

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF

THÈSE

Présentée à la faculté des sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT ES SCIENCES

Option : Physique du solide

Présentée par

Saad Saoud Fatima

THÈME

Contribution à l'étude de l'effet de la pression
hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO :
calculs ab-initio

Soutenue Publiquement le : 13 /01./ 2010

Devant le jury :

| | | |
|---------------------------------|-----------------------|--------------|
| Président : L. LOUAIL | Professeur | (UFAS-Sétif) |
| Rapporteur : D. MAOUCHE | Maître de conférences | (UFAS-Sétif) |
| Examineur : Y. BENARIOUA | Professeur | (M'sila) |
| Examineur : M. SAMAH | Maître de conférences | (Bejaia) |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Liste des figures | vi |
| Liste des tableaux | ix |
| Introduction générale | 1 |
| I. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT | 4 |
| I.1 Contexte historique | 5 |
| I.2 Approches ab initio..... | 6 |
| I.2.1 L'équation de Schrödinger..... | 6 |
| I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer..... | 8 |
| I.2.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock..... | 10 |
| I.2.4 Approximation de Thomas-Fermi | 12 |
| I.3 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT..... | 13 |
| I.3.1 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT..... | 16 |
| I.3.1.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 16 |
| I.3.1.2 Approche de Kohn et Sham..... | 18 |
| I.3.1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation..... | 20 |
| I.3.1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)..... | 21 |
| I.3.1.3.2 Approximations de gradient généralisé (GGA)..... | 22 |
| I.3.1.4 Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien..... | 23 |
| I.4 Bibliographie..... | 25 |
| II. Pseudo-potentiels et la base des ondes planes | 27 |
| II.1 Introduction..... | 28 |
| II.2 Pseudo-potentiels..... | 28 |
| II.2.1 Approche du pseudo-potentiel..... | 28 |
| II.2.2 Pseudo-potentiels à norme conservée | 31 |
| II.2.2 Pseudopotentiels de Vanderbilt (ultra-soft) (US-PP)..... | 34 |
| II.2.3 Correction de coeur non linéaire (NLCC, nonlinear core correction)..... | 35 |
| II.3 La transférabilité des pseudopotentiels..... | 37 |
| II.4 Description du cristal..... | 37 |
| II.4.1 Le théorème de Bloch..... | 38 |
| II.4.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin..... | 38 |
| II.4.2.1 Points spéciaux k de Monkhorst et Pack..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| II.4.2.2 Choix de la base de projection | 40 |
| II.4.2.2.1 La méthode des ondes planes..... | 41 |
| II.4.2.2.2 La méthode des ondes planes orthogonales (OPW)..... | 42 |
| II.4.2.2.3 La méthode des ondes planes augmentées APW..... | 43 |
| II. 4. 2. 2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)..... | 45 |
| II.4.2.2.5 Orbitales de type Slater ou Gaussienne (STO et GTO)..... | 45 |
| II.4.2.2.5.1 Orbitales de type gaussienne (GTO)..... | 45 |
| II.4.2.2.5.2 Orbitales de type Slater (<i>STO</i>)..... | 46 |
| II.5 Code de CASTEP..... | 46 |
| II.6 Bibliographie..... | 48 |
| III. Oxyde de zinc: Propriétés et applications | 51 |
| III.1 Introduction..... | 52 |
| III.2 Propriétés structurales..... | 52 |
| III.2.1 Structure cristallographique | 52 |
| III.2.1.1 Phase B4 (wurtzite) | 52 |
| III.2.1.2 Phase B3 (zincblende) | 53 |
| III.2.1.3 Phase B1 (rocksalte) | 54 |
| III.2.1.4 Phase B2 (Cs Cl-typ)..... | 55 |
| III.3 Propriétés élastiques..... | 55 |
| III.3.1 Introduction aux propriétés élastiques..... | 55 |
| III.3.2 Modules d'élasticité..... | 56 |
| III.3.2.1 Déformation élastique..... | 56 |
| III.3.2.2 Modules d'élasticité et rigidité..... | 59 |
| III.3.2.3 Densité d'énergie élastique..... | 61 |
| III.3.2.3 Module de compressibilité..... | 63 |
| III.3.2.3.1 Déformation isotrope..... | 63 |
| III.4 Propriétés électroniques..... | 64 |
| III.4.1 Introduction aux propriétés électroniques..... | 64 |
| III.4.2 Structure des bandes d'énergie..... | 65 |

| | |
|---|-----------|
| III.4.3 Bande d'énergie interdite..... | 67 |
| III.4.4 Densité des états électroniques DOS et PDOS..... | 67 |
| III.5 Bibliographie..... | 70 |
| IV. Résultats et discussions | 72 |
| IV.1 Introduction..... | 73 |
| IV.2 Détails de calculs..... | 73 |
| IV.3 Propriétés structurales..... | 75 |
| IV.3.1 Transition de phase..... | 75 |
| IV.3.1.1 Transition de la phase B4 (wurtzite) à B3 (zincblende)..... | 76 |
| IV.3.1.2 Transition de la phase B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte)..... | 78 |
| IV.3.1.3 Transition de la phase B3 (zincblende) à B1 (rocksalte)..... | 79 |
| IV.3.1.4 Transition de phase de B1 (rocksalte) à B2 (CsCl-type)..... | 82 |
| IV.3.2 Structure cristallographique de ZnO..... | 85 |
| IV.3.2.1 Phase B4 (wurtzite)..... | 85 |
| IV.3.2.2 Phase B3 (zincblende)..... | 89 |
| IV.3.2.3 Phase B1 (rocksalte)..... | 92 |
| IV.3.2.4 Phase B2 (Cs Cl-type)..... | 94 |
| IV.4 Propriétés élastiques..... | 97 |
| IV.4.1 Effet de la pression sur les modules élastiques dans la phase B4 (wurtzite)..... | 97 |
| IV.4.2 Effet de la pression sur les modules élastiques dans la phase B3 (zincblende)..... | 100 |
| IV.4.3 Effet de la pression sur les modules élastiques de la phase B1 (rosckalte)..... | 102 |
| IV.4.4 Effet de la pression sur les modules élastiques dans la phase B2 (Cs Cl-type)..... | 104 |
| IV.5 Propriétés électroniques..... | 105 |
| IV.5.1 Effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie et la densité partielle des états (PDOS)..... | 106 |
| IV.5.1.1 Phase B4 (wurtzite)..... | 107 |
| IV.5.1.1.1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B4 (wurtzite)..... | 110 |
| IV.5.1.2 Phase B3 (zincblende)..... | 113 |
| IV.5.1.2.1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B3 (zincblende)..... | 115 |
| IV.5.1.3 Phase B1 (rosckalte)..... | 117 |
| IV.5.1.3.1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B1 (rosckalte)..... | 119 |
| IV.5.1.4 Phase B2 (type Cs-Cl)..... | 126 |
| IV.5.1.4.1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B2 (CsCl-type)..... | 122 |
| IV.6 Conclusion..... | 123 |

| | |
|----------------------------|------------|
| V.7. Bibliographie..... | 125 |
| Conclusion générale | 130 |

Annexe

A. Les pseudo-potentiels de Trouillier et Martins

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par diagonalisation de la matrice Hamiltonien..... | 25 |
| Figure II.1 Illustration Schématisé le potentiel de tout-électron (AE) (lignes continues) et pseudo électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes..... | 34 |
| Figure II.2 Représentation du pseudo-fonction d'onde dans l'arrangement de Vanderbilt | 36 |
| Figure II.3 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT)..... | 44 |
| Figure III.1 La maille primitive de la phase B4 (wurtzite)..... | 53 |
| Figure III.2 Les mailles conventionnelle et primitive de la phase B3 (zincblende)..... | 53 |
| Figure III.3 Les mailles conventionnelle et primitive de la phase B1 (rosckalte)..... | 54 |
| Figure III.4 La maille primitive de la phase B2 (Cs Cl-type)..... | 55 |
| Fig. III. 5 Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur..... | 66 |
| Figure IV.3.1.1 Transition de phase de B4 à B3 en fonction de la pression..... | 76 |
| Figure IV.3.2.2 Transition de phase de B4 à B1 en fonction de la pression..... | 78 |
| Figure IV.3.2.3 Transition de phase de B3 à B1 en fonction de la pression..... | 80 |
| Figure IV. 3. 2. 4 Représentation des mailles élémentaires de B1 et B3..... | 82 |
| Figure IV.3.2.5 Transition de phase de B1 à B2 en fonction de la pression..... | 83 |
| Figure IV.4.2.6 La variation de l'angle $\alpha = 60^\circ$ (B1) à 90° (B2)..... | 84 |
| Figure IV.3.2.7 L'évolution des paramètres structuraux c et a en fonction de la pression (B4)..... | 87 |
| Figure IV.3.2.8 L'évolution du paramètre u et le rapport $\frac{c}{a}$ en fonction de pression (B4)..... | 88 |
| Figure IV.3.2.9 L'évolution de $\frac{V}{V_0}$ en fonction de la pression (B4)..... | 89 |
| Figure IV.3.2.10 L'évolution du paramètre de la maille en fonction de la pression (B3)... | 90 |
| Figure IV.3.2.11 L'évolution de $\frac{V}{V_0}$ en fonction de la pression (B3)..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.3.2.12 L'évolution du paramètre de la maille en fonction de la pression (B1)..... | 92 |
| Figure IV.3.2.13 L'évolution de $\frac{V}{V_0}$ en fonction de la pression (B1)..... | 93 |
| Figure IV.3.2.14 L'évolution de $\frac{V}{V_0}$ en fonction de la pression selon la technique x-rayon- diffraction, uCHF-PI et calculs de GGA pour le ZnO (B1)..... | 93 |
| Figure IV.3.2.15 L'évolution du paramètre de la maille en fonction de la pression (B2)..... | 95 |
| Figure IV.3.2.16 L'évolution de $\frac{V}{V_0}$ en fonction de la pression (B2)..... | 96 |
| Figure IV.4.1.17 L'évolution des modules d'élasticité en fonction de la pression pour B4 (LDA (a), GGA (b))..... | 98 |
| Figure IV.4.2.18 L'évolution des modules d'élasticité en fonction de la pression pour B3 (LDA (a), GGA (b))..... | 101 |
| Figure IV.4.3.19 L'évolution des modules d'élasticité en fonction de la pression pour B1 (LDA (a), GGA (b))..... | 103 |
| Figure IV.4.4.20 L'évolution des modules d'élasticité en fonction de la pression pour B2 (LDA (a), GGA (b))..... | 104 |
| Figure IV.5.1.21 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B4 à P = 0 GPa..... | 108 |
| Figure IV.5.1.22 L'hybridation des niveaux Zn : 3d et O : 2p de B4 à p = 0..... | 110 |
| Figure IV.5.1.23 La structure des bandes autour le point G pour B4 à p = 0..... | 110 |
| Figure IV.5.1.24 L'évolution du gap en fonction de la pression dans la phase B4..... | 111 |
| Figure IV.5.1.25 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B4..... | 112 |
| Figure IV.5.1.26 La première zone de Brillouin et les points de haute symétrie dans la phase B3..... | 113 |
| Figure IV.5.1.27 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B3 à P = 2 GPa..... | 114 |
| Figure IV.5.1.28 L'hybridation des niveaux Zn : 3d et O : 2p de B3 à p = 2GPa | 115 |
| Figure IV.5.1.29 L'évolution du gap en fonction de la pression dans la phase B3..... | 116 |
| Figure IV.5.1.30 L'évolution des rapports $\frac{a}{a_0}$ et $\frac{V}{V_0}$ en fonction de gap (B3)..... | 117 |
| Figure IV.5.1.31 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B1 à P = 15 GPa | 118 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.5.1.33 L'évolution de gap en fonction de la pression dans la phase B1..... | 120 |
| Figure V.5.1.34 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B1..... | 120 |
| Figure IV.5.1.35 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B2 à P = 265 GPa..... | 121 |
| Figure IV.5.1.36 L'évolution du gap en fonction de la pression dans la phase B2..... | 122 |
| Figure IV.5.1.37 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B2..... | 123 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau IV.3.1.1 La pression de transition de phase de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende), les volumes $V_{B4}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B3}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B4)}\%$ | 77 |
| Tableau IV.3.1.2 La pression de transition P_{tr} (GPa) de phase de B4 (wurtzite) à B1 (rosckalte), les volumes $V_{B4}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B1}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B4)}\%$ | 79 |
| Tableau IV.3.1.3 La pression de transition P_{tr} (GPa) de la phase de B3 (zincblende) à B1 (rosckalte), les volumes $V_{B3}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B1}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B3)}\%$ | 81 |
| Tableau IV.3.1.4 La pression de transition P_{tr} (GPa) de la phase B1 (rosckalte) à B2 (CsCl- type), les volumes $V_{B1}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B2}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B1)}\%$ | 83 |
| Tableau IV.3.2.5 Les paramètres structuraux $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, le rapport $\frac{c}{a}$ (sa dérivée $\frac{d(\frac{c}{a})}{dp}$ (GPa ⁻¹)), $V_0 = \sqrt{3}a^2 \frac{c}{4}$ (\AA^3), le paramètre interne u , le module de compression B (GPa) et sa dérivée B' à la pression nulle dans la phase B4 (wurtzite)..... | 86 |
| Tableau IV.3.2.6 : Le paramètre de la maille a (\AA), le volume $V_0 = \frac{a^3}{4}$ (\AA^3), le module de compression B (GPa) et sa dérivée B' à la pression $P = 2$ GPa pour la phase B3 (zincblende)..... | 91 |
| Tableau IV.3.2.7 : Le paramètre de la maille a (\AA) et le volume $V_0 = \frac{a^3}{4}$ (\AA^3), le module de | |

| | |
|---|-----|
| compression B_0 (GPa) et sa dérivé B' dans la phase B1(Rocksalte)..... | 94 |
| Tableau IV.3.2.8 : Le paramètre de la maille primitive a (Å), le volume $V_0 = \frac{a^3}{2}$ (Å ³), le module de compression B (GPa) et sa dérivée B' dans la phase B2 (Cs Cl-type)..... | 97 |
| Tableau IV.4.1.9 Les modules d'élasticité c_{ij} en unité (GPa) et leurs dérivées $\frac{dc_{ij}}{dp}$ pour la phase B4 (wurtzite) à $P = 0$ | 100 |
| Table IV.4.2.10 Les modules d'élasticités c_{11} , c_{12} , c_{44} , c_s et leurs dérivées à $P = 2$ GPa de la phase B3 (zincblende)..... | 102 |
| Table IV.4.3.11 Les modules d'élasticité c_{ij} , c_s et leurs dérivées de la phase B1 (rosckalte) à $P = 12$ GPa..... | 103 |
| Tableau IV.4.4.12 Les modules d'élasticités c_{ij} , c_s et leurs dérivées de la phase B2 (Cs Cl-type) à $P = 260$ GPa | 105 |
| Tableau IV.5.1.12 Valeurs de l'énergie du gap et en différents points choisis de la structure des bandes d'énergie (en unité eV) pour la phase B4 (wurtzite) à $P = 0$ GPa..... | 109 |
| Tableau IV.5.1.13 Valeurs des énergies choisies de structure des bandes pour la phase B1 (rosckalte) à $P = 10$ GPa..... | 119 |

Introduction générale

Les semi-conducteurs constituent aujourd'hui les matériaux de base pour fabriquer les émetteurs et les récepteurs dans la communication cellulaire, satellite et des fibres de verre. Parmi elles, les composés II-VI (ZnO, ZnS, ZnTe,...), ainsi les III-V (GaN, AlN,...), ils ont des applications largement répandus dans l'industrie.

Les composés de ZnO ont attiré beaucoup d'attention dans les années récentes à cause de leurs grands potentiels pour des applications technologiques. ZnO se cristallise en phase wurtzite (hexagonale) dans les conditions normales de la température et de la pression, ayant un point de fusion élevé, une conductivité thermique élevée, une énorme dureté, une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) ainsi une bande large interdite de l'ordre de 3.44 eV [1] comparable à celle du GaN [2]. Ces propriétés de ZnO et leurs alliages attirent une grande attention, puisqu'ils sont des excellents candidats pour l'usage d'émetteurs légers dans l'ultra-violet (UV), transistors transparents d'effet de champ, sondes et dispositifs piézoélectriques [3].

Par conséquent, on peut dire que le ZnO est considéré comme un matériau promoteur, en particulièrement dans le domaine récent de la spintronique [4], c'est pour cette raison

qu'on l'avait choisi comme un modèle d'un système réel dans nos calculs, afin d'explorer les propriétés physiques, conduisent au développement des fonctionnalités récentes dans l'électronique, spintronique et piézoélectrique et pourquoi pas de trouver un couplage entre ces propriétés afin d'avoir des dispositifs forts, ayant des applications différentes dans divers domaines.

Afin de contribuer dans l'exploration de ces propriétés physiques du massif ZnO, nous avons simulé l'effet de la croissance de la pression sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques dans une gamme de pression varie de 0 à 300 GPa (d'après notre connaissance, pas des travaux théoriques, où bien expérimentaux qui arrivent jusqu'à 300 GPa).

Notre simulation est effectuée par le code **CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)**. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système et sa structure électronique aussi bien pour l'état stable du système, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT; Density Functional Theory**), en employant une technique qui issue d'un couplage entre l'approche des ondes planes (**PW**) et les pseudo-potentiels (**PP**) [5].

Mon manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre présente un petit historique concernant les méthodes de calculs, ses différents modèles pour résoudre l'équation de Schrödinger, les approches ab initio constituant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, ainsi ses principes de base comme la fonctionnelle d'échange-corrélation d'énergie. Ce dernier conditionne d'une manière cruciale la qualité les résultats obtenus.

Le deuxième chapitre représente les techniques de calculs utilisées, où, Nous avons pris en compte l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence à l'aide de deux classes de pseudo-potentiels (**PP**), adaptés aux calculs en ondes planes (**WP**) et les bases de projection des fonctions d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin, nous avons basé ici sur les ondes planes.

Le troisième chapitre présente les propriétés physiques du ZnO et leurs applications dans différents domaines récents.

Nous aborderons ensuite, au quatrième chapitre qui a été consacré à la représentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux antérieurs expérimentaux et théoriques, afin d'avoir une bonne compréhension de l'évolution des paramètres structuraux, les transitions de phase, les modules d'élasticité, la structure des bandes d'énergie, le gap en fonction de la croissance de la pression hydrostatique de ZnO massif de 0 à 300 GPa.

-
- [1] K. Hümmer, Phys. Status Solidi **56**, 249 (1973).
- [2] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech, and M. Kaliteevski, Phys. Rev. B **65**, 161205 (2002).
- [3] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, Phys. Rev. B **62**, 1660 (2000)
- [4] A. Murayama, T. Furuta, K. Hyomi, I. Souma, Y. Oka, D. Dagnelund, I.A. Buyanova, and W. M. Chen; Phys. Rev. B **75**, 195308 (2007).
- [5] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. **220**, 576 (2005).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I.1 Contexte historique

Le premier pas vers une bonne description des propriétés physiques de l'état solide fut la découverte au début du XX^{ième} siècle, par la diffraction de rayons X. Celle-ci a permis ensuite d'analyser les positions atomiques dans les cristaux. Depuis, des techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées ont facilité l'observation des phases solides des éléments.

Aujourd'hui, il est possible d'analyser expérimentalement les propriétés structurales des cristaux dans des conditions de la pression et de la température, que se soit en statique (dans les expériences enclume-diamant), ou sous choc (dans les expériences utilisant un canon à gaz). Par contre, le domaine en haute pression reste limité par le dispositif expérimental.

En Parallèle à ces avancées expérimentales, ont été développées des théories permettant une bonne description des phases solides et de leur structure électronique comme les modèles de calculs ab initio qui sont directement issus de l'équation de Schrödinger et qui permettent d'avoir un accès à toutes les propriétés physico-chimiques du système. Ces modèles font intervenir seulement les paramètres physiques fondamentaux et ne contient aucun paramètre empirique [1].

Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités, comme il est possible d'atteindre les zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, ainsi de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément.

En effet, ces différentes méthodes théoriques ont permis d'étudier et de classifier les structures et les transitions de phase induites sous pression pour des métaux simples, mais ce qui n'est pas le cas pour les composés qui contiennent des métaux plus complexes comme les métaux de transition à électrons d (notre cas de simulation) et f (lanthanides ou terres rares (4f) et les actinides (5f)). En revanche, l'étude des propriétés physiques de ce type des matériaux en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique reste un challenge.

La première exploitation des calculs ab-initio, en 1985, par R. Car et M. Parrinello [2] fut pour de la faisabilité d'une dynamique moléculaire ab-initio. Depuis cette date, cette méthode a porté de très beaux fruits et essaimé dans de nombreuses directions de la recherche.

La simulation sur un ordinateur offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière. Elle a pu donner assez de muscle à l'ordinateur, ceci donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système et explore son comportement.

Par ailleurs, toutes les méthodes ab-initio ont bénéficié dans les années dernières, de la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants. Ceci a contribué au succès actuel de ces calculs pour les vrais systèmes des matériaux dans des situations intéressantes et avec une exactitude suffisante. Par conséquent, il peut y avoir une comparaison détaillée significative avec des mesures expérimentales.

L'arrivée, de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [3], le développement continu des approximations et son formalisme comme l'échange-corrélation d'électrons, ainsi le facteur d'amélioration des techniques de calculs de la structure des bandes d'énergie et l'invention des pseudo-potentiels [4], qui ont mené au calcul rapide d'énergies totale.

Les trois facteurs auparavant, nous donnent une possibilité de déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux sous hautes pressions [5].

I.2 Approches ab initio

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

I.2.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle a permis de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

On cherche à simuler un système contenant n noyaux et N électrons en interaction à l'état fondamental, on peut le décrire par une fonction d'onde représentant la fonction propre de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a), c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire:

$$H\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.1})$$

Où, $r_i, (i = 1, 2, \dots, N)$ représente les coordonnées des électrons et $R_\alpha, (\alpha = 1, 2, \dots, n)$ celles des noyaux, H est l'opérateur hamiltonien du système (n + N) et s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n + V_{nn}(R) \quad (I.2)$$

Avec:

- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons
- V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.
- r_i : vecteur des 3N positions électroniques.
- R_α : vecteur des 3n positions des noyaux.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples ainsi des solutions numériques pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le retour à certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. Ces nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous les systèmes sont en continuel développement.

L'état de système est complètement déterminé par sa fonction d'onde $\psi(r_i, R_\alpha)$. Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités de trouver un électron à la position r_i à un instant donné; par définition, la fonction d'onde doit vérifier la condition de normalisation suivante :

$$\int |\psi(r_i, R_\alpha)|^2 dr = 1 \quad (I.3)$$

La connaissance de cette fonction à un instant donné, décrit non seulement toutes les propriétés du système à cet instant, mais détermine aussi son comportement dans tous les états ultérieurs [6]. L'équation de Schrödinger peut être sous la forme la plus générale suivante :

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (I.4)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck. On associe à une fonction d'onde son énergie E selon le produit hermitien défini par H :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi / H / \psi \rangle}{\langle \psi / \psi \rangle} \quad (I.5)$$

On recherche les états stationnaires d'un système à plusieurs corps, c'est à dire ceux pour lesquels l'énergie est constante au cours du temps. En utilisant le fait que les fonctions d'onde vérifient la condition de la normalisation, et que l'opérateur H est hermitien, on trouve que les états stationnaires correspondent à des états propres de l'hamiltonien:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (I.6)$$

Nous verrons dans la suite de ce chapitre différentes étapes permettant de simplifier et de réduire ce problème, qui sous cette forme est très compliqué à résoudre, dans la mesure où la fonction d'onde ψ_n contient l'information de toutes les particules.

L'état fondamental d'un système est l'état ayant la plus basse énergie, nous désignerons l'énergie de l'état fondamental par ε_0 . Quelque soit l'état d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de l'état fondamental comme suit:

$$\varepsilon[\psi] \geq \varepsilon_0 \quad (I.7)$$

Nous savons, que l'équation de Schrödinger n'admet pas de solutions analytiques que dans des cas très simples comme celui de l'atome de l'hydrogène. La difficulté à décrire les électrons en interactions nous oblige à passer par d'autres approximations pour résoudre le problème à plusieurs corps.

I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul d'énergie et des fonctions d'onde d'une molécule dans un solide est une tâche très lourde. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de la soulager énormément. Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer [7].

L'hypothèse de Born-Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixe dans l'étude du mouvement des électrons dans la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres fixes.

On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\psi\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right) = \psi_e\left(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\right) \cdot \psi_n\left(\vec{R}_\alpha\right) \quad (I.8)$$

Où, $\psi_n(\vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde pour le noyau et $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ est celle d'électron avec les atomes fixés dans la position R_α (qui devient un paramètre), pour un ensemble de positions fixées des noyaux, l'équation de Schrödinger est résolue comme suit :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (I.9)$$

On peut écrire $T_n = 0$ et V_{nn} est une constante donc l'hamiltonien résultant prend la forme suivante :

$$H' = T_e + V_{ee} + V_{ne} + cste \quad (I.10)$$

$$H' = H_e + cste \quad (I.11)$$

Avec :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.12)$$

L'équation de Schrödinger est résolue comme suit :

$$H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (I.13)$$

L'hamiltonien électronique $H_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ n'agit que sur le variable électronique \vec{r}_i . Par conséquent, les coordonnées des positions des noyaux \vec{R}_α figurent comme des paramètres et on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée.

E_e : représente l'énergie d'électron mouvant dans le champ créé par les noyaux fixe. L'énergie totale du système est obtenue par en ajoutant à E_e le terme d'interaction des noyaux :

$$E_{\text{sys}} = E_e + cste \quad (I.14)$$

Ces équations constituent la base de cette approximation appelée par l'approximation adiabatique.

L'équation (I.13) traduit l'évolution d'un système à N-corps, constituant un problème très difficile, encore non résolu. Malgré cela on peut dire que l'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

On peut conclure que grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais qui reste encore très complexe en particulier dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons.

I.2.3 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode, dans laquelle, la fonction d'onde à N électrons $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée comme le produit des fonction d'ondes des particules [8], telle que:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi(r_1) \Phi(r_2) \dots \Phi(r_N) \quad (\text{I.15})$$

Une solution à l'équation de Schrödinger $H\Phi = E\Phi$ est donnée par tout état respectant la condition de la stationnarité comme suit:

$$\delta \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = 0 \quad (\text{I.16})$$

Chaque fonction d'onde d'une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{I.17})$$

Où, V_{ext} est le potentiel crée par noyaux et ϕ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons, donné par l'équation de poisson :

$$\nabla^2 \phi_i = 4\pi \sum_{i \neq j, j=1}^N |\phi_i|^2 \quad (\text{I.18})$$

Dans le système réel, chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons c'est l'hypothèse du champ moyen. Dans cette théorie de champ moyen, on ne tient pas compte de l'échange entre les électrons.

En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I.17) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique, il ajouté un terme correctif pour corriger le problème. La fonction d'onde $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est remplacée par le déterminant de Slater. Où il contient des fonctions d'onde mono-électroniques antisymétriques, ceci nous permet de résoudre l'équation de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi \right] \Phi_i(r) + V_{exch} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{I.19})$$

Où, $V_{exch}(r)$ représente le terme correctif d'échange et corrélation :

$$V_{exch} \Phi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr \frac{\Phi_j^*(r') \Phi_i^*(r')}{|r-r'|} \Phi_j(r) \quad (\text{I.20})$$

En exprimant Φ à l'aide d'un déterminant de Slater, l'approximation de Hartree-Fock [9, 10] tient compte plus des interactions.

La fonction Φ est exprimée à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de la corrélation des électrons. L'objectif de cette opération est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger.

Le malheur que le nombre de configurations augmente plus rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes.

Hartree, Fock et Slater [11] ont proposé une autre classe de solutions qui vérifient le principe de Pauli, sous forme de déterminants de Slater:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \Phi(r_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(r_N) & \cdot & \cdot & \cdot & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.21})$$

La variable d'espace r_i attachée aux orbitales Φ_i qui sont des fonctions orthonormées. Cette méthode donne des bons résultats numériques; cependant, l'erreur entre l'énergie exacte et l'énergie fondamentale de Hartree-Fock peut devenir très grande si l'on augmente la distance entre les noyaux [12].

I.2.4 Approximation de Thomas-Fermi

La Théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique Thomas et Fermi (1927) [13, 14] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité. Ils ont utilisé l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivante:

$$E_\alpha = \int \varepsilon_\alpha[\rho(r)]dr \quad (\text{I.22})$$

Où $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin que d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $\Delta V = l^3$ on a un certain nombre fixe des électrons ΔN et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [15].

Pour chaque élément volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi p_f [16] :

$$\frac{4}{3}\pi P_f^3(r) \quad (\text{I.23})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3l^3}\pi P_f^3 \quad (\text{I.24})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\Pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \quad (\text{I.25})$$

Avec ε_F est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée par la formule suivante:

$$T = \frac{3}{5} \rho \varepsilon_F \quad (\text{I.26})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme ce suit :

$$\varepsilon[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\Pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{I.27})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_{TF} = C_k \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (\text{I.28})$$

Avec $C_k = 3(3\Pi^2)^{2/3} / 10 = 2.871$ u. a, c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [17] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons.

Toutes ces approximation auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons présenter maintenant.

I.3 Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.

Les méthodes traditionnelles comme les théories de la structure électronique de la matière en particulièrement l'approximation de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. Par contre, l'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT ; Density Functional Theory) est de

remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs afin de réduire les coordonnées des variables inconnues.

Nous savons que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité de charge dépend seulement de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT ; Density Functional Theory) consiste en une reformulation du problème quantique à N -corps en un problème mono-corps (ou, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec le paramètre de la densité de charge.

Cette théorie constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 20. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 60 et les contributions de Pierre Hohenberg [3], Walter Kohn et Lu Sham [18] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuellement.

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamentale du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie totale du système.

La théorie DFT fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

La DFT est passé par des étapes historiques importantes, c'est pourquoi nous avons essayé, dans la partie précédente, d'illustrer quelques approches de base sur lesquelles cette théorie repose. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental qui donne un accès aux autres propriétés physiques du système.

La question qui s'impose est comment résoudre le problème à N -corps? Autrement dit, comment obtenir à partir de l'équation de Schrödinger l'état fondamental du système?

La théorie de la fonctionnelle de la densité commence par un théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3] plus tard généralisé par Levy (1979) [19], qui déclare que toutes les

propriétés des états fondamentaux sont des fonctionnelles de la densité de charge $\rho(r)$, spécifiquement l'énergie totale.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental de tout système par une simple recherche du minimum de l'énergie totale, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de $\rho(r)$. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$E_t(\rho) = T(\rho) + U(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (I.29)$$

Où, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique d'un système sans interaction, $U[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie électrostatique classique due aux interactions coulombiennes et $E_{xc}[\rho]$ représente la fonctionnelle d'échange et de corrélation incluant à l'énergie totale toutes les contributions de N-électrons en interactions.

Nous construisons la densité de charge à partir de la fonction d'onde Ψ Comme dans d'autres méthodes orbitales moléculaires [9, 10, 20, 21], la fonction d'onde est prise pour être antisymétrique. L'énergie totale d'un système constitué par N électrons en interactions est donnée par la formule suivante :

$$E = \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \hat{T} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{V}_{ext} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle \quad (I.30)$$

Ψ est la fonction d'onde de N_e électrons tirée de l'approximation de Hartree représentée par l'équation (I.17). Cette fonction d'onde doit inclure la corrélation entre les électrons et sa forme générale fondamentalement inconnue, \hat{T} est l'énergie cinétique, \hat{V}_{ext} est l'interaction avec le champ extérieur et \hat{V}_{ee} représente l'interaction électron-électron, nous allons nous concentrer maintenant sur ce dernier terme:

$$V_{ee} = \left\langle \Psi \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \Psi \right\rangle = \int \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (I.31)$$

Avec,
$$\rho_2(r, r') = \frac{1}{2} \left\langle \Psi \left| \Phi^*(r) \Phi^*(r') \Phi(r) \Phi(r') \right| \Psi \right\rangle \quad (I.32)$$

La question fondamentale qui reste alors posée est comment peut-on prouver que la densité électronique peut servir comme une variable basique dans cette théorie qui reposerait comme dans l'approche sur une fonction d'onde, sur un principe variationnel. Il faudra attendre les travaux de Hohenberg et Kohn [3] pour enfin obtenir une preuve de l'existence de ce principe.

I.3.1 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT

Toutes les méthodes précédentes décrivent un système à N électrons, en cherchant une approximation de la fonction d'onde contenant toutes les informations accessibles du système.

Ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire informatique, notamment pour l'étude d'un système complexe comme le notre. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses, comme la théorie de la fonctionnelle de densité DFT ayant pour objectif la description d'un système en considérant que la densité de charge $\rho(r)$ comme une variable de base.

Dans qui suit, nous présenterons brièvement les principes de la DFT et ses applications. Nous nous sommes appuyés sur le livre de Robert G. Parr et Weitao Yang [22], pour discuter différentes fonctionnelles d'échange et corrélation qui assurent la bonne qualité de calculs garantissant de bons résultats.

I.3.1.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique les propriétés de l'état fondamental d'un système d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [3].

