

Faculté des sciences
Département de physique
En collaboration avec le
CENTRE DE RECHERCHE NUCLÉAIRE D'ALGER

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

Etude de l'effet du dopage par le potassium (K^+) sur la
relaxation structurale du matériau ZnO

Présentée par :

Tadjine Amel

Soutenu le 08 / 10 / 2019 devant le jury composé de :

Rekik Brahim	MCA	USBSD1	Président
BekhtiWidad	MCB	USBSD1	Encadreur
Taibeche Mohamed	MR	CRNA	Co-encadreur
Aidouni Ahmed Amine	MCB	USBSD1	Examineur

The word "Remerciements" is centered on the page, enclosed within a pair of large, decorative blue brackets. The brackets are composed of two parallel lines that curve inward at the top and bottom, framing the text.

Remerciements

Remerciements

Je remercie en premier lieu **Allah** tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté, la patience et, m'a permis de connaître des scientifiques ayant contribué à l'achèvement de mon travail.

Ce mémoire de master a été réalisé en collaboration entre le département de physique de la faculté des sciences de l'université Saad dahleb Blida1 (**USDB1**) et le laboratoire des matériaux luminescences de la division de physique du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (**CRNA**).

J'adresse de chaleureux remerciements à Madame **WIDAD BEKHTI** pour avoir accepté d'être la promotrice de mon mémoire, qui a supervisé ce travail de recherche dont elle est l'initiatrice. Je la remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période de ce travail.

Je remercie également très sincèrement Monsieur **MOHAMED TAIBECHE**, mon Co-encadreur de CRNA, Je suis reconnaissante pour toute sa contribution au développement de mon mémoire sans oublier monsieur **LAKHDAR GUERBOUS** que je remercie pour ses précieux conseils.

J'adresse mon plus haut respect et ma sincère gratitude à l'ensemble des membres du jury pour l'attention qu'ils ont portée à mon travail, j'adresse mes vifs remerciements au Monsieur **BRAHIM REKIK** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je tiens à remercier également Monsieur **AIDOUNI AHMED AMINE** pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également au Chef de département de physique Monsieur **A.MOZALI** de l'Université Saad dahlab Blida1.

Un grand merci à tous les autres membres du laboratoire «LASICOM»: **F.BOUAMRA, S.OUIR, A.BOUMEDIENNE, M.DERBAL, B.BOUTAHRAOUI**.

En fin, je remercie en particulier mes collègues dans le domaine de la recherche et durant les années d'études **Souhila, Salima, Nesserine, Manel, Romaisa, Asma, Nesserine, Hassiba, Akila, Ihsen, kenza** qui ont partagé avec moi tant de moments, heureux ou ardu, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Je dédie ce modeste travail à :

- *A La mémoire de mon père Omar (Allah yarahmo)*
Grâce à vous que je suis là, Vous resterez toujours dans
mon cœur.
- *A La mémoire de mon grand-père Mohammed.*
- *A ma très chère maman Dalila qui m'a soutenue*
durant ces longues années d'études (que Dieux la
protège).
- *A mon frère Athmane je ne le remercierai jamais*
assez et Mohamed mon petit frère que j'adore.
 - *A ma petite et adorable sœur Maissa.*
 - *A toute mes chères copines.*
- *A toute ma famille : Tadjine et Mokhtari.*

A tous ceux qui me sont chers...

Tadjine Amel

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) au potassium (K^+), sur les propriétés structurales et électroniques dans la phase würtzite, avec différentes concentration 2%, 5%.

Pour cela, nous avons utilisé les méthodes ab-initio de pseudopotentiel basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code VASP. Les paramètres structuraux, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression pour le ZnO pur et dopé ont été calculés en utilisant l'approximation GGA-PBE, Nous présentons aussi les propriétés électroniques du ZnO pur en utilisant les deux approximations GGA-PBE, GGA + U. l'amélioration de l'estimation du gap par l'approximation GGA+U à donner lieu à son utilisation pour l'étude des propriétés électroniques du ZnO dopé au potassium.

Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles et à d'autres calculs théoriques.

Mots clés : Oxyde de Zinc (ZnO), K^+ , DFT, VASP, GGA-PBE, GGA+U.

Abstract :

The main objective of this work is to study the effect of the doping of zinc oxide (ZnO) with potassium (K^+), on the structural and electronic properties in the würtzite phase, using different concentration 2%, 5%.

For that, we used the pseudopotential ab-initio methods based on the functional density theory (DFT) and implemented in the VASP code. The structural parameters, the compression modulus and its pressure derivative for pure and doped ZnO were calculated using the GGA-PBE approximation. We also present the electronic properties of pure ZnO using both approximations: GGA+ PBE, GGA + U. The improvement of the gap estimation by the GGA+U approximation to give rise to its use for the study of the electronic properties of potassium doped ZnO.

The results obtained are compared with available experimental data and other theoretical calculations.

Key words : Zinc oxyde (ZnO), K^+ , DFT, VASP, GGA-PBE, GGA+U.

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير تطعيم أكسيد الزنك (ZnO) بالبوتاسيوم (K^+), على خواصه الهيكلية والإلكترونية في الطور البلوري würtzite, بتركيز مختلف 2% ، 5%. لهذا، استخدمنا طريقة ab-initio من pseudopotential القائمة على إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ونفذت في رمز الحسابات VASP. تم حساب مقادير البنية الهيكلية، ومعامل الانضغاط ومشتق الضغط الخاص به من أجل ZnO النقي والمطعم باستخدام تقريب GGA-PBE ، كما نقدم الخصائص الإلكترونية للزنك النقي باستخدام تقريبيين GGA+PBE و GGA + U. التحسين لتقدير الفجوة بتقريب GGA + U, تم استخدامه لدراسة الخصائص الإلكترونية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالبوتاسيوم. تمت مقارنة النتائج المحصل عليها مع البيانات التجريبية المتاحة والحسابات النظرية الأخرى.

الكلمات الرئيسية:

أكسيد الزنك (K^+), (ZnO), VASP, DFT, GGA-PBE, GGA+U.

*« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste
à faire. »*

Marie Curie.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	4
RESUME	5
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I: L'ETAT DE L'ART	14
I-1-L'oxyde de zinc	14
I-2-Les propriétés de l'oxyde de zinc	14
I-2-1-Propriétés structurales	14
I-2-2-Propriétés optiques	18
I-2-3-Propriétés électriques.....	19
I-2-4-Propriétés électronique	20
I-2-5-Propriétés mécaniques	21
CHAPITRE II: THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE ET CODE DE CALCUL VASP	25
II-1-Approches ab-initio	25
II-2-Equation de Schrödinger	25
II-3-Approximation de Born-Oppenheimer	26
II-4-Approximation Hartree	27
II-5- Approximation de Hartree-Fock.....	27
II-6- Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	28
II-6-1-Théorèmes de Hohenberg- Kohn	28
II-6-1-1- Premier théorème de Hohenberg-Kohn	28
II-6-1-2- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	29
II-6-2-Equations de Kohn-Sham	30
II-6-3-La fonctionnelle d'échange-corrélation	31
II-6-4-Approximation de la densité locale(LDA).....	31
II-6-5-Approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II-7- Le formalisme PAW	32
II-8- Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux.....	34
II-9- Propriétés mécaniques :	35

II-10-Code de calcul (Vienna Ab-initio Simulation Packages-VASP)	36
II-10-1- Mise en œuvre du code VASP	36
II-10-2- Détermination de l'état fondamental électronique.....	36
II-10-3- Fichiers principales de VASP	38
II-11- Références	43
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	44
III-Introduction	44
III-1- Détails des calculs	44
III-1-1- Structure cristalline et positions atomiques.....	45
III-1-2-Optimisation de l'échantillonnage (les points-k)	46
III-1-3- Optimisation l'énergie de coupure Ecut.....	47
III-2- Propriétés structurales.....	48
III-2-1-Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale de ZnO pur	48
III-2-2- Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale de ZnO dopé K ⁺	51
III-3-Propriétés électroniques.....	53
III-3-1- La méthode GGA+PBE.....	53
III-3-2- La méthode GGA+U	55
III-3-2-1- Calcul du paramètre de correction U _{eff}	55
III-4- Etude des propriétés électroniques du ZnO dopé K ⁺	59
III-4-1- La densité d'état de ZnO dopé K ⁺	59
III-4-2- La structure de bande du ZnO dopé K ⁺	61
CONCLUSION GENERALE	64
REFERENCES	65



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction Générale :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau inorganique abondant sur terre et non toxique, il est également de faible coût de production contrairement à d'autres matériaux comme l'ITO.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large gap par conséquent transparent [1]. Il a suscité un grand intérêt scientifique d'où son intégration dans un grand nombre d'applications, parmi elles on peut citer: les piles solaires, les applications en opto-électronique dans le domaine de l'UV car il présente une forte liaison excitonique (60 meV) tel que les diodes LED et LASER, des couches minces transparentes pour le photovoltaïque, les varistances (dispositifs électroniques en céramique polycristallins avec des caractéristiques courant - tensions non linéaires) sont employés pour limiter de grandes coupures de tension [2], les catalyseurs, les capteurs à gaz, optoélectronique [3], comme matériel piézoélectrique [4]. Aussi, le ZnO montre un grand degré de photoconductivité [5].

L'oxyde de zinc a fait l'objet d'un grand nombre d'études, cependant le contrôle du dopage incorporé dans sa structure reste toujours un challenge afin d'améliorer certaines propriétés tel que : une conductivité type P stable dans le but de former des jonctions P-N, ou ces propriétés de luminescence dans le but de développer des dispositifs photoniques.

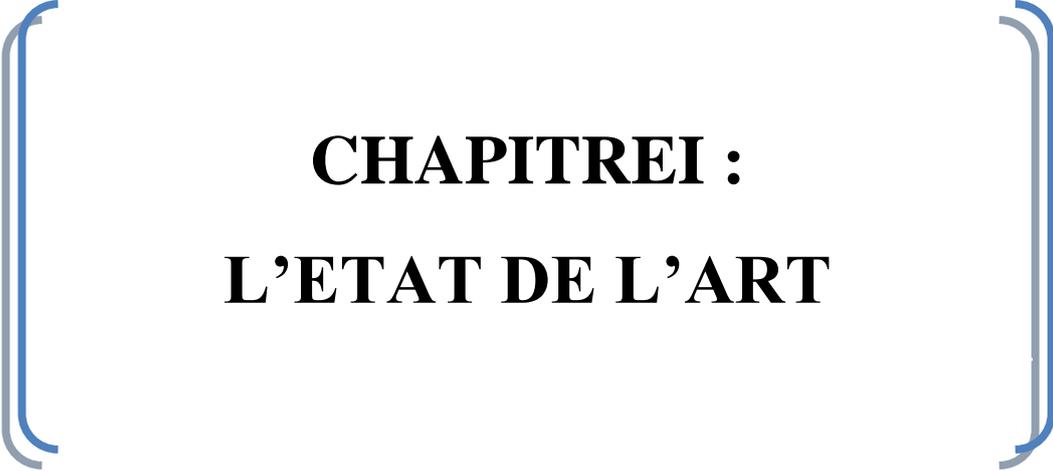
Le ZnO dopé aux métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+) attire beaucoup d'attention car leur incorporation peut modifier la structure de bande donc la conductivité en introduisant des niveaux accepteurs peu profonds [6] ou améliorer la luminescence en co-dopage [7]. Divers travaux théoriques ont été menés afin d'expliquer les phénomènes observés expérimentalement concernant le ZnO dopé aux métaux alcalins tel que Li^+ et Na^+ afin d'expliquer les observations expérimentales. Cependant, contrairement à l'expérimental, peu d'études théoriques se sont intéressés au dopage du ZnO par le potassium, d'où l'intérêt de ce travail.

Pour réaliser notre objectif nous avons envisagé cette étude dans le cadre de mémoire de master, où nous nous intéressons à modéliser l'oxyde de zinc dopé au potassium par des méthodes ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et étudier l'influence de la substitution des atomes de zinc par les atomes de potassium sur les propriétés structurales et électroniques.

Ce manuscrit se présente en trois chapitres : le premier concerne une étude bibliographique regroupant les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques, électroniques, optiques et mécanique).

Le second chapitre est réservé à la présentation d'un aperçu sur les concepts fondamentaux des calculs ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la description du code VASP utilisé pour l'étude des propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé au potassium.

Le troisième chapitre résume nos résultats, leur interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales et électroniques de ZnO pur, et leur modification par l'introduction d'un dopage au potassium avec différentes concentration (2%, 5%). Notre travail est terminé par une conclusion générale, faisant apparaître les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I :
L'ETAT DE L'ART

I-1-L'OXYDE DE ZINC :

L'oxyde de zinc (ZnO) appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI [8], que l'on trouve dans la nature, il est connu sous le nom de «Zincite». De structure cristalline généralement hexagonale [9], il peut être aussi synthétisé de manière artificielle sous forme massive (Fig.I-1) [10].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap directe de 3,37 eV ce qui lui a permis d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductivité oxyde) lorsqu'il est dopé[11], il possède une grande énergie de liaison excitonique de 60 MeV à température ambiante [12], avec une conductivité naturelle de type n, ces propriétés font du ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [13].

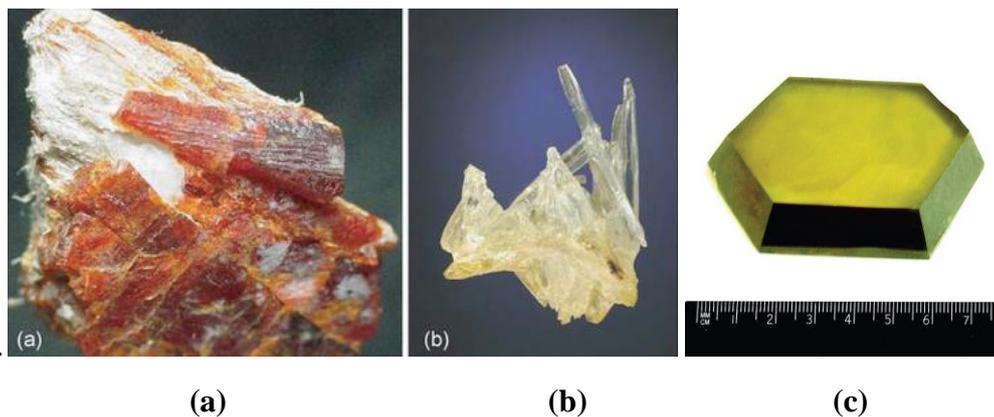


Figure I-1 : (a)-(b) Cristaux de zincite naturels provenant de mines.(c) Un cristal d'oxyde de zinc provenant de la synthèse hydrothermal[10].

