{III.2}$$

Où : V est le volume la maille du système. F : est l'énergie libre de Helmholtz (énergie électronique et énergie de vibration de phonons).

Pour une structure cristalline orthorhombique, le tenseur des constantes élastiques C_{ij} s'écrit sous forme d'une matrice 6×6 [23,24].

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III.3}$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Les neufs constants élastiques indépendants d'une structure orthorhombique décrivent :

C_{11}, C_{22} et C_{33} : La rigidité du matériau le long des axes x, y et z respectivement.

C_{44}, C_{55} et C_{66} : La résistance du matériau aux déformations de cisaillement.

C_{12}, C_{13} et C_{23} : Ces constantes de couplage décrivent comment une contrainte appliquée dans une direction induit une déformation dans une autre direction.

Les constantes élastiques du GeSe ont été calculées dans une seule phase, la phase la plus stable orthorhombique α , à pression nulle, en utilisant deux approches pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation : PBE et PBE+DFT-D3. Le tableau III.5 résume les valeurs des constantes élastiques du GeSe calculés avec les deux fonctionnelles PBE et PBE+DFT-D3 et comparées avec celles de la littérature.

Référence	Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Ce travail	GGA-PBE	25.81	1.96	7.55	77.62	30.75	26.76	31.89	12.22	8.33
	GGA+DFT-D3	116.23	22.78	24.61	96.96	58.02	79.96	51.86	24.86	22.41
Autres	GGA-PBE	31.87 ^a	3.80 ^a	8.28 ^a	79.48 ^a	30.97 ^a	28.38 ^a	10.09 ^a	32.06 ^a	13.96 ^a
	GGA+DFT-D3	99.84 ^a	41.82 ^a	44.65 ^a	120.30 ^a	74.10 ^a	80.30 ^a	17.07 ^a	43.09 ^a	20.98 ^a
	GGA-PBE	37.57 ^b	6.32 ^b	11.25 ^b	79.18 ^b	30.55 ^b	26.45 ^b	9.74 ^b	32.58 ^b	13.70 ^b
	GGA-PBE	12.14 ^c	1.98 ^c	2.05 ^c	10.47 ^c	6.45 ^c	8.59 ^c	2.42 ^c	6.52 ^c	2.43 ^c

Tableau III.5 Constantes élastiques C_{ij} du semiconducteur GeSe dans la phase orthorhombique α calculés théoriquement et comparés avec les autres résultats théoriques et expérimentaux

^a [12], ^b [25], ^c [26]

D'après le tableau III.5, on remarque que nos valeurs des constantes élastiques C_{ij} du GeSe dans la phase orthorhombique α obtenues par la méthode GGA (PBE+DFT-D3) sont nettement plus élevées par rapport à celles obtenues par la méthode GGA+PBE. Ceci est normal, car l'application de la correction de dispersion DFT-D3 augmente les forces interatomiques ce qui rend le composé GeSe plus rigide. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par A. Kutluca et al [12].

En plus, on note que les constantes élastiques calculées avec la méthode GGA(PBE+DFT-D3) révèlent une anisotropie élastique importante du GeSe. Par exemple, $C_{11} > C_{22} > C_{33}$ ce qui indique que le matériau étudié GeSe est plus rigide selon la direction (100) et plus compressible selon les directions (010) et (001) respectivement. Ce résultat diffère du résultat rapporté par Kutluca et al. [12] où la rigidité du GeSe est plus importante selon la direction (010) ($C_{22} > C_{11}$).

Pour que le composé GeSe dans sa phase orthorhombique soit mécaniquement stable, les conditions de Born doivent être satisfaites [27] :

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0$$

$$C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$$

$$C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0$$

Les valeurs des constantes élastiques rapportées dans le tableau III.5 satisfont les conditions de stabilité mécanique du GeSe dans sa phase orthorhombique α .