- ✓ L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.
- ✓ Pour un potentiel \hat{V} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspondant à la densité électronique exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Afin de trouver l'énergie totale de l'état fondamental, on utilise la fonction d'onde pour minimiser la quantité $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ (le principe variationnel):

$$E = \min \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{I.33})$$

Il est possible de scinder l'opération de minimisation en deux étapes: on considère toutes les fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ associées à une densité $\rho(r)$ donnée, puis on minimise parmi toutes ces fonctions d'onde comme suit :

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} V_{ne} \rho(\vec{r}) \quad (\text{I.34})$$

On utilise la notion de la fonctionnelle universelle comme suit :

$$F[\rho(r)] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \left\langle \min_{\Psi} \hat{T} + \hat{V}_{ee} \min_{\rho} \Psi \right\rangle \quad (\text{I.35})$$

Où, $\left| \min_{\rho} \Psi \right\rangle$ est la fonction d'onde, délivrant le minimum de l'énergie à une densité $\rho(r)$ fixée, si on minimise sur toutes les densités $\rho(\vec{r})$ à N électrons, avec le potentiel externe fixe, il vient que:

$$E = \min_{n \rightarrow N} \left\{ F(\rho) + \int d\vec{r} V_{ne} \rho(\vec{r}) \right\} \quad (\text{I.36})$$

La densité obtenue est la densité de l'état fondamental. Fixant le nombre d'électrons à N peut être formellement introduite par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange λ :

$$\delta \left\{ F(\rho) + \int d\vec{r} V_{ne} \rho(\vec{r}) - \lambda \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \right\} = 0 \quad (\text{I.37})$$

Conduisant à l'équation d'Euler suivante :

$$\frac{\delta F(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{en} = \lambda \quad (\text{I.38})$$

Malheureusement, la fonctionnelle $F\left[\rho(\vec{r})\right]$ est difficile à approcher directement et notamment sa partie cinétique [22]. Par exemple, nous pouvons penser à la fonctionnelle de Thomas-Fermi [13, 14] et rajouter un terme de gradient [23], mais c'est encore insuffisant pour obtenir des résultats suffisants. C'est grâce à une idée simple mais ingénieuse de W. Kohn et L. J. Sham, [18] qu'une solution à ce problème a été trouvée.

I.3.1.2 Approche de Kohn et Sham

Après des efforts, c'est finalement l'approche de W. Kohn et L. J. Sham (1965) qui s'est imposée, le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange et de corrélation, cette approche comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme de l'énergie cinétique T_e de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interactions avec la densité de charge $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme corrections aux autres termes. Si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les N_{occ} états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\Psi_i(r)|^2, \text{ avec } \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e \quad (\text{I.39})$$

Où f_i , qui peut être fractionnaire, i est le nombre d'occupation de l'orbitale. Pour traiter les systèmes polarisés en spins, il suffit de séparer la sommation en deux parties :

$$\rho(r) = \rho(r)\uparrow + \rho(r)\downarrow = \sum_{i=1}^{N_E^\uparrow} |\Psi_i^\uparrow(r)|^2 + \sum_{i=1}^{N_E^\downarrow} |\Psi_i^\downarrow(r)|^2 \quad (\text{I.40})$$

Où $\rho(r)\uparrow$ et $\rho(r)\downarrow$ représentent les densités de charge associées aux états de spin up (\uparrow) et de spin down (\downarrow), respectivement, ainsi, $N_e^\uparrow + N_e^\downarrow = N_e$. Parallèlement, on peut définir la polarisation locale relative :

$$\zeta(r) = \frac{\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)}{\rho(r)} \quad (\text{I.41})$$

On note au niveau de l'énergie totale du système que la prise en compte du spin modifie uniquement la forme analytique du terme d'échange et de corrélation, car il est le seul qui traduit des effets dépendant du spin.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixe, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} - \underbrace{\int dr \rho \left(r \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \right)}_{E_{ext}} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.42})$$

Où, T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celles des noyaux entre eux, où le terme $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree et les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left[\underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{H^{KS}} \right] |\Psi_i\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i\rangle, \quad i=1, \dots, N_e \quad (\text{I.43})$$

Avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.44})$$

et

$$V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad (\text{I.45})$$

Et également :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.46})$$

ε_i : représente l'énergie propre associée à l'orbitale Ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[(\rho \uparrow), (\rho \downarrow)]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.47})$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'ondes :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{I.48})$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{XC}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} que nous qualifions de local, car il dépend seulement de la position r de l'électron.

À ce stade, tous les termes de l'énergie totale et leurs potentiels associés, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange et de corrélation, sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

Enfin, il est bon de rappeler que la méthode KS est exacte, si la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est exactement connue, nous aurions une description exacte de tous les effets physiques de l'interaction électronique, incluant évidemment les effets de corrélation. Il reste cependant à approcher cette fonctionnelle de la manière la plus précise possible.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte mais pour que les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, nous avons besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, nous sommes obligés de passer par des approximations.

I.3.1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La pierre angulaire de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

I.3.1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). Cette approximation fait l'hypothèse de la densité électronique fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons interagit. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début des années 80 [24] et l'énergie d'échanger-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (I.49)$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Elle est basée sur le fait dans le cas d'un gaz homogène d'électrons la densité de charge change lentement sur une échelle atomique (c.-à-d. chaque région d'une molécule ressemble réellement à un gaz homogène d'électrons) [24]. L'énergie d'échanger-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (I.50)$$

Dans le cas des spins polarisés l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] dr \quad (I.51)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de la densité $\rho(r)$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point r , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité de charge $\rho(r) = \rho \uparrow + \rho \downarrow$. Le terme d'échange-corrélation d'un tel gaz a été déterminé exactement par des techniques Monte-Carlo par Ceperley et autres [24]. Cette représentation locale du potentiel d'échange-corrélation est considérée comme une des descriptions disponibles les plus précises [25]. C'est une approximation assez radicale, elle consiste à utiliser directement la densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger la variation et les effets de variation de la densité. En

d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de $\rho(r)$. Le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est une fonction de rayon de Wigner-Seitz $r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}}$.

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme par exemple ceux de Vosko, Wilk et Nusair [25], ou encore de Perdew, Zunger et autres [26, 27]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne pas des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité de charge ρ varie peu, La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable [13]. Cependant, elle a certains inconvénients, comme exemple une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [28, 29]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

En effet, il est connu que la LDA commet une erreur sur les états localisés [26] ainsi les états pour un semi-cœur. Cette erreur est principalement due aux effets d'auto-interaction électronique : à cause de l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, un électron interagit avec lui-même, ce qui n'est pas physique.

C'est pour cela que dans nos calculs, pour les hautes pressions l'approximation (LDA) a des estimations moins bonnes que celle de (GGA).

I.3.1.3.2 Approximations de gradient généralisé (GGA)

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendants du gradient de la densité.

Les fonctionnels non locaux, où dépend le gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues, mais avec un coût plus. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : PW91 (Perdew-Wang Generalized-Gradient approximation) [30], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [26] et RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [31].

La plupart des corrections de LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$.

La GGA permet dans de nombreux cas de mieux d'écrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (LDA) [32].

L'énergie d'échange-corrélation par particule E_{xc} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr^3 \quad (I.52)$$

Où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient.

Comme $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ en LDA, en GGA, f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs. De même qu'il existe différentes formes de $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ en LDA, il existe différentes paramétrisations de la fonction f en GGA.

Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA [33, 34]. C'est pourquoi dans le chapitre IV nous avons systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

I.3.1.4 Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien

Le principe de déterminer l'état fondamental, est d'annuler les forces s'exerçant sur les atomes afin que d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système, en utilisant les équations de Kohn-Sham.

Afin de mieux connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimise l'énergie totale ne représente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, à construire la densité électronique et l'Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis diagonaliser l'hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau Hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto-cohérence représenté sur la figure (I.1)

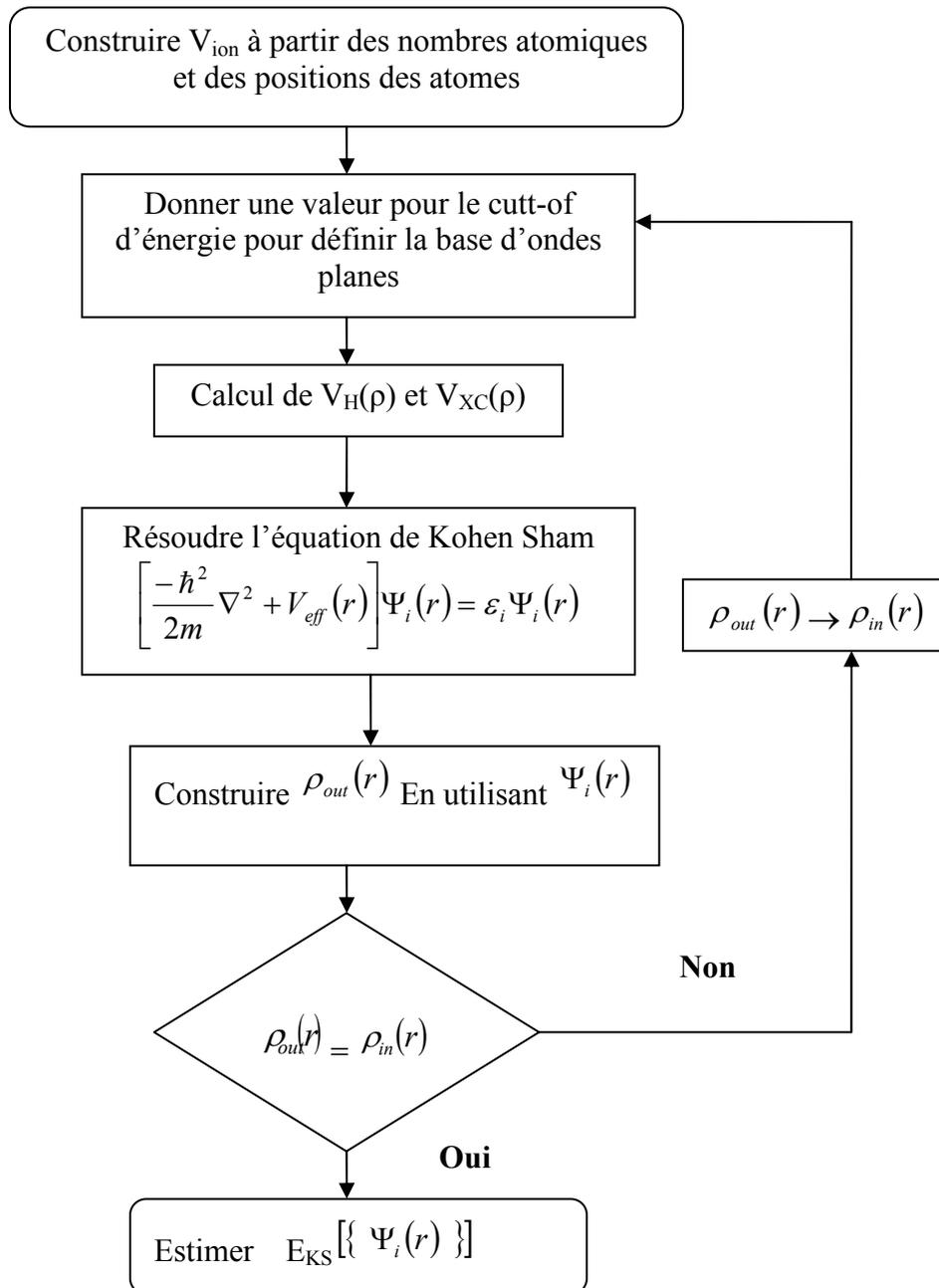


Fig.I.1 Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par diagonalisation a la matrice Hamiltonien

I.4 Bibliographie

- [1] M. Mattesini, Thèse de Doctorat, Proposition et modélisation ab-initio de nouveaux ultras durs dans le ternaire BCN (2003).
- [2] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Len.* **55**:2471-2474, (1985).
- [3] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [4] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Ariar and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [5] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- [6] L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique quantique*. Éditions MIR, Moscou (1966).
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **74**, 1 (1927).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**:126 (1930).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [11] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method *Phys. Rev.*, **81** (3):385-390 (1951).
- [12] M. Grüning, O.V. Gritsenko, and E.J. Baerends. Exchange-correlation energy and potential as approximate functionals of occupied and virtual H₂ Kohn-Sham orbitals: Application to dissociating. *J. Chem. Phys.*, 118(16):7183-7192 (2003).
- [13] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**:542 (1928).
- [14] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**: 73 (1928).
- [15] Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989, 350 p
- [16] Norman H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, Elsevier Science & Technology Books, 1997, 339 p.
- [17] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] Levy, M. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 76, 6062-6065 (1979).
- [20] Roothaan, C. C. J. "New developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89 (1951).
- [21] Slater, J. C. "Statistical exchange-correlation in the self-consistent field", *Adv. Quantum Chem.*, 6, 1-92 (1972).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *the Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press (1994).

- [23] C. F. V. Weiszäcker, *Z. Physik* **96**, 431 (1935).
- [24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis", *Can. J. Phys.* **58**, 1200-1211 (1980).
- [26] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B* **46**, 6671-6687 (1992).
- [28] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [29] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [31] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Phys. Rev. B* **59**, 7413-7421 (1999).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- [33] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **46**, 9829 (1992).
- [34] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58**, 11266 (1998).

Chapitre II

Pseudo-Potentiels et la base des ondes planes

II.1 Introduction

L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du coeurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1]. L'approche pseudo-potentielle (PP) utilise une description quantique pour les interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier [2].

Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [3].

Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d (notre cas de simulation). Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, ce qui induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes, avec le nombre d'électrons [4].

Il est maintenant bien connu que la combinaison de la puissance de la technologie d'ondes planes et du concept pseudo-potentiel est extrêmement utile pour la description de la liaison chimique [5].

II.2 Pseudo-potentiels

II.2.1 Approche du pseudo-potentiel

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches: dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE ; all-electron), alors que la deuxième, appelée l'approximation de pseudo-potentielle élimine l'effet des électrons du coeur. Toutes les deux approches sont intimement liées. Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement, en informatique cher et excepté les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence.

Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel [4].

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les

électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [5]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome [6]. Cette approximation, dite 'frozen core approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état [7]. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Il est donc plus judicieux de remplacer le véritable potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif auquel est associé une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœuds).

En pratique, on cherche un opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. Le hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence :

$$\tilde{H} = \sum_i^{valence} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left(-\frac{Z_a}{r_{ai}} + W_{PS}^a(i) \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{valence} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.1})$$

Où, Z_a est la charge effective de l'atome a , W_{PS}^a est l'opérateur pseudo-potentiel qui prend en compte les effets des électrons de coeur de l'atome sur les électrons de valence.

La théorie du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible c'est le pseudo-potentiel qui décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris des effets relativistes. Ainsi, le solide original est maintenant remplacé par de pseudo-électrons de valence et de pseudo-noyaux [8].

Ces pseudo-électrons ayant exactement le même potentiel, en dehors de la région de cœur, que les électrons originaux mais offrent des possibilités intéressantes beaucoup plus faibles à l'intérieur de la région de coeur. Le fait que le potentiel est plus faible, par conséquent, il rend les solutions de l'équation de Schrödinger beaucoup plus simples, en

permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes [9].

Pour cette raison, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, par un pseudo-potentiel. Celui-ci inclut : l'interaction du noyau avec les électrons de cœur; le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et le potentiel d'échange-corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence. On cherche à étudier le système {noyau+électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \frac{1}{\Omega} \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.2})$$

Où, $V_{ext}[\rho(r)]$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus, et Ω représente le volume de la cellule.

On a vu que l'on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation de cœur gelé [7]. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques [5].

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions"-électrons de valence}.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur.

Les fonctions d'onde des électrons de valence montrent des oscillations rapides dans la région de noyau afin que de satisfaire la contrainte d'orthogonalité. Il est impraticable de représenter de telles fonctions en utilisant les ondes planes, comme la taille de l'ensemble de base serait prohibitive.

L'approximation pseudo-potentielle remplace l'interaction des électrons de cœurs et le potentiel fort de coulomb par un pseudo-potentiel plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions [4]. Ce potentiel peut être représenté avec seulement un nombre restreint de

coefficients de Fourier. Les pseudo-fonctions idéalement devraient être régulières à l'intérieur des régions de coeur et ils exigent ainsi seulement une petite base réglée [10].

La méthode qui permet de générer un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels notamment les pseudo-potentiels dits à norme conservée et ultra soft, ces derniers sont appelés parfois 'Pseudo-potentiels de Vanderbilt'.

II.2.2 Pseudo-potentiels à norme conservée

L'introduction du principe de pseudo-potentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de coeur. L'approche fut développée par Hamann, Schlüter et Chiang [11] et fut suivie peu de temps après par une méthode très similaire mais établie de manière indépendante par J. P. Kerker [12].

La construction d'un pseudo-potentiel est guidée par la volonté d'obtenir les mêmes énergies propres pour l'atome qu'avec un calcul incluant tous les électrons. Par ailleurs, le pseudo-potentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau, afin de ne pas faire apparaître de termes de fréquence élevée dans l'espace réciproque [5].

D. R. Hamann, G. B. Bachelet et W. E. Picket [11, 13 et 14] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description précise de la densité des charges de valence. Cette qualité correspond à la conservation de la norme: les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo-potentiels à norme conservée (norm-conserving pseudo-potentials).

La première étape dans la génération d'un pseudo-potentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique ab initio tous-électrons. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale. Dans le cas d'un formalisme sans spin et non relativiste. Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m), la fonction d'onde s'écrit:

$$\Phi_{nml}(r, \Theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (\text{II.3})$$

Où, $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et les $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ représentent les harmoniques sphériques qui donne la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation de type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale $R_{nl}(r)$ de la fonction d'onde.

$$-\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (\text{II.4})$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudo-fonction d'onde à laquelle est associé un pseudo-potentiel modèle choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudofonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoigne les nombreuses publications qui représentent différentes manières de faire [11, 12, 13, 15, 16, 17].

La condition principale de l'approche pseudo-potentielle est qu'elle reproduit la densité de charge de valence liée aux liaisons chimiques. C'est Hamann et autres [11] qui ont montré que pour les pseudo-fonctions sont identiques à l'onde de tout-électron (AE ; all-électron) au delà du rayon R_C de noyau, il est nécessaire que les intégrales des amplitudes carrées des deux fonctions soient les mêmes. C'est équivalent à exiger la norme-conservation des pseudo-fonctions d'onde, c.-à-d. que chacune d'elles devrait porter exactement un électron. Cette condition assure que les propriétés de dispersion du pseudo-potentiel soient reproduites correctement.

Les nœuds et les oscillations dues aux conditions d'orthonormalisation sont supprimés ce qui permet de décrire les pseudo-fonctions d'onde avec un nombre réduit d'ondes planes [17].

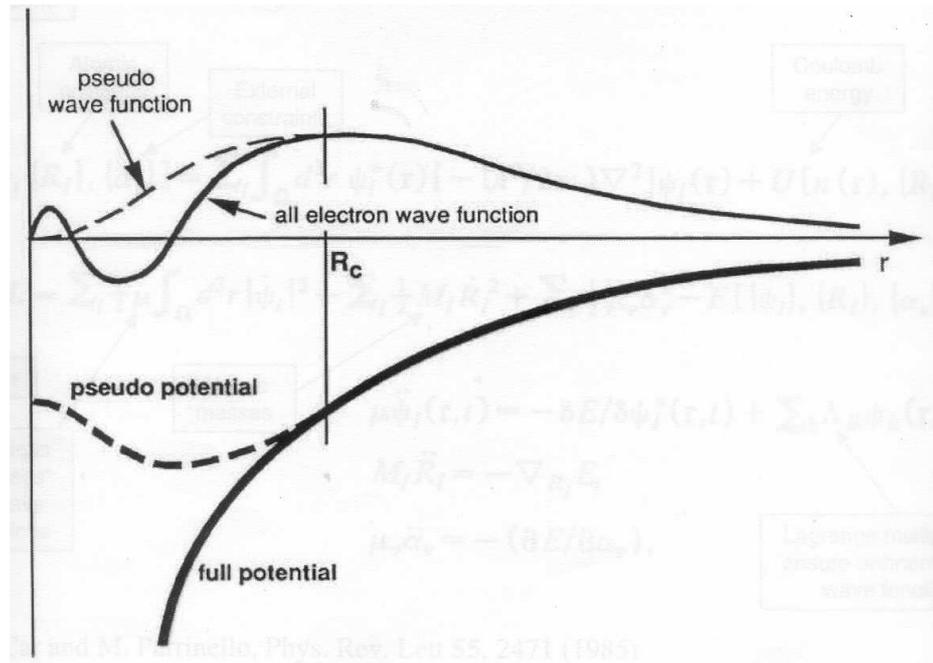


Figure II.1: Illustration Schématis le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [5].

Pour obtenir un pseudo-potentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudo-fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis [11] :

1. Les énergies propres obtenues par un calcul tout électron (AE ; all-electron) et les pseudo-énergies sont égales pour une configuration atomique de référence.
2. Les pseudo-fonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde réelle de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur R_c choisi arbitrairement.
3. L'intégration de 0 à R_c pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme).
4. Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde de type tout électron (AE ; All-Electron) et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tout $r \geq R_c$.

Un pseudo-potentiel valide doit être doux et transférable, ainsi la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

Le terme doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d'onde de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes.

La transférabilité est liée à la reproduction par un pseudo-potentiel généré par une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. Ceci est un point particulièrement important dans le cas des calculs des états solides. Pour arriver à ce but, en utilisant le concept de la conservation de norme [18, 19].

Les pseudo-fonctions sont construites d'une manière à être égaux aux fonctions d'onde réelles en dehors d'un certain rayon de cœur R_c . Pour $r < R_c$, les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont imposées comme identiques, comme montre l'équation suivante :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi^{ps*}(r) \phi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi^*(r) \phi(r) \quad (\text{II.5})$$

Dans cette équation les fonctions d'onde ayant une symétrie sphérique c'est-à-dire que la fonction d'onde et la valeur propre associée varient en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo-potentiel est dit "semi-local", un pseudo-potentiel $V^{ps}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l .

II.2.2 Pseudo-potentiels de Vanderbilt (Ultra-Soft) (US-PP)

Dans le cas des métaux de transitions en particulièrement les semi-conducteurs (notre cas de calculs) le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des électrons peuvent devenir très élevé, si on utilise des pseudo-potentiels à norme conservée, puisque dans un tel cas le rayon de coupure R_C doit rester relativement faible. Un certain nombre de tentatives a eu lieu afin de réduire l'énergie de coupure [20, 21], sans toutefois permettre la simulation de systèmes étendus.

Comme une solution à ce problème de la contrainte de la norme, Vanderbilt (1990) a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur [22]. C'est pourquoi ceux-ci sont appelés par les pseudo-potentiels ultra-soft, le but de ce changement de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudo-potentiels à norme conservée.

Néanmoins, ces fonctions d'onde ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante [22].

L'idée derrière le potentiel de Vanderbilt est que, dans la plupart des cas, une énergie élevée de coupure est exigée pour la base d'onde plane réglée seulement quand il y a des orbitales étroitement liées et qui ont une fraction importante à l'intérieur de la région du cœur.

La figure II.2 présente une illustration d'une pseudo-fonction d'onde, ayant une pointe à l'intérieur du cœur dans l'arrangement de Vanderbilt [15].

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels [15].

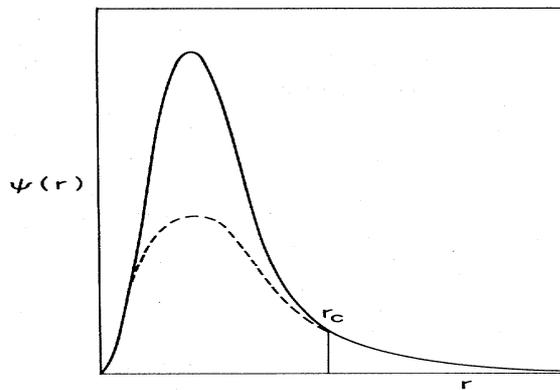


Figure II.2: Représentation de la pseudo-fonction d'onde dans l'arrangement de Vanderbilt [15].

Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [2].

II.2.3 Correction de cœur non linéaire (NLCC, No Linear Core Correction)

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité électronique de cœur implicitement contenue dans le pseudo-potentiel et une densité de charge de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, c'est-à-dire que l'on ne travaille qu'avec la

densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans les pseudo-potentiels [2].

Dans le cas où les électrons de coeur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toute, n'introduit pas d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de coeur et orbitales de valence, le pseudo-potentiel sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale [2].

Pour trouver une solution au problème précédent, Louie et autres [23] ont proposé pour la première fois la correction non-linéaire de la région du cœur (NLCC ; Non Linear Core Correction). Ils ont montré que le NLCC est également important pour les systèmes avec spins polarisés et ont proposé un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{PS} = V_{scr,l}^{PS} - V_H^{PS} - V_{xc}^{PS} [\rho_c(r) + \rho_v(r)] \quad (II.6)$$

Où, $\rho_v(r)$ et $\rho_c(r)$, sont respectivement les densités de charge de valence et de cœur. Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, pas seulement pour les électrons de valence, mais pour tous les électrons.

Comme, les fonctions d'onde de coeur oscillent fortement dans la région du coeur, un grand nombre d'ondes planes sera donc nécessaire pour les décrire correctement, l'utilisation de la densité de charge de cœur $\rho_c(r)$ est alors extrêmement lourde et devient contraire à la philosophie pseudo-potentielle. Ce qui nous sauve, c'est que les charges de coeur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur [5]. On va donc travailler avec une densité partielle de coeur, identique à la vraie densité de charges de coeur au-delà d'un rayon R_0 et choisie à l'intérieur de la région définie par R_0 . La valeur de ce rayon est empirique et de multiples tests ont montré qu'il doit correspondre approximativement au rayon pour lequel la densité de coeur $\rho_c(r)$ varie de 1 à 2 fois plus importante que la densité de valence $\rho_v(r)$, Louie et autres [23] ont montré que la fonction de Bessel sphérique j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. Celle-ci s'écrit comme suit:

$$\rho_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{Br}{r} & si \quad r \leq R_0 \\ \rho_c(r) & si \quad r \geq R_0 \end{cases} \quad (II.7)$$

A et B étant définis par la valeur de la densité et de son gradient en $r = R_0$.

II.3 Transférabilité des pseudo-potentiels

La transférabilité est l'avantage principal de la technique pseudo-potentielle dans le cadre de la DFT. Le pseudo-potentiel doit reproduire le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Ils peuvent également être employés sûrement pour n'importe quelle autre configuration atomique ou dans divers environnements à semi-conducteurs dus à la manière de laquelle ils sont produits, ce qui garantissent les propriétés correctes de dispersion sur un grand choix d'énergie de coupure [9].

II.4 Description du cristal

Pour étudier le système {noyau + électrons}, on avait utilisé dans les parties précédentes les équations de Kohn et Sham, du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon auto-cohérente :

$$H_{eff} \phi_i(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (II.8)$$

$$V_{eff}(r) = V_{pseudo}(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r)) \quad (II.9)$$

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons. Pour atteindre ce but, nous nous servirons de la symétrie du cristal.

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Les électrons de valence se meuvent dans un potentiel de réseau périodique :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (II.10)$$

Où, R est le vecteur de translation du réseau : $R = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$; avec les l_i ($i = 1, 2$ et 3) sont des entiers. La symétrie de translation du réseau nous permet d'écrire les expressions de la densité de charge et le potentiel effectif Kohn-Sham $V_{eff}(r)$ à R comme suit :

$$\rho(r) = \rho(r + R) \quad (\text{II.11})$$

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r + R) \quad (\text{II.12})$$

II.4.1 Théorème de Bloch

D'après les paragraphes précédents, on note que l'équation de Cohn-Sham est une fonction invariante en r et $r + R$ dans l'espace direct. Donc l'opérateur de translation T_R et le Hamiltonien H_{eff} commutent et possèdent en commun de fonctions propres.

En 1928, Felix Bloch [24] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème de Bloch dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(ik.R)$ et d'une fonction $u_{i,k}(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire :

$$\phi_i(r + R, k) = \exp(ik.R)u_{i,k}(r, k) \quad (\text{II.13})$$

$$u_{i,k}(r) = u_{i,k}(r + R) \quad (\text{II.14})$$

L'équation de Cohn-Sham peut être écrite sous cette forme :

$$H_{eff}\phi_i(r) = \varepsilon_i(k)\phi_i(k, r) \quad (\text{II.15})$$

Où, $\phi_i(r)$ représente la fonction d'onde pour l'électron indexé par i et ε_i les valeurs propres d'énergie correspondantes. Le vecteur \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque, il est confiné dans la première zone de Brillouin, la plus petite zone du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini.

II.4.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin

En théorie, l'équation (II.15) doit être résolue pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin, les valeurs propres obtenues seront indexées par i . La description du système se fera en termes de bande d'énergie $\varepsilon_i(\mathbf{k})$, à chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par le vecteur \mathbf{k} , par conséquent, on peut exprimer la densité de charge par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} dk \sum_i f_{ik} |\rho_i(\mathbf{k})|^2 \quad (\text{II.16})$$

En pratique, on remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points \mathbf{k} choisi en tenant compte des symétries du cristal.

Les bandes d'énergies calculées de manière autocohérente deviennent plus précises si l'équation (II.15) est échantillonnée par un grand nombre de points \mathbf{k} [5].

Dans le cas contraire, on dit que l'échantillonnage est pauvre. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points \mathbf{k} mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points \mathbf{k} pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et le nombre de points \mathbf{k} qui donne une valeur convergée de l'énergie totale [5].

Différentes méthodes d'échantillonnage ont été proposées pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin comme les méthodes de Shadi et Cohn [25], Joannopoulos et Cohn [26], Evarestov et Smirnov [27] ou celle de Monkhorst et Pack [28]. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs.

II.4.2.1 Points spéciaux \mathbf{k} de Monkhorst et Pack

Puisque le prélèvement de \mathbf{k} -points peut être différent pour différentes tâches, il y a une variété de \mathbf{k} -point à relier à des mots-clés et des blocs. Le programme CASTEP utilise la méthode de Monkhorst et Pack [28]. Ils ont proposé l'un des arrangements les plus populaires pour prélever des \mathbf{k} -points, qui plus tard a été modifié pour inclure les systèmes hexagonaux [29], ils ont produit une grille uniforme des \mathbf{k} -points le long des trois axes dans l'espace

réciroque. La grille de Monkhorst et Pack est définie par trois nombres entiers, q_i où, $i = 1, 2$ et 3 , qui indiquent le nombre de divisions le long de chacune des axes, ces nombres entiers produisent d'un ordre des nombres selon ce qui suit:

$$u_r = \frac{(2r - q_i - 1)}{2q_i} \quad (\text{II.17})$$

La valeur de r varie entre 0 et q_i et la grille de Monkhorst et Pack est obtenue à partir de ces séquences par:

$$K_{prs} = u_p b_1 + u_r b_2 + u_s b_3 \quad (\text{II.18})$$

Cet ensemble des points distincts q_1 , q_2 et q_3 sont assignés selon le nombre d'images de symétrie d'un point indiqué et b_1 , b_2 et b_3 représentent les vecteurs de base dans le réseau réciroque.

Il est possible d'ajouter un décalage constant à tous les points dans l'ensemble avant symétrization. Cette opération, une fois appliqué aux systèmes hexagonaux de symétrie, a comme conséquence une recette légèrement modifiée pour les points le long des axes de a et b [29]:

$$u_p = \frac{(p - 1)}{q_i} \quad (\text{II.19})$$

Où, p change de 1 à q_i

II.4.2.2 Choix de la base de projection pour les fonctions d'onde

L'utilisation de pseudo-potentiels est étroitement liée à la base dans laquelle est exprimé le problème, afin que de ne pas augmenter le nombre de fonctions de base pour décrire les phénomènes qui s'y déroulent, Nous présentons ici deux familles de base importantes dans le calcul ab initio. Les critères que l'on cherche pour ces fonctions de base sont : la complétude, un nombre minimum de fonctions de base pour une erreur minimale, l'orthogonalité et la compacité.

Pour N fixe des électrons, on recherche les orbitales Ψ_i dans un espace engendré par la famille $\{\Phi_i\}_{i=1,\dots,N}$, avec la condition suivante : $0 = \left[\langle \Phi_i, \Phi_j \rangle \right]_{i,j=1,\dots,N}$.

Soit $C^{(n)} = \{c_i^n\}_{i=1,N}$ les coefficients de la projection de Ψ_n dans cette base, où on peut l'écrire sous la forme suivante:

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^N c_i^n \Phi_i \quad (\text{II.20})$$

Alors, chaque équation $H\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n$ se transforme en un système linéaire pour $n=1, \text{occ}$:

$$HC^n = \varepsilon^n C^n \quad (\text{II.21})$$

$$\forall i, j \in [1, \dots, N]^2, H_{i,j} = \langle \Phi_i, H\Phi_j \rangle \quad (\text{II.22})$$

On exprime la densité dans cette base comme suit:

$$\rho = \sum_{n=1}^{\text{occ}} \sum_{i,j}^N c_i^n c_j^n \Phi_i \overline{\Phi_j} = \sum_{i,j=1}^N P_{i,j} \Phi_i \overline{\Phi_j} \quad (\text{II.23})$$

$$P_{i,j} = \sum_{n=1}^{\text{occ}} c_i^n c_j^n \quad (\text{II.24})$$

P est appelé la matrice densité et $\overline{\Phi}$ est le conjugué de Φ . Dans cette partie, nous présentons deux familles de base de projection qui sont très largement répandues: la base des ondes planes et celle des fonctions de type gaussien.

