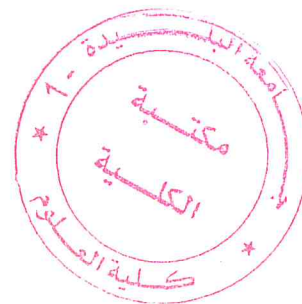
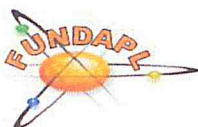


République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique  
Laboratoire Physique fondamental et appliquée



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

Thème :

Etude de premier principe des propriétés structurales et  
électroniques des composants binaires de type

$MgX(X=S, Se \text{ et } Te)$

Présenté par :

M<sup>lle</sup> LAMRI Meriem

M<sup>lle</sup> LAZERAG Meriem

Soutenu le 03/07/ 2018 devant le jury composé de :

Président

BENAMAR Mohamed El Amine

Professeur

Université de Blida 1

Encadreur

AIDOUNI Ahmed Amine

M.C.B

Université de Blida 1

Examineur

OULD MOHAMED Mounir

M.A.A

Université de Blida 1

Blida 1-2017/2018-

# Remerciements

## Remerciements

*Louange à DIEU le clément qui a éclairé notre chemin vers la science, qui nous donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer ce travail dans des bonnes conditions.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de "FUNDAPL" de l'université Blida 1, sous la direction de Monsieur le Professeur BENAMAR Mohamed El Amine.*

*En premier lieu nos remerciements s'adressent également à notre encadreur Monsieur AIDOUNI Ahmed Amine maîtres de conférences classe B à l'Université Blida 1, pour avoir accepté de diriger ce travail. Ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes Et son encouragement, son conseils et son aide durant toute la période du travail.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait Mr le professeur BENAMAR Mohamed El Amine en étant président du jury et Mr OULO MOHAMED Mounir d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin principalement à tous l'effectif du département de physique*

*Meriem & Meriem*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon fiancé **YOUCEF**, et bien sur A mes frères **SAMIR** et **ABDELKADER**, et mes sœurs **MEZOURA**, **NADIA**, **HOURIA**, **AICHA** et ma petite **IKRAM**.*

*Et à tous mes familles spécialement **SOUMIA** et **YOUSRA***

*Et à mon Binôme **MERIEM** et tous mes amies.*

**LAMRI MERIEM**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi*

*mon père.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur. à toi*

*ma mère*

*À ma soeur Nacéra et ses enfants Mouna et Abderrahmane*

*À mon frère Ahmed et sa femme.*

*A tout mes amies et spécialement à ma binome MERJEM. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

**MERJEM LAZERAG**

**Table des matières**

Remerciement.....	I
Dédicace .....	II
Sommaire .....	III
Liste des figures .....	IV
Liste des tableaux.....	V
Résumé .....	VI
Abstract.....	VII
ملخص.....	VIII
Introduction générale.....	1

**Chapitre I:Partie théorique**

**Partie 1: Théorie de la fonctionnelle de densité DFT**

1-Introduction.....	5
2-Théorie de la fonctionnelle de densité.....	5
2.1-Equation de Schrödinger.....	5
2.2-Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
2.3-La théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	6
2.3.1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964).....	7
2.3.2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965).....	8
2.4-Les équations de Kohn et Sham.....	8
2.5-Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	9
2.5.1-Approximation de la densité locale (LDA).....	9
2.5.2-Approximation de gradient généralisé (GGA).....	10

**Partie 2:Les méthodes de calcul**

1-Introduction .....	12
2-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	12
2.1-La méthode APW .....	13
2.2-Principe de la méthode FP-LAPW.....	15
2.3-Les rôles des énergies de linéarisation ( <i>E<sub>I</sub></i> ) .....	16
2.4-Le concept de la méthode FP-LAPW.....	17

## *Table des matières*

2.8-Code Wien2k.....	17
2.8. a-Initialisation .....	18
2.8. b-Calcul auto-cohérent .....	18
2.8. c-Détermination des propriétés .....	19
Références Bibliographiques	
<b>Chapitre II : Résultats et discussions</b>	
Introduction.....	24
<b>Partie 1 : Matériaux étudiés</b>	
1-Les alcalins de terre.....	24
2- Les chalcogènes.....	25
3- Présentation des matériaux étudiés.....	26
<b>Partie 2 : structures fondamentale prédites</b>	
1-Historique de l'étude sous haute pression des MgX (X= S, Se et Te).....	27
2-Les principales structures étudiées.....	29
1.1-Structure de type NaCl(B1).....	30
1.2-Structure de type CsCl (B2).....	30
1.3-Structure de type ZnS.....	31
1.3. a- Structure de type ZnS (blende) (B3).....	31
1.3. b- Structure de type ZnS (wertzite) (B4).....	32
1.4-structure de type NiAs (arsenic de nickel) (B8) ...	32
<b>Partie 3 : Résultats et discussions</b>	
1-Détails de calcul .....	34
1.2-Propriétés structurales .....	35
1.3-Propriétés électroniques .....	44
1.3. a-Structure de bandes .....	44
1.3. b-Densité d'états (DOS) .....	50
1.4-Pression de transition .....	54
Conclusion générale .....	64
Références Bibliographiques	

***Liste des figures***

<b>Figure (I.1) :</b> Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
<b>Figure (I.2) :</b> Potentiel «Muffin-Tin».....	13
<b>Figure (I.3) :</b> L'organigramme du code WIEN2k.....	20
<b>Figure. (II.1) :</b> Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl.....	30
<b>Figure. (II.2) :</b> Maille élémentaire de chlorure de césium CsCl.....	30
<b>Figure. (II.3) :</b> Maille élémentaire de ZnS blende.....	31
<b>Figure. (II.4) :</b> Maille élémentaire de ZnS wurtzite.....	32
<b>Figure. (II.5) :</b> Maille élémentaire de NiAs (arsenic de nickel).....	32
<b>Figure (II.6) :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgS dans les différentes structures ; ZnS (blende), CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).....	41
<b>Figure (II.7) :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgSe dans les différentes structures ; ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).....	42
<b>Figure (II.8) :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgTe dans les différentes structures ; ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).....	43
<b>Figure (II.9) :</b> présente les structures de bandes du MgS en utilisant les deux approximations LDA et GGA.....	46

## *Liste des figures*

---

<b>Figure (II.10) : présente les structures de bandes du MgTe en utilisant les deux approximations LDA et GGA.....</b>	<b>47</b>
<b>Figure (II.11) : présente les structures de bandes du MgSe en utilisant les deux approximations LDA et GGA.....</b>	<b>48</b>
<b>Figure(II.12) : La densité d'état (total et partiel) du MgS.....</b>	<b>51</b>
<b>Figure(II.13) : La densité d'état (total et partiel) du MgSe.....</b>	<b>52</b>
<b>Figure(II.14) : La densité d'état (total et partiel) du MgTe.....</b>	<b>53</b>
<b>Figure (II.15) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgS.....</b>	<b>56</b>
<b>Figure (II.16) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgSe.....</b>	<b>57</b>
<b>Figure (II.17) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgTe.....</b>	<b>58</b>



**Liste des tableaux**

<b>Tableau (II.1) : Paramètres utilisés dans les calculs.....</b>	<b>35</b>
<b>Tableau (II.2) : Paramètre du réseau <math>a</math> en (Å), le module de compressibilité <math>B</math> en (GPa) et son dérivé <math>B'</math> pour le composé MgS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS (blende), CsCl et NaCl.....</b>	<b>37</b>
<b>Tableau (II.3) : Paramètre du réseau <math>a</math> en (Å), le module de compressibilité <math>B</math> en (GPa) et sa dérivé <math>B'</math> pour le composé MgSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs.....</b>	<b>38</b>
<b>Tableau (II.4) : Paramètre du réseau <math>a</math> en (Å), le module de compressibilité <math>B</math> en (GPa) et sa dérivé <math>B'</math> pour le composé MgTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs.....</b>	<b>39</b>
<b>Tableau (II.5) : Gaps énergétiques des Chalcogénures de magnésium calculés par les Deux approximations GGA, LDA et comparés à d'autres valeurs théoriques.....</b>	<b>49</b>
<b>Tableau (II.6) : Détermination des pressions de transition (<math>P_t</math>) des composés MgX avec les deux approximations LDA et GGA.....</b>	<b>59</b>

*Résumé*

Ce travail a pour l'objet d'étude des propriétés structurales (Energie totale, module de compressibilité, paramètre de maille) et électroniques (structures de bande, densité de charge) d'alliage II.VI à base de magnésium dans différentes structures, par la méthode ab-initio FP-LAPW en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

**Mots-clés :** MgS- MgSe- MgTe, DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, structure de bande, DOS.

*Abstract*

This work deals with the structural properties (total energy, modulus of compressibility, lattice parameter) and electronic properties (band structures, charge density) of magnesium-based alloy II.VI in different structures, by the FP-LAPW ab-initio method using both LDA and GGA approximations.

**Keywords:** MgS-MgSe- MgTe, DFT, FP-LAPW, LDA, GGA, band structure, DOS.

ملخص

تناول هذا العمل الخصائص الهيكلية (الطاقة الكلية ، معامل الانضغاط ، معلمة الشبكة) والخصائص الإلكترونية (هياكل النطاق، كثافة الشحنة) من العائلة II.VI القائمة على المغنيزيوم في هياكل مختلفة بواسطة طريقة FP - LAPW ab-initio باستخدام تقريب LDA و GGA .

*الكلمات المفتاحية:*

.DOS ,structure de bande ,GGA, LDA ,FP-LAPW ,DFT, MgS-MgSe- MgTe

---

# *Introduction générale*

---

*Introduction générale*

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés le à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, électronique quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1].

Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes *ab-initio*.

Parmi les méthodes de premier principe « *ab-initio* » utilisés dans le domaine de la physique des matériaux, on trouve celle des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW [2], qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. cette dernière permet de passer d'un système de  $4N$  variable à un système de 3 variables spatiales. Ainsi la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de simulation WIEN2K [4] est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW dans le but de déterminer les différentes propriétés des composés binaires à base de magnésium (Mg). Au cours des dernières décennies, les Chalcogénures de magnésium  $MgX$  ( $X = S, Se$  et  $Te$ ) ont attirés beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés structurales, électroniques, optiques... etc. Ces matériaux sont des prometteurs pour diverses applications technologiques, en raison de leurs grands gaps électroniques et de leurs faibles

constantes diélectriques, ils peuvent être utilisés dans l'optique de longueur d'onde bleue et ultraviolette et l'électronique à haute température [5,6].

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques des matériaux binaires à base de magnésium tels que le sulfure de magnésium MgS, sélénium de magnésium MgSe et tellure de magnésium MgTe. Pour ce faire, il faut déployer beaucoup d'efforts qui nécessitent la compréhension de la mécanique quantique, qui est basée sur la résolution de l'équation du Schrödinger. Cette résolution est construite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et dont le choix des fonctions d'onde a été basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de deux grands chapitres.

Le premier chapitre a été traité en deux parties, dans la première nous fournirons l'ensemble des théories nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ensuite dans la seconde partie, nous exposons la méthode de base de calcul utilisée à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Le deuxième chapitre regroupe les principaux résultats et leurs interprétations. Nous avons entrepris de faire une recherche statique de la structure la plus stable parmi cinq structures prédites de ces trois matériaux binaires à base de magnésium. Ensuite nous déterminons toutes les propriétés électroniques telles que la structure de bande électronique et la densité d'état électronique (DOS) dans la phase la plus stable. Enfin et en dernier lieu, nous menons une étude statique sur la pression de transition structurale en utilisant l'énergie libre de Gibbs.

Enfinement notre manuscrit sera achevé par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

*Références introduction*

- [1] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline Systems, Springer Verlag, (1986).
- [2] J.M.Leger, Physique B 190 (1993) 84.
- [3] R.W.Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. Phys. Rev. Lett.56, (1986) 2415.
- [4] P.Blaho, K. Schwarz, G.K.H.Madsen, D. Kvasnicand G. Luitz, 'Wien2k, an augmented Plane – wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, Kalheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria(2001).
- [5] Hasse MA, Qiu J, Depuydt JM, et al. Blue green laser diodes. Appl Phys Lett. 1991;59:1272–1274.
- [6] Wang MW, Swenberg JF, Phillips MC, et al. X-Ray photo electron-spectroscopy measurement of valence band offsets for Mg based semiconductor compounds. Appl Phys Lett. 1994;64:3455–3457.



