

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



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

Mémoire de fin d'études
Master

7/1530.068



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :
Benaati Sara

**Etude des matériaux à grand gap :
les oxydes II-VI**

Sous la Direction de : Pr. Djeroud Sacia

Juin 2018

Dédicace

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

Ma chère mère.

Mon père.

Ma sœur et mes frères et ses enfants.

Tous mes amis.

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

Benaati Sara

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Je tiens avant tout à remercier de fond du cœur Mme Djeroud Sacia, Professeur à l'université de Guelma, pour avoir dirigé ce mémoire, sa disponibilité totale, la clarté de ses explications et sa patience.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur K, Zanat, Docteur à l'Université de Guelma, pour le partage de ses connaissances scientifiques, ses conseils tout au long de ce travail, son encouragement, ainsi que pour sa gentillesse.

Je remercie très sincèrement tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation durant mon cycle d'étude à l'Université.

Enfin, je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements à mes amis Sara, Asma, Amel, Loubna, et Salima et mes collègues à l'Université de Guelma Abla, Imene, Amina, Bouthaina, Manel, Warda, Sameh et surtout Bouchra et d'autres personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.....

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, et optiques des deux oxydes métalliques (II-VI) : MgO dans la phase rocksalt et ZnO dans la phase wurtzite. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les paramètres de structure sont obtenus à l'équilibre en minimisant l'énergie totale en fonction du volume ; puis avec les structures optimisées nous étudions les propriétés électroniques (les structures de bandes et les densités d'états) et les propriétés optiques (les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité et la fonction de la perte d'énergie) de chacun des matériaux.

Les résultats obtenus montrent que ces deux composés ont un gap direct au point Γ . ZnO est un semi conducteur par contre MgO est un excellent isolant.

Finalement, nous étudions l'effet de la pression sur les propriétés électronique et optiques de MgO et ZnO.

Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques.

Mots clés :

DFT ; FP-LAPW ; MgO ; ZnO ; phase rocksalt ; phase wurtzite ; paramètres de coupure.

Summary:

The aim of this work is to study the structural, electronic, and optical properties of the two metal oxides (II-VI): MgO in the rocksalt phase and ZnO in the wurtzite phase. We used the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the context of the density functional theory (DFT) implemented in the code wien2k with the generalized gradient approximation (GGA).

The structure parameters are obtained at equilibrium by minimizing the total energy as a function of the volume; then with the optimized structures we study the electronic properties (band structures and state densities) and the optical properties (the real and imaginary parts of the dielectric function, the absorption coefficient, the refractive index, the reflectivity and the function of the energy loss) of each of the materials.

The results obtained show that these two compounds have a direct gap at point Γ . ZnO is a semi-conductor but MgO is an excellent insulator.

Finally, we study the effect of pressure on the electronic and optical properties of MgO and ZnO.

Our results are in good agreement with experimental data and theoretical calculations.

Keywords :

DFT; FP-LAPW; MgO; ZnO; rocksalt phase; wurtzite phase; cutoff parameters.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية لكل من أكسيد المعادن (II-VI)، أكسيد المغنيزيوم في طور rocksalt وأكسيد الزنك في طور wurtzite، استخدمنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) المتوفرة في برنامج wien2k، وذلك باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).

يتم الحصول على متغيرات البنية عند التوازن عن طريق تقليل الطاقة الكلية كدالة للحجم، ثم بواسطة البنية الأمثل ندرس الخصائص الإلكترونية (بنية نطاق الطاقة والكثافة الإلكترونية)، وأخيرا الخصائص الضوئية (الجزء الصحيح والجزء الخيالي لدالة العازل الكهربائية، معامل الامتصاص، قرينة الانكسار، الانعكاس، دالة فقدان الطاقة) لكل مادة.

توضح النتائج وجود فجوة مباشرة عند نقطة Γ في كل من المركبين. يعتبر (أكسيد الزنك) شبه ناقل بينما (أكسيد المغنيزيوم) فهو عازل ممتاز.

وأخيرا درسنا تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية والضوئية لـ ZnO و MgO.

نتائجنا متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية والحسابات النظرية.

الكلمات المفتاحية :

FP-LAPW ; DFT؛ أكسيد المغنيزيوم؛ أكسيد الزنك؛ مرحلة rocksalt؛ مرحلة wurtzite؛ مؤشر الانحناء.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	3

Chapitre I : Généralités sur les propriétés structurales, électroniques et optiques

I-1 Introduction.....	4
I-2 Les propriétés structurales.....	4
I-2-1 Description d'un cristal.....	4
I-2-2 Systèmes et réseaux cristallins.....	5
I-2-3 Réseau réciproque.....	6
I-2-4 La zone de Brillouin.....	7
I-3 Les propriétés électroniques.....	8
I-3-1 La Théorie des bandes.....	8
I-3-2 Gap direct et gap indirect.....	9
I-4 Propriétés optiques.....	10
Références.....	12

Chapitre II : Les oxydes (II-VI)

II-1 Introduction.....	13
II-2 Les oxydes.....	13
II-2-1 Les oxydes métalliques.....	13
II-2-2 Les oxydes non métalliques.....	14
II-3 Les oxydes métalliques II- VI.....	14
II-3-1 L'oxyde de magnésium (MgO).....	14
II-3-1-1 Définition.....	14
II-3-1-2 Les avantages de MgO.....	14
II-3-1-3 Applications de l'oxyde de magnésium (MgO).....	15
II-3-2 L'oxyde de zinc (ZnO).....	16
II-3-2-1 Définition.....	16
II-3-2-2 Les avantages du ZnO.....	16

II-3-2-3 Domaines d'applications du ZnO.....	16
Références.....	18

Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

III-1 Introduction.....	19
III-2 Équation de Schrödinger.....	19
III-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
III-2-2 Approximation HartreeFock.....	21
III-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
III-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
III-3-2 Les équations de Kohn-Sham.....	23
III-4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	24
III-4-1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	24
III-4-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
III-5 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	25
III-6 Méthodes de calculs.....	27
III-6-1 Introduction.....	27
III-6-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	27
III-6-2-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	28
III-6-2-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	30
III-7 Le code wien2k.....	32
III-7-1 Structure du code wien2k.....	33
Références.....	34

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-1 Les détails de calcul.....	35
IV-2 L'Oxyde de Magnésium (MgO).....	35
IV-2-1 Test de convergence.....	36
IV-2-2 Propriétés structurales du MgO.....	37
IV-2-3 Propriétés électroniques de MgO.....	39
IV-2-3-1 Structure de bande d'énergie.....	39
IV-2-3-2 Les densités d'états (DOS).....	41

IV-2-4 Propriétés optiques de MgO.....	43
IV-3 L'oxyde de Zinc (ZnO).....	47
IV-3-1 Propriétés structurales.....	49
IV-3-2 Propriétés électroniques.....	51
IV-3-2-1 Structure de bandes.....	51
IV-3-2-2 Les densités d'états (DOS).....	52
IV-3-3 Propriétés optiques.....	53
IV-4 L'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés.....	58
IV-4-1 Les propriétés électroniques.....	58
IV-4-2 Les propriétés optiques.....	59
Références.....	63
Conclusion générale.....	65

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
I-1	Schéma représente les notions de motif, réseau, maille et cristal.	5
I-2	Schéma d'une maille cristalline.	5
I-3	Les 14 réseaux de BRAVAIS.	6
I-4	Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt(a) et de la Structure Wurtzite (b) avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	7
I-5	Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolants, (b) Semi-conducteurs et (c) Conducteur.	9
I-6	Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct.	10
II-1	Représentation de l'importance de l'élément chimique O et des métaux dans la croûte terrestre.	13
II-2	Oxyde de Zinc ZnO sous forme naturelle (a) et (b) et artificielle (c).	16
III-1	Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.	26
III-2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.	28
III-3	Structure du code Wien2k.	33
IV-1	La structure cristalline de MgO de type Rocksalt.	36
IV-2	Convergence de l'énergie totale du MgO en fonction du nombre de points k.	36
IV-3	Convergence de l'énergie totale du MgO en fonction du paramètre de coupure R_{kmax} .	37
IV-4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du MgO.	38
IV-5	Structure de bandes et densité d'état total de MgO. La densité d'état totale de MgO.	40
IV-6	La densité d'état partielle du MgO.	41
IV-7	La variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du	42
IV-8	photon de MgO. La variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon de	43

IV-9	La variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon de MgO.	44
IV-10	La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de MgO.	44
IV-11	La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon de MgO.	45
IV-12	La variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie du photon de MgO.	45
IV-13	La structure cristalline de ZnO de type Wurtzite.	47
IV-14	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de N_{kpts} obtenue.	48
IV-15	Convergence de l'énergie totale de ZnO en fonction de R_{kmax} .	48
IV-16	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO.	49
IV-17	Structure de bande de ZnO.	51
IV-18	La densité d'état totale de ZnO.	52
IV-19	La densité d'état partielle de ZnO.	53
IV-20	La variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de ZnO.	54
IV-21	La variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon de ZnO.	54
IV-22	La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de ZnO.	55
IV-23	La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon de ZnO	55
IV-24	La variation de la perte d'énergie de l'en fonction de l'énergie du photon de ZnO.	56
IV-25	La densité d'états totale de MgO et ZnO à l'équilibre et sous pression.	58
IV-26	La variation du gap d'énergie en fonction de la pression pour les deux composées MgO et ZnO.	59
IV-27	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.	60
IV-28	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.	61

IV-29	La variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.	62
-------	---	----

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
IV-1	Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé MgO.	37
IV-2	Le paramètre du réseau d'équilibre a , le module de compressibilité B , son dérivé B' .	39
IV-3	Notre valeur du gap de MgO en comparaison avec autres valeurs théorique et expérimental.	40
IV-4	Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé ZnO.	48
IV-5	Les paramètres du réseau à l'équilibre a et c , le module de compressibilité B , son dérivé B' .	50
IV-6	Notre valeur du gap de ZnO en comparaison avec autres valeurs théorique et expérimental.	51

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines [1]. La conception et la fabrication des nouveaux matériaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi conducteurs ... etc.) constituent un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [2].

La famille des composés II-VI a connu un grand intérêt technologique et plusieurs recherches ont été fixées sur cette famille dû à son vaste champ d'applications. Les oxydes métalliques font partie de cette famille, ils sont des ingrédients très utilisés dans plusieurs produits quotidiens (les peintures) et dans les domaines scientifiques (le traitement des fumées) par leurs propriétés électroniques et optiques.

Dans notre étude nous nous intéressons aux deux oxydes métalliques : l'Oxyde de Magnésium ($\text{II}_A\text{-VI}_A$) et l'Oxyde de Zinc ($\text{II}_B\text{-VI}_A$).

- ❖ L'oxyde de magnésium MgO est un matériau céramique appartenant à la famille des oxydes métalliques alcalinoterreux. Il se cristallise dans la structure Rocksalt à l'équilibre thermodynamique avec un groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$; il est classé comme excellent isolant électrique.
- ❖ L'oxyde de zinc ZnO est un semi conducteur à large gap et non toxique. Il se cristallise à l'équilibre stable dans la phase wurtzite dont le groupe d'espace est P63mc .

Le choix de ces deux oxydes métalliques est justifié par le fait qu'ils sont plus appropriés grâce à leurs nombreuses caractéristiques avantageuses qui leur permettent d'être largement utilisés dans différentes applications telles que la production des couches minces, l'enregistrement optique[3], les crèmes de protection solaire, les capteurs de gaz et les diodes électroluminescentes (LED) [4]... à cause de leurs propriétés physiques.

D'après des études théoriques réalisées, le ZnO semble être une matrice intéressante pour l'élaboration de DMS (Semi conducteur Magnétique dilué) ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante [5]. La création d'une lacune d'oxygène dans le composé MgO produit un nouvel état électronique qui apparaît dans la bande interdite, ce qui conduit à des pics supplémentaires dans les spectres optiques [6].

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales (paramètre de maille, module de compressibilité et sa dérivée), électroniques (structure de bandes, densité d'état) et optiques (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité) des composés binaires MgO et ZnO, puis l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques des ces deux composés.

Les calculs que nous avons effectuée sont de type ab-initio [7], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [8] qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [9] implémenté dans le code wien2k.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale:

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel sur les propriétés structurales, électroniques, et optiques d'un solide cristallin.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, on présente une recherche bibliographie sur les oxydes II-VI (ZnO, MgO).
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous donnons un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec ses deux approximations, Enfin nous décrivons la méthode de calcul utilisée dans notre travail (FP-LAPW) et nous présentons le code wien2k.
- ❖ Le chapitre (IV) regroupe les résultats obtenus avec leurs interprétations; une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature est faite.

Références

- [1] H. Mathiew, "Physique des semi conducteurs et des composants électroniques", Ed. Masson, 1998.
- [2] N.Bohr. Phil.Mag. I, 26:1, 1913.
- [3] S. Nakamura et G. Fascol, "The Bleu Laser diode", Springer. TSBN 3-540 -61590-3, 1997.
- [4] S. Saha, S.K. Arya, S.P. Singh, K. Sreenivas, B.D. Malhotra, V. Gupta. Biosens. Bioelectron. 24 2040-2045, 2009.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205, 2001.
- [6] J. Zhang and Z. Zeng, "Electronic and optical properties of perfect MgO and MgO with F center under high pressure", International Journal of Modern Physics C, Vol. 24, No. 8, 1350052, 2013.
- [7] G. C. Fletcher, "The electron band theory of solids", North-Holland publishing company Amsterdam London.
- [8] J. Singh," Plane waves, pseudopotentials and the LAPW Method", Kluwer Academic Publishers, Boston / Dordrecht / London.
- [9] R.G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford Science Publication, 1989.

Chapitre I

**Généralités sur les propriétés structurales,
électroniques, optiques.**

I-1 Introduction :

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions). Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action des forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- ❖ L'état désordonné : caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, comme les verres.
- ❖ L'état ordonné : caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins [1].

I-2 Les propriétés structurales :

I-2-1 Description d'un cristal :

Il existe différents types de cristaux que l'on classe d'après la nature de la liaison chimique assurant leur cohésion : métalliques (Fe), ioniques (NaCl), covalents (C), moléculaires (H₂O).

Ces divers cristaux sont décrits de la même façon [2]:

- ❖ Un ensemble de particules (atomes, ions ou molécules) réparties régulièrement dans l'espace, appelé « motif ».
- ❖ Ce motif se situe en des points équivalents de l'espace appelés « nœuds ».
- ❖ L'ensemble de ces nœuds constitue le « réseau » dont l'unité de pavage est une structure parallélépipédique nommée « maille ».

CRISTAL = RESEAU + MOTIF

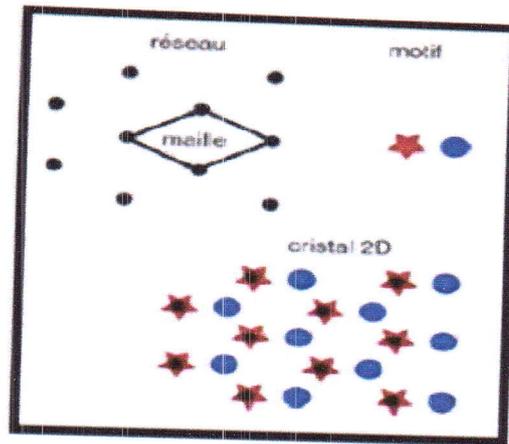


Figure I-1 : schéma représente les notions de motif, réseau, maille et cristal.

La maille est définie au moyen de 3 vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ou 6 scalaires $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ avec : $a = \|\vec{a}\|$, $b = \|\vec{b}\|$, $c = \|\vec{c}\|$, $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. La translation de cette maille permet d'obtenir la figure périodique du réseau et les nœuds se déduisent les uns des autres par translation de vecteur : $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ avec $(m, n, p) \in$ entiers relatifs.