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé les détails de calcul ainsi que les résultats obtenus. Dans nos calculs, nous avons étudié les propriétés structurale, électronique et élastique du sélénure de germanium GeSe en utilisant les codes Quantum-ESPRESSO et Thermo_PW. Les résultats obtenus sont interprétés et confrontés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

Références

Références

- [1] P. Giannozzi et al., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys. : Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [2] C. Malica and A. Dal Corso, Quasi-harmonic thermo-elasticity of palladium, platinum, copper and gold from first principles, *Journal of Physics : Condensed Matter* **33**, 475901 (2021).
- [3] C. Malica and A. Dal Corso, Temperature dependent elastic constants and thermodynamic properties of BAs: an ab-initio investigation, *Journal of Applied Physics* **127**, 245103 (2020).
- [4] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*. 71, 809–824 (1947).
- [5] M. Perdew, J. P., Burke and K. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
- [6] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [7] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).
- [8] D. R. Hamann, Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- [9] M. Schlipf and F. Gygi, Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials, *Comput. Phys. Commun.* **196**, 36–44 (2015)

- [10] A. Erba et al., Many-body perturbation theory applied to metals: Quasi-harmonic approximation for the thermoelastic properties of Na and Mg. *J. Chem. Phys.*, 141, (2014) 124115.
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192
- [12] A. Kutluca, E. Derligoz, H. Ozisik, Exploring the impact of van der Waals-corrected exchange-correlation functional on the physical properties of layered GeSe compound, *Computational Materials Science*, 233 (2024) 112745
- [13] S. Hao, F. Shi, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, C. Wolverton, Computational prediction of high thermoelectric performance in hole doped layered GeSe, *Chem. Mater.* 28 (9) (2016) 3218-3226.
- [14] D. D. Vaughn, R. J. Patel, M. A. Hickner, R. E. Schaak, Single-Crystal Colloidal Nanosheets of GeS and GeSe, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (43) (2010) 15170-15172.
- [15] F. O. Von Rohr, H. Ji, F. A. Cevallos, T. Gao, N. P. Ong, R. J. Cava, High-Pressure Synthesis and Characterization of β – GeSe -A Six-Membered-Ring Semiconductor in an Uncommon Boat Conformation, *J. Am. Soc.* 139 (7) 2771-2777.
- [16] H. G. Kim, H. J. Choi, Quasi-particle band structures, spontaneous polarization, and spin-splitting in noncentro-symmetric few-layer and bulk γ – GeSe, *J. Mater. Chem. C* 9 (30) (2021) 9683-9691.
- [17] S. Lee, J. E. Jung, H. Kim, Y. Lee, J. M. Park, J. Jang, S. Yoon, A. Gosh, M. Kim, J. Kim, W. Na, H. J. Choi, H. Cheong, K. Kim, γ – GeSe: a New Hexagonal polymorph from Group IV-VI Monochalcogenides, *Nano Lett.* 21 (10) (2021) 4305-4313

- [18] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Computational Materials Science* 49 (2010) 299-312.
- [19] S. C. Liu, Y. Mi, D. J. Xue, Y. X. Chen, C. He, X. Liu, L. J. Wan, Investigation of physical and electronic properties of GeSe for photovoltaic applications, *Adv. Electron. Mater.* 3 (11) (2017) 1700141.
- [20] P. A. E. Murgatroyd, M. J. Smiles, C. N. Savory, T. P. Shalvey, J. E. N. Swallow, N. Fleck, C. M. Robertson, F. Jäkel, J. Alaria, J. D. Major, D. O. Scanlon and T. D. Veal, GeSe: Optical Spectroscopy and Theoretical Study of a van der Waals Solar Absorber, *Chemistry of Materials* 2020, **32** (7), 3245-3253.
- [21] G. Ding, G. Gao, K. Yao, High-efficient thermoelectric materials: the case of orthorhombic IV-VI compounds, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9567.
- [22] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford: Clarendon Press (1957).
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John and Wiley, (2005).
- [24] J. Yang, Q. Fan, B. Xiao, Y. Ding, Evolution of the structural, mechanical, and phonon properties of GeSe polymorphs in a pressure-induced second-order phase transition, *Materials* 12 (21) (2019) 3612-3712.
- [25] I. C. Gomes, A. Carvalho, A. C. Neto, Enhanced piezoelectricity and modified dielectric screening of two-dimensional group-IV monochalcogenides, *Phys. Rev. B* 92 (21) (2015) 214103.
- [26] F. Mouhat, F. X. Coudert, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems, *Phys. Rev. B* 90, 224104 (2014).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons réalisé une étude ab-initio des propriétés physiques du sélénure de germanium (GeSe), notamment ses propriétés structurales, électroniques et élastiques dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les calculs ont été effectués à l'aide des codes Quantum ESPRESSO et Thermo_PW. L'énergie d'échange-corrélation y est décrite soit par la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), soit par la même fonctionnelle PBE associée à la correction de dispersion de type DFT-D3 pour prendre en compte les interactions de van der Waals dans le GeSe.