II.4.2.2.1 Méthode des ondes planes (PW)

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, utilisée depuis 30 ans, on la retrouve dans de nombreux codes: CASTEP, CPMD, Abinit, VASP, ... La résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes est explicitée dans l'article de Payne et autres [5].

Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des solides, car elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier comme suit:

$$\Psi_n(k, n) = \sum_G C_n(k, G) e^{i(k+G).r} \quad (\text{II.25})$$

Où, la somme est sur le réseau réciproque de vecteur G . L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représenté en termes d'énergie de coupure, E_{cut} tels que pour toutes les valeurs de G utilisées dans l'expansion:

$$\frac{k^2 |k + G|^2}{2m_e} \leq E_{\text{cut}} \quad (\text{II.26})$$

La convergence des calculs est contrôlée par le terme de l'énergie de coupure E_{cut} (cutoff). Le seul inconvénient de l'utilisation de l'ensemble de base d'onde plane (PW; Planes Waves) est qu'un grand nombre de fonctions de base est exigé pour la description précise des orbitales de Kohn-Sham [5].

Du point de vue mathématique et numérique le formalisme de la base des ondes planes est le plus simple pour l'application des cristaux [30]. Par conséquent la base des ondes planes est pratiquement toujours employée en même temps que les pseudo-potentiels, cette technique est devenue l'une des méthodes les plus populaires pour des calculs électroniques [14].

Autour de l'atome à l'extérieur d'une sphère de rayon R_c , l'égalité $\Psi_i^{PS} = \Psi_i^v$, par contre à l'intérieur de cette sphère la forme de Ψ_i^{PS} est choisie d'une manière à supprimer les noeuds et les oscillations dus à l'orthonormalisation des fonctions d'onde [5].

La technique des ondes planes et les pseudo-potentiels (PP-PW; Pseudo-Potential Planes Waves) a été utilisée dans le code CASTEP, mais il existe d'autres bases, comme par exemple le choix des ondes planes orthogonales (OPW ; Orthogonalized Planes Waves), des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Planes Waves) et celle de des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW ; Linearized Augmented Planes Waves), nous essayons d'explicitier ces méthodes dans ce qui suit.

II.4.2.2 Méthode des ondes planes orthogonales (OPW)

La méthode des ondes planes orthogonales (OPW ; Orthogonalized Planes Waves) a été introduite par Convers Herring dans les années 1940 [31], cette méthode permet de mieux comprendre la nature de la structure de bande de matériaux semi-conducteurs tels que le

silicium et le germanium et fut la première à expliquer de manière théorique que le silicium est un matériau à gap indirect [32].

D'une manière concrète, la méthode des ondes planes orthogonales (OPW) est une approche générale qui vise à construire des fonctions de base pour la description des états électronique de valence. Ces fonctions sont définies de la manière suivante :

$$\Phi_q^{OPW} = \frac{1}{\Omega} \left[e^{ikr} - \sum_j \langle u_j | q \rangle u_j(r) \right] \quad (\text{II.27})$$

Les fonctions u_j sont arbitraires mais nécessitent d'être localisées autour des noyaux. De la définition précédente, il s'ensuit que les fonctions d'ondes planes sont bien orthogonales à toutes les fonctions u_j c'est-à-dire que pour tout u_j :

$$\langle u_j | X_Q^{opw} \rangle = 0 \quad (\text{II.28})$$

Si les fonctions u_j sont correctement choisies, l'expression (II.27) peut alors être vue comme étant la somme de deux contributions ; une partie lisse, c'est-à-dire ne comportant pas de nœuds, et une partie localisée [32].

II.4.2.2.3 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1927 Slater expose la méthode des ondes planes augmentées (APW ; Augmented Planes Waves) [33] pour résoudre l'équation de Cohn-Sham.

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) c'est-à-dire elles représentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle indiquée sur la figure (II.3) :

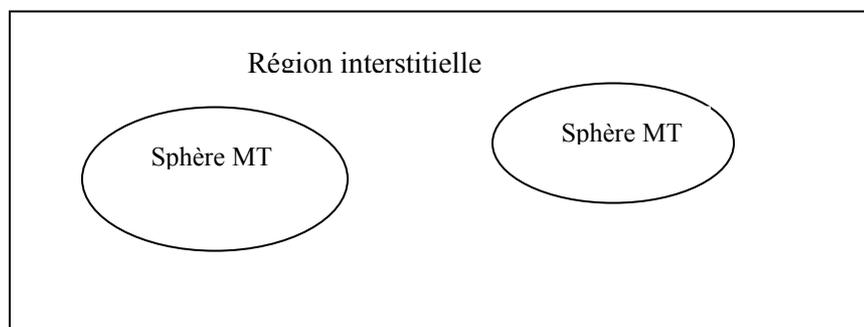




Figure (II.3) : Potentiel «Muffin-Tin» (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ peut être décomposée sous la forme suivante :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Où, R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.30})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.30) sont orthogonales à tout état propre du cœur [33].

Slater a justifié 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. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres E_l . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

II.4.2.2.4 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW ; Linearized Augmented Planes Waves), développée par Andersen [34], fondamentalement, est une amélioration des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [33]. Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « Muffin-Tin » MT, en développant le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

II.4.2.2

.5 Orbitales de type Slater ou Gaussienne (STO et GTO)

Les approximations basées sur la fonction d'onde (de type Hartree-Fock), où, utilise des fonctions centrées sur les atomes possédant une certaine vraisemblance physique. Nous présentons ici deux types de bases : celle représentée par Davidson et Feller [36], ils donnent une description détaillée de la construction des bases STO et celle des GTO présentée par Shavitt [37].

II.4.2.2.5.1 Orbitales de type gaussienne (GTO)

Les fonctions d'onde, ayant un développement dans ce type de base comme suit:

$$\Phi_{L,\alpha}^G(r) = C x^l y^m z^n e^{-\alpha|r|^2} \quad (\text{II.32})$$

Le réel C est le coefficient de normalisation de la fonction $\Phi_{L,\alpha}^G(r)$, α est le diamètre du support de la fonction de base (c'est-à-dire la largeur de la diffusion), et il prend un ensemble de valeurs discret. Pour α fixé, le paramètre $L = l + m + n$ permet de classer ces fonctions de base en différentes symétries:

- L = 0 une fonction de symétrie sphérique, elle décrit bien les orbitales de type s
- L = 1 trois fonctions, antisymétriques selon les trois axes, elles correspondent aux fonctions de symétrie p.
- L = 2 six fonctions en tout, soit 5 fonctions de type d, et une fonction de type s.

II.4.2.2.5.2 Orbitales de type Slater (STO)

Les STO, sont des fonctions constituent une base, elles possèdent un point de rebroussement à l'origine, et une décroissance exponentielle à l'infini:

$$\Phi_{n,m,l,\zeta}^S(r, \Theta, \varphi) = C r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\Theta, \zeta) \quad (\text{II.33})$$

Où, n , l et m sont les nombres quantique, ζ est le paramètre de la décroissance radiale de $\Phi_{n,m,l,\zeta}^S$ et $Y_{l,m}$ est l'harmonique sphérique définie par:

$$Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_m^l(\cos \Theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.34})$$

Ces fonctions engendrent des calculs plus compliqués, notamment pour évaluer les termes potentiels [37].

II.5 Code de CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [2] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures de bandes, les spectres optiques et beaucoup plus, il peut également effectuer des simulations de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel a été initialement développé par le professeur M. C. Payne [5], il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accelrys.

CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique de situation actuelle, il a été conçu spécifiquement pour calculer l'énergie de l'état fondamental et pour la densité de charge d'un système périodique.

Les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui nous permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, la céramique, les métaux, les minerais et les zéolites.

Les pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA; Local Density Approximation) [38] et l'approximation généralisée de gradient (GGA; Generalized Gradient Approximation) [39, 40, 41] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des k-points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des

fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

II.6 Bibliographie

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", *Mineral. Mag.*, **62**, 585-598 (1998).
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2717-2743 (2002).
- [3] M. Mattesini, proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs, thèse de Doctorat, Université de BordeauxI (2001).
- [4] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", *Phys. Rev. B*, **54**, 16317-16320 (1996).
- [5] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045-1097 (1992).
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B*, **43**, 1993-2006 (1991).
- [7] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, "Phase Transitions in Silicate Perovskites from First Principles", *Mineral. Mag.*, **62**, 585-598 (1998).
- [8] G. P. Srivastava, D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids", *Adv. Phys.*, **26**, 463-517 (1987).
- [9] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, "Electronic structure, properties and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study", *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 895-910 (2000).
- [10] H. M. Al Allak, S. J. Clark, "Valence-band offset of the lattice-matched β -FeSi₂ (100)/Si(001) heterostructure", *Phys. Rev. B*, **63**, 033311 (2001).
- [11] D. R. Hamann,; M. Schluter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494-1497 (1979).
- [12] J. P. Kerker, « Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, p. L189-L194 (1980).

- [13] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Phys. Rev. B*, **26**, 4199-4228 (1982).
- [14] W. E. Pickett, "Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications". *Comput. Phys. Rep.*, **9**, pp 115–198, (1989).
- [15] D. Vanderbilt, « *Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials* », *Phys. Rev. B*, **32** (12), p. 8412-8416, (1985).
- [16] N. Troullier and J. L. Martins, « *A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials* », *Solid State Comm.* 74 (7), p. 613-616 (1990)
- [17] N. Troullier and J. L. Martins, « *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations* », *Phys. Rev. B*, **43** (3), (1991), p. 1993 (2005).
- [18] W. C. Toop, J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B*, **7**, 1295 (1974).
- [19] T. Starkloff, D. G. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **16**, 5212 (1977).
- [20] G. P. Kerker, "Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications". *J. Phys. C*, **13**, pp L189–L194 (1980).
- [21] A. M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. "Optimized pseudopotentials". *Phys. Rev. B*, **41**, pp 1227–1230 (1990).
- [22] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [23] S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, "Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations", *Phys. Rev. B*, **26**, 1738-1742 (1982).
- [24] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [25] D. J. Shadi and M. L. Cohn. *Phys. Rev. B*, **8**, 5747 (1973).
- [26] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohn. *J. Phys. C*, **6**:1572 (1973).
- [27] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi*, 119:9 (1983).
- [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13:5188 (1976).
- [29] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" - a reply", *Phys. Rev. B*, **16**, 1748-1749 (1977).
- [30] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohn, *J. Phys. C* **12**, 4409(1979)
- [31] W. C. Herring, « *a new method for calculating wave functions in crystal* », *Phys. Rev.* **57** (12), p. 1169-1177 (1940).
- [32] F. Bassani, « *Energy band structure in silicon crystals by the orthogonalized plane-wave method* », *Phys. Rev.* **2**, p. 263-264 (1957).

- [33] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [35] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [36] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, **86**(4):681-696 (1986).
- [37] I. Shavitt. The history and evolution of Gaussian basis sets. *Israël J. Chem.*, **33**:357, (1993).
- [38] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [39] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev., B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [40] I.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* , **77**:3865, (1996).
- [41] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, **46**, 6671-6687 (1992).

Chapitre III

Oxyde de zinc: Propriétés et applications

III.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les propriétés et leurs applications du ZnO pour les quatre phases en fonction de la croissance de la pression hydrostatique. Parmi les propriétés qu'on avait simulé les propriétés structurales, élastiques et électroniques.

III.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales, ayant un grand intérêt dans l'étude d'autres propriétés telles que les propriétés élastiques, électroniques, piézoélectriques et spintroniques.

L'important dans ce manuscrit est de contribuer dans la compréhension de l'effet de pression hydrostatique sur la structure cristallographique et la transition de phase. Donc il est très nécessaire d'étudier la structure de chaque phase de ZnO dans la gamme de pression correspondante.

III.2.1 Structure cristallographique

III.2.1.1 Phase B4 (wurtzite)

ZnO est un composé de II-VI, un semi-conducteur, il se cristallise dans les conditions ambiantes de la température et de pression sous une forme de structure hexagonale B4 (wurtzite) avec le groupe d'espace (P63mc) [1].

La B4 (wurtzite) ayant un grand intérêt à cause de leurs applications optoélectroniques et spintroniques. ZnO combine avec plusieurs éléments électriques, acoustiques, ayant des propriétés chimiques, qui lui font un composé binaire le plus technologiquement approprié [2].

La maille hexagonale primitive contient quatre atomes, les positions des atomes sont Zn : $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ et O : $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u+1)$, u est le paramètre interne (sans dimensions) qui détermine la position de l'atome d'oxygène dans la maille primitive selon la direction $[0, 0, 1]$ indiqué sur la figure III.1.

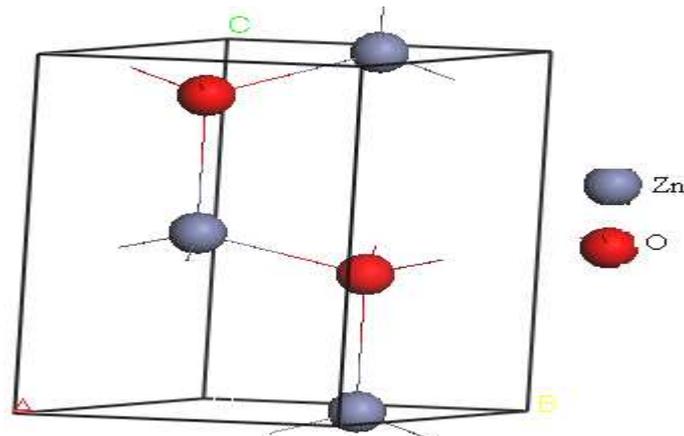


Fig. III.1. Maille primitive de la phase B4 (wurtzite) [3].

Cette structure est définie par les deux paramètres a et c et les rapports $\frac{c}{a} = \frac{8}{3} = 1,633$ et $u = 3/8 = 0.375$ (la structure idéale), il a connu que le paramètre u est très proche de la valeur $3/8$ pour tous les composés dans la phase B4 (wurtzite) [4].

III.2.1.2 Phase B3 (zincblende)

La symétrie de la structure B3 (zincblende) est donnée par le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, cette phase a une structure cubique est peut être vue comme deux structures cfc décalées

l'une par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un de réseau cfc et les atomes de O sur l'autre [5]. Les coordonnées des atomes de Zn sont : $(0, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; les coordonnées des atomes de O sont : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Le réseau est cfc avec quatre molécules de ZnO par maille conventionnelle Comme montre la figure III.2.

La différence principale entre la structure hexagonale et celle B3 (zincblende) est dans l'ordre d'empilement c'est-à-dire que les deux structures B4 (wurtzite) et B3 (zincblende) ont la même liaison tétraédrique locale et elles diffèrent seulement dans les deuxièmes voisins les plus proches [5].

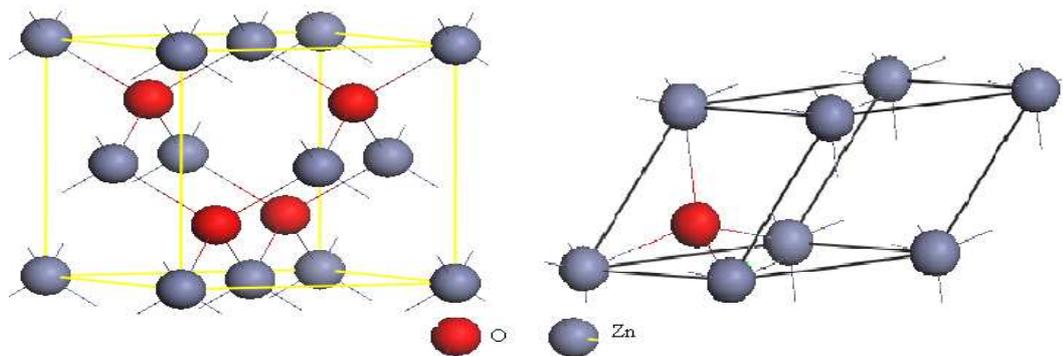


Fig. III. 2 Mailles conventionnelle et primitive de la phase B3 (zincblende) [3].

III.2.1.3 Phase B1 (rocksalte)

Un des effets des hautes pressions est de favoriser la coordination élevée au sein du réseau des matériaux, ce qui permet de stabiliser la phase de type B1 (rocksalte) [1]. Cette structure est donnée par le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [6], comme nous indique la figure III.3.

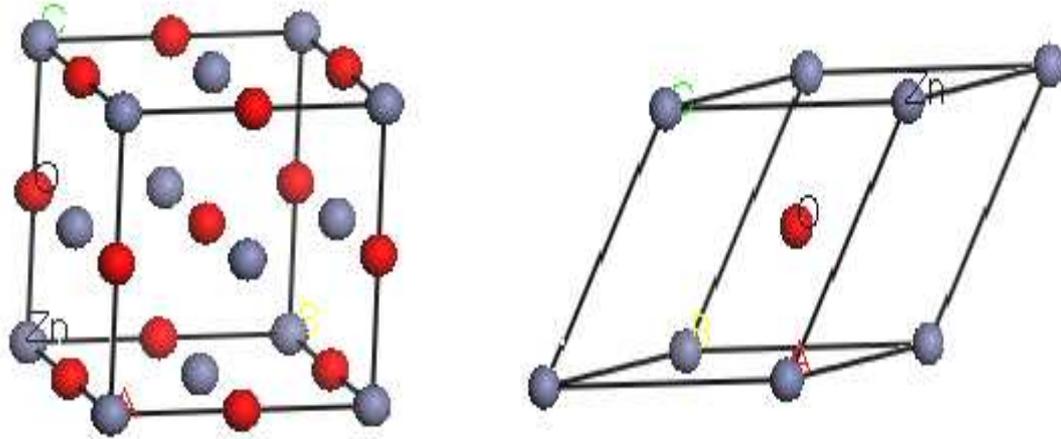


Fig. III. 3 Mailles conventionnelle et primitive de la phase B1 (rocksalte) [3]

Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées, la base comporte un atome de Zn et atome de O séparés par un demi diagonale de cube, les atomes ayant les positions suivantes.

$$\text{Zn} : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) \text{ et } \text{O} : (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

III.2.1.4 Phase B2 (Cs Cl-type)

Les propriétés de ZnO dans les deux phases précédentes B4 (wurtzite) et B1 (rocksalte), ont été le sujet de plusieurs études expérimentales et théoriques ces dernières années [7], Le comportement à haute pression de ZnO a également attiré l'attention des théoriciens [8, 9, 10], mais les travaux expérimentaux et théoriques à haute pression sont limités, à fin, de contribuer à la compréhension de la structure et la stabilité de ZnO dans les conditions extrêmes de la pression, nous avons simulé dans ce travail les propriétés de B2 (CsCl-type) jusqu'à 300 GPa.

La structure B2 (CsCl-type) est donnée par le groupe d'espace $\overline{\text{Pm}}\overline{3}\overline{m}$ (numéro : 221), son réseau de Bravais est cubique simple. Le motif est constitué d'un atome de Zn placé au sommet et l'atome de O est placé au centre c'est à dire que les atomes dans cette structure occupent les positions suivantes : Zn : (0, 0, 0) et O : $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, comme montre la figure III.4.

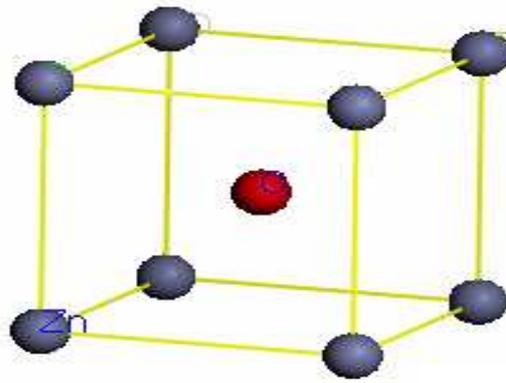


Fig. III.4 Maille primitive de la phase B2 (Cs Cl-type) [3].

III.3 Propriétés élastiques

III.3.1 Introduction aux propriétés élastiques

Une contrainte est définie comme un état de pression dans lequel se trouve un matériau lorsqu'on lui applique une ou plusieurs forces. Il s'agit d'une réaction distribuée dans la matière, par conséquent, les atomes se réorganisent pour compenser les forces extérieures [11].

On peut distinguer deux types de déformations, la déformation élastique qui est réversible et la déformation plastique qui ne l'est pas. On s'intéresse pour l'élasticité linéaire qui concerne les petites déformations proportionnelles à la sollicitation, dans cette gamme, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement.

De nos jours, il est possible de calculer l'élasticité en utilisant les calculs *ab initio*, ces techniques sont avérées très puissantes en fournissant non seulement des modules d'élasticité en bon accord avec des mesures expérimentales [12], mais, ils donnent des prédictions dans des conditions extrêmes qui ne sont pas facilement accessibles à l'expérience, mais ayant des applications larges dans les champs s'étendant de la physique du solide à la sismologie [13,14].

Le comportement élastique dans les milieux continus est certainement le plus classique, le mieux connu et le plus largement utilisé dans les calculs de structure, car les propriétés mécaniques des matériaux solides ont une importance considérable en science fondamentale et en technologie. Mais, le nouveau dans cette partie de notre manuscrit c'est d'étudier la

stabilité des phases en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique à travers les propriétés élastiques.

Nous voulons contribuer à l'étude des propriétés élastiques du massif ZnO qui subit à une compression hydrostatique de 0 à 300 GPa, parce qu'il y a peu de données expérimentales et des travaux théoriques en particulier dans le cas de la phase B3 (zincblende), B1 (rocksalte) et à haute pression comme la phase B2 (type-CsCl), ces structures ayant des intérêts technologiques sous les conditions extrêmes de la pression [15].

III.3.2 Modules d'élasticités

III.3.2.1 Déformation élastique

Nous considérons que les propriétés élastiques d'un cristal traité comme un milieu continu homogène plutôt que comme un réseau périodique d'atomes, nous utilisons la loi de Hooke qui établit que la déformation est directement liée à la contrainte dans un solide élastique. Cette loi s'applique seulement dans le cas des petites déformations.

L'application de la pression hydrostatique sur la maille primitive de chaque phase de ZnO qui provoque une déformation isothermique infinitésimale, se sera décrite par les vecteurs orthogonaux liés à cette maille $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ de longueur unité rigidement liés au solide non déformé, après une petite déformation uniforme du solide les axes ont changé d'orientation et de longueur, pour une déformation uniforme, chaque maille primitive du cristal est déformée de la même façon. Les nouveaux vecteurs x', y', z' peuvent s'écrire en fonction des anciens par :

$$\begin{aligned} x' &= (1 + \varepsilon_{xx}) \hat{X} + \varepsilon_{xy} \hat{Y} + \varepsilon_{xz} \hat{Z} \\ y' &= \varepsilon_{yx} \hat{X} + (1 + \varepsilon_{yy}) \hat{Y} + \varepsilon_{yz} \hat{Z} \\ z' &= \varepsilon_{zx} \hat{X} + \varepsilon_{zy} \hat{Y} + (1 + \varepsilon_{zz}) \hat{Z} \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Les coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta}$ définissent la déformation : ils sont sans dimension et ont des valeurs très inférieures à 1, si la déformation est faible les vecteurs de départ étaient de longueur unité, mais ce n'est pas nécessairement le cas pour les nouveaux vecteurs. Par exemple,

$$x'x' = 1 + 2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2 \quad (\text{III.2})$$

D'où $x' \cong 1 + \varepsilon_{xx} + \dots$

Les allongements relatifs de x' , y' et z' sont respectivement ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} au premier ordre. L'origine étant prise en un atome quelconque placé initialement en un point positionné par le vecteur de position $r = a\hat{X} + b\hat{Y} + c\hat{Z}$, après une déformation uniforme le point se trouve à une autre position $r' = ax' + by' + cz'$ le déplacement R de la déformation est défini par :

$$R = r' - r = a(x' - \hat{X}) + b(y' - \hat{Y}) + c(z' - \hat{Z}) \quad (\text{III.3})$$

Où, à partir de (III.1) on peut écrire

$$R(r) \equiv (a\varepsilon_{xx} + b\varepsilon_{xy} + c\varepsilon_{xz})\hat{X} + (a\varepsilon_{xy} + b\varepsilon_{yy} + c\varepsilon_{zy})\hat{Y} + (a\varepsilon_{xz} + b\varepsilon_{yz} + c\varepsilon_{zz})\hat{Z} \quad (\text{III.4})$$

Ceci peut être écrit sous une forme plus générale en introduisant u , v et w tels que le déplacement est donné par :

$$R(r) = u(r)\hat{X} + v(r)\hat{Y} + w(r)\hat{Z} \quad (\text{III.5})$$

Si la déformation n'est pas uniforme, nous devons relier u , v et w aux déformations locales. Prenons l'origine r à la proximité de la région qui nous intéresse. En développant R en série de Taylor au voisinage de $r = 0$, on obtient alors :

$$a\varepsilon_{xx} \cong a \frac{\partial u}{\partial x} ; \quad b\varepsilon_{yx} = b \frac{\partial v}{\partial y} . \quad (\text{III.6})$$

Ces composantes de déformation e_{xx} , e_{yy} et e_{zz} sont définies par les relations :

$$e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} ; \quad e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} ; \quad e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{III.7})$$

Les autres composantes de la déformation e_{xy} , ε_{yz} et e_{zx} sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} e_{xy} &\equiv x' \cdot y' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv y' \cdot z' \cong \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \\ e_{zx} &\equiv z' \cdot x' \cong \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Nous pouvons remplacer les signes \cong par les signes $=$, si nous négligeons les termes de type ε^2 et les coefficients sans dimension $e_{\alpha\beta}$ ($= e_{\beta\alpha}$) définissent complètement la déformation.

L'augmentation relative de volume associée à la déformation est appelée dilatation. La dilatation est négative dans le cas d'une compression hydrostatique, après la déformation le cube ayant les vecteurs unités x' , y' et z' a un volume :

$$V = x' \cdot y' \times z' = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \cong 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (\text{III.9})$$

Nous avons négligé les termes de deuxième ordre, on aura la dilatation volumique :

$$\delta = \frac{V' - V}{V} \cong e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (\text{III.10})$$

III.3.2.2 Modules d'élasticité et rigidité

La contrainte par définition est la force qui s'exerce sur l'unité de la surface du solide. Nous savons d'après la loi de Hooke qui établit que la contrainte est directement proportionnelle linéairement dans le cas d'une déformation suffisamment faible [5]. On peut la représenter par un tenseur d'ordre 4 qui relie les tenseurs de contraintes et de déformations comme suit:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (\text{III.11})$$

σ_{ij} et e_{ij} sont les composantes des tenseurs de contrainte et de déformation, respectivement, et C_{ijkl} sont les constantes élastiques en (Pa).

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations [8]. Afin que, d'arriver à décrire notre système déformé, il est nécessaire de construire un tenseur de module d'élasticité C_{ijkl} d'ordre 4 qui contient 81 composantes [16], pour simplifier l'écriture des tenseurs, nous utilisons la notation du Voigt [17] :

| | | | | | | |
|----------|----|----|----|----|----|----|
| ij ou kl | 11 | 22 | 33 | 23 | 13 | 12 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

On obtient la forme tensorielle suivante :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}}_{\text{Contraintes}} = \underbrace{\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Module d'élasticité}} \times \underbrace{\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}}_{\text{Déformations}} \quad (\text{III.12})$$

Les composantes de déformabilités (complaisances), S_{ij} sont définies à partir de la relation

$$\underbrace{\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}}_{\text{Déformations}} = \underbrace{\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Module de complaisances}} \times \underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}}_{\text{Contraintes}} \quad (\text{III.13})$$

L'étude des constantes élastiques nous permet d'avoir des informations importantes sur les propriétés dynamiques et mécaniques des matériaux, comme, la stabilité des phases et la nature des forces entre les atomes de proche voisin [18, 19].

La plupart des calculs ab initio précédents de l'élasticité ont employé les méthodes de la contrainte finie dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir des constantes élastiques directement et plus exacte [20, 21].

En outre, la comparaison entre les constantes élastiques mesurées expérimentalement et calculées théoriquement a été largement utilisée en tant que des moyens importants d'investiguer les forces interatomiques, L'information est obtenu à partir du calcul précis de l'élasticité essentiel pour comprendre les propriétés mécaniques macroscopiques de solides et pour la conception des matériaux durs [20, 22].

Pour comparer les résultats expérimentaux à la théorie, il est nécessaire à avoir non seulement des données expérimentales précises, mais également à avoir une méthode de calcul fiable. Les progrès récents dans les techniques de la simulation sur un ordinateur, ont fait ceci possible [23].

Afin que, de calculer les constantes élastiques de ZnO massif dans les quatre phases, on peut appliquer une petite contrainte et calculer le changement de l'énergie pour obtenir les constantes élastiques.

La structure de B4 (wurtzite) est déterminée par cinq constants élastiques indépendants comme c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} et c_{44} pour décrire le comportement élastique [24] :

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (\frac{c_{11} - c_{12}}{2}) \end{bmatrix} \quad (\text{III.14})$$

III.3.2.3 Densité d'énergie élastique

La densité d'énergie élastique est une fonctionnelle quadratique des déformations [5] comme suit :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (\text{III.15})$$

On définit la déformation ε de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2$ et $X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après la déformation. Le tenseur de la déformation à l'équilibre est défini par la formule suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.16})$$

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

$$\frac{E}{V} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.17})$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) \quad (\text{III.18})$$

C_{ijkl} c'est le tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées [17]:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{III.19})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{III.20})$$

Pour un système hexagonal l'énergie par unité de volume est :

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} (2c_{11}e_1^2 + c_{33}e_3^2 + c_{44}e_4^2 + c_{66}e_6^2 + 2c_{12}e_1e_2 + 3c_{13}e_1e_3) \quad (\text{III.21})$$

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice des constantes élastiques soient positives :

$$\begin{cases} c_{44} > 0 \\ c_{11} - c_{12} > 0 \\ (c_{11} - c_{12}) \cdot c_{33} - 2c_{33}^2 > 0 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Ces trois conditions sont les conditions pour un système hexagonal, par contre pour un système cubique les deux premières conditions qui doit être vérifiées [8].

Les autres structures B3 (zincblende), B1(rocksalte) et B2 (Cs Cl-type) de ZnO ayant une symétrie cubique, elle est déterminée par trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} qui constituent les composantes d'un tenseur simple :

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{III.23})$$

III.3.2.3 Module de la compressibilité

Le module de compressibilité B nous permet de quantifier la réponse d'un solide à un changement de volume sous pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état [25]. Par définition le module de rigidité peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$B = -V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{V=V_0} \quad (\text{III.24})$$

Où, P est la pression et V le volume. Comme nous travaillons ici à T constante, on l'appelle aussi module de rigidité isotherme ou encore module de volume [26].

III.3.2.3.1 Déformation isotrope

On peut calculer B en imposant une déformation isotrope. Nous prenons donc :

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon \delta_{kl} \quad (\text{III.25})$$

Où, δ_{kl} est le symbole de Kronecker, ce qui donne :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} = \sum_{kl} C_{ijkk} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.26})$$

Dans le cas d'une compression hydrostatique on peut définir la pression comme suit :

$$P = -\frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii} \quad (\text{III.27})$$

Donc :

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{ik} C_{iikk} \varepsilon_{ik} \quad (\text{III.28})$$

On peut démontrer au premier ordre en ε [27] que $V = V_0(1 + \sum_i \varepsilon_{ii})$, donc :

$$V = V_0(1 + 3\varepsilon) \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} = 3V_0 \quad (\text{III.29})$$

On déduit que :

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} = -V_0 \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \quad (\text{III.30})$$

On peut simplifier le module de compressibilité volumique B grâce aux symétries du cristal [27]. Pour un cristal hexagonal on l'exprimer par la formule suivante :

$$B = \frac{(c_{11} - c_{12})c_{33} - c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (\text{III.31})$$

Par contre, pour les systèmes cubiques on peut calculer le module de la compressibilité B est donné par la formule suivante :

$$B = \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{3} \quad (\text{III.32})$$

Avec les calculs ab initio, nous pouvons de la même manière déterminer B et sa dérivée B' en ajustant une équation d'état E (V). Nous avons utilisé la forme de Murnaghan [28] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0' (B_0' - 1)} \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] + E_0 \quad (\text{III.33})$$

Où, E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre.

II.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Introduction aux propriétés électroniques

Le ZnO massif est un matériau promoteur à cause de leurs applications dans le domaine optoélectronique, pour cette raison nous avons essayé d'étudier quelques propriétés électroniques pour chaque phase, respectivement de leurs pressions de transition.

Les calculs effectués pour les propriétés électroniques sont basés sur un modèle théorique appelé par la théorie des bandes. Celui-ci est un modèle quantique en physique du solide, il détermine les énergies possibles des [électrons](#) dans un solide et permet de comprendre les propriétés électroniques et optiques, il est issu de la théorie des [orbitales](#) moléculaire.

III.4.2 Structure des bandes d'énergie

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur de l'ordre d'un électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique.

Les solides ont une structure de bandes, où on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend la température comme suit [5]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}} \quad (\text{III.34})$$

La fonction de distribution de Fermi nous montre que quelque soit la température, si $E = E_f$, elle vérifie $f(E) = \frac{1}{2}$, d'autre part si $T = 0$, $f(E) = 1$ pour $E < E_f$ et $f(E) = 0$ pour $E > E_f$, ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie situés au dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au dessus sont vides. Le niveau du Fermi

sépare les états occupés et les états vides dans le système, sa valeur est une caractéristique du cristal considéré.

Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans certains intervalles. On parle alors de bandes d'énergies permises. Elles sont séparées par une bande interdite appelée l'énergie de gap. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques.

Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide. La dernière peut être vide ou partiellement remplie. Si, celle-ci est partiellement remplie le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, le cas d'un conducteur, si elle est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est un isolant, mais dans le cas, où elle est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV), donc le solide est un isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

Dans le cas d'un conducteur le niveau de Fermi se trouve dans la bande permise (la bande de conduction). Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et circuler d'un atome à autre, mais dans le cas des isolants et les semi-conducteurs le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction on schématise tous ça ci-dessous sur la figure III.5.

Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces électrons sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. À l'inverse, les états de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont les électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la largeur de la bande du gap [11].

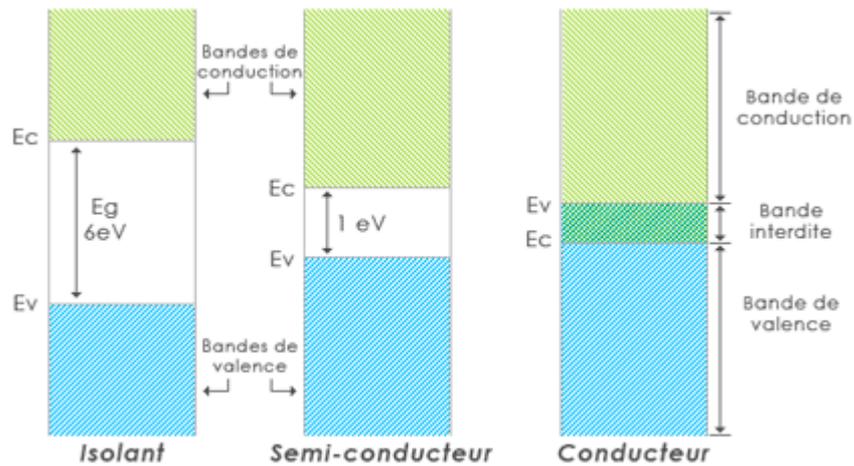


Fig. III. 5 Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur [11]

La structure des bandes d'énergie montrent la dépendance des énergies électroniques au vecteur \mathbf{k} long des directions de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Cette structure fournit un outil utile pour l'analyse qualitative des propriétés électroniques du matériau [3].

III.4.3 Bande d'énergie interdite (gap)

Le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs, l'énergie de gap décrit l'énergie nécessaire pour permettre à un électron de sauter de la bande de valence vers celle de conduction. En outre, c'est la largeur de cette bande d'énergie qui trace une ligne entre les semi-conducteurs et les isolants.

Les structures de bandes font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de valence sont situés en deux points différents de l'espace \mathbf{k} et ceux, pour lesquels ces extrema sont situés en même point, les seconds sont dits à gap direct, les premiers sont dits à gap indirects.

La nature de gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, ainsi sa valeur constitue un paramètre essentiel pour la fabrication des dispositifs électroniques et photoniques. Les premières mesures de la bande interdite de GaN à basse température, qui datent des années 70 [29, 30], ont donné des valeurs 3, 5 eV. Depuis, le gap des nitrures a été le sujet de nombreuses études [31, 32]. Par contre, il

reste une incertitude sur la valeur de la bande interdite direct de la phase B4 (wurtzite) de ZnO calculée par les auteurs [33, 34, 35].

Les gaps indirects de ZnO à haute pression sont mal connus, mais ont des énergies beaucoup plus grandes que le gap direct [36].

III.4.4 Densité des états électroniques DOS et PDOS

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [37].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'états DOS (Density of States) ou partial PDOS (Partial Density of States), par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photo-émission.

La densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c-à-d l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin, La densité d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit [3]:

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{III.35})$$

Où, $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité des états est basée sur le fait que $N_n(E) dE$ est proportionnel au nombre de vecteurs d'onde permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans la gamme d'énergie de E à $E + dE$.

La densité des états d'énergie totale $N(E)$ est obtenue par la sommation de toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ à partir le plus petit niveau jusqu'à celle de Fermi nous donne tout le nombre d'électrons dans la cellule primitive. En outre, le DOS est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie. Le DOS peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe [3].

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s, de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et donnent une prédiction qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système, sur l'origine des caractéristiques principales dans les spectres optiques, etc... [3].

Dans ce manuscrit, nous avons choisi dans nos calculs le PDOS, car, il nous donne une bonne représentation de l'hybridation de tous les états électroniques s, p, d, et f dans le spectre d'énergie [3]. Les calculs de PDOS sont basés sur l'analyse de population de Mulliken [37], permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

III.5 Bibliographie

- [1] 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, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [2] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
- [3] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, CASTEP version 3.2 Ab Initio Total Energy Program (2004).
- [4] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B.* **58** (1998) 14102.
- [5] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod (1972).
- [6] M. Leszczynski, *common crystal structure the group III nitrides, Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors* (1998).
- [7] M. A. Blanco, J. M. Recio, A. Costales, and Ravindra Pandey, *Phys. Rev. B* **62** 10600 (2000).
- [8] A. Zaoui and W. Sekkal, *Phys. Rev. B* **66**, 174106 (2002).
- [9] F. Decremps, J. Zhang, B. Li, and R. C. Liebermann, *Phys. Rev. B* **63**, 224105 (2001).
- [10] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College: Philadelphia (1976).
- [12] C. S. Zha, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 13494 (1999).
- [13] L. Stixrude and R. E. Cohen, *Science* **267**, 1972 (1995).
- [14] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, *Nature London* **413**, 57 (2001).
- [15] R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, *J. Phys. Condens. Matter.* **17** 657 (2005).
- [16] D. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University press (1998).
- [17] J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*. Dunod (1961).
- [18] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of the Crystal Lattice* (Oxford University Press, Oxford) (1954).
- [19] Z. Zhou and B. Joos, *Phys. Rev. B* **54**, 3841 (996).
- [20] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso and R. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.***73** 515 (2001).
- [21] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **71**, 035117 (2005).
- [22] K. Huang, *Statistical Mechanics*, (John Wiley & Sons New York) (1987).
- [23] J. Lutsko, *J. Appl. Phys.* **65**, 2991 (1989).
- [24] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University press (1998).
- [25] C. Kittel, *Physique de l'état solide* (Dunod Université, Paris) (1983).

- [26] Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert, and Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, vol. 1 (INSTN - CEA, 1987).
- [27] J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [28] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [29] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, et M. Ilegems, *Phys. Rev. B* **4**, 1211 (1971).
- [30] M. Ilegems, R. Dingle, R. A. Logan, *J. Appl. Phys.* **43**, 3797 (1972).
- [31] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. I. Pankove, M. Ettenberg, et S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.* **44**, 292 (1973).
- [32] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A. V. Murdryi, J. Aderhold, O. Semchinova, et J. Graul, *Phys. Stat. Sol. B* **203**, R4 (2002).
- [33] J. R. Chelikowski, *Solid State Commun*, **22**, 351 (1977).
- [34] P. Schröer, P. Kruger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **47**, 6971 (1993).
- [35] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48**, 7903 (1993).
- [36] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, et L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [37] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833-1846 (1955).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs, dans lesquels nous avons utilisé le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [1], Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT; Density Functional Theory) [2, 3].

Ce travail consiste à étudier l'effet de la croissance de la pression hydrostatique entre 0 et 300 GPa sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques dans les quatre phases : B4 (wurtzite), B3 (zincblende), B1 (rocksalte) et la phase B2 (CsCl-type).

IV.2 Détails de calculs

Nos calculs ab initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode de la base des ondes planes (PW-PP) pour résoudre l'équation de Kohn-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, où la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec les deux approximations : la densité locale (LDA; Local Density Approximation) [4] et l'approximation à gradient généralisée (GGA; Generalized Gradient Approximation) sous les trois formes WP91, PBE et RPBE [5, 6, 7], respectivement.

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont applicables pour prévoir les propriétés de l'état fondamental d'un solide, ces méthodes sont implantées dans le code CASTEP qui fournit cette fonctionnalité, ainsi, il peut exécuter aussi des calculs de la fonction de réponse linéaire, afin de calculer la dispersion des phonons, la densité des états et les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie, l'énergie libre et la température de Debye [8]. La fonction de réponse linéaire, où la théorie de la fonctionnelle de perturbation de la densité (DFPT ; Density Functional perturbation Theory), est une des méthodes, la plus populaires dans la dynamique des réseaux [9,10], cependant, l'applicabilité de cette méthode se prolonge au delà de l'étude des propriétés vibratoires.

La réponse linéaire fournit une manière de calculer la deuxième dérivée de l'énergie totale, selon la nature de la perturbation, un certain nombre de propriétés peuvent être exploré : Une perturbation en positions ioniques donne la matrice dynamique pour les phonons; en champ magnétique donne la réponse NMR [11]; en vecteurs de base de maille primitive donne les constants élastiques; dans un champ électrique donne la réponse diélectrique [12].

CASTEP a été développé la première fois, par Mike Payne d'université de Cambridge [13] dans les années 80, il est toujours en cours de développement. C'est un code de simulation basé sur les premiers principes de mécanique quantique; ces derniers n'impliquent aucun réglable des paramètres et sont basés sur un traitement explicite la quantique des électrons dans un modèle d'un système. Ceci signifie la solution d'équation de Schrödinger pour trouver l'état électronique fondamental.

CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissant sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre [14].

CASTEP est un code pseudo-potentiel qui utilise l'intégration spéciale de points dans la zone de Brillouin et une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [15]. Il peut exécuter une solution variationnelle aux équations de Kohn-Sham employant la méthode de mélange des densités [16] pour réduire au minimum l'énergie et détendre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier (FFT) pour fournir une manière efficace d'une transformation de diverses entités (fonctions d'onde, potentiels) entre les deux espaces, réel et réciproque, ceci réduit aussi les ressources informatiques ce qui baisse le coût des opérations.

Dans nos calculs, nous avons choisi le BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) qui a été employée pour exécuter l'optimisation de la géométrie, aux conditions ambiantes où sous l'effort externe. L'avantage principal de minimiser l'énergie par l'algorithme BFGS est la capacité d'exécuter l'optimisation des mailles, y compris l'optimisation à l'effort externe fixe [17].

Les pseudo-potentiels utilisés sont : les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par D. Hamman et autres [18]. Les potentiels à norme conservée utilise l'optimisation de l'énergie cinétique qui a été développé par Lin, Lee et autres [19, 20] et les pseudo-potentiels ultra doux (USP, Ultra Soft Pseudo-potentials) introduits par Vanderbilt et autres [21, 22].

L'énergie de coulomb provoquée en interaction électron-ion est décrite par l'utilisations des potentiels Ultra-Soft et ceux à norme conservée, où, les orbitales de Zn (3d) et O (2p) ont été traitées explicitement comme contributions de valence. L'énergie de coupure est de l'ordre de 380 eV pour les structures cubique et de 660 eV pour la structure hexagonale, ainsi la zone de Brillouin a été échantillonnée en points k : 10x10x10 (cubiques) et 9x9x6 (hexagonal). Les calculs doivent être convergés quand l'énergie totale du système a été stabilisée au moins de 10^{-6} eV/ atomes.

IV.3 Propriétés structurales

Nous commençons par l'étude des propriétés structurales à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés telles que les propriétés élastiques et électroniques en fonction de la croissance de pression de 0 à 300 GPa, dans cette partie on commencera par la transition des phases.

IV.3.1 Transition des phases

Les propriétés structurales, en particulier, la stabilité de ZnO a une grande importance dans le domaine de fabrication de celui-ci, pour cette raison, nous allons étudier l'effet de pression sur la transition des phases. Ces changements de structure en fonction de pression ont été discutées dans plusieurs modèles semi-empiriques [23, 24], il existe aussi un certain nombre de calculs disponibles sur la transitions des phases [25, 26].

Une étude théorique des mécanismes de transformation solide-solide est actuellement exigée en physique de la matière condensée.

Le changement de la structure sous l'influence de pression provoque une augmentation d'énergie interne qui induit les déplacements des anions et cations, des variations de liaisons chimiques, ainsi un changement de la structure des bandes d'énergies [27]. Donc, l'étude du mécanisme microscopique de la transition des phases est un ingrédient essentiel. Malgré ça, il existe un peu des travaux expérimentaux qui avaient essayé d'expliquer quelques mécanismes de transition de phase [28, 29 et 30].

Afin de déterminer la phase la plus stable de ZnO et estimer la pression de transition, nous avons calculé l'énergie d'enthalpie pour les quatre phases et celle qui a la plus basse énergie est choisie en tant que la phase la plus stable. La pression de transition d'une structure stable au prochain est obtenus à l'intersection entre les courbes d'enthalpie correspondantes, c'est-à-dire que :

$$H_{B4}(Pt) = H_{B3}(Pt), H_{B3}(Pt) = H_{B1}(Pt), H_{B4}(Pt) = H_{B1}(Pt) \text{ et } H_{B1}(Pt) = H_{B2}(Pt) \quad (IV.1)$$

IV.3.1.1 Transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende)

Dans les conditions normales de la température et de la pression, le ZnO massif se cristallise seulement selon la structure hexagonale B4 (wurtzite), dont la symétrie d'espace de groupe est de type P63mc [31]. La figure IV.3.1.1, montre la transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende) en fonction de pression entre 0 et 15 GPa, avec les deux approximations (LDA) et (GGA), respectivement.

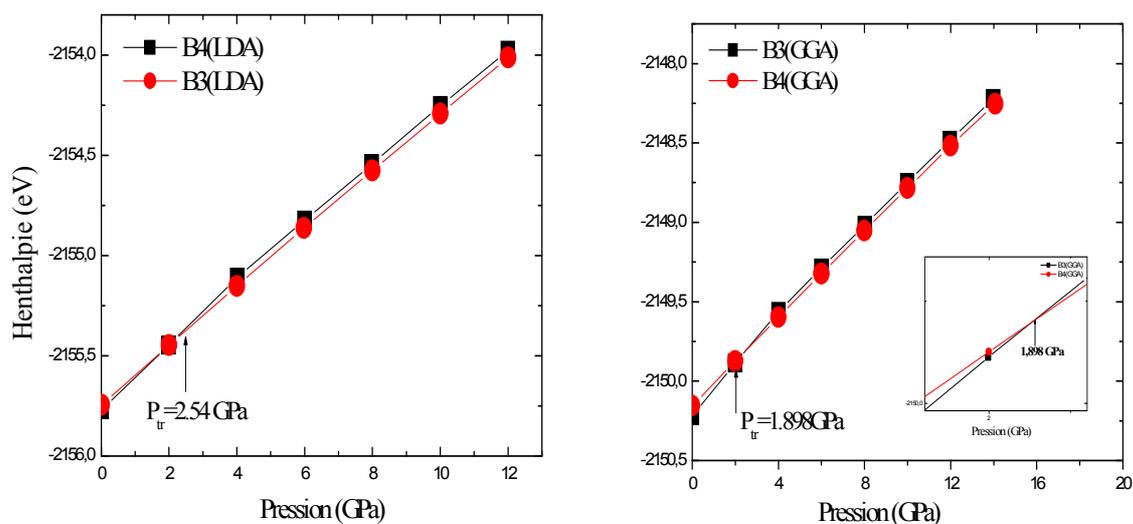


Figure IV.3.1.1 Transition de B4 à B3 en fonction de la pression.

Les enthalpies de B4 (wurtzite) et B3 (zincblende) superposent presque à 2.54 GPa et à 1.898 GPa en (LDA) et (GGA), respectivement, mais à partir de cette pression l'enthalpie de B3 est sensiblement inférieure, signifiant que la phase B4 (wurtzite) est la plus stable entre 0 et 2.54 GPa (LDA) et de 0 à 1.898 GPa (GGA).

Dans l'insertion, nous avons magnifié la section de 0 à 1,898 GPa (GGA) et bien que la différence soit petite, il est évident que la phase B4 (wurtzite) est la plus stable.

Nous avons résumé dans le tableau IV.3.1.1 la pression de transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende), les volumes à pressions de transition $V_{B4}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B3}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B4)}\%$, en (LDA) et (GGA). On note, la pression de transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende) est de l'ordre de 2.54 GPa (LDA) et 1.898 GPa (GGA), correspondant à un changement relatif de volume de 0,03% (LDA), 0,0075% (GGA). Cette petite changement de volume durant la transition de B4(wurtzite) à B3(zincblende) qui peut être la cause que les expérimentateurs n'ont pas pu observer cette transition.

Tableau IV.3.1.1 La pression de transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende), les volumes

$V_{B4}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B3}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{tr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B4)}\%$.

| Nos résultats | |
|---------------------------------------|---|
| P_{tr} (GPa) | 2.54 ^a , 1.898 ^b |
| $V_{B4}(P_{tr})$ (\AA^3) | 22.315 ^a , 24.019 ^b |
| $V_{B3}(P_{tr})$ (\AA^3) | 22.248 ^a , 24.001 ^b |
| ΔV_{ptr} (\AA^3) | 0.067 ^a , 0.018 ^b |
| $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B4)}\%$ | 0.03 ^a , 0.0075 ^b |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

Il y a un manque des travaux expérimentaux et théoriques (d'après notre connaissance) concernant cette transition, peut être à cause de petite variation de volume durant la transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende) et la ressemblance de ces deux structures [32, 33 et 34].

On pense que les expérimentateurs n'avaient pu observer cette petite variation de structure, espérant bien que nos résultats seront des références pour d'autres travaux prochains (travail original de notre article).

IV.3.1.2 Transition de B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte).

La transition de B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte) est représentée sur la figure IV.3.1.2, où, on peut observer que la pression de transition est de l'ordre de 7.130 GPa et 10.54 GPa en (LDA) et (GGA), respectivement. On note clairement, que la transition a été commencée à 9.87 GPa (GGA) et les deux phases se coexistent entre 9,87 et 10.54 GPa, elle se complète à 10.54 GPa, ceci est en excellent accord avec les résultats expérimentaux mesurés par H. Karzel et autres [35], en utilisant la diffraction des rayons X et spectroscopie de $^{67}\text{Zn-Mössbauer}$.

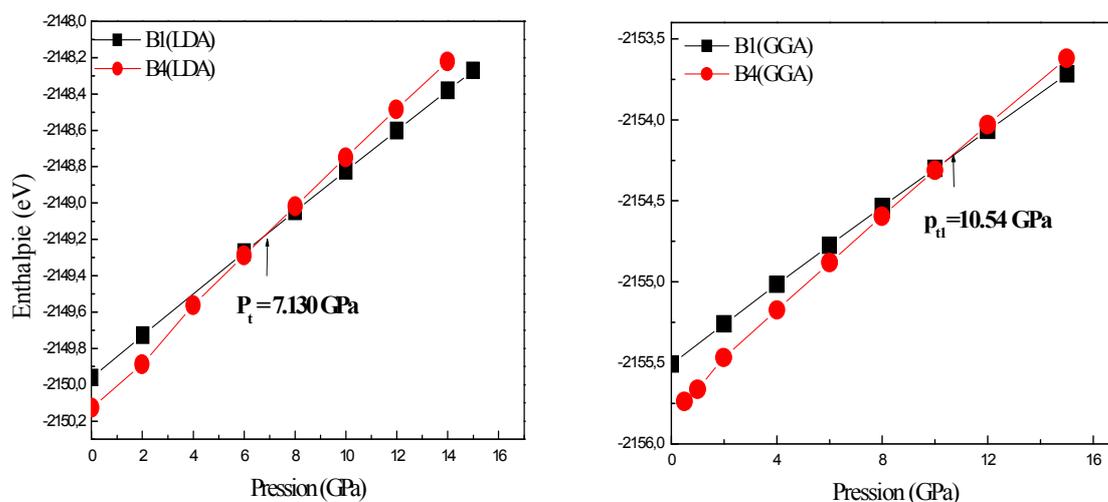


Figure IV.3.1.2 Transition de B4 à B1 en fonction de la pression.

Le tableau IV.3.1.2, résume les valeurs de pression de transition de B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte), les volumes pour ces deux phases durant la transition et le changement relatif des volumes, ainsi d'autres résultats théoriques et expérimentaux selon différentes méthodes pour les comparés avec nos résultats. La pression de transition est de l'ordre de 10.54 GPa (GGA) et 7.130 GPa (LDA), ces valeurs sont en excellent accord avec les travaux expérimentaux et théoriques, rapportées dans les références [26, 27, 36, 37] et [27, 35, 38, 39 et 40],

respectivement, ainsi le volume relatif $\frac{\Delta V_{tr}}{V_{tr}(B4)}\% = 17.244\%$ (LDA) et 17.097% (GGA), ces derniers résultats sont en excellent accord avec ceux théoriques rapportés dans les références [26, 36, 39], ainsi avec les valeurs expérimentales mesurées par H. Karzel, S. Desgreniers et autres [35, 38], où, H. Karzel a utilisé la diffraction des rayons X et spectroscopie de $^{67}\text{Zn-Mössbauer}$.

La transition de la phase B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte) est provoquée par l'instabilité de B4 (wurtzite) à cause une déformation de cisaillement, ceci a été récemment rapportée dans les références [26, 27].

Tableau IV.3.1.2 La pression de transition P_{tr} (GPa) de B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte), les volumes $V_{B4(P_{tr})}(\text{Å}^3)$, $V_{B1(P_{tr})}(\text{Å}^3)$, $\Delta V_{ptr}(\text{Å}^3)$ et le rapport $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B4)}\%$

| Nos résultats | LDA | GGA | Hartree-Fock | Expérience | |
|---------------------------------------|---|---|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| P_{tr} | 7.130 ^a , 10.54 ^b | 6.60 ^c , 10.45 ^d | 9.32 ^c , 9.5 ^d | 8.57 ^e , 8 ^f | 9.1 ^g , 8.7 ^h , 10 ⁱ , 9 ^j |
| $V_{B4(P_{tr})}$ | 21.8445 ^a , 22.74 ^b | 22.029 ^c , 22.215 ^d | 23.346 ^c | 23.358 ^e | 22.773 ^g , 22.783 ^h |
| $V_{B1(P_{tr})}$ | 18.077 ^a , 18.852 ^b | 18.341 ^c | 19.515 ^c | 19.037 ^e | 18.799 ^g , 18.802 ^h |
| ΔV_{ptr} | 3.7675 ^a , 3.888 ^b | 3.688 ^c , 3.170 ^d | 3.831 ^c | 4.32 ^e | 3.682 ^g , 3.979 ^h |
| $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B4)}\%$ | 17.244 ^a , 17.097 ^b | 16.7 ^c | 16.8 ^c | 18.4 ^e | 15.5 ^g , 17.5 ^h |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cRef [36]; ^dRef [27]; ^eRef [26]; ^fRef [37]; ^gRef [38]; ^hRef [35]; ⁱRef [39]; ^jRef [40].

IV.3.1.3 Transition de B3 (zincblende) à B1 (rocksalte)

Les deux phases B3 (zincblende) et B1 (rocksalte) ayant une symétrie de groupes d'espace $F\bar{4}3m$ et $Fm\bar{3}m$, respectivement, la maille primitive de B1 (rocksalte) à six coordonnées est plus ionique que celle de B3 (zincblende) avec quatre coordonnées [38].

Cette transition est représentée sur la figure IV.3.1.3, où l'intersection des enthalpies $H_{B3}(P)$ et $H_{B1}(P)$ est à la pression de l'ordre de 8,667 GPa (LDA) et 9,598 GPa (GGA).

Récemment, M. Blanco et autres ont proposé une méthode, expliquant le mécanisme de transition de B3 (zincblende) à B1 (rocksalte). Ce mécanisme est basé sur la description des

déplacements de tous les noyaux dans le système le long d'un chemin particulier, comme la variation des coordonnées interne des atomes à l'intérieur de la maille primitive.

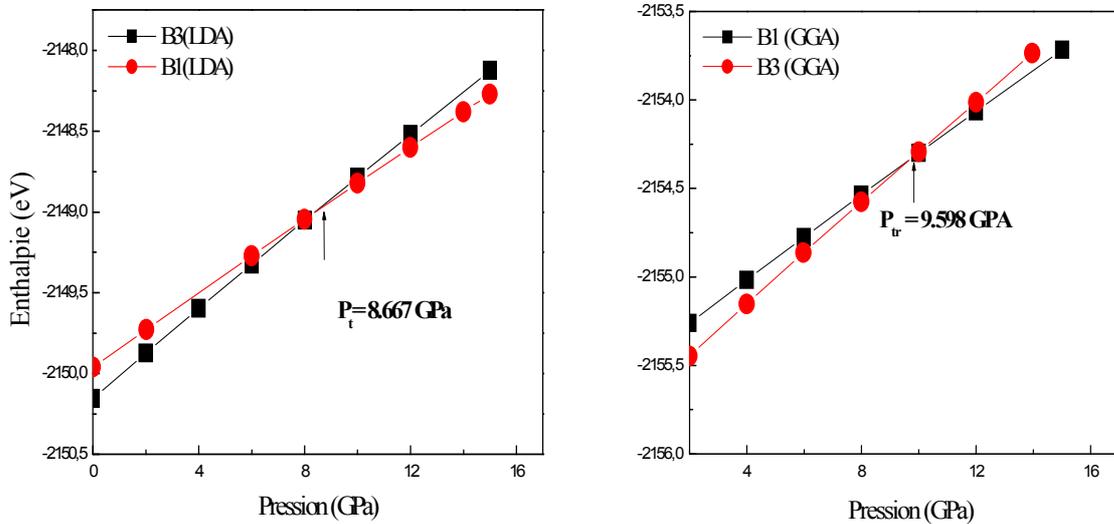


Figure IV.3.1.3 Transition de B3 à B1 en fonction de la pression.

Où les trois paramètres libres sont $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ et la position d'un des atomes $x = y = z = (0,25$ dans la maille de B3 et $0,50$ dans B1), l'autre atome est à l'origine. Bien que $\alpha = 60^\circ$ pour B3 (zincblende) et B1 (rocksalte) [41]. L'angle rhomboïdal devrait être inclus dans le mécanisme indiqué sur la figure IV.3.1.4.

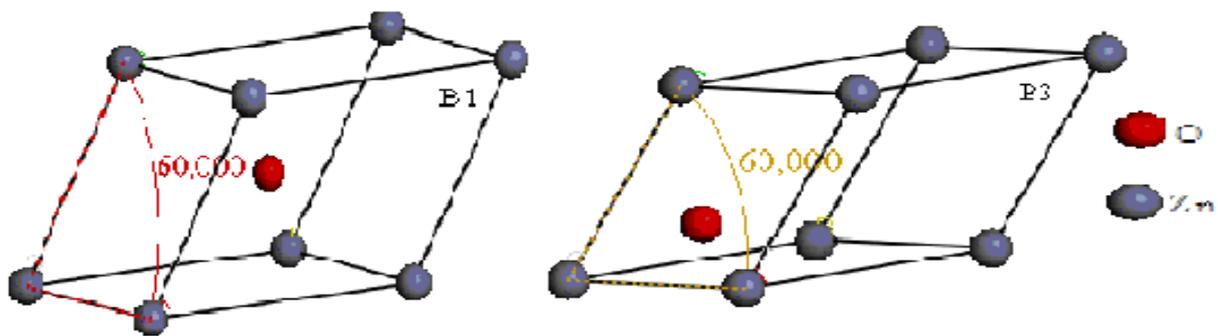


Figure IV.3.2.4 Représentation des mailles élémentaires de B1 et B3 [1].

Une méthode expérimentale fournissant des informations sur le mécanisme qui explique la transition de B3 à B1, rapportée par Knudson et Gupta en utilisant la spectroscopie électronique [42]. Ainsi, J. Wickham et autres ont prouvé que les changements de forme déterminés par la diffraction des rayons X peuvent fournir des détails microscopiques de 4 à 6

coordonnées durant la transition de B3 (zincblende) à B1 (rocksalte) dans les nanocristallins de CdSe [43].

Le tableau IV.3.1.3 résume les valeurs de pression de la transition P_{tr} (GPa), les volumes des mailles primitives et leurs changements durant la transition de B3 à B1. Dans littérature, il n'existe pas des données théoriques ni expérimentales concernant ces valeurs, espérant bien que nos résultats se seront des futures références.

Tableau IV.3.1.3. La pression de transition P_{tr} (GPa) de B3 (zincblende) à B1 (rocksalte), les volumes $V_{B3(P_{tr})}$ (\AA^3), $V_{B1(P_{tr})}$ (\AA^3), ΔV_{ptr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B3)}\%$

| Nos résultats | |
|---------------------------------------|---|
| P_{tr} | 8.667 ^a , 9.598 ^b |
| $V_{B3(P_{tr})}$ | 21.547 ^a , 22.836 ^b |
| $V_{B1(P_{tr})}$ | 17.967 ^a , 18.936 ^b |
| ΔV_{ptr} | 3.58 ^a , 3.9 ^b |
| $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B3)}\%$ | 16.614 ^a , 17.078 ^b |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA

IV.3.1.4 Transition de B1 (rocksalte) à B2 (CsCl-type).

À haute pression, la transition de B1 (rocksalte) à B2 (CsCl-type) est représentée sur la figure IV.3.1.5. Sur l'insertion, on peut magnifier que les deux phases se coexistent à 260 GPa (LDA) et à 262 GPa (GGA), avant ces pression, l'enthalpie de B1(rocksalte) est la plus basse, c'est-à-dire que cette phase est la plus stable, à partir le point d'intersection, l'enthalpie de B1 (rocksalte) devient la plus basse, donc cette dernière est la plus stable.

Nous résultats concernant la transition de B1(rocksalte) à B2(CsCl-type) sont indiqués sur le tableau IV.3.1.4, sur lequel, on note que la pression de transition est de l'ordre de 260 GPa et 262 GPa en (LDA) et (GGA), respectivement. Ces résultats sont en excellent accord avec les valeurs calculées par E. Jaffe et autres [36] et sont pas trop loin à celle calculé par A. Zaoui et autres [27].

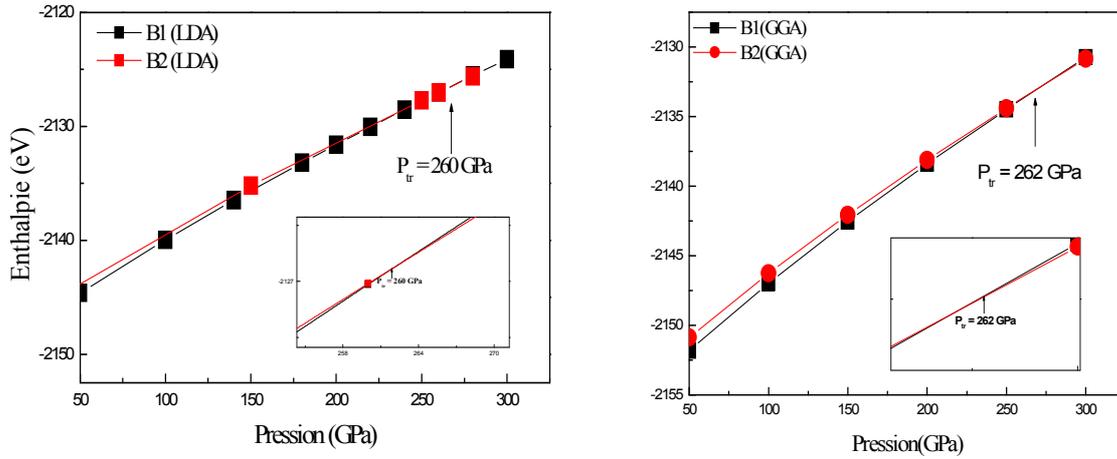


Figure IV.3.2.5 Transition de B1 à B2 en fonction de la pression.

Nos résultats concernant le volume de maille primitive de B1 (rocksalte) et B2 (CsCl-type) et le changement relatif des volumes sont en excellent accord avec ceux calculés dans les références [27, 36, 44]. Par contre, il y a un manque de données expérimentales concernant cette transition, nous espérant que nos résultats se seront des futures références.

Tableau IV.3.1.4 La pression de transition P_{tr} (GPa) de B1 (rocksalte) à B2 (CsCl-type), les volumes $V_{B1}(P_{tr})$ (\AA^3), $V_{B2}(P_{tr})$ (\AA^3), ΔV_{ptr} (\AA^3) et le rapport $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B1)} \%$.

| Nos résultats | LDA | GGA | |
|--|---|---|--|
| P_{tr} | 260 ^a , 262 ^b | 260 ^c , 352 ^d | 256 ^c |
| $V_{B1}(P_{tr})$ | 11.907 ^a , 12.100 ^b | 11.977 ^c , 10.507 ^d | 12.340 ^c 12.51 ^e |
| $V_{B2}(P_{tr})$ | 11.300 ^a , 11.614 ^b | 11.377 ^c , 10.084 ^d | 11.738 ^c , 11.81 ^e |
| ΔV_{ptr} | 0.607 ^a , 0.486 ^b | 0.600 ^c , 0.420 ^d | 0.602 ^c |
| $\frac{\Delta V_{ptr}}{V_{tr}(B1)} \%$ | 5.097 ^a , 4.016 ^b | 5.009 ^c | 4.878 ^c |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cRef [36]; ^dRef [27]; ^eRef [44].

On avait essayé de contribuer dans la description et la compréhension du mécanisme de la transition de B1(rocksalte) à B2(CsCl-type), car cette transition est un bon modèle pour autres transformations, ayant un grand intérêt géophysique [45]. Selon des travaux antérieurs, il existe trois mécanismes principaux pour comprendre et expliquer la transition de B1 à B2.