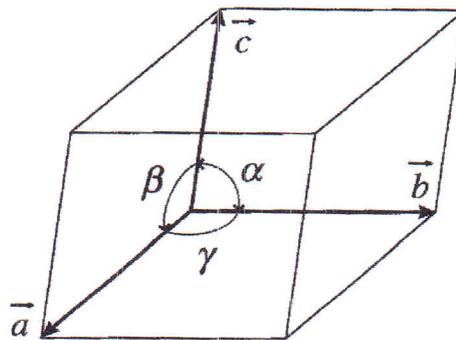


Figure I-2 : Schéma d'une maille cristalline

I-2-2 Systèmes et réseaux cristallins :

Il existe sept systèmes cristallins différents. En plaçant dans les mailles primitives des nœuds supplémentaires (au centre des bases, au centre de chacune des faces ou au centre de la maille) on obtient quatorze réseaux cristallins distincts (réseaux de Bravais) [2].

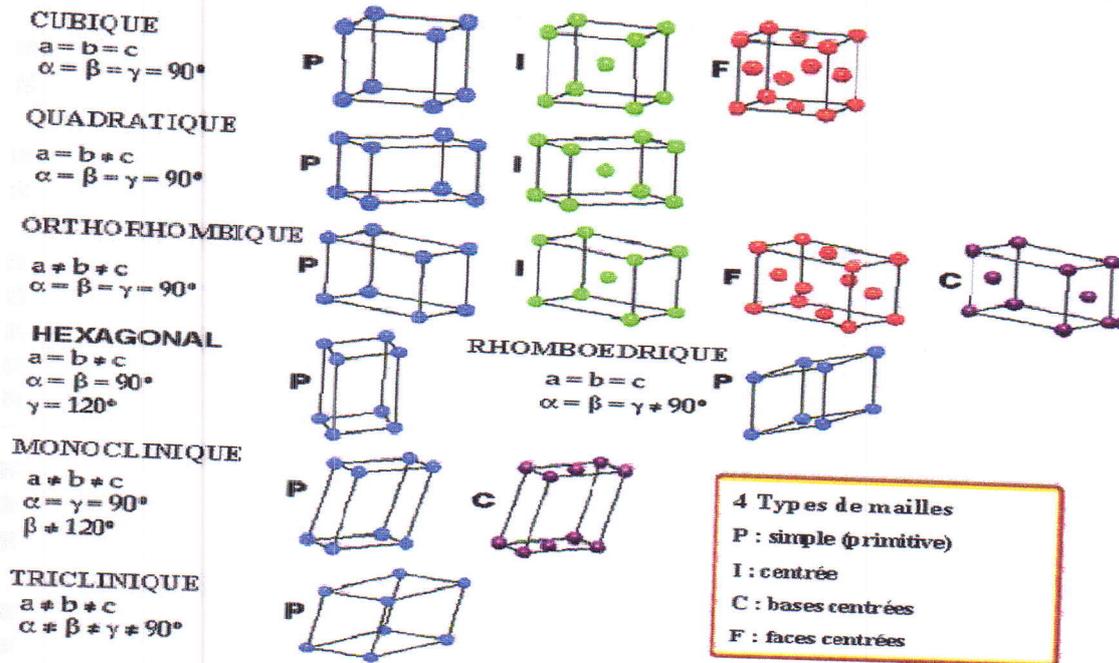


Figure I-3 : Les 14 réseaux de BRAVAIS.

I-2-3 Réseau réciproque :

En physique des semi conducteur, on associe souvent à chaque structure cristalline deux réseaux importants : le réseau direct ou de bravais et le réseau réciproque. Le réseau de Bravais correspond à l'espace réel. Le réseau réciproque correspond à l'espace des vecteurs d'ondes.

L'intérêt d'associer à tout réseau direct un réseau réciproque est considérable. Ceci permet :

- ❖ De simplifier certains calculs de cristallographie géométrique.
- ❖ De formuler de façon simple la théorie de la diffraction des rayonnements par les cristaux.
- ❖ D'exprimer commodément de nombreuses autres propriétés des cristaux (diffusion atomique, propriétés optiques, électroniques, magnétiques, mécaniques,.....).

Les vecteurs fondamentaux de ces deux réseaux ne sont pas indépendants. N'oublions pas que le réseau direct et le réseau réciproque représentent une même et unique structure cristalline.

Les vecteurs fondamentaux $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ du réseau réciproque sont liés aux vecteurs du réseau direct $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ par les définitions suivantes [3]:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}, \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

V : le volume de la maille élémentaire.

Tout vecteur du réseau réciproque est normal à un plan du réseau direct.

❖ **Maille de Wigner-Seitz :** Elle est un type particulier de maille primitive qui est construite comme la région de l'espace la plus proche d'un nœud du réseau que de n'importe quel autre nœud (c-à-d le plus petit volume du réseau cristallin qui contient toute l'information).

I-2-4 La zone de Brillouin :

Par définition, la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes «maille de Wigner-Seitz» et «première zone de Brillouin» se réfèrent à des constructions géométriques identiques, en pratique, le dernier terme n'est appliqué qu'à la maille de l'espace des \vec{k} [4]. De plus, la première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué, cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie (la figure I-4).

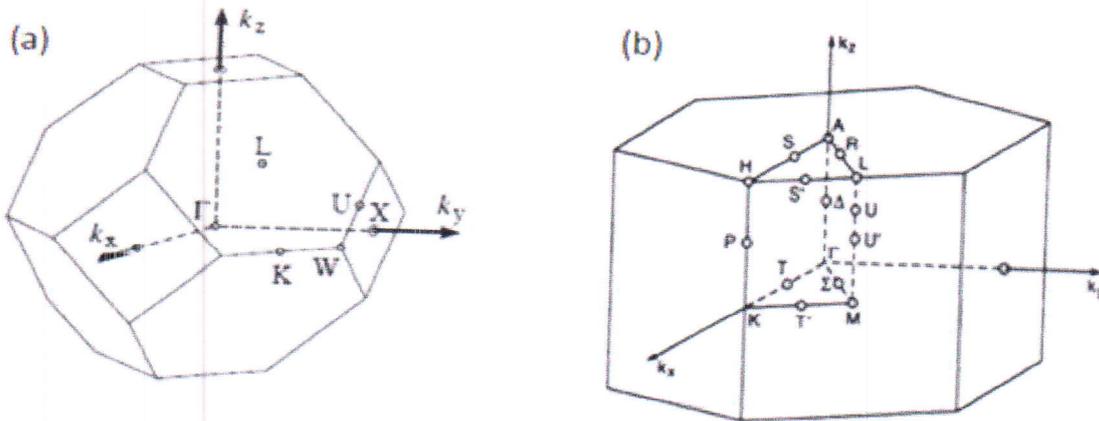


Figure I-4 : Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt (a) et de la structure Wurtzite (b) avec la représentation des points et lignes de hautes symétries [4-5].

✓ Les points de haute symétrie :

Les points de haute symétrie sont les suivants:

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y, k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc:

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0), k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1,0), k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0, \pm 1)$$

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

$$k_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$$

W: Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées dont les coordonnées sont:

$$k_W = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$$

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

$$k_Z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

✓ Les lignes de haute symétrie :

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x=k_y$ où $k_y=k_z$ où $k_x=k_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I-3 Les propriétés électroniques :

I-3-1 La Théorie des bandes:

Dans le cas général les atomes ne sont plus isolés dans un solide, On donne trois noms aux électrons selon leur utilité dans le matériau : Les électrons de cœur, les électrons de valence et les électrons de conduction [6].

Les niveaux d'énergie des électrons des couches de valence forment des bandes plus larges appelées bandes de valence. Les bandes qui correspondent aux états excités des électrons des couches externes sont appelées bandes de conduction.

A partir de la structure des bandes d'énergie, on distingue trois (3) types de matière solide : isolant, semi conducteur et conducteur.

- ❖ Premier cas : la bande de conduction est partiellement remplie. Le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction. Il est conducteur.
- ❖ Deuxième cas : la bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 6 eV). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant [7].

- ❖ Troisième cas : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1-2eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande valence à la bande de conduction, la conductivité augmente avec la température. Le solide est un semi conducteur. La figure (I-5) présente la structure de bande d'énergie.

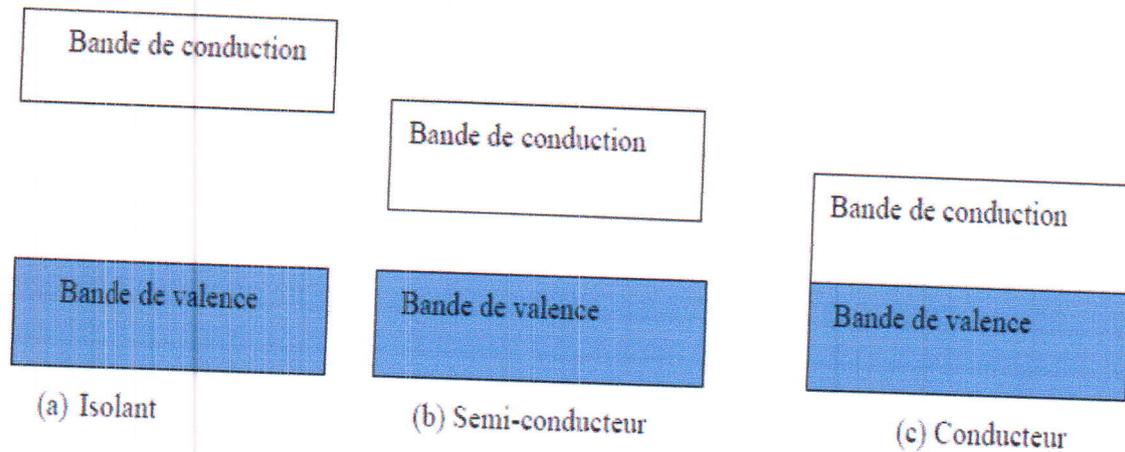


Figure I-5 : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolant, (b) Semi-conducteur et (c) Conducteur [8].

I-3-2 Gap direct et gap indirect :

Par définition le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Les structures de bandes représentées sur la figure (I-6) font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur.

Si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur de \vec{K} : On dit que le Semi conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent à différentes valeurs de \vec{K} le semi conducteur à un gap indirect [9].

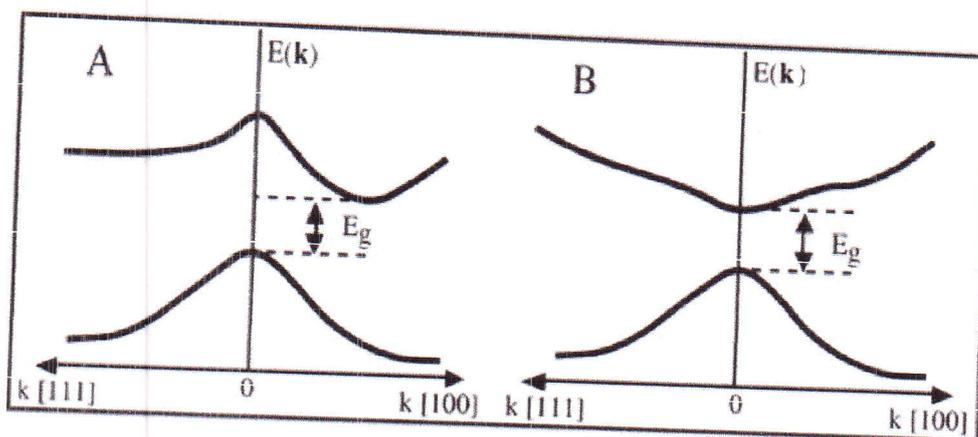


Figure I-6 : Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct [5].

I-4 Propriétés optiques :

Dans les solides, les propriétés optiques peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-1})$$

La partie imaginaire de cette fonction décrit généralement les transitions des électrons des états occupés dans la bande de valence vers les états inoccupés dans la bande de conduction, après les avoir excités avec un photon d'énergie comparable à celle du gap.

La fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction sont liés par l'équation [10] :

$$N^2 = \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{I-2})$$

Tel que :

$$N = n + ik \quad (\text{I-3})$$

Dans cette équation, n est l'indice de réfraction lié à la vitesse de propagation de l'onde et le terme k représente l'atténuation de l'onde, autrement dit il décrit l'absorption du milieu. On obtient ainsi les relations suivantes reliant ε_1 , ε_2 , n et k .

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{I-4})$$

Et

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{I-5})$$

Le paramètre physique (ε) détermine la propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau, l'absorption et la réflexion.

Par conséquent, on définit le coefficient d'absorption (α) d'un milieu matériel d'une onde monochromatique ω par :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \quad (\text{I-6})$$

sachant que : $k = \frac{\epsilon_2}{2n}$

On obtient:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (\text{I-7})$$

Les parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes mais sont reliées par des relations de dispersion dites relations de Kramers-Kroning [11] car la constante diélectrique obéit au principe de causalité :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-8})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I-9})$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'indice d'absorption $k(\omega)$ d'un cristal sont liés au coefficient de réflexion par la relation suivante [11]:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{I-10})$$

La mesure de coefficient de réflexion R permet de déterminer : $n, k, \epsilon_1, \epsilon_2$.

La fonction de la perte d'énergie $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergies d'électrons rapides traversant dans le matériau est donné par l'expression suivante [10].

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{I-11})$$

Références du chapitre

- [1] H. Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques" DUNOD, Paris, 2004.
- [2] C. Kittel, "Physique de l'état solide" DUNOD, Paris, 2007
- [3] I. Lakhtine, "Métallographie et traitement thermiques des métaux". Edition MIR, Moscou, 1986.
- [4] N. W. Ashcroft, N. David Mermin, "physique des solides", édition originale Saaunders College Publisbing, 1976.
- [5] C. kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris, 1998.
- [6] E. Fermi, Zeist, F.physic 48, 73, 1928.
- [7] J. dorlot, J.bailon, "Jacques Maisonnave des matériaux", édition de l'école polytechnique de matériel.
- [8] J. Pierre Colinge, F.Van de Wiele, "physique des dispositive semi conducteurs", De Boeck wesmael, Département De Boeck Université Paris, Bruxelles, 1996.
- [9] H. Mathieu, physique des semi conducteurs et des composant électroniques, édition Dunod .Paris, 2009.
- [10] O.Madeling, introduction to slid-state theory translated by B.C.Taylor. Springer-ovelage Berlin Heidelberg, New York, 1978.
- [11] F. H. Pollak, "Modulation spectroscopy of semiconductor microstructures in handbook on semiconductors", edited by M. Balka, New-York, 1994.

Chapitre II

Les oxydes II-VI

Exemple :

- CaO : oxyde de calcium.
- Fe_2O : oxyde de fer.
- MgO : oxyde de magnésium
- ZnO : oxyde de zinc.

II-2-2 Les oxydes non métalliques :

Un oxyde non métallique est en général un corps constitué d'atomes non métalliques et d'atomes d'oxygènes.

Non métal + Oxygène

Exemple :

- CO : l'oxyde de carbone.
- SiO : l'oxyde de silicium.
- Cl_2O : monoxyde de dichlore.
- SO_2 : dioxyde de soufre.

II-3 Les oxydes métalliques II- VI :

II-3-1 L'oxyde de magnésium (MgO) :

II-3-1-1 Définition :

Le magnésium se situe au-dessus du calcium dans la table périodique des éléments. Sa structure électronique extérieure est similaire à celle du calcium et son rayon est plus petit [2,3].

L'oxyde de magnésium MgO est un matériau céramique appartenant à la famille des oxydes métalliques alcalinoterreux, Ce sont des cristaux ioniques possédant des températures de fusion élevées [4].

II-3-1-2 Les avantages de MgO :

- ✓ L'oxyde de magnésium a une bonne résistance mécanique.
- ✓ Fonctionne très bien lors d'un réchauffage ou un refroidissement uniforme si un choc thermique est évité.

II-3-1-3 Applications de l'oxyde de magnésium (MgO) :

L'oxyde de magnésium est classé comme excellent isolant électrique. A la température ambiante sa conductivité électrique est $< 10^{-20} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Parmi les applications du MgO :

- ❖ Son utilisation comme substrat pour la production des couches minces.
- ❖ Il est utilisé aussi dans les emballages d'isolement des déchets d'installation nucléaires.
- ❖ Trouve un intérêt particulier dans la technologie surtout dans la filière d'optoélectronique [5].
- ❖ On trouve son intérêt principal dans l'enregistrement optique sur le disque compact enregistrable [6,7].