A la lumière des résultats obtenus, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Un bon accord a été remarqué entre les valeurs calculées des paramètres de maille du GeSe dans les trois phases orthorhombique α et orthorhombique β et hexagonale γ et celles de la littérature.
- Le volume d'équilibre du GeSe obtenu avec la méthode GGA-PBE+DFT-D3 est légèrement plus faible que celui calculé avec GGA-PBE, alors qu'à l'inverse, le module de compressibilité augmente lorsque l'on inclut la correction de dispersion. Cette évolution résulte des interactions de van der Waals, qui rapprochent les couches dans le composé lamellaire GeSe.
- Un écart significatif entre nos valeurs du module de compressibilité B_0 et celles rapportées dans la littérature. Cet écart est dû à plusieurs facteurs, notamment la nature des pseudo-

potentiels employés, le choix des paramètres de convergence ainsi que la stratégie d'optimisation structurelle adoptée

- On constate l'absence de données expérimentales sur le module de compressibilité B_0 du GeSe dans les trois phases orthorhombiques (α, β) et hexagonale γ , ce qui ne permet pas de comparer nos résultats à des valeurs expérimentales.
- Parmi les trois phases du GeSe citées dans ce mémoire, la phase la plus stable du composé GeSe est la phase orthorhombique α puisqu'elle présente le minimum d'énergie le plus faible.
- L'étude des propriétés électroniques du GeSe montre que le composé présente un caractère semiconducteur dans les phases orthorhombiques (α, β), avec des gaps électroniques de 0.925 eV, 0.47 eV, respectivement, et un caractère quasi semi-métallique dans la phase hexagonale γ , pour laquelle le gap est de 0.064 eV.
- La correction de dispersion DFT-D3 augmente légèrement le gap électronique ce qui améliore la structure électronique du GeSe.
- Nos valeurs des constantes élastiques C_{ij} du GeSe dans la phase orthorhombique α sont plus élevées avec GGA-DFT-D3 qu'avec GGA-PBE, ce qui s'explique par le renforcement des interactions interatomiques et donc de la rigidité du matériau.
- Le composé GeSe dans sa phase orthorhombique α est fortement anisotrope. Cette propriété est confirmée par la dépendance de la rigidité de la direction cristallographique. Par exemple ($C_{11} > C_{22} > C_{33}$), ce qui signifie que le matériau étudié GeSe est plus rigide

Conclusion générale

selon la direction (100) et plus compressible selon les directions (010) et (001) respectivement.

- Comme les conditions de Born sont vérifiées, le composé GeSe est mécaniquement stable dans la phase orthorhombique α .

Annexe

ANNEXE

```
&CONTROL
  calculation = 'scf'
  prefix      = 'GeSe_alpha'
  outdir      = './out'
  pseudo_dir  = './pseudo'
  tstress     = .true.
  tprnfor     = .true.
/
&SYSTEM
  ibrav       = 0
  nat         = 8
  ntyp        = 2
  ecutwfc     = 90
  ecutrho     = 720
  occupations = 'fixed'
/
&ELECTRONS
  conv_thr    = 1.0d-14
  mixing_beta = 0.30
/
ATOMIC_SPECIES
Ge 72.61 Ge_ONCV_PBE-1.2.upf
Se 78.96 Se_ONCV_PBE-1.2.upf
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ge 0.1275667386 0.2500000000 0.1203786604
Ge 0.3724332614 0.7500000000 0.6203786604
Ge 0.8724332614 0.7500000000 0.8796213396
Ge 0.6275667386 0.2500000000 0.3796213396
Se 0.8536967652 0.2500000000 0.4955882949
Se 0.6463032348 0.7500000000 0.9955882949
Se 0.1463032348 0.7500000000 0.5044117051
Se 0.3536967652 0.2500000000 0.0044117051
CELL_PARAMETERS angstrom
11.208090743 0.000000000 0.000000000
0.000000000 3.900366390 0.000000000
0.000000000 0.000000000 4.486591570
K_POINTS automatic
14 10 10 0 0 0
```