I-2- Propriétés de l'oxyde de zinc

I-2-1-Propriétés structurales :

Actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc sont connues : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). Ces structures sont représentées schématiquement sur la figure I-2 [14]. Il cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte (Wurtzite) qui est la structure la plus stable thermodynamiquement.

Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) sur le ZnO de structure würtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable [15].

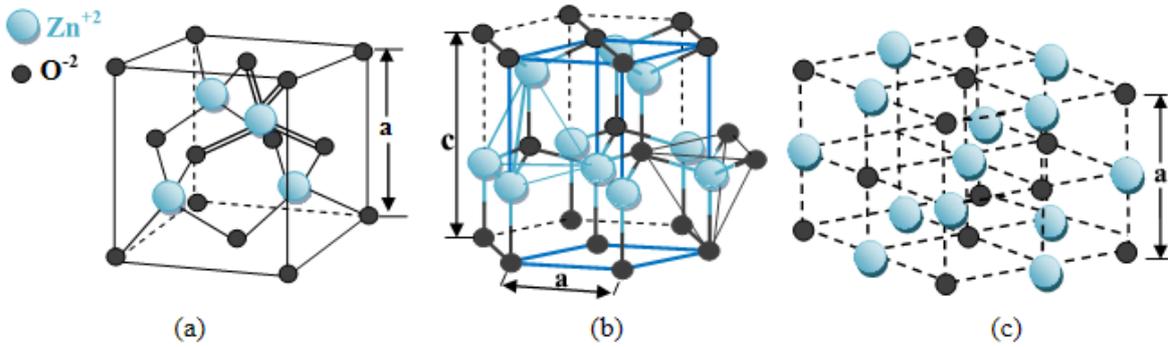


Figure I-2 : Les trois structures de ZnO: (a) Zinc Blende, (b) Würtzite et (c) Rocksalt

Dans les conditions normales, l'oxyde de zinc possède une structure cristalline hexagonale compacte de type würtzite B4 qui appartient au groupe spatial $P6_3mc$ (C_{6v}^4) [16].

Cette structure est décrite par deux réseaux hexagonaux compacts ; l'un de Zn^{+2} et l'autre de O^{-2} décalés d'un vecteur $=\frac{3}{8}c = 0,375c = uc$, qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux [17], chaque atome de zinc est lié à 4 atomes d'oxygène pour former un tétraèdre et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 [10].

Les paramètres de la maille primitive de la structure würtzite sont : $a = b = 3,2497 \text{ \AA}$ séparés par un angle de 120° , $c = 5,206 \text{ \AA}$ et $u = 0,375$ [11], c étant le côté parallèle à l'axe OZ et u est une coordonnée intérieure le long de l'axe c (Fig.I-3).

La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.1)$$

D'après cette relation on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.2)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante:

$$0.225 \leq \frac{R_c}{R_a} \leq 0.414 \quad (\text{I.3})$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad (\text{I.4})$$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.5})$$

$$2R_a < a \quad (\text{I.6})$$

Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.7})$$

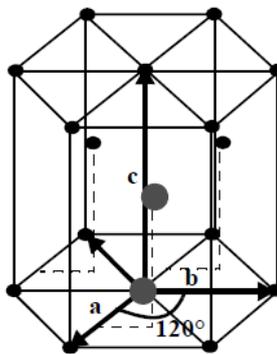


Figure I-3: Représentation de la structure hexagonale compacte.

Les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène [19]. La première zone de Brillouin de ZnO avec les différents points de haute symétrie sont données par la figure (I-4-b).

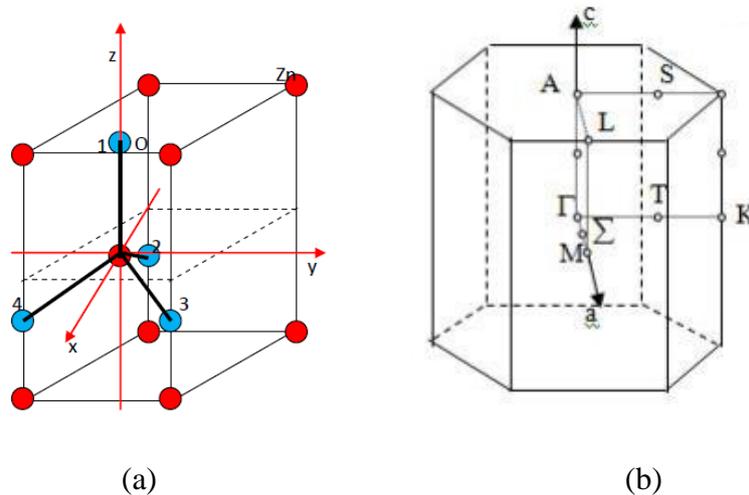


Figure I-4: (a) les positions des atomes Zn et O dans la structure würtzite
(b) Le réseau réciproque de la structure würtzite (1ZB de la structure würtzite).

L'oxyde de zinc dans la structure würtzite constitue un empilement alternatif de couches d'atomes de zinc avec des couches d'oxygène et qui contient quatre atomes par maille. Les coordonnées de l'atome de zinc sont respectivement: $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$, et celles de l'atome d'oxygène sont : $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$. Cela signifie que, selon l'axe c , les atomes s'empilent "tous les $1/2 c$ ". La structure est représentée sous forme de couches d'arrangement d'atomes -Zn-O-Zn-O-Zn- selon le système hexagonale [20-21].

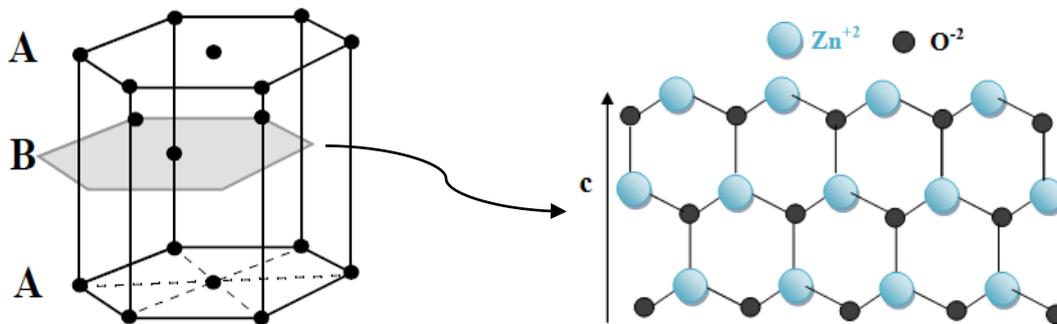


Figure I-5: structure wurtzite de ZnO.

Le cristal réel de ZnO présente des atomes de zinc et d'oxygène légèrement décalés par rapport à la structure würtzite idéale avec un ratio expérimental $c/a=1,603$ inférieur à celui de la valeur d'une structure hexagonale compacte qui vaut $\sqrt{8/3} \approx 1,633$. Cette différence peut être expliquée par le caractère ionique de la liaison Zn-O dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, et qui permet en outre d'augmenter le gap par rapport à un matériau qui présente seulement des liaisons covalentes.

Dans le tableau I-1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion, la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides rayons de 0.95 Å [20]. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence.

Réseau	Hexagonal Wurzite	
Angles	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Paramètres de maille	a = b ≈ 3,2497 Å c = 5,206 Å	
Position atomique	Zn : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2) O : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, 1/2 + u) avec : u = 3/8	
La distance O-Zn entre les proches voisins	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Suivant l'axe c : d = 1,992 Å ▪ Pour les trois autres directions dans l'arrangement tétraédrique: d = 1,973 Å 	
Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans le ZnO	Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å ; O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn ⁺² : 0,70 Å O ⁻² : 1,32 Å (Pauling)[22] Zn ⁺² : 0,78 Å O ⁻² : 1,24 Å (Goldsmith)[23] Zn ⁺² : 0,60 Å O ⁻² : 1,38 Å (Shannon)[24]

Tableau I-1: Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline hexagonale du ZnO[25].

I.2.2- Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé, et il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Habituellement l'oxyde de zinc est utilisé sous forme des couches minces et présente un indice de réfraction qui varie entre 1.7 et 2.20 selon les conditions de préparation [26-27] et son indice de réfraction à l'état massif est égal à 2 [28].

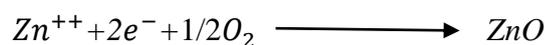
Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence PL ; Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte et de longueur d'onde proche de ($\lambda = 550$ nm)).

La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple, et bien d'autres défauts [29-30].

I.2.3-Propriétés électriques :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII-BIV à large bande interdite avec un gap direct d'environ 3,37 eV à température ambiante [31]. Cette énergie correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), la valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation de l'oxyde et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [32].

Le ZnO stœchiométrique est isolant mais il présente une conductivité électrique naturelle de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle [33]. La réaction de formation du ZnO stœchiométrique est [34]:



Il est possible de modifier les propriétés de l'oxyde de zinc par dopages, plusieurs possibilités sont envisageables :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie de l'oxyde, principalement par introduction d'atomes de zinc en position interstitielles, ou par la création de lacunes d'oxygène [35].
- soit en substituant des atomes de Zn ou d'O du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III (F^{-} , Cl^{-})).

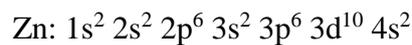
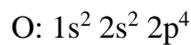
Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince peut-être contrôlée sur une large gamme allant de 10^7 à $10^{-1}\Omega$. Cm. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques, et en particulier des traitements thermiques. Actuellement, la conductivité de type p a été obtenue par *T.Aokiet et al* [36]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO :

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande à 300K	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et p
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.60m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^7 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau I-2: quelques propriétés électriques de ZnO[37].

I.2.4- Propriétés électroniques :

Les structures électroniques des atomes d'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons [38].

L'observation de la figure I-7-a montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est entre 0 et 3.37 eV à 300°K. Une structure de bande simplifiée de ZnO (Figure I-7-b) centrée autour du point Γ , a été proposée par Meyer et col [39].

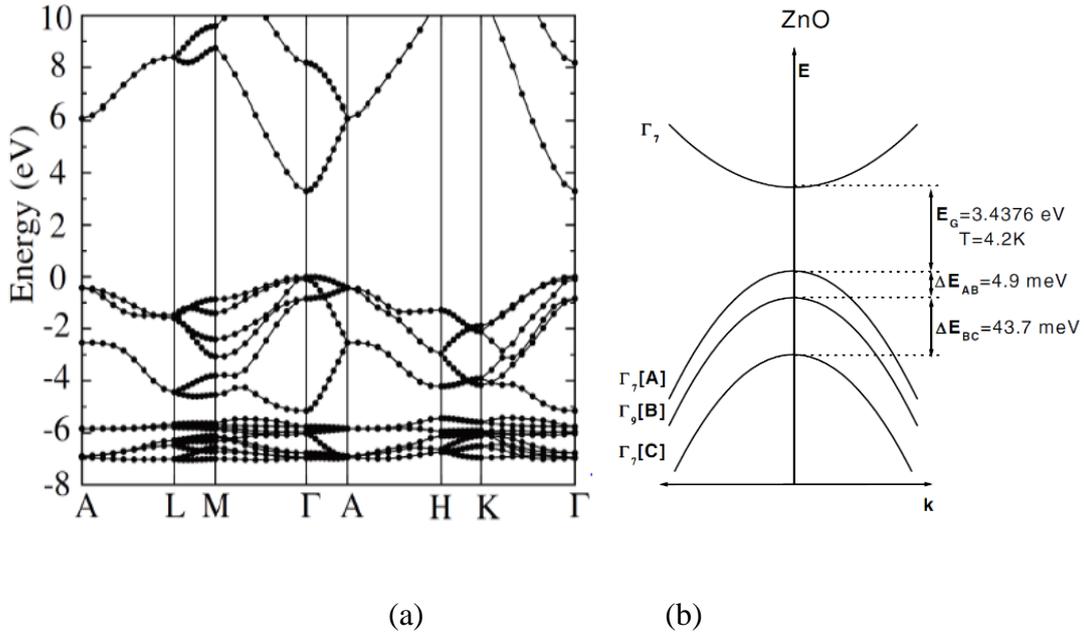


Figure I-7:(a) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite, (b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point Γ .

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage, les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zn_i). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupés) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs [40].

I.2.5- Propriétés mécaniques:

Le ZnO est un matériau relativement mou, présentant une dureté d'environ 5 GPa, mesurée à une profondeur de pénétration plastique de 300nm [41].

Ces constantes élastiques sont inférieures à celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tels que le GaN. La capacité thermique élevée et une conductivité thermique, une faible dilatation thermique et une haute température de fusion de ZnO sont bénéfiques pour la céramique [42] Coleman et *al.* [43], ont montré que l'orientation des plans basiques du ZnO influençait directement les propriétés mécaniques.

Aussi, Le ZnO orienté suivant l'axe a était sensiblement plus doux que celui orienté suivant l'axe c puisque la dureté mesurée à une profondeur de pénétration plastique de 50 nm au-dessous du point de contact ; était d'environ 2 Gpa.

Les études sur le ZnO épitaxial élaboré sur le saphir ont montré qu'il est légèrement plus dur que celui en bloc, présentant une dureté d'environ 5.7 Gpa pour les couches épitaxiales orienté suivant l'axe c [43-44].