Le premier mécanisme a été proposé par Shoji [46] et Buerger [47], ils ont essayé de trouver la pression de contraction de maille primitive B1 (rocksalte) le long de la direction [111] menant à la phase B2 (CsCl-type).

Le deuxième mécanisme a été proposé par W.Tokonami et autres [48], ils ont observé quelques relations d'orientation entre les pics des rayons X diffractés des deux phases dans une transition provoquée par la croissance de la température, ce mécanisme a été décrit en termes de déplacement relatif des plans consécutifs (110).

Le troisième mécanisme a été proposé par Okai et autres [49, 50], où, ils ont observé des relations d'orientation dans une transition de phase conduite par pression. Dans cette transition il y a des relations géométriques entre les rayons des anions et ceux des cations, ces dernières nous aident à comprendre le comportement de ZnO durant la transition par exemple, la variation de l'angle $\alpha = 60^\circ$ dans la phase B1 (rocksalte) à une valeur de 90° dans la phase B2 (CsCl-type) (indiqué sur la figure IV.3.1.6) le long de la transition, donc la variation de cette grandeur est un bon paramètre d'étudier la transition B1- B2 [41].

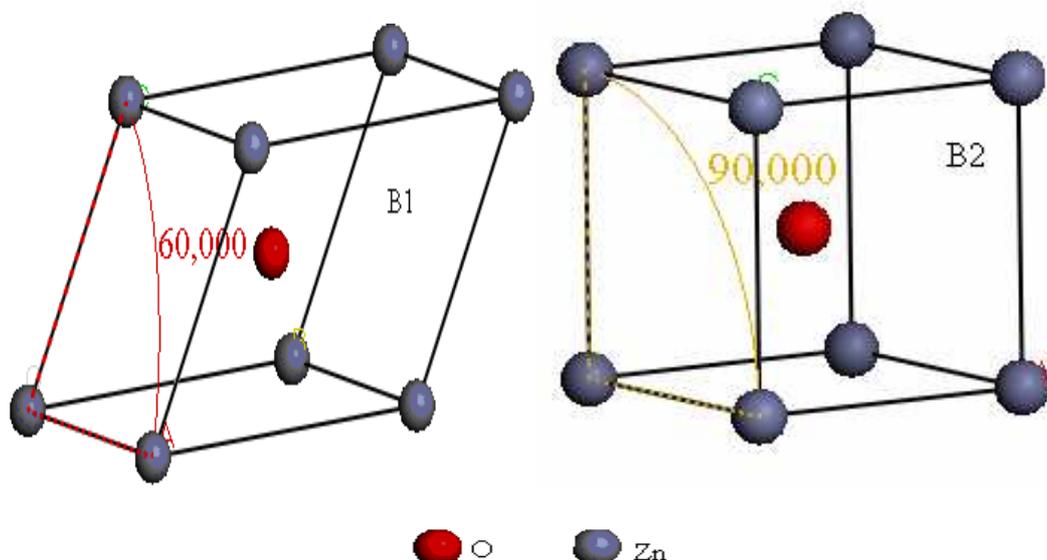


Fig. IV.3.1. 6 La variation de l'angle $\alpha = 60^\circ$ (B1) à 90° (B2) [1].

IV.3.2 Structure cristallographique de ZnO

Nous avons trouvé précédemment que le ZnO a quatre phases selon la croissance de pression de 0 à 300 GPa : B4 (wurtzite), B3 (zincblende), B1 (rocksalte) et la phase B2 (C1Cs-type). Afin d'avoir une bonne description de la structure cristallographique pour ce matériau et une bonne compréhension de l'effet de pression sur leurs propriétés cristallographiques, nous avons simulé l'évolution des paramètres structuraux pour chaque phase dans la gamme de pression correspondante.

IV.3.2.1 Phase B4 (wurtzite)

La structure B4(wurtzite) est déterminée par les paramètres structuraux a , c et u qui positionne l'oxygène dans la maille primitive selon l'axe cristallographique c .

Le tableau IV.3.2.5, résume nos résultats concernant les paramètres structuraux de B4 (wurtzite). Où, on note un excellent accord avec d'autres valeurs calculées par J. Jaffe, S. Desgreniers et J. Serrano et autres [26, 36, 38, 51], respectivement.

Nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs mesurées par C. Bates, H. Karzel, E. Kisi, J. Albertsson, L. Gerward, et autres [54, 35, 52, 54, 55], respectivement. Le rapport $\frac{c}{a} = 1.601(LDA)$ et $1.611(GGA)$, cette valeur a dévié à celle idéal $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ de 0.8 % (LDA) et de 2.1 % (GGA), ceci est en très bon accord avec ce qui rapporté par E. Kisi, Ü. Özgür et autres. [52, 56], respectivement.

Le module de la compressibilité B est de l'ordre de 155,05 GPa (LDA) et 124,6 GPa (GGA), respectivement, ces valeurs sont en excellent accord avec celles calculées dans les références [26, 36] et mesuré par H. Karzel et autres [35], ainsi leur dérivée par rapport à la pression $B' = 3.76$ (LDA) et 4.01 (GGA), ces résultats sont en très bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques rapportés dans les références [35, 38].

Tableau IV.3.2.5. Paramètres $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, $\frac{c}{a}$, $\frac{d(\frac{c}{a})}{dp}$ (GPa^{-1}), $V_0 = \sqrt{3}a^2 \frac{c}{4}$ (Å^3), u , B (GPa) et sa dérivée B' à $P = 0$.

| Nos résultats | LDA | GGA | Hartree-Fock | Expérience |
|---------------|-----|-----|--------------|------------|
|---------------|-----|-----|--------------|------------|

| | | | | | |
|-----------------------------|--|-----------------------|----------------------|---|---|
| a | 3.046 ^a , 3.270 ^b | 3.198 ^c | 3.292 ^c | 3.286 ^d , 3.249 ^e | 3.2501 ^f , 3.2498 ^g |
| c/a | 1.601 ^a , 1.611 ^b | 1.6138 ^c | 1.6076 ^c | 1.593 ^d | 1.6018 ^g , 1.6021 ^e |
| V ₀ | 19.89 ^a , 24.39 ^b | 22.874 ^c | 24.834 ^c | 24.570 ^d | 23.796 ^g , 23.829 ^h |
| $\frac{d(\frac{c}{a})}{dp}$ | -0.0005 ^a , -0.00065 ^b | -0.00048 ^c | -0.0005 ^e | -0.0005 ^d | -0.0007 ^g |
| u | 0.3803 ^a , 0.3807 ^b | 0.3790 ^c | 0.3802 ^c | 0.3856 ^d | 0.3819 ⁱ , 0.3823 ^h |
| B | 155.05 ^a , 124.6 ^b | 162 ^c | 133.7 ^c | 154.4 ^d | 183 ^g , 142.6 ^e |
| B' | 3.76 ^a , 4.01 ^b | 4.5 ^c | 3.83 ^c | 3.6 ^d | 4 ^g , 3.6 ^j |

^aPrésent travail: calculs par LDA, ^bPrésent travail: calculs par GGA

^cRef [36]; ^dRef [26]; ^eRef [38]; ^fRef [52]; ^gRef [35]; ^hRef [53]; ⁱRef [54]; ^jRef [51].

Afin, d'étudier l'effet de pression sur la structure de B4 (wurtzite), nous avons simulé les paramètres compressifs locaux de 0 à 10 GPa, tels que a(p), c(p), c(p)/a(p) et le paramètre u(p). L'évolution de ces paramètres structuraux en fonction de pression nous aide à jeter la lumière sur la microscopie de la structure, les liaisons chimiques, la stabilité de la structure et nous donnera aussi une idée sur le mécanisme de transition de phase selon la progression de la pression hydrostatique [56].

Ces paramètres ont été étudié expérimentalement à pression nulle par la technique de la diffraction des rayons X avec la poudre (x-ray powder diffraction) [52, 57]. En outre, il existe un peu des travaux expérimentaux et théoriques concernant cette évolution [38], on cite comme exemple, la tentative expérimentale pour mesurer le paramètre interne u(p) qui a été proposé par H. Karzel et autres [35].

Nous avons tracé l'évolution de a(p) et c(p) en (LDA) et (GGA) sur la figureIV.3.2.7, sur laquelle, on observe une compression linéaire de ces deux paramètres entre 0 et 10 GPa. Ces courbes ayant des pentes négatives, ce qui indique clairement qu'il y a un déplacement des atomes ou bien des réarrangements d'atomes à l'intérieur de la maille primitive, ceci est en excellent accord avec ce qui a été publié dans des travaux théoriques et expérimentaux par J. E. Jaffe, H. Karzel, S. Desgreniers et autres [26, 35et 38], respectivement.

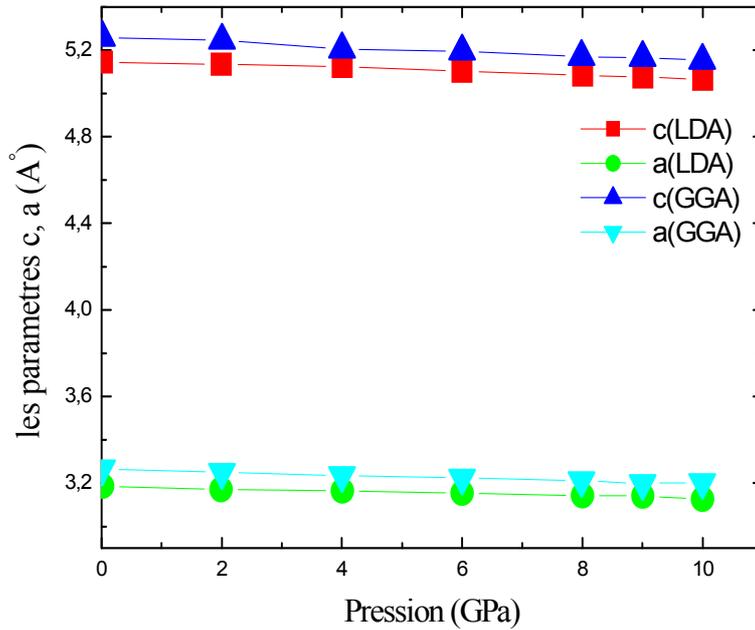


Fig.IV.3.2.7 L'évolution des paramètres structuraux c et a en fonction de la pression (B4).

L'évolution des paramètres $a(p)$ et $c(p)$ a été accompagnée par un autre changement de paramètre interne $u(p)$ et le rapport $c(p)/a(p)$, ceci est représenté sur la figure IV.3.2.8, où, on observe une évolution linéaire. Par un fit on trouve $d(c(p)/a(p))/dp = -0.0005 \pm 0.00001 \text{ GPa}^{-1}$, $-0.00065 \pm 0.00001 \text{ GPa}^{-1}$ en (LDA) et (GGA), respectivement et $d(u(p))/dp = -0.0003625 \text{ GPa}^{-1}$ (GGA), nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales mesurées par H. Karzel et autres [35], ainsi avec celles calculés par J. E. Jaffe et autres [26, 36].

On remarque aussi sur cette figure, que le rapport $\frac{c(p)}{a(p)}$ et le paramètre interne $u(p)$ varie légèrement en fonction de pression de 1.6247 à 1.6183 et de 0.38029 à 0.38013 (LDA) ainsi de 1.6097 à 1.6088 et de 0.3812 à 0.38737 (GGA), respectivement, c-à-d, il y a une grande corrélation entre le rapport $\frac{c(p)}{a(p)}$ et $u(p)$, ceci est en très bon accord avec ce qui a été prouvé expérimentalement dans les systèmes ZnO et ZnS par E. Kisi et autres [52].

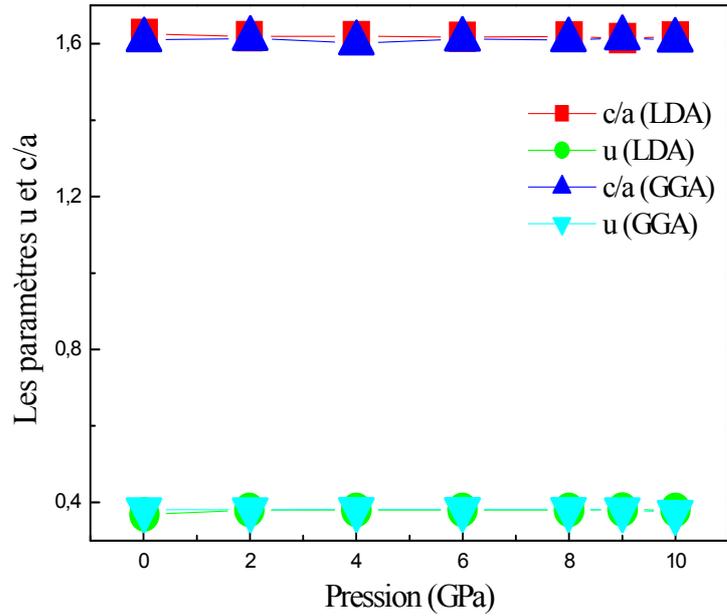


Fig. IV.3.2.8 L'évolution de u et le rapport c/a en fonction de pression (B4).

D'après la figure IV.3.2.9, le rapport $\frac{V(p)}{V_0}$ varie linéairement en fonction de pression, ces résultats sont en excellent accord avec les mesures qui a été fait par la technique de la diffraction des rayons-X, rapportés par S. Desgreniers [38].

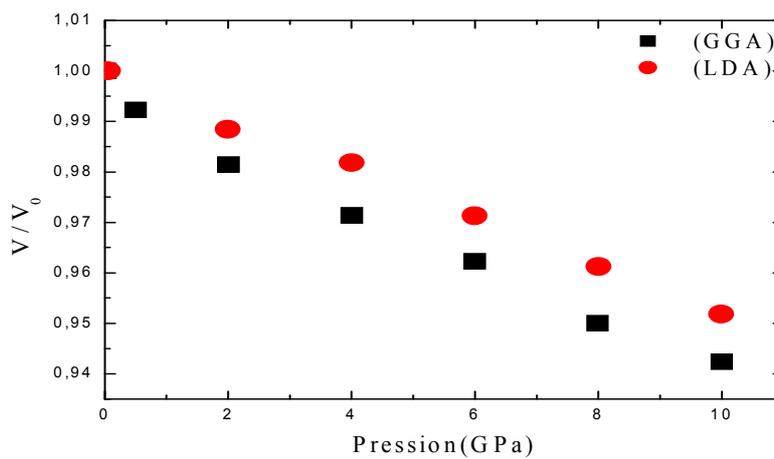


Fig. IV.3.2.9 L'évolution de V/V_0 en fonction de la pression (B4) .

IV.3.2.2 Phase B3 (zincblende)

La symétrie de la structure B3 (zincblende) est donnée par le groupe de l'espace $F\bar{4}3m$, caractérisée par une maille conventionnelle cubique. Les coordonnées de Zn sont : $(0,0,0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et celles d'oxygène sont : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. L'effet de la pression sur le paramètre maille est représenté sur la figure IV.3.2.10, qui nous montre une compression hydrostatique linéaire avec une pente négative de l'ordre de $(-0.005661 \pm 0.0001) \text{ \AA GPa}^{-1}$ (LDA) et $(-0.007225 \pm 0.0001) \text{ \AA GPa}^{-1}$ (GGA). On note que ces estimations par les deux approximations LDA et GGA sont très proches.

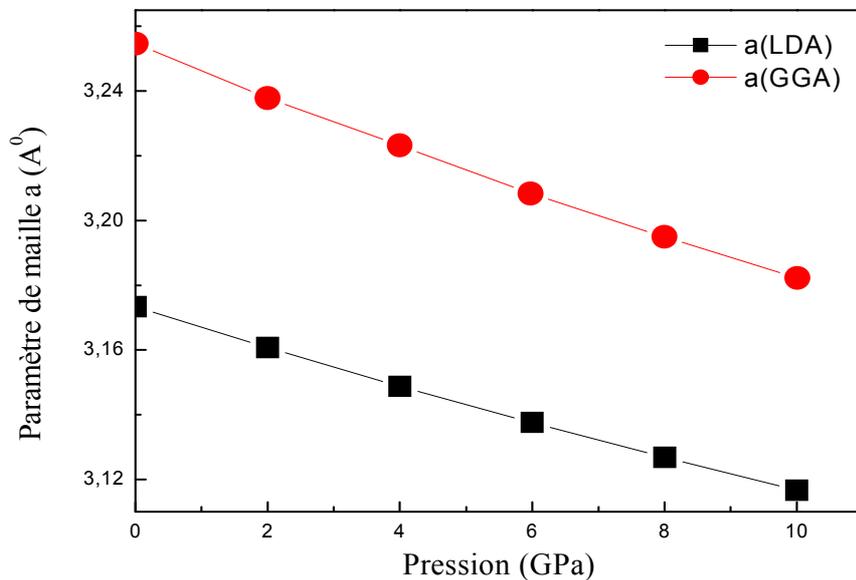


Fig. IV.3.2.10 L'évolution du paramètre de maille en fonction de la pression (B3).

On a aussi, l'évolution linéaire du rapport de volume $\frac{V(p)}{V_0}$ en fonction de pression est indiquée sur la figure IV.3.2.11.

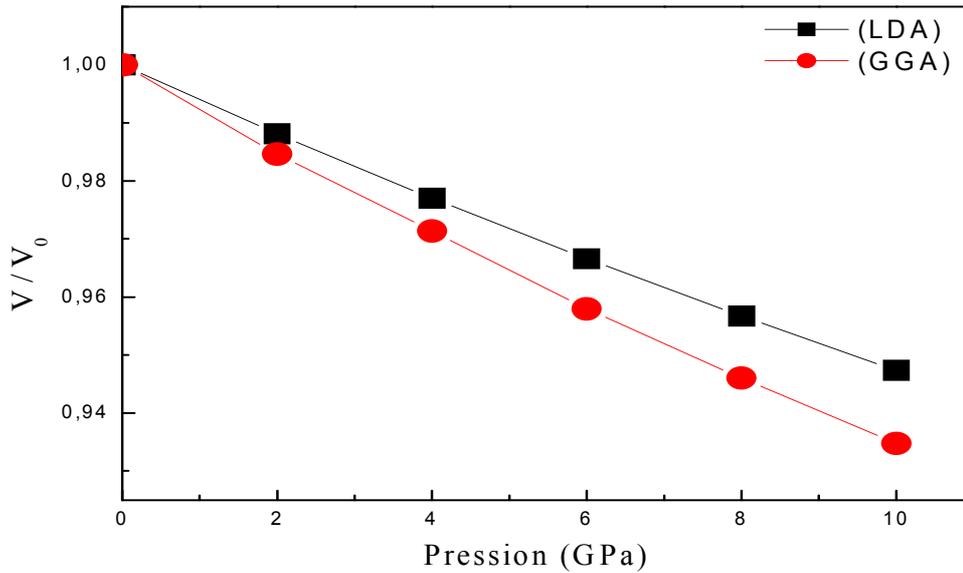


Fig.IV.3.2.11 L'évolution de V/V_0 en fonction de la pression (B3).

D'après un fit la pente est négative de l'ordre de $(-0.00525 \pm 0.0001) \text{ GPa}^{-1}$ (LDA) et $(-0.00651 \pm 0.0001) \text{ GPa}^{-1}$ (GGA).

Le tableau IV.3.2.6, résume les valeurs de paramètre de maille et le volume à $P = 2 \text{ GPa}$, elles sont généralement bonnes avec celles calculées dans les rapports [26, 36, 51, 58], ainsi, avec la valeur mesurée par W. Bragg et autres [33].

Notre prédiction concernant le module de la compressibilité est de l'ordre de 175.889 GPa et 135.556 GPa en (LDA) et (GGA), respectivement, la valeur estimée en (LDA) est en excellent accord avec celle calculée dans les références [26, 36,] et en bon accord avec celle calculée en (GGA) dans la référence [36]. Par contre, il n'existe pas des valeurs expérimentales d'après notre connaissance.

Après un fit linéaire on a trouvé leur dérivée $B' = 5,43$ et $4,23$ en (LDA) et (GGA), respectivement. Ces résultats sont en excellent accord avec lesquels rapportés par E. Jaffe et autres [26, 36]. À notre connaissance, il y a un manque des références concernant la phase B3 (zincblende) dans la littérature, en particulièrement, dans les travaux expérimentaux. Espérant que nos valeurs seront des futures références pour d'autres prochains travaux.

Tableau IV.3.2.6 : Le paramètre $a(\text{Å})$, le volume $V_0 = \frac{a^3}{4} (\text{Å}^3)$, le module de la compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée B' à $P = 2 \text{ GPa}$ de B3 (zincblende).

| Nos résultats | LDA | GGA | Hartree-Fock | Expérience | |
|----------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| a | 3.160 ^a , 3.237 ^b | 4.504 ^c | 4.627 ^d | 4.614 ^f | 4.62 ^g |
| V ₀ | 22.325 ^a , 24.442 ^b | 22,914 ^e | 24.854 ^e | 24.551 ^f | 24.65 ^g |
| B | 175.889 ^a , 135.556 ^b | 161.7 ^e | 135.3 ^e | 156.8 ^f | |
| B' | 5.43 ^a , 4.23 ^b | 160.8 ^c | 131.6 ^c | 3.6 ^f | |

^aPrésent travail: calculs par LDA, ^bPrésent travail: calculs par GGA.

^cRef [51]; ^dRef [58]; ^eRef [36]; ^fRef [26]; ^gRef[33].

IV.3.2.3 Phase B1 (rocksalte)

La compression hydrostatique de la phase B1 (rocksalte) a été faite dans la gamme de 10 à 260 GPa avec les deux approximations (LDA) et (GGA). L'effet de la croissance de pression sur le paramètre de maille est illustré dans la figure IV.3.2.12.

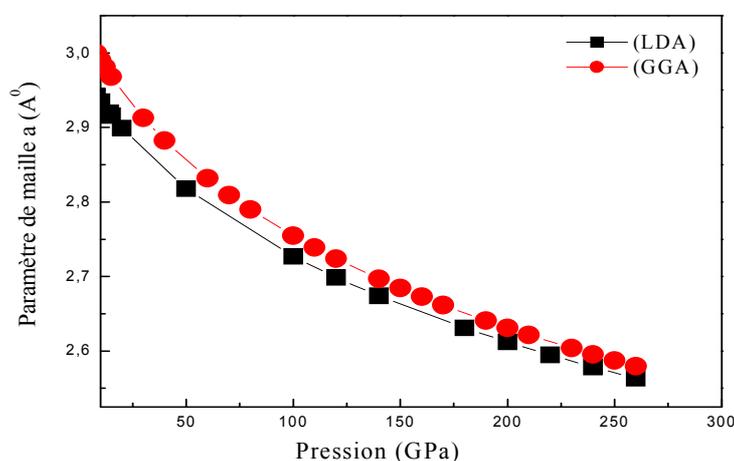


Fig. IV.3.2.12 L'évolution de paramètre de maille en fonction de pression(B1).

D'après un fit, on peut facilement noter une diminution en fonction de la pression comme suit :

$$a(P) = 2,93731 - 0,00234 P + 3,42172E-6 P^2 \quad (\text{LDA}) \quad (\text{IV.1})$$

$$a(P) = 3,01512 - 0,00296 P + 4,88424E-6 P^2 \quad (\text{GGA}) \quad (\text{IV.2})$$

La figure IV.3.2.13, montre que le rapport $\frac{V(p)}{V_0}$ varie en fonction de pression sous la forme d'un polynôme en (LDA) et (GGA). Après un fit nous avons trouvé les relations suivantes :

$$\frac{V(p)}{V_0} = 0,95668 - 0,0021 P + 3,33985E-6 P^2 \quad (\text{LDA}) \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{V(p)}{V_0} = 0,97101 - 0,00262 P + 4,68225E-6 P^2 \quad (\text{GGA}) \quad (\text{IV.4})$$

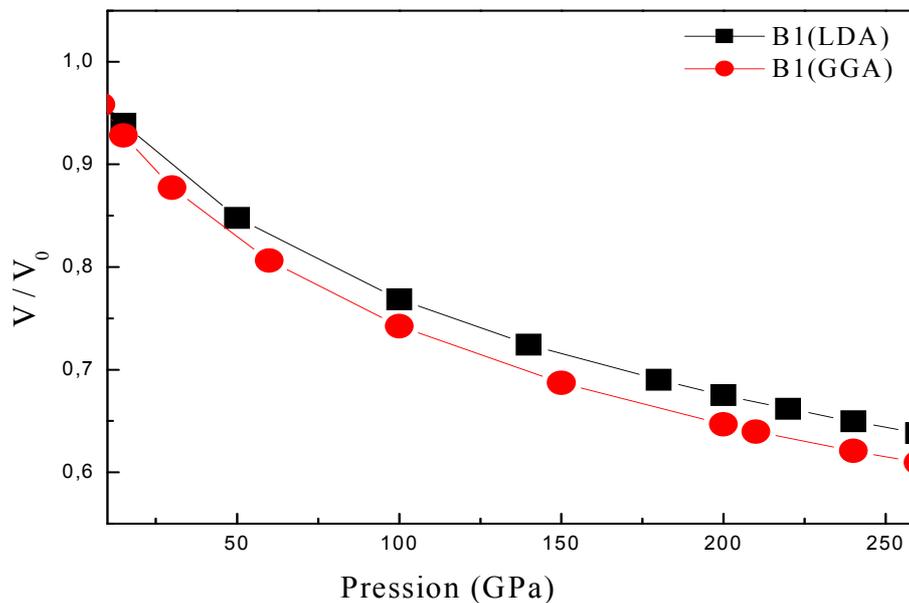


Fig.IV.3.2.13 L'évolution de v/v_0 en fonction de pression phase (B1).

L'évolution du rapport $\frac{V(p)}{V_0}$ en fonction de pression, concernant la phase B1 (rocksalte) est en excellent accord avec celle représentée sur la figure IV.3.2.14, rapporté par J. M. Recio et autres [39]. Il a utilisé une technique expérimentale (Synchrotron-radiation x-ray powder-diffraction) accompagnée par des calculs en (GGA) entre 0 et 30 GPa.

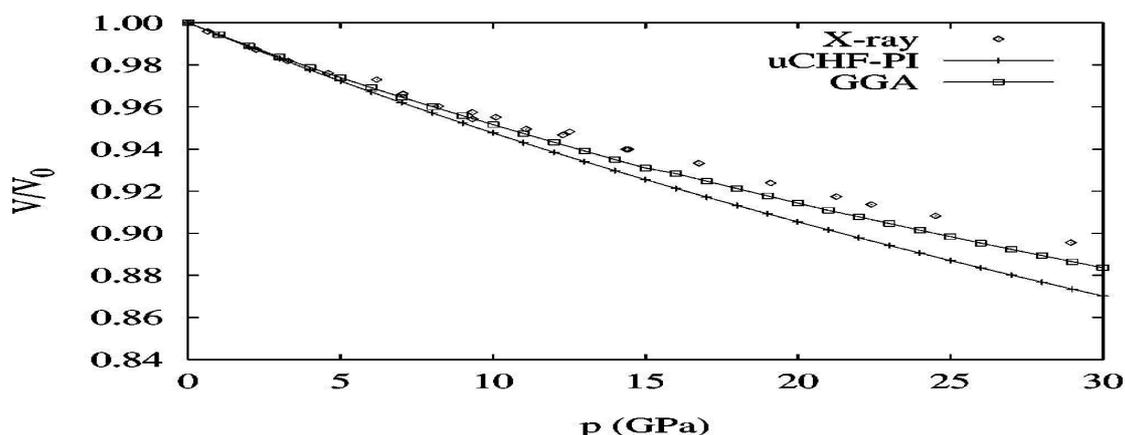


Fig. IV.3.2.14 L'évolution de V/V_0 en fonction de la pression selon la technique x-rayon-diffraction, uCHF-PI et calculs par (GGA) pour le ZnO (B1) [39].

On a résumé les paramètres structuraux de B1(rocksalte) dans le tableau IV.3.2.7. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux mesurés par H. Karzel, S. Desgreniers, J. Serrano, L. Gun Liu et autres [35, 38, 58, 59], ainsi, avec les valeurs calculées dans les références [26, 36].

Le module de la compressibilité B dans cette phase à $P = 10$ GPa est de l'ordre de 207,19 et 177,68 en (LDA) et (GGA), respectivement, la valeur calculée en (LDA) est trop proche à celle rapportée dans les références [35, 38, 46, 60, 61], on peut dire que la résistance de ZnO massif contre la compression est plus grande par rapport aux précédentes phases à cause de l'augmentation de la coordination d'oxygène, de 4 à 6 [62].

La dérivée $B' = 3,6$ et $2,962$ en (LDA) et (GGA), respectivement, notre estimation obtenue en (LDA) est généralement en bon accord avec les valeurs calculées par les calculs ab initio, comme la méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals), basée principalement sur le Hartree-Fock Hamiltonien, avec l'ensemble de base de Gaussien-type, qui a été rapporté par M. Catti et autres [63], ainsi elle est très proche à celle a rapporté dans les références [26, 36].

Tableau IV.3.2.7 : Le paramètre de la maille $a(\text{Å})$, le volume $V_0 = \frac{a^3}{4} (\text{Å}^3)$, le module de la compressibilité B (GPa) et sa dérivé B' de B1 (rocksalte).

| Nos résultats | LDA | GGA | Hartree-Fock | Expérience | |
|----------------|---|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---|
| a | 4.27 ^a , 4.283 ^b | 4.225 4 ^c | 4.275 ^c | 4.30 ^d | 4.271 ^e , 4.28 ^f , 4.283 ^g |
| V ₀ | 18.658 ^a , 19.193 ^b | 18.904 ^c | 20.502 ^c | 19.799 ^d | 19.484 ^e , 19.60 ^f |
| B | 207.2 ^a , 177.68 ^b | 205.7 ^c | 172.7 ^c | 203.3 ^d | 205.5 ^f , 202.5 ^g , 170 ^h |
| B' | 3.6 ^a , 2.962 ^b | 3.90 ^c | 3.68 ^c | 3.6 ^d , 2.7 ⁱ | 3.5 ^g , 3.6 ^f |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cRef [36]; ^dRef [26]; ^eRef [35]; ^fRef [38]; ^gRef [60]; ^hRef [61]; ⁱRef [63].

IV.3.2.4 Phase B2 (CsCl-type)

La symétrie de B2 (CsCl-type) est donnée par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (numéro : 221), le réseau de Bravais est cubique simple. Le motif est constitué d'un atome de Zn placé au sommet et d'oxygène placé au centre, c'est à dire que les atomes dans cette structure occupent les positions suivantes : Zn : (0, 0, 0) et O : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Les propriétés de ZnO dans les trois phases précédentes, ont été le sujet de plusieurs études expérimentales et théoriques dans ces dernières années [41, 35]. Par contre les travaux expérimentaux sont limités à haute pression, malgré le grand intérêt de comportement de ZnO dans la géophysique [64, 27, 36]. Afin, de contribuer à une meilleure compréhension de la stabilité de B2 (CsCl-type), nous avons fait une compression de paramètre de maille indiquée sur la figure IV.3.2.15. On observe sur cette gamme de pression que le paramètre de maille primitive évolue linéairement, avec une pente négative de l'ordre de $(- 0.000631 \pm 0.000001)$ et $(- 0.0006681 \pm 0.000001) \text{ \AA GPa}^{-1}$, en (LDA) et (GGA), respectivement. On note que les estimations par les deux approximations sont très proches avec un écart de l'ordre de 37%.

Comparativement, avec les phases précédentes, on remarque que la phase B2 (CsCl-type) est la phase la plus compressible, ceci est en contradiction avec ce qu'est rapportés dans la référence [39], où il y a une confirmation, que la phase B1(rocksalte) est légèrement plus compressible que les autres phases, peut être que les études auparavant n'a pas arrivé à 300 GPa.

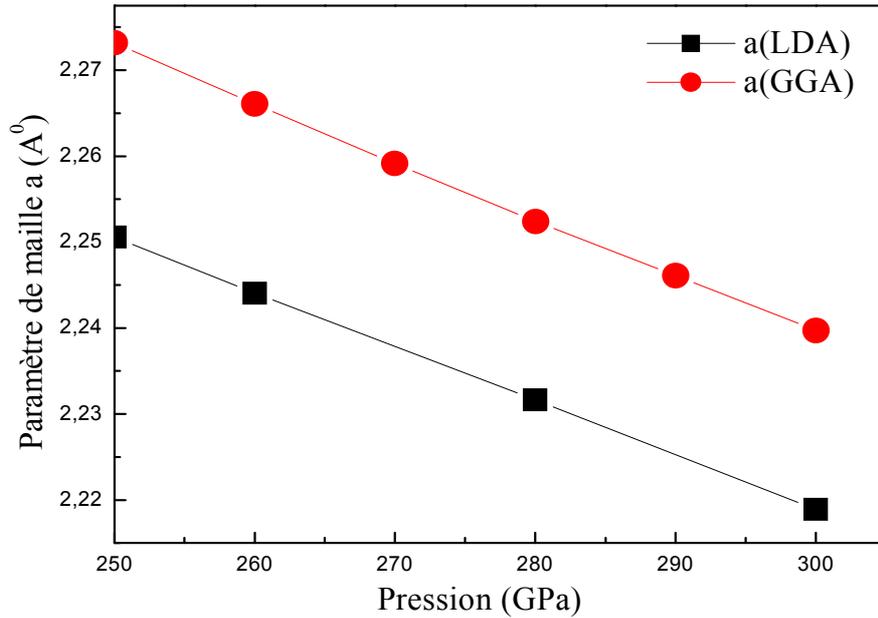


Fig.IV.3.2.15 L'évolution de paramètre de maille en fonction de pression(B2).

