



REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE AKLI MOHAND
OULHADJ DE BOUIRA**

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de physique

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de **Master en :**

Filière : Science de matière

Spécialité : Physique des Matériaux

Présenté par :

DJEDA AMINA & BELHADJER YASMINA

Thème :

**Contribution à l'étude des propriétés structurales et
électroniques de ZnO, en utilisant la FP-LMTO**

Devant le Jury composé de :

Mr.	Rekab-Djabri Hamza	M.C.B	Encadreur
Mr.	Bouhdjer Lazhar	M.C.A	Co-encadreur
Mr.	Benamara Salem	M.C.B	Examineur
Mr.	Chibani Moussa	M.A.A	Examineur

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

Avant tout nous remercions Allah tout puissant de nous avoir accordé la force, la volonté, le courage et les moyens afin de pouvoir accomplir ce modeste travail.

*Au terme de ce travail nous tenant à remercier tout d'abord notre promoteur **Mr REKAB-DJABRI Hamza**, spécialement pour son encadrement, sa direction, ses remarques et ses précieux conseils qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail, ainsi que pour sa patience.*

*Nous remercions vivement Mr **Bouhadjer Lazhar**, ainsi que Monsieur **Benamara Salem** et Monsieur **Chibani Moussa** qui accepte de participer à ce jury et d'examiner ce mémoire.*

*Nous tenons également à exprimer nos remerciements atout le corps des enseignants du département des sciences de matière à l'université de Bouira (**AKLI MOHAND OULHADJE**), qui ont contribué à ma formation avec beaucoup de dévouement et de compétence pour ses aides et ses encouragements.*

En fin, Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche et toutes les personnes, qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette modeste étude.

Dédicaces

Merci Allah de m'avoir donné la capacité et de réfléchir, la force d'y croire et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

*A **machère mère (Sadia)** qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite*

*A **monchère père (Mohammed)**, source de respect, en témoignage de ma profonde reconnaissance pour tout l'effort et le soutien incessant qui m'a toujours apporté.*

*A **ma grand père (Amar)** que je prie Allah de l'accepte avec sa miséricorde dans son vaste paradis.*

*A **mes chers frères** : Samir et Rayane & **A mes chères sœurs** : Samira et Lydia.*

*A **mon adorable mari (Belkacem)** et toute la famille TERGOU Sans exception.*

*A tout la famille **BELHADJER et MASSOUCI**.*

*A **ma chère copine (Amina)** que je remercie vraiment pour son aide et soutien avant, durant et après la réalisation de ce travail sans oublier sa famille et son mari.*

*A **ma chère copine « Hanane »** la plus proche de mon cœur, que je remercie beaucoup pour son aide.*

A toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien tant moral que physique et qui de loin ou de près ont contribué à la réalisation de ce travail.

BELHADJER YASMINA

Dédicaces

Je ne peux commencer sans évoquer le nom d'allah le tout puissant qui m'a donné la patience, la santé, le courage et la force tout le long de ma vie.

Jedédie ce modeste travail :

A ma chère mère Zohra

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être, vous qui m'avez amené dans cette vie et m'avez offert tant d'affection et d'amour, vous qui avez beaucoup souffert pour moi., j'espère que votre bénédiction m'accompagne pour toujours, car vous êtes l'étoile qui illumine mon chemin sans vous maman je ne serais pas parvenu à grand-chose. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et vous garde à mes cotes éternellement.

A mon chère père Rabah

Ce travail est dédié a vous mon adorable papa, vous qui n'avez jamais cessé de me protéger de me motiver et de me soutenir, aucun mot ne pourrais exprimer ma reconnaissance pour tous vos sacrifices et vos efforts, vos précieux conseils et surtout votre amour. Je vous remercie papa vous êtes et vous resterez mon plus grand exemple et ma source d'inspiration. J'espère que votre bénédiction m'accompagne pour toujours. Puisse Dieu vous accorde, santé, bonheur et longue vie et vous garde a mes cote éternellement. Mes chers parents Je ne vous remercierai jamais assez.

A mon Adorable Mari Aissa

Mon conseiller, le magnifique et sublime Homme au monde qui m'a assisté dans les moments difficiles et m'a pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles.....

Que dieu te garde à mes cotes et te protège.

A mes chères sœurs et frères pour leurs encouragements et leur amour qu'ils portent à mon égard.

A ma chère copine « yasmîna » la plus proche de mon cœur, que je remercie beaucoup pour son aide.

DJEDA AMINA

Sommaire

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

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

Chapitre I La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. Introduction.....	4
I.2. Approche ab-initio	4
I.2.1. Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal.....	4
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	6
I.2.3. L'Approximation à un électron de Hartee-Fock.....	7
I.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	7
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham (KS).....	8
I.3.3. La Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	10
I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	13
I.3.5. Succès et limites de la DFT	15
I.4. Les méthodes de calculs.....	15
I.4.1 Introduction.....	15
I.4.2. Les Méthodes de pseudo-potentielle	16
I.4.3. La Méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W).....	16
I.4.4. La Méthode LCAO	17
I.4.5. Les Méthodes linéaires des orbitales muffin-tin (LMTO)	17
I.5. Conclusion.....	19

Références bibliographiques	20
-----------------------------------	----

Chapitre II Présentation du matériau

II.1. Introduction	22
II.2. Historique	23
II.3. Généralités sur l'Oxyde de Zinc.....	24
II.4. Domaines d'application d'Oxyde de Zinc.....	24
II.5. Les avantages principaux de ZnO.....	25
II.6. Données cristallographiques sur les phases étudiées.....	25
II.6.1. Structure de type zinc blende	25
II.6.2. Structure de type NaCl.....	26
II.6.3. Structure de type wurtzite.....	27
II.6.4. Structure de type CsCl.....	28
Références.....	30

Chapitre III Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	32
III.2. Détails et techniques de travail.....	32
III.3. Propriétés structurales.....	33
III.4. Les propriétés électroniques.....	42
III.4.1. Structure de bande du matériau.....	42
Références.....	45
Conclusion Générale.....	47

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	14
Figure II.1	Cristal de zinc blende.	27
Figure II.2	Cristal de chlorure de sodium.	28
Figure II.3	Structure de wurtzite.	29
Figure II.4	Cristal de chlorure de césium.	30
Figure III.1	Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume de la maille élémentaire, pour le matériau, en utilisant la LDA.	35
Figure III.2	Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume de la maille élémentaire, pour le matériau, en utilisant la GGA.	35
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B1) en utilisant la LDA.	37
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B1) en utilisant la GGA.	37
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B2) en utilisant la LDA.	38
Figure III.6	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B2) en utilisant la GGA.	38
Figure III.7	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B3) en utilisant la LDA.	39

Figure III.8	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B3) en utilisant la GGA	39
Figure III.9	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B4) en utilisant la LDA.	40
Figure III.10	Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B4) en utilisant la GGA.	40
Figure III.11	Représente la structure de bande pour le composé ZnO dans la phase B3 en utilisant la GGA	43
Figure III.12	Représente la structure de bande pour le composé ZnO dans la phase B3 en utilisant la LDA.	43

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau II.1	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Zn et O.	25
Tableau III.1	Paramètres constitutifs d'Oxyde de Zinc utilisés dans nos calculs Par La méthode FP-LMTO pour le ZnO.	33
Tableau III.2	Phase d'équilibre pour le matériau étudié.	36
Tableau III.3	Les propriétés structurales du ZnO: paramètre du réseau d'équilibre a_0 en (Å^0), le module de compressibilité B en (Mbar) et sa dérivé B', pour les quatre phases (B1, B2, B3, B4).	41
Tableau III.4	Type et valeur du gap de ZnO en utilisant la GGA et LDA.	44

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
DFT	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density-Functional Theory)
V_{ext}	Le Potentiel externe
LDA	L'Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation)
GGA	L'Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation)
KS	Kohn-Sham
HF	Hartree-Fock
LSDA	Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)
LCAO	Combinations linéaires d'orbitales atomiques (Linear Combinations of Atomic Orbitals)
OPW	La Méthode des Ondes Planes Orthogonalités
APW	Vague de plan augmentées linéarisées potentielles (Potential Linearized Augmented Plane Waves)
KKR	La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker
LMTO	Les méthodes Linéaires des Orbitales Muffin-Tin
FP-LMTO	Orbitales en boîte à muffins linéarisées à plein potentiel (Full Potential Linearized Muffin Tin Orbitals)

MT	Muffin-Tin.
OPW	La méthode des Ondes Planes Orthogonalités
PP	Pseudo potential (pseudopotential)
PW	plane wave(s)
ASA	L'Approximation de la Sphère Atomique
ZnO	Oxyde de Zinc
ZB	Zinc blende (structure)
LAPW	Vagues d'avion améliorées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves)
ASW	Ondes sphériques améliorées (Augmented Spherical Waves)

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques et fait l'objet de nombreuses recherches fondamentales dont le but est de décrire les diverses propriétés des composés et alliages.

Pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques d'un matériau et pour interpréter les expériences dont ils sont l'objet, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques. Ces simulations numériques sont complexes, car il s'agit de décrire le comportement d'un très grand nombre d'électrons et des noyaux en interaction.

Les équations qui décrivent le comportement physique d'un matériau ne peuvent être résolues que grâce à des logiciels calculateurs mis à la disposition des chercheurs. On peut aujourd'hui décrire des diagrammes de phases de systèmes complexes variés : des unaires (systèmes avec une seule espèce atomique) comme des systèmes multi-constitués (ternaires, quaternaires...), grâce aux simulations ab-initio.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Ces derniers constituent une approche qui, à partir d'une description quantique des électrons et des hypothèses variationnelles telles que la théorie de la densité fonctionnelle DFT, permet d'obtenir les informations de base de la matière condensée, telles que les structures électroniques. Ces études ab-initio (premiers principes) sont des méthodes qui se proposent de décrire les solides en connaissant uniquement leur structure et leur nombre atomique Z . Elles permettent, en résolvant les équations mono électroniques de Kohn-Sham [1], d'obtenir de nombreuses propriétés liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compression, etc.

Les méthodes des orbitales muffins-tins linéarisée (LMTO) sont parmi les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2-3].