---

***Chapitre I :***  
***Partie théorique***

---

## Partie I : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

### 1-Introduction :

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

Depuis plusieurs décennies de nombreuses méthodes ont été mise au point pour traiter ce problème, tel que les méthodes de premier principe « *ab-initio* » notamment ceux qui sont basées sur les concepts de mécanique quantique et qui consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans l'utilisation de données expérimentales.

### 2-Théorie de la fonctionnelle de densité :

#### 2.1- Equation de Schrödinger :

La mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :

**E** est l'énergie totale du système

**$\Psi$**  sa fonction d'onde

**H** est l'opérateur hamiltonienne.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \dots\dots\dots(I.2)$$

Ce Hamiltonien contient des termes relatifs aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux, ainsi que les énergies d'interactions électronique, nucléaire et électron-noyau.

Si on considère que  $N$  est le nombre d'électrons et  $A$  le nombre de noyaux présents dans un matériau, et en tenant compte des coordonnées spatiales ainsi que le spin, ce qui donne en fin de compte une équation de  $4N+3A$  variables, et donc impossible de résoudre une équation pareille ; Il faut donc faire appel à des approximations.

### 2.2-Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [2] :

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \dots\dots\dots (I.3)$$

Le problème devient purement électronique, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. On a donc réduit la difficulté du problème. Mais la solution de l'équation (I.3) reste toujours difficile vu les  $4N$  variables que contient cette équation.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est la base de notre étude.

### 2.3- La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

En 1964, Hohenberg et Kohn ont pu simplifié la résolution de l'équation (I.3), en remplaçant la fonction d'onde multi électronique par la densité des électrons, et donc un passage de  $4N$  variables à seulement 4 variables ; faisant ainsi naissance à la théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

**2.3.1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :**

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un tel système est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  [3].

$$E = E[\rho(r)] \dots\dots\dots (I.4)$$

$$E[\rho(r^{\rightarrow})] = T[\rho(r^{\rightarrow})] + V_{ee}[\rho(r^{\rightarrow})] + V_{ext}[\rho(r^{\rightarrow})] \dots\dots\dots (I.5)$$

$$E[\rho(r^{\rightarrow})] = F_{HK}[\rho(r^{\rightarrow})] + \int \rho(r^{\rightarrow}) V_{ext}(r^{\rightarrow}) dr^{\rightarrow} \dots\dots\dots (I.6)$$

Tel que :

- $T[\rho(r^{\rightarrow})]$  : représente l'énergie cinétique des électrons.

$$T[\rho(r^{\rightarrow})] = \int [-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r^{\rightarrow})] dr^{\rightarrow} \dots\dots\dots (I.7)$$

- $V_{ee}[\rho(r^{\rightarrow})]$ : est l'énergie potentielle composée de deux termes ; le premier correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho(r^{\rightarrow})]$ , et le second terme dit non-classique est appelé « énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r^{\rightarrow})]$ »
- $V_{ext}[\rho(r^{\rightarrow})]$  : représente l'interaction entre la densité de charge  $\rho(r^{\rightarrow})$  et l'ensemble des noyaux atomiques qui est défini par :

$$V_{ext}[\rho(r^{\rightarrow})] = \int \rho(r^{\rightarrow}) V_{ext}(r^{\rightarrow}) dr^{\rightarrow} \dots\dots\dots (I.8)$$

Où  $V_{ext}(r^{\rightarrow})$  est le potentiel d'interaction entre un électron et les N noyaux.

- $F_{HK}[\rho(r^{\rightarrow})] = T[\rho(r^{\rightarrow})] + V_{ee}[\rho(r^{\rightarrow})] \dots\dots\dots (I.9) :$

$F_{HK}[\rho(r^{\rightarrow})]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Elle est indépendante du potentiel externe et donc valable quelque soit le système étudié.

### 2.3.2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965) :

Ce théorème stipule que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho[r]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(r)$  [4].

$$E\rho_{fond}(r)=Min E\rho\dots\dots\dots (I.10)$$

Cependant la résolution de la nouvelle équation de schrodinger reste impossible vu la méconnaissance de cette fonctionnelle universelle  $F[\rho]$ .

### 2.4-Les équations de Kohn et Sham :

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* ont proposé, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction 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 [5]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho]\dots\dots\dots (I.11)$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{Ne} \int \phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_i^{KS}(r) dr \dots\dots\dots (I.12)$$

Où  $\phi_i^{KS}$  sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} |\phi_i^{KS}|^2 \dots\dots\dots (I.13)$$

Le dernier terme de l'équation (I.11) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots (I.14)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext}) \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots (I.15)$$

$V_{xc}$  Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (I.16)$$

Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.17)$$

## 2.5-Fonctionnelles d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . dans cette étape, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

### 2.5.1-Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [6] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale. Kohn et Sham dans leur article original [7], ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène.

Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale, dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \dots\dots\dots(I.18)$$

Tel que :

$\varepsilon_{xc}$  : représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité. Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \dots\dots\dots(I.19)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  appelé échange de *Dirac* [8], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{3/4} \dots\dots\dots(I.20)$$

Le terme de corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  n'est pas connue, mais il existe des expressions approchées permettant de décrire les densités électriques (la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [9]).

**2.5.2-Approximation de gradient généralisé (GGA) :**

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  de l'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ , a fin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [10].

Donc l'énergie  $\varepsilon_{xc}$  s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \dots\dots\dots(I.21)$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA, Mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [11].

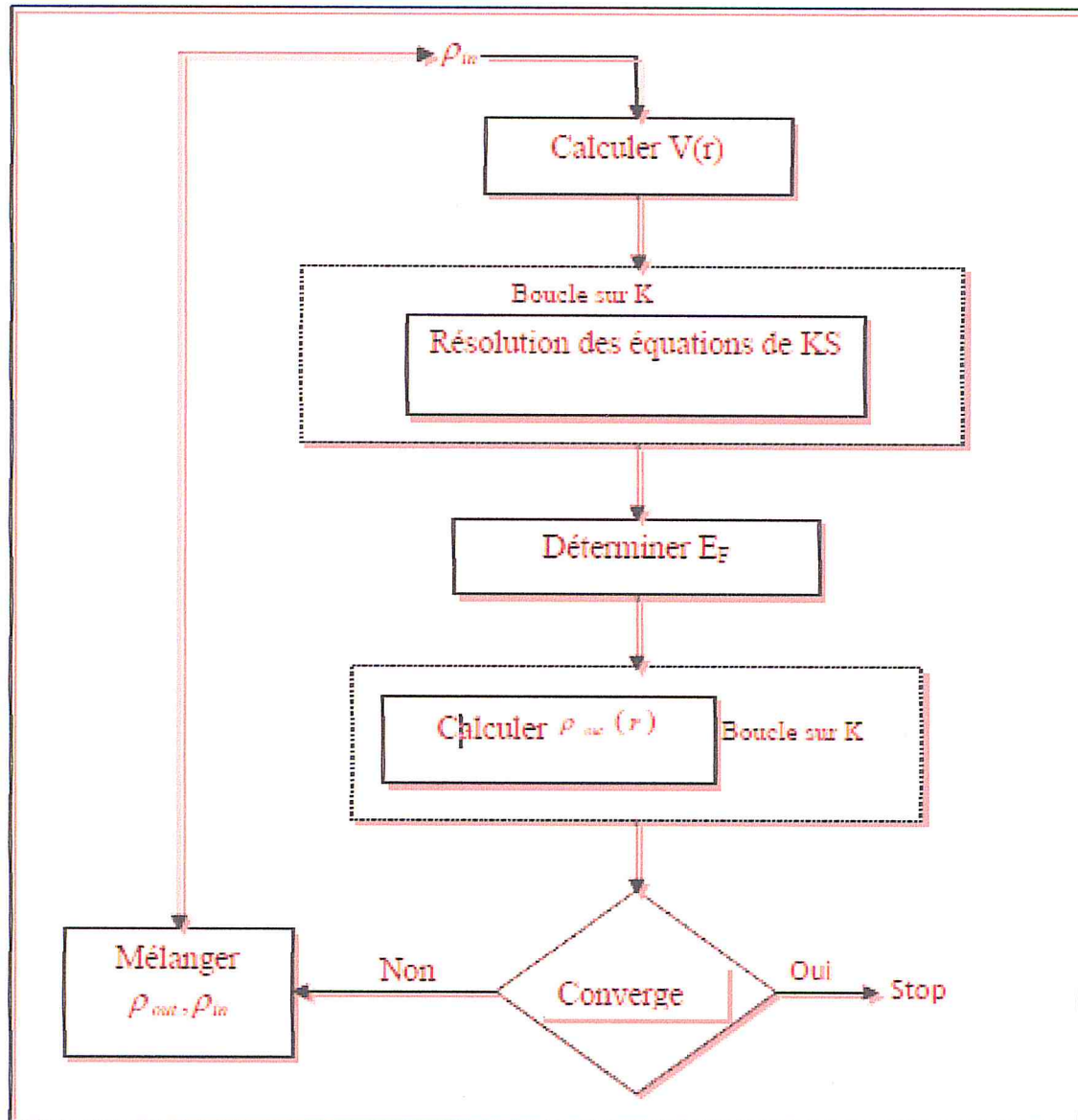


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



## Partie II: Les méthodes de calcul

### 1-Introduction :

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il va falloir choisir une base pour les fonctions d'onde ; pour cela plusieurs méthodes du premier principe existent :

- ❖ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [12,13]
- ❖ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [13,14]
- ❖ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [16,17]

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [18].

Les Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales 'Muffin-Tin' linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### 2-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [19, 20,21]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

Comme son nom (Full potentiel LAPW) cette méthode elle assure la continuité du potentiel a la surface de la sphère Muffin Tin défini comme suit [22] :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \dots \dots \dots (II.1)$$

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### 2.1-La méthode APW :

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [23,24]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (*APW*) [25] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (*APW*) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- ❖ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (*MT*) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$  . En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 2).

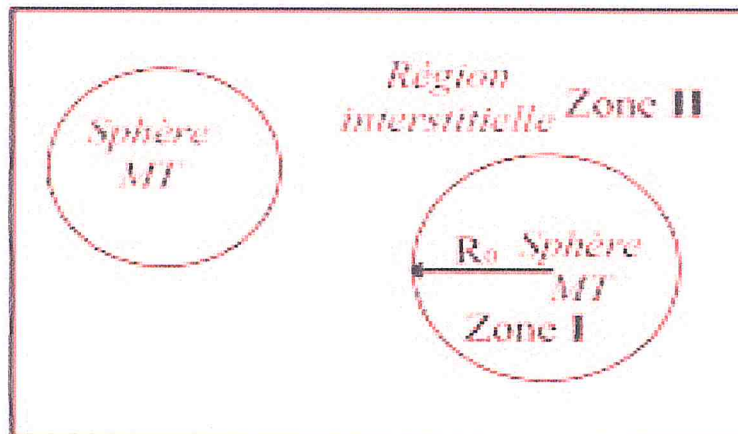


Figure (I.2) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est la forme:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (II.2)$$

Tel que:

$R_\alpha$  Représente le rayon de la sphère MT et  $\Omega$  le volume de la cellule.

$G_G, A_{lm}$  Les coefficients de développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$U_l(r)$  est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie  $E_l$ [26], qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots (II.3)$$

Où:

$V(r)$  Représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation donne très bon résultats pour les matériaux à structure cubique à face centré (cfc).

Puisque la continuité sur les bords des sphères doit être garantie dans l'équation (II.2). ceci satisfait dans la méthode APW en définissant le coefficient  $A_{lm}$  en fonction de  $C_G$  dans les harmoniques sphérique des ondes plane.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \dots \dots \dots (II.4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice  $G$

et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $(R\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $El$ , la valeur de  $U\alpha$  ( $R\alpha$ ) peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [27] et par Andersen [18]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $(R\alpha)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

## 2.2-Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [28] propose que pour résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW, la modification des fonctions de base.