La compression provoque une diminution de volume, pour étudier ce comportement, on avait

tracé l'évolution de $\frac{V(p)}{V_0}$ en fonction de la pression, indiqué sur la figure IV.3.2.16.

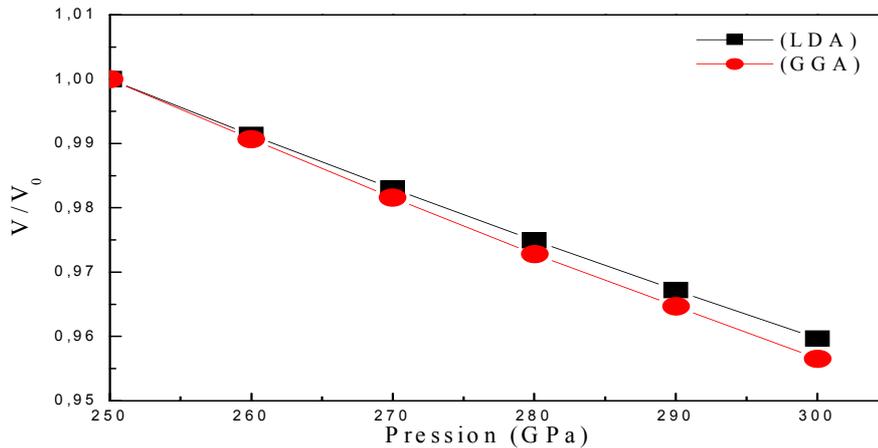


Fig.IV.3.2.16 L'évolution de v/v_0 en fonction de pression (B2).

Nous observons, sur cette figure une diminution linéaire, dont la pente est négative de l'ordre de $(-0.00438 \pm 0.00001) \text{ GPa}^{-1}$ et $(-0.00400 \pm 0.00001) \text{ GPa}^{-1}$ en (LDA) et (GGA), respectivement. Nous avons résumé dans le tableau IV.3.2.8, le paramètre de la maille, le

volume $V_0 = \frac{a^3}{2}$, le module de la compressibilité B et sa dérivée B' à pression de transition $P_{tr} = 260$ GPa avec les deux approximations (LDA) et (GGA).

Nos résultats à propos du paramètre de la maille et le volume sont en excellent accord, comparativement avec les valeurs calculées par J. E. Jaffe et autres [36], par contre, nos résultats à propos du module de la compressibilité est de l'ordre de 234 GPa et 244.5 GPa en (LDA) et (GGA), respectivement.

D'après notre connaissance, il y a un manque des données expérimentales, espérant que nos résultats se seront des bonnes futures prédictions pour les expérimentateurs qui travaillent dans les conditions extrêmes de la pression.

Tableau IV.3.2.8 : Le paramètre de maille $a(\text{Å})$, le volume $V_0 = \frac{a^3}{2} (\text{Å}^3)$, le module de la compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de B2 (Cs Cl-type).

| Nos résultats | LDA | GGA |
|---|---|-----------------------|
| a 3.407 ^a , 3.261 ^b | 3.407 ^c | 3.305 ^c |
| V_0 19.780 ^a , 17.34 ^b 19.785 ^d | 19.785 ^c , 18.073 ^d | 18.073 ^c , |
| B_0 234 ^a , 244.5 ^b | 194.3 ^c | 156.9 ^c |
| B' 3.836 ^a , 3.315 ^b | 3.99 ^c | 3.77 ^c |

^aPrésent travail: calculs par LDA, ^bPrésent travail: calculs par GGA.

^cRef. [36], ^dRef. [58].

On conclue qu'il y a une bonne concordance entre nos résultats et les travaux théoriques et expérimentaux antérieurs, ce qui indique clairement la fiabilité de notre méthode de calculs sous normale et haute pression pour les quatre phases précédentes.

IV.4 Propriétés élastiques

Nous avons calculé les modules élastiques c_{ij} et le module de la compressibilité B en fonction de pression de 0 à 300 GPa en (LDA) et (GGA), pour les quatre phases B4 (wurtzite), B3 (zincblende), B1 (rocksalte) et B2 (CsCl-type).

IV.4.1 Effet de pression sur les modules élastiques de B4 (wurtzite)

La structure de B4 (wurtzite) est déterminée par cinq constants élastiques indépendants : c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} et c_{44} pour décrire le comportement élastique sous forme d'un tenseur [57] :

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

On avait essayé dans ce paragraphe de montrer l'effet de pression hydrostatique de 0 à 10 GPa sur les modules élastiques et le module de la compressibilité dans la phase B4 (wurtzite), ceci est montré sur la figure IV.4.1.17.

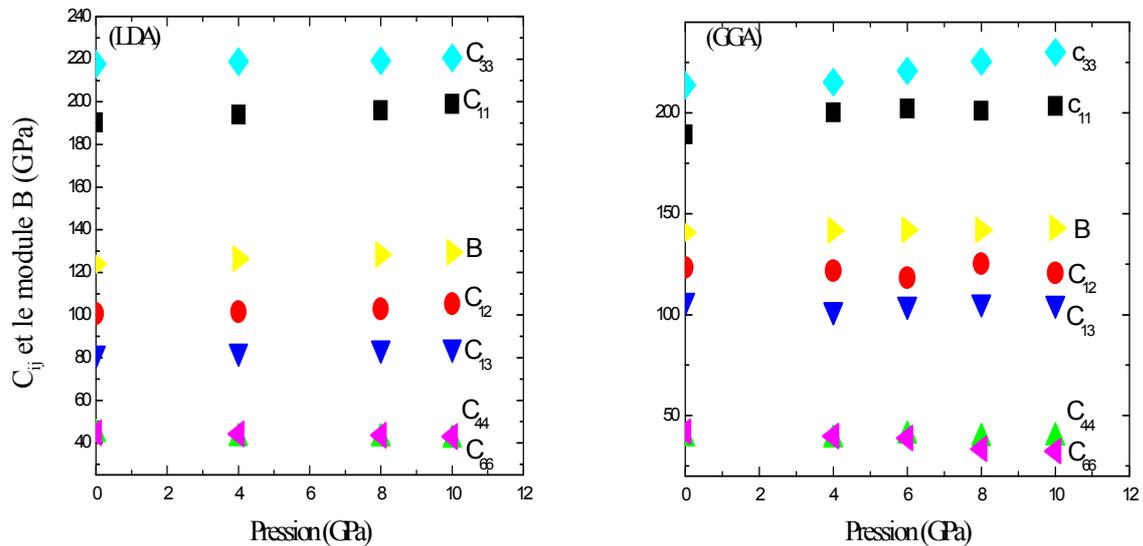


Fig.IV.4.1.17. L'évolution de c_{ij} et B en fonction de pression (B4).

On observe sur cette figure, le module de la compressibilité B et les modules élastiques c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} et c_{66} évoluent presque linéairement en fonction de la pression.

Tableau IV.4.1.9. Les modules d'élasticité c_{ij} (GPa) et leurs dérivées $\frac{dc_{ij}}{dp}$ de B4 (wurtzite) à $P = 0$.

| Nos résultats | | Autres calculs | Expérience |
|----------------------|--|--|---|
| C_{11} | 198 ^a , 196 ^b | 227 ^d , 217 ⁱ , 218 ^e , 226 ^j | 206 ^f , 207 ^g , 190 ^h |
| C_{12} | 118 ^a , 122 ^b | 117 ⁱ , 139 ^j , 137 ^e | 118 ^f , 118 ^g , 121.1 ⁿ |
| C_{44} | 44 ^a , 38,63 ^b | 50 ⁱ , 40 ^j , 38 ^e | 44 ^f , 45 ^g , 39 ^h , 42.47 ⁿ |
| C_{13} | 114 ^a , 81 ^b | 121 ⁱ , 121 ^e | 118 ^f , 106 ^g , 105.1 ⁿ , 118 ^c |
| C_{33} | 246 ^a , 204 ^b | 287 ^c , 206 ^d , 225 ⁱ , 246 ^l , 242 ^j | 211 ^f , 210 ^g |
| C_{66} | 43 ^a , 40 ^b | 40.5 ^e , 43.5 ^j , | |
| $\frac{dc_{11}}{dp}$ | 3.1064 ^a , 3.5095 ^b | 3.18 ^o | 5.32 ^p |
| $\frac{dc_{12}}{dp}$ | 0.00366 ^a , 0.00565 ^b | | |
| $\frac{dc_{44}}{dp}$ | -0.36 ^a , -0.27 ^b | -0.30 ^o | -0.35 ^p |
| $\frac{dc_{13}}{dp}$ | 0.18423 ^a , 0.15062 ^b | | |
| $\frac{dc_{33}}{dp}$ | 0.78781 ^a , 1.001 ^b | | 3.78 ^p |
| $\frac{dc_{66}}{dp}$ | -1,1874 ^a , -1,02725 ^b | -0.84 ^o | -0.30 ^p |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cAutres calculs: Calculs en LDA, ^dAutres calculs: Calculs en GGA.

^(c,d)Ref [66]; ^eRef [67]; ^fRef [68]; ^gRef [69]; ^hRef [70]; ⁱRef [71]; ^jRef [72]; ^lRef [63]; ^mRef [37]; ⁿRef [73]; ^oRef [27]; ^pRef [35].

Les modules élastiques longitudinaux tels que c_{11} et c_{33} évoluent linéairement avec une pente positive égale 3.1064(LDA), 3.5095(GGA) et 0,78781(LDA), 1,001 (GGA), respectivement.

Par contre les modules transversaux c_{44} et c_{66} évoluent avec une pente négative de l'ordre de -0.15236 (LDA), -0.1877 (GGA) et -1,1874 (LDA), -1,02725 (GGA), nos résultats sont en très bon accord avec les valeurs mesurées par F. Decremps et autres [65]. Il a

déterminé les constantes élastiques à partir des mesures de la vitesse d'onde ultrasonique en fonction de la pression jusqu'à 10 GPa, ainsi en bon accord avec les valeurs calculées par A. Zaoui et autres [27]. Le tableau IV.4.1.9, nous résume les valeurs de c_{ij} à $P = 0$ et leurs dérivées, il est remarquable que nos résultats soient très proches à ceux rapportés dans les références [66, 27, 45, 67, 68, 69, 70, 71, 72 et 73].

Les coefficients élastiques varient d'une direction à une autre, ce qui prouve que ces propriétés élastiques sont anisotropiques, ainsi, c_{11} prend la valeur la plus grande par rapport aux autres modules (indiquée dans le tableau IV.4.1.9) ce qui signifie que la structure B4 (wurtzite) résiste plus contre la déformation selon la direction [100], ceci est en très bon accord avec celle rapporté dans les références [27, 45].

Par contre, c_{44} qui représente la mesure de la résistance dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010] ayant la petite valeur, cela signifie que la structure est moins rigide selon la direction [010], cette diminution de rigidité selon cette direction provoque l'instabilité de la phase B4 (wurtzite) au près de la pression de transition de phase [39].

IV.4.2 Effet de pression sur les modules d'élasticité de B3 (zincblende)

B3 (zincblende) est déterminée par trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} qui constitue les composantes d'un tenseur simple, comme suit :

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

La figure IV.4.2.18, montre que les modules d'élasticités c_{11} et c_{12} varient linéairement avec la compression de 2 à 6 GPa selon une pente positive de l'ordre de 3.1064 (LDA), 4.804 (GGA) et 4.804 (LDA), 4.992 (GGA), respectivement.

Par contre c_{44} et le module de cisaillement $c_s = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ varient d'une façon linéaire, avec une pente négative de l'ordre de -0.66 (LDA), -0.55265 (GGA) et -1,698 (LDA), -0,741 (GGA), respectivement. On peut tirer de cette évolution, que la phase B3 (zincblende) a subit

une résistance plus importante à la déformation produite par une contrainte appliquée sur le plan (100) selon la direction [100] que celle d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010].

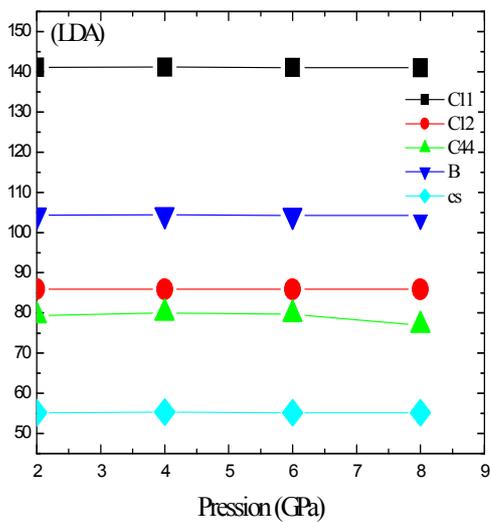
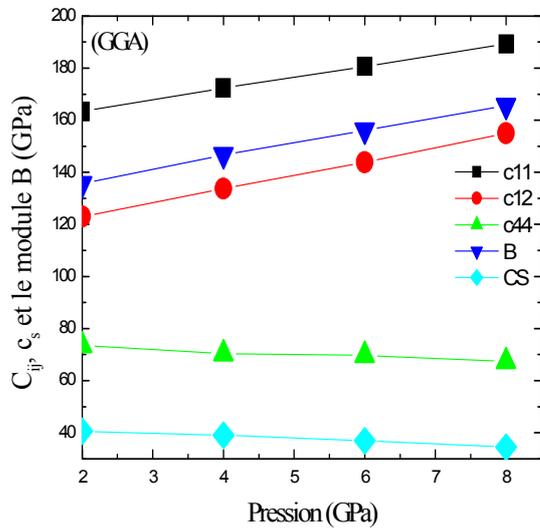


Fig.IV.4.2.18. L'évolution de c_{ij} et B en fonction de pression (B3).

Le tableau IV.4.2.10, montre les valeurs de c_{11} , c_{12} , c_{44} et c_s à $P = 2$ GPa et leurs dérivées. Où, ces résultats en (LDA) et (GGA) sont très proches à ceux calculés dans les références [45, 40].

A notre connaissance, il y a un manque de données expérimentales et théoriques concernant les modules élastiques pour la phase B3 (zincblende), espérant bien que nos résultats seront des futures références.

Table IV.4.2.10. Les modules d'élasticités c_{11} , c_{12} , c_{44} , c_s et leurs dérivées $\frac{dc_{ij}}{dp}$ à $P = 2$ GPa de B3 (zincblende).

| Nos résultats | LDA | GGA | |
|----------------------|--|-------------------------------------|------------------|
| c_{12} | 152 ^a , 121 ^b | 166 ^c , 139 ^d | 158 ^c |
| c_{11} | 191 ^a , 162 ^b | 193 ^d | |
| c_{44} | 146 ^a , 73 ^b | 96 ^d | |
| c_s | 19.5 ^a , 20,5 ^b | 27 ^d | |
| $\frac{dc_{11}}{dp}$ | 3.1064 ^a , 4.804 ^b | | |
| $\frac{dc_{12}}{dp}$ | 4.804 ^a , 4.992 ^b | | |
| $\frac{dc_{44}}{dp}$ | -0.66 ^a , -0.55265 ^b | | |
| $\frac{dc_s}{dp}$ | -1,698 ^a , -0,741 ^b | | |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cRef [66], ^dRef [63].

IV.4.3 Effet de pression sur les modules d'élasticité de B1 (rocksalte)

Nous avons essayé d'étudier l'évolution des modules élastiques en fonction de pression hydrostatique de B1 (rocksalte) entre 8 et 15 GPa. La figure IV.4.3.19 montre une évolution linéaire de c_{11} , c_{12} , c_{44} et c_s en fonction de pression, avec une pente positive (indiquées dans le tableau IV.4.3.11).

Nos résultats concernant les modules d'élasticités c_{11} , c_{12} , c_{44} , c_s et leurs dérivées à $P = 12$ GPa sont résumés dans le tableau IV.4.3.11. Il est remarquable qu'ils soient en très bon accord avec les valeurs calculées dans la référence [66], où ils ont utilisé le code ABINIT.

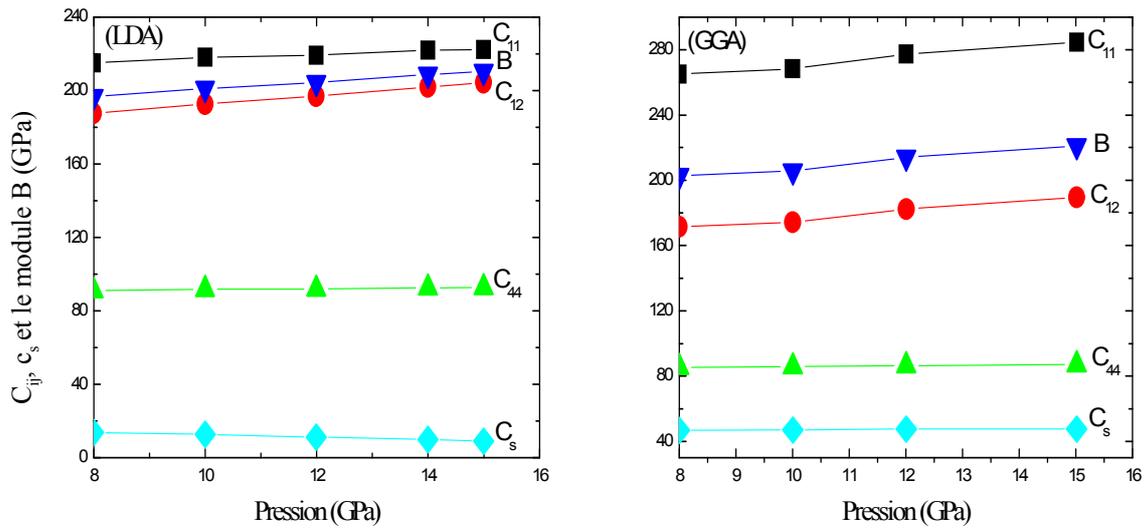


Fig.IV.4.3.19. L'évolution de c_{ij} et B en fonction de pression (B1).

Tableau IV.4.3.11 Les modules d'élasticité c_{ij} , c_s et leurs dérivées de B1 (rocksalte) à P =12 GPa.

| Nos résultats | LDA | GGA |
|----------------------|---------------------------------------|------------------|
| C_{11} | 277 ^a , 234 ^b | 326 ^c |
| C_{12} | 168 ^a , 149 ^b | 112 ^c |
| C_{44} | 89 ^a , 83 ^b | 112 ^c |
| C_s | 54 ^a , 42 ^b | 83 ^c |
| $\frac{dc_{11}}{dp}$ | 1.14 ^a , 1.81 ^b | |
| $\frac{dc_{12}}{dp}$ | 2.4 ^a , 2.47 ^b | |
| $\frac{dc_{44}}{dp}$ | 0.25 ^a , 0.26 ^b | |
| $\frac{dc_s}{dp}$ | 0.63 ^a , 0.17 ^b | |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

^cRef [66].

En raison d'un manque des données expérimentales concernant les propriétés élastiques de B1 (rocksalte), nos résultats se seront des prédictions pour les futurs travaux et pourront servir à la référence.

IV.4.4 Effet de pression sur les modules d'élasticité de B2 (Cs Cl-type)

Le groupe d'espace de la structure B2 (CsCl-type) est $Pm\bar{3}m$, le réseau de Bravais est cubique simple, ayant trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} . Dans ce présent travail, nous avons essayé de contribuer dans l'étude de l'effet de pression sur les constants élastiques et le module de cisaillement $c_s = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$.

La figure IV.4.4.20, montre l'évolution des modules d'élasticités c_{11} , c_{12} , c_{44} , c_s et le module de la compressibilité B dans la gamme de pression de 250 à 300 GPa est linéaire avec des pentes positives indiquées dans le tableau IV.4.4.12.

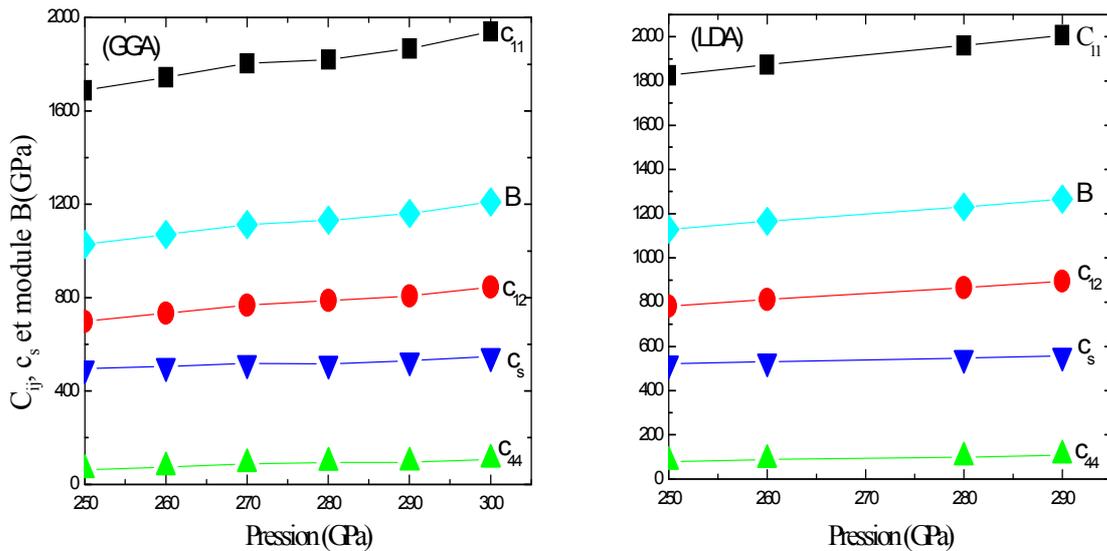


Fig.IV.4.4.20. L'évolution de c_{ij} et B en fonction de pression (B2).

Le tableau IV.4.4.12 résume les valeurs c_{11} , c_{12} , c_{44} , le module de cisaillement $c_s = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$ à $P = 260$ GPa et leurs dérivées.

Tableau IV.4.4.12 Les modules d'élasticités c_{ij} , c_s et leurs dérivées de la phase B2 (Cs Cl-type) à $P = 260$ GPa

Nos résultats

| | |
|----------------------|---------------------------------------|
| C_{11} | 187 ^a , 174 ^b |
| C_{12} | 111 ^a , 133 ^b |
| C_{44} | 87 ^a , 74 ^b |
| C_s | 38 ^a , 505 ^b |
| $\frac{dc_{11}}{dp}$ | 4.5 ^a , 4.7 ^b |
| $\frac{dc_{12}}{dp}$ | 2.79 ^a , 2.78 ^b |
| $\frac{dc_{44}}{dp}$ | 0.70 ^a , 0.83 ^b |
| $\frac{dc_s}{dp}$ | 0,85 ^a , 0.96 ^b |

^aPrésent travail: calculs en LDA, ^bPrésent travail: calculs en GGA.

A notre connaissance, il existe un manque des données expérimentales et théoriques à haute pression, espérant bien, que nous avons contribué par ces résultats théoriques pour des futures références.

IV.5 Propriétés électroniques

La majorité des nouvelles fonctionnalités électroniques sont basées sur notre capacité de changer leurs propriétés. Comme exemple, on peut facilement changer les concentrations de porteur de charge (par dopage), des champs et des densités de courant à distances finies de 0,1 à 10 μm [80], dans ce présent travail, on essaye de changer les propriétés électroniques de ZnO par l'application des contraintes, c'est-à-dire, on essaye d'étudier l'effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie et sur l'énergie de gap pour les quatre phases sur une gamme très importantes de 0 à 300 GPa. Les propriétés optiques et le transport électronique sont gouvernés par la structure de bandes électroniques autour le maximum et le minimum de la bande de valence et celle de conduction, respectivement. Il est nécessaire d'analyser la structure des bandes d'énergie et la densité des états électroniques pour étudier l'effet de pression sur les propriétés électroniques dans les quatre phases de ZnO massif.

IV.5.1 Effet de pression sur la structure des bandes d'énergie et la densité partielle des états électroniques (PDOS).

La structure des bandes d'énergie d'un semi-conducteur est un paramètre essentiel dans l'étude des propriétés électroniques, la connaissance de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour des applications électroniques.

Les diagrammes de la structure des bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent le vecteur d'onde \mathbf{k} , le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin.

Ces diagrammes peuvent être employés pour explorer les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Donc, la structure des bandes d'un semi-conducteur donné est un paramètre essentiel pour la détermination des nouvelles fonctionnalités. En conséquence, la connaissance de la structure des bandes est très importante dans l'étude des propriétés électroniques.

La structure des bandes d'énergie présentées ci-après ont été obtenues à l'aide d'une méthode de calcul quantique ab-initio est basée sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La résolution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ se fait à l'aide d'une fonction d'onde exacte, en ne prenant pas en compte l'interaction spin-orbite [12]. Les diagrammes des bandes d'énergie sont calculés à travers les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités partiales d'états pour les quatre phases de ZnO, car le PDOS est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique, par conséquent, il représente un ingrédient essentiel, déterminant les propriétés électroniques des solides comme la distribution d'énergie des électrons dans les deux bandes permises [13].

Dans les calculs des bandes d'énergie en particulièrement la largeur de gap dans la structure B4 (wurtzite) et les autres structures cubiques, on avait choisi une valeur de l'ordre de 2.4 eV (LDA) et 2.6 eV (GGA), respectivement, pour l'opérateur ciseau (Scissors). Car la position relative de la bande conduction à la bande de valence est incorrecte quand les valeurs propres de Kohn-Sham sont employées. Afin que, d'essayer de fixer ce problème inhérent à la DFT, nous permettons à un décalage rigide de la bande de conduction en ce qui concerne la bande de valence [12].

IV.5.1.1. Phase B4 (wurtzite)

Nous avons étudié l'évolution de la structure des bandes d'énergie et le PDOS (Partial Density of states) en fonction de la pression pour pouvoir comprendre mieux l'effet de la pression sur la structure des bandes d'énergie, ainsi sur l'énergie de gap pour chaque phase, nous commençons par la phase B4 (wurtzite).

CASTEP fait le calcul de l'Hamiltonien pour chaque valeur de \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin selon les points donnés : G, K, M, A, H, L, X sont les points ayant la symétrie la plus élevée avec les coordonnées :

$$G(0,0,0), K\left(\frac{1}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right)\frac{2\pi}{a}, A\left(0,0,\frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{c}, M\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)\frac{2\pi}{a}, L\left(\frac{2\pi}{a}\frac{1}{2}, \frac{2\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{2\pi}{c}\frac{1}{2}\right), \\ H\left(\frac{2\pi}{a}\frac{1}{3}, \frac{2\pi}{a}\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{2\pi}{c}\frac{1}{2}\right), \text{ dans la première zone de Brillouin [8].}$$

La figure IV.5.1.20, montre que la phase B4 (wurtzite) a un gap direct à $P = 0$ GPa, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point G (0, 0, 0) selon le même vecteur d'onde \mathbf{k} dans la 1^{ère} zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Ceci est en excellent accord avec ceux publiés dans les travaux expérimentaux [74, 75], ainsi, avec ceux calculés par E. Jaffe et autres [36].

La transition énergétique minimale entre les deux bandes permises peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de la lumière d'une façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect [76].

Afin de déterminer la valeur de l'énergie de gap à $P = 0$ GPa, nous avons agrandi le diagramme de la structure des bandes d'énergie autour le point G (0, 0, 0), elle est de l'ordre de 3.4eV (LDA) et 3.45eV (GGA), (indiquée dans le tableau IV.5.1.12), si on fait une comparaison avec les valeurs de gap mesurées et calculées, on trouve un excellent accord avec celles expérimentales de l'ordre 3.44 eV et 3.45 eV mesurées par K. Hummer et W. Y. Ling et autres [74, 75], respectivement et avec celle calculée par J. R. Chelikowski [77], où il a utilisé la méthode pseudo-potentielle (PM), mais avec un grand écart avec celle calculée par J. E. Jaffe et autres [26]. Où, il a utilisé la méthode ab initio Hartree- Fock.

Une attention particulière sera portée sur la structure des bandes d'énergie et le PDOS à pression nulle où on peut noter que les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes, trois étant occupées et une inoccupée.

La bande la plus basse est intermédiaire entre -17.5 eV et -18.75 eV (LDA) et de -17.5 eV à -16.75 eV (GGA) est majoritairement originaire des niveaux O : 2s, nos résultats sont en bon accord avec la valeur expérimentale mesurée par L. Ley et autres [78], ainsi, en excellent accord avec ceux publiés dans les référence [26, 77, 79].

La bande immédiatement supérieure, c'est une bande étroite de largeur de l'ordre de - 6.25 eV à - 4.125 eV (LDA) et de -5.50 eV à - 4.125 eV (GGA). Nos résultats sont indiqués dans le tableau IV.5.1.12 ci-dessous.

Tableau IV.5.1.12 Valeurs de gap et en différents points choisis de la structure des bandes d'énergies (en unité eV) de B4 (wurtzite) à P = 0 GPa.

| L'état | Nos resultats | HF | LDA | PM | Expérimental |
|----------------------|---|--------------------|--------------------------------------|--------------------|--|
| G_{1v} | 0.00 ^a , 0.00 ^b | 0.00 ^c | 0.00 ^d | 0.00 ^f | 0.00 |
| $G_{1c}(\text{Gap})$ | 3.4 ^a , 3.45 ^b | 11.7 ^c | 2.26 ^d , 3.8 ^e | 3.5 ^f | 3.44 ^g , 3.4 ⁱ , 3.45 ^j |
| G_{3v} | - 4.75 ^a , -4.6 ^b | -5.47 ^c | - 4.45 ^d | -5.6 ^f | -5.2 ^k , -5.4 ^l |
| Zn (3d) | - 6.4 ^a , -5.5 ^b | -10 ^c | | | - 8.6 ^m , -7.5 ⁿ |
| O (2s) | -18.5 ^a , -17.5 ^b | -23 ^c | -16.7 ^d | -20.5 ^f | -21.5 ^k |

^aPrésent travail: calculs par LDA, ^bPrésent travail: calculs par GGA.

^cRef [26] ; ^dRef [79]; ^eRef [70] ; ^fRef [77] ; ^gRef [74]; ^hRef [80]; ⁱRef [81]; ^jRef [75]; ^kRef [78]; ^lRef [82]; ^mRef [83]; ⁿRef [84].

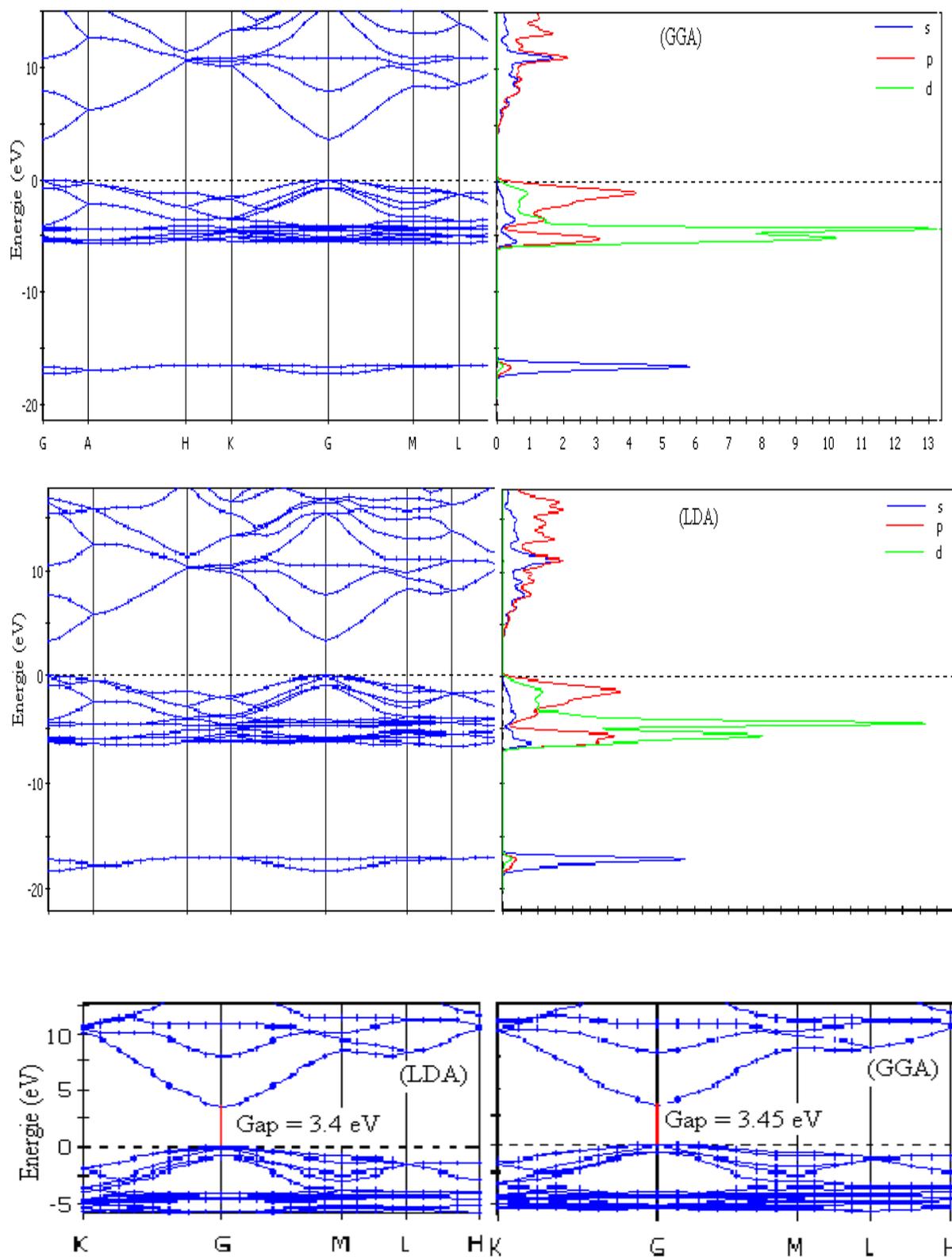


Fig. IV.5.1.21 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B4 à P = 0 GPa.