Figure .1 *Fichier d'entrée d'un calcul auto-cohérent (self consistent)*

```

&CONTROL
  calculation      = 'vc-relax'
  prefix           = 'GeSe_alpha'
  outdir           = '../out'
  pseudo_dir       = '../pseudo'
  tstress          = .true.
  tprnfor          = .true.
  etot_conv_thr    = 1.0d-6
  forc_conv_thr    = 1.0d-5
/
&SYSTEM
  ibrav            = 0
  nat              = 8
  ntyp             = 2
  ecutwfc          = 100
  ecutrho          = 800
  occupations      = 'fixed',
  vdw_corr         = 'Grimme-D3',
  input_dft        = 'PBE'
/
&ELECTRONS
  conv_thr          = 1.0d-14
  mixing_beta       = 0.20
/
&IONS
  ion_dynamics     = 'bfgs'
/
&CELL
  cell_dynamics    = 'bfgs'
  press            = 0.0
  press_conv_thr   = 0.1      ! kbar
/
ATOMIC_SPECIES
Ge 72.61 Ge_ONCV_PBE-1.2.upf
Se 78.96 Se_ONCV_PBE-1.2.upf

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Ge   0.125  0.25  0.119
Ge   0.375  0.75  0.619
Ge   0.875  0.75  0.881
Ge   0.625  0.25  0.381

Se   0.852  0.25  0.498
Se   0.648  0.75  0.998
Se   0.148  0.75  0.502
Se   0.352  0.25  0.002

K_POINTS automatic
10 6 6 0 0 0

CELL_PARAMETERS (angstrom)
10.980 0.000 0.000
 0.000 3.870 0.000
 0.000 0.000 4.540

```

Figure .2 Fichier d'optimisation géométrique à cellule variable (variable-cell calculation) du GeSe (phase orthorhombique α)

```

&CONTROL
  calculation      = 'vc-relax',
  prefix           = 'GeSe_beta',
  pseudo_dir       = '../pseudo',
  outdir           = '../out',
  tstress          = .true.,
  tprnfor          = .true.,
  etot_conv_thr    = 1.0d-6,
  forc_conv_thr    = 1.0d-5,
/
&SYSTEM
  ibrav            = 8,
  a                = 8.089,
  b                = 3.826,
  c                = 5.808,
  nat              = 8,
  ntyp             = 2,
  ecutwfc          = 90,
  ecutrho          = 720,
  occupations      = 'fixed',
  vdw_corr         = 'Grimme-D3',
  input_dft        = 'PBE'
/
&ELECTRONS
  conv_thr          = 1.0d-14,
  mixing_beta      = 0.3,
/
&IONS
  ion_dynamics     = 'bfgs',
/
&CELL
  cell_dynamics    = 'bfgs',
  press            = 0.0,
  press_conv_thr   = 0.1,    ! kbar
/
ATOMIC_SPECIES
Ge 72.630 Ge_ONCV_PBE-1.2.upf
Se 78.960 Se_ONCV_PBE-1.2.upf

ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Ge 0.119000 0.250000 0.828000
Ge 0.381000 0.750000 0.328000
Ge 0.881000 0.750000 0.172000
Ge 0.619000 0.250000 0.672000
Se 0.169000 0.250000 0.388000
Se 0.331000 0.750000 0.888000
Se 0.831000 0.750000 0.612000
Se 0.669000 0.250000 0.112000

K_POINTS automatic
6 12 8 0 0 0