II-3-2 L'oxyde de zinc (ZnO) :

II-3-2-1 Définition :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap a pour propriété d'être insoluble dans l'eau. Cet oxyde n'est soluble que dans des solutions acides ou basiques. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications [8].

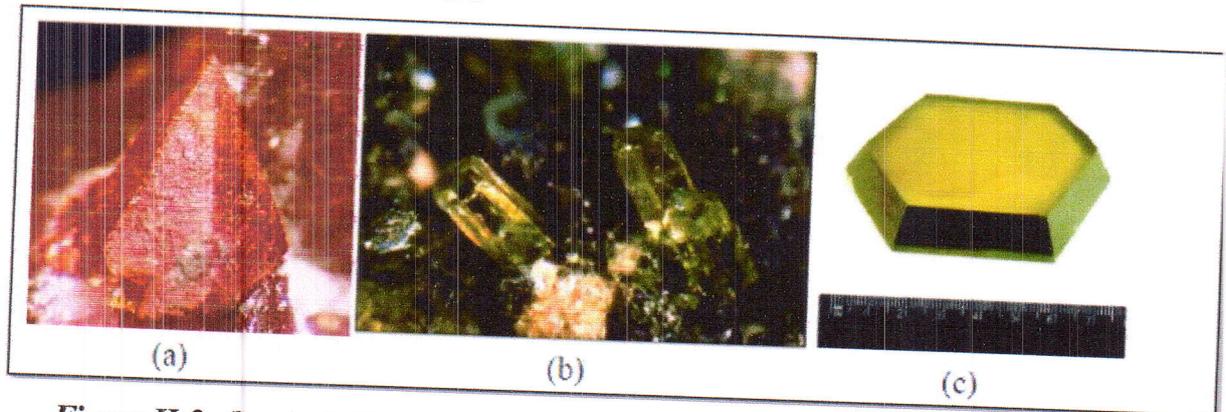


Figure II-2: Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme naturelle (a) et (b) et artificielle (c) [9].

La couleur de ZnO varie suivant les impuretés qu'il contient : la couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur, il est transparent [9].

II-3-2-2 Les avantages du ZnO :

Les principaux avantages du ZnO peuvent être résumés comme suit :

- ✓ N'est pas toxique.
- ✓ Il est très abondant sur la terre.
- ✓ Il a un faible prix de revient.
- ✓ Une conductivité thermique élevée.
- ✓ Techniques de fabrication du ZnO peuvent être non compliqué et simple.

II-3-2-3 Domaines d'applications du ZnO :

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les résistances variables et les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

❖ LED / Laser :

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap. La possibilité de générer de la lumière laser à partir des nano-fils du ZnO permet d'envisager la réalisation de nano-laser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que (Mg) permet de moduler la valeur du band-gap [10] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

❖ Capteurs de gaz :

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant.

❖ Applications Photovoltaïques :

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule.

Références du chapitre

- [1] S. Kasper, P. Capper. Springer Handbook of Electronic Materials.
- [2] R.J. Flatt, Y. F. Houst, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Suiser, U. Maeder, T.A. Bürge, "Interaction of Superplasticizers with Model Powders in a Highly Alkaline Medium, Proceedings of the 5th Canmet/acsi International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", (V.M. Maihoira, Ed.), American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A, SP-173, pp. 743-762, 1997.
- [3] R.J. Flatt, "Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions", Thèse EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), Switzerland, 1999.
- [4] K.N. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 52, 2177, 1995.
- [5] Q. F. Valentini, Appl. Phys. Lett. 70, 2230, 1970.
- [6] S. Nakamura et G. Fasoli, "The Blue Laser diode". Springer. ISBN 3-540-61590-3, 1997.
- [7] Levi, "Blue GaN Laser diode Brightens Hopes for a Long-lived, Short-wavelength Device, Physics today, av. 18, 20, 1996.
- [8] Z. Sofiani, Thèse de Doctorat, "Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO", Université d'Angers, 2007.
- [9] A. Taabouche, thèse Magister, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", l'université Constantine, 2010.
- [10] S. Saha, S.K. Arya, S.P. Singh, K. Sreenivas, B.D. Malhotra, V. Gupta, "Biosens. Bioelectron", 24, 2040-2045, 2009.

III-1 Introduction :

L'étude des propriétés des matériaux est basée sur la détermination de la structure de ces matériaux. Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps.

Depuis quelques années, de nombreuses méthodes ont été mises au point pour traiter ce problème, tel que "les méthodes ab-initio" ou "méthodes de premier principe" qui sont basées sur les concepts de la mécanique quantique et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales passant par différentes approximations de simplification.

III-2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de « N_e » électrons de coordonnées « r_e » et de masse « m_e » et charge « e », et « N_N » noyaux de coordonnées « R_N » et de nombre atomique « Z_N » et de masse « m_N », l'équation de Schrödinger s'écrit [1] :

$$H \Psi = E \Psi \quad (III-1)$$

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N}) \Psi = E \Psi \quad (III-2)$$

Où :

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (III-3)$$

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_{N=1}^{N_N} \nabla_N^2 \quad (III-4)$$

V_{N-N} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$V_{N-N} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|} \quad (III-5)$$

V_{e-e} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (III-6)$$

V_{e-N} : est l'énergie potentielle de l'interaction (noyau-électron).

$$V_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|} \quad (III-7)$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

III-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon **Born-Oppenheimer** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur approximation adiabatique qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [2].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [3]. Cette approche conduit à un hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [4].

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_{e-e} + V_{e-e} + V_{e-N}, \quad (V_{N-N} = \text{cst}, T_N = 0) \quad (\text{III-8})$$

Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde produit d'une fonction d'onde électronique et par une fonction d'onde nucléaire.

$$\Psi(R, r) = \Psi_N(R) \Psi_e(r) \quad (\text{III-9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N}] \Psi_N(R) \Psi_e(R, r) = E \Psi_N(R) \Psi_e(R, r) \quad (\text{III-10})$$

-Ce qui amène aux deux équations indépendantes :

$$[T_e + V_{e-e} + V_{e-N}] \Psi_e(R, r) = E \Psi_e(R, r) \quad (\text{III-11})$$

$$[T_N + V_{N-N}] \Psi_N(R) = E \Psi_N(R) \quad (\text{III-12})$$

Pour les états d'énergie électroniques du cristal on n'utilise que l'équation (III-11), parce que les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre.

III-2-2 Approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation proposée par Hartree-Fock [5-6], consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et noyaux.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens décrivant un seul électron.

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{III-13})$$

Avec :

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{III-14})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies des tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{III-15})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_n \quad (\text{III-16})$$

Avec :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{III-17})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{e-N}(r_i) + V_{e-e}(r_i) \right] \Psi_e(r) = E_e(r) \Psi_e(r) \quad (\text{III-18})$$

$V_{e-N}(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux.

$V_{e-e}(r_i)$: est le champ effectif de Hartree.

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6].

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{III-19})$$

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

Le système d'équation (III-19) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. La méthode de Hartree-Fock basée sur l'hypothèse des électrons libres, cette méthode est plus utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elle est moins précise et difficile. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**.

III-3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système [7,8].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

III-3-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

- ❖ Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ et peut être écrite sous la forme:

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int (\rho(\vec{r}))V_{\text{ext}}(r)d\vec{r} \quad (\text{III-20})$$

$$\text{Où : } F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-21})$$

$F[\rho(\vec{r})]$: est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T : est l'énergie cinétique.

V_{e-e} : l'énergie d'interaction électron-électron.

- ❖ Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$\rho_0 = \min E(\rho) \quad (\text{III-22})$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonctionnelle $F[\rho]$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues [9,10].

III-3-2 Les équations de Kohn-Sham:

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{III-23})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree des électrons.

$E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(r)]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme [9] :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-24})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-25})$$

Avec :

$V_H[\rho(\vec{r})]$: est le potentiel de Hartree des électrons.

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{III-26})$$

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

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III-27})$$

La densité exacte d'état fondamental d'un système de N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III-28})$$

Où $\phi_i(\vec{r})$: est la fonction d'onde d'une seule particule, et la solution de l'équation de Kohn et Sham.

La seule contribution inconnue dans ce problème est le fonctionnel d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations existent pour ce fonctionnel.

III-4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

III-4-1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement). Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ϵ_{xc} .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{III-29})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ϵ_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (\text{III-30})$$

Où :

ϵ_X est l'énergie d'échange.

ϵ_C est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham, Wigner, Ceperly et Alder , Perdew et Wang Hedin et Lundqvist [11].

III-4-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{III-31})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [12,13].

III-5 Résolution des équations de kohn-sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et particulièrement les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{III-32})$$

Où les $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les C_i sont les coefficients de l'expansion.

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{III-33})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (III-33). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III-34})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Son application aux points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin simplifie énormément le calcul. Elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (figure III-1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire.

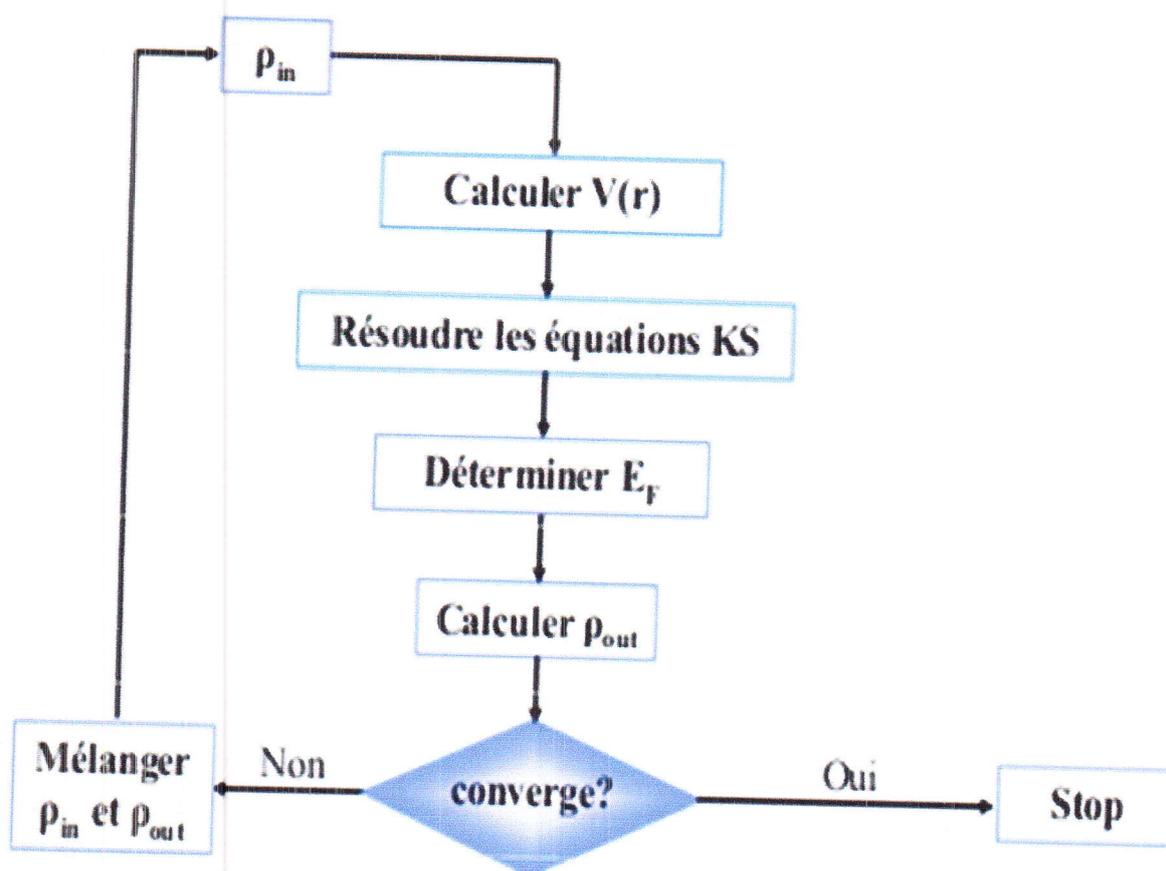


Figure III-1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.

III-6 Méthodes de calculs :

III-6-1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales).

- ❖ Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c-à-d les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- ❖ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals).

III-6-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) développée par Andersen [14], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [15,16].

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure (III-2)).

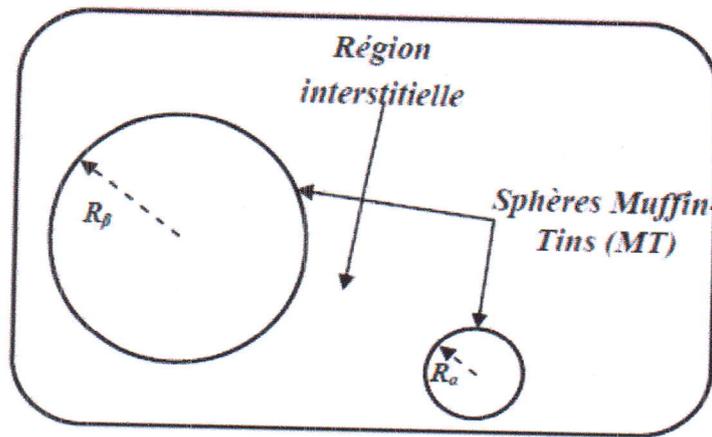


Figure III-2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- ❖ La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [17] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome.
- ❖ La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ❖ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- ❖ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-35})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW. Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW.

III-6-2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I , et ϕ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-36})$$

$\varphi(r)$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)Y_{lm}$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\vec{r})$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

K : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

G : Le vecteur de réseau réciproque.

r : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α, R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-37})$$

$V(r)$: est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin.

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III-37) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III-38})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (III-38) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- ❖ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ❖ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-39})$$

A partir de cette équation (III-39), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [18] et par Andersen [19].

III-6-2-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [19,20], Koelling et Arberman [20,21] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions

U_l comme dans la méthode APW (III-37) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{III-40})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [4] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{K}}+\vec{\mathbf{G}})\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{III.41})$$

Où :

E_l : est l'énergie de linéarisation.

B_{lm} : sont les coefficients qui correspondents à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [20]:

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{U}_l(r, E_0) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-42})$$

Où :

$$\dot{U}_l(r, E) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (\text{III-43})$$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d' E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro.

III-7 Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme informatique écrit en fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [3].

-Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ✓ **LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.
- ✓ **LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- ✓ **LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- ✓ **LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.
- ✓ **MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

III-7-1 Structure du code Wien2k :

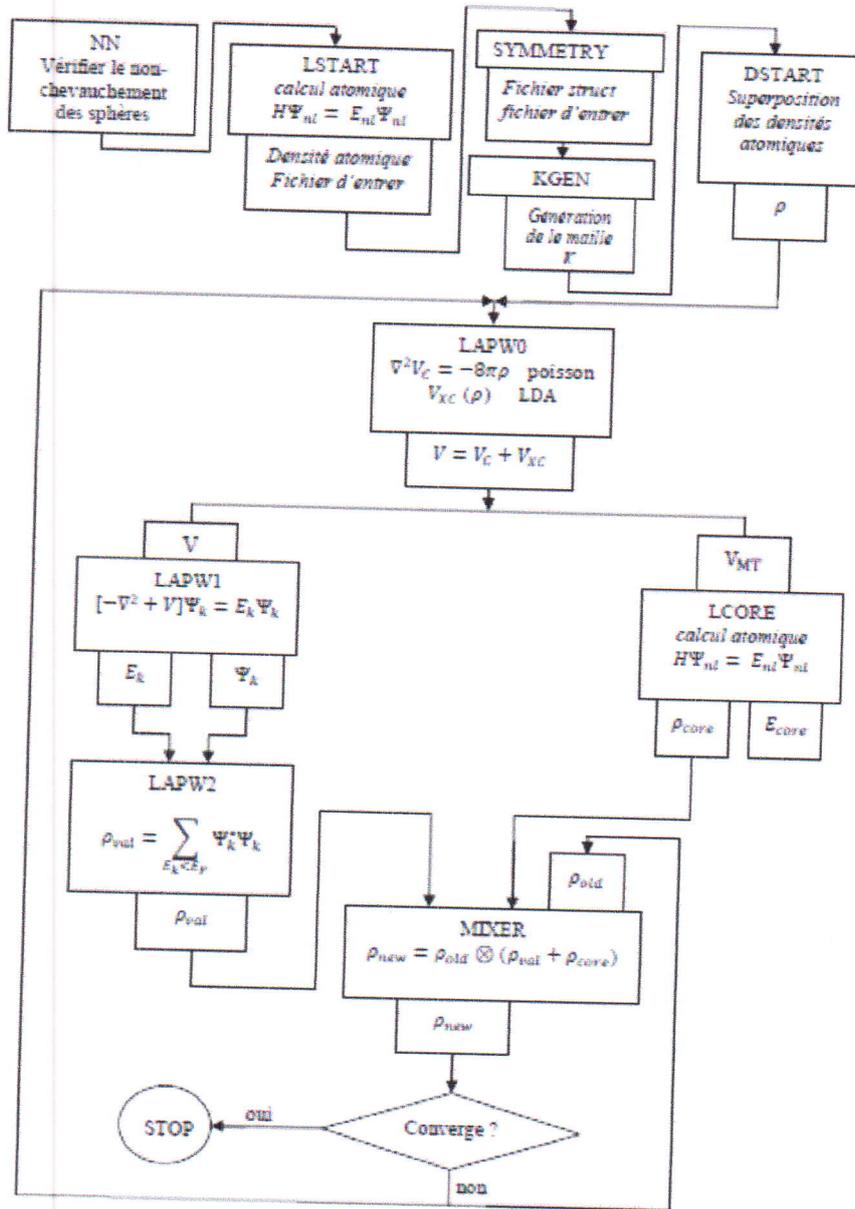


Figure III-3 : Structure du code Wien2k.

Références du chapitre

- [1] C. G. Van de Walle (Ed.), "Wide band-gap semiconductors", *Physica. B* 185, 118, 1993
- [2] R.G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [3] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry 2nd ed", Wiley, 2007.
- [4] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press, 1999.
- [5] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865, 1996.
- [6] M. L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil.Soc*, 26,376, 1930.
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*136, 864, 1964.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133, 1965.
- [9] W. Kohn L.J. Sham, *Phys.Rev.*140, B1133, 1965.
- [10] R. G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules" (Oxford A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1995)).
- [11] P. A. M.Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26- 376, 1930.
- [12] J.A.White and D.M.Bird "Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentiellin Car-Parinelle total-energy calculations", *Phys.Rev.B.*50(7): 4954-4957.Aug 1994.
- [13] W. Kohn et L.J. Sham: "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [14] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 15, 1993.
- [15] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39, 1760, 1989.
- [16] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, 107 1, 1986.
- [17] J.S Slater "Wave function in a perdioidic potential",*phy.Rev.*51, 846-851, 1937.
- [18] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5,2041, 1975.
- [19] O.K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975.
- [20] S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006).
- [21] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 : 2041, 1975.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Les détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] implémentée dans le code wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2].

L'optimisation d'erreurs de calcul est une étape indispensable qui doit être réalisée avant de commencer les calculs, alors il ya deux tests à effectuer :

- ❖ Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k (Nkpts) suffisamment nombreux et bien placés.
- ❖ La taille de la base d'ondes planes qui permet une approximation correcte des fonctions à l'aide de paramètre Rkmax.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre Rkmax et du nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe l'un de ces paramètres et on varie l'autre.

-Les configurations électroniques de valence, des atomes constituant les composés étudiés sont :

Mg: (3s²)

Zn: (3d¹⁰ 4s²)

O: (2s² 2p⁴)

IV-2 L'Oxyde de Magnésium (MgO):

L'oxyde de Magnésium MgO se cristallise dans la phase Wurtzite, Zinc-Blende et la phase Rocksalt dans les conditions ambiantes (pression et température), avec un groupe d'espace Fm3m (classé 225).

Les propriétés de l'oxyde de Magnésium ont été étudiées dans la phase Rocksalt de type NaCl qui est la phase la plus stable d'après la littérature [3].

La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubique à face centrée (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions cotés de la maille.

- Les coordonnées des atomes de Zn sont (0, 0, 0).

- Les coordonnées des atomes de O sont ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

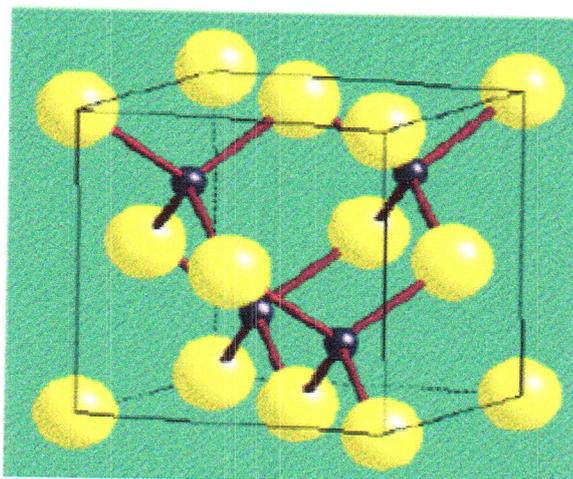


Figure IV-1 : La structure cristalline de MgO de type Rocksalt.

IV-2-1 Test de convergence :

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre R_{kmax} et N_{kpts} assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, nous fixons la valeur de R_{kmax} égale à 7 et nous varions les valeurs de N_{kpts} allant de 10 à 1800, pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale.

La figure IV-2 représente la variation de l'énergie totale en fonction des N_{kpts} .

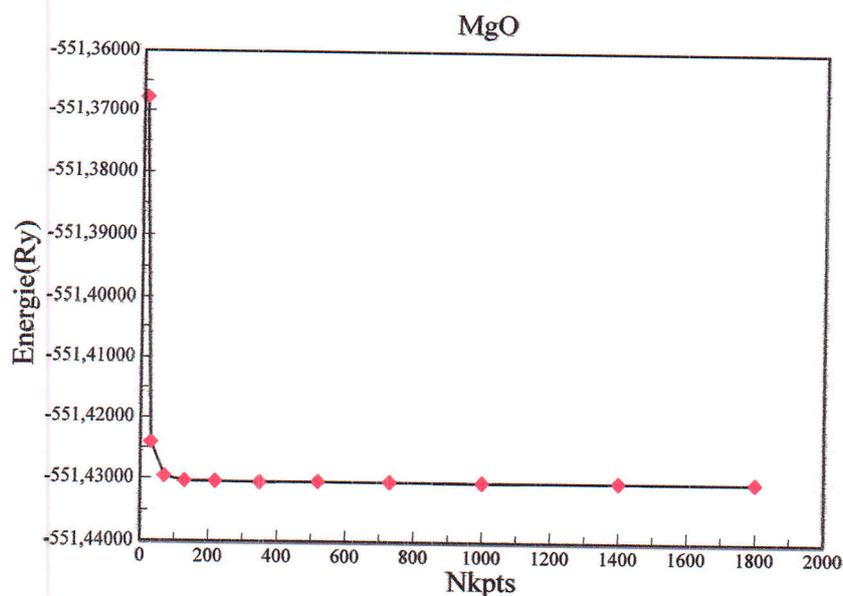


Figure IV-2 : Convergence de l'énergie totale de MgO en fonction du nombre de points k .

Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 1000 points dans la première zone de Brillouin correspondant aux 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin de MgO.

Après la détermination de N_{kpt} , nous fixons ce dernier à la valeur de 1000 et nous varions R_{kmax} de 5.5 à 10 à pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs nous calculons l'énergie totale. La figure (IV-3) illustre la variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de R_{kmax} .

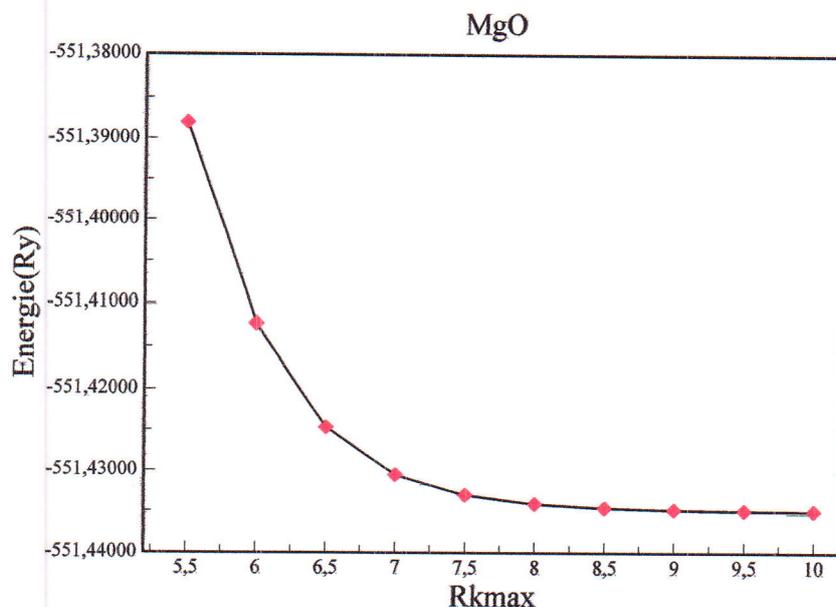


Figure IV-3 : Convergence de l'énergie totale de MgO en fonction du paramètre R_{kmax} .

Cette courbe montre que l'énergie totale converge dans les limites de 8.5.

-L'ensemble des paramètres utilisés dans nos calculs, effectués sur le composé MgO, est rassemblé dans le tableau (IV-1) :

Tableau IV-1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé MgO.

composé	R_{MT}	R_{kmax}	N_{kpts}
MgO	Mg (1.9) O (1.88)	8.5	47 (10 10 10)

IV-2-2 Propriétés structurales de MgO :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales à l'équilibre (l'état fondamental). La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique tel que le paramètre de maille «a», le module de compression «B» et sa dérivée par rapport à la pression «B'», nous calculons l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis nous ajustons la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [4] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \times \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{IV-1})$$

Où E_0 : l'énergie totale.

B : le module de compression.

V_0 : le volume à l'équilibre.

Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

La figure (IV-4) montre la variation de l'énergie totale en fonction de volume.

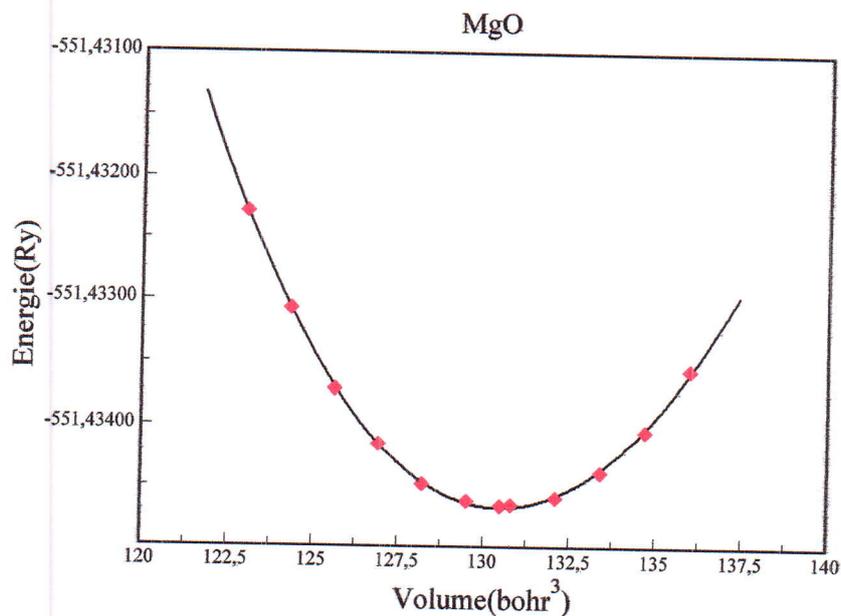


Figure IV-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de MgO.

Le paramètre du réseau «a», le module de compressibilité «B» et sa dérivée «B'» sont comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs dans le tableau (IV-2). La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet en premier lieu de vérifier la fiabilité de notre calcul.

Tableau IV-2: Le paramètre du réseau d'équilibre «a», le module de compressibilité «B», sa dérivée «B'».

MgO	Nos calculs	Autres résultats		
		Théo		Exp
		GGA	LDA	
a(Å)	4.2607	4.2639 ^(a) 4.2473 ^(b)	4.1665 ^(a) 4.1627 ^(b)	4.2112 ^(c)
B(GPa)	150.0657	150.1105 ^(a) 169.1 ^(b)	173.3654 ^(a) 185.9 ^(b)	156 ^(c)
B'	3.8095	3.3097 ^(a) 3.28 ^(b)	4.0681 ^(a) 3.40 ^(b)	4.70 ^(c)

^(a) : Réf [5], ^(b) : Réf [6], ^(c) : Réf [7].

D'après les résultats présentés dans le tableau (IV-2), nous remarquons que le paramètre du réseau «a» à l'équilibre est surestimé de 1.18 % par rapport à la valeur expérimentale. Par contre son module de compressibilité et sa dérivée sont sous-estimés avec les valeurs de «B», «B'» trouvées expérimentalement.

En général les résultats obtenus dans nos calculs sont en bon accord avec les valeurs d'autres calculs et les résultats expérimentaux.

IV-2-3 Propriétés électroniques de MgO :

IV-2-3-1 Structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons utilisé les paramètres structuraux optimisés pour effectuer les calculs.

Les structures de bandes calculées sont illustrées dans la figure (IV-6).

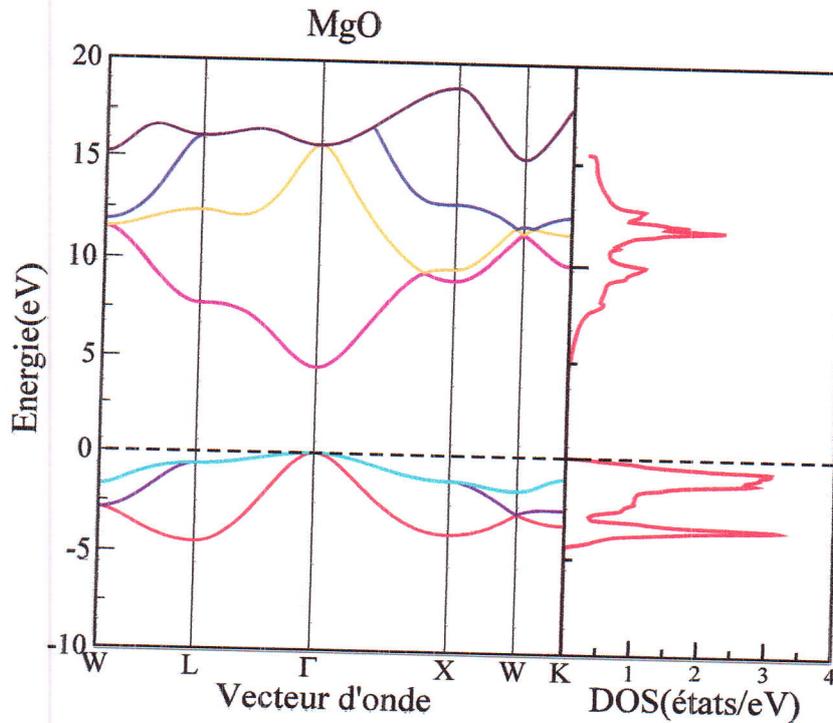


Figure IV-5: Structure de bandes et densité d'état total de MgO.

Il est clair d'après la figure que le composé MgO a un gap fondamental direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident au même point Γ .

Les résultats de calcul du gap de MgO sont regroupés dans le tableau (IV-3) en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau IV-3: Notre valeur du gap de MgO en comparaison avec autres valeurs théorique et expérimental.