I.2.5.1- Propriétés élastique :

Du point de vue purement élastique, en négligeant les effets piézoélectriques, l'anisotropie structurale de ZnO se retrouve dans la forme du tenseur des rigidités C liant le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\epsilon}$, puisque cinq coefficients indépendants permettent de décrire les propriétés élastiques de ZnO. Nous rappelons que dans l'approximation isotrope, deux coefficients suffisent à décrire les propriétés élastiques du matériau : le module d'Young E et le coefficient de poisson ν . La loi de Hooke dans le cas de ZnO s'écrit, en utilisant les notations de Voigt [45].

$$\bar{\sigma} = C\bar{\epsilon}, C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

La loi de comportement ci-dessus faisant apparaître six coefficients non nuls dans le tenseur des rigidités, il nous faut donc donner la relation qui permet de retenir cinq coefficients indépendants : $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$.

En ce qui concerne sa dureté, avec une valeur de 4,5 sur l'échelle des Mohs, ZnO est un matériau relativement mou, ce qui en réduit le champ d'application en mécanique [46].

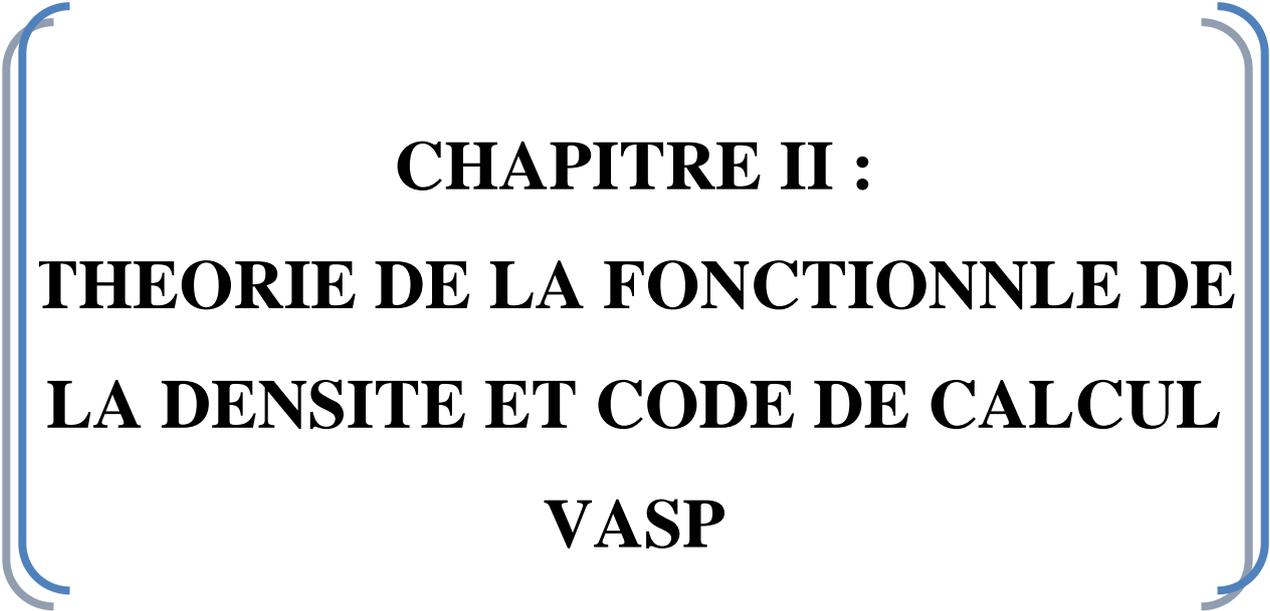
I.2.5.2- Propriétés piézoélectriques:

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Song et al [47].

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [48]), cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions [49]. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe c qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à la déformation mécanique du cristal [50]. En outre, l'existence d'une déformation dans le ZnO déplace les bary centres des charges positive et négative, donnant naissance à une polarisation piézoélectrique $\vec{P}_{piézo}$. La polarisation totale existant dans le matériau est alors $\vec{P} = \vec{P}_{spont} + \vec{P}_{piézo}$. Notons que la polarisation piézoélectrique n'est en général pas portée par l'axe c , puisqu'elle est reliée aux éléments du tenseur des déformations par la relation générale :

$$P_{i,piézo} = \sum_{j,k} e_{ijk} \epsilon_{jk}$$

Où e et ϵ sont respectivement les tenseurs piézoélectrique et de déformation du matériau [46].



CHAPITRE II :
THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE
LA DENSITE ET CODE DE CALCUL
VASP

II-1- Approches ab-initio :

Les méthodes de calcul ont connu un essor considérable, grâce à l'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants, ceci a contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Parmi les techniques de modélisation, on peut citer les méthodes de Monte Carlo et de calcul ab-initio.

Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [51].

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

Où H est l'opérateur hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

II-1-2- Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger mise au point en 1925 par Erwin Schrödinger [52]. Du point de vue de la mécanique quantique, la cohésion d'un matériau provient de l'interaction des électrons, c'est-à-dire c'est un problème à N corps. La description exacte d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul des fonctions d'onde correspondantes dépendant des $3N$ variable d'espace (sans inclure la dégénérescence de spin) et ceci est possible grâce à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation II.2) :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$$T_e = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{e-n} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

Pour un système possédant M atomes et N électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de (M+N) corps en interaction [53].

II-3- Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer en 1927 [54], dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde (équation II.4), l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{nucl}(\vec{R}) \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où $\psi_{nucl}(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} .

Comme les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Après cette approximation, L'hamiltonien total (équation II.3) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante :

$$H_{total} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.6})$$

Avec ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (\text{II.7})$$

II-4- Approximation Hartree :

Douglas Hartree proposa en 1928 [55] sa méthode. Elle consiste à écrire une équation polyélectronique de N électrons en N équations monoélectroniques.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde monoélectroniques (équation II.8) :

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{II.8})$$

L'équation (II.6) est alors transformée en un système d'équations monoélectroniques :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{II.9})$$

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

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première.

II-5- Approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. En 1930, Fock [56] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons, donc la fonction d'onde est antisymétrique c'est-à-dire que deux électrons ne peuvent pas être dans la même position en même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe [57] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_{11}) & \cdots & \Psi_N(x_{1N}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_{N1}) & \cdots & \Psi_N(x_{NN}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (\text{II.11})$$

Où $\psi(x)$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatiale (\vec{r}) est la fonction de spin (s) [57].

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, ou J_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et K_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock [57].

II-6-Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

L'équation de Schrödinger traitée précédemment et écrite en fonction de la fonctionnelle des fonctions d'ondes car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT ; Density Functional Theory) qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [58].

II-6-1- Théorèmes de Hohenberg- Kohn :

II-6-1-1- Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [59-60]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 [61] fut de généraliser cette approche à tout système électronique.

Ces derniers ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électrons à N donc le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique T , l'énergie potentiel V et l'énergie totale E , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [62] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

$$= \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

II-6-1-2- Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn indique que l'énergie de l'état fondamental définit par la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ [62] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer $\rho_0(\vec{r})$ sans introduire l'équation de Schrödinger:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]\} = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où μ est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.19})$$

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [54] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.20})$$

Les théorèmes d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(\vec{r})$, elle reste impossible à calculer puisque dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues.

II-6-2-Equations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham ont proposé en 1965 [63], une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.21)$$

Où $V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} d\vec{r}$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique de l'état fondamentale de notre système fictif est :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS} \left(\frac{-\nabla_i^2}{2} \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.22)$$

Où ϕ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de ce système est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi_i^{KS}| \quad (II.23)$$

Le dernier terme de l'équation (II.21) V_{xc} s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation. Il est constitué de deux termes : l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

Cependant, le véritable défi dans l'utilisation de la méthode KS (ou des méthodes DFT en générale) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle Exc qui, bien qu'universelle, est inconnue ; On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange-corrélation ». Ce trou, peut donc être subdivisé en trou de Fermi pour l'échange et en trou de Coulomb pour la corrélation. De manière imagée, la forme du trou peut être vue comme sphérique dans le cas d'une approche locale [64].

II-6-3- La fonctionnelle d'échange-corrélation :

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange-corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{xc} d'échange-corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité.

II-6-4- Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est la formulation approchée la plus simple du potentiel d'échange et de corrélation. Elle consiste à traiter le système à N électrons comme un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Elle est basée sur les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité électronique située au point \vec{r} .
- 2- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (II.24)$$

Où ϵ_{xc} : représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de la densité $\rho(\vec{r})$ uniforme localement.

L'énergie d'échange-corrélation peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation [62]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (II-25)$$

Avec:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

La méthode LDA a tendance à sous-estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation, ce qui à cause de la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultat. Néanmoins elle ne décrit pas bien les systèmes où la densité varie brusquement.

II-6-5- Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène. L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Cette approximation consiste à rendre le terme d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électron. Donc la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit dans ce cas [62]:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA mais elle a un inconvénient, il existe plusieurs versions parce qu'il y a des différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [53].

II-7- Le formalisme PAW :

L'idée de la méthode PAW [65-66] est née du souci de restreindre le grand nombre de fonctions de base pour décrire une fonction d'onde typique dans un solide. L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base :

- l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs.
- Et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle.

Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence :

Dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante. Par contre, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume.

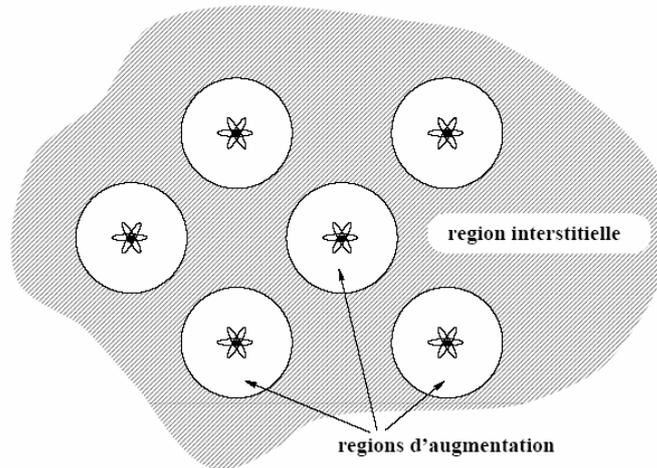


Figure-II-1 : Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.

Cette méthode permet de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. Ces pseudopotentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [66]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure.

La fonction d'onde est réécrite de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II.28})$$

Où $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$ est le développement du $|\psi^{ps}\rangle$ sur une base de pseudo ondes partielles et $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$ est le développement du $|\psi\rangle$ sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume $\Omega_{\vec{R}}$ autour des sites atomiques repérés par \vec{R} .

Les coefficients c_i sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région $\Omega_{\vec{R}}$:

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.29})$$

Au final la fonction d'onde exacte $|\psi\rangle$ s'exprime en fonction de la pseudo-fonction $|\psi^{ps}\rangle$ par :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II.30})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

- 1- les ondes partielles $|\phi_i\rangle$, obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques ε_i et qui sont orthogonales aux fonctions du coeur.
- 2- La pseudo onde partielle $|\phi_i^{ps}\rangle$ qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.
- 3- La fonction de projection $|p_i\rangle$ de chaque onde partielle, localisée dans la région $\Omega_{\vec{R}}$ et qui satisfait à la relation $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$.

II-8- Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux :

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications :

1- L'intégrale exacte sur un ensemble de points k de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points k , surtout dans les régions où l'intégration varie rapidement.

2- La symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier.

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \quad (\text{II.31})$$

Où \vec{R}_n sont les vecteurs du réseau direct.

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [67], où l'intégration se réduit à un point.

La méthode générale proposé par Monkhorst et Pack [68] est maintenant la plus utilisée puisque elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formule simple valide quel que soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions.

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G} \quad (\text{II.32})$$

Où \vec{G} sont les vecteurs de réseau réciproque, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$

La relation précédente permet de sélectionner les k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k points sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point k_i représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point k_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point k_j entre dans le calcul, pour plus de détails voir [69].

II-9-Propriétés mécaniques obtenus par la DFT:

- **La structure cubique :**

Pour décrire le comportement élastique d'un matériau, on détermine souvent le module de compression et le module de compressibilité, dans le cadre de l'approximation de Voigt [70] et de l'approximation de Reuss [71], Ces paramètres sont obtenus en utilisant les constantes C_{11} et C_{12} pour les matériaux cubiques le module de compression B est donné sous la forme suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{II-33})$$

- **La structure hexagonale :**

Toujours en se servant des deux approximations de Voigt [70] et de Reuss [71], pour les structures hexagonales les modules de compression sont donnés sous la forme suivante :

$$B_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \quad (\text{II-34})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{II-35})$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{II-36})$$

II-10-Code de calcul (Vienna Ab-initio Simulation Packages-VASP) :

La méthode de calcul que nous avons utilisés est de type *ab-initio* basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, elle a donc été employée dans ce travail pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés, nos calculs ont été effectués à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).

Le code de VASP est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée, qui a été développé par le groupe de recherche de l'université de Wien (Kresse et Furthmuller [1996], Kresse et Hafner [1994]) [72].

Le VASP a relativement une bonne stabilité, et conduit à une précision et une efficacité pour les simulations numériques *ab-initio* très bonne. Le principal intérêt du code VASP, est la présence d'une base de pseudo-potentiels complète pour les principales fonctionnelles GGA et LDA. Pour ces raisons, le code VASP est devenu largement utilisé dans la communauté scientifique [73].

II-10-1- Mise en œuvre du code VASP :

Le choix du code VASP repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudopotentiels PAW.

Le VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus à Ceperly et Adler [74]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zenger [75].

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs de conditions périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des fonctions d'ondes de Vanderbilt [76] et ceux de PAW [77].

II-10-2- Détermination de l'état fondamental électronique :

La détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'hamiltonien de Kohn et Sham. Pour la diagonalisation de l'hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu.

Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [78]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [79] et gradients conjugués [80]. La Figure II-8 montre l'organigramme simplifié des calculs par le code VASP.