En 1957 Anderson [18] a utilisé des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l$  par rapport à l'énergie à l'intérieur des sphères.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW. Par contre la fonction  $\dot{U}_l$  doit satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = r\dot{U}_l(r) \dots \dots \dots (II.5)$$

Ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'ondes sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement (LAPW) s'écrivent :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \exp[i(K + G)r] & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de même nature que  $A_{lm}$ . Si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction  $U_l$  en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) r \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Tel que :

$O((\varepsilon - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais le calcul perd sa précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Alors les erreurs commises d'onde et l'énergie de bande sont respectivement  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$ .

### 2.3- Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

L'énergie de linéarisation  $E_l$  joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, si  $E_l$  est égale à l'énergie de la bande  $E$  considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ , ceci indique que le meilleur choix de paramètre  $E_l$  doit être au centre de la bande si on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ .

En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$ , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Mais cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas à cause de la présence des états du cœur étendus appelé les états semi cœur posent un problème et les calculs vont échouer.

Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions  $\dot{U}_l Y_{lm}$  et  $U_l Y_{lm}$  sont orthogonales s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire  $l$ .

Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base LAPW et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme dans le spectre d'énergie. La solution de ce problème consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

#### 2.4- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Les fonctions d'ondes sont développées en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Donc cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT d'où le nom de FP (full potential : potentiel complet) et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (II.8)$$

De la même façon, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (II.9)$$

#### 2.8-Code Wien2k :

Les simulations numérique permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [29]. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure 2.2, le calcul se fait en trois étapes :

**2.8. a-Initialisation :**

La création du fichier case. Structe qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.

-NN : calcul de la distance entre les proche voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.

- LSTART : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation

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

- KGEN : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.

- DSTART : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

**2.8. b-Calcul auto-cohérent :**

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la présentation du cycle auto cohérent (SCF) qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- LAPW0 : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.

- LAPW1 : calcule les valeurs et les vecteurs propres.

- LAPW2 : calcule la densité de charge de valence.

- LCORE : calcule les états du cœur.

-**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### 2.8. c-Détermination des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- **OPTIMISE** : ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouvé le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

- **LAPW5** : ce programme génère la densité de charge.

-**TETRA** : ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.

- **SPAGHETTI** : ce programme calcul la structure de bandes.

-**OPTIC** : calcul les propriétés optiques.



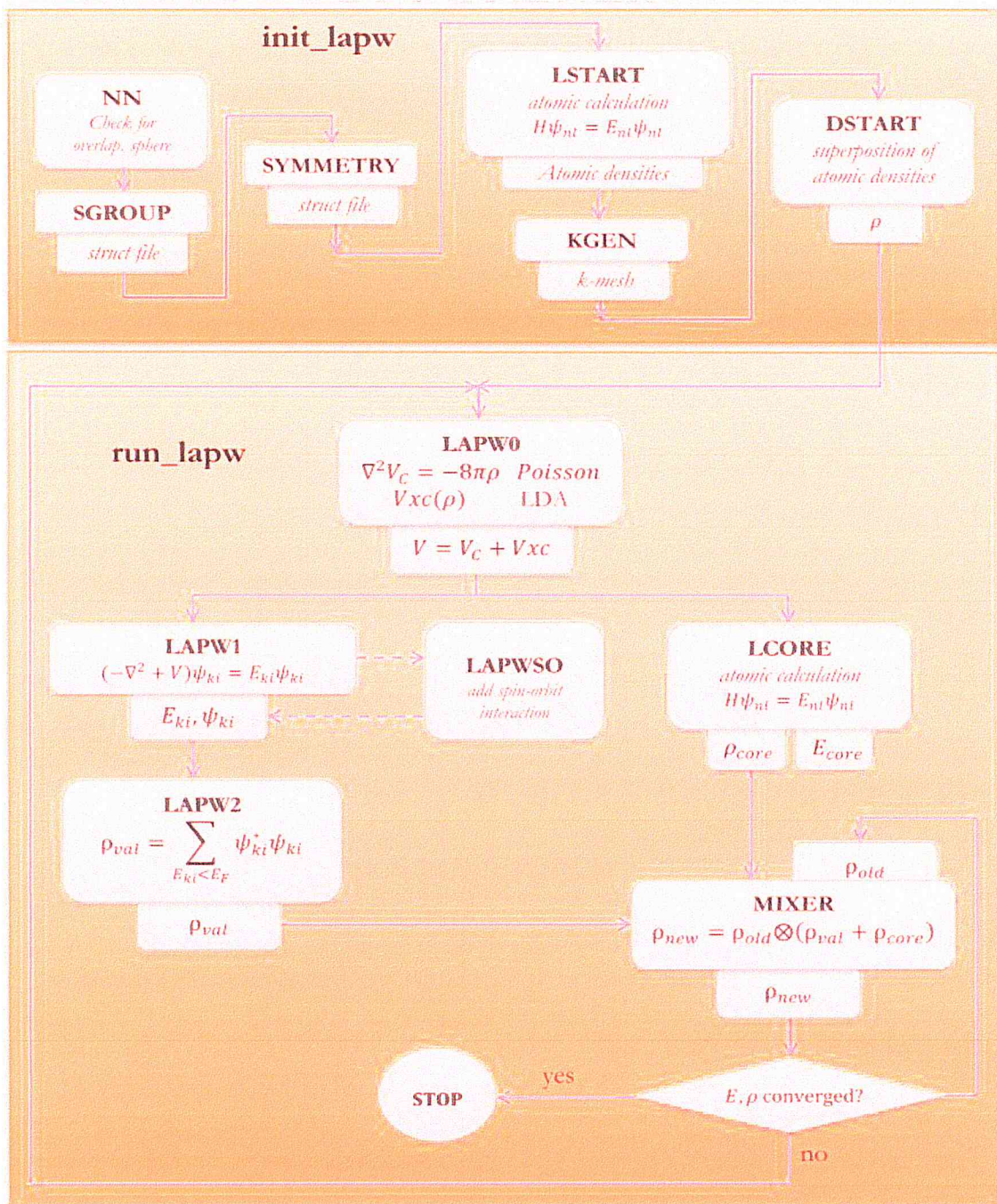


Figure (I.3) : L'organigramme du code WIEN2k

*Références de Chapitre I*

- [1] : E. Schrödinger, Ann.phys, 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann.Phys., 79, 361, (1926).
- [2] : M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [3] : P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, (1964) 136.
- [4] : W. Khon, Review of Modern Physics, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [5] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [6] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [7] W. Khon, L. J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133-1138. (1964).
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [9] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J, Phys. 58, 1200. (1980).
- [10] :R.G.PARR et W.YANG.Density-Functionnal-Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989)
- [11] :S.Cottenier, Density Functionnal Theory and the Family of (L) APW-methods : a step- by- step introduction,(2004)
- [12] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [13] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8(1965).
- [14] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [15] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

## *Références Bibliographiques*

---

- [16] J. Koringa, Phys. 13, 392 (1947).
- [17] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [18] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [19] W.M.Yim, J.P.Dismukes, E.J.Stofko, et R.J.Poff, J. Phys.Chem.Solids 33 (1972)  
501
- [20] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon  
Press,  
Oxford, (1960).
- [21] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, (1956)  
333.
- [22] :K. Schwarz, Institute of Materials Chemistry, TU Vienne, Australia
- [23] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [24] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [25] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [26] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [27] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [28] D.Singh, planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method, (Klumar  
Academic Publishers  
1994).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun,  
(WIEN2K c'est le misa jour du code WIEN).

---

*Chapitre II :*

*Résultats et discussions*

---

**Introduction :**

Ce chapitre est consacré aux principaux résultats des calculs par FP-LAPW réalisés sur les composés MgX (X= S, Se et Te). Nous étudions les propriétés structurales et électroniques de ces composés binaires dans les cinq structures cristallographiques : (NaCl, CsCl, ZnS « blende », ZnS « wurtzite », NiAs ).

**Partie I : Matériaux étudiés**

Les matériaux II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba, Ra, Sr ; X = O, S, Se, Te), ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Ce sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau Mendeleïev et sont connus sous le nom «chalcogénures des alcalins de terre»

**1- Les alcalins de terre :**

Les métaux alcalino-terreux constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments.

Ce sont six éléments de la configuration fondamentale  $(ns)^2$

Béryllium  ${}_4\text{Be}$ :  $[\text{He}] 2 s^2$

Magnésium  ${}_{12}\text{Mg}$ :  $[\text{Ne}] 3 s^2$

Calcium  ${}_{20}\text{Ca}$ :  $[\text{Ar}] 4 s^2$

Strontium  ${}_{38}\text{Sr}$ :  $[\text{Kr}] 5 s^2$

Baryum  ${}_{56}\text{Ba}$ :  $[\text{Xe}] 6 s^2$

Radium  ${}_{88}\text{Ra}$ :  $[\text{Rn}] 7 s^2$

Nos matériaux font partie de la famille des chalcogénures de « magnésium ».

Le magnésium est l'élément chimique de numéro atomique 12, de symbole Mg.

Il a été découverte en 1755 par Joseph Black et en 1831, le chimiste français Antoine Alexandre Brutus Bussy a réussi à mettre au point une méthode qui permet d'obtenir du magnésium pur. Tel que sa masse atomique est de l'ordre de 24.30 uma, la masse volumique égale à  $1.738 \text{ g.cm}^{-3}$  et d'un rayon atomique 150 pm avec une température de fusion  $650^\circ\text{C}$ [1].

## 2- Les chalcogènes :

Les chalcogènes sont les éléments chimiques de la sixième colonne (VI) du tableau périodique. Son caractère métallique est augmenté et leur électronégativité diminue, le soufre et l'oxygène sont des isolants, tandis que le sélénium et le tellure ont un type semi-conducteur. Ces éléments ont une structure électronique de valence de type  $ns^2 np^4$ , c'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter 2 électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée, afin de respecter la règle de l'octet.

Tel que :

L'oxygène (O,  $Z=8$ ) ( $[\text{He}] : (2s)^2(2p)^4$ )

Le soufre (S,  $Z=16$ ) ( $[\text{Ne}] : (3s)^2(3p)^4$ )

Le sélénium (Se,  $Z=34$ ) ( $[\text{Ar}] : (4s)^2(4p)^4$ )

Le tellure (Te,  $Z=52$ ) ( $[\text{Kr}] : (5s)^2(5p)^4$ )

Le polonium (Po,  $Z=84$ ) ( $[\text{Xe}] : (6s)^2(5d)^{10}(4f)^{14}(6p)^4$ ) est un métal radioactif.

**3- Présentation des matériaux étudiés:****3.1- Sulfure de magnésium(MgS) :**

C'est un matériau cristallin blanc mais souvent rencontré sous une forme impure qui est une poudre brune et non cristalline. Sa masse molaire 56.38 g/mol, de point de fusion 2270 K, et une densité 2.84 g/cm<sup>3</sup>. Et se réagit avec l'eau pour donner de l'hydrogène sulfuré et de l'hydroxyde de magnésium [2].

**3.2- Tellure de magnésium (MgTe) :**

A une formule moléculaire de MgTe et une masse molaire de 151.905 g/mol, il a été préparé uniquement sous la forme d'une poudre cristalline par (Zachariasen [3], Klemm et Wahl [4]).

La température de fusion du MgTe pur n'est pas connue, mais nous savons qu'il dépasse largement les 1000 ° C. Ainsi que sa densité égale à 3.65 g/cm<sup>3</sup>.

**3.3-sélénium de magnésium (MgSe) :**

A une formule moléculaire MgSe et une masse molaire de 103.265 g/mol, sa densité égal à 4.2g/cm<sup>3</sup>.

Il est utilisé comme une couche de revêtement dans les composés quaternaires servant à la fabrication des diodes a laser vert et bleu [5]. Ce matériau est un composé clé dans les alliages semi-conducteurs à large gap caractérisé par son aptitude d'être un dopant de type p ou de type n [6].

## Partie II : structures fondamentale prédites

### 1-Historique de l'étude sous haute pression des MgX (X= S, Se et Te) :

Ces matériaux ont été étudiés de manière expérimentale et théorique, mais il existe encore des anomalies et des controverses sur la structure de leur état fondamental et les phases à haute pression en raison de la très faible différence énergétique entre les différentes phases structurales.