Ce mémoire de master avait un objectif de contribuer en utilisant la méthode (FP-LMTO) à la détermination autant de propriétés physiques que possible de ZnO, mais vu la situation sensible que nous vivons a causé ce la pandémie, on était obligé de réduire notre travail et de garder seulement les propriétés fondamentales, tels que les propriétés structurales et électroniques.

Introduction générale

L'Oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines d'applications a été prouvée comme dans les capteurs de gaz, les cellules solaires à hétérojonction, les systèmes utilisant le processus photocatalytique, Les diodes électroluminescentes (LED), les systèmes à laser, les électrodes transparentes [4].

L'oxyde de zinc est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Ce matériau apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes .il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [5].

Cette initiation de recherche de master s'articule sur trois chapitres. Le premier chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes. D'autre part, ce chapitre inclut également les différentes méthodes utilisées pour calculer la structure de bande, il sera consacré a la description du type de représentation, celui de la (FP-LMTO) (Full Potential Linearized Muffin Tin Orbitals), qu'on va détailler dans ce chapitre.

Nous nous sommes intéressés dans le chapitre deux à répertorier les propriétés structurales de nos composés en l'occurrence les données cristallographiques des différentes phases utilisées de notre matériau ZnO.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, et électroniques de notre matériau. Nos résultats seront confrontés aux résultats expérimentaux ou à défauts à d'autres travaux théoriques.

Nous terminons ce travail de mémoire par une conclusion générale.

Références

[1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140, (1965).

[2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[3] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[4] R. GHOMRI « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non et dopé », Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.

[5] Kühn H, Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.1. Introduction

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interactions et cela en se basant sur la mécanique quantique, mais le principal problème qu'on retrouve dans le calcul de ces propriétés est l'absence d'une expression analytique du potentiel cristallin, ce qui rend difficile la recherche d'une solution à l'équation de Schrödinger qui décrit l'état stationnaire de toutes les particules en interaction. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par DIRAC en 1929 dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cette optique le développement de la densité fonctionnelle a mis en évidence pour résoudre les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

I.2. Approche ab-initio

I.2.1. Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal

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

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

Où :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Cependant de l'équation (I.1) ne peut pas être résolue qu'en faisant un certain nombre d'approximations. Qui sont réparties sur trois niveaux :

1- L'approximation de Born-Oppenheimer.

2- L'approximation du champ moyen

3-DFT (approximations pour d'échange et corrélation (LDA, GGA)

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plus d'un ou deux électrons.

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.3})$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}) \cdot \Psi_e(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

Où :

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

I.2.3. L'Approximation à un électron de Hartree-Fock

Cette approximation proposée par Hartree dans un premier temps, puis complétée par Fock-slotter dans second temps consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé partout les autres électrons et noyaux. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron.

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.5})$$

Avec

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (\text{I.6})$$

Où $V(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau. L'équation générale du solide s'écrit alors

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{K}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.7})$$

$\Psi(\mathbf{r})$: représente la fonction d'onde propre du système.

$E(\mathbf{K})$: Energie propre du système.

Cette méthode est plus utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elle est moins précise. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

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

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique comme variable variationnelle. L'idée est de remplacer la fonction d'onde $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, qui est un objet compliqué dépendant de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spin, par la densité $\rho(\mathbf{x})$, qui est un objet plus simple, ne dépendant que des trois coordonnées (x, y, z) et puis le spin σ .

Au lieu de travailler sur des électrons pris indirectement ce que position (r_1, \dots, r_N) on travaille sur les densités électroniques.

Malheureusement il n'y a pas de réalisation pratique de cette fonctionnelle et donc des approximations sont nécessaires. En général ces approximations sont des fonctions de la densité et de ses gradients et sont manipulées grâce au calcul des variations qui seront aussi présentée ici.

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I. 8})$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système, et à travers ce dernier, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

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

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \min \mathbf{E}(\rho) \quad (\text{I. 9})$$

I.3.2. Les équations de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{F}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \int \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}})\rho(\vec{\mathbf{r}})d^3\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{I. 10})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$\mathbf{F}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \langle \Psi | \widehat{\mathbf{T}} + \widehat{\mathbf{V}} | \Psi \rangle \quad (\text{I. 11})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$.

Kohn et Sham[5] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\mathbf{F}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \mathbf{T}_0[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{E}_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{E}_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \mathbf{V}_{ext}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{I. 12})$$

Où :

$\mathbf{T}_0[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$\mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})]$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$\mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$\mathbf{V}_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres.

Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $\mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I.13})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{I.14})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{v}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.15})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.16})$$

Les équations (I.15) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (I.14) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

I.3.3. La Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se

trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$.

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.3.3.a. L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [17], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I. 17})$$

Dans laquelle $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon vibrationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 18})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin

Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.19)$$

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA.

I.3.3.b. L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I.20)$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [7] et Perdew et al (1996) [6] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [8] et Perdew[9].

I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.14) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.21})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure I.1**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{I.22})$$

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 (I.18).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.23})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

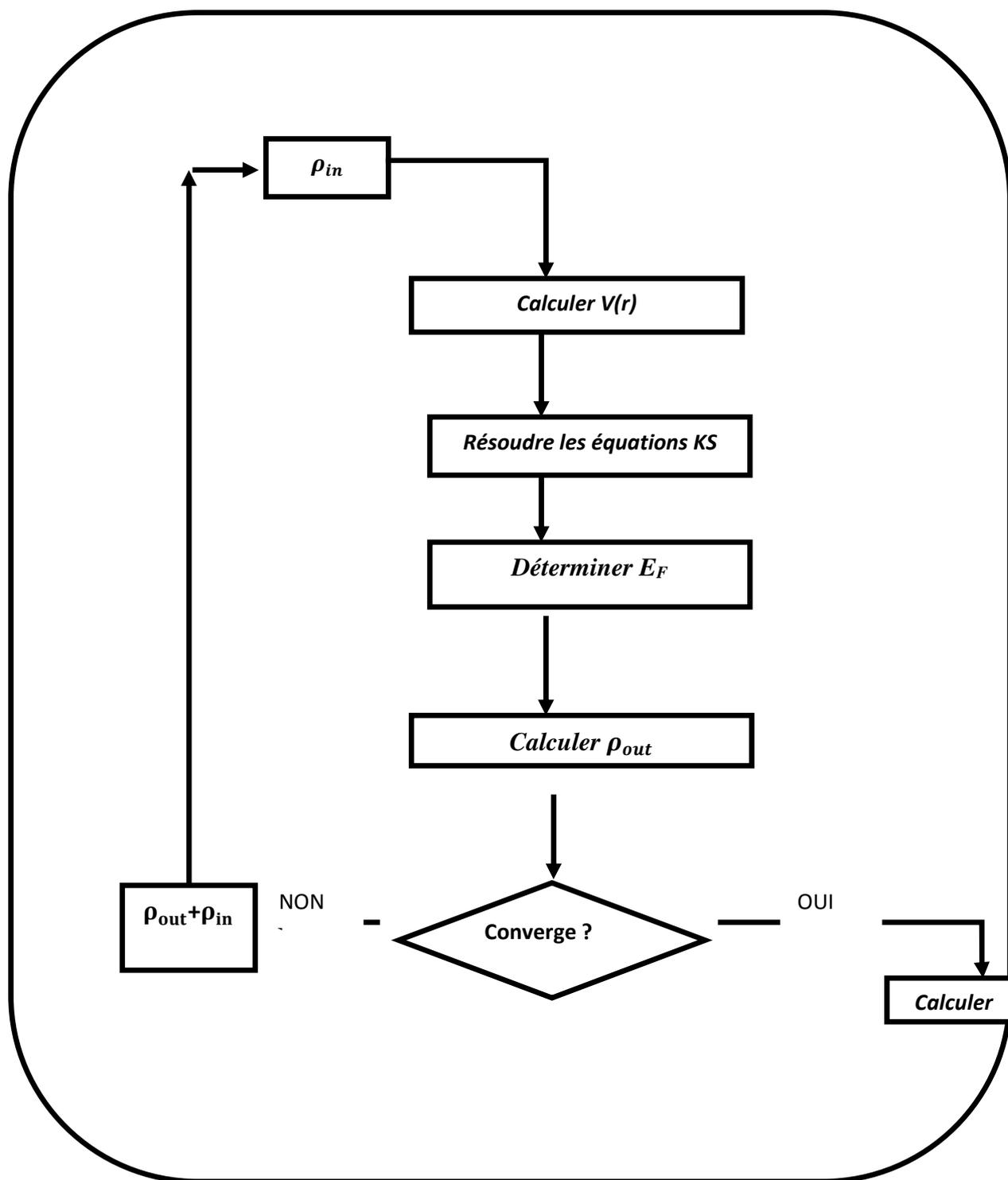


Figure I.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.3.5. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [18].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent des bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour des nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...), nous citons ici à titre d'exemple la revue de H. Chermette pour plus de détails [20].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est entouré difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [19].

I.4. Les Méthodes de calculs

I.4.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer quatre groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [10, 11], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [11, 12] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [13] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [14, 15] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.4.2. Les Méthodes de pseudo-potentielle

La Méthode du pseudo potentiel, comme la méthode OPW, utilise les propriétés d'orthogonalités des états du valence et de conduction avec les états du cœur. Mais dans le formalisme du pseudo potentiel l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo potentiel. L 'effet d'orthogonalisation aux états du cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudo potentiel V_p est alors lentement variable et se prête bien à une approche du problème en termes de perturbation [27].

I.4.3. La Méthode des Ondes Planes Orthogonalités (O.P.W)

Une Méthode alternative de combiner les oscillations rapides de la région du cœur ionique avec les ondes planes de la région de valence : la méthode des ondes planes orthogonalités de Hering. Hering note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes de valence échoue de produire les oscillations rapides de la région du cœur, pour corriger, il considère plutôt des ondes planes orthogonales aux niveaux du cœur, ainsi il définit l'O.P. W (l'Onde Plane Orthogonalité) par :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{c}} \mathbf{b}_{\mathbf{c}} \Phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.24})$$

\mathbf{C} : Définie le cœur, donc la sommation est sur tous les niveaux du cœur. La constante \mathbf{b}_c est calculée par l'orthogonalité de $\Psi_{\mathbf{k}}$ avec chaque niveau du cœur.

$$\int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{I. 25})$$

$$\mathbf{b}_c = - \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{I. 26})$$

$\Psi(\mathbf{k})$: Satisfait la condition de Bloch, les états propres de l'équation de Schrödinger sont donc des ondes planes orthogonalités de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum \mathbf{C}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 27})$$

Les coefficients $\mathbf{C}_{\mathbf{k}}$ et l'énergie $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$ sont calculés en insérant l'expression de $\Psi(\mathbf{r})$ dans l'expression variationnelle. Cette méthode a été utilisée avec succès dans l'étude des semi-conducteurs, les isolants et les métaux [28,29].