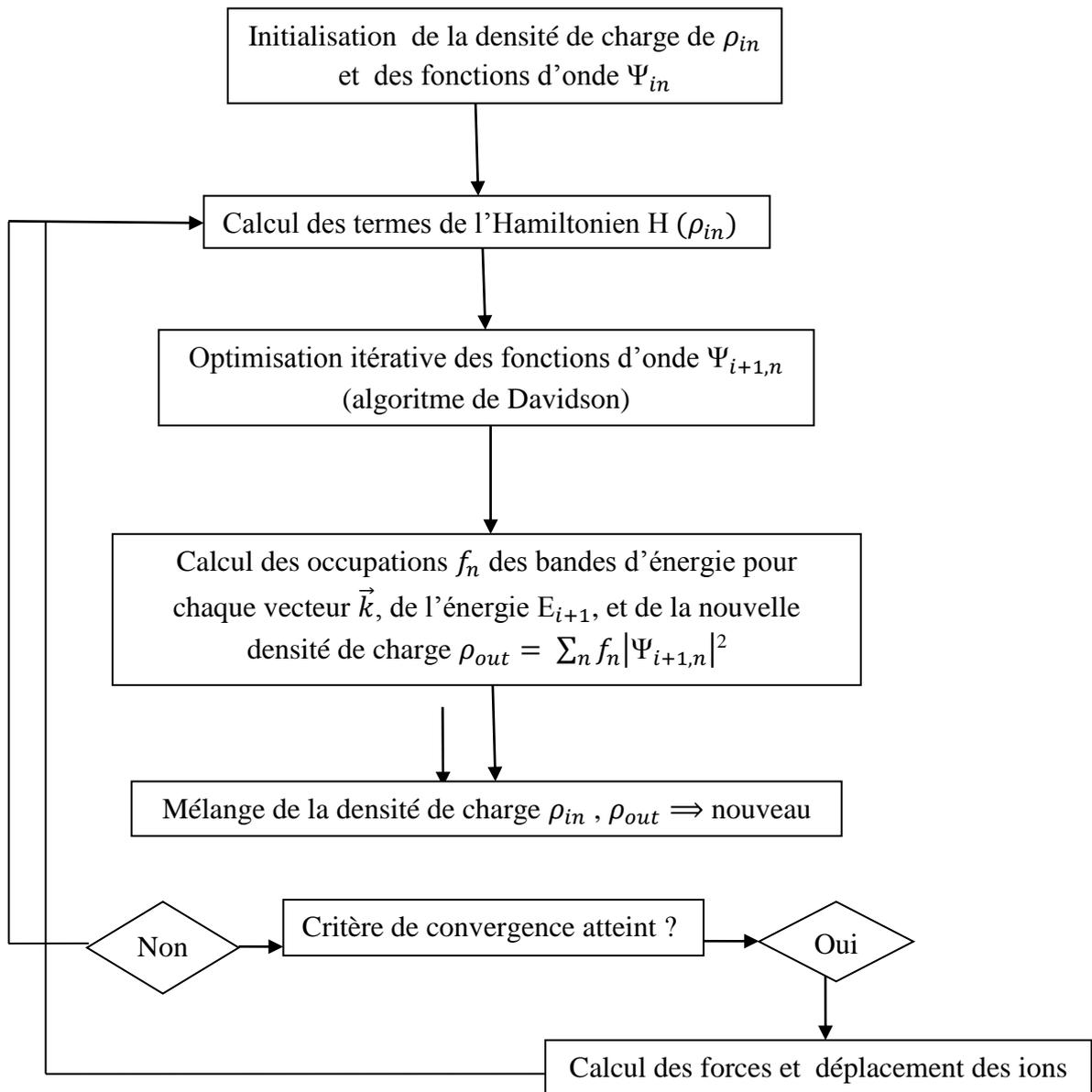


Figure II-2 : Organigramme simplifié des calculs du VASP.

II-10-3-Fichiers principales de VASP :

Le VASP utilise 4 fichiers d'entrée (figure II-3) :

- POSCAR : ce fichier contient des informations sur la géométrie de la cellule et la position des ions.
- INCAR : c'est le fichier central des fichiers d'entrée, car c'est à partir de ce fichier qu'il est possible de déterminer la nature de ce qu'on fait et la méthode utilisée. En effet, il contient les paramètres précisant l'état électronique du système, la fonctionnelle utilisée (dans notre cas GGA) et l'algorithme utilisé pour l'optimisation géométrique ainsi que le nombre maximal de cycles d'optimisation.
- POTCAR : ce fichier contient le pseudo potentiel de chaque atome utilisé dans le calcul. Il contient aussi les informations concernant chaque atome (exemple : la masse, la valence, l'énergie de référence et l'énergie de cut-off).
- KPOINTS : dans ce fichier on trouve les points k choisis pour décrire le système étudié. Ce choix doit être adapté à la forme de la cellule.

Les fichiers de sortie sont :

- OUTCAR : c'est le fichier qui donne l'énergie totale du système en utilisant les quatre fichiers d'entrée et il comprend aussi les étapes du calcul.
- CONTCAR : c'est le fichier similaire au POSCAR mais dans celui-ci on retrouve la position des ions après relaxation (celle-ci est mentionnée dans l'INCAR).
- CHGCAR : ce fichier permet le calcul de la densité de charge magnétique.
- PROCAR : on trouve pour chaque bande la localisation atomique et orbitale des électrons. On note que la fonction d'onde est calculée par la projection des fonctions d'onde sur des sphères harmoniques qui sont caractérisées par un rayon RWIGS qui doit être spécifié dans le fichier INCAR (si on ne spécifie pas le RWIGS on n'obtient pas le fichier PROCAR).
- EIGENVAL : ce fichier contient les valeurs propres de Kohn-Sham c'est à dire le niveau énergétique des différentes bandes et cela pour chaque valeur de points k.
- OSZICAR : ce fichier donne des informations concernant la vitesse de convergence du calcul.

- DOSCAR : ce fichier contient les densités d'état de tout le système puis par atome.
- WAVECAR : ce fichier donne les ondes planes qui ont été calculées.
- LOCPOT : contient le potentiel d'un électron dans chaque parallélépipède du quadrillage.
- IBZKPT : donne le détail des points k utilisés lors du calcul [81].

Les fichiers d'entrée et sortie sont représentés dans figure II-3

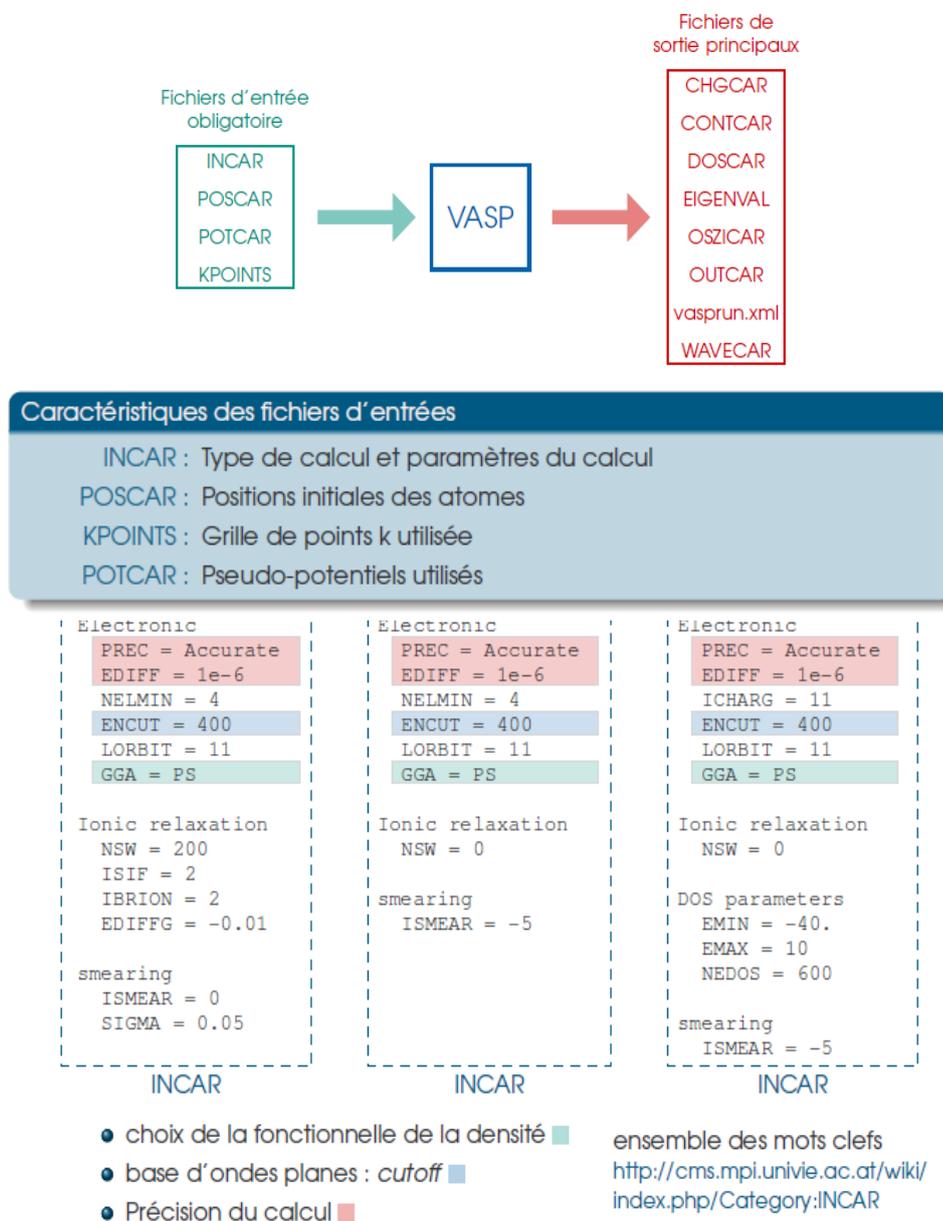


Figure II-3 : Les fichiers d'entrée et sortie du VASP

Inputs	Détails
INCAR	<p>SYSTEM = ZnO</p> <p>ISTART = 0</p> <p>ICHARG = 2</p> <p>..... les rests parameters</p> <pre> Ionic relaxation Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 200 ISIF = 2 IBRION = 2 EDIFFG = -0.01 smearing ISMEAR = 0 SIGMA = 0.05 </pre>
POTCAR	<p>Les paquets disponibles pour les pseudo-potentiels et la configuration électronique dans le répertoire des pseudo-potentiels (paw, pawGGA, pawPBE....)</p> <pre> PAW_PBE O 08Apr2002 6.0000000000000000 parameters from PSCTR are: VRHFIN =0: s2p4 LEXCH = PE EATOM = 432.3788 eV, 31.7789 Ry TITEL = PAW_PBE O 08Apr2002 LULTRA = F use ultrasoft PP ? IUNSCR = 0 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no RPACOR = .000 partial core radius POMASS = 16.000; ZVAL = 6.000 mass and val RCORE = 1.520 outmost cutoff radius RWIGS = 1.550; RWIGS = .820 wigner-seitz ENMAX = 400.000; ENMIN = 300.000 eV ICORE = 2 local potential LCOR = T correct aug charges LPAW = 1 paw PP EAUG = 605.392 DEXC = .000 RMAX = 2.264 core radius for proj-oper RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere RDEP = 1.550 radius for radial grids QCUT = -5.520; QGAM = 11.041 optimization parameters </pre> <p>Annotations:</p> <ul style="list-style-type: none"> ← pseudo potentiel PAW de l'oxygène ← Nombre d'électrons de valence ← configuration électronique de valence ← fonctionnelle utilisée pour construire le pseudopotentiel ← cutoff minimal conseillé pour cet atome

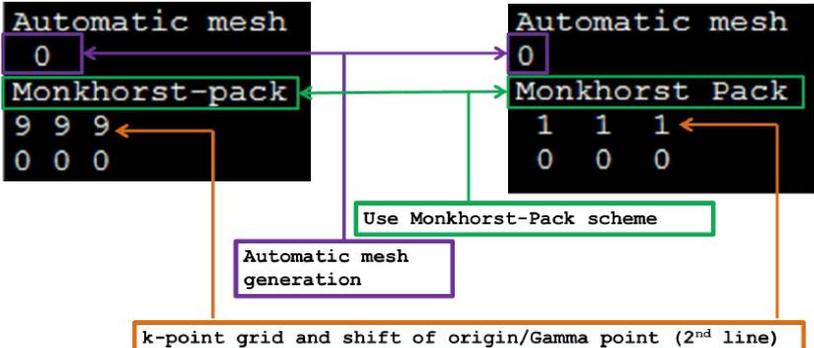
<p>POSCAR</p>	<pre> SYSTEM : ZnO 1.000000 10.69999 0.000000 0.000000 0.000000 10.69999 0.000000 0.000000 0.000000 10.69999 48 32 Direct 0.390350 0.151450 0.380370 0.890350 0.651450 0.880370 0.109650 0.848550 0.880370 0.609650 0.348550 0.380370 0.609650 0.651450 0.119630 </pre>
<p>KPOINTS</p>	<pre> K-Points 0 ! number of k-points = 0 Monkhorst ! M use Monkhorst Pack 2 2 2 0 0 0 ! shift (usually 0 0 0) </pre> 

Tableau II-1. Détails de calcul du VASP.

L'Organigramme de traitements de l'énergie cinétique, électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes, présenté sur la figure II-4 montre la capacité du code VASP à traiter les cas délicats comme les nanomatériaux, ainsi que la force des différentes méthodes utilisées pour traiter l'énergie des échanges et corrélation.