MgO(Rocksalt)		Notre valeur	Autres valeurs	Valeur exp
Eg(eV)	GGA	4.43	4.50 ^(a)	7.70 ^(c)
	LDA	---	4.87 ^(b)	7.76 ^(d) 8.21 ^(e)

^(a): Réf [8], ^(b): Réf [9], ^(c): Réf [10], ^(d): Réf [11], ^(e): Réf [12]

Nous remarquons que le gap de MgO est sous estimé par rapport aux résultats expérimentaux, ceci est dû à la méthode FP-LAPW qui sous estime le gap expérimental, par contre notre valeur est très proche aux résultats théoriques calculés par la même méthode.

IV-2-3-2 Les densités d'états (DOS) :

La densité d'états d'un solide définit le nombre d'états par unité d'énergie, c'est-à-dire la distribution des états électronique du système en fonction de l'énergie.

Pour déterminer la nature de la structure électronique des bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de MgO.

Les figures (IV-6, IV-7, IV-8), illustrent les densités d'états totales et partielles de MgO.

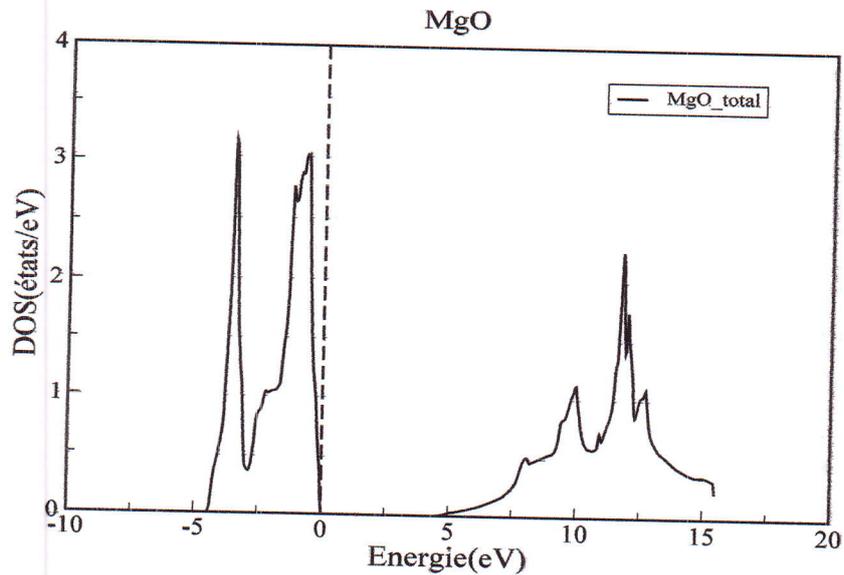


Figure IV-6: La densité d'états totale de MgO

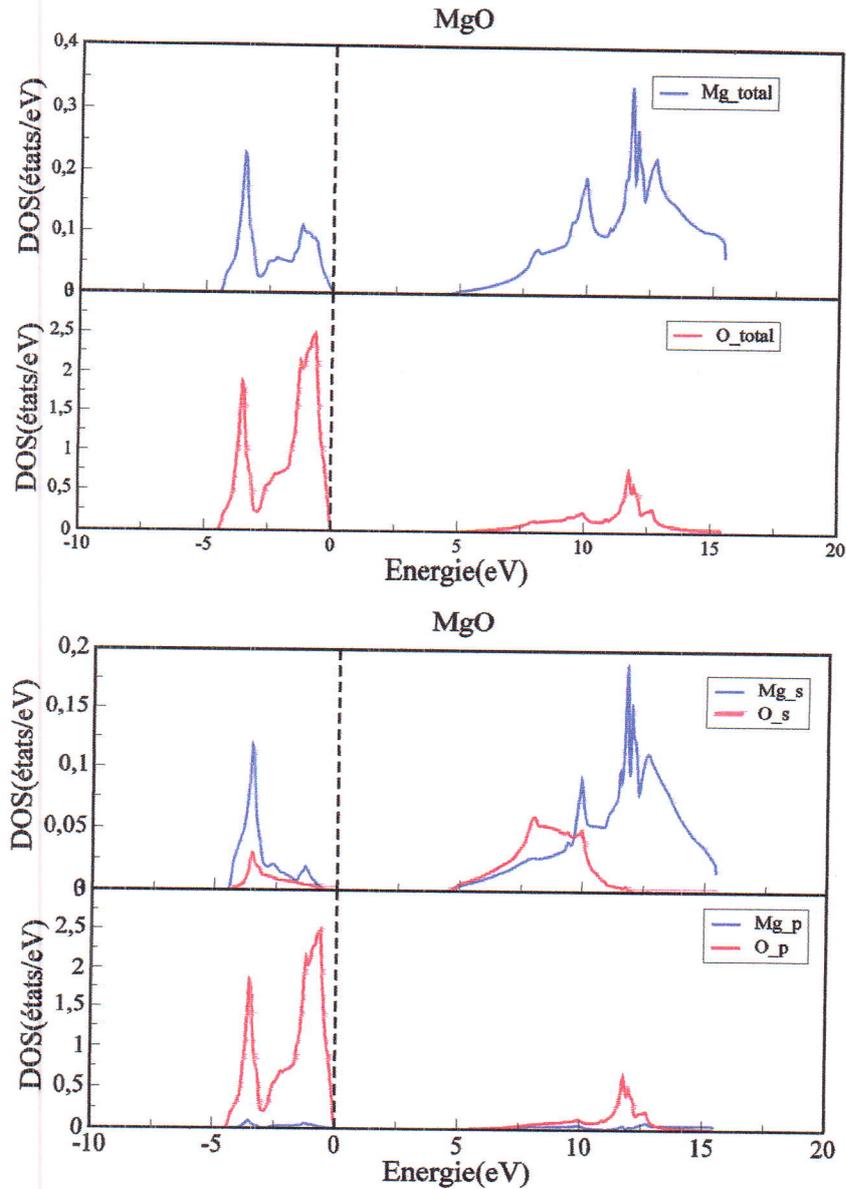


Figure IV-7 : Les densités d'états partielles de MgO.

D'après les figures (IV-6, IV-7) nous remarquons que la densité d'états est caractérisée par deux régions essentielles :

La bande de valence $[-4.5_0\text{eV}]$: dominée par l'état «p» de l'atome d'oxygène avec une contribution de l'état «s» de l'atome de Magnésium.

La bande de conduction $[5_16\text{eV}]$: les états sont construits par l'état «p» de l'atome d'oxygène et l'état «s» de l'atome de Magnésium.

IV-2-4 Propriétés optiques de MgO :

Les propriétés optiques d'un matériau soumis à l'effet d'une excitation extérieure (rayonnement) sont décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Cette dernière est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)$$

Pour le calcul nous utilisons une maille de N_{kpts} suffisamment dense (32 32 32) correspondant à 897 points dans la zone de Brillouin irréductible parce que les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points.

La figure (IV-8) illustre la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé MgO dans une gamme d'énergie du photon de 0 à 30 eV.

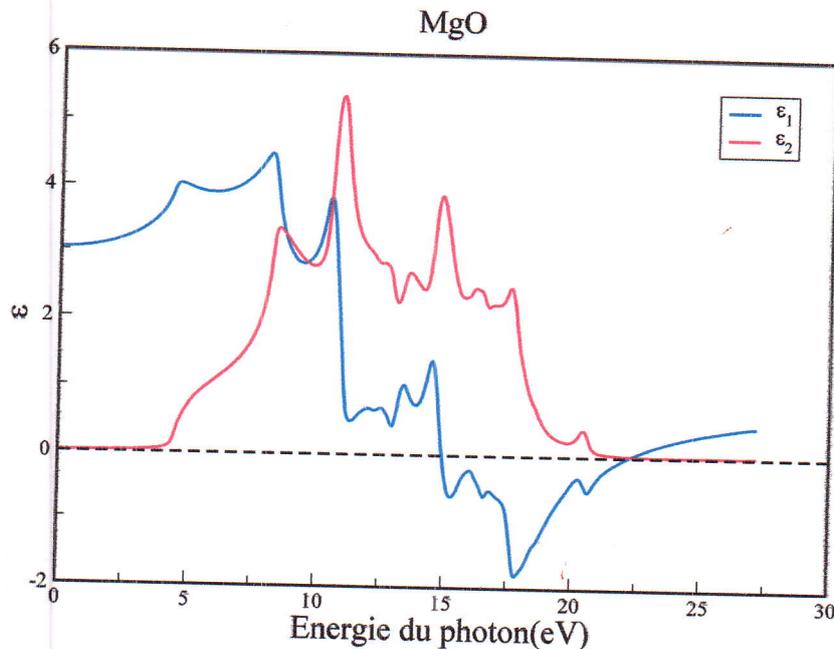


Figure IV-8: La variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de MgO.

D'après la figure on peut dire que :

La courbe de la partie réelle ϵ_1 passe par un maximum, s'annule, devient négative, atteint un minimum puis augmente encore pour devenir positive pour des énergies élevées. La courbe de la partie imaginaire ϵ_2 montre que l'absorption commence à une énergie supérieure au gap, contient plusieurs pics, un pic principal est atteint pour une énergie du photon autour de 11eV puis tend vers 0, On note aussi que ce pic coïncide parfaitement avec la valeur 0 de ϵ_1 ($\epsilon_1 = 0$).

La détermination des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques importantes, tel que l'absorption optique (α), l'indice de réfraction (n), la réflectivité (R), et la fonction de la perte d'énergie. Les figures (IV-9, IV-10, IV-11, IV-12) illustrent leur variation en fonction de l'énergie du photon.

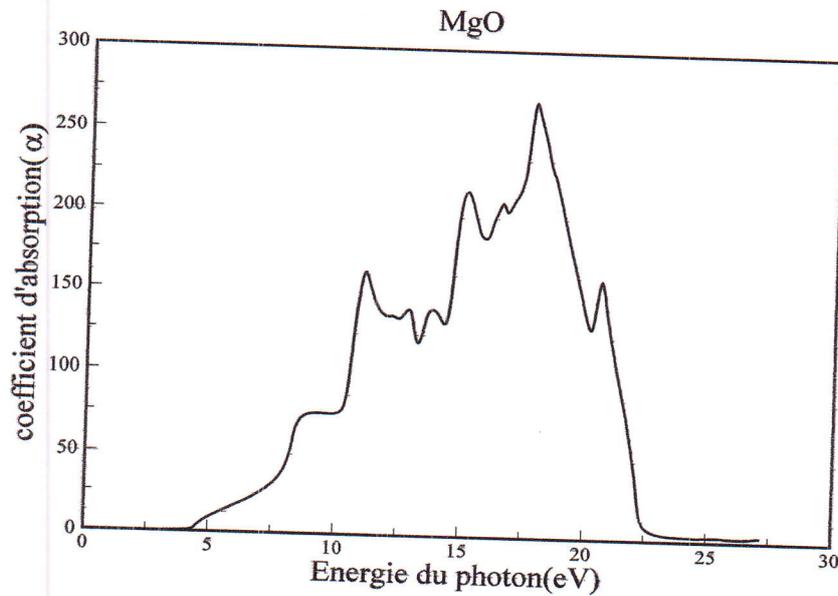


Figure IV-9 : La variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon de MgO.

L'analyse de la courbe de montre que l'absorption commence après une énergie supérieure à la valeur du gap et égale à 4.8 eV, c'est le gap optique.

MgO est absorbant dans l'intervalle d'énergie (5-22eV) c'est le domaine d'ultra violet, atteint un pic principal a une énergie 17.75eV.

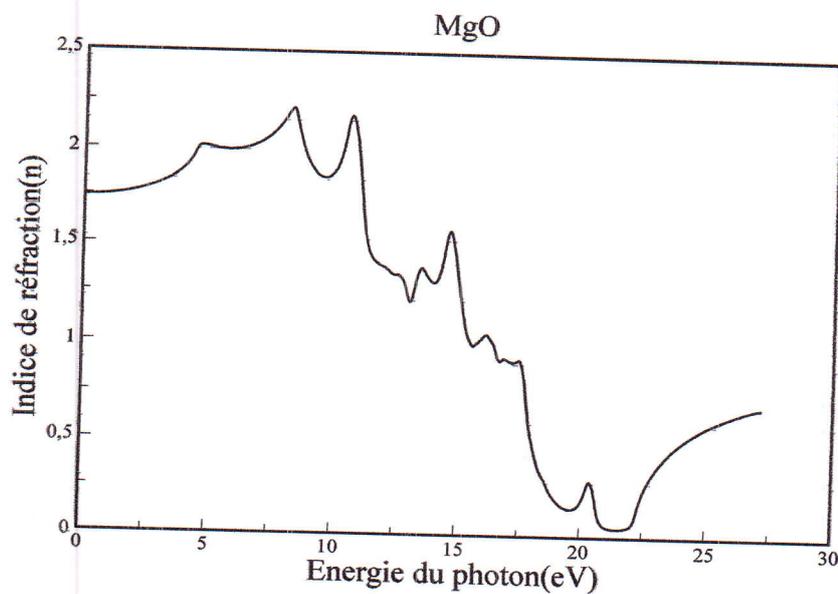


Figure IV-10: La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de MgO.

On remarque que la courbe de l'indice de réfraction (n) suit l'allure de la partie réelle ϵ_1 à cause de la relation entre eux $n = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ ou $n = \sqrt{\epsilon(0)}$.

D'après la courbe l'indice de réfraction de MgO est $n=1.74$

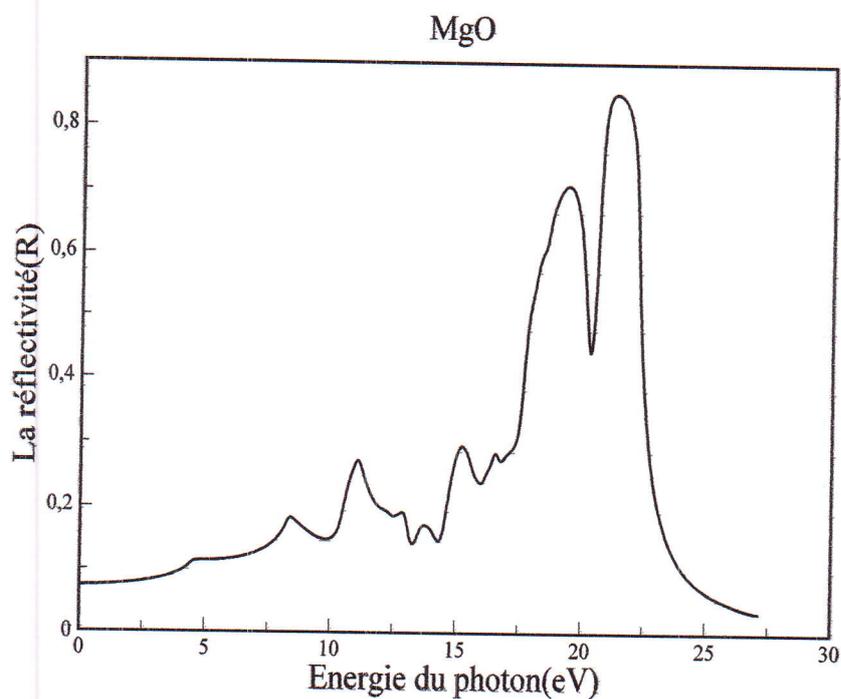


Figure IV-11: La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon de MgO.

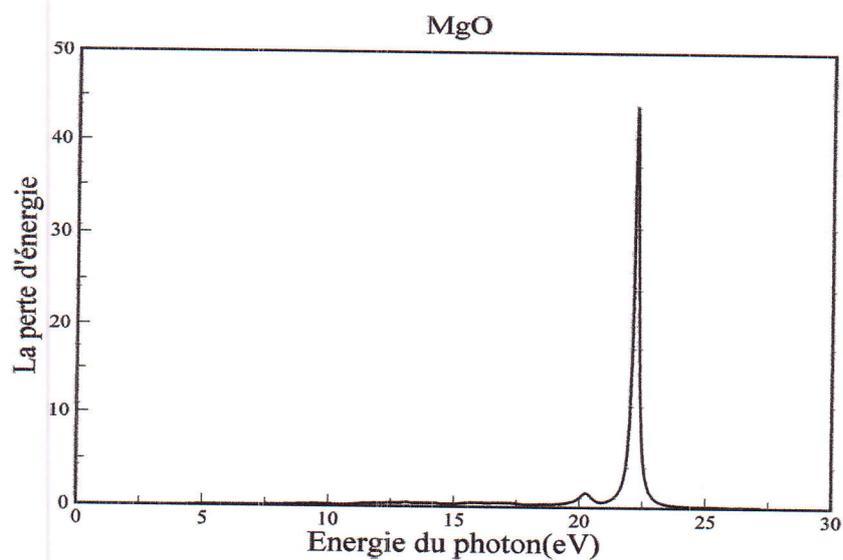


Figure IV-12 : La variation de la perte d'énergie de l'en fonction de l'énergie du photon de MgO.