On note sur la figure IV.5.1. 22, que les niveaux les plus hauts en énergie de cette bande de - 4.75 eV à - 4.125 eV (LDA) et de - 4.5 eV à - 4.125 eV (GGA) sont majoritairement issus

des niveaux Zn : 3d, assez localisés. Par contre, les niveaux les plus bas de - 6.25 eV à -5.75 eV (LDA) et de - 5.50 eV à - 5.375 eV (GGA) correspondent à une hybridation forte des niveaux Zn : 3d et O : 2p, ceci est en excellent accord avec celle trouvée par J. E. Jaffe et les autres [36]. En raison de l'hybridation, ces deux sous bandes sont combinées et ne forment qu'une bande étroite.

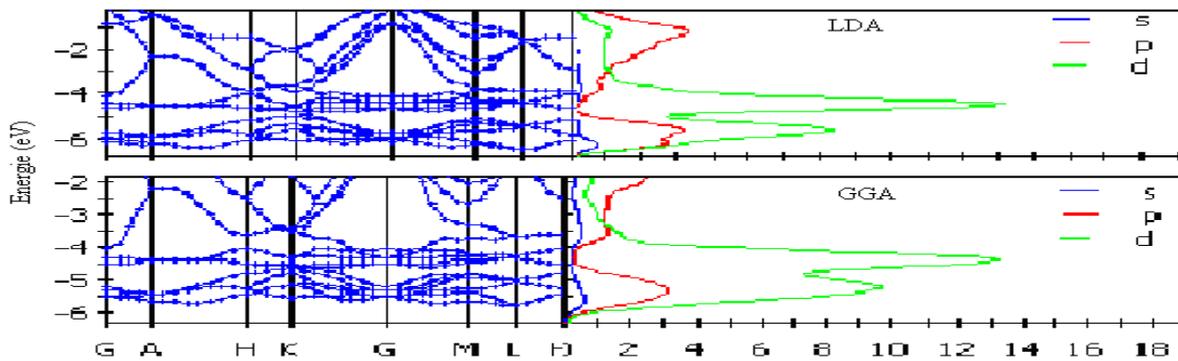


Fig.IV.5.1.22 L'hybridation des niveaux Zn : 3d et O : 2s, 2p à P = 0 (B4)

La dernière bande d'énergie occupée est intermédiaire de -1.00 eV à 0.00 eV (LDA) et de - 0.75 eV à 0.00 eV (GGA), le maximum de cette bande est situé en G (0. 0. 0), elle est assez large; il s'agit de la bande de valence. Les niveaux de cette bande sont issus des niveaux O : 2s, 2p et Zn : 4s, 4p. La bande de conduction (inoccupée) est à 3.4 eV (LDA) et 3.45 eV (GGA), de plus que la bande de valence avec un minimum au point G (0. 0. 0), c-à-d que le ZnO dans la phase B4 (wurtzite) est un semi-conducteur univallé [76]. La figure IV.5.1.23, montre que le sommet de la bande de valence est éclaté en trois niveaux dits excitons par l'effet du champ cristallin [85]. La valeur de la largeur de la bande interdite E_g constitue un paramètre essentiel pour la fabrication des dispositifs électroniques, malgré cette importance, il existe un peu des travaux expérimentaux concernant l'effet de la pression et de la température sur l'énergie de gap pour les semi-conducteurs [85]. Des mesures de transmission optique ont permis d'étudier son évolution en fonction de pression [86] :

$$E_g = E_g(0) + 0,47.P + 0,0018.P^2 \text{ (eV)} \quad \text{(IV.7)}$$

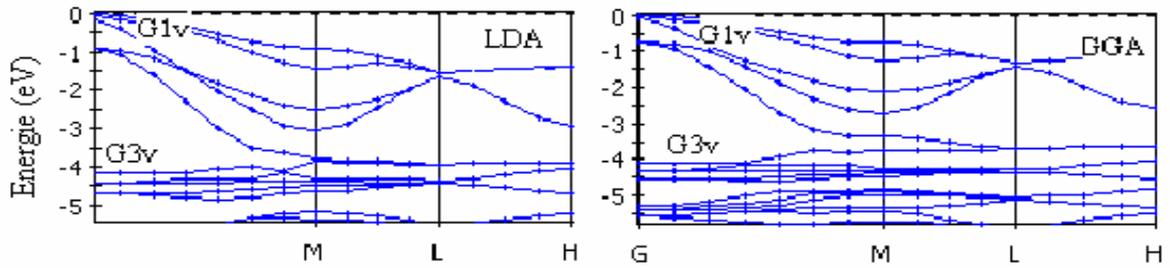


Fig. IV.5 1.23 La structure des bandes d'énergie autour le point G pour B4 à P = 0

IV.5.1.1.1 Effet de pression sur l'énergie de gap de B4 (wurtzite).

De même analogie, nous avons schématisé sur la figure IV.5.1.26, l'évolution l'énergie de gap en fonction de pression entre 0 et 10 GPa.

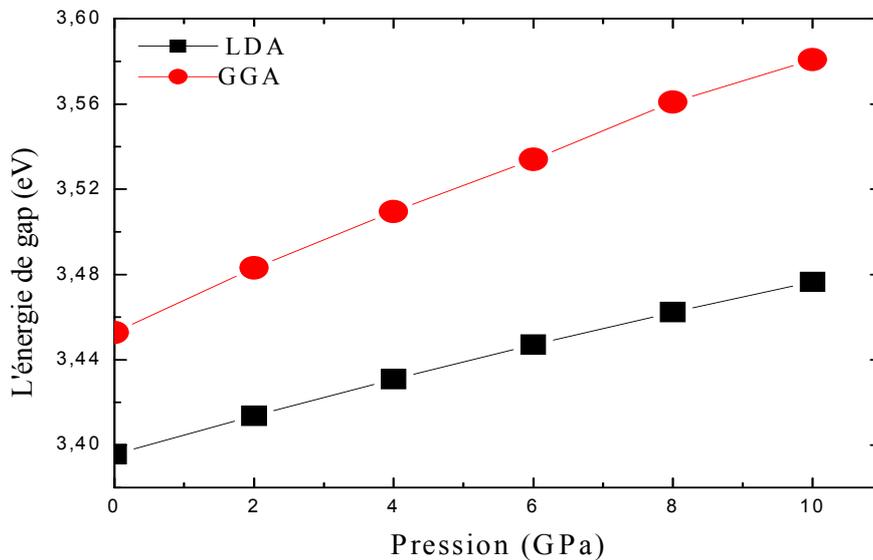


Fig. IV.5.1.26 L'évolution du gap en fonction de pression dans la phase B4.

Sur cette figure, on observe que la largeur de gap évolue linéairement en fonction de la croissance de pression sous la formule suivante (d'après un fit) :

$$E_g = 3.39582 + 0,00912 P \text{ (LDA)}$$

(IV.8)

$$E_g = 3,45276 + 0,01532 P \text{ (GGA)} \quad \text{(IV.9)}$$

Les coefficients de pression de la bande de gap de B4 (wurtzite) sont: $E_g(0) = 3.395 \text{ eV}$ (LDA) et $3,453 \text{ eV}$ (GGA).

L'effet de la pression sur la bande de valence est très compliqué. Afin que contribuer à une bonne compréhension de cet effet. Nous avons représenté l'évolution des paramètres structuraux $\frac{a}{a_0}$, $\frac{c}{a}$, $\frac{V}{V_0}$ et paramètre interne u sur la figure IV.5.1.27.

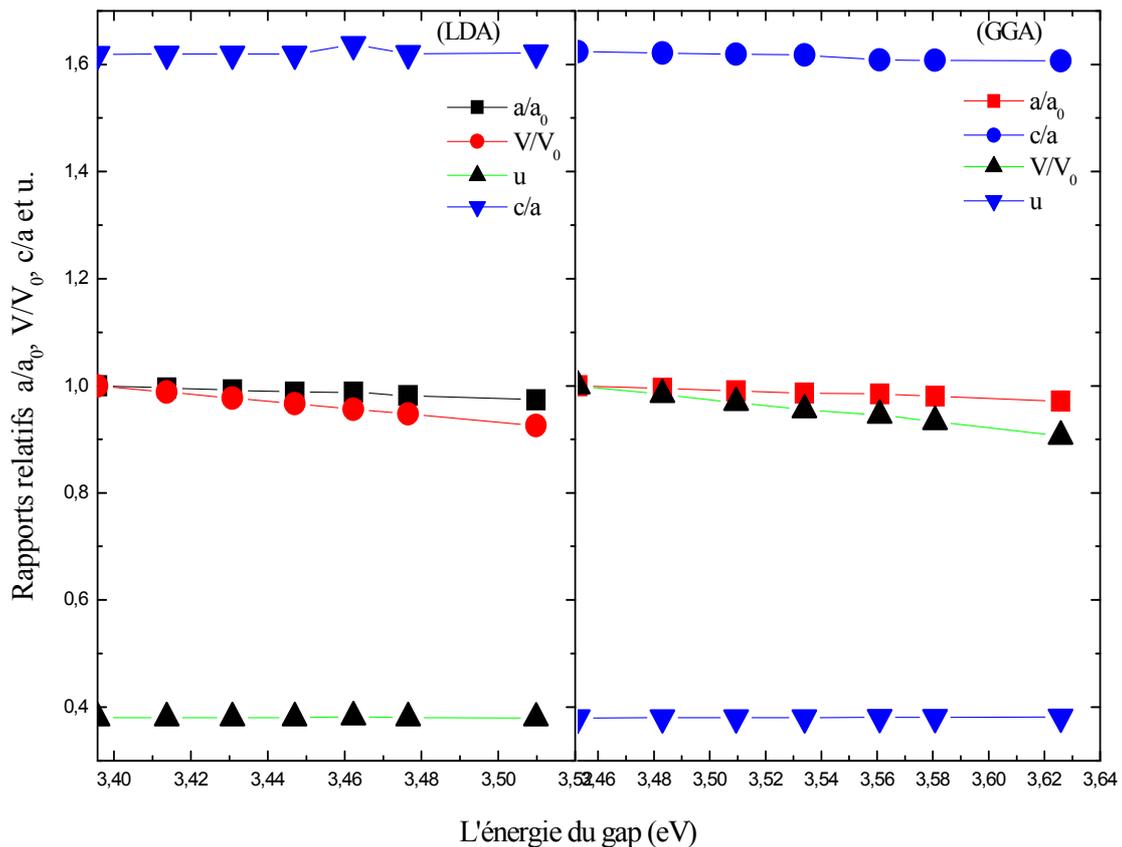


Fig.IV.5. 1. 27 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B4.

D'après cette figure, on observe, une évolution linéaire entre les paramètres structuraux et l'énergie de gap, selon un fit linéaire pour chaque paramètre on note une pente négative, pour le rapport $\frac{a}{a_0}$ est de l'ordre $-0,0225 \text{ eV}^{-1}$ (LDA) et $-0,00467 \text{ eV}^{-1}$ (GGA), ainsi, de $-0,6551 \text{ eV}^{-1}$

(LDA) et $-0,53416 \text{ eV}^{-1}$ (GGA) pour le rapport $\frac{V}{V_0}$, mais avec une pente positive d'ordre

$0,01858 \text{ eV}^{-1}$ (LDA) et $0,0098 \text{ eV}^{-1}$ (GGA) pour le rapport $\frac{c}{a}$ et une petite évolution du

paramètre u en fonction de gap , déterminée par une pente positive de l'ordre de $0,00582 \text{ eV}^{-1}$ (LDA) et $0,0060 \text{ eV}^{-1}$ (GGA).

IV.5.1.2 Phase B3 (zincblende)

La phase B3 (zincblende) a une structure cubique, caractérisée par le paramètre de la maille primitive, nous avons essayé d'étudier l'effet de l'augmentation de la pression sur la structure des bandes d'énergie, la largeur de la bande de gap et la densité des états partielle selon le vecteur d'onde k dans la première zone de Brillouin aux points de haute symétrie, comme montre la figure IV.5.1.28, ci-dessous Selon les directions suivantes :

Selon la direction [100]: $\overline{\Gamma\Delta - X}$

Selon la direction [111]: $\overline{\Gamma\Lambda - L}$

Selon la direction [110]: $\overline{\Gamma\Sigma - K}$

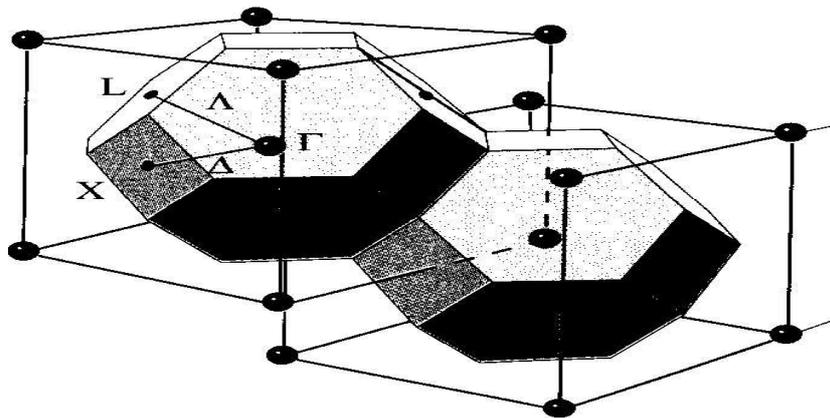


Figure IV.5.1.28 La première zone de Brillouin et les points de haute symétrie dans la phase B3 [76].

La figure IV.5.1.29, nous montre que le gap est toujours direct de l'ordre de $3,31 \text{ eV}$ (LDA) et de $3,38 \text{ eV}$ (GGA). Les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes, trois étant occupées et la quatrième est inoccupée. La bande la plus basse est de l'ordre de $-17,55 \text{ eV}$ (LDA) et de $-17,5 \text{ eV}$ (GGA) est majoritairement originaire des niveaux O : 2s. La bande immédiatement supérieure c'est une bande très étroite de largeur de l'ordre de $-6,75$ à $-4,75 \text{ eV}$ (LDA) et de $-6,25$ à $-4,5 \text{ eV}$ (GGA). On note, sur la figure IV.5.1.30 que les niveaux les plus bas sont intermédiaire de $-6,75$ à $-5,00 \text{ eV}$ (LDA) et de $-6,25$ à $-4,75 \text{ eV}$ (GGA), cette sous bande correspond à une hybridation forte des niveaux Zn : 3d et O : 2p.

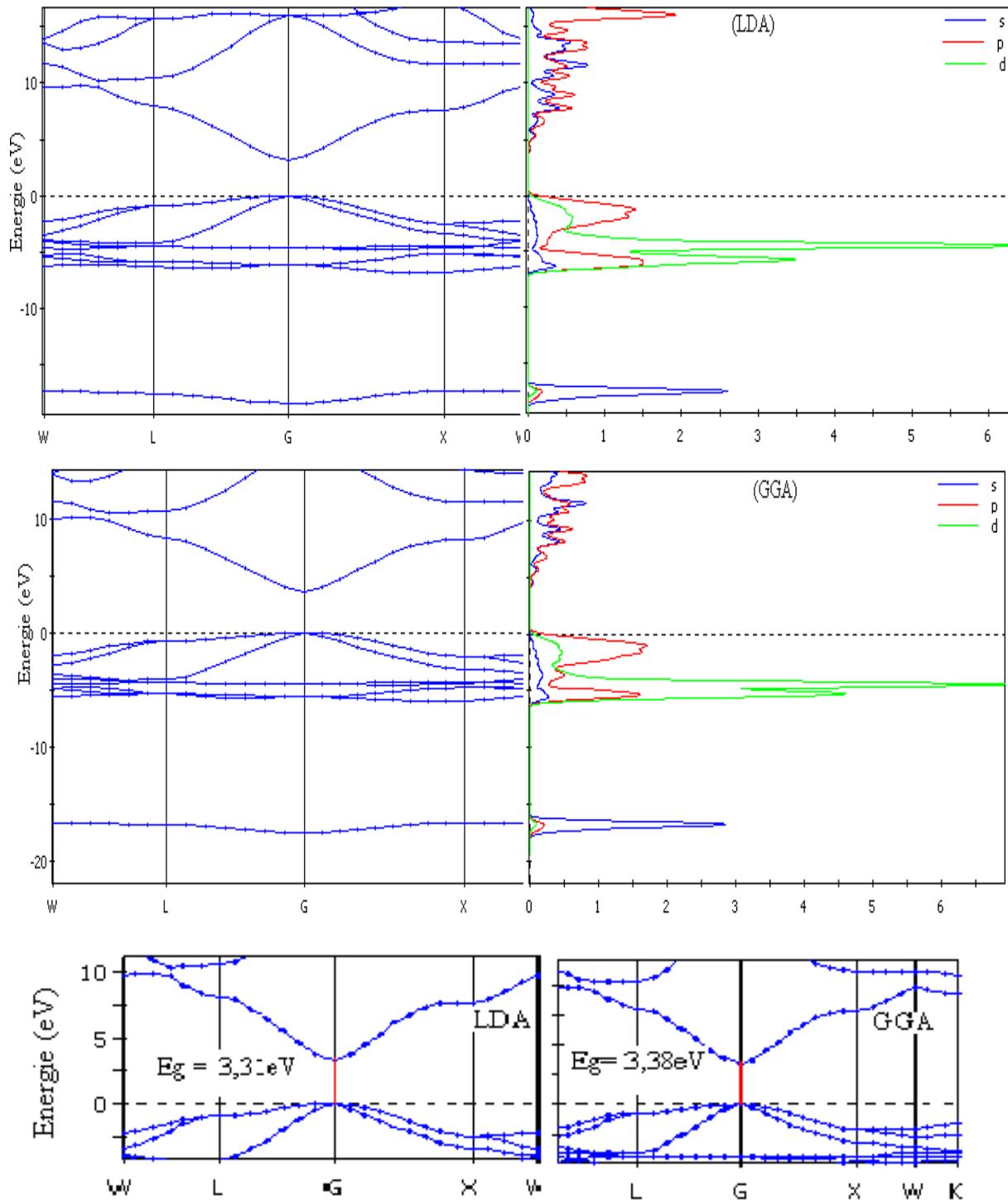


Fig. IV.5.1.29 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap en B3 à P = 2 GPa

Par contre, les niveaux les plus hauts en énergie de cette bande sont de -4.5 à -4 eV (LDA) et de -4.5 à -4.25 eV (GGA), ces niveaux sont majoritairement issus des niveaux Zn : 3d, assez localisés.

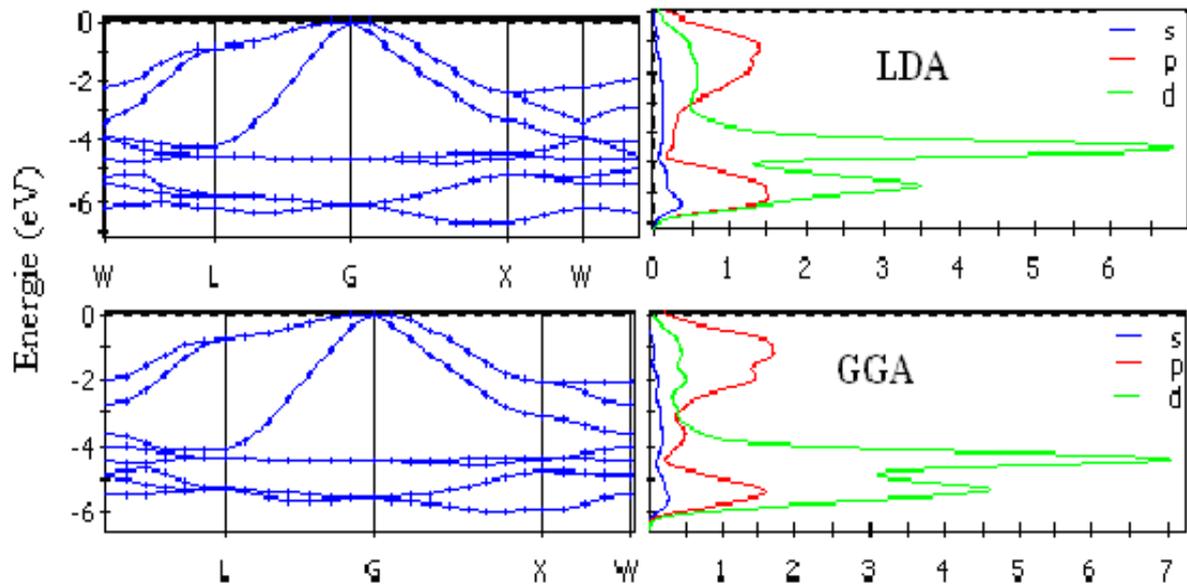


Fig.IV.5.1.30 L'hybridation des niveaux Zn : 3d et O : 2p de B3 à P = 2 GPa

La troisième bande occupée (bande de valence) est intermédiaire de - 4,25 à 0,00 eV (LDA) et de - 4.00 à 0.00 eV (GGA), c'est la bande la plus large par rapport à ces dernières. Si on fait une petite comparaison avec celle dans la phase de B4 (wurtzite), on trouve que le sommet de la bande de la valence dans la phase B3 (zincblende) est éclaté en deux niveaux seulement comme montre la figure IV.5.1.30.

IV.5.1.2.1 Effet de pression sur l'énergie du gap de B3 (zincblende)

L'évolution linéaire de la largeur de la bande de gap en fonction de l'augmentation de la pression c'est l'observation la plus importante, représentée sur la figure IV.5.1.33, celle est

représentée par une pente : $\frac{dE_g}{dp} = 0,00719 \text{ eV} \cdot \text{GPa}^{-1}$ (LDA) et $\frac{dE_g}{dp} = 0,004875 \text{ eV} \cdot \text{GPa}^{-1}$

(GGA).

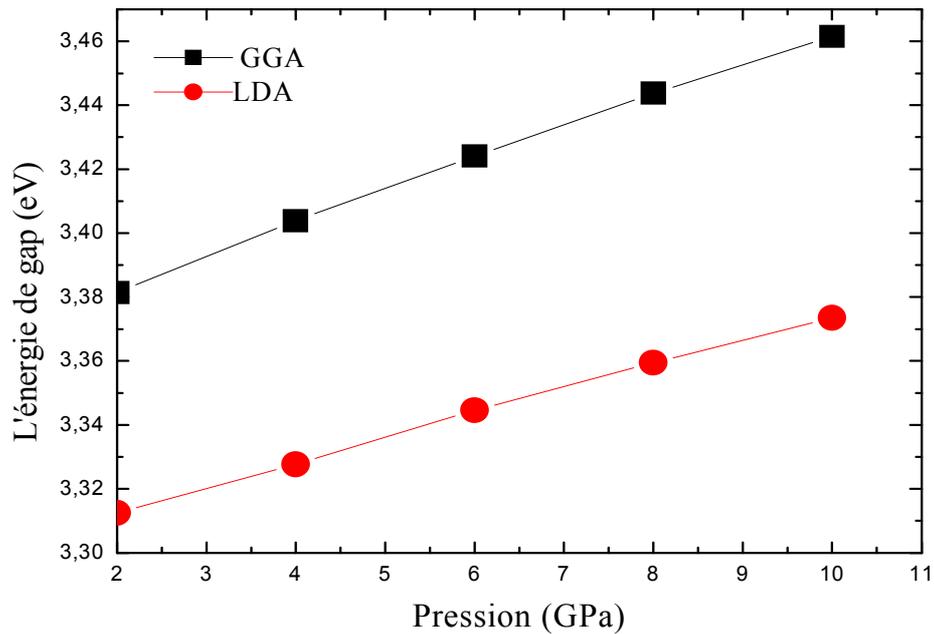


Fig.IV.5.1.33 L'évolution du gap en fonction de pression dans la phase B3.

La figure IV.5.1.34, nous représente la relation entre les paramètres structuraux et l'énergie de gap durant la compression hydrostatique de B3 (zincblende), on observe aussi que si les rapports de $\frac{a}{a_0}$ et $\frac{V}{V_0}$ diminuent, l'énergie de gap augmente linéairement. On tire de cette évolution de la largeur du gap en fonction de pression que l'énergie du gap augmente avec la compression ceci est en très bon accord avec les valeurs mesurées par W. R. L. Lambrecht et autres [87] dans le cas de GaN dans la phase B3 (zincblende).

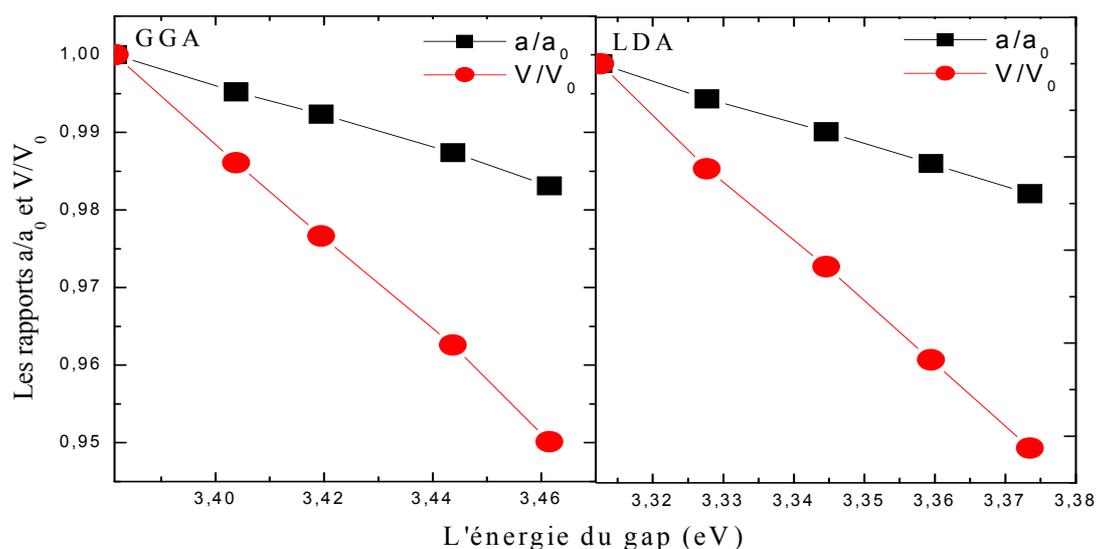


Figure IV.5.1.34 L'évolution des rapports a/a_0 et V/V_0 en fonction de gap (B3)

IV.5.1.3 Phase B1 (rocksalte)

Comme précédemment, nous avons essayé d'étudier l'effet de la croissance de pression sur la structure des bandes d'énergie, la densité partielle des états PDOS et l'énergie de gap de B1 (rocksalte) à $P = 15$ GPa, comme le montrent la figure IV.5.1.35, sur laquelle, on note que le maximum de la bande de valence est sur le point L qui se trouve sur la frontière de la première zone de Brillouin selon la direction [111] et le minimum de la bande de conduction se trouve selon le point G (0, 0, 0), c.-à-d. au centre de la première zone de Brillouin, ces deux points ne sont pas sur le même vecteur d'onde \mathbf{k} , on peut dire que le gap est indirect, nos résultats sont en excellent accord avec ce qui a été rapporté dans l'étude expérimentale faite par A. Segura et autres [88], ainsi, avec les résultats calculés par les méthode ab initio par J. E. Jaffe, B. Amrani et autres [89, 90], respectivement.

D'après le PDOS, les bandes d'énergie sont réparties en quatre groupes, trois étant occupées et une inoccupée. La bande la plus basse est issue des niveaux O : 2s et la bande immédiatement supérieure c'est une bande très étroite de la largeur de l'ordre de - 8.75 eV à - 5.0 eV(LDA) et de -6.65 eV à -4.75 eV(GGA), correspond à une hybridation forte des niveaux Zn : 3d et O : 2p, ceci est en très bon accord avec celle trouvée par A. Segura et autres [88], ainsi avec la structure des bandes d'énergie calculées par J. E. Jaffe et B. Amrani [89, 90].

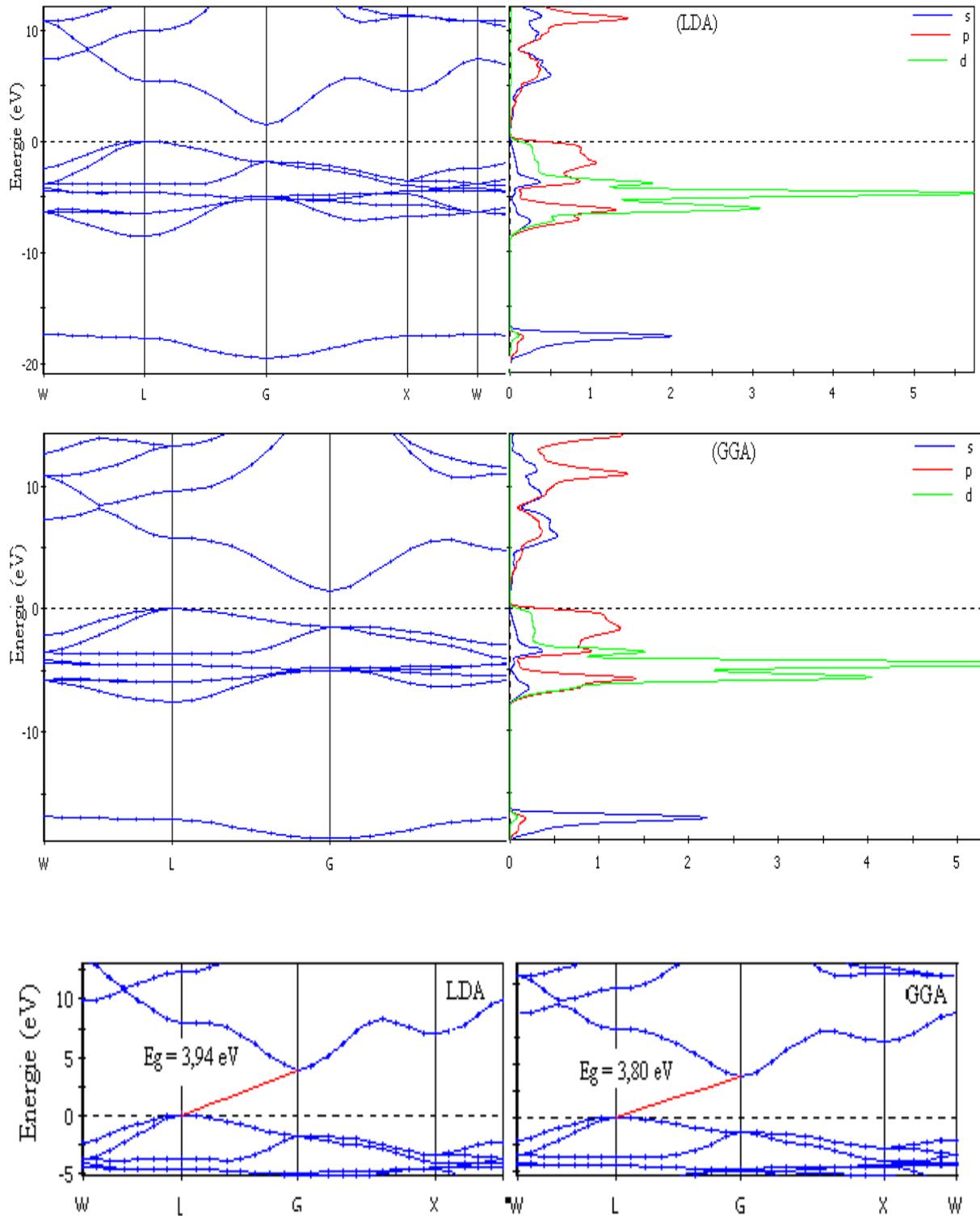


Fig.IV.5.1.35 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie de gap de B1 à P = 15 GPa

Nous avons résumé nos résultats sur le tableau IV.5.1.13. Où on peut noter l'excellent accord entre nos résultats concernant le maximum d'énergie de bande de valence et l'énergie

de gap aux valeurs expérimentales calculées par W. Ling et autres [75], par contre, les valeurs de la largeur de la bande de valence sont loin de celle calculée par B. Amrani et autres [90].

Tableau IV.5.1.13 Valeurs des énergies choisies de la structure des bandes de B1 (rocksalte) à P = 10 GPa.

| L'état | LDA ^a | GGA ^b | autres calculs | Expérimental |
|-----------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| G _{Iv} | 0.00 | 0.00 | 0.00 ^d | 0.00 ^c |
| G _{1c} (Gap) | 3.94 | 3.80 | 1.1 ^d | 2,45 ^c |
| Largeur B.V(G) | 3.75 | 3.75 | 18.70 ^d | |

LDA^a et GGA^b nos resultants; ^cRef [75]; ^dRef [90].

IV.5.1.3. 1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B1 (rocksalte).

Afin d'avoir une bonne compréhension d'effet de pression sur l'évolution d'énergie de gap, on avait tracé E_g(p) en fonction de pression sur la figure IV.5.1.37, on a trouvé que E_g(P) varie selon une fonction polynômiale comme suit :

$$E_g = 3.81303 + 0.01661 P - 2.08621E-5 P^2 \quad \text{en (LDA)} \quad (\text{IV.11})$$

$$E_g = 3.65384 + 0.01679 P - 2.03158E-5 P^2 \quad \text{en (GGA)} \quad (\text{IV.12})$$

Selon notre connaissance, il y a manque des travaux expérimentaux et théoriques concernant l'évolution d'énergie de gap en fonction de pression hydrostatique, espérant bien, que nos résultats seront des futures références pour d'autres travaux.