Les deux binaires MgSe et MgS sont présentés dans la structure de rocksalt comme état fondamental sous la pression ambiante [7,8]. La stabilité de ces composés à haute pression est également étudiée. A partir de la mesure de la diffraction des rayons X par dispersion d'énergie (EDXD) sous pression, Ruoff et al. [7] ont montré que MgSe se transforme de la structure rocksalt (B1) à la structure FeSi (B28) autour de 99 GPa. De même, la structure de rocksalt de MgS est stable jusqu'à 54 GPa [8] et aucune transformation de phase n'a été rapportée dans MgS à ce jour. De plus, la structure zinc-blende est réalisée à la fois pour MgSe et MgS par croissance épitaxiale sur substrat GaAs [9,10]. Par ailleurs, des structures de wurtzite de MgSe et de MgS sont également observées après le recuit de leurs films minces évaporés par bombardement électronique[11].

Pour le cas de MgTe, des expériences ont proposé deux structures différentes. Les premières études expérimentales ont montré que l'état fondamental de MgTe est une structure de wurtzite hexagonale [12,13]. D'un autre côté, Li et al. [14] ont étudié le MgTe sous pression et proposé une transformation de phase de la structure de type wurtzite-à-NiAs à une pression de 1-3,5 GPa. Lors de la libération de la pression, la phase de type NiAs persiste jusqu'à des pressions basses (<0,2 GPa). Sur la base d'observations expérimentales et théoriques, les auteurs ont conclu que la phase thermodynamiquement stable de MgTe est bien la structure de type NiAs à température et pression ambiantes. À ce jour, le type NiAs- MgTe n'a pas été synthétisé expérimentalement, à notre connaissance. Ces incertitudes et des informations limitées sur les propriétés physiques, l'état fondamental et les phases à haute pression de ces composés ont stimulé plusieurs groupes théoriques [15,16]. Tout d'abord, dans l'étude où ils ont discuté en détail le polytypisme de la zinc- blende



et du wurtzite, Yeh et al. [15] ont affirmé que l'état fondamental de MgTe est la structure NiAs basée sur les premiers calculs de densité locale. Un calcul précoce sur MgSe par la méthode périodique de Hartree-Fock a suggéré que la phase de wurtzite soit l'état fondamental aux conditions ambiantes [17]. Cependant, le calcul de pseudo potentiel ab-initio [18] dans l'approximation de densité locale (LDA) est rapporté que la structure de rocksalt soit plus favorable sur les phases de zinc-blende et de wurtzite à la fois pour MgSe et MgS. Les six phases différentes (B1, B2, B3, B4, B8 et siliciure de fer (B28)) de MgSe et MgTe ont été étudiées par van Camp et al. Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité locale avec des pseudo potentiels non locaux de conservation de la norme [19], ils ont trouvé que la phase NiAs est l'état fondamental de MgTe. Chaudhuri a rapporté une étude sur les propriétés à haute pression des structures B2, B4, B8 et PH4-I de MgTe en utilisant le formalisme LDA [20]. Ils ont trouvé la phase NiAs comme état fondamental et une transition de phase de B8 à PH4-I d'environ 190 GPa. De plus, MgTe, MgSe et MgS sont étudiée par Chakrabarti [21] par calculs pseudopotentiels d'ondes planes et par Drief et al. [22] par la méthode de l'onde de plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) à la fois dans la LDA. Les structures électroniques et les propriétés élastiques de MgS et MgSe sont étudié par Rached et al. [23] utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéaires à plein potentiel (FP-LMTO) tandis que Rabah et al. [24] ont utilisé FP-LAPW. Duman et al. Ont présenté une étude complète sur la structure électronique et les propriétés dynamiques des phases B1, B3, B4 et B8 des composés MgS, MgSe et MgTe [25]. Ces calculs de LDA basés sur des pseudo-potentiels conservateurs de normes ont également acclamé la structure de NiAs pour MgTe et la structure de rocksalt pour MgSe et MgS comme phases d'état fondamental. Récemment, les comportements structuraux des chalcogénures de magnésium sous pression ont été étudiés dans plusieurs études. Par exemple, Li et al ont étudié les phases NiAs et Pnh (H31) orthorhombiques de MgTe [26]. Ils suggèrent la stabilité des NiAs à basse pression et une transition structurale de B8 à B31 autour de la pression de 42 GPa à partir des calculs ab-initio phonon. De plus, des transitions structurales induites par la pression de B1 à B28 pour MgSe [27,28], de B1 à B2 pour MgS [29] et encore de B1 à B2 pour MgTe, MgSe et MgS [30] sont rapportées.

La plupart de ces premiers calculs basés sur le LDA prédisent que la phase de l'état fondamental pour MgSe et MgS est la structure rocksalt et pour MgTe est la structure

de type NiAs malgré les variations dans le schéma de calcul. Récemment Cai et al ont étudié les phases NiAs et wurtzite de MgTe dans en utilisant la LDA et la GGA [16] ou Ils ont trouvé respectivement les structures wurtzite et NiAs comme états fondamentaux. Leur transition de phase observée de wurtzite à NiAs est de l'ordre de 1,1 GPa qui tombe dans la région de transition observée expérimentalement. Ils ont également souligné la sous-estimation de la pression de transition de phase dans les calculs LDA.

En effet, leurs résultats remettent en question la validité de l'approximation LDA pour l'analyse structurale des chalcogénures de magnésium.

Puisque les différentes phases cristallographiques des composés apparentés ont une énergie très similaire, un calcul très détaillé est nécessaire afin de distinguer la structure de l'état fondamental et les transitions de phase possibles. À notre connaissance, il n'y a pas d'étude complète sur la stabilité structurale de plusieurs phases de chalcogénures de magnésium en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) ainsi que les potentiels d'onde augmentée de projecteur (PAW). L'objectif principal du présent travail est de clarifier la stabilité de diverses structures cristallines et les transitions de phase possibles de ces composés entre les structures de rocksalt, de chlorure de césium, de zinc-blende, de wurtzite et de NiAs, en tenant compte des courbes énergétiques et enthalpiques à l'état fondamental (à  $T = 0$ ).

## 2-Les principales structures étudiées :

Dans notre étude, nous nous sommes intéressé à étudier la phase la plus stable parmi cinq structures fondamentales prédites, à savoir la structure NaCl (chlorure de sodium), CsCl (chlorure de césium), ZnS pour les deux structures différentes (blende) et (wurtzite), NiAs (arsenic de nickel).

2.1-Structure de type NaCl(B1) :

La structure du chlorure de sodium NaCl est présentée sur la figure (II.1).

Les ions  $Cl^-$  sont aux sommets du cube et au centre des faces (forment un cubique à face centré).

Les ions  $Na^+$  occupent tous les sites (6).

Autrement dit, deux sous-réseaux CFC décalés de  $a/2$

Selon l'arrêt.

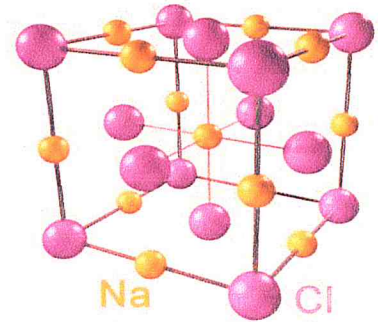


Figure. (II.1) :

Maille élémentaire de chlorure de sodium NaCl

Tel que les positions des atomes est :

$$Cl^- : 000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$Na^+ : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 00\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}00$$

- Coordinance :(6 ; 6) octaédrique
- Nombre de motifs par maille :

$$Cl^- : 8 * 1/8 + 6 * 1/2 = 4 \text{ et } Na^+ : 12 * 1/4 = 4$$

Soit 4 motifs NaCl/maille

2.2-Structure de type CsCl (B2) :

La structure du chlorure de césium est schématisée sur la figure (II.2).

Les ions  $Cl^-$  forment un réseau cubique

Simple et les ions  $Cs^+$  occupent les sites (8).

Autrement dit deux sous-réseaux cubiques

Simple décalés de  $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ .

Ou les coordonnées de ses atomes est :

$$Cl^- : 000 ; Cs^+ : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

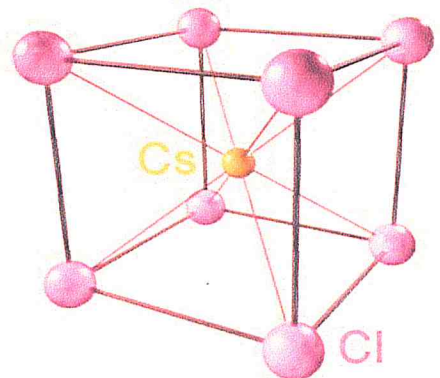


Figure. (II.2) :

Maille élémentaire de chlorure de césium CsCl

- Coordinance :(8 ; 8) cubique
- Nombre de motifs par maille :

$$Cl^-: 8 * 1/8 = 1 \text{ et } Cs^+: 1 * 1 = 1$$

Soit 1 motif CsCl / maille

### 2.3- Structure de type ZnS :

Le sulfure de zinc peut avoir deux types de structures : la blende cristallisant dans le système cubique et la wurtzite dans le système hexagonal.

#### 2.3. a- Structure de type ZnS (blende) (B3) :

La structure zinc-blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre.

La maille conventionnelle est cubique.

La structure du ZnS (blende) est schématisée sur la

Figure(II.3).

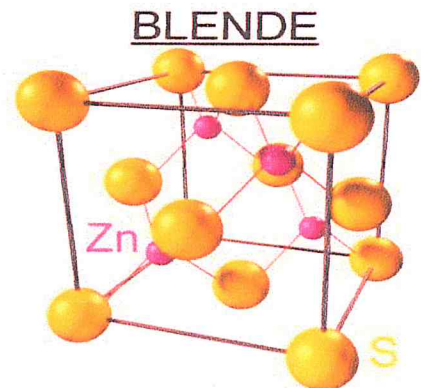


Figure. (II.3) :

Maille élémentaire de ZnS blende

Les coordonnées des atomes sont :

$$Zn^{+2}: 000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$$

$$S^{-2}: \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$$

- Coordinance: (4;4) tétraédrique
- Nombre de motifs par maille :

$$S^{-2}: 8 * 1/8 + 6 * 1/2 = 4 \text{ et } Zn^{+2}: 4 * 1 = 4$$

Soit 4 motifs ZnS/maille

2.3. b- Structure de type ZnS (wurtzite) (B4) :

Les ions  $S^{-2}$  forment un réseau hexagonal compact(HC) dont la moitié des sites (4) est occupée par les ions  $Zn^{+2}$ . Comme le montre la figure (II.4)

Autrement dit, deux sous-réseaux (HC) de  $S^{-2}$

et  $Zn^{+2}$  décalés de  $3c/8$ .

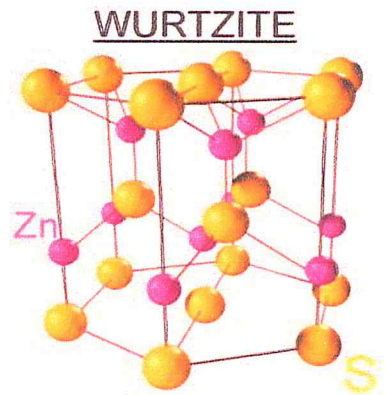


Figure. (II.4) :

Maille élémentaire de ZnS wurtzite

- Coordonnées réduites :

$$S^{-2}: 000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \quad Zn^{+2}: \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8}; 00 \frac{5}{8}$$

- Coordinance : (4;4) tétraédrique
- Nombre de motifs par maille :

$$S^{-2}: 12 * 1/6 + 2 * 1/2 = 6 \quad \text{et} \quad Zn^{+2}: 3 * 1 + 6 * 1/3 = 6$$

Soit 6 motifs ZnS/maille

2.4-structure de type NiAs (arsenic de nickel) (B8) :

Les atomes sont cette fois-ci liés entre eux par des liaisons métalliques.

Cette structure est tout de même importante

Car on la retrouve dans de nombreux

Composés. La structure du NiAs (arsenic de nickel)

Est schématisée sur la figure(II.5) :

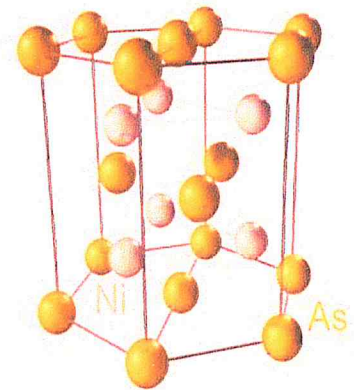


Figure. (II.5) :

Maille élémentaire de NiAs (arsenic de nickel)

- Les coordonnées réduites :

$$Ni : \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4} ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$

$$As : 000 ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$$

- Coordinance : (6;6)

Les polyèdres de coordination ne sont pas les mêmes. C'est un octaèdre pour Ni et un prisme à bases triangulaires pour As.