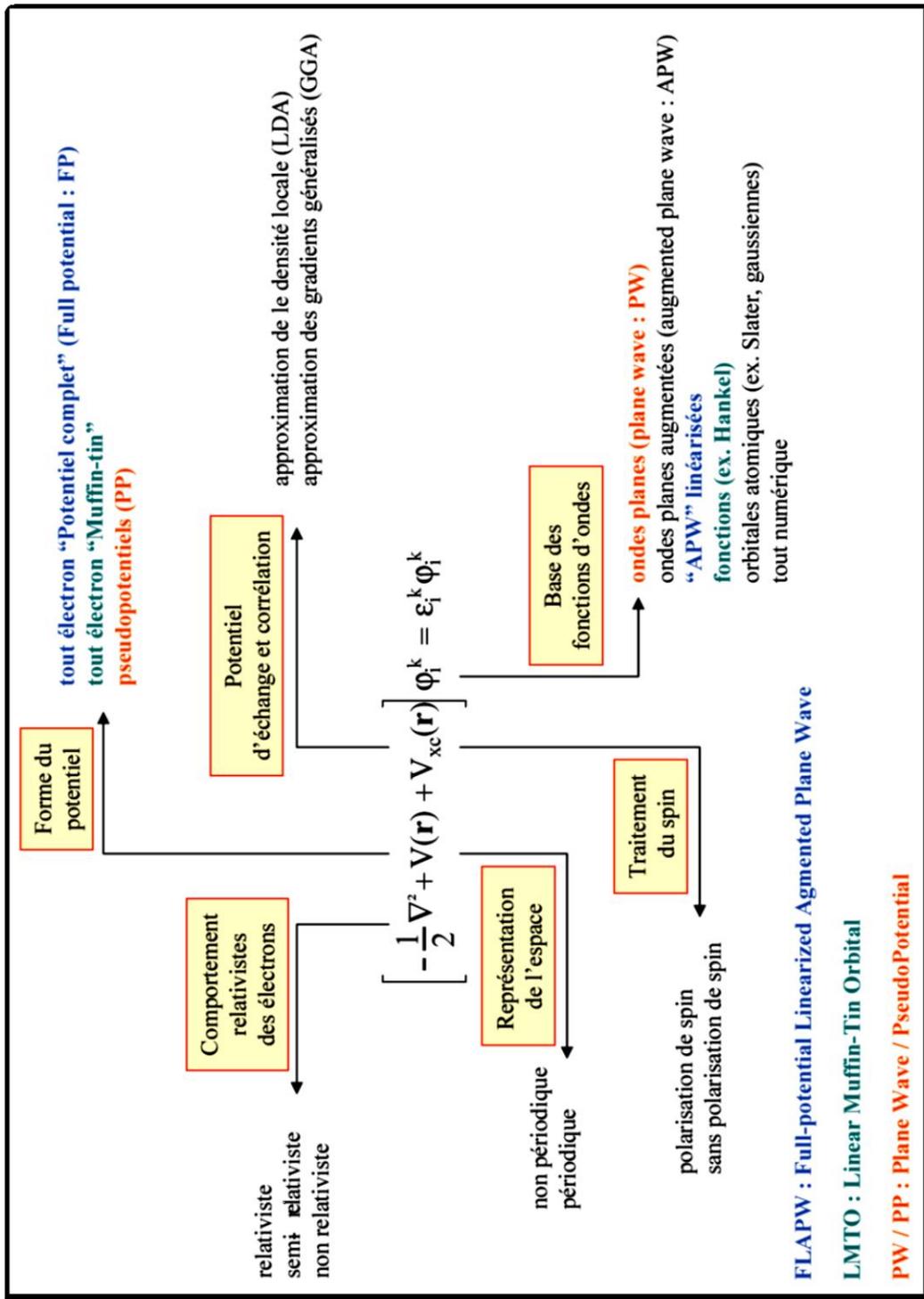
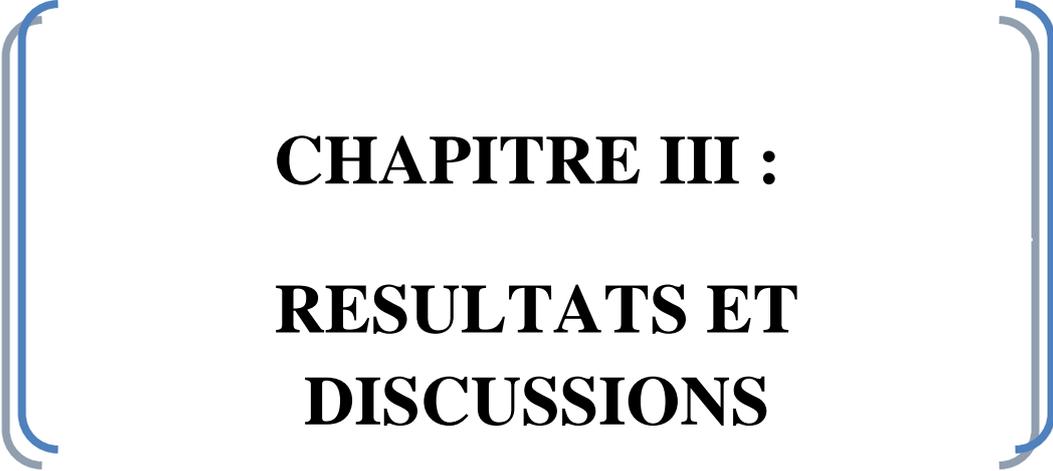


Figure II-4 : Organigramme de traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel, des fonctions d'ondes.



CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III-Introduction :

L'étude des propriétés structurales, électroniques du ZnO dopé au potassium sera traitée dans ce chapitre. Le dopage a été introduit en substituant des atomes de zinc dans la phase würtzite par des atomes de potassium avec différentes concentrations. Les calculs que nous avons effectués sont de type *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*) implémentée dans le code VASP. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de la structure cristalline du ZnO et calculer les modules de compression pour le ZnO pur et le ZnO dopé potassium, pour cette étude, les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations sont évaluées par l'approximation du gradient généralisé GGA paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [75]. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques du ZnO pur et du ZnO dopé K^+ en utilisant en premier lieu l'approximation GGA+ PBE. Cependant cette méthode présente l'inconvénient de sous-estimer le gap. Afin d'améliorer l'estimation du gap, nous avons utilisé l'approximation GGA augmenté d'un terme de Hubbard [82] pour corriger les faiblesses de la PBE.

Les pseudopotentiels des atomes constituants correspondent aux configurations de valence suivantes :

Oxygène: $2s^2 2p^4$, les états $2s$ et $2p$ sont considérés comme des états de valence avec 6 électrons de valence.

Zinc: $3d^{10} 4s^2$, les états $3d$ et $4s$ représentent les états de valence avec 12 électrons de valence.

III-1- Détails des calculs :

Nos calculs ont été réalisés par le biais du code VASP basé sur la densité fonctionnelle d'état (DFT) et la méthode des pseudo-potentiels utilisant des ondes planes projetées augmentées (PAW) avec une énergie de coupure de 500 eV.

La convergence de l'énergie totale a été testé en fonction du nombre de points k obtenu par l'échantillonnage de la zone de Brillouin sur une grille de points- k de taille variable centrée en gamma suivant la méthode de Monkhorst et Pack [68]. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV.

III-1-1- Structure cristalline et positions atomiques :

Le composé ZnO cristallise dans la phase würtzite dans laquelle, la cellule unité contient 4 atomes. Les valeurs initiales des paramètres de maille (a, b, c), les coordonnées des positions atomiques ainsi que le groupe d'espace, sont disponibles dans la bibliothèque du serveur cristallographique [83]. Nous nous sommes basés sur ces données (Tableau III-1) pour construire la cellule de ZnO pur.

ZnO	X	Y	Z	XY	XZ	YZ	Wykoff positions
A	3,24986 Å°						
B		3,24986 Å°					
C			5,20662 Å°				
Zn	1/3	2/3	1/2				2b
O	1/3	2/3	$\mu+1/2$ Avec $\mu = 0,375$				2b
α					90°		
β						90°	
γ				120°			

Tableau III-1 : Paramètre de maille et coordonnées atomiques du ZnO structure würtzite.

La supercellule de ZnO utilisée dans le calcul est une maille hexagonale de structure würtzite (3x3x3) contenant 108 atomes (Figure III-1).

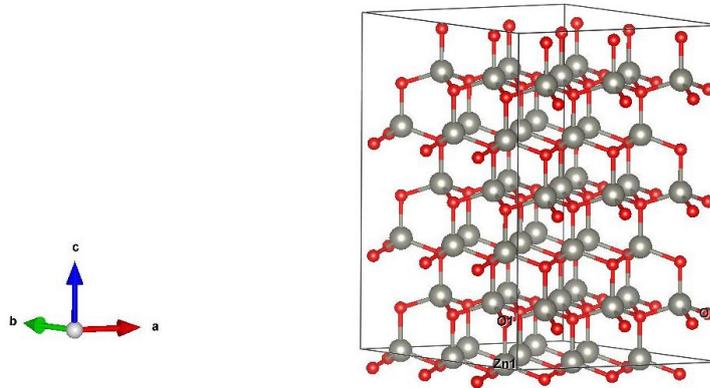


Figure III-1: Supercellule (3x3x3) de ZnO contenant 108 atomes :
(Zn : sphères grises, O: sphères rouges).

III-1-2-Optimisation de l'échantillonnage (les points-k) :

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales du ZnO, nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin sur le nombre de points-k suivant la méthode de Monkhorst et Pack[68], pour obtenir les bonnes valeurs du nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision. On commence par fixer la valeur de l'énergie de coupure E_{cut} , après on fait varier les valeurs du nombre de points k allant de 1x1x1 à 6x6x6 dans notre système, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale (tableau III-2) et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points-k (Figure III-2). Cette courbe nous montre que pour des faibles valeurs des points k, l'énergie du système varie fortement. En revanche à partir de 3x3x3 la variation de l'énergie du système diminue fortement. Ceci explique que le calcul a convergé, et que l'énergie totale converge dans les limites de 3x3x3 points dans la première zone de Brillouin correspondant à l'énergie totale/atome égale à -17,748299eV.

K point	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4	5x5x5	6x6x6
Energie totale (eV)	-17,63518	-17,09480	-17,748299	-17,838443	-17,854399	-17,8582

Tableau III-2 : la variation de l'énergie totale du système en fonction des points-k

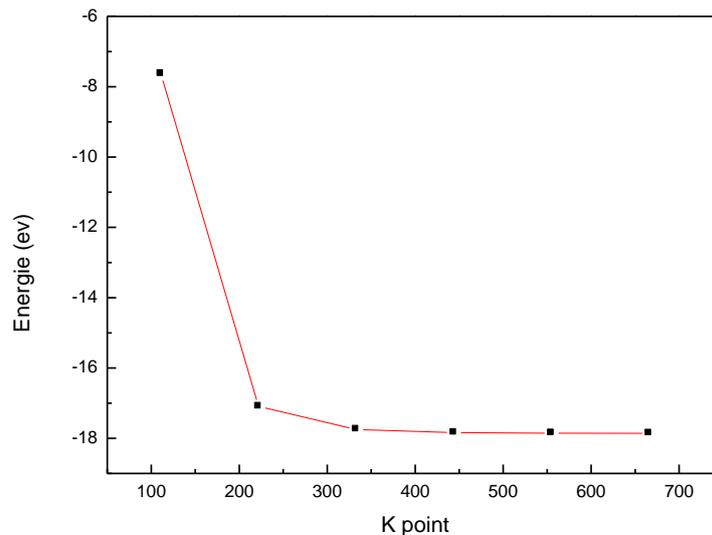


Figure III-2 : Optimisation du nombre des points-k en fonction de l'énergie totale.

III-1-3- Optimisation l'énergie de coupure E_{cut} :

On fixe l'échantillonnage de la zone de Brillouin à une grille de $3 \times 3 \times 3$ points-k et on fait varier l'énergie de coupure entre 300 et 600 eV, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs E_{cut} (Fig.III-3). Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 500 eV.

Etotale (eV)	-17,4379	-17,1444	-17,1343	-17,1010	-17,0949	-17,0944	-17,0972
Ecoupure(eV)	300	350	400	450	500	550	600

Tableau III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

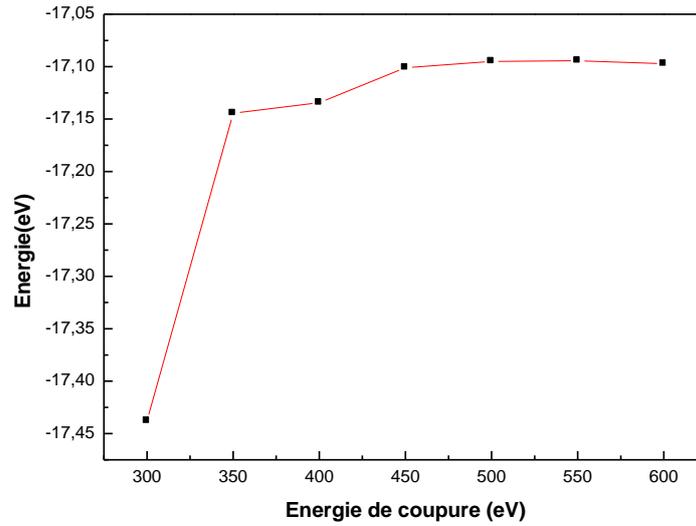


Figure III-3 : Optimisation l'énergie de coupure E_{cut} .

III-2- Propriétés structurales :

III-2-1-Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale de ZnO pur :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié à l'équilibre. Des calculs d'énergie totale en fonction du volume ont été menés afin d'obtenir les paramètres du réseau à l'équilibre. Le module de compression a été calculé à partir de l'ajustement de la courbe de $E_{tot}(V)$ par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [84] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E(V_0) + B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'_0(B'_0-1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0-1} \right] \quad (\text{III-1})$$

B_0 et B_0' sont respectivement : le module de compression (bulk modulus) à l'équilibre et sa dérivée en fonction de la pression P à une pression nulle.

V_0 : est le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

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

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

Nous avons optimisé et relaxer la structure de ZnO dans la phase würtzite, les propriétés structurales sont obtenues par la minimisation de l'énergie totale et par l'annulation des forces d'Hellmann-Feynman [85], qui s'exercent sur les atomes. Les paramètres de maille de l'état d'équilibre ainsi que le module de compression sont calculés à partir de la plus basse valeur de l'énergie totale (l'état fondamentale). Les valeurs du paramètre de maille sont variées de -10% à 10%, nous avons trouvé qu'à l'état d'équilibre, le paramètre de maille prend la valeur de $a=b=3,289 \text{ \AA}$, $c=5,307 \text{ \AA}$. La figure III-4 montre, la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unité pour la phase würtzite. L'énergie minimale de la structure würtzite du ZnO pur relaxé correspond à $E = -17,85 \text{ eV}$.