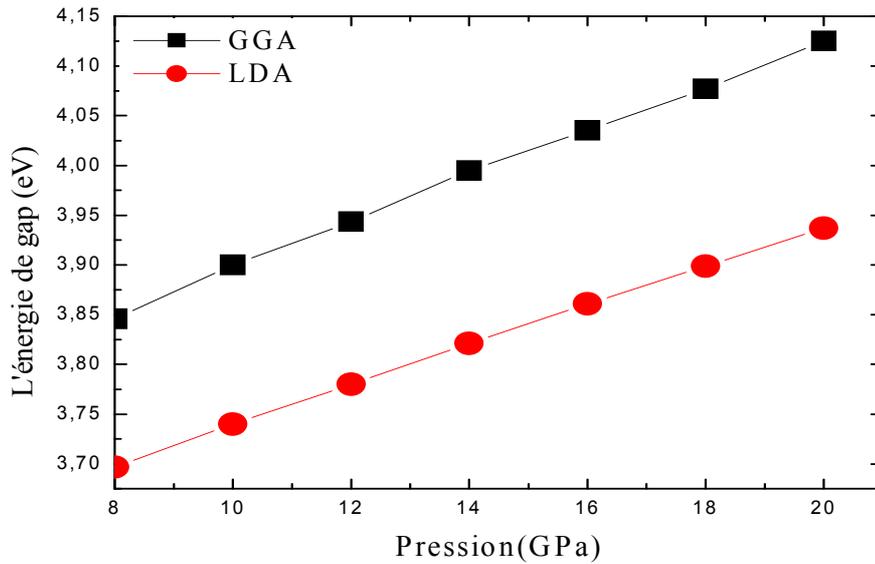


Fig.IV.5.1.37 L'évolution du gap en fonction de pression dans la phase B1.

Pour le même but, nous avons tracé l'évolution des rapports $\frac{a}{a_0}$ et $\frac{V}{V_0}$ en fonction de l'énergie du gap sur la figure IV.5.1.38, sur laquelle on observe l'augmentation de l'énergie de gap en fonction de la diminution des rapports $\frac{a}{a_0}$ et $\frac{V}{V_0}$.

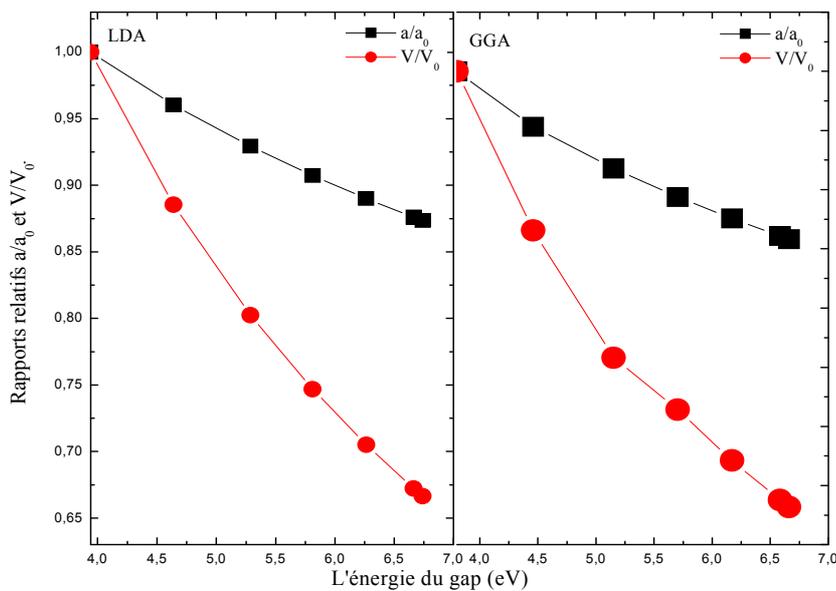


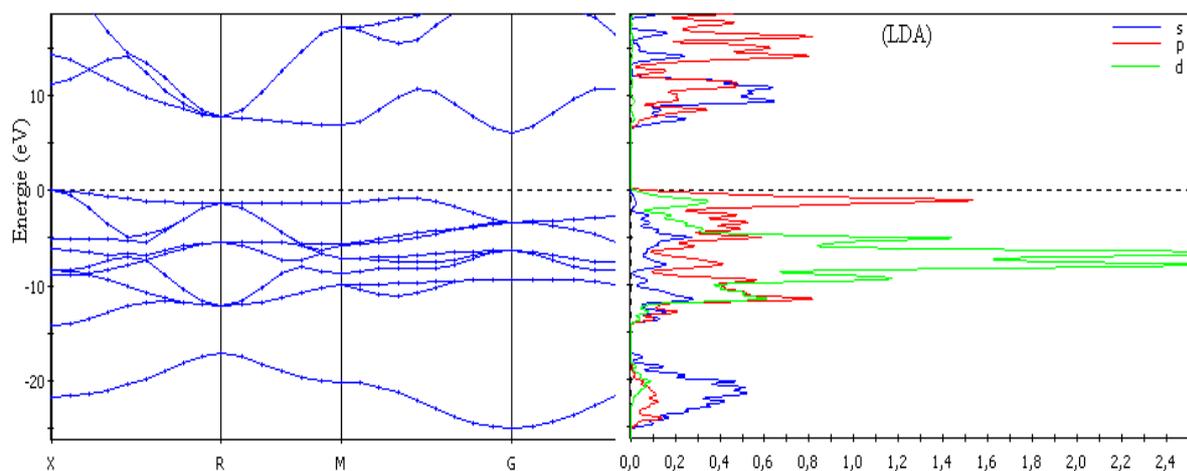
Fig.IV.5.1.38 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B1.

IV.5.1.4 Phase B2 (type Cs-Cl)

Le groupe d'espace de la structure B2 (CsCl-type) est $Pm\bar{3}m$ avec un réseau de Bravais cubique simple. Les travaux expérimentaux à haute pression concernant l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques sont limités, à fin, de contribuer à la compréhension de la structure des bandes d'énergie, la densité partiales d'états et l'énergie de gap dans la phase B2 (CsCl-type), nous avons les calculé selon les deux approximations (LDA) et (GGA) à la pression $P = 265$ GPa cela est représentée sur la figure (IV.5.1.39). Sur laquelle, on observe, le maximum de la bande de valence est sur le point X qui se trouve à la frontière de la première zone de Brillouin selon la direction $[100]$, par contre, le minimum de la bande de conduction est indiqué sur le point G (0, 0, 0), c.-à-d. que le gap dans la phase B2 (CsCl-type) est indirect.

La figure IV.5.1.39 montre que la bande la plus basse en énergie est très étroite est intermédiaire de -25 à -17 eV (LDA) et de -25,5 à -17 eV (GGA), d'après le PDOS, cette bande est issue des niveaux O : 2s. La bande suivante est de la largeur moyenne entre -14 à -5 eV (LDA) et de -11 à -5 eV (GGA), correspond à une hybridation des niveaux Zn : 3d et O : 2p avec forte contribution de des niveaux Zn : 3d. Par contre la troisième bande occupée, il s'agit de la bande de valence, elle est de largeur de - 4,75 à 0,00 eV (LDA) et de -5,00 à 0,00 eV (GGA), dans cette bande on note une hybridation moins forte que la précédente entre les niveaux Zn : 3d et O : 2p avec forte contribution de des niveaux O : 2p.

La quatrième bandes inoccupée est celle de la conduction, son minimum est sur le point G (0, 0, 0) est de 3,685 et 3,7 eV avec (LDA) et (GGA), respectivement.



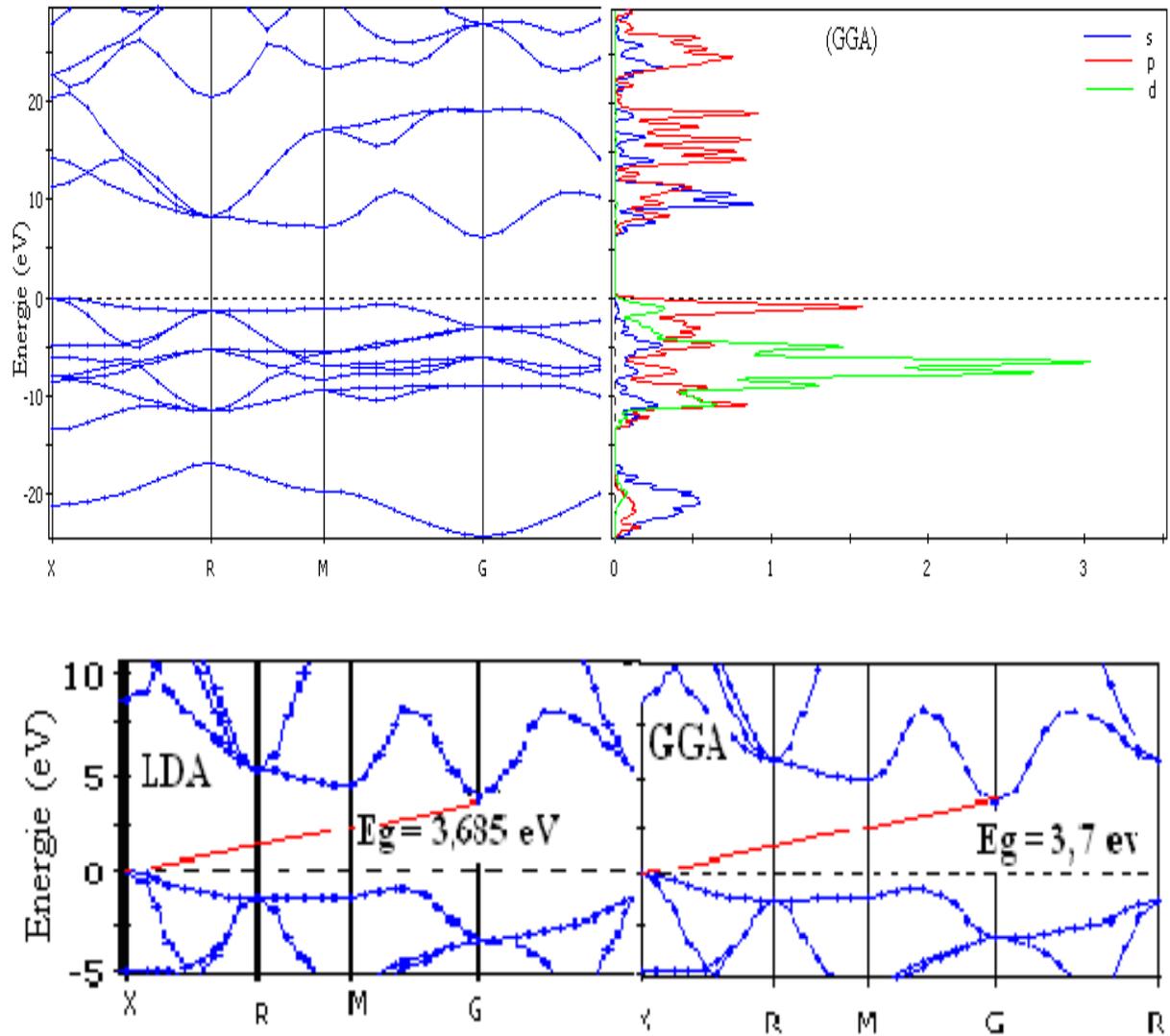


Fig. IV.5.1.39 La structure des bandes d'énergie, le PDOS et l'énergie du gap de B2 à $P = 265 \text{ GPa}$

IV.5.1.4.1 Effet de la pression sur l'énergie du gap dans la phase B2 (CsCl- type).

Afin d'étudier l'évolution de l'énergie de gap en fonction de la pression dans la phase B2 (CsCl- type), comme dans les phases précédentes, nous avons calculé le gap dans la gamme de 260 à 300 GPa, représenté sur la figure IV.5.1.41.

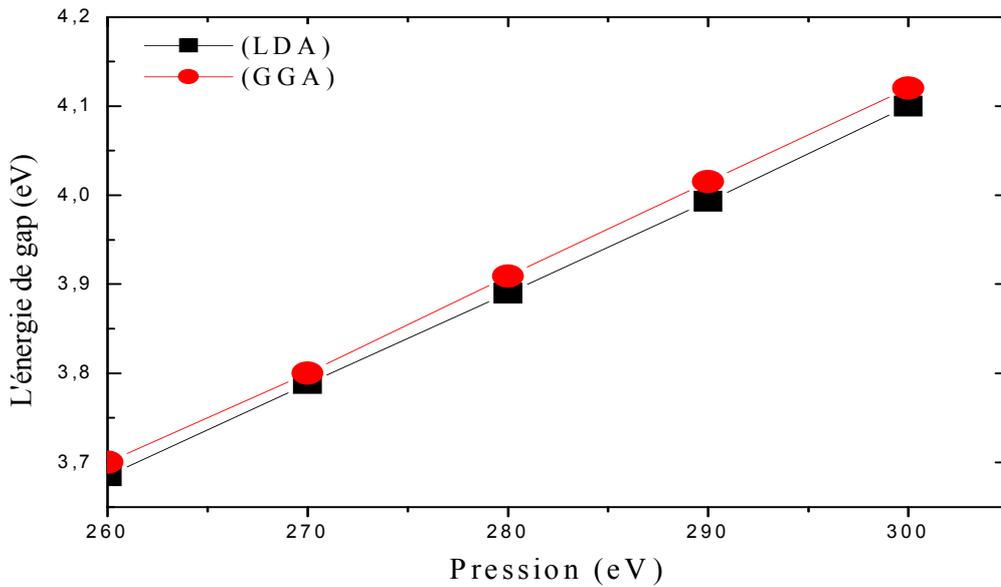


Fig.IV.5.1.41 L'évolution du gap en fonction de pression pour B2.

Cette figure nous montre que le gap évolue linéairement en fonction de la pression avec les deux approximations (LDA) et (GGA), selon une pente positive de l'ordre de $0,0075 \text{ eV.GPa}^{-1}$ (LDA) et $0,0077 \text{ eV.GPa}^{-1}$ (GGA) (après un fit linéaire). On observe, sur la figure IV.5.1.42, que le gap augmente linéairement avec la compression des rapports $\frac{a}{a_0}$ et $\frac{V}{V_0}$.

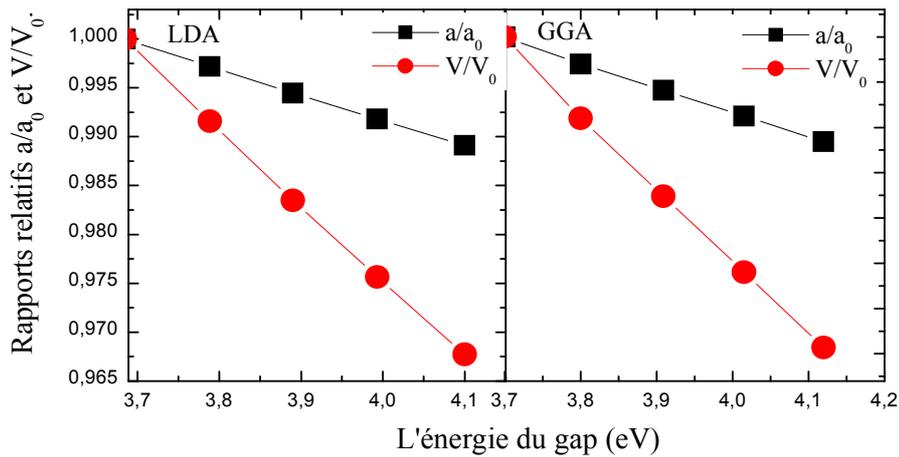


Fig.IV.5.1.42 L'évolution des paramètres structuraux en fonction du gap dans la phase B2.

IV.6 Conclusion

Dans ce travail, nous avons simulé l'évolution de la structure de ZnO massif en fonction de la croissance de pression hydrostatique, où, nous avons évalué les pressions de transition de B4 (wurtzite) à B3 (zincblende) est de l'ordre de 2.54 GPa (LDA) et 1.898 GPa (GGA), de B4 (wurtzite) à B1 (rocksalte) est égale à 7.130 GPa (LDA), 10.54 GPa (GGA), ceux-ci est en excellent accord avec des travaux expérimentaux et théoriques antérieurs, la pression de transition de B3 à B1 est de 8.667 GPa (LDA) et 9.598 GPa (GGA) et finalement la transition de B1 à B2 est de l'ordre de 260 GPa (LDA) et 262 GPa (GGA), ces résultats sont globalement en bon accord avec quelques travaux théoriques. De même méthode de calculs nous simulé aussi les paramètres structuraux pour chaque phase, comparativement avec d'autres résultats nous avons trouvé un très bon accord.

Nos résultats concernant l'évolution de modules élastique en fonction de la croissance de pression sont en excellent accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques, en particulièrement dans le cas de B4 (wurtzite) et B1 (rocksalte). Par contre, pour la phase B3(zincblende) et B2 (CsCl-type) il y a un manque de données expérimentales, espérant bien que nos résultats seront des futurs références.

Dans les quatre phases, nous avons conclu que le gap augmente avec la croissance de pression, les deux phases B4 (wurtzite) et B3 (zincblende) ayant un grand gap direct, pour la phase B4 (wurtzite) la valeur de gap est de l'ordre de 3.4 eV (LDA), 3.45 eV(GGA) à $P = 0$ GPa, cela est en excellent accord avec 3.44, 3.4 et 3,45 eV mesurées par K. Hummer, W. Y. Ling, Landolt-Börnstein et autres [74, 75 et 81], respectivement et avec la valeur 3.5 eV calculée par J. R. Chelikowski et autres [77] ou il a utilisé la méthode pseudo-potentielle (PM), mais avec un grand écart avec celle calculée par J. E. Jaffe et autres [26]. Où, il a utilisé la méthode ab initio Hartree- Fock. Par contre la largeur du gap dans le cas de la phase B3 (zincblende) est de l'ordre de 3.31 eV (LDA) et 3.38 eV (GGA) à $P = 2$ GPa, on peut dire que ces deux phases de ZnO, en particulièrement la première (la plus stable dans les condition ambiante) pourra être un composé promoteur dans les applications optoélectroniques. Par contre les autres phases B1 (rocksalte) et B2 (CsCl- type) ont un gap indirect en points L (1, 1, 1) et X (1, 0, 0), respectivement.

Dans toutes les quatre phases le minimum de la bande de conduction est toujours sur le point G (0, 0, 0), c'est-à-dire que le ZnO est un semi-conducteur univallé dans la gamme de 0 à 300 GPa.

IV.7 Bibliographie

- [1] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Picart, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne, J. Phys. Condens. Matter **14** 2717 (2002).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140** A1133 (1965).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136** 3864 (1964).
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Phys Rev. Lett., **45**, 566-569 (1980).
- [5] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Jackson, K. A. Pederson, M. R. Singh, D. J. C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", Phys. Rev. B **46** 6671-6687 (1992).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett., **77** 3865-3868 (1996).
- [7] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", Phys. Rev. B **59** 7413-7421 (1999).

- [8] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", *Phys. Rev. B* **54**, 16317-16320 (1996).
- [9] J. Payne, *Phys. Cond. Matt.* **14** 2717 (2002).
- [10] S. Baroni, S. Gironcoli, D. A. Corso, P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515-562 (2001).
- [11] C. J. Pickard, F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts", *Phys. Rev. B* **63**, 245101. (2001).
- [12] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, CASTEP version 3.2 Ab Initio Total Energy Program (2004).
- [13] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045-1097 (1992).
- [14] H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393 (1980).
- [15] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B* **16**, 1748-1749 (1977).
- [16] G. Kresse, J. Furthmuller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186 (1996).
- [17] T. H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wavefunction optimization", *J. Phys. Chem.*, **96**, 9768-9774 (1992).
- [18] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494-1497 (1979).
- [19] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, V. Heine, "Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials", *Phys. Rev. B* **47**, 4174-4180 (1993).
- [20] M. H. Lee, PhD Thesis, Cambridge University (1996).
- [21] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* **41**, 7892-7895 (1990).
- [22] J. Furthmuller, P. Kackell, Hstedt, *Phys. Rev. B* **61**, 4576 (2000).
- [23] J. A. Majewski and P. Vogl, *Phys. Rev. B* **35**, 9666 (1987).
- [24] P. Schroer, P. Krueger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **47**, 6971 (1993).
- [25] J. E. Jaffe, R. Pandey and M. J. Seel, *Phys. Rev. B* **47**, 6299 (1993).
- [26] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48**, 7903 (1993).

- [27] A. Zaoui and W. Sekkal, *Phys. Rev. B* **66**, 174106 (2002).
- [28] M. D. Knudson and Y. M. Gupta, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2938 (1998).
- [29] K. Kusaba, Y. Syono, T. Kikegawa and O. Shimomura, *J. Phys. Chem. Solids* **56** 751 (1994).
- [30] S. Kelly, R. Ingalls, F. Wang, B. Ravel, and D. Haskel, *Phys. Rev. B* **57**, 7543 (1998).
- [31] H. Kawazoe, M. Yakusakawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature (London)* **389**, 389 (1997).
- [32] W. H. Bragg and J. A. Darbyshire, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 252 (1932).
- [33] W. H. Bragg and J. A. Darbyshire, *J. Meteorol.* **6**, 238 (1954).
- [34] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **60**, 10754 (1999).
- [35] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [36] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
- [37] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **83**, 8065 (1998).
- [38] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- [39] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luana, R. Pandey, L. Gerward and J. Staun Olsen, *Phys. Rev. B* **58**, 14 (1998).
- [40] J. C. Jamieson, *Phys. Earth Planet. Inter.* **3**, 201 (1970).
- [41] M. A. Blanco, J. M. Recio, A. Costales, and Ravindra Pandey, *Phys. Rev. B* **62**, 10600 (2000).
- [42] M. D. Knudson and Y. M. Gupta, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2938 (1998).
- [43] J. N. Wickham, A. B. Herhold, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 923 (2000).
- [44] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti, *Phys. Rev. B* **33**, 1308 (1986).
- [45] F. Decremps, J. Zhang, B. Li and R.C. Liebermann, *Phys. Rev. B* **63**, 224105 (2001).
- [46] H. Shoji, *Z. Kristallogr.* **77** 381 (1931).
- [47] M. J. Buerger, in *Phase Transformation in Solids*, edited by R. Smoluchowski, J. E. Mayer and W. A. Weyl (Wiley, New York), pp. 183–211 (1951).
- [48] M. Watanabe, M. Tokonami, and N. Morimoto, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* **33**, 294 (1977).
- [49] B. Okai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 514 (1980).
- [50] B. Okai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3189 (1981).
- [51] J. Sun, H. T. Wang, J. L. He and Y. J. Tian, *Phys. Rev. B* **71**, 125-132 (2005).

- [52] E. Kisi and M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct Commun.* C **45**, 1867 (1989).
- [53] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* **137**, 993 (1962).
- [54] J. Albertsson, S. C. Abrahams, and A. Kvik, *Acta Crystallogr.* 45 34 (1989).
- [55] L. Gerward and J. Staun Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* **2** 233 (1995).
- [56] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **98**, 041301 (2005).
- [57] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics.* Cambridge University press (1998).
- [58] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **69**, 094306 (2004).
- [59] L. G. Liu, W. A. Bassett, *Elements, Oxides, and Silicates, High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior,* Oxford University, New York (1986).
- [60] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz and A. Mujica, *Phys. Rev. B.* **62**, 16612 (2000).
- [61] A. Martin Pendas, V. Luana, J. M. Recio, M. Florez, E. Francisco, M. A. Blanco,
- [62] V. A. Lubarda, *Int. J. Non-Linear Mech.* 34 5 (1999).
- [63] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2183 (2003).
- [64] S. Limpijumngong and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 91 (2001).
- [65] F. Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. DiCiccio, J. P. Itié and F. Baudelet, *Phys. Rev. B* **68**, 104101 (2003).
- [66] S. Saib and N. Bouarissa, *phys. stat. sol. (b)* **6**, (2006).
- [67] Z. C. Tu and X. Hu, *cond-mat/0511274 v1* (2005).
- [68] G. Carlotti, D. Fioretto, G. Socino and E. Verona, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9147 (1995).
- [69] I. B. Kobiakov, *Solid State Commun.* **35**, 305 (1980).
- [70] T. Azuhata, M. Takesada, T. Yagi, A. Shikanai, S. F. Chichibu, K. Torii, A. Nakamura, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason and C. W. Litton, *J. Appl. Phys.* **94**, 968 (2003).
- [71] P. Gopal and N. A. Spaldin, *J. Electron. Mater.* **35**, 538 (2006).
- [72] X. Wu, D. Vanderbilt and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **72**, 035105 (2005).
- [73] T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **35**, 3309 (1962).
- [74] K. Hummer, *Phys. Status Solidi* **56**, 249 (1973).
- [75] W. Y. Ling and A. D. Joffe, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 59 (1968).
- [76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics.* Saunders, Philadelphia (1976).

- [77] J. R. Chelikowski, Solid State Commun. **22**, 351 (1977).
- [78] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. Mcfeely, S. P. Kowalczyk and D. A. Schirley, Phys. Rev. B **9**, 600 (1974).
- [79] P. Schröer, P. Kruger and J. Pollmann, Phys. Rev. B **47**, 6971 (1993).
- [80] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. **94**, 251 (1995).
- [81] Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter (Springer-Verlag, Heidelberg), (2002).
- [82] G. Zwicker and K. Jacobi, Solid State Commun. **54**, 701 (1985).
- [83] C. J. Vesely and D. W. Langer, Phys. Rev. B **4**, 451 (1971).
- [84] M. Suzuki and T. Uenoyama, Group III-nitride semiconductor compounds – physics and applications, B. GIL, Oxford Science Publication, p307-342(1998).
- [85] Electronic and optical properties of GaN-based quantum wells, M. SUZUKI and T. UENOYAMA, Group III nitride semiconductor compounds – physics and applications, 1998, B. GIL, Oxford Science Publication, p307-342
- [86] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Properties of group III-nitride, J. EDGAR, Publication INSPEC, Data review series n°**11**, p141-150 (1994).
- [87] W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Properties of group III-nitride, J. EDGAR, Publication INSPEC, Data review series n°**11**, p141-150 (1994).
- [88] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjon, A. Munoz, M. J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys. Lett. **83**, 278 (2003).
- [89] J. E. Jaffe, R. Pandey, and A. B. Kunz, Phys. Rev. B **43**, 14030 (1991)
- [90] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, J.S.S. Communications **137**, 395–399 (2006).

Conclusion générale

Les travaux menés dans cette thèse ont montré que les calculs des propriétés structurales, élastiques et électroniques dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, utilisant le formalisme pseudopotentiels + ondes planes implantés dans le code CASTEP sont tout à fait adaptés à l'étude de l'effet de la croissance de la pression hydrostatique sur ces propriétés pour un semi-conducteur aussi complexe comme le massif ZnO contenant les électrons d qui reste toujours un sujet de controverse .

Les résultats de nos calculs sont très semblables à ceux venant de calculs tous électrons (AE). Cela est très rassurant car cet accord est un gage de la qualité de nos résultats.

Nous avons simulé l'évolution des paramètres structuraux en fonctions de la croissance de la pression pour chaque phase dans sa gamme de pression correspondante, ainsi les pression de transition : $P_{(B4\grave{a}B3)} = 2.54$ GPa (LDA), 1.898 GPa (GGA); $P_{(B4\grave{a}B1)} = 7.130$ GPa (LDA), 10.54 GPa (GGA); $P_{(B3\grave{a}B1)} = 8.667$ GPa (LDA), 9.598 GPa (GGA); $P_{(B1\grave{a}B2)} = 260$ GPa (LDA), 262 GPa (GGA), ces résultats de nos calculs sont en très bon accord à ceux venant des travaux antérieurs expérimentaux et théoriques.

L'évolution des modules d'élasticités en fonction de la pression est linéaire pour toutes les phases, avec une pente positive pour les coefficients c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , par contre avec une pente négatives pour les coefficients transversaux : c_{44} et c_{66} , cela est pour la phase hexagonale B4 (wurtzite). Par contre les autres phases (cubique) toujours les coefficients c_{11} , c_{12} et c_s augmentent avec la croissance de la pression mais le module c_{44} diminue faiblement. Cela est en bon accord avec des travaux antérieurs expérimentaux et théoriques.

Nous avons visualisé la structure des bandes d'énergie pour les quatre phases, où, nous avons observé l'augmentation de l'énergie de gap en fonction de la pression hydrostatique. Les deux phases B4 (wurtzite) et B3 (zincblende), ayant grand gap direct, sa valeur est de l'ordre de 3.4 eV (LDA), 3.45 eV (GGA) à $P = 0$ GPa, cela est en excellent accord avec les valeurs mesurées et calculées dans des travaux expérimentaux et théoriques.

La largeur de gap dans la phase B3 (zincblende) est de l'ordre de 3.31 eV (LDA) et 3.38 eV (GGA) à $P = 2$ GPa, on peut dire que ces deux phases de ZnO, en particulièrement la première (la plus stable) pourra être un composé promoteur dans les applications optoélectroniques.

Par contre les autres phases B1 (rocksalte) et B2 (CsCl- type) ayant un gap indirect en points L (1, 1, 1) et X (1, 0, 0), respectivement.

Dans toutes les quatre phases le minimum de la bande de conduction est toujours sur le point G (0, 0, 0), c'est-à-dire que le ZnO est un semi-conducteur univallé dans la gamme de 0 à 300 GPa.

Les perspectives à plus long terme à la suite de ce travail sont nombreuses par exemple la simulation d'autres propriétés physiques, comme les propriétés spintroniques, piézoélectriques et optoélectroniques pour le ZnO, qui représente dans ces dernières années un candidat promoteur pour des applications dans les domaines optoélectroniques, optiques et spintroniques.

Abréviations

AE : Tous Electrons

BZ : Zone de Brillouin

DFT: Density Functionnal Theory

FP-LMTO: Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital

GGA: Generalized Gradient Approximation

HF: Hartree-Fock

LAPW: Linear Augmented Plane Waves

LDA: Local Density Approximation

LSDA: Local Spin Density Approximation

NLCC : Nonlinear Core Correction

PS : Pseudo-potentiel

PZ : Fonctionnelle d'échange-corrélation LDA de Perdew-Zunger

PBE : Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof

SĪC: Self Interaction Correction

TF: Thomas-Fermi

DMS: Diluted Magnetic Semiconductor

• Structures cristallines

bcc : cubique centrée

fcc : cubique face centrée

hcp : hexagonale compacte

• Grandeurs thermodynamiques

B : module de la compressibilité

V : volume

Annexe A

N. Troullier et J. L. Martins [1] ont proposé une paramétrisation pour des pseudopotentiels à normes conservées. Tout d'abord, ils prolongent la pseudofonction d'onde à l'intérieur du rayon de coupure avec une fonction analytique qui se comporte comme r^l pour les petits r et ne possède pas de nœuds :

$$R_l^{PS} = \begin{cases} R_l^{AE} & \longrightarrow r \geq r_{cp} \\ r^l \exp(p(r)) & \longrightarrow r \leq r_{cp} \end{cases}$$

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

Les sept coefficients de polynôme $p(r)$ sont déterminés à partir des sept conditions suivantes :

- (i) Conservation de la norme à l'intérieur de rayon de coupure :

$$2c_0 - \ln \int_0^{r_{cp}} r^{2l+1} \exp[2p(r) - 2c_0] dr = \ln \int_0^{r_{cp}} |R_l^{PS}|^2 r^2 dr$$

- (ii)-(vi) La continuité de la pseudofonction d'onde et de ses quatre dérivées par rapport à r_{cp} :

$$p(r_{cp}) = \ln \left[\frac{p(r_{cp})}{r_{cp}^{l+1}} \right]$$

$$p'(r_{cp}) = \frac{p'(r_{cp})}{p(r_{cp})} - \frac{l-1}{r_{cp}}$$

$$p''(r_{cp}) = 2V_{EA}'' - 2\epsilon l - \frac{2(l+1)}{r_{cp}} p'(r_{cp}) - [p(r_{cp})]^2$$

$$p'''(r_{cp}) = 2V_{EA}'(r_{cp}) + \frac{2(l+1)}{r_{cp}^2} p'(r_{cp}) - \frac{2(l+1)}{r_{cp}} p''(r_{cp}) - 2p''(r_{cp})p'(r_{cp})$$

$$p^{(4)}(r_{cp}) = 2V_{AE}^3(r_{cp}) - \frac{4(l+1)}{r_{cp}^3} p''(r_{cp}) + \frac{4(l+1)}{r_{cp}^2} p'''(r_{cp}) - \frac{2(l+1)}{r_{cp}^2} p^{(4)}(r_{cp}) - 2[p''(r_{cp})]^2 - 2p'(r_{cp})p''(r_{cp})$$

- (vii) courbure nulle du pseudopotentiel écranté à l'origine $V_{scr,l}'' = 0$

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0$$

Condition pour obtenir un pseudopotentiel bien lisse.

Où, $p(r_{cp}) = rR_l^{AE}(r)$ et $V_{AE}(r)$ est le potentiel écranté « tous électrons » les dérivées de p sont par rapport à r .

[1] N. Troullier and T. L. Martins, Phys. Rev. B, 43 (3): 1993, 1991.