- Nombre de motifs par maille :

$$\text{As} : 12 * 1/6 + 2 * 1/2 + 3 = 6 \text{ et } \text{Ni} : 6 * 1 = 6$$

Soit 6 motifs NiAs/maille

#### Remarque importante

Les paires B1-B8 et B3-B4 ont des volumes d'équilibre très proches liés au mécanisme de liaison chimique dans ces structures. Les structures de wurtzite et de zinc-blende sont quadruplées, tandis que les structures de rocksalt et de NiAs sont des structures coordonnées au nombre de six. La similarité de la liaison chimique et les arrangements structuraux locaux jusqu'à la seconde distance voisine conduisent à des énergies similaires dans ces phases cristallographiques. L'énergie de la structure CsCl (B2) est toujours plus élevée que les autres, ce qui indique une structure instable dans les conditions ambiantes, mais il y a une possibilité d'une transition de phase induite par la pression vers cette structure à haute pression.

**Partie III : Résultats et discussions**

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

La simulation joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FPLAPW [31, 32, 33] implémentée dans le code Wien2k [34].

L'objectif principal du travail présent est de clarifier la stabilité de diverses structures cristallines et les transitions de phase possibles des composés MgX entre les structures de rocksalt, de chlorure de césium, de zinc-blende, de wurtzite et de NiAs, en tenant compte des courbes énergétiques et enthalpiques à l'état fondamental (à  $T = 0$ ).

Les détails de la méthode de calcul sont expliqués à la section 1. Les résultats obtenus pour chaque composé étudié sont présentés et discutés à partir de la section 2.

**1-Détails de calcul :**

Nos calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode FP-LAPW en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [35], ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) [36].

A l'intérieur les sphères MT sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire  $l_{max}=10$ , et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $RMTK_{max} = 7$ , celui-ci détermine la taille de la base utilisée dans cette région où  $RMT$  est le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour

le développement en ondes planes des fonctions propres. Les paramètres qu'on a utilisés dans notre calcul sont présentés dans le tableau suivant:

		MgS		MgSe		MgTe	
		Mg	S	Mg	Se	Mg	Te
Rmt (GGA)	NaCl	1.89	1.89	2.4	2.4	2.36	2.36
	CsCl	2.5	2.5	2.49	2.49	2.5	2.5
	ZnS (blende)	2.1	1.99	2.2	2.2	2.2	2.2
	ZnS (wurtzite)	-	-	2.14	2.14	2.33	2.5
	NiAs	-	-	1.97	2.18	2.13	2.48
Rmt (LDA)	NaCl	2.3	2.3	2.46	2.46	2.01	2.33
	CsCl	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ZnS (blende)	2.24	2.13	2.32	2.32	2.48	2.48
	ZnS (wurtzite)	-	-	2.04	2.25	2.33	2.5
	NiAs	-	-	2.01	2.23	2.09	2.42
Kpoint		1000		1000		1000	
R*Kmax		7		7		7	

Tableau (II.1) : Paramètres utilisés dans les calculs.

### 1.2-Propriétés structurales :

Cette étape est fondamentale, car elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés, tel que le paramètre cristallin, pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille. Afin de déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [37] donnée par:



$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{\hat{B}} \left[ \left( \frac{V_0}{B} \right)^{\hat{B}} - 1 \right] - \frac{BV_0}{\hat{B} - 1} \dots\dots\dots (II.1)$$

Tel que :

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

$E_0$  : L'énergie a l'équilibre.

Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$  :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{BP}{B_0} \right)^{-1/\hat{B}} \dots\dots\dots (II.2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots (II.3)$$

Et sa dérivée est :

$$\hat{B} = \frac{\partial B}{\partial P} \dots\dots\dots (II.4)$$

Les valeurs des paramètres structuraux sont obtenues avec les deux approximations LDA et GGA dans les structures étudiées, sont illustrés dans les tableaux (II.2, II.3, II.4) comparés avec les données théoriques et les mesures expérimentales disponibles :

MgS	résultats		résultats expérimental	Autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	5.14	5.23	5.203 <sup>i</sup>	5.24 <sup>c</sup>	5.15 <sup>c</sup>
B	84.55	73.21	78.9±3.7 <sup>a</sup>	85.1 <sup>c</sup>	92.1 <sup>c</sup>
B'	3.80	3.12	3.71±0.34 <sup>a</sup>	3.08 <sup>c</sup>	4.44 <sup>c</sup>
(B2)					
a	3.21	3.27	-	-	-
B	79.08	70.32	-	-	-
B'	3.64	4.21	-	-	-
(B3)					
a	5.60	5.70	5.62 <sup>b</sup>	5.72 <sup>c</sup>	5.62 <sup>c</sup>
B	61.87	55.34	-	60.0 <sup>c</sup>	66.5 <sup>c</sup>
B'	3.80	4.17	-	3.89 <sup>c</sup>	4.49 <sup>c</sup>

Tableau (II.2) : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et son dérivé B' pour le composé MgS comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures ZnS (blende), CsCl et NaCl.

MgSe	résultats		résultats expérimental		Autres	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	LDA
(B1)						
a	5.40	5.50	5.47 <sup>d</sup>	5.52 <sup>c</sup>	5.40 <sup>c</sup>	
B	70.45	61.11	62.8 ± 1.6 <sup>d</sup>	68.4 <sup>c</sup>	74.8 <sup>c</sup>	
B'	4.27	4.22	4.1 ± 0.1 <sup>d</sup>	3.79 <sup>c</sup>	3.52 <sup>c</sup>	
(B2)						
a	3.37	3.44	-	-	-	
B	66.77	58.15	-	-	-	
B'	4.02	4.25	-	-	-	
(B3)						
a	5.88	5.99	5.89 <sup>b</sup>	6.02 <sup>c</sup>	5.89 <sup>c</sup>	
B	52.02	45.27	-	48.1 <sup>c</sup>	54.8 <sup>c</sup>	
B'	4.25	4.18	-	4.17 <sup>c</sup>	4.27 <sup>c</sup>	
(B4)						
a	4.19	4.27	4.15 <sup>e</sup>	4.24 <sup>c</sup>	4.17 <sup>c</sup>	
c	6.81	6.96	6.73 <sup>e</sup>	6.98 <sup>c</sup>	6.80 <sup>c</sup>	
c/a	1.62	1.62	1.62 <sup>e</sup>	1.64 <sup>c</sup>	1.63 <sup>c</sup>	
B	100.004	100.00	-	50.8 <sup>c</sup>	52.20 <sup>c</sup>	
B'	5.00	5.00	-	3.55 <sup>c</sup>	4.31 <sup>c</sup>	
(B8)						
a	4.16	4.29	-	-	-	
c	6.68	6.91	-	-	-	
c/a	1.60	1.61	-	-	-	
B	99.99	100.00	-	-	-	
B'	5.00	5.00	-	-	-	

**Tableau (II.3) :** Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivé B' pour le composé MgSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs

MgTe	résultats		résultats expérimental	Autres	
	LDA	GGA		GGA	LDA
(B1)					
a	5.85	5.97	-	-	-
B	53.96	45.96	-	-	-
B'	4.37	4.18	-	-	-
(B2)					
a	3.63	3.71	-	-	-
B	52.21	45.07	-	-	-
B'	4.40	4.35	-	-	-
(B3)					
a	6.37	6.50	6.36 <sup>f</sup>	-	-
B	39.75	35.30	38.0 <sup>j</sup>	-	-
B'	4.44	4.60	3.79 <sup>j</sup>	-	-
(B4)					
a	4.51	4.61	4.53 <sup>g</sup>	-	-
c	7.53	7.50	7.38 <sup>g</sup>	-	-
c/a	1.66	1.62	1.629 <sup>g</sup>	-	-
B	99.99	100.00	-	-	-
B'	4.97	5.00	-	-	-
(B8)					
a	4.47	4.61	-	-	-
c	7.25	7.48	-	-	-
c/a	1.62	1.62	-	-	-
B	100.00	100.011	60.6 ± 5.4 <sup>h</sup>	-	-
B'	5.00	4.85	4.1 ± 0.3 <sup>h</sup>	-	-

**Tableau (II.4) :** Paramètre du réseau  $a$  en (Å), le module de compressibilité  $B$  en (GPa) et sa dérivé  $B'$  pour le composé MgTe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques, dans les différentes structures NaCl, CsCl, ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs.

(<sup>a</sup>ref) : [38], (<sup>b</sup>ref) : [39], (<sup>c</sup>ref) : [40], (<sup>d</sup>ref) : [41], (<sup>e</sup>ref) : [42], (<sup>f</sup>ref) : [43], (<sup>g</sup>ref) : [44], (<sup>h</sup>ref) : [45]. (<sup>i</sup>ref) : [46], (<sup>j</sup>ref) : [47].

Toutes les quantités obtenues sont en bon accord avec les autres travaux, mais nos constantes de réseau calculées à partir des calculs de GGA sont légèrement plus grandes que les résultats LDA, comme prévu.

Notez qu'il y a aussi une augmentation remarquable des constantes de réseau due à l'augmentation du nombre atomique des atomes de chalcogène.

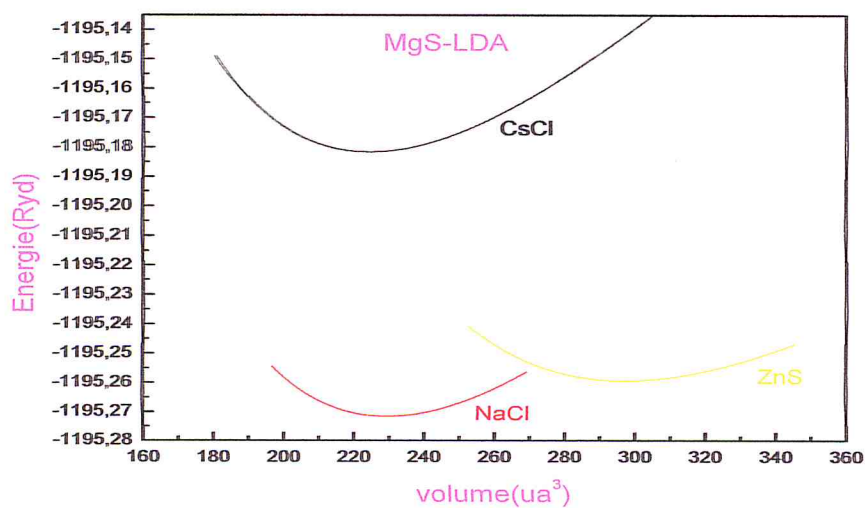
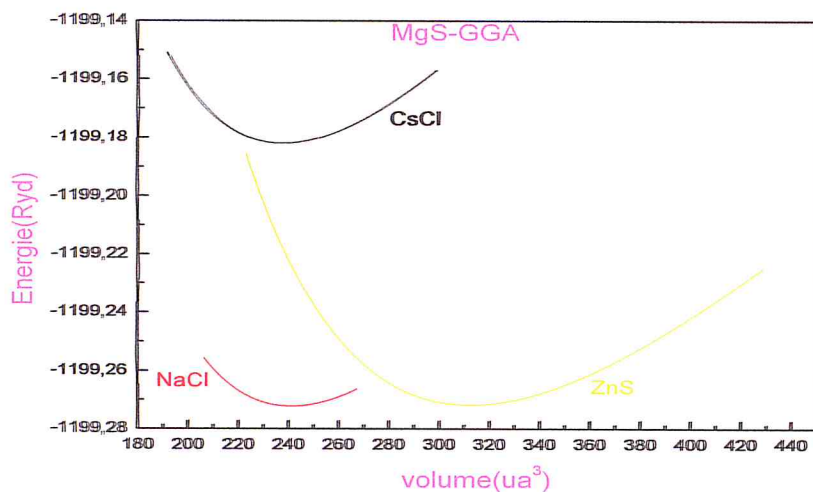
Nous avons tracé la variation de l'énergie en fonction du volume pour les trois binaires, dans les cinq phases structurales prédites et en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les figures (II.6, II.7, II.8) représentent cette variation.