I.4.4. La Méthode LCAO

La méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbital), appelée aussi méthode de liaisons fortes ou de Bloch qui l'a proposé pour la première fois [30], consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal. La fonction est écrite sous la forme d'une somme de Bloch d'orbitales atomiques. La méthode LCAO est une méthode typique de base fixe, et ses avantages sont la description locale atomique et l'utilisation du problème algébrique pour déterminer les valeurs propres.

I.4.5. Les méthodes linéaires des orbitales muffin-tin (LMTO)

A la différence de la méthode des orbitales atomiques (LCAO), de celles des ondes planes (PW) et du Pseudo potentiel (PP), La méthode LMTO, développée par Anderson et al. (1975) est distinguée, en premier lieu, par une technique commune de construction de leur fonction de base à travers le recours au concept d'ondes partielles, un concept adopté aussi par les méthodes rigoureuses APW et KKR. En second lieu, cette méthode linéarisée est caractérisée par une utilisation d'éléments de matrice linéaires en énergie offrant un gain important en temps de calcul.

Dans cette méthode l'espace est divisé en sphère qui se touche, centrées sur les sites atomiques, et la région qui reste est la région interstitielle. Dans l'approximation muffin-tin, le potentiel possède une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur. A l'intérieur des sphères, le potentiel est défini par une expansion d'harmoniques du réseau.

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} V_{\alpha,\mathbf{h}}(\mathbf{r}) D_{\alpha,\mathbf{h}}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{I. 28})$$

Où les fonctions $D_{\alpha,\mathbf{h}}$ sont les harmoniques du réseau invariant sous les opérations du groupe ponctuel, et α couvre toutes les sphères non équivalentes dans la cellule unité.

En introduisant le potentiel, les calculs LMTO procèdent premièrement à former le potentiel muffin-tin qui sera utilisé pour déterminer les états de base. Ses états de base sont définis comme étant la somme de Bloch.

Cependant, la méthode LMTO dans ce début, utilisait l'approximation de la sphère atomique (ASA), dans laquelle les sphères sont considérées formant tout l'espace. Cette méthode LMTO -ASA avait donné d'excellent résultats pour les métaux de transition, les métaux alcalin- terreux, et même pour les métaux simples, mais, il y avait des lacunes, comme le calcul des propriétés des matériaux covalents. Ceci est dû en partie à l'ASA, et en d'autres parties, au fait que la méthode LMTO utilisait un potentiel à un électron qui avait une symétrie sphérique dans la sphère qui se chevauchaient centrées sur chaque atome, alors tandis que cette approche s'appliquait avec succès sur les structures compactes, elle s'était avérée mauvaise, pour les structures ouvertes associées avec les liaisons covalentes, comme la structure diamant. Ce problème a été surmonté par Keller, GLOZEL et ses collaborateurs. Et Mc Mahan qui ont obtenu d'excellent résultats des propriétés des éléments du groupe IV et cela en introduisant l'approche de la sphère interstitielle, dans cette approche, ils ont pris le potentiel ayant une symétrie sphérique, non seulement dans les sphères mais aussi autour de quelques sites interstitiels, c'est-à-dire, qu'ils ont introduit des sphères vides en prenant le rayon de ces sphères égal au rayon muffin-tin, et le nombres atomiques égaux à $Z=X$ et Z (sphère vide) =0.

Actuellement, la méthode LMTO est utilisée avec une vraie région interstitielle (sans l'ASA), et incorpore un potentiel total plutôt que le potentiel muffin-tin, conduisant ainsi à la méthode du potentiel total LMTO ou la FP-LMTO.

I.5. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais ‘Density Functional Theory’, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [21-22].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est complètement différente [23-24], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab initio plus traditionnelles de type Hartree–Fock et post-Hartree-Fock[21].

Ces méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses en temps de calculs CPU et en mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). Grâce à son utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle devenue l'outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en générale [20-26].

Références :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126-62, 795(1930).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [5] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [7] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [9] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991).
- [10] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [11] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [12] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [13] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [14] J. Korryng, *Physica*13, 392 (1947).
- [15] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [16] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [17] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev. A* 1133, 145 (1966) .
- [18] Franck Rabilloud, « Etude théorique et expérimentale des agrégats debromure d’argent » thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier Toulouse III, (2000).
- [19] M. van Faassen, K. Burke, *Chemical Physics Letters* 431, 410-414 (2006).

- [20] H. Chermette , Coordination Chemistry Reviews 178-180, 699, (1998).
- [21] C. Corminboeuf, F.Tran, J.Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem.762, (2006).
- [22] H. Rekab-Djabri, S. Louhibi-Fasla, S. Amari, S. Bahlouli, and M. Elchikh. Eur. Phys. J. Plus, 132, 471 (2017).
- [23] The ABC of DFT, Kieron Burke and friends, (2003).
- [24] A. Nagy, Chemical Physics Letters. 411,495, (2005).
- [25] H. Chermette , Coordination Chemistry Reviews 180 , 699 (1998),.
- [26] M.Roger, L.Belkhiri, P.Thuéry, Thérèse.Arliguie, M.Fourmigué, A.Boucekkine, M.Ephritikhine Organometallics.24, 4940 (2005).
- [27] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson (1998).
- [28] K. Kassali, Thèse de magister, Univ. de Sétif, Algeria, and referencescitedtherein. (1996).
- [29] S. Bounab, Thèse de magister, Univ. de Constantine, Algeria, (2002).
- [30]B.Winkler,P.Blaha and K.Schwarz, Am.Mineralogist 81,545(1996).

Chapitre II

Présentation du matériau

II.1. Introduction

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et Semi-conducteurs, il faut une interprétation cohérente des différentes expériences. Cette cohérence se fonde sur une représentation correcte de leur structure électronique dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes. L'Oxyde de Zinc est un matériau binaire de type II-VI sont des corps composés formés à partir d'un élément de la II^{ème} colonne et d'un élément de VI^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev [1].

L'Oxyde de Zinc (ZnO), est un semi-conducteur du groupe AII-B IV présente des caractéristiques intéressantes du fait de son large gap- gap direct ayant une conductivité de type n [2].

L'Oxyde de Zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (B4), cubique de Zinc blende (B3) ou la structure cubique de sel gemme métastable (B1) (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa) [3].

Pendant de nombreuses années, les principales applications d'Oxyde de Zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement des nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important dénoter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [4].

En ce qui concerne l'Oxyde de Zinc, la méthode FP-LMTO s'avère permis les plus précises pour le calcul de la structure électronique. Nous avons, en outre utilisé cette dernière méthode pour étudier les propriétés structurales et électroniques d'Oxyde de Zinc sous pression et à température ambiante.

II.2. Historique

L'Oxyde de Zinc est un composé inorganique de formule ZnO. Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans des nombreux matériaux. L'Oxyde de Zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincate. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'Oxyde de Zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [4].

L'Oxyde de Zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'Oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le Zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de Pureté inégale dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes.

Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudiée de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970.

Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques [3].

II.3. Généralités sur L'Oxyde de Zinc

Dans le **tableau II.1**, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques d'élément Zn et O utilisé dans l'Oxyde de Zinc :

Paramètre	Zn	O
Masse molaire (g/ mole)	65,38 ^[a]	15,999 ^[l]
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² ^[a]	[He] 2s ² 2p ² ^[a]
Température de fusion (°C)	419,527 ^[a]	-218,8 ^[a]
Température d'ébullition (°C)	907 ^[a]	-183 ^[a]
Potentiel d'ionisation (1 ^{er}) (Ev)	9,394 ^[b]	13,6 ^[e]
Electronégativité	1,65 ^[c]	3,44 ^[c]
Rayon atomique (pm)	135 ^[d]	60 ^[d]

Tableau II.1: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Zn et O.

^aRef. [10], ^bRef. [11], ^cRef. [1], ^dRef [12]. ^eRef [13].

II.4. Domaines d'application d'Oxyde de Zinc

L'Oxyde de Zinc présente un ensemble des propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications :

- ❖ Les capteurs de gaz.
- ❖ Capteur piézoélectrique.
- ❖ Cellules solaires à hétérojonction.
- ❖ Cellules Photovoltaïques.
- ❖ Protection UV.
- ❖ Les systèmes utilisant le processus photocatalytique.
- ❖ Les diodes électroluminescentes (LED).
- ❖ Les systèmes à laser.
- ❖ Les électrodes transparentes.
- ❖ Industrie de la céramique et verre.
- ❖ Médecine.

- ❖ Pigment.
- ❖ Fabrication de caoutchouc, Additif alimentaire et engrais agricoles.
- ❖ Varistances.

II.5. Les avantages principaux de ZnO

- ❖ Il n'est pas toxique.
- ❖ Il est très abondant sur la terre.
- ❖ Il est à un faible prix de revient.
- ❖ Effet piézoélectrique élevé (parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- ❖ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- ❖ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée exciton que jusqu'à 550K).
- ❖ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés et des valeurs plus élevées que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence) [9].

II.6. Données cristallographiques sur les phases étudiées

II.6.1. Structure de type zinc blende

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du diamant de telle sorte soit entouré de quatre atomes espèce comme plus proches voisins de l'autre espèce comme plus proche voisin. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, **la Figure II.1** présente structure cubique du zinc blende ou la phase (B3). Les positions des atomes sont [5-6] :

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

Son groupe d'espace est : $F-43m$.