Volume(\AA^3 /atome)	9,06	9,68	10,32	11	11,7	12,43	13,19	13,98	14,8	15,66	16,54
Energie (- eV)	15,27	16,32	17,05	17,52	17,78	17,85	17,79	17,60	17,33	17,97	17,56

Tableau III-4 : Les valeurs de l'énergie totale en fonction du volume/atome de la maille de ZnO.

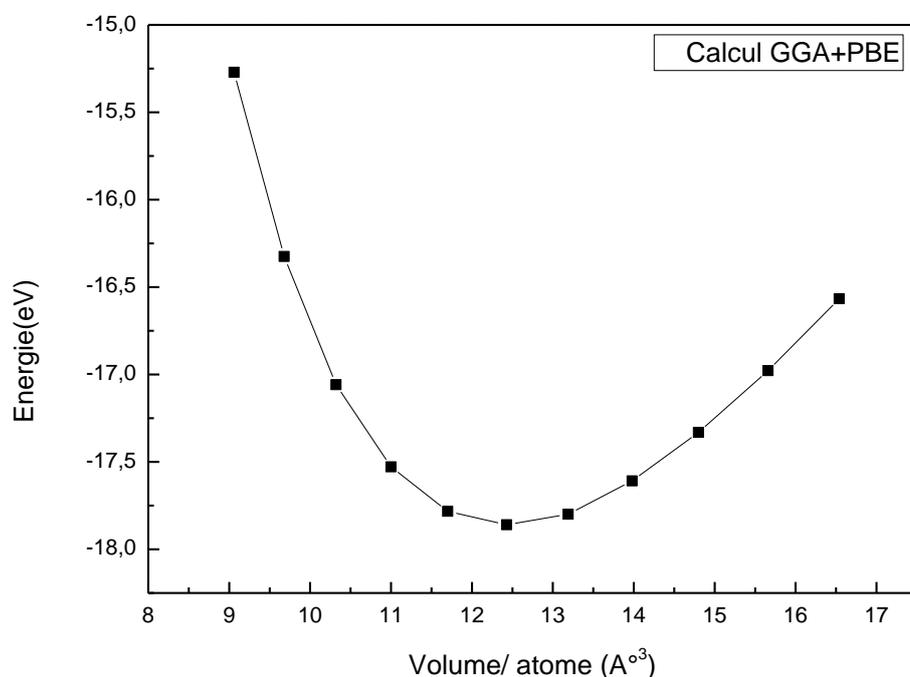


Figure III-4 : Evolution de l'énergie totale en fonction de maille de ZnO par la méthode GGA+PBE.

Les valeurs calculées des paramètres de réseau (a et c), le module de compression B_0 et sa dérivée première par rapport à la pression B_0' obtenus par la GGA+PBE sont données dans le tableau III-5.

	Méthodes	a (Å)	a (Å)	B_0 (GPa)	B_0'	V (Å ³)	Energie de formation (KJ/mol)
Nos calculs	GGA+PBE	3,289	5,307	130	4,2	49,719	-172,79 à 0°K
Autres Calculs	GGA+PW91 [86]	3.283	5.309	131.5	4,2		
Valeurs expérimentales	EXP [25]	3,2501	5,2071	/	/	/	/
	EXP [87]	3,249	5,206	142,6	3,6	/	/
	EXP [88]	/	/	/	/	/	-350.46±0.27 à 298.15 °K

Tableau III-5 : Les paramètres du réseau a et c , le module de compression B et sa dérivée B' , du ZnO pur dans la structure würtzite obtenus par calcul théorique et expérimentalement.

Dans le tableau III-5, nos résultats obtenus pour le ZnO pur par la méthode GGA+PBE sont comparés aux valeurs obtenus théoriquement [86] et expérimentalement [25,87-88].

On a constaté que les valeurs des paramètres de réseau ainsi que le module de compression calculés par l'approximation GGA-PBE sont proches de ceux obtenus par Schleife and *al.* en utilisant l'approximation GGA+PW91. Cependant, en comparant nos valeurs obtenues aux valeurs expérimentales, on remarque que les paramètres de mailles théoriques sont surestimés, alors que le module de compression est sous-estimé. L'énergie de formation obtenue à 0°K est égale à -172,79 KJ/mol.

III-2-2- Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale de ZnO dopé K^+ :

Pour étudier l'influence du dopage du potassium sur les paramètres structuraux du ZnO, on considère les atomes de potassium K^+ (rayon ionique = 1,38 Å) en position de substitution par rapport au zinc (rayon ionique = 0.74 Å).

Les paramètres de structure de ZnO dopé au potassium ont été évalués en adoptant la même démarche que pour le ZnO pur : en utilisant l'approximation (GGA+PBE) pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation Exc et sur la base d'onde plane augmentée (PAW) avec une énergie de coupure de 500 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de 3x3x3 points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [68]. Le critère de convergence de l'énergie est le même que pour le calcul de ZnO pur fixé à 10^{-4} eV.

En plus des pseudopotentiels utilisés dans la partie III, on a intégré le pseudopotentiel qui correspond à la configuration de valence $3p^6 4s^1$ du potassium (7 électrons de valence). Une supercellule (3x3x3) contenant 108 atomes de ZnO pur a été construite, Deux niveaux de dopage ont été considérés : 2 % et 5 %. Dans le premier cas, $Zn_{0,98}K_{0,02}O$, un seul atome de Zn a été substitué par un atome de K, alors que dans le deuxième cas ($x = 0,05$), 3 atomes de Zn ont été substitués ce qui correspond aux configurations : $Zn_{53}K_1O_{54}$ et $Zn_{51}K_3O_{54}$, respectivement (Fig. III-5 (a) et Fig. III-5 (b)).

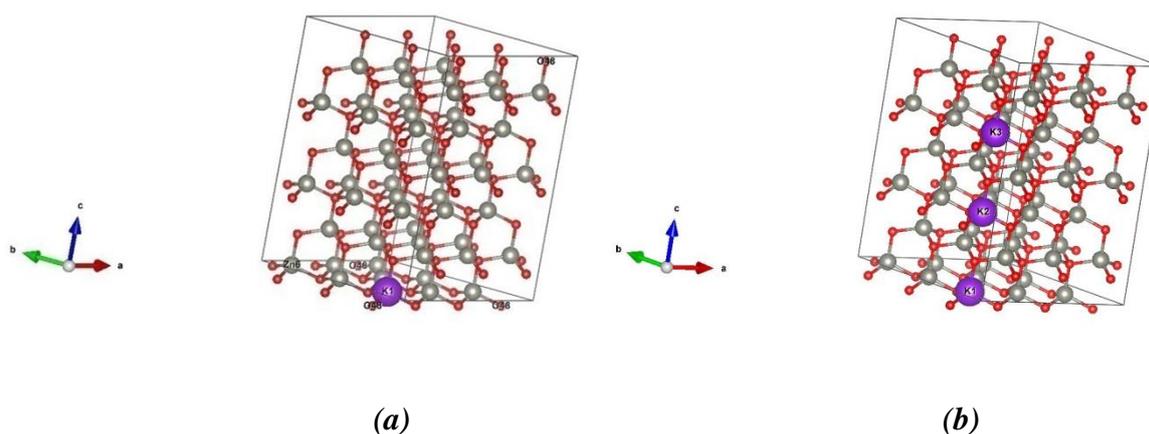


Figure III-5: Supercellule (3x3x3) contenant 108 atomes de ZnO dopé K^+ (a) : ZnO dopé K^+ 2%, (b) : ZnO dopé K^+ 5%. (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, K : sphères violettes).

Les paramètres du réseau du ZnO dopé au potassium, le module de compression ainsi que sa dérivée, avec différentes concentrations de K^+ , c'est-à-dire $Zn_{1-x}K_xO$ ($x = 2\%$, 5%) sont présentés dans le tableau III-6. Nous constatons que les paramètres de réseau augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de K^+ . Cette augmentation peut être liée au rayon ionique du potassium qui est supérieure à celui du zinc ainsi que la polarisabilité de l'atome de potassium et celle de l'oxygène lors de la formation de la liaison K-O, ce qui va donner à une expansion du réseau et donc les paramètres de maille plus grands. Il a été aussi remarqué que l'augmentation de la concentration du dopage induit une augmentation du module de compression calculé ce qui indique une plus grande rigidité par rapport au ZnO pur, ceci est dû à la liaison formé K-O comparée à celle de Z-O.

x (%)	a (Å)	c(Å)	B ₀ (GPa)	B ₀ '	V (Å ³)	Energie de formation (eV)
0	3,289	5,307	130	4,2	49,719	-1.797
2	3.701	5.600	155	4.1	57.719	-1.458
5	3.922	5.667	162	4.0	64.217	-1.594

Tableau III-6- Les calculs des paramètres de maille a et c, module de compression B et sa dérivée B' du ZnO dopé K^+ avec différentes concentrations.

Les valeurs de l'énergie de formation indiquées sur le tableau III-6 montrent que la formation de la structure du ZnO dopé K^+ à 2% nécessite moins d'énergie comparée à celles du ZnO pur et du ZnO dopé 5%, ce qui fait d'elle la structure la plus stable.

ZnO	a (Å)	c (Å)
ZnO calculé (pur)	3.289	5.307
ZnO calculé (dopé K^+)	3.922	5.667
ZnO expérimental (pur)	3,2501 [25]	5,2071 [25]
ZnO expérimental (dopé K^+)	3,2515 [25]	5,2183 [25]

Tableau III-7- Paramètres de maille calculés théoriquement et obtenus expérimentalement.

Dans le tableau III-7 on constate que les paramètres de maille obtenus pour un dopage de 5 % de potassium augmentent par rapport à ceux du ZnO pur, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement [25].

III-3-Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques nous permettent d'analyser et de comprendre l'effet induit par le dopage sur la structure de bande et la densité d'états. A cet effet, deux méthodes d'approximation d'échange de corrélation GGA+PBE et GGA+U ont été utilisés afin d'étudier les propriétés électroniques du ZnO pur.

III-3-1- La méthode GGA+PBE :

➤ La densité d'état de ZnO pur :

La densité d'états (DOS) totale et partielles (PDOS) projetées, entre -22,5 et 17,5 eV par la GGA-PBE, est illustrée respectivement sur la figure (III-6). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Nous remarquons que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence:

- ✓ Une région profonde, comprise entre $\approx -17,5$ et -16 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O.
- ✓ La seconde région comprise entre ≈ -6 eV et -4 eV est dominée par les états 3d des atomes de Zn.
- ✓ Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des atomes d'oxygène.

À partir de ces densités d'états, On remarque qu'il y a une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s de l'O. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn.

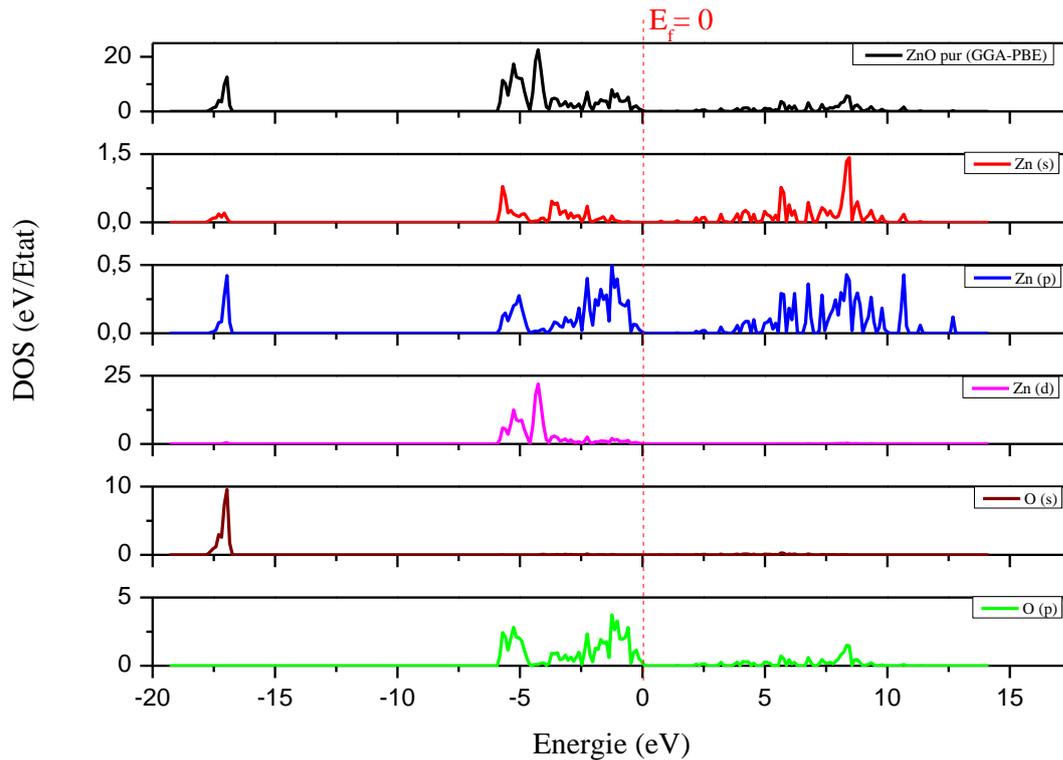


Figure III-6 : La densité d'état de ZnO pur calculée par la méthode GGA+PBE

➤ **Structure de bande :**

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Nos résultats obtenus dans les deux approximations GGA+PBE : nous remarquons que la bande de valence maximale (VBM) et la bande de conduction minimale (CBM) se trouvent au point Γ dans la 1ère zone de Brillouin (BZ) donc le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (Fig. III-7). La valeur du gap obtenue par l'approximation (GGA+PBE) est égale à : 0,731 eV. Nous remarquons que la valeur de l'énergie de gap obtenues par la GGA+PBE est sous-estimées par rapport au gap obtenu expérimentalement = 3,34 eV.