Comme prévu, nous avons constaté que, dans les conditions statiques, la phase Rocksalt(B1) est la phase la plus stable pour le composé MgS (figures II.6), alors que les composés MgSe et MgTe cristallisent dans la structure NiAs (Pour MgTe, les énergies minimales sont réalisées avec des structures NiAs et wurtzite selon les fonctionnelles LDA et GGA). Aussi, il est à noter que pour le MgS, la structure zinc blende constitue une phase stable car la différence d'énergie totale entre cette structure et celle de Rocksalt paraît bien très faible (de l'ordre de  $10^{-3}$  eV) ; par conséquent, ce matériau peut être synthétisé dans cette phase cubique.

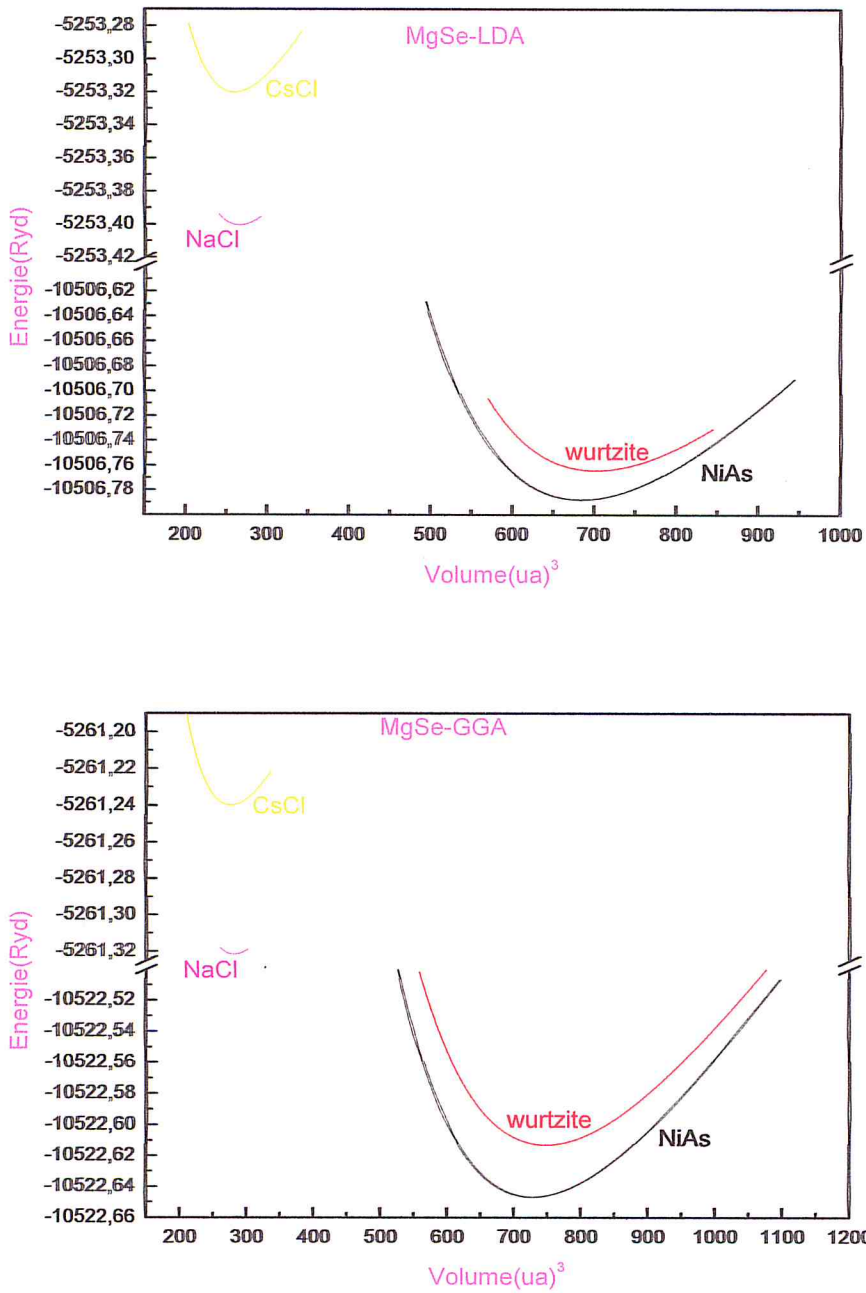
En second lieu, nous avons constaté qu'à haute pression, le MgS va adopter la phase CsCl et que la structure B4 trop loin pour devenir une phase de transition pour les deux autres binaires MgSe et MgTe.

La prédiction de l'état fondamental de MgTe dans la phase NiAs au sein de LDA et la GGA est en accord avec les résultats théoriques précédents [19,20] dont les calculs sont également basés sur le formalisme de densité locale. D'un autre côté, les calculs GGA de MgTe suggèrent la structure wurtzite comme état fondamental, ce qui est également en accord avec le calcul GGA de Cai et al. [16]

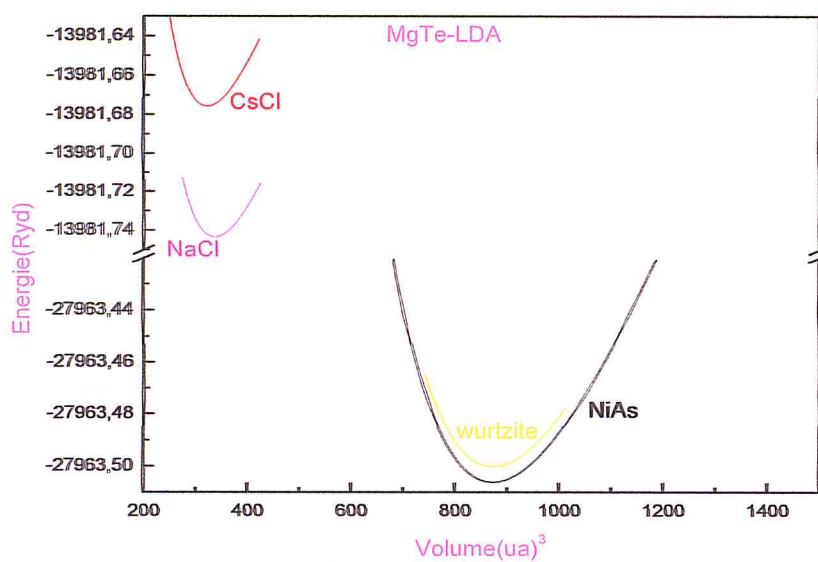
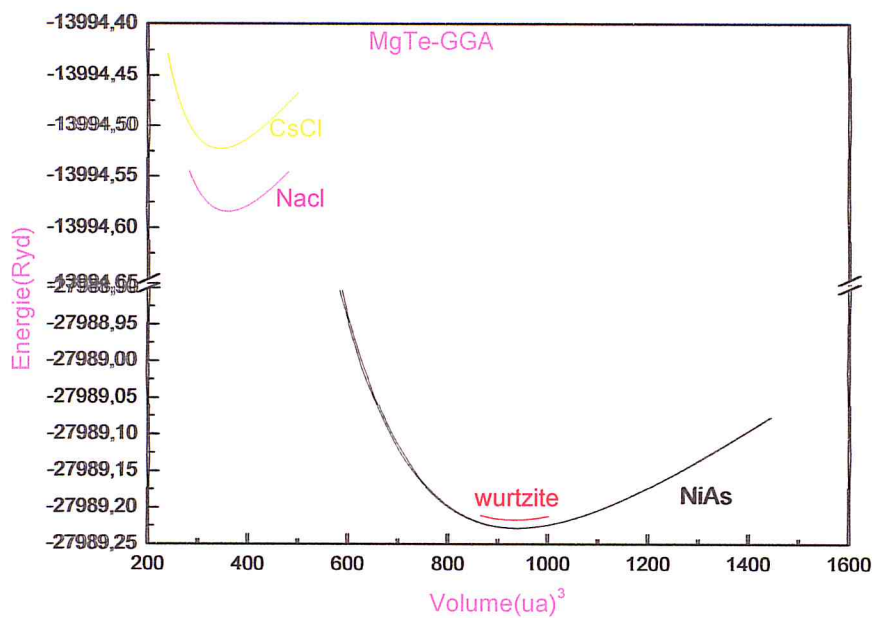
L'énergétique générale de plusieurs phases montre un comportement similaire pour tous les composés étudiés. Les paires B1 - B3 pour le MgS et B8 - B4 pour les deux autres ont des volumes d'équilibre très proches qui se contredit au mécanisme de liaison chimique dans ces structures (coordinance).



**Figure (II.6) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgS dans les différentes structures ; ZnS (blende), CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).



**Figure (II.7) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgSe dans les différentes structures ; ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).



**Figure (II.8) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MgTe dans les différentes structures ; ZnS (blende), ZnS (wurtzite), NiAs, CsCl et NaCl, dans les deux approches (LDA, GGA).



### **1.3-Propriétés électroniques :**

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent les structures de bande et les densités d'états.

Nous avons donc calculé dans un premier lieu, dans les phases les plus stables des trois composés MgS, MgSe et MgTe, les structures de bande électroniques le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations GGA et LDA ; ensuite et dans les même conditions, nous avons entrepris de faire une étude détaillée sur les densités d'états électronique totales et partielles.

#### **1.3. a- Structures de bande :**

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bande sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de trois bandes: la bande de valence, la bande interdite ou le gap et la bande de conduction, respectivement de l'énergie la plus basse vers les énergies supérieures.

Tel que :

Les figures (II.9, II.10, II.11) représentent les structures de bandes pour les composés MgX (X= S, Se, Te) aux deux approximations GGA et LDA.

Le tableau (II.5) représente les différentes valeurs d'énergies de transitions dans différentes direction des composés étudiés et avec les deux approximations GGA et LDA comparés à d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques et des mesures expérimentales.

Il est clair que ces matériaux ont tous un aspect semi-conducteur, à gap direct pour les MgSe et MgTe, qui est respectivement de l'ordre de 2.36(GGA), 2.62eV(LDA) et 2.24eV(GGA), 2.57eV(LDA) dans la direction de  $\Gamma$  ; et indirect pour le MgS dans la direction  $\Gamma$ -X et qui vaut 2.68eV (GGA) et 2.55eV(LDA).

Nous avons constaté la présence d'un grand splitting en X dans la bande de valence de chaque matériau, ce qui explique le caractère ionique de ces composés.