La réflectivité aussi commence à une valeur supérieure au gap, présente un pic à une énergie du photon élevé (21.32eV) puis elle diminue brusquement à l'énergie de point d'intersection de ϵ_1 et ϵ_2 , c'est l'énergie de plasma ($E = \hbar\omega_p$).

On remarque aussi que la fonction de la perte d'énergie illustrée sur la figure (IV-12) atteint un maximum en ce même point d'énergie.

IV-3 L'oxyde de Zinc (ZnO) :

Le composé binaire II-VI oxyde de zinc (ZnO), cristallise naturellement dans la phase hexagonale (type Wurtzite), mais il se cristallise aussi dans la phase Zinc-Blende et la phase Rocksalt.

D'après la littérature la phase Wurtzite est la phase la plus stable [3], dans notre calcul nous nous intéressons à cette phase.

L'oxyde de zinc dans la phase wurtzite a un groupe d'espace : $p6_3mc$ (186) où la cellule comporte quatre (04) atomes : deux (02) atomes de zinc ($1/3 \ 2/3 \ 0$), ($2/3 \ 1/3 \ 1/2$) et deux (02) atomes d'oxygène ($1/3 \ 2/3 \ u$) et ($2/3 \ 1/3 \ 1/2+u$).

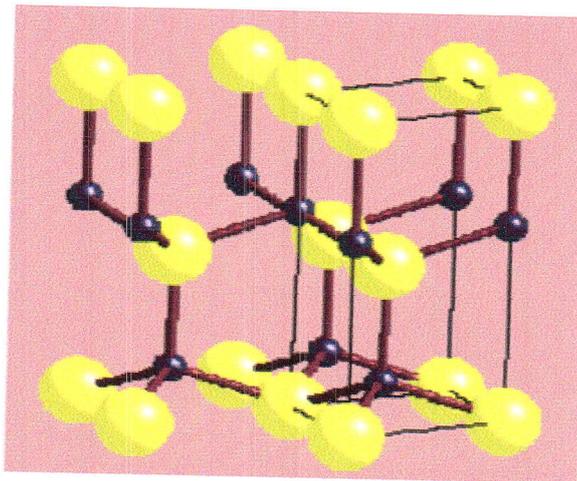


Figure IV-13 : La structure cristalline de ZnO de type Wurtzite.

Pour le calcul de cette structure nous avons fait un test de convergence et pris un nombre de Nkpts égal à 940 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 76 points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible, et un $R_{kmax}=8.5$.

Les figures (IV-14, IV-15) donnent la variation de l'énergie en fonction de Nkpts et de R_{kmax} .

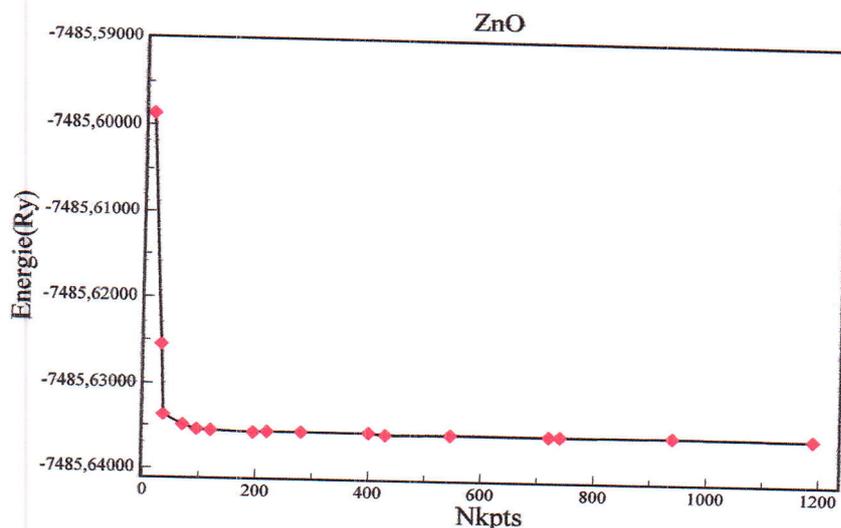


Figure IV-14 : Convergence de l'énergie totale du ZnO en fonction de Nkpts.

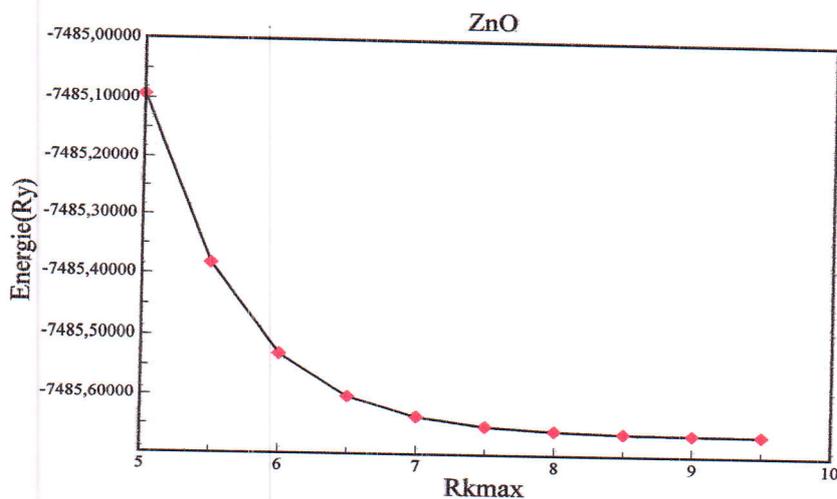


Figure IV-15 : Convergence de l'énergie totale du ZnO en fonction de Rkmax.

Les paramètres utilisés dans le code pour le calcul du ZnO sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau IV-4: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour le composé ZnO.

composé	R _{MT}	Rkmax	Nkpts
ZnO	Zn (1.89) O (1.67)	8.5	76 (12 12 6)

IV-3-1 Propriétés structurales :

Alors tout d'abord, nous avons commencé par l'optimisation structurale de ZnO dans la phase Wurtzite en calculant l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [4].

La figure (IV-16) représente le résultat de calcul de l'équation de Murnaghan sur ZnO.

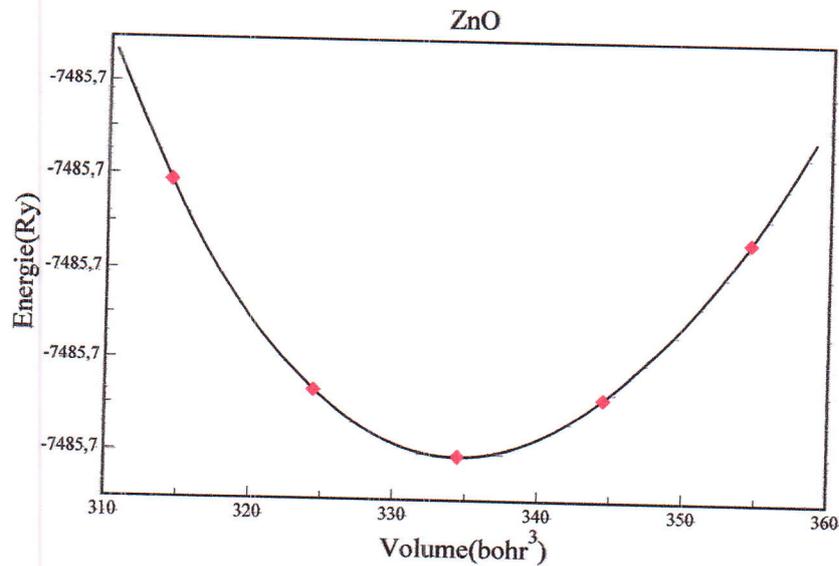


Figure IV-16 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ZnO.

Par cette optimisation on peut déterminer les paramètres de maille «a» et «c», le coefficient de compressibilité «B» et sa dérivé «B'».

Nous montrons dans le tableau (IV-5) nos valeurs optimisées, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

Tableau IV-5: Les paramètres du réseau à l'équilibre «a» et «c», le module de compressibilité «B», sa dérivé «B'».

GGA	Nos valeurs	Autres résultats	
		Théo	Exp
a(Å)	3.276	3.3273 ^(a) 3.281 ^(b)	3.250 ^(c)
c(Å)	5.3321	5.3534 ^(a) 5.256 ^(b)	5.204 ^(c)
U	0.375	0.3800 ^(a)	0.382 ^(e)
B(GPa)	129.792	131.5 ^(d) 135.05 ^(b)	183 ^(c)
B'	4.6177	-	-

^(a): Réf [13], ^(b): Réf [14], ^(c): Réf [15], ^(d): Réf [8], ^(e): Réf [16].

Nous remarquons que nos valeurs de paramètres de maille sont surestimées de 0.8 % pour «a», et de 2.4 % pour «c», en générale nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et même avec les résultats théoriques calculés par la même méthode, par contre notre valeur du coefficient de compressibilité «B» est sous estimé en comparaison avec la valeur expérimentale, mais il est en bon accord avec les résultats théoriques calculés avec la même méthode.

IV-3-2 Propriétés électroniques :

IV-3-2-1 Structure de bandes :

La structure de bande du ZnO est représentée dans la figure (IV-17) :

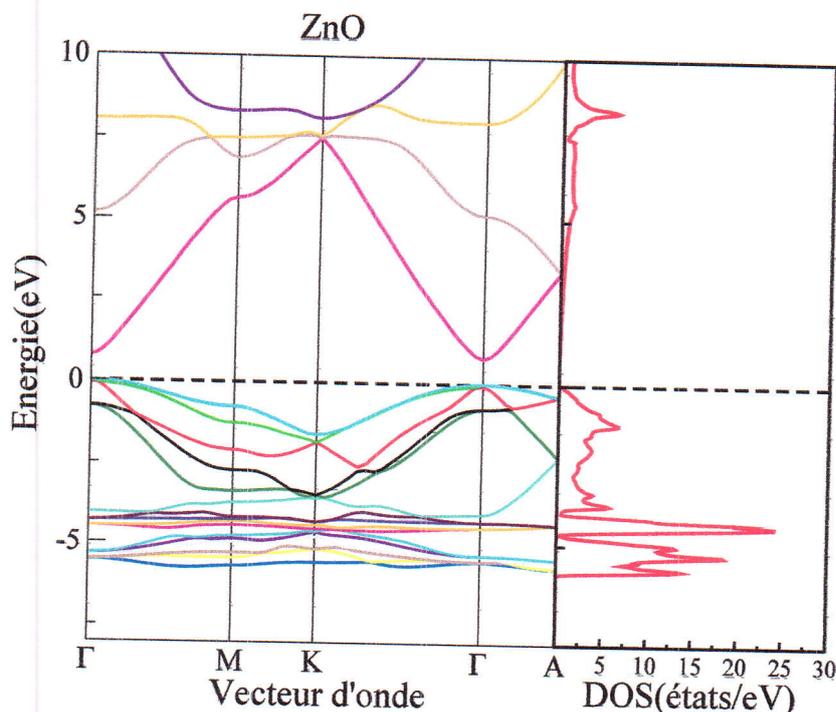


Figure IV-17: Structure de bande de ZnO.

Pour cette structure de bande calculée nous remarquons que le ZnO est un semi conducteur à gap direct, avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situé au centre de la zone de Brillouin en point Γ .

Le tableau (IV-6) montre notre valeur de la bande interdite de ZnO, comparés aux d'autres valeurs théorique et expérimentale.

Tableau IV-6: Notre valeur du gap de ZnO en comparaison avec autres valeurs théorique et expérimental.

ZnO(Wurtzite)		Notre valeur	Autres valeurs	Valeur exp
Eg(eV)	GGA	0.75	0.76 ^(a)	3.37 ^(c)
	LDA	-	0.81 ^(b)	

^(a): Réf [17], ^(b): Réf [18], ^(c): Réf [19].

Nous remarquons d'après la comparaison avec les résultats expérimentaux que le calcul ab-initio avec la méthode FP-LAPW sous estime le gap, nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques.

IV-3-2-2 Les densités d'états (DOS) :

Les densités d'états totales et partielles du ZnO sont illustrées dans les figures (IV-18, IV-19).

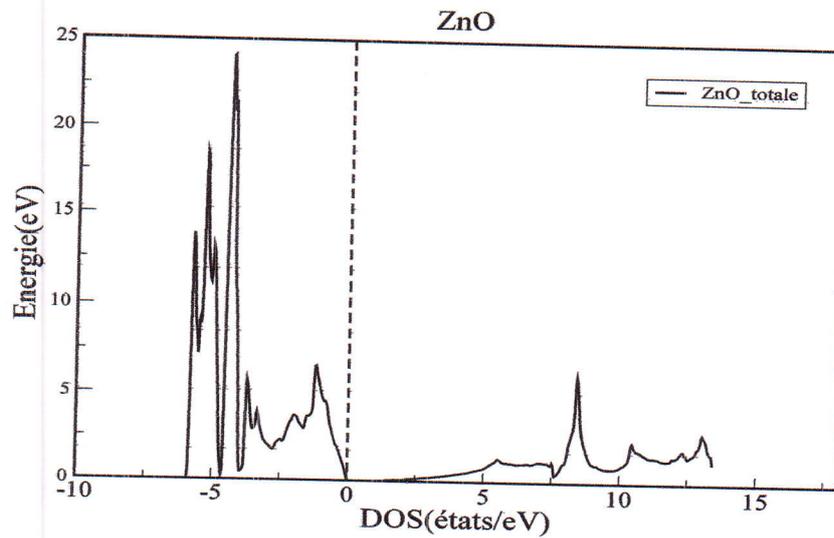


Figure IV-18 : La densité d'état totale du ZnO dans la structure Wurtzite.

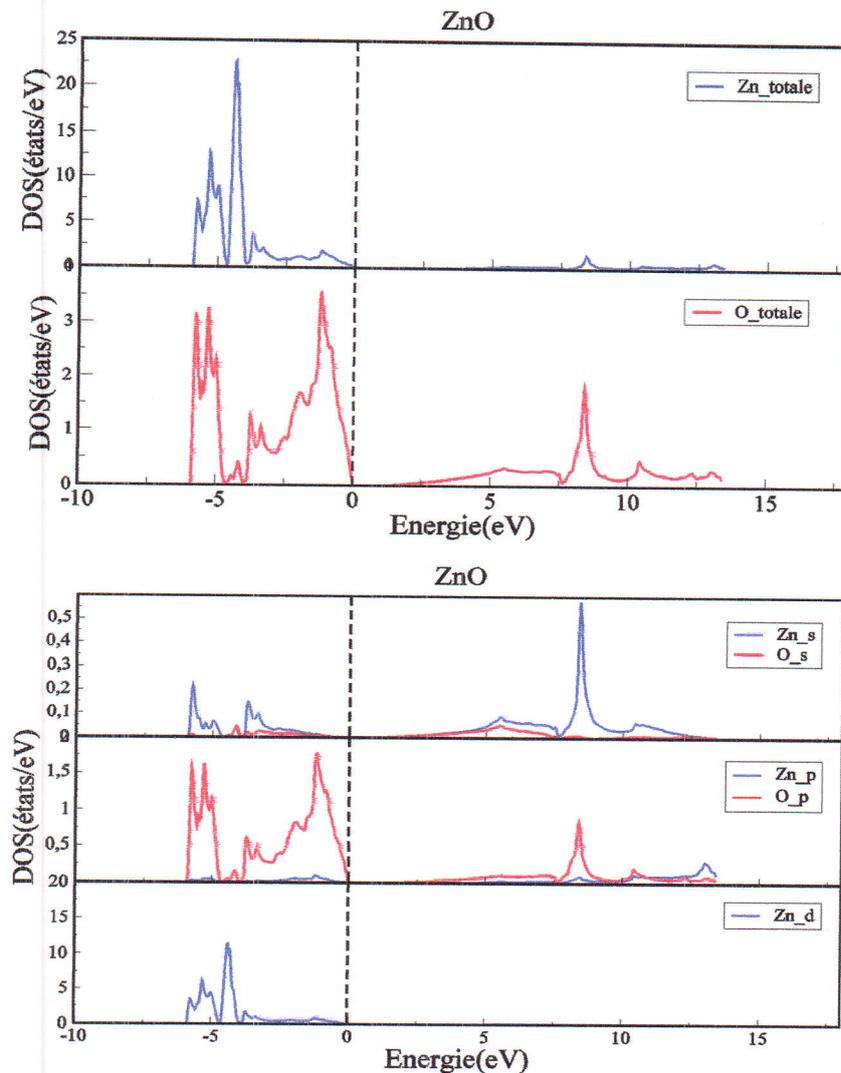


Figure IV-19 : Les densités d'états partielles du ZnO dans la structure Wurtzite.