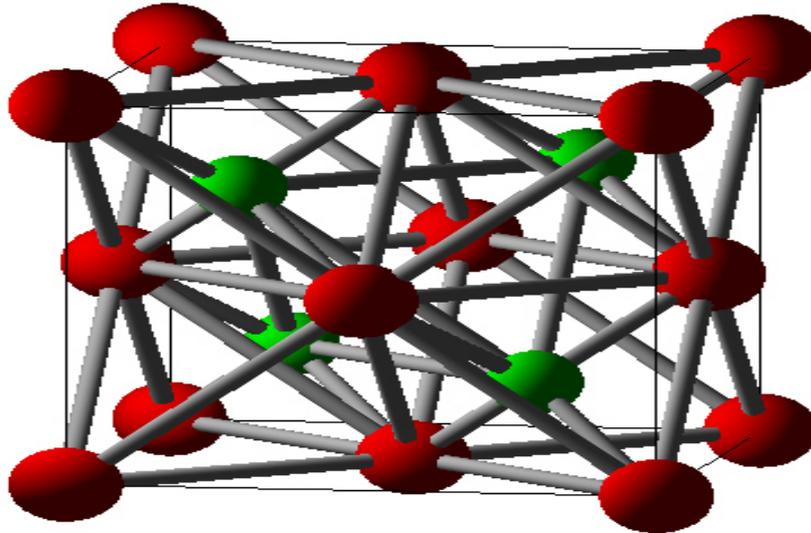


Figure II.1: Cristal de zinc blende.

II.6.2. Structure de type NaCl

Dans la phase cubique NaCl (B1), les atomes d'azote occupent les nœuds d'un réseau de translation cubique à faces centrées et les atomes d'aluminium occupent la cavité octaédrique de la structure au centre du cube et aux milieux des arêtes [7].

La structure NaCl (B1) est une combinaison d'un réseau CFC d'anions et d'un réseau CFC des cations décalés l'un par rapport à l'autre de $a/2$ le long d'une arête [8]. Elle est présentée dans la **Figure II.2** suivantes :

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$$

Et les positions des atomes sont :

$$\text{Cl} : (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2) ;$$

$$\text{Na} : (1/2, 1/2, 1/2) ; (0, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 0).$$

Espace de groupe : $Fm\bar{3}m$.

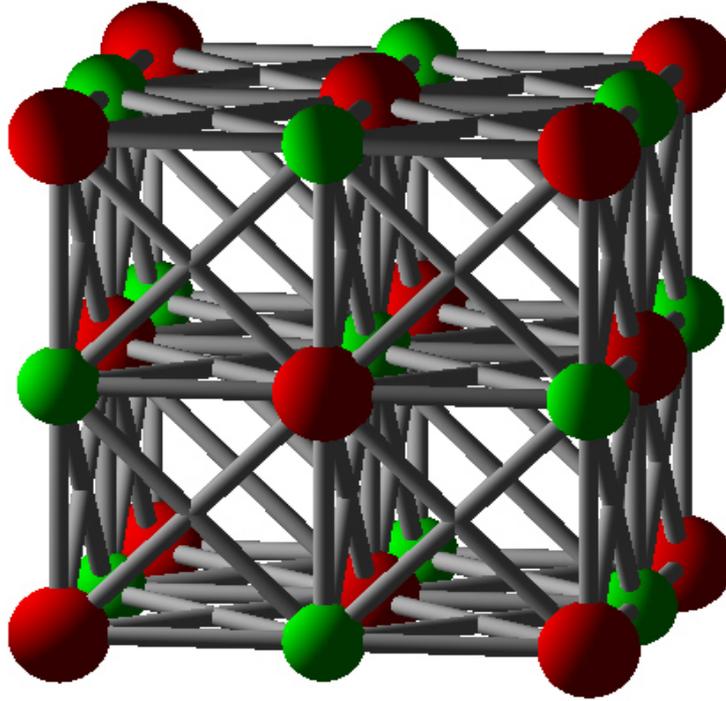


Figure II.2: Cristal de chlorure de sodium.

II.6.3. Structure de type wurtzite

La structure hexagonale de zinc blende possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [5-6]. La structure de wurtzite ou la phase (B4) est représentée sur la (Figure II.3).

Les vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$$\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), (0, 0, c).$$

Et les positions des atomes sont :

$$\text{Zn: } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2}\right).$$

$$\text{S: } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \mathbf{u}\right); \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2} + \mathbf{u}\right).$$

Espace de group : $P63mc$.

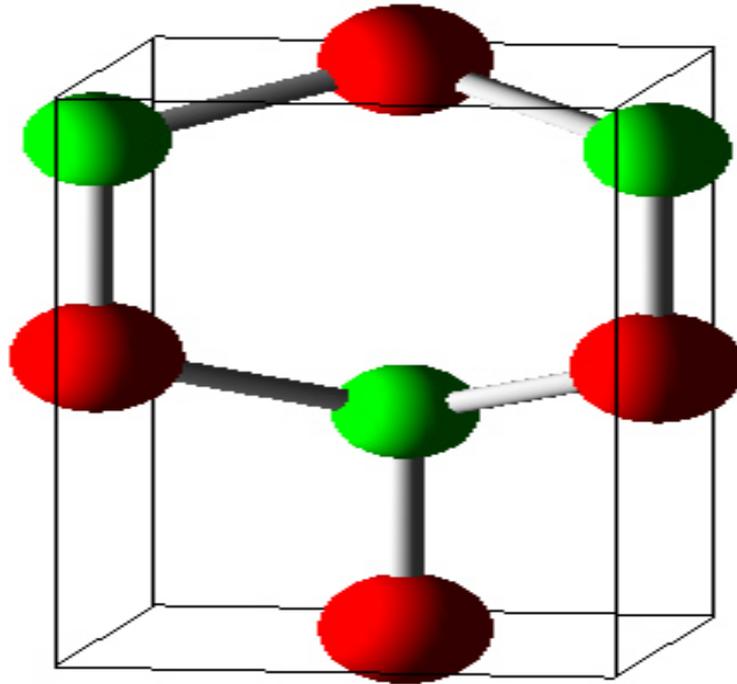


Figure II.3: Structure de wurtzite.

II.6.4. Structure de type CsCl

Dans cette structure CsCl (B2), les nœuds forment un réseau cubique simple. La maille élémentaire contient 8 nœuds comptant chacun pour 1/8 (**Figure II.4**). Chaque cation est entouré de 8 nœuds situés à la même distance ; il en est de même pour chacun des anions, donc la coordinence des ions dans cette structure est 8-8[7].

Est vecteurs primitifs de la maille élémentaire sont :

$(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$.

Et les positions des atomes sont :

Cs : $(0, 0, 0)$.

Cl : $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Espace de groupe : $Pm\bar{3}m$.

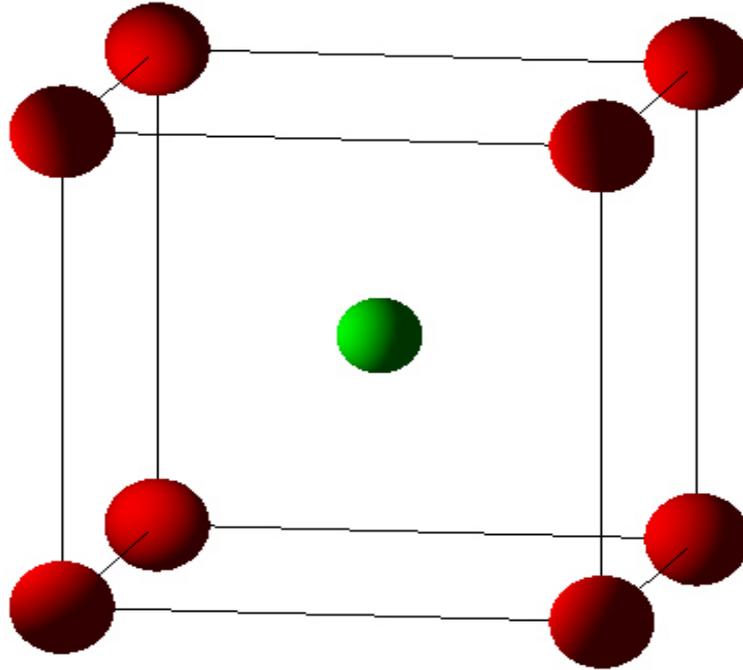


Figure II.4 : Cristal de chlorure de césium.

Références

- [1]I. Bouchikhi « Etude numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde du zinc comme un matériau conducteur transparent », thèse mestre, Université Abou-Beker Belkaid-Telemcen, (2019).
- [2]A. Maizia « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂) », diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2013).
- [3]A.bedia « Synthèse Et Caractérisation Des Nanostructures D'oxyde De Zinc (Zno) Pour Des Dispositifs A Applications Biomédicales », diplôme de Doctorat, Université Abou-Beker Belkaid-Telemcen.
- [4] H.Rekab-Djabri, R. Khatir, S. Louhibi-Fasla, I. Messaoudi, H. Achour, Comput. Condens. Matter. 10-15, (2017).
- [5] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris, (1998).
- [6] S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif,(2010).
- [7] Cristallo, 2009., "cours-épreuve / chapitre I 13" : "Etude stéréochimique des edificescristallo", cristallo 209-v2, (2009).
- [8] V. A. Fock, Z. Phys., 61, pp. 126-148,(1930).
- [9] M.Othmane « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique », diplômé de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra,(2010).
- [10] Oulmas, Cilya , « dézincification d'un film CuZn élaboré par voie électrochimique », diplômé de Magister, université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,(2014).
- [11] P.Marotel ; Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc , Docteur de l'université de Grenoble (2006).
- [12] H-CHERIF Khaled « Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage », Diplôme de Magister, (2016).

[13] J. Gauzit, « Les Recombinaisons Moléculaires dans la Haute Atmosphère et l'Origine de la Couche Ionosphérique E », Publications of the Observatoire de Lyon, vol. 3, pp.N1-N11(1941).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux.

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés structurales et électroniques. Pour cela, des techniques d'investigation comme la simulation jouent un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire, aussi la simulation numérique permet de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, nous avons utilisé dans ce travail la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO).

III.2. Détails et techniques de travail

Notre étude sur l'Oxyde de Zinc est basée sur la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO) associées à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code de calcul (MINDLAB). Nous avons utilisé dans nos calculs l'approximation de la densité locale (LDA), ainsi que celle du gradient généralisé (GGA), paramétrisée par Perdew et al 96 [1,2]. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Le tableau (III.1) ; suivant montrent les paramètres utilisés dans nos calculs pour les quatre phases : NaCl(B1), CsCl(B2), zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

Avec :

- **L_{Max}**: maximum de l'harmonique de réseau.
- **NPLW** : est le nombre d'ondes planes utilisées dans les régions interstitielles,
- **RMTS** : est le rayon muffin tin exprimé en unités atomiques.