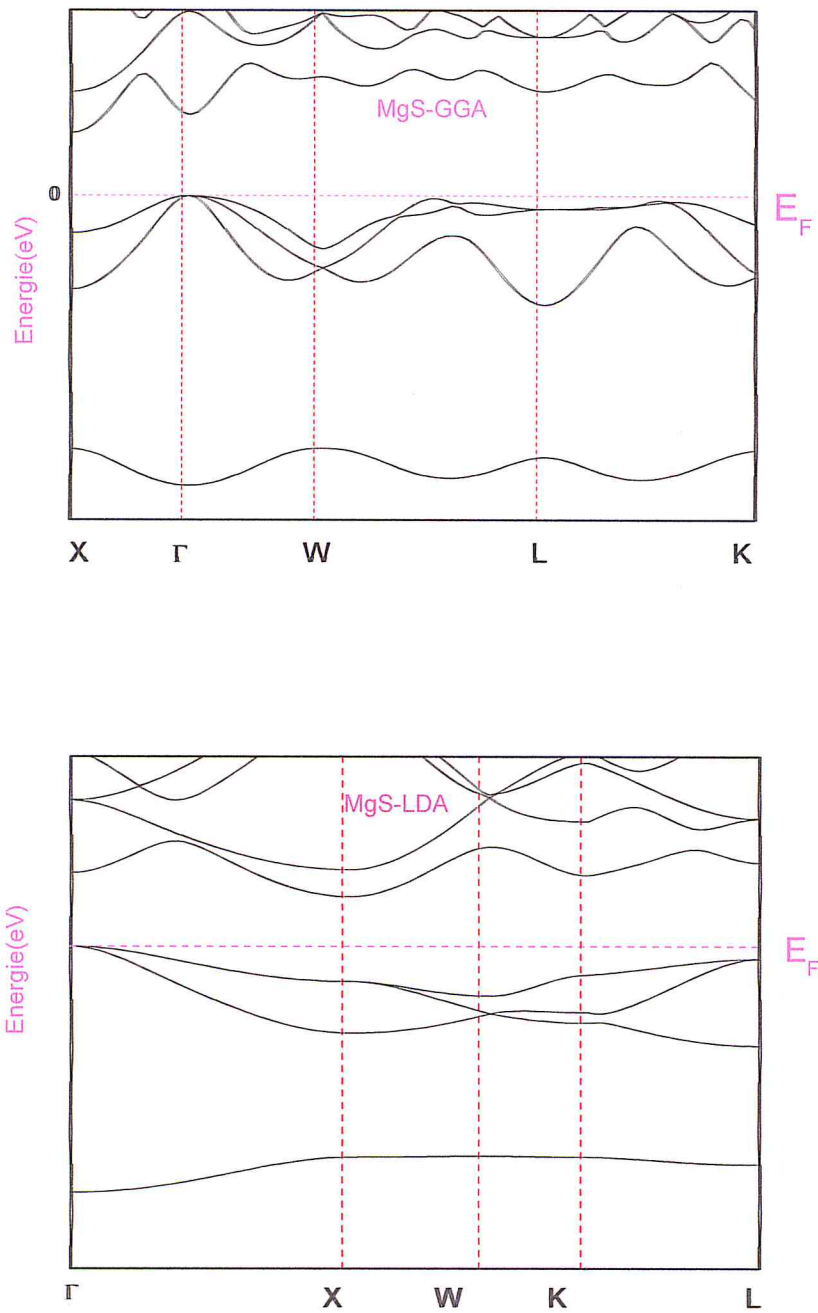
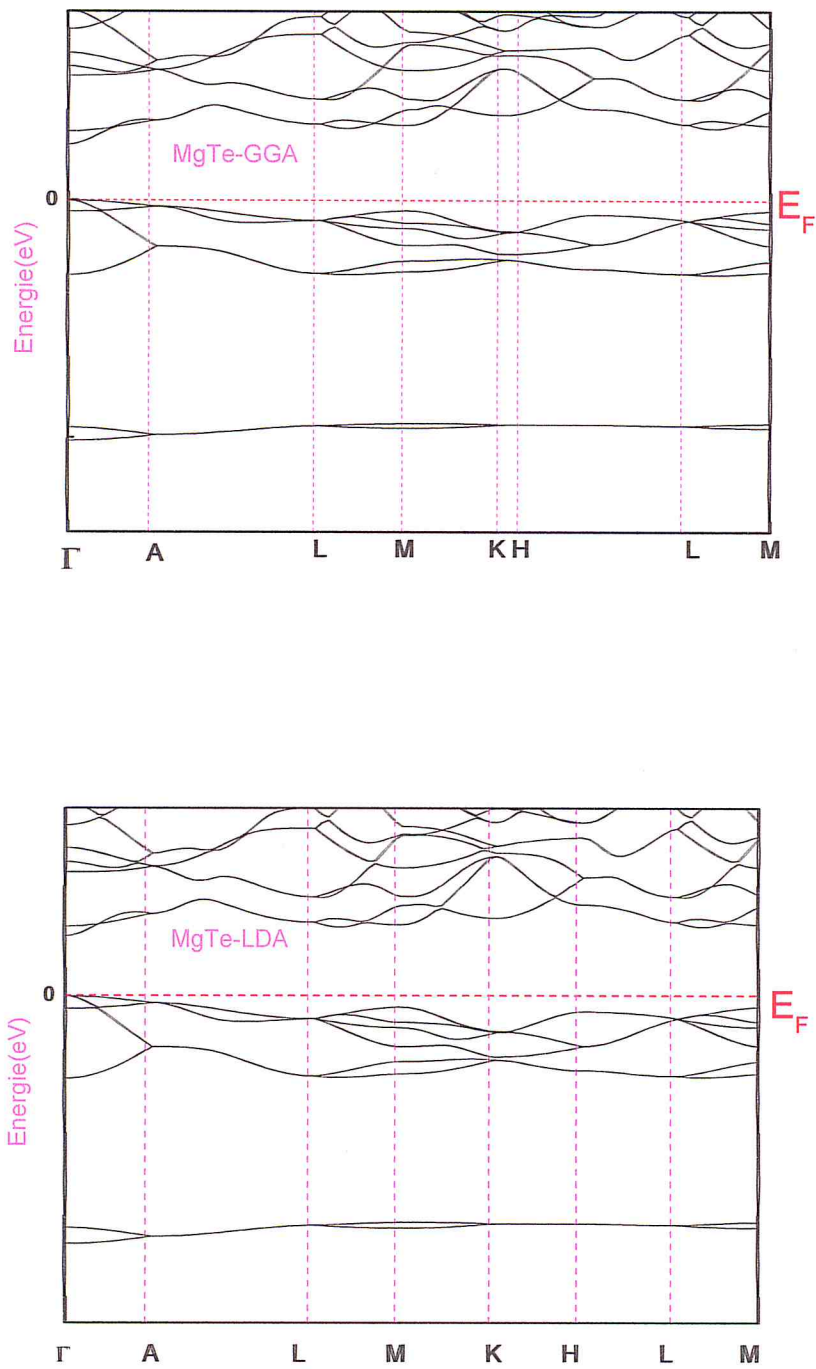


Figure (II.9) : présente les structures de bandes du MgS en utilisant les deux approximations LDA et GGA.



**Figure (II.10) :** présente les structures de bandes du MgTe en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

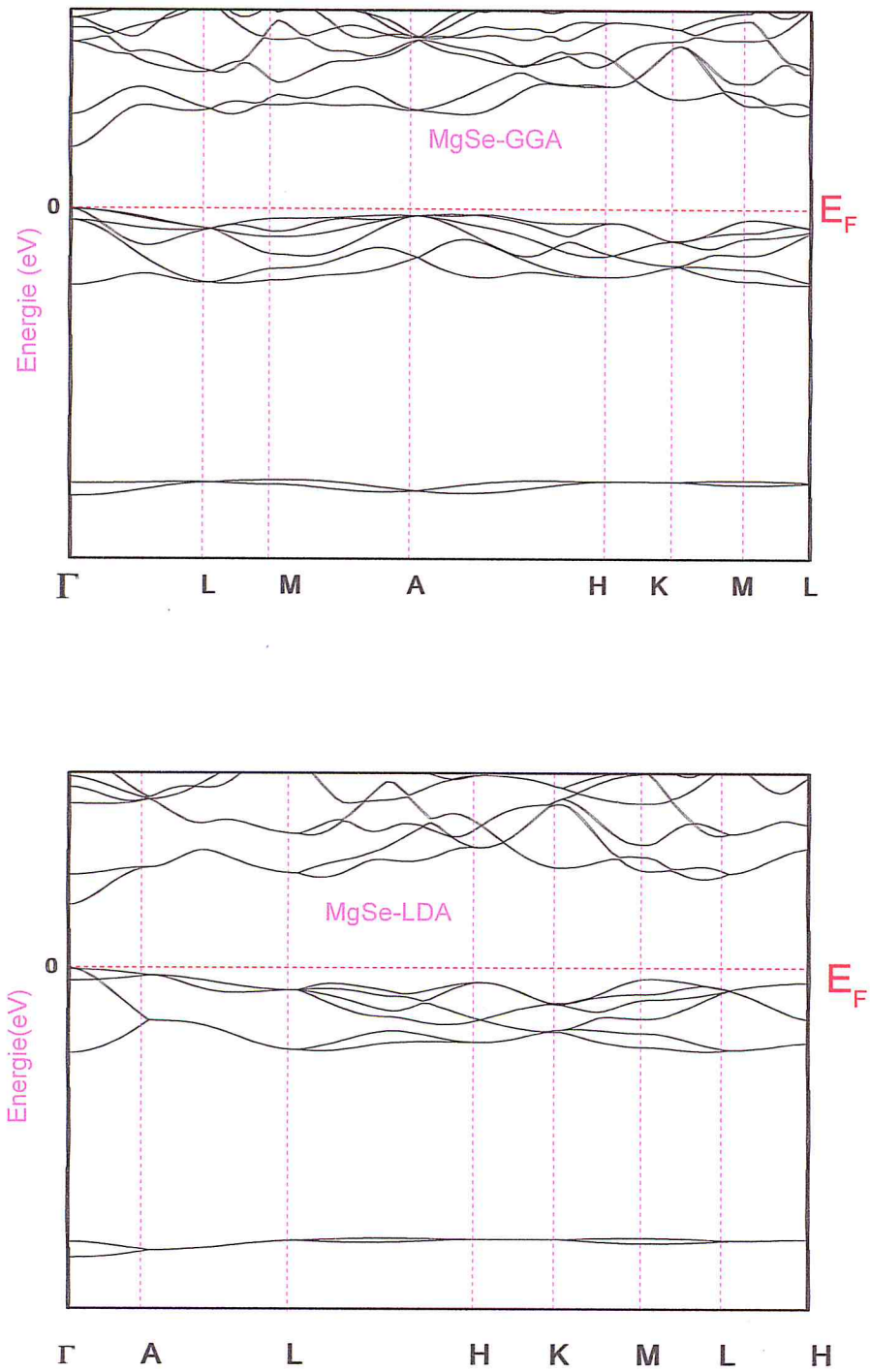


Figure (II.11) : présente les structures de bandes du MgSe en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

	Calculé		Expérimental	autre valeur théorique	
	GGA	LDA			
Gap Énergétique (eV)	MgS		4.45 <sup>b</sup>	4.00 <sup>e</sup>	
	( $\Gamma$ -X)	2.68	2.55		
	( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	3.62	3.81		
	( $\Gamma$ -L)	4.58	4.43		
	MgSe			4.00 <sup>h</sup>	3.90 <sup>e</sup>
	( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	2.36	2.62		
	( $\Gamma$ -L)	3.81	3.94		
	( $\Gamma$ -M)	4.18	4.93		
	MgTe			3.67 <sup>i</sup>	2.615 <sup>c</sup>
	( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	2.24	2.57		
	( $\Gamma$ -M)	3.09	3.05		
	( $\Gamma$ -L)	3.22	3.13		

**Tableau (II.5) :** Gaps énergétiques des Chalcogénures de magnésium calculés par les deux approximations GGA, LDA et comparés à d'autres valeurs théoriques.

<sup>b</sup>(ref) : [48]

<sup>c</sup>(ref) : [49]

<sup>h</sup>(ref) : [50]

<sup>i</sup>(ref) : [51]

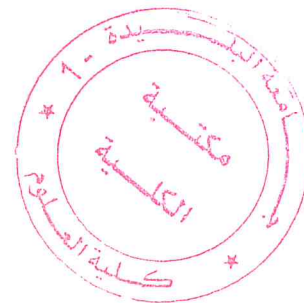
<sup>e</sup>(ref) : [52]

### 1.3. b-Densité d'états (DOS):

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états (DOS) totales projetées, entre -12 et 12eV sont illustrées sur les Figures (II.12, II.13, II.14), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Le top de la bande de valence est prédominé par les états  $p$  du l'anion, en parallèle l'absence des états  $s$  du cation Mg, et par conséquent, le transfert de charge est très important du l'anion vers le cation, et donc la liaison est ionique.