D'après ces courbes, nous remarquons que :

La bande de valence $[-6_0\text{eV}]$: est dominée par les états «d» de l'atome de zinc avec des petites contributions des états «s» de l'atome de zinc et «p» de l'atome d'oxygène.

La bande de conduction $[3_13\text{eV}]$: est construite par les états «s» du Zinc et les états «p» d'oxygène, et ils ont presque la même contribution.

IV-3-3 Propriétés optiques :

Dans ce calcul on utilise une maille de Nkpt suffisamment dense (33 33 17) correspond à 972 points dans la zone de Brillouin irréductible.

Les courbes de ϵ_1 et ϵ_2 de la fonction diélectrique calculée pour ZnO sont représentés sur la figure suivante:

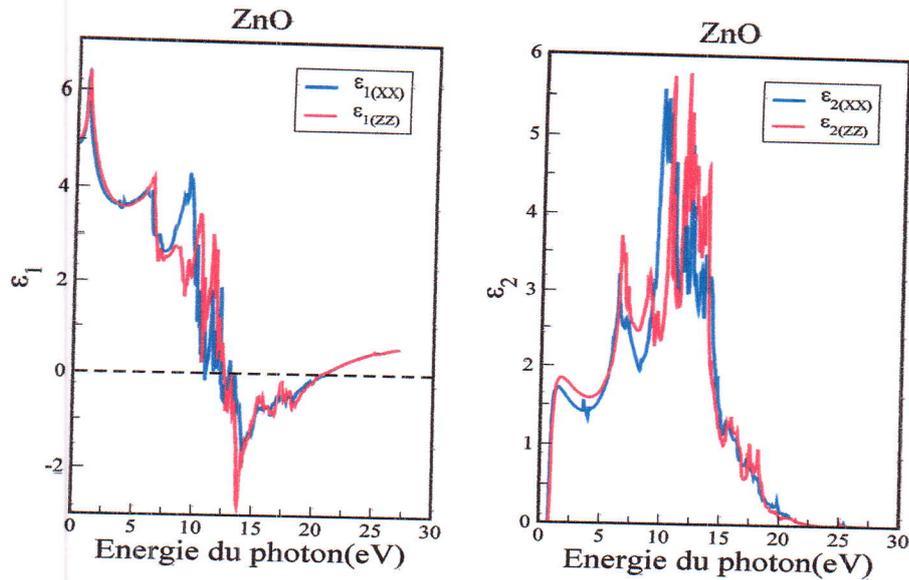


Figure IV-20 : La variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon de ZnO.

Nous remarquons que la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique suit la même allure le long des deux composantes cartésiennes, ϵ_1 passe par un maximum dans les deux composantes, s'annule, puis augmente après passage par un minimum.

D'après les courbes de ϵ_2 , nous constatons que l'absorption commence à une énergie supérieure au gap.

Le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le spectre de réflectivité et la fonction de la perte d'énergie sont également calculées.

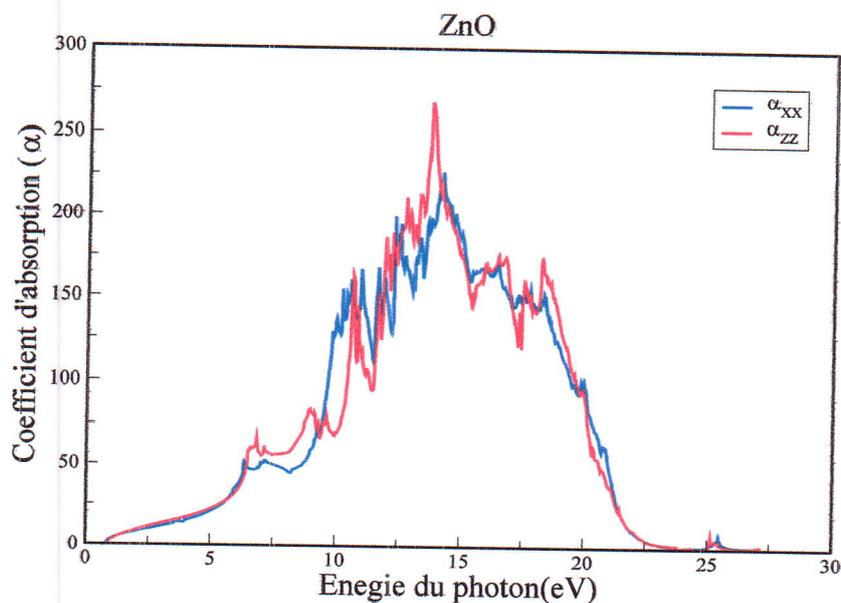


Figure IV-21 : La variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon de ZnO.

L'absorption commence à une énergie supérieure au gap, le ZnO est absorbant dans le domaine de visible et UV (de 1.25-20eV) et présente un pic important dans l'UV à une énergie de 14eV.

On note que l'absorption $\alpha(\omega)$ est plus importante le long de la composante cartésienne (XX).

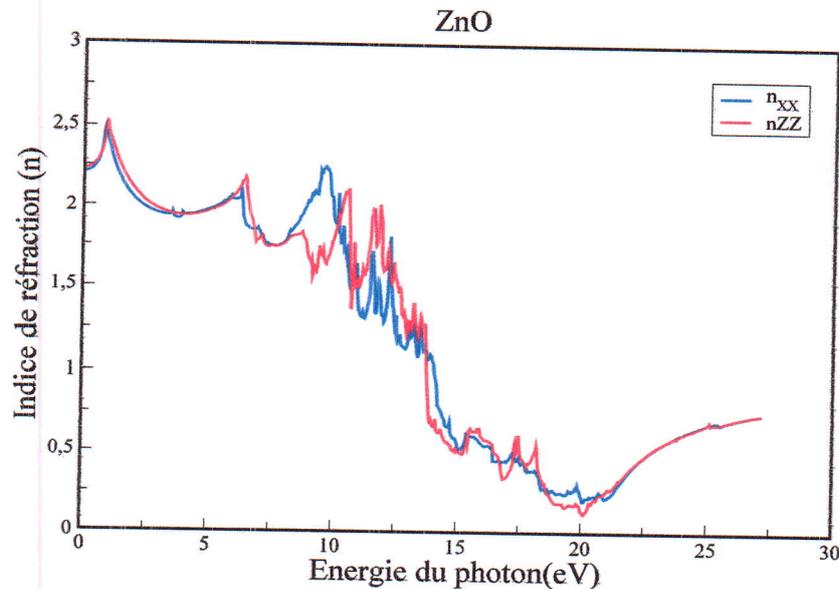


Figure IV-22 : La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon de ZnO.

L'indice de réfraction suit la même allure le long des deux composantes cartésiennes ce qui montre que notre matériau est à faible anisotropie, et suit l'allure de la partie réelle ϵ_1 .

D'après la courbe l'indice de réfraction de ZnO est $n=2.2$

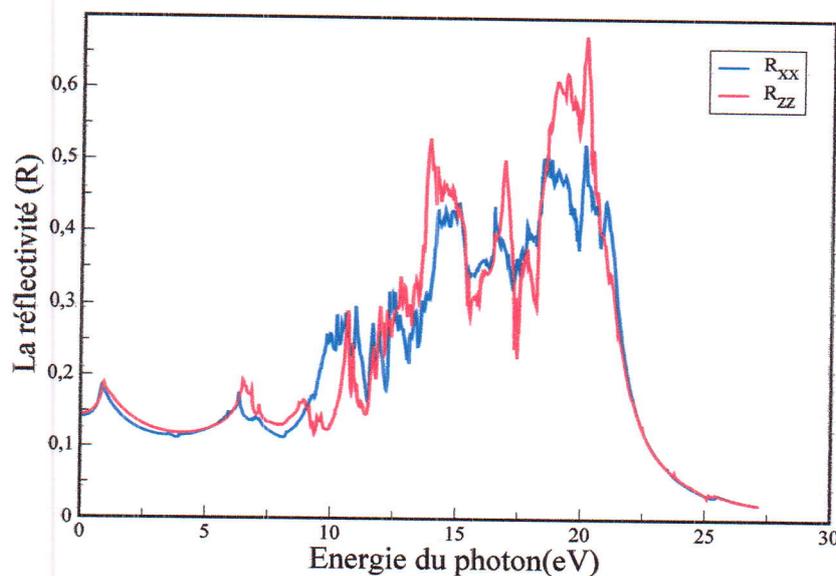


Figure IV-23 : La variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon de ZnO.

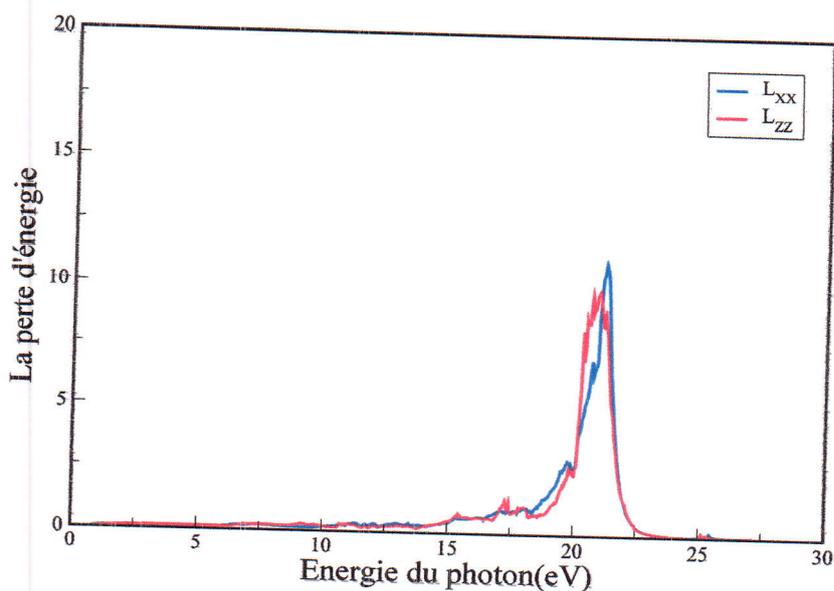


Figure IV-24 : La variation de la perte d'énergie de l'en fonction de l'énergie du photon de ZnO.

La réflectivité commence à plus de 1eV en parallèle avec le début de l'absorption, atteint un maximum à une énergie autour de 21eV, ce maximum est plus important suivant l'axe (ZZ) que (XX).

Pour cette même valeur d'énergie la fonction de la perte d'énergie présente un pic plus important suivant (XX).

✚ D'après le calcul des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques des deux composés MgO et ZnO, nous constatons que :

-Les propriétés structurales confirment que MgO de structure Rocksalt avec un paramètre de maille $a=4.26\text{\AA}$ possède un module de compressibilité supérieur à celui de ZnO de structure Wurtzite avec des paramètres de maille $a=3.27\text{\AA}$ et $c=5.33\text{\AA}$.

-Le calcul des propriétés électroniques montre que ZnO est un semi conducteur à gap direct égal à 0.75eV. Par contre, pour MgO, son large gap égal à 4.5eV lui permet d'appartenir à la famille des isolants.

-Finalement, les propriétés optiques montrent que le petit gap d'énergie donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [20] donné par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$$

-On peut dire aussi que la fonction diélectrique statique augmente avec l'augmentation du numéro atomique.

Ces deux composés ont attiré beaucoup d'attention, parce qu'ils ont un grand intérêt dans la technologie surtout dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique où ils seront soumis à différents facteurs extérieurs tels que la température, le champ magnétique, la pression...

Dans notre travail, nous nous intéressons à l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques de MgO et ZnO.

IV-4 L'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés :

En étudiant l'effet de pression, on s'est limité à de faibles pressions pour conserver la structure cristalline et éviter la transition de phase pour chacun des composés étudiés.

IV-4-1 Les propriétés électroniques :

Les densités d'états calculées sous pression et celle calculées à l'équilibre sont représentées sur la figure (IV-25).

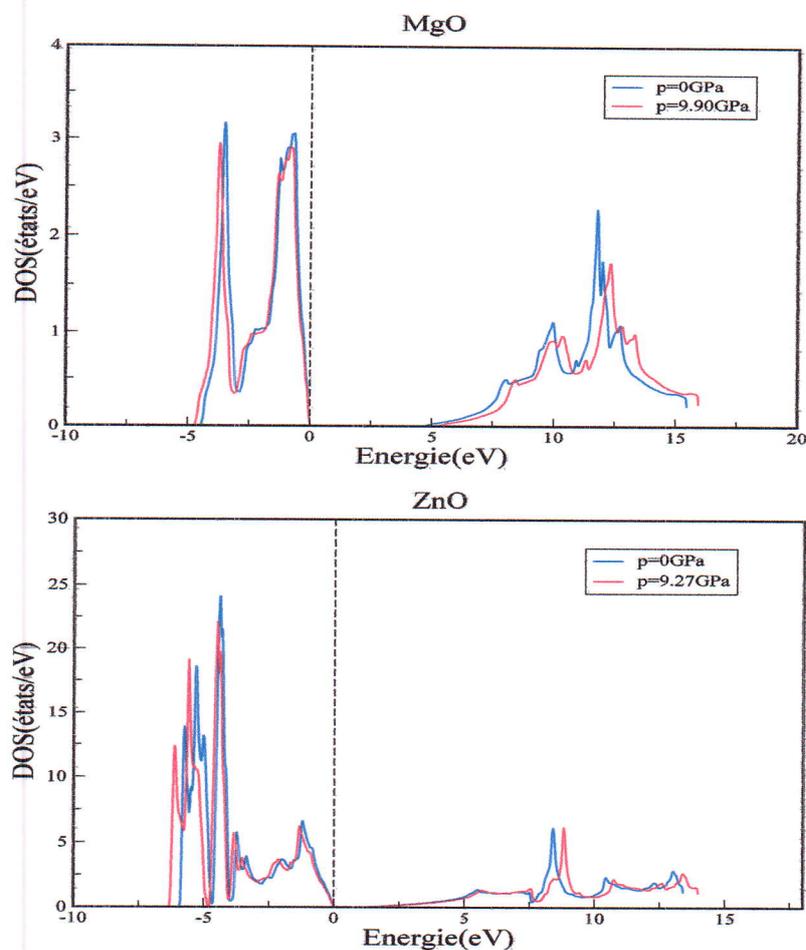


Figure IV-25 : La densité d'états totale de MgO et ZnO à l'équilibre et sous pression.

D'après cette figure, nous remarquons un changement des niveaux énergétiques. Sous la pression, les niveaux d'énergies de la bande de valence se décalent vers les basses énergies et les niveaux d'énergies de la bande de conduction vers les hautes énergies.

Les changements dans les écarts d'énergies entre les bandes de valence et les bandes de conduction, entraînent une variation dans le gap d'énergie.

La variation du gap en fonction de la pression est représentée sur la figure (IV-26) pour MgO et ZnO.