Paramètre	NaCl(B1)		CsCl(B2)		ZinBlend(B3)		Wirtzite(B4)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
L_{MAX}	6	6	6	6	6	6	6	6
NPLW	2974	6566	3070	7152	5064	12050	12850	27570
RMTS(Zn)	2.192	2.254	2.36	2.41	1.992	2.049	2.002	2.065
RMTS(O)	1.793	1.844	1.931	1.971	1.697	1.745	1.706	1.69

Tableau III.1 : Paramètres constitutifs d'Oxyde de Zinc utilisés dans nos calculs par La méthode FP-LMTO pour le ZnO.

III.3. Propriétés structurales

Dans notre travail, nous avons effectué, sur le semi-conducteur composé Oxyde de Zinc (ZnO), des calculs de premiers principes basés sur la (DFT) en utilisant la PLW-FP-LMTO, implémentée dans le code de calcul (Mindlab).

Nous utilisons cette méthode dans le but de déterminer les paramètres structuraux et électroniques des matériaux massifs ZnO premièrement, nous nous intéressons à chercher la phase d'équilibre en évaluant les courbes de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Les propriétés structurales de nos matériaux sont obtenues par l'ajustement de ces courbes à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[3] donnée par :

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

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 , et V_0 est le volume de l'équilibre. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right) \quad (\text{III-2})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité :

$$\mathbf{B}' = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial P} \quad (\text{III-3})$$

Cette équation nous a permis d'obtenir le paramètre à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) ainsi que la dérivée correspondante par rapport à la pression, dans la phase d'équilibre.

Lorsque l'on compare l'énergie totale de plusieurs structures, la structure ayant l'énergie la plus basse, dans ce groupe, est considérée comme l'énergie appropriée du système.

Afin de trouver la phase cristalline la plus stable pour le matériau ZnO, nous avons envisagé les quatre configurations cristallographiques suivantes (B1, B2, B3 et B4) (présentées au chapitre II).

Pour déterminer les constantes structurales, telles que le module de compressibilité, sa dérivée ainsi que les paramètres du réseau à l'équilibre, nous avons ciblé les paramètres de réseau (a_0) des phases (NaCl, CsCl et ZnS) sont calculés en fonction du volume (V).

Dans le cas de phase (B4) nous avons fait varier le rapport (c/a), le paramètre interne (u) ainsi que le paramètre de réseau (a_0) pour trouver les courbes de minimisation. L'optimisation structurale pour ces phases s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de ces trois variables. En première étape, nous avons déterminé le paramètre interne u pour un volume et un rapport c/a bien spécifique, ensuite nous avons utilisé le paramètre interne à l'équilibre u_{eq} , pour optimiser le rapport c/a pour obtenir $(c/a)_{eq}$ à (V, u_{eq}) . En utilisant ensuite les paramètres u_{eq} et $(c/a)_{eq}$, nous avons optimisé le volume (V_0).

Dans les **figures (III.1 et III.2)** ci-dessous nous montrons les courbes de minimisations qui représentent la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume (V) de la maille élémentaire, pour les quatre phases en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

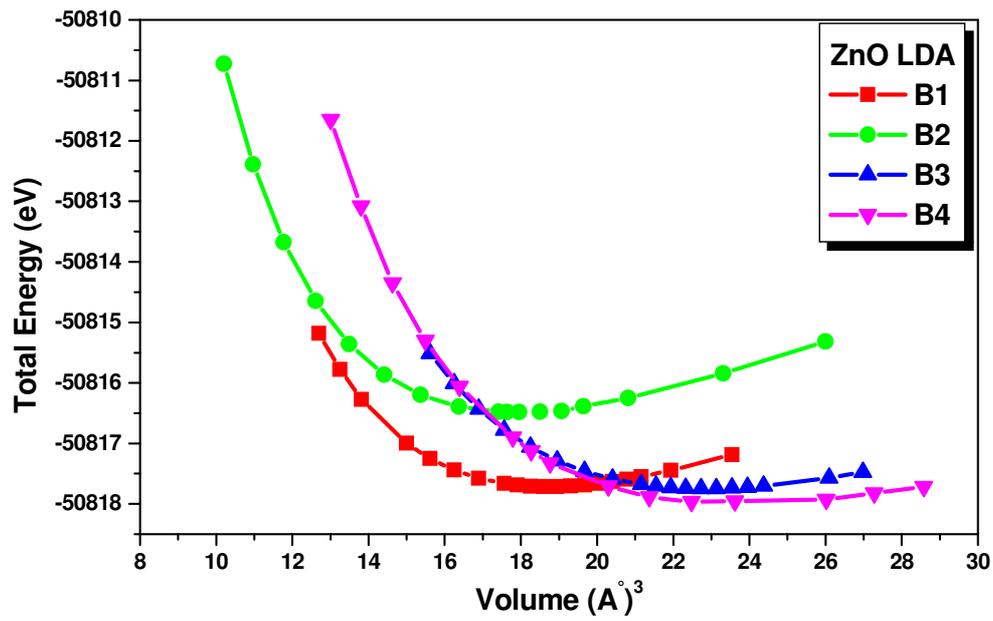


Figure III.1 : Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, pour le matériau, en utilisant la LDA.

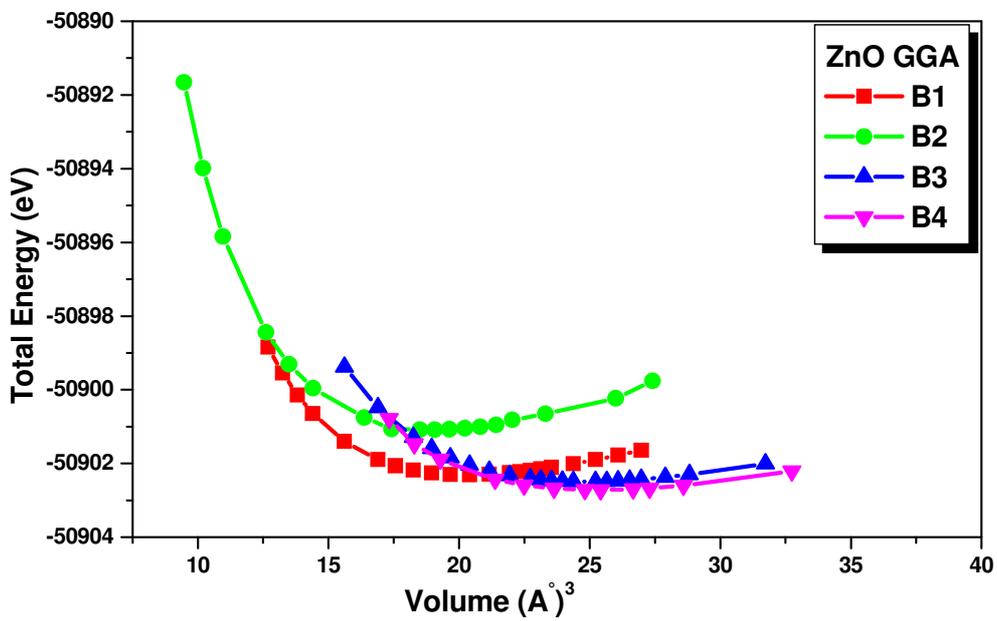


Figure III.2 : Variations de l'énergie totale du système en fonction du volume V de la maille élémentaire, pour le matériau, en utilisant la GGA.

En examinant les courbes de minimisation de la **figure III.1** et **figure III.2** pour le matériau ZnO nous constatons que :

- **Avec la LDA** : L'énergie la plus basse pour le matériau ZnO est celle de la structure B4 donc elle représente la phase la plus stable.
- **Avec la GGA** : La structure wurtzite (B4) représente également l'énergie la plus basse donc elle est la phase la plus stable pour le matériau ZnO.
- Nous remarquons également que la structure B3 est méta stable avec une différence de l'ordre de **22mev** pour approximation GGA et **25mev** pour approximation LDA
- Les deux structures B1 et B2 peuvent être obtenues sous pression (Transition de phases).

Des travaux antécédents sur l'Oxyde de Zinc référence [4] et référence [5] avaient rapporté que ses matériaux cristallisent dans la phase B4.

Le tableau suivant compare les phases d'équilibre pour le matériau, en utilisant les deux approximations la LDA et la GGA.

Tableau III.2 : Phase d'équilibre pour le matériau étudié.

Le matériau	L'Approximation	
	LDA	GGA
ZnO	Wurtzite (B4)	Wurtzite (B4)

Afin de calculer les paramètres structuraux pour les quatre phases (B1, B2, B3 et B4), pour notre matériau, nous avons étudié la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V pour chaque matériau et dans chaque phase en utilisant la LDA et la GGA.

Les figures (III.3 jusqu'à III.10) montrent ces variations.

Les résultats obtenus (le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0) sont présentés dans le tableau

(III.2).

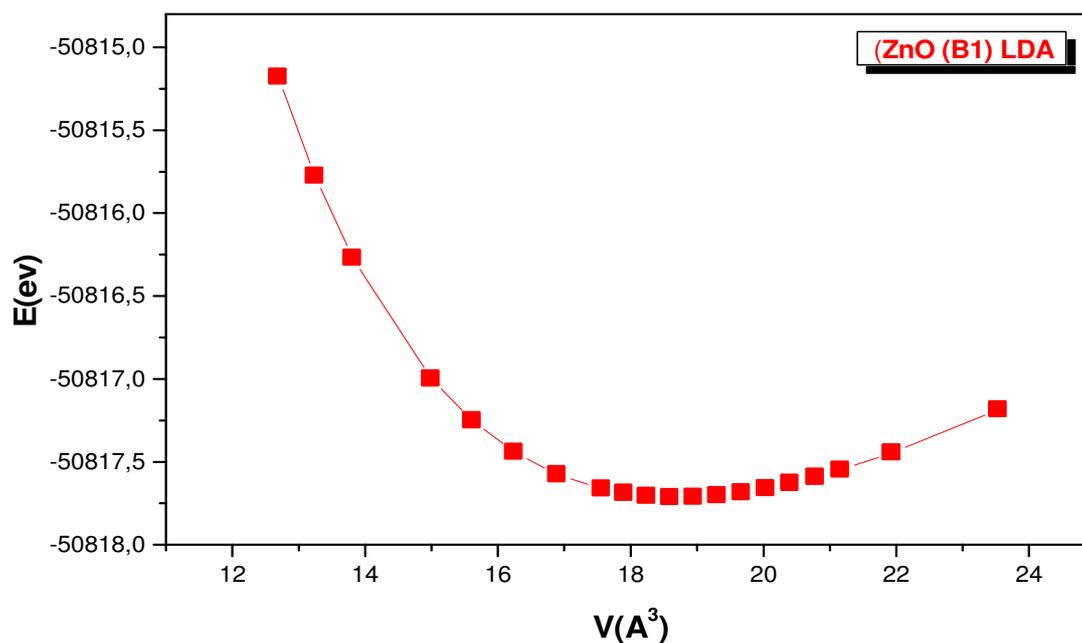


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B1) en utilisant la LDA.