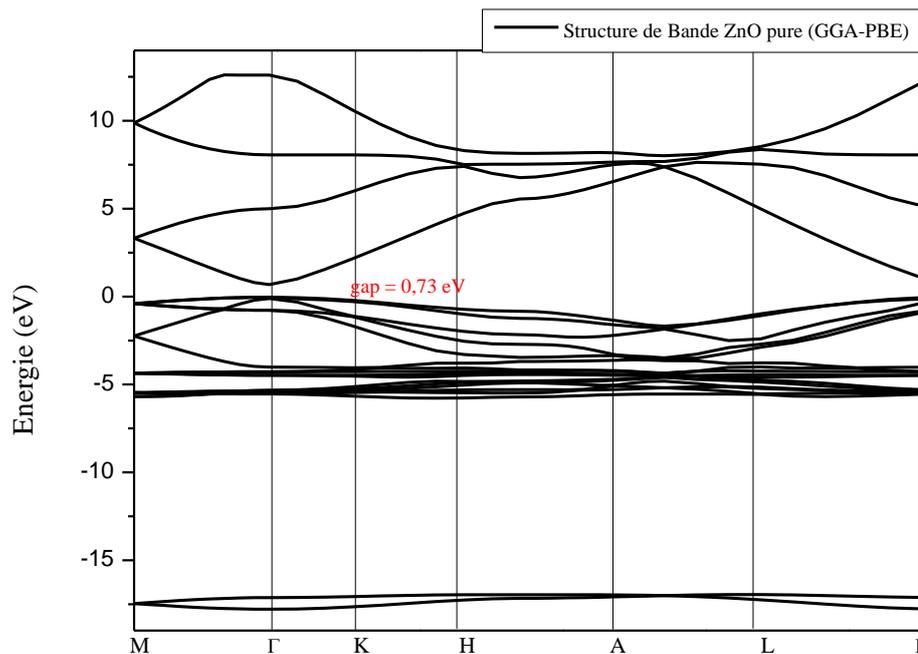


Figure III-7 : La structure de bande de ZnO pur calculée par la méthode GGA+PBE.

III-3-2- La méthode GGA+U:

III-3-2-1- Calcul du paramètre de correction U_{eff} :

La difficulté d'obtenir une valeur optimale du gap énergétique du ZnO pur proche des valeurs de gaps expérimentaux en utilisant la méthode de calcul GGA-PBE nous a conduit à introduire le terme hubbard afin d'améliorer la valeur du gap [89-90].

Pour cela, il est nécessaire d'injecter le paramètre de correction U_{eff} , ce qui est proche de localiser les niveaux de chaque élément dans la bande de valence et de conduction de manière correcte. Le tableau III-8 résume l'ensemble des résultats obtenus par le calcul à partir de la méthode GGA+ U_{eff} . Il a été trouvé que la valeur de U_{eff} correspondant aux niveaux localisés pour Zn est égale à 10 eV et pour O, elle est égale à 7 eV.

Zn-U _{eff} (U-J) (eV)	O-U _{eff} (U-J) (eV)	Gap (eV)
1	7	0.73
2	7	0.73
3	7	0.73
4	7	0.80
5	7	0.83
6	7	0.97
7	7	1.42
8	7	1.89
9	7	2.22
<u>10</u>	<u>7</u>	<u>2.81</u>

Tableau III-8 : Optimisation du paramètre de correction qui améliore le gap énergétique.

➤ **Structure de bande :**

Le calcul de structure de bande du composé ZnO pur a été réalisé par la méthode APW en se basant sur les approximations GGA+U (Fig. III-8).

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point k (Γ) dans la zone de Brillouin, confirmant que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe de valeur: $E_g = E_c - E_v = 2.81$ eV.

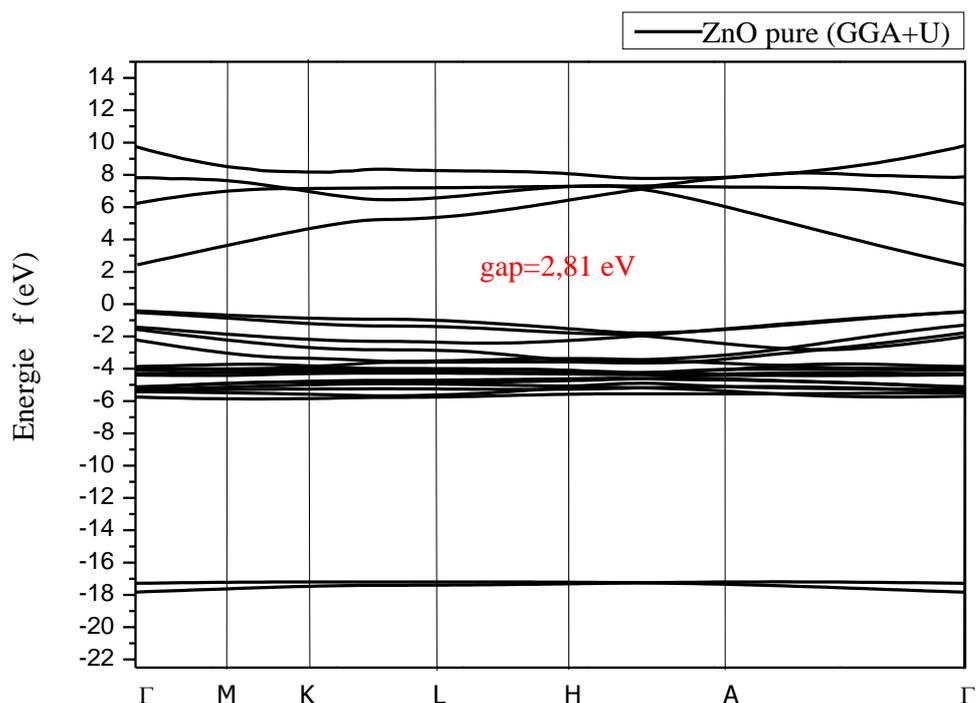


Figure III-8 : La structure de bande de ZnO pur obtenue par la méthode GGA+U.

Dans le tableau III-9, nous remarquons que les valeurs de l'énergie de gap obtenue par l'approximation GGA+PBE est proche de d'autres résultats théoriques obtenus par méthodes *Ab-initio*, mais sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ce désaccord peut être expliqué par l'insuffisance connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

ZnO	GGA-PBE	GGA-PBE+U	Autres calculs	Exp
			0.98[91],0.80[92]	3.44[94]
W	0,731	2,81	0.81[93]	3.30[95]

Tableau III-9 : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO.

Cependant, l'approximation GGA+U améliore l'estimation des valeurs de l'énergie de gap. Pour cette raison, nous l'avons adopté afin d'étudier les propriétés électroniques du ZnO dopé au potassium.

➤ **La densité d'état de ZnO pur obtenue par GGA+U:**

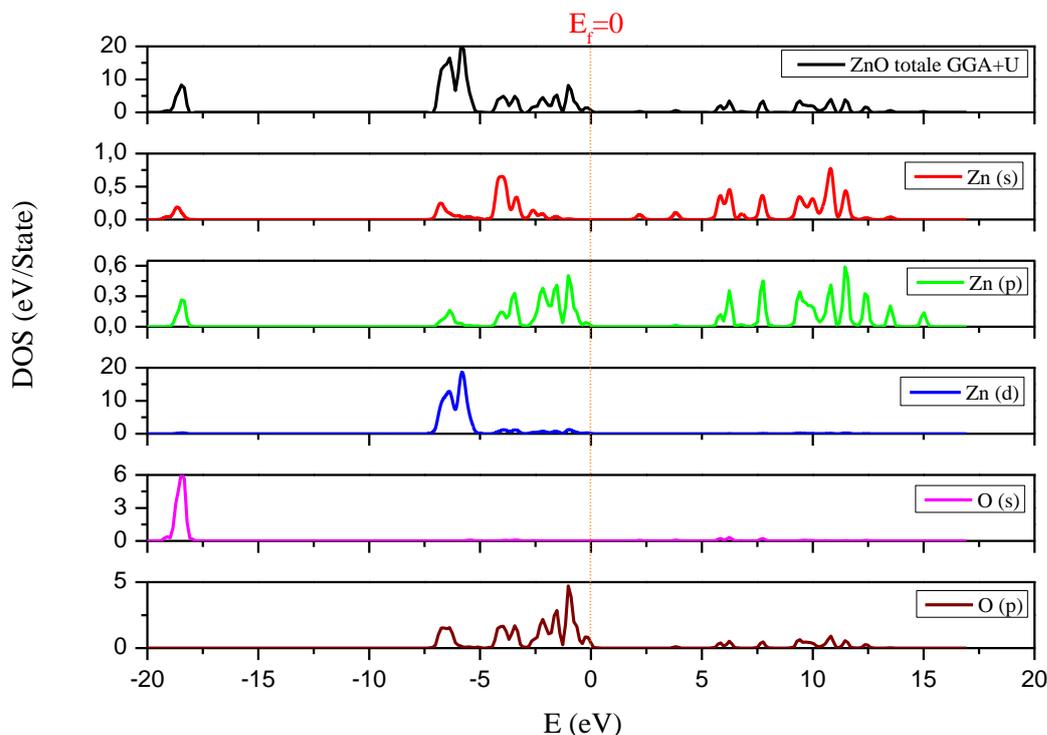


Figure III-9: la densité d'état de ZnO pur calculée par la méthode GGA+U.

Les densités d'états (DOS) totale et partielles (PDOS) projetées entre -22,5 et 17,5 eV obtenus par l'approximation GGA+U, sont présentées sur la figure (III-9). Le niveau de Fermi correspond à l'origine des énergies ($E_f = 0$).

La densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- ✓ Une région profonde, comprise entre ≈ -20 et -15 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'oxygène O, un léger décalage est observé de ces orbitales vers les hautes énergies comparés au résultat obtenu par la GGA-PBE.
- ✓ La seconde région comprise entre $\approx -7,5$ eV et -4 eV est dominée par les orbitales 3d du zinc.
- ✓ Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des anions O.

À partir de ces densités d'états, On remarque qu'il y a une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s de l'O. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn. Un léger décalage de ces deux orbitales vers les hautes énergies est constaté comparé à la PDOS obtenue par GGA+PBE. La fonctionnelle GGA+U améliore de façon significative la valeur de la largeur de bande interdite. Mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale qui est de 3,44 eV.

III-4- Etude des propriétés électroniques du ZnO dopé K⁺ :

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques dans la structure du ZnO dopé à 5 % car le nombre d'atome de potassium (3 atomes) introduit dans la structure du ZnO par substitution est supérieure au nombre d'atomes de potassium introduit dans la structure pour le dopage à 2 % (1 atome), afin de se rapprocher des conditions expérimentales.

III-4-1- La densité d'état de ZnO dopé K⁺ :

Nous avons montré précédemment que l'approximation GGA+U a mieux estimé la valeur du gap E_g , pour cela nous avons adopté la même approximation pour le reste de notre travail. Les densités d'états électroniques (DOS) totale et partielles du ZnO dopé K⁺ à 5% projetées, entre -20 et 10 eV sont présentées dans la figure III-10. Pour l'ensemble des configurations, le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

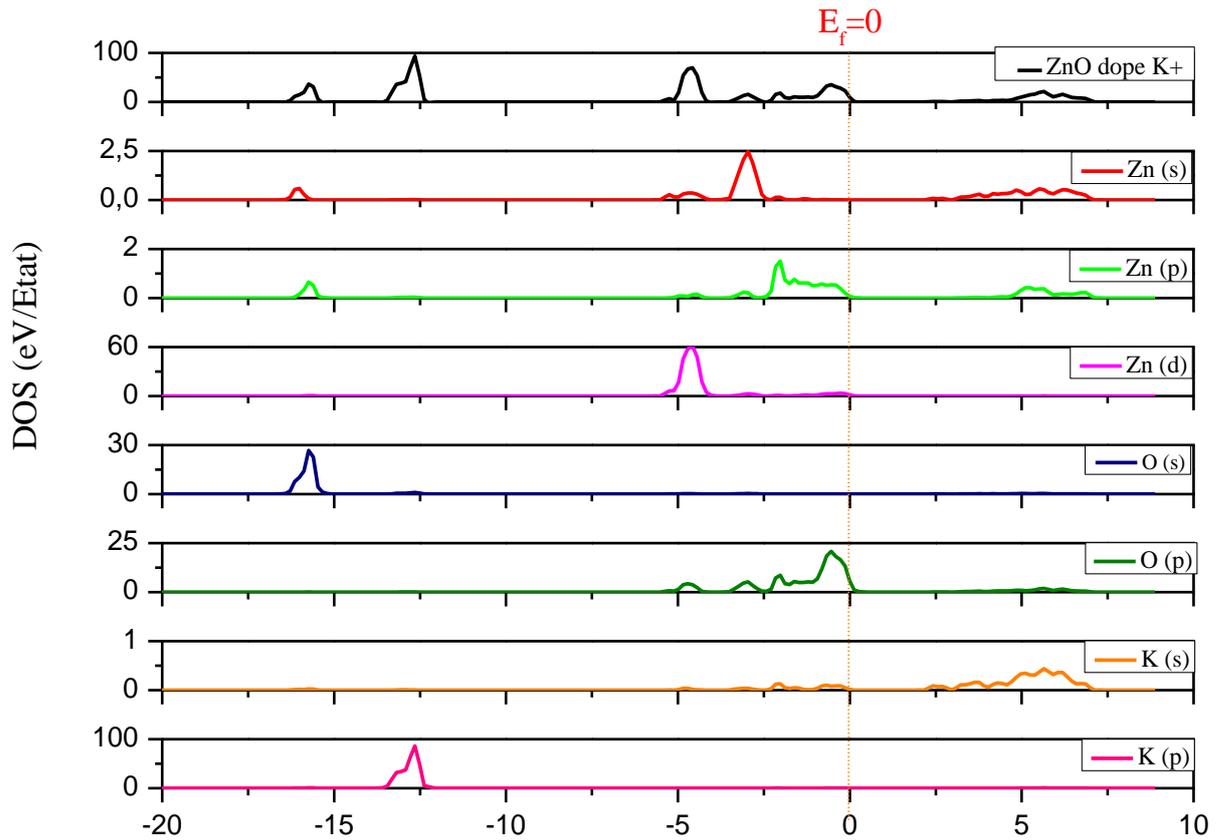


Figure III-10 : La densité d'état partiel et totale de ZnO dopé K^+ calculée par la méthode $GGA+U$.