```

Figure .3 Fichier d'optimisation géométrique à cellule variable du GeSe (orthorhombique β)

```

&CONTROL
  calculation = 'vc-relax'
  prefix      = 'GeSe_hex'
  outdir      = './out'
  pseudo_dir  = '../pseudo'
  tstress     = .true.
  tprnfor     = .true.
  etot_conv_thr = 1.0d-6
  forc_conv_thr = 1.0d-5
/
&SYSTEM
  ibrav       = 4
  celldm(1)   = 7.048
  celldm(3)   = 4.1286
  nat         = 8
  ntyp        = 2
  ecutwfc     = 90
  ecutrho     = 720
  occupations = 'fixed'
  vdw_corr    = 'Grimme-D3',
  input_dft   = 'PBE'
/
&ELECTRONS
  conv_thr     = 1.0d-12      ! Tighter convergence
  mixing_beta  = 0.1          ! Slightly higher mixing
  diago_thr_init = 1.0d-6     ! Tighter initial diagonalization threshold
  electron_maxstep = 300      ! Increase max SCF steps
  diagonalization = 'david'   ! Already using Davidson
  diago_full_acc = .true.     ! Full accuracy diagonalization
  diago_david_ndim = 8        ! Increase subspace dimension (try 4-8)
  mixing_mode  = 'TF'         ! Thomas-Fermi mixing (good for metals/semimetals)
  mixing_ndim  = 8            ! Increase mixing history
/
&IONS
  ion_dynamics = 'bfgs'
/
&CELL
  cell_dynamics = 'bfgs'
  press         = 0.0
  cell_dofree   = 'all'
/
ATOMIC_SPECIES
Ge 72.61000 Ge_ONCV_PBE-1.2.upf
Se 78.96000 Se_ONCV_PBE-1.2.upf
ATOMIC_POSITIONS crystal
Ge 0.3333333333 0.6666666667 0.185
Ge 0.6666666667 0.3333333333 0.685
Ge 0.3333333333 0.6666666667 0.315
Ge 0.6666666667 0.3333333333 0.815
Se 0.6666666667 0.3333333333 0.100
Se 0.3333333333 0.6666666667 0.600
Se 0.6666666667 0.3333333333 0.400
Se 0.3333333333 0.6666666667 0.900
K_POINTS automatic
10 10 6 0 0 0

```

Figure .4 Fichier d'optimisation géométrique à cellule variable du GeSe (phase hexagonale γ)

Résumé :

Dans ce travail, nous avons fait une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et élastiques du sélénure de germanium (GeSe). Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant les codes Quantum ESPRESSO et Thermo_pw. D'une façon générale, nos valeurs des paramètres de maille du GeSe dans les trois phases sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature. Dans ses phases orthorhombiques α et β , le composé présente un comportement semiconducteur, tandis que la phase hexagonale apparaît comme semi-métallique. L'introduction de la correction GGA-DFT-D3 conduit à une légère augmentation du gap électronique. Par ailleurs, les constantes élastiques plus élevées obtenues avec cette approche indiquent une plus grande rigidité du matériau. Les résultats mettent également en évidence une forte anisotropie du composé GeSe ainsi qu'une stabilité mécanique conforme aux critères de Born.

Abstract :

In this work, we have carried out an ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of germanium selenide (GeSe). Our calculations were performed within the framework of density functional theory (DFT) using the Quantum ESPRESSO and Thermo_pw codes. In general, our values for the lattice parameters of GeSe in the three phases are in good agreement with those reported in the literature. In its orthorhombic α and β phases, the compound exhibits semiconducting behaviour, whereas the hexagonal phase appears to be semimetallic. The introduction of the GGA-DFT-D3 correction leads to a slight increase in the band gap. Furthermore, the higher elastic constants obtained with this approach indicate greater rigidity of the material. The results also highlight strong anisotropy in the GeSe compound, as well as mechanical stability consistent with Born's criteria.

ملخص :

في هذا العمل، أجرينا دراسة من الأساس للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة لسيلينيد الجermanيوم (GeSe). وقد أجريت حساباتنا في إطار نظرية وظيفية الكثافة (DFT) باستخدام برامج Quantum ESPRESSO و Thermo_pw. وبشكل عام، تتوافق القيم التي توصلنا إليها لثوابت الشبكة البلورية لـ GeSe في الأطوار الثلاث بشكل جيد مع تلك الواردة في الأدبيات. في طوريه المعينين القائمين α و β ، يُظهر المركب سلوكًا شبه موصل، في حين يبدو الطور السداسي شبه معدني. ويؤدي إدخال تصحيح GGA-DFT-D3 إلى زيادة طفيفة في فجوة الطاقة. علاوة على ذلك، تشير الثوابت المرنة الأعلى التي تم الحصول عليها باستخدام هذه الدالة إلى صلابة أكبر للمادة. تبين النتائج أيضًا تباينًا قويًا في مركب GeSe، بالإضافة إلى الاستقرار الميكانيكي المتوافق مع معايير Born.