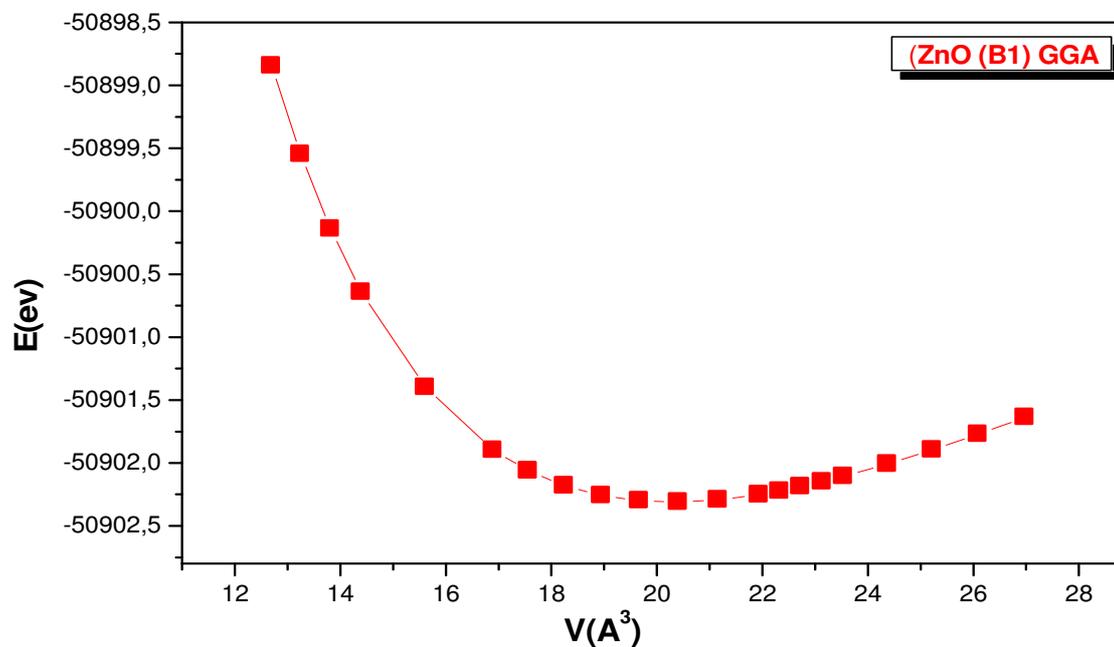


Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B1) en utilisant la GGA.

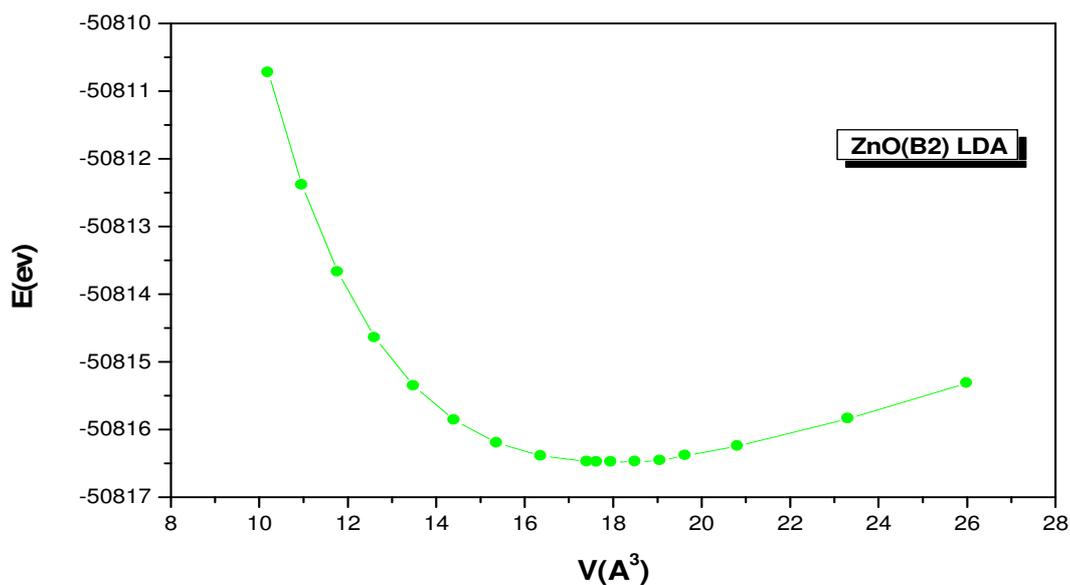


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B2) en utilisant la LDA.

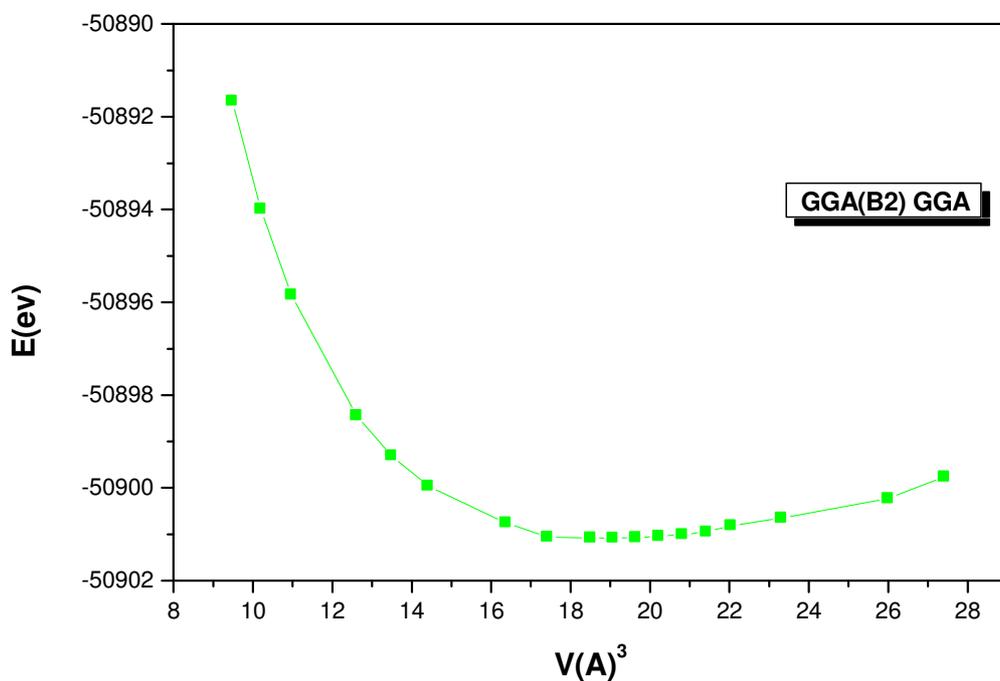


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B2) en utilisant la GGA.

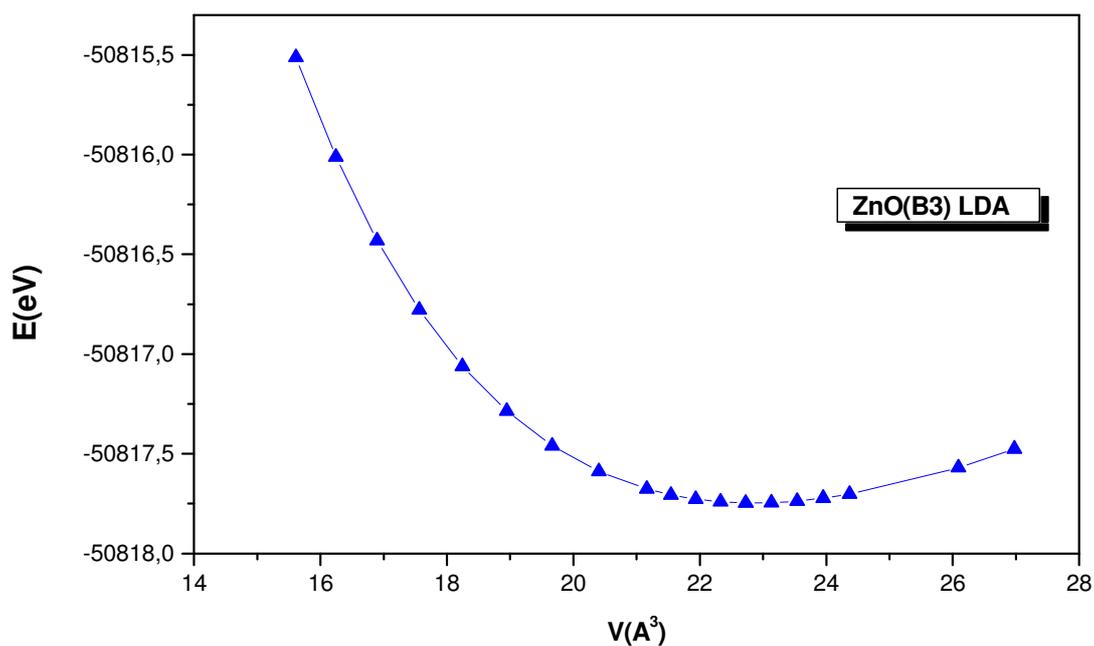


Figure III.7: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B3) en utilisant la LDA.