En toute évidence, la substitution de l'atome du zinc par le potassium provoque un décalage du niveau de Fermi vers le bas de la bande de conduction, qui est une caractéristique typique d'une conduction du type n . Les impuretés introduites se comportent comme des donneurs ce qui implique l'occupation des niveaux d'énergie situés au-dessous de la bande de conduction par des électrons supplémentaires.

Nous pouvons remarquer que pour le ZnO dopé K^+ (figure III-10), La densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- ✓ La première région comprise entre -17 eV et -10 eV, où un décalage de la bande valence est observé vers les basses énergies autour de -16 eV dominés par les orbitales 2s de l'oxygène comparé au à la densité d'état du ZnO pur. Une hybridation est constatée entre les états 2s de l'oxygène et les états 3p du potassium.

- ✓ La deuxième région comprise entre -5,5 eV et 0 eV constituée d'une forte hybridation entre les orbitales 2p d'oxygène et 3d du zinc est décalée également vers les basses énergies par rapport au ZnO pur. Le maximum de la bande valence est formé par les orbitales 2s de l'oxygène.
- ✓ La troisième région représente la bande de conduction constituée par l'hybridation des états 4s du zinc et 4s du potassium. Le minimum de la bande de valence est formé par les états 4s du cation Zn. Une diminution de l'énergie de gap est constatée par rapport au ZnO pur.

III-4-2- La structure de bande du ZnO dopé K^+ :

Le calcul de structure de bande du composé ZnO dopé a été réalisé dans la base d'ondes planes projetées augmentées (PAW) en se basant sur les approximations GGA+U (Fig. III-11).

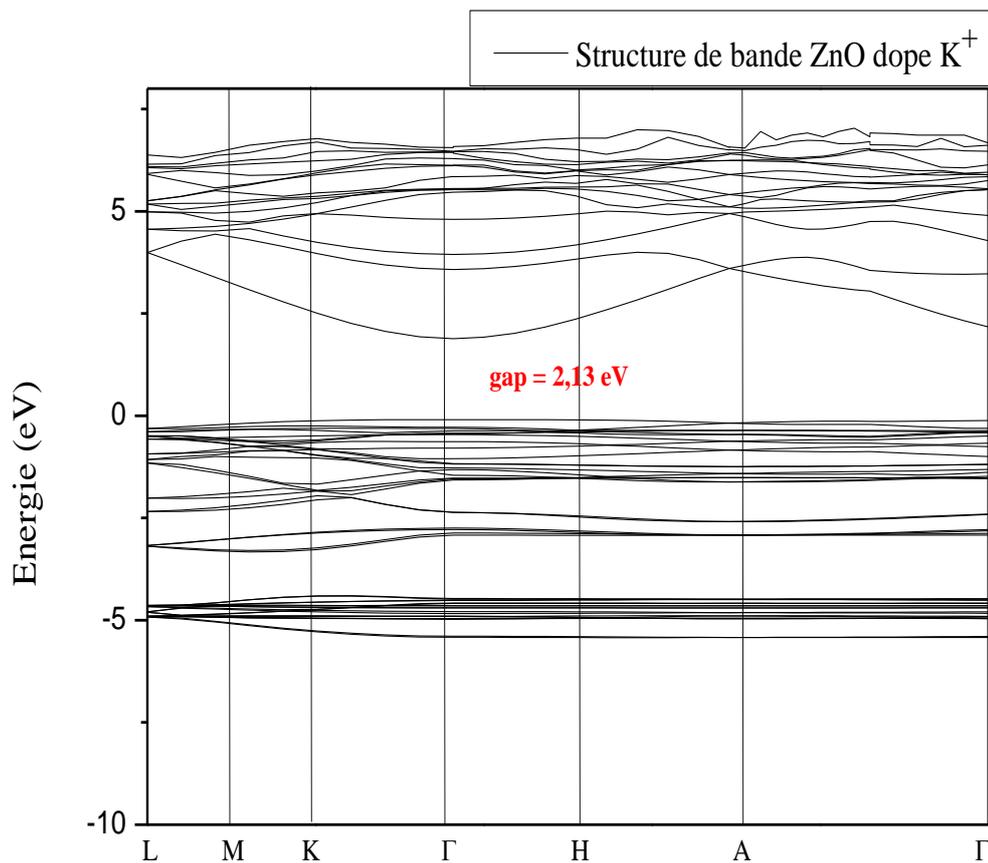


Figure III-11-La structure de bande de ZnO dopé K^+ obtenue par la méthode GGA+U.

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point k (Γ) dans la zone de Brillouin, ce qui indique toujours que le ZnO dopé au potassium reste un semi-conducteur à gap direct: $E_g = E_c - E_v = 2.13$ eV. D'autre part on remarque qu'il y a une diminution dans le gap du ZnO sous l'effet du dopage au potassium passant de 2,81 eV dans le cas du ZnO pur à une valeur de $E_g=2,13$ eV dans le cas dopé. Cela montre que le matériau ZnO dopé K^+ obtenu a tendance d'être plus conducteur. La substitution des atomes de zinc par les atomes de potassium peuvent donner lieu à la formation d'états donneurs peu profonds dans le gap. Ceci nécessite d'avantage d'investigation.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

L'étude, à partir du premier principe «ab-initio», de la structure cristalline de l'oxyde de zinc pur ainsi que celle dopé au potassium dans la phase Wurtzite ($P6_3mc$), nous a permis d'obtenir les propriétés structurales et électroniques.

Le calcul a été réalisé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant le formalisme PAW comme base d'onde. Les effets d'échange-corrélation quant à eux ont été traités dans le cadre des deux approximations GGA-PBE (generalized gradient approximation-Perdew Burke Ernzerhof) et PBE+U (generalized gradient approximation+Hubbard) implémenté dans le code VASP.

En premier lieu, l'approximation d'échange et de corrélation GGA+PBE a été utilisée afin d'optimiser les paramètres structuraux, le module de compression, sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie de formation du ZnO pur et ZnO dopé au potassium avec différentes concentrations. Nous avons constaté une expansion du réseau dopé au potassium comparé au ZnO pur. Cette expansion varie linéairement en fonction de la quantité du dopage. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques du ZnO pur et déterminer sa densité d'état et sa structure de bande par deux approximations GGA+PBE et GGA+U. Il a été remarqué une amélioration de l'estimation du gap par rapport au gap expérimentale en utilisant GGA+U comparée à l'estimation du gap obtenu par GGA+PBE.

On a adopté l'approximation GGA+U pour l'étude des propriétés électroniques du ZnO dopé K^+ pour une concentration de 5%. Les densités d'états totales et partielles calculées montrent par ailleurs, que la substitution des atomes de zinc par les atomes de potassium créaient un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction, ce qui indique que la conduction est de type n. Ceci peut être dû au fait que l'incorporation des atomes K^+ dans la structure de ZnO peut créer des états donneurs peu profonds dans le gap. Ces résultats peuvent être utiles lors du dopage ou le co-dopage expérimental du ZnO par le potassium.

Références:

- [1] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, **25**, 15, (2000).
- [2] G. D. Mahan, J. Appl. Phys., **54**, 3825, (1983).
- [3] E. G. Bylander, J. Appl. Phys., **49**, 1188, (1978).
- [4] B. T. Khuri-Yakub and G. S. Kino, Appl. Phys. Lett., **25**, 188, (1974).
- [5] Randy L. Hoffman, degree of Master of Science, Oregon State University.(2003).
- [6] S.Ghosh, G.G. Khan, A. Ghosh, S. Varma, K. Mandal, Cryst. Eng. Comm., **15**, 7748, (2013).
- [7] S. Sellaiyan, A. Uedono, L. VimalaDevi, K. Sivaji, Appl. Phys. A, **125**, 497, (2019).
- [8] M. Sahal1, B. Hartiti1, B. Mari2, A. Ridah1, M. Mollar2, Afrique SCIENCE, **02(3)**, 245 (2006).
- [9] Wikipedia : oxyde de zinc.
- [10] S.Brochen,Thèse de Doctorat, Université de Grenoble(France),(2012).
- [11] F.Z.Bedia, Thèse de Doctorat, Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen, (2015).
- [12] Q. Yang,X. Zhang, X. Zhou, and S. Liang, AIP Adv., **7**, 055106, (2017).
- [13] O.Lupan,T. Pauporté, L.Choaw, B.Viana, F.Pellé, L.K.Ono, B.RoldanCuneya and H.Heinrich,Appl. Surf. Sci.,**256**, 1895, (2010).
- [14] A.Taabouche, Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri- Constantine, (2015).
- [15] A.ELKAIEM, Thèse de Magister, Université Frères Mentouri- Constantine, (2015).
- [16] Y.Naas Née Bakha, Thèse de Doctorat, Université d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2013).
- [17] M.Toubane, Thèse de Doctorat, Université M'hamedBougara-Boumerdes, (2017).
- [18] R. R.Reeber, J.Appl.Phy, **41**, 5063, (1970).
- [19] S.Chelouche,Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-SETIF-UFAS, (2012).
- [20] K.B.Bensassi, Thèse de Magister, Université des d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2013).
- [21] S.Hamdelou, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine,(2017).
- [22] L.Pauling, J.Am.Chem.Soc.,**49**, 765, (1927).
- [23] V.M.Goldsmith, Chem. Ber., **60**, 1263, (1927).
- [24] R.D.Shannon, ActaCryst.,**A32**, 751, (1976).
- [25] W.Bekhti, Thèse de Doctorat, Universitéd'OranI Ahmed Ben Bella- Université Claude Bernard Lyon I (France),(2015).
- [26] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films,**165**,348, (1999).
- [27] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res.Technol.,**35**,193, (2000).
- [28] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).

- [29] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, *Thin Solid Films*, **516**, 8702, (2008).
- [30] S.Hammachi, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, (2017).
- [31] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, **83**, 5447, (1998).
- [32] Z. Sofiani, Thèse de doctorat, Université d'Angers – Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [33] T.Brouri, Thèse de doctorat, Université de Paris-Est, (2011).
- [34] S. Maniv, W. D. Westood and E. Colombini, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20(2)**, 162, (1982).
- [35] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, **61**, 15019, (2000).
- [36] T. Aokii, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **229**, 911, (2002).
- [37] Lekiket Hichem, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2008).
- [38] Palik, E.D. (1998), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York.
- [39] B. K. Meyer, H. Alves and al., *Phys. Stat. Solidi (b)*, **241**, No. 2, 231, (2004).
- [40] K. Mouhli, K. Taraft, Mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [41] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 956, (2002).
- [42] Z.M. Wang (Ed.), *Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology*, Springer books, **7**, (2008).
- [43] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, M. Yano, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 203105, (2005).
- [44] M. Amara Saâd, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [45] M. Mouis, Chapitre 2, 35, Hermès Sciences (2006).
- [46] P.M. Chassaing, Thèse de doctorat, l'Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [47] Z.L. Wang, J. Song, *Science*, **312**, (2006).
- [48] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X.W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, **285**, 30, (2005).
- [49] F. Bensmain, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2015).
- [50] E. Zehani, Thèse de doctorat, Université Saint-Quentin-En Yvelines, (2015).
- [51] P.M.A. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **123**, 714, (1929).
- [52] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, **28**, 1049, (1926).
- [53] S. Cottenier. *Density Functional theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, (2004).

- [54] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, 457, (1927).
- [55] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**, 89, (1928).
- [56] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126, (1930).
- [57] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, Springer, (1999).
- [58] D.S. SHOLL, J.A. STECKEL, *A Practical Introduction.*, Wiley, (2009).
- [59] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* **23**, 542, (1928).
- [60] E. Fermi. *Z. Phys.*, **48**, 73, (1928).
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864, (1964).
- [62] R.G. Parr et W. Yang, Oxford University Press, (1989).
- [63] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133, (1965).
- [64] M. Orio, Thèse de Doctorat, l'Université Joseph Fourier Grenoble I, (2007).
- [65] P. Blochl, *Phys. Rev.*, **B50**, 17953, (1994).
- [66] G. Kresse, et D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758, (1999).
- [67] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, *Phys. Rev.* **184**, 672, (1969).
- [68] H. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5189, (1976).
- [69] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [70] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*: Taubner, Leipzig (1928).
- [71] Reuss A, *Angew. Z. Math Meth*, **9**, 55 (1929).
- [72] G. Kresse and J. Furthmüller *Phys. Rev. B* **54**, 11169, (1996).
- [73] <http://www.vasp.at/>
- [74] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566, (1980).
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, (1996).
- [76] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892, (1990).
- [77] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758, (1999).
- [78] R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev.*, **V56**, 340, (1939)
- [79] D. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393 (1980).
- [80] E. Davidson *J. Comp. Phys.*, **17**, 87, (1975).
- [81] M. taibeche, Thèse de Doctorat, université Houari Boumediene Bab Ezzouar, (2017).
- [82] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, *J. of Phys. Cond. Mat.*, **9(4)**, 767, (1997).
- [83] serveur cristallographie, <http://www.cryst.ehu.es/>
- [84] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **30**, 244, (1944).
- [85] G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Lumin Mater* Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [86] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, **73**, 245212, (2006).

- [87] S. Desgreniers, Phys. Rev. **B 58**, 14, (1998).
- [88] J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, fifteenth ed., McGraw-Hill, New York, (1998).
- [89] H.Ahmoum, M.Bouhrara, M.S. Su'ait, M.Kerouad, Phy. Chem. Lett.,**719**, 45, (2019).
- [90] H.Ahmoum, M.Bouhrara, M.S. Su'ait, S.Chopra, M.Kerouad, Physica B, **560**, 28, (2019).
- [91] S.X.Cui, W.X.Feng, H.Q.Hu, Z.B.Feng, Y.X.Wang, J.Alloys.Cmpds.,**476**, 306, (2009).
- [92] B.Amrani, I.Chiboub, S.Hiadi, T.Benmessabih, N.Hamdadou, Solid State Commun.,**137**, 395, (2006).
- [93] U.H.Bakhtiar et al. /Materials Science in Semi-conductor Processing, **16**, 1162, (2013).
- [94] A.Mang, K.Reimann, S.Rubenacke, Solid State Commun.,**94**, 251, (1995).
- [95] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn.,**69**, 2123 (2000).