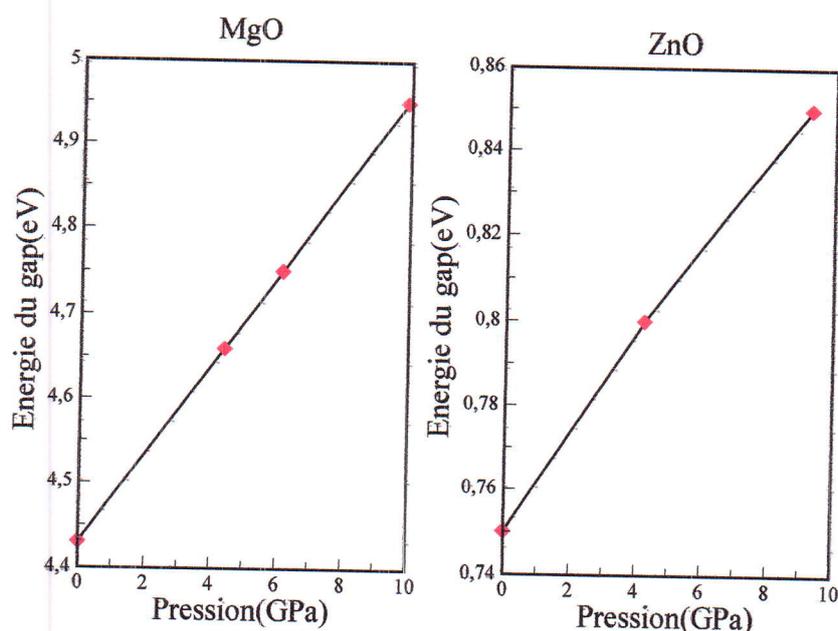


Figure IV-26 : La variation du gap d'énergie en fonction de la pression pour les deux composées MgO et ZnO.

Nous remarquons que les énergies des gaps croient linéairement avec la pression pour les deux composés étudiés.

IV-4-2 Les propriétés optiques :

Le décalage entre les bandes et l'élargissement du gap sous pression entraînent l'augmentation de toutes les constantes optiques. Ce décalage exige une énergie plus importante aux électrons de la bande de valence pour transiter vers la bande de conduction, ceci est illustré sur les figures suivantes par le déplacement des pics vers les grandes énergies.

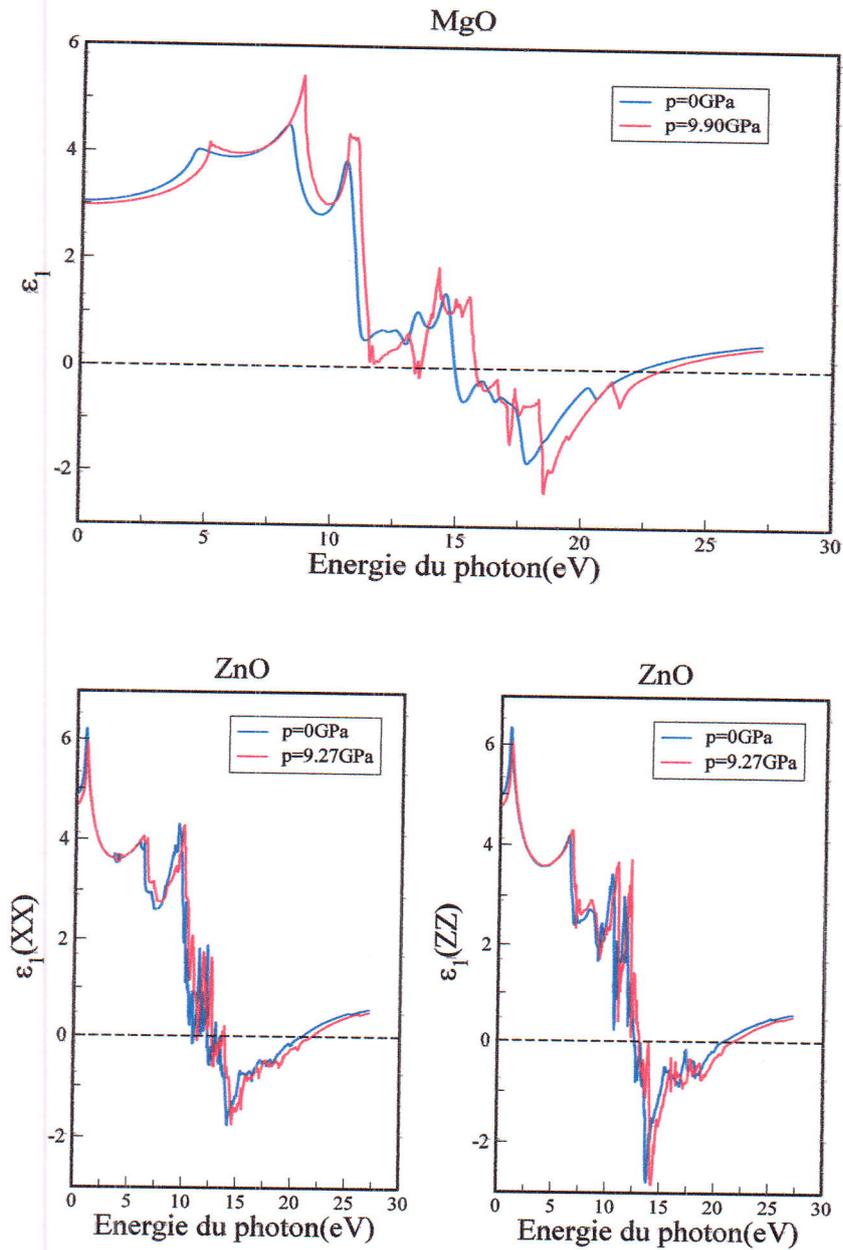


Figure IV-27 : La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.

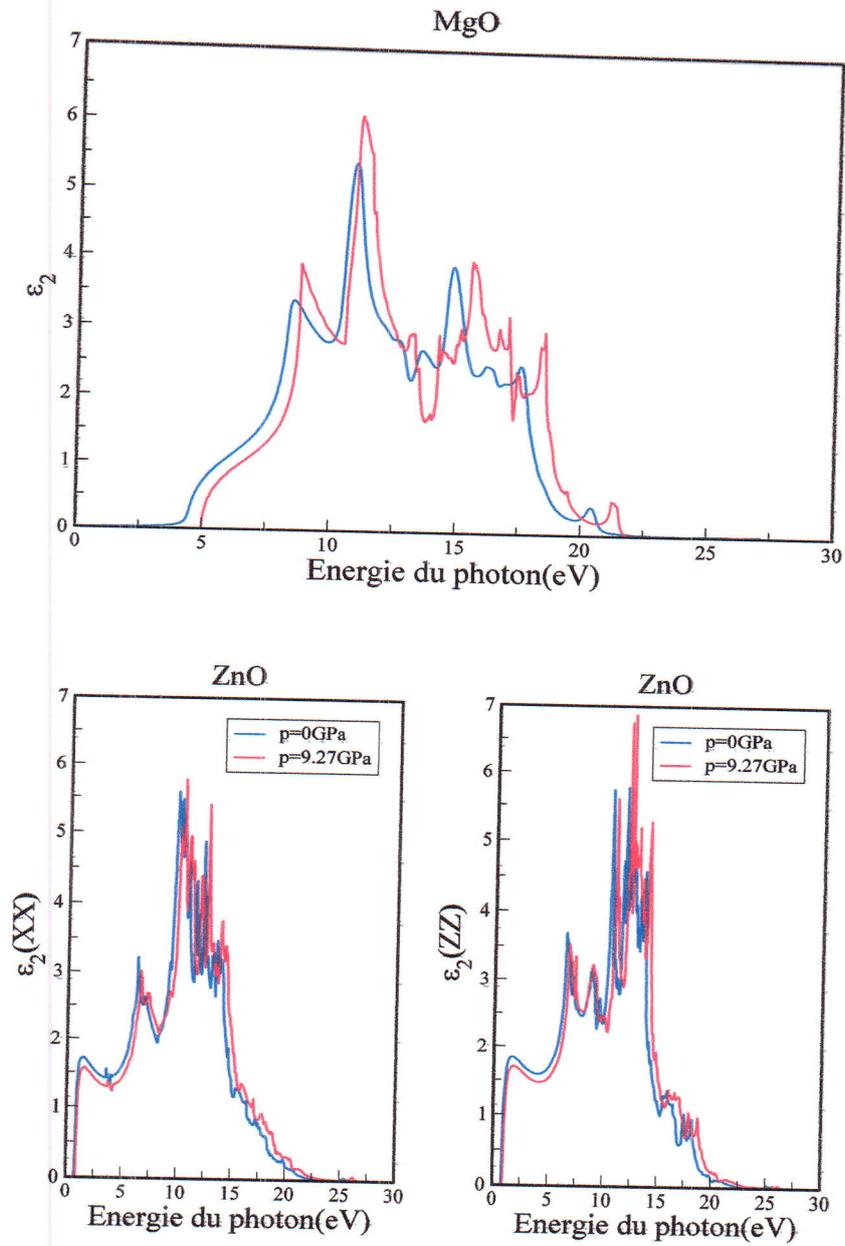


Figure IV-28 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.

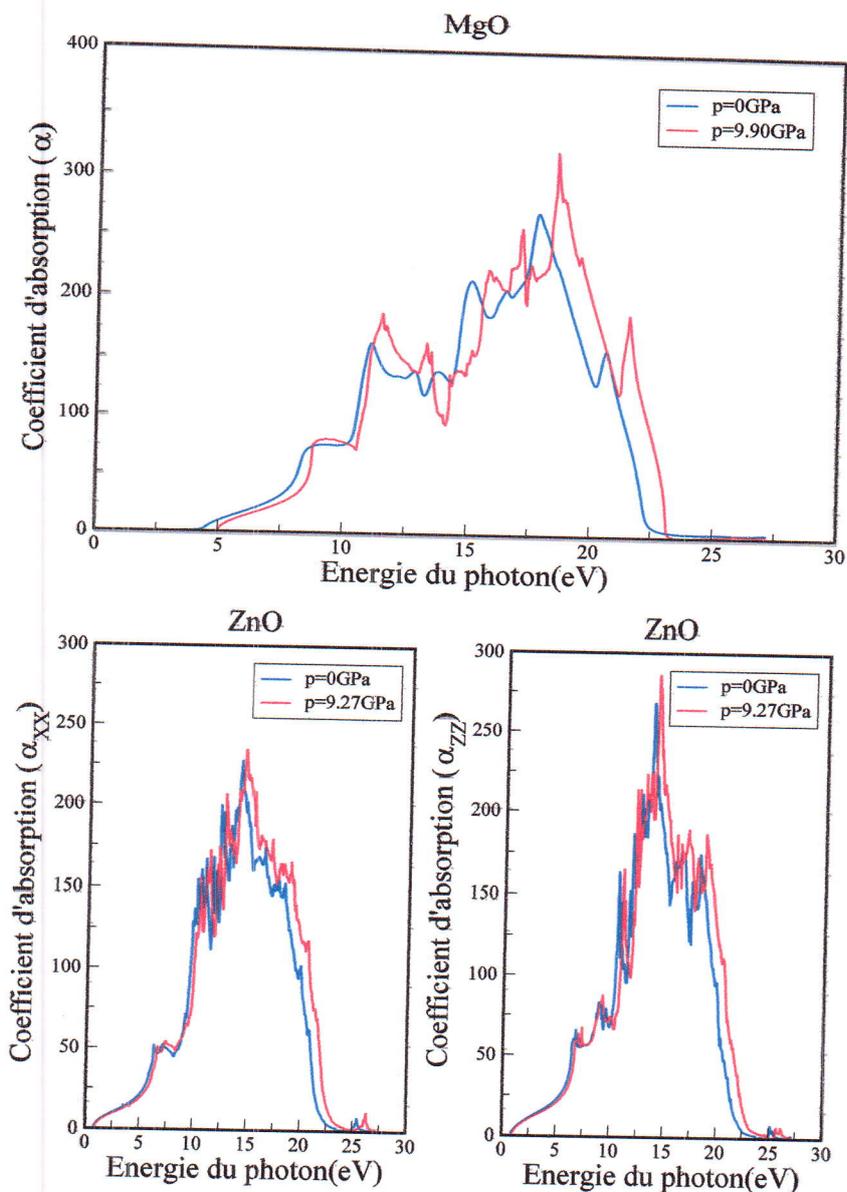


Figure IV-29: La variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon à l'équilibre et sous pression de MgO et ZnO.

L'application de la pression à ces deux composés conduit à une variation de leurs propriétés électroniques et optiques par rapport à l'équilibre. Cette variation apparaît dans les bandes d'énergies, les densités d'états et le gap pour les propriétés électroniques. Tandis que l'effet de la pression sur les propriétés optiques se trouve dans les variations qui apparaissent au niveau de la fonction diélectrique et les constantes optiques.

Références du chapitre

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, "an augmented plane-wave +local orbitals program for calculating crystal properties" (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN,3-9501031-1-2, 2001.
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77, 3865, 1996.
- [3] A.Djelal, "thèse de doctorat 'Etude de nanostructures à base de matériaux mixtes : Oxydes II-VI / Nitrures III-V et applications à la nano-optoélectronique'", Université d'oran, 2014.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390, 1944.
- [5] A.Oualdine, "Mémoire de magister 'Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO)'", Université d'Oran, 2010.
- [6] J. E. Jaff, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, Phys. Rev. B 62, 1660, 2000.
- [7] R. W. G. Wykoff, "Crystal Structure", Wiley, New York, 88, 1963.
- [8] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B73,245212, 2006.
- [9] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, and Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B77,245209, 2008.
- [10] U. Ozgur, Y. L. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc. Journal of Applied Physics 98,041301, 2005.
- [11] K.J. Chang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 30, 4774, 1984.
- [12] R. Pandey, J.E. Jaff, A.B. Kunz, Phys. Rev. B 43, 9228, 1991.
- [13] Marukus Heinemann, Marcel Giar, Christian Heiliger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1201, 2010.
- [14] A. S. Mohammadi, S. M. Baizae et H. Salehi, World Applied Sciences Journal 14, 10, 2011.
- [15] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U.Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B53, 11425, 1996.
- [16] Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Diccico, J. P. Itié, and F. Baudelet, Phys. Rev. B68, 104101, 2003.
- [17] Z. Charifi, H. Baaziz, et Ali Hussain Reshak, Phys. Stat. Sol. (b) 244, No. 9, 3154-3167, 2007.
- [18] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Com, 2005.

[19] Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. Phys. Rev. B76, 195450, 2007.

[20] D. R. Penn, Phys. Rev 128, 2093, 1962.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes métalliques binaires : MgO et ZnO dans leurs phases de stabilité, Rocksalt (Fm3m) et Wurtzite (p63mc) respectivement.

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA), par le code Wien2k.

D'après ce calcul nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité B , et sa dérivée B' en minimisant l'énergie totale en fonction du volume. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par l'expérience et d'autres travaux théoriques.

Avec les paramètres optimisés du réseau on a calculé les propriétés électroniques en déterminant les structures de bande et les densités d'états totale et partielle. Les résultats montrent que les composés étudiés ont un gap direct au point Γ . Ils sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques mais sous estimés par rapport à ceux trouvés expérimentalement.

Nous avons également étudié les propriétés optiques par la détermination des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et d'autres paramètres tels que :

- ❖ Le coefficient d'absorption.
- ❖ L'indice de réfraction.
- ❖ La réflectivité.
- ❖ la fonction de la perte d'énergie.

Les résultats obtenus montrent que ces deux composés ont une forte absorption dans le domaine d'UV et la partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 diminue quand le gap d'énergie augmente, elle suit la loi de Penn.

Enfin, l'étude de l'effet de la pression sur les deux composés montre l'élargissement du gap et le déplacement des pics vers les plus hautes énergies

Notre travail, ouvre une direction de recherche qui mérite d'être approfondie, par exemple :

Compléter l'étude des mêmes propriétés (structurales, électroniques et optiques) pour le ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$, où bien le dopage de chaque oxyde (MgO, ZnO) par un élément de transition tel que (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag...).