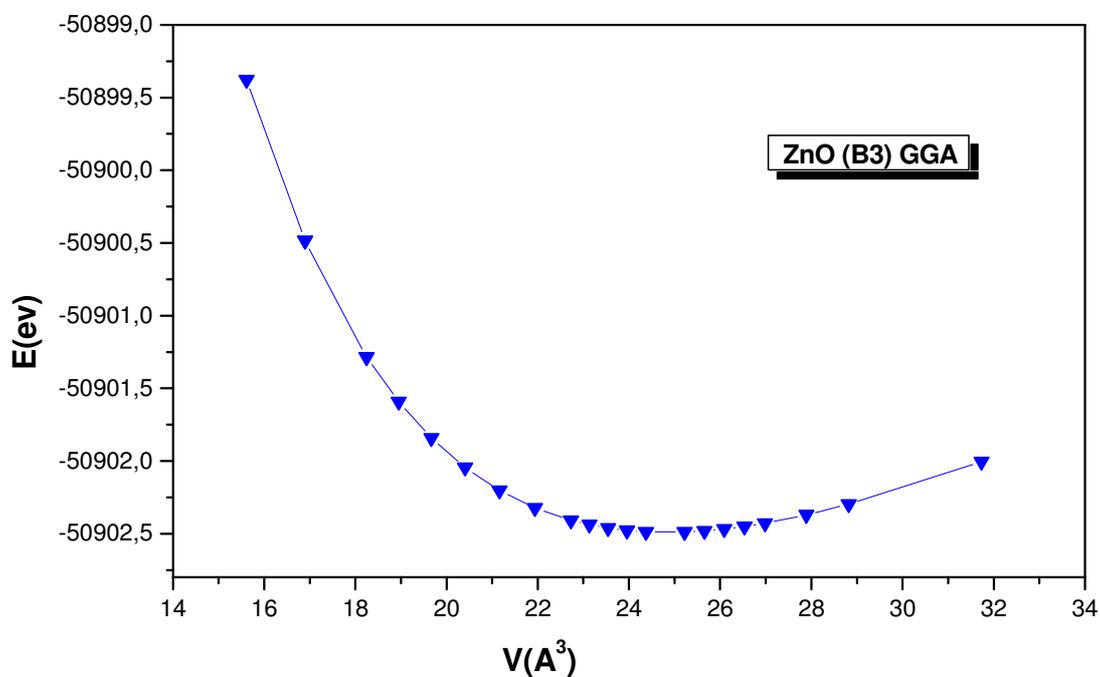


Figure III.8: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B3) en utilisant la GGA.

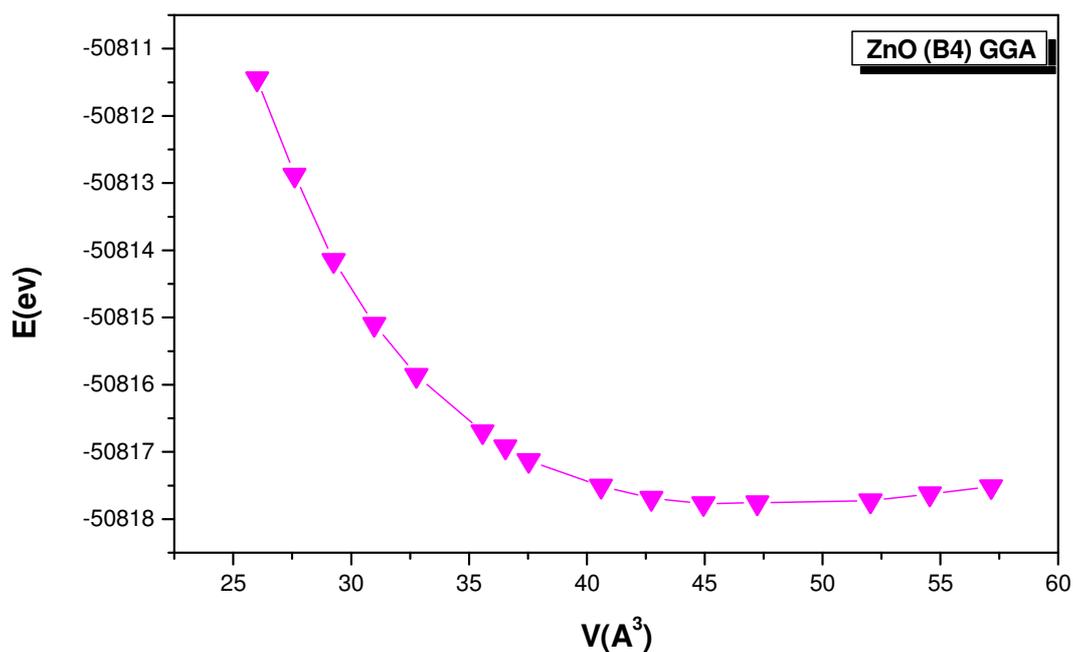


Figure III.9: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B4) en utilisant la LDA.

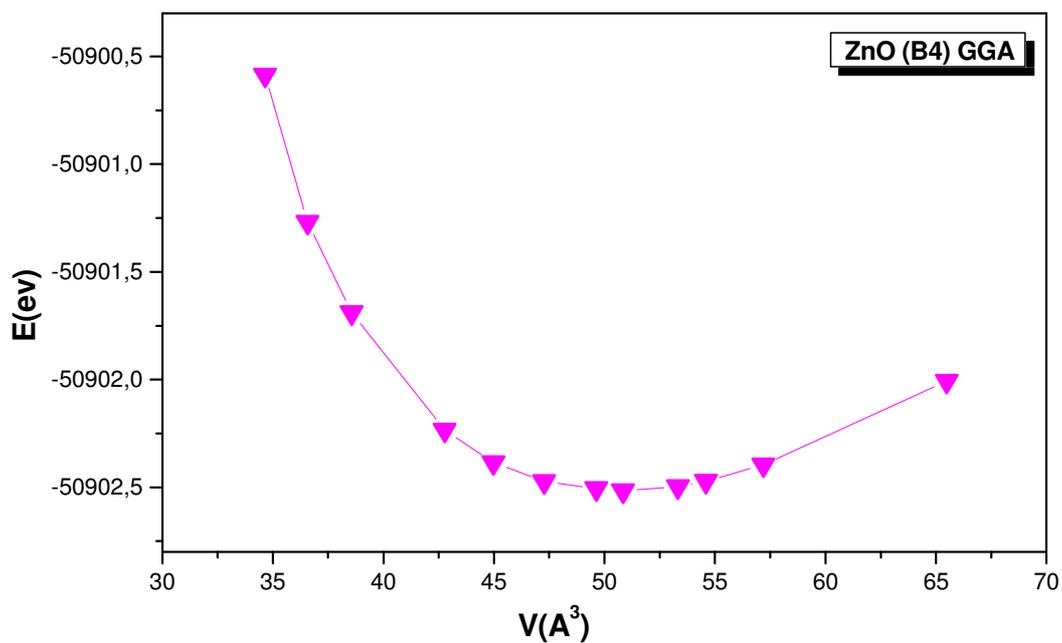


Figure III.10: Variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase (B4) en utilisant la GGA.

<u>Nos Calculs</u>					
FP-LMTO					
		LDA	GGA	Résultats Expérimental	Autres Calculent
NaCl(B1)	a(A°)	4.217	4.336	4.283 ^j ; 4.271 ^j	4.34 ^f ; 4.294 ^e
	V	18.754	20.394	-	-
	B(GPa)	203,996	161,785	202.5 ^e	210 ^c ;209.1 ^e ,168 ⁱ
	B'	4,105	4.027	4 ⁱ ;3.54 ^b	4.46 ^c ;3.90 ^f ;4.65 ^e
CsCl	a(A°)	2.621	2.676	-	3.293 ^c
	V	18.01247	19.179	-	-
	B(GPa)	202,432	194,898	-	194.3 ^d ,156.9 ^f
	B'	3,998	3.478	-	3.9 ^d ,3.7 ^f ,4.44 ^c
ZnS(B3)	a(A°)	4.507	4.636	4.463 ^j ; 4.47 ^j	4.52 ^c ,4.614 ^f
	V	22.894	24.922	-	-
	B(GPa)	165,920	125,380	-	173 ^b ;168 ^c ;156 ^g ,135.5 ^f
	B'	3,953	3.927	-	4.6 ^c ;3.6 ^g ; 3.95 ^d
Wz(B4)	a(A°)	3.236	3.291	3.15 ^a ;3.1498 ^b	3.207 ^c ; 3.19 ^d ;3.22 ^e ; 3.29 ^g
	V	23.827	25.085	-	-
	c/a	1,589	1,589	1.6021 ^a	1.609 ^c ;1.61 ^d ;1.59 ^g
	B(GPa)	139.106	112.36	124.6 ^a ;183 ^b	168.4 ^c ;160 ^b ;154 ^g
	B'	3.917	5.02	3.6 ^a ;4 ^b	4.34 ^c ;4.05 ^d ;4.59 ^e

Tableau III.3: Les propriétés structurales du ZnO paramètre du réseau d'équilibre a_0 en (A₀), le module de compressibilité B en (Mbar) et sa dérivé B', pour les quatre phases (B1, B2, B3 et B4).

^{a,b}Ref.[6],^cRef. [7],^dRef. [8],^eRef. [9],^fRef. [10],^gRef. [11],^hRef. [12],ⁱRef [13],^jRef [14].

Les résultats structuraux obtenus ont été comparés avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques.

A partir de ce tableau, nous remarquons que :

- ✓ Les valeurs trouvées pour le paramètre de maille avec la GGA, sont légèrement supérieure par rapport aux résultats expérimentaux pour le matériau ZnO, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation GGAsurestime la valeur du paramètre de maille.
- ✓ Les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres résultats DATA.
- ✓ Aucun résultat n'a été trouvé pour la structure CsCl (B2), pour pouvoir faire une comparaison.

III.4. Les propriétés électroniques

III.4.1. Structure de bande du matériau

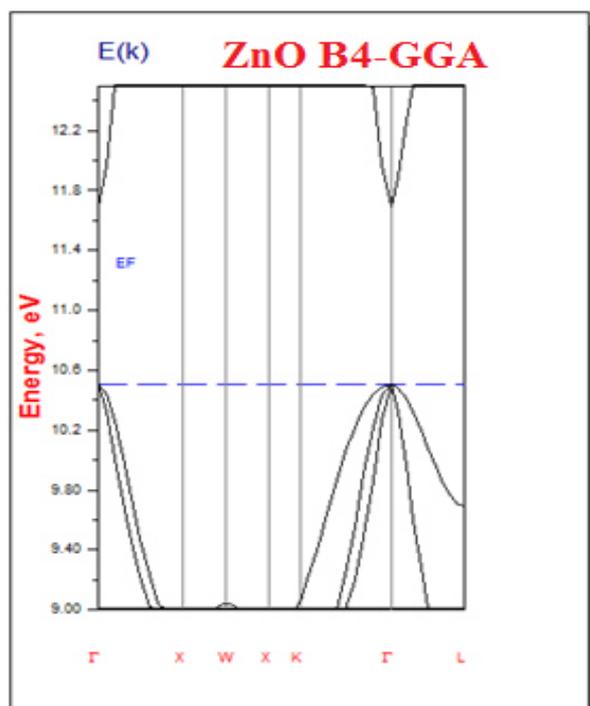
La théorie des bandes dans la physique de solide représente une modélisation des valeurs d'énergie, que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, on peut calculer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), et la densité d'états...etc.

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergie en employant l'approche de la GGA et LDA à l'aide d'un calcul *self-consistent* (SCF), en injectant les paramètres structuraux trouvés dans la section précédente.

Les deux **figures (III.11 et III.12)** représentent la bande d'énergie pour la structure ZnO, en utilisant la GGA et la LDA respectivement.

A partir de ces figures nous remarquons que le maximum de la bande de valence (B^V) est situé au point de haute symétrie Γ^V , et le minimum de la bande de conduction (B^C) se trouve au niveau Γ^C , Il s'agit bien de matériaux à gap direct dans la phase wurtzite (B4).



Le figure III.11 : représente la structure de bande pour le composé ZnO dans la phase B4 en utilisant la GGA.

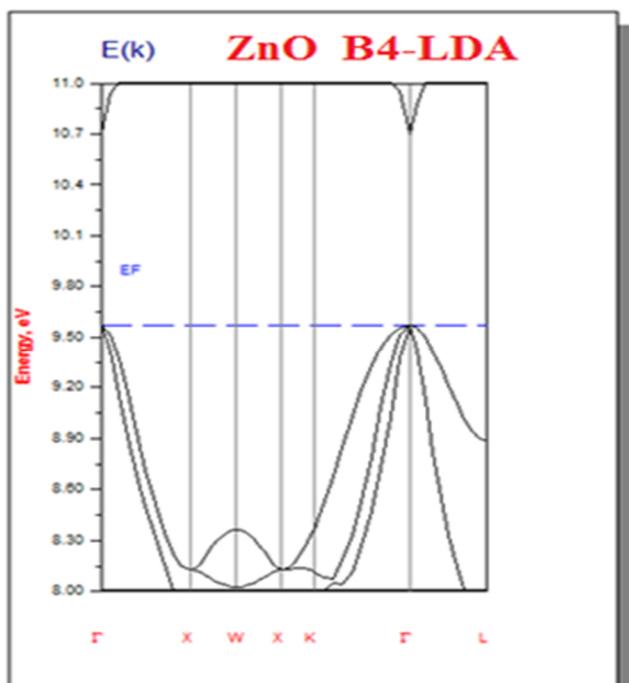


Figure III.12 : représente la structure de bande pour le composé ZnO dans la phase B4 en utilisant la LDA.

Le tableau III.4 suivants montrent le type du gap, et la valeur du gap pour le matériau et dans les phases wurtzite (B4), avec l'approximation GGA et LDA.

	La phase	Gaps	Valeur en(eV)	Type	Résultats expérimental	Autres calculs
<i>GGA</i>	B4	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.19	Directe	3.27 ^d	0.62 ^a , 2.92 ^b
<i>LDA</i>	B4	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.130	Directe	3.44 ^e	0.79 ^c , 1.40 ^c

Tableau III. 4 : Type et valeur du gap de ZnO en utilisant la GGA et LDA.

^aRef.[15],^bRef. [16],^cRef. [17].^dRef.[10],^eRef.[19]

Nous confirmons que l'oxyde de zinc présente un gap direct dans le point de haut symétrie $\Gamma \rightarrow \Gamma$ dans la structure wurtzite (B4). Nos valeurs des gaps dans cette phase sont en bon accord par rapport aux valeurs théoriques et sous estimées par rapport aux résultats expérimentaux.

Références

- [1] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 13244 (1992).
- [2] P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett, 77,3865, (1996).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30,5390 (1944).
- [4]Harun, Kausar, et al. "Electronic properties of ZnO nanoparticles synthesized by Sol-gel method: A LDA+ U calculation and experimental study 125-132,(2016).
- [5]Benkrima, Y., et al. "ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO: FIRST PRINCIPLE INVESTIGATIONS." (2018).
- [6]H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlien, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. m. Kalvius, D.W. Mitschell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, and M. P. Pasternack, Phys. Rev. B 53, 11425, (1996).
- [7]S.Saib, N. Bouarisa, Phys. Stat. Sol. (b) 2441063,(2007).
- [8]S. Desgreniers, Phys. Rev. B 5814104.(1998).
- [9] H. Liu, J.S. Tse, H. Mao, J. Appl. Phys. 100 93509,(2006).
- [10]A. B. M. A. Ashrafi, A.Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, y.-w. Ok, T. – Y.Seong, Appl. Pyhs. Lett. 76-550.(2000)
- [11]J. E. Jaffe, and A. C. Hess, Phys. Rev. B 48, 7903 (1993).
- [12]N.Fathy, M.Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87-756, (2005).
- [13]D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniamec, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials, 1-42.(2009)
- [14] P. Bugnet, J. Deforges et S. Durand, J. Phys. D : Appl. Phys. 6 (1986 ,1973).
- [15] A, Luis. A. gapito, S. Curtarolo, and M. B. Nardelli, Physical Review X 5,11006, (2015).

[16] L.Y. Lim, S. Lany, Y.J. Chang, E. Rotenberg, A. Zunger, and M.F. Toney, Phys. Rev. B 86, 235113 (2012).

[17] J. Kaczkowski, Acta Physica Polonica, Vol. 121, 55-13.(2012).

[19]A.Mang, K.Reimann, S.Rubenacke, Solid State Commun.94-251,(1995).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce travail de master, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'Oxyde de Zinc en utilisant la méthode des orbitales muffins-tins linéarisée (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Quatre configurations cristallographiques suivantes (B1, B2, B3 et B4), ont été envisagées dans ce travail. Notre contribution sur ces matériaux a concerné essentiellement l'étude du comportement des propriétés structurales de ZnO, sous conditions normales.

Cette étude nous a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales et électroniques de ce matériau. Nos résultats indiquent que :

- Les propriétés structurales ont été consécutivement étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). On retrouve dans nos calculs les tendances usuelles, à savoir que la (GGA) surestime le paramètre de maille et sous-estime le module d'incompressibilité.
- Nous avons trouvé qu'il existe une compétition entre les deux phases B3 et B4 en tant que phase de l'état fondamental selon l'approximation utilisée : la LDA ou la GGA.
- La phase B4 représente la phase d'équilibre pour notre matériau (ZnO) en utilisant l'approximation de la GGA et l'approximation LDA.
- La phase B3 est proche de la phase d'équilibre. Elle est pratiquement confondue avec la phase d'équilibre avec une différence de 22meV pour la GGA et dans l'ordre de 25meV pour la LDA.

Les structures (B1 et B2) peuvent être obtenues sous pression.

- Les propriétés électroniques ont été étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisée GGA et la densité locale LDA pour la phase d'équilibre B3.
- ❖ Nous avons trouvé que les structures de bandes de l'Oxyde de Zinc présente un gap direct au point de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$.

Résumé

Le travail de ce mémoire concerne l'étude *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques d'Oxyde de Zinc (ZnO). Ces matériaux ont révélé récemment beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux avec une large application dans le domaine de l'électronique et de la micro-électronique, et en particulier dans la fabrication des détecteurs, des piles à combustibles, des diodes lasers, ainsi que d'autres composants ayant une multitude d'utilisation dans différents domaines. Cette étude s'appuiera sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui bien qu'imparfaite, tend à s'imposer comme le standard pour les calculs de structure électronique dans la communauté des sciences des matériaux, car elle permet d'obtenir des bonnes prédictions structurales et énergétiques. Les résultats ainsi obtenus étaient confrontés aux données expérimentales issues de la littérature ainsi avec résultats des travaux théoriques.

Mots-clés : ZnO, GGA, LDA, FP-LMTO, Propriétés structurales, Propriétés électroniques.

Abstract

The subject of memory relates to the *ab-initio* study the properties optoelectronic of the Zinc Oxide (ZnO). This latter is very promising and finds many applications in optoelectronics, nonlinear optics and for research on the confinement of excitons. This study will be based on the theory of the functional calculus the density which, although imperfect, tends to be essential like the standard for the structural analyzes electronic in the community of sciences materials, because it makes possible to obtain good structural and energy predictions. The results so obtained have been discussed, interpreted and sometimes confronted with experimental or other theoretical flaws.

Keywords: ZnO, GGA, LDA, FP-LMTO, structural and optoelectronic.

ملخص

يتناول موضوع هذه مذكرة دراسة لخصائص بنيوية والإلكترونية مواد أكسيد زنك، هذه الأهمية لاقت الكثير من الاهتمام ما بها من صائص تجعلها مواد مستعملة في صناعات متنوعة. وذلك بالاعتماد على طريقة FPLMTO ومرتكزة على كثافة التي تعتبر كمعيار لحسابات بنيوية الإلكترونية من منظور لجنة علمية دراسة مواد، بسبب سماحها بإعطاء أحسن تنبؤ بنيوي وإلكتروني. نتائج التي حصلنا عليها جد متوافقة مع نتائج تجريبية ونتائج نظرية أرى.

كلمات المفتاح: حساب باستعمال مبدأ الأول، صائص إلكترونية، بنيوية، DFT، أكسيد زنك.