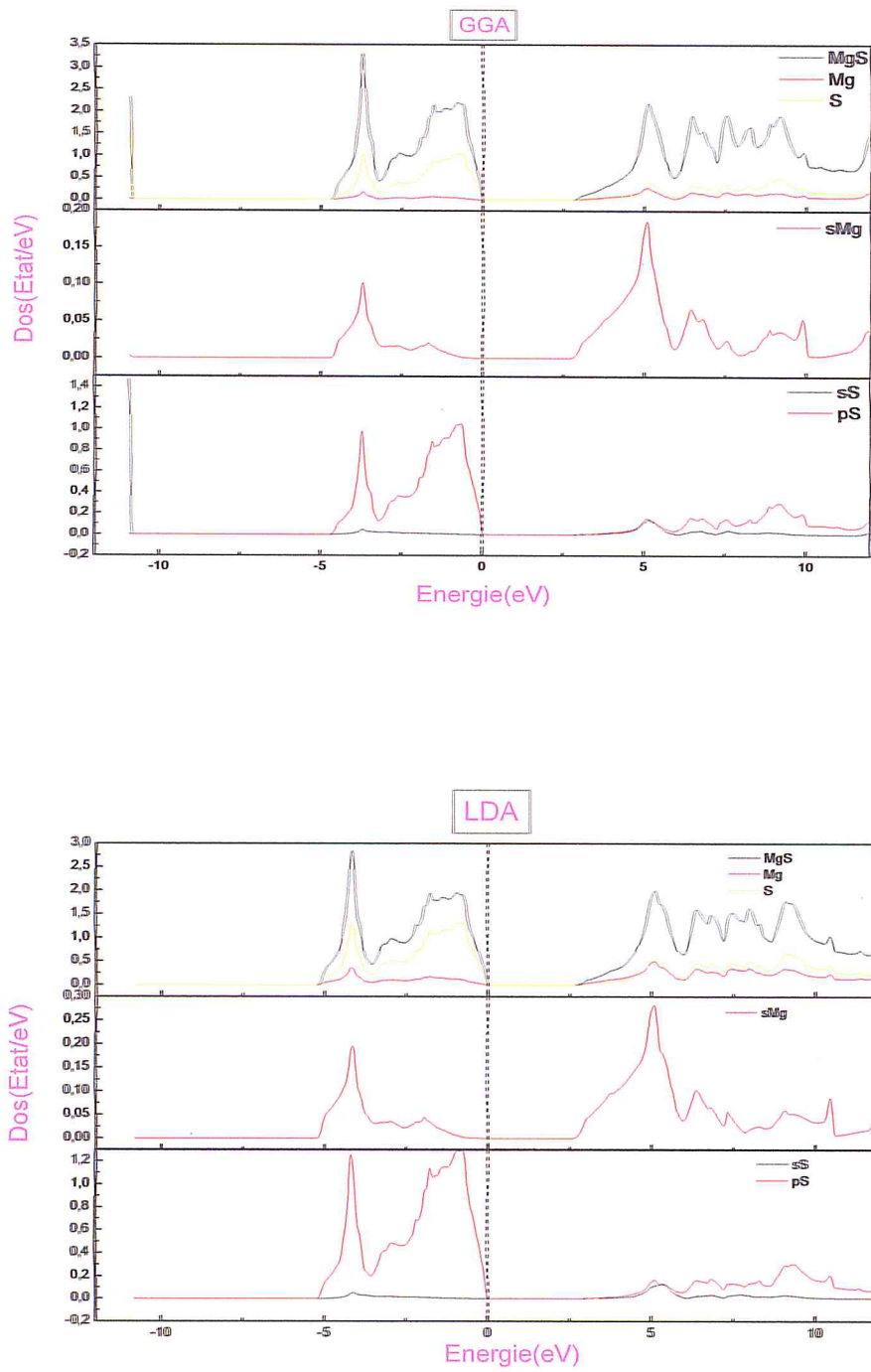


Figure (II.12) : La densité d'état (total et partiel) du MgS



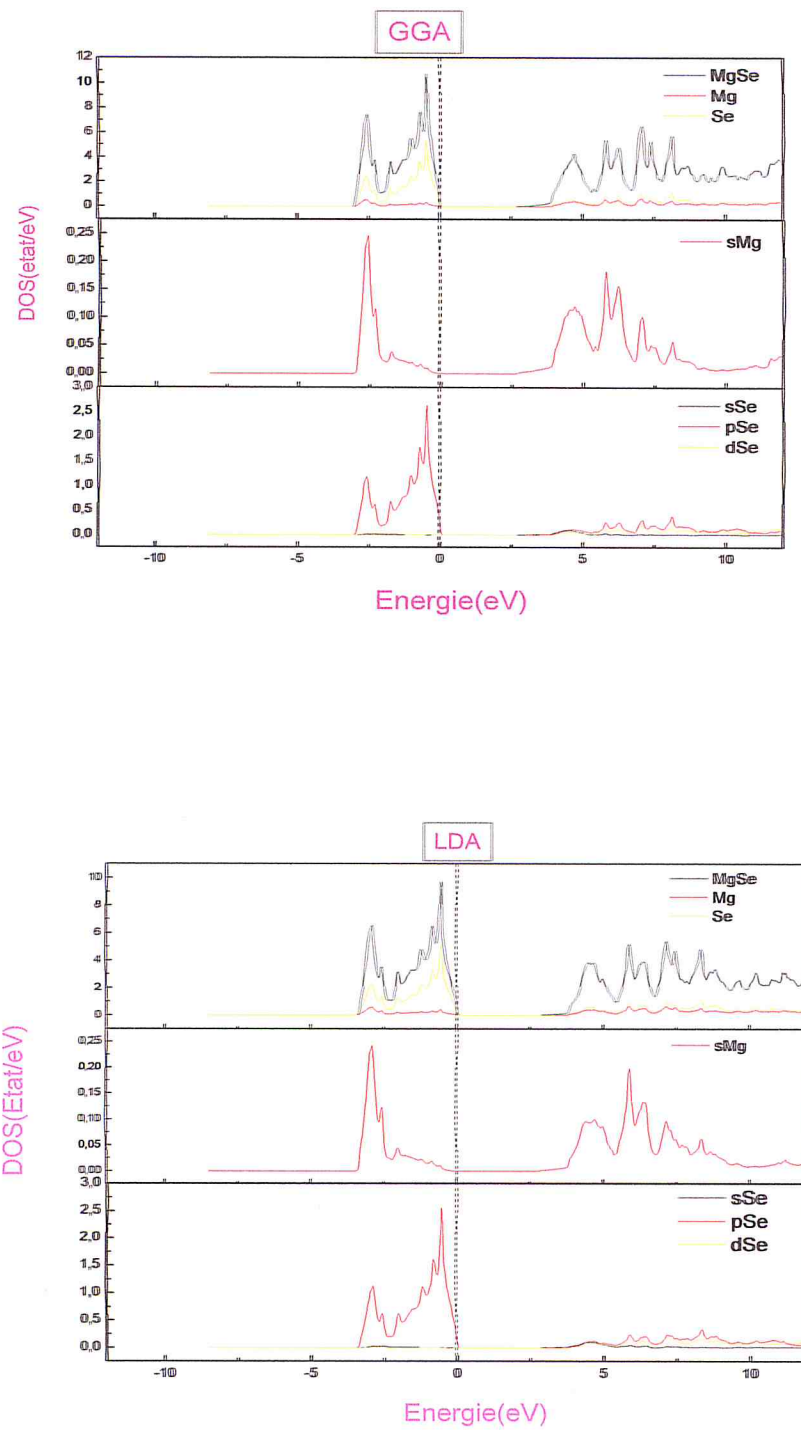


Figure (II.13) : La densité d'état (total et partiel) du MgSe

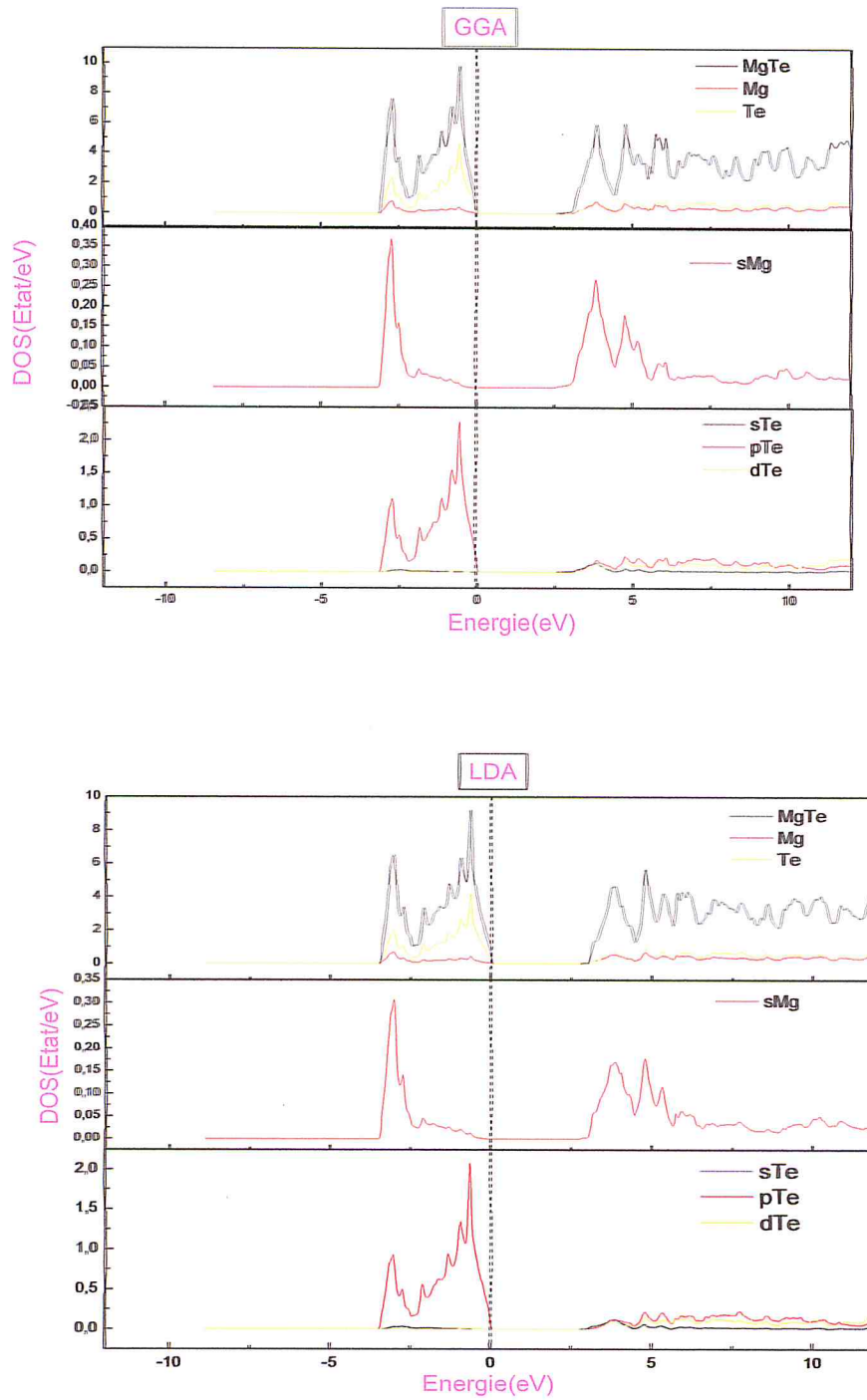


Figure (II.14) : La densité d'état (total et partiel) du MgTe

1.4-Pression de transition :

Nous avons montré que le matériau MgS cristallisé dans la structure NaCl, et il peut aussi cristallise dans la structure ZnS parce que il n'ya pas une grande différence d'énergie entre les deux structure, et qu'à haute pression ce composée adoptent la structure CsCl si on considère que la structure la plus stable est ZnS.

Pour le MgSe cristallise dans la structure NiAs. Et qu'à haute pression ce composée adoptent la structure ZnS (wurtzite) et non les autres structures qu'on à utiliser.

Pour le MgTe se cristallise dans la structure NiAs, et à haut pression ce composée ne prend aucune des structures étudiées, Donc on peut dire qu'il y a une autre structure entre NiAs (B8) et le ZnS Wurtzite (B4). Maintenant il reste à savoir à quelle pression de transition ce changement de phase se produit.

La transition de phase se produirait à une pression ou les énergies libres de Gibbs des deux structures sont identiques. Et puisque tous nos calculs sont réalisés à une température 0 K, l'énergie libre de Gibbs [53] :

$$G = E + PV - TS \dots \dots \dots (II.5)$$

Avec :

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B-1} \left[ \left( 1 + \frac{BP}{B_0} \right)^{\frac{B-1}{B}} - 1 \right] \dots \dots \dots (II.6)$$

Et :

$$P(V) = \frac{B_0}{B} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \dots \dots \dots (II.7)$$

Sera égale à l'enthalpie :

$$H = E + PV \dots \dots \dots (II.8)$$

La variation de l'enthalpie en fonction de la pression pour les différents composés est illustrée dans les figures (II.15, II.16, II.17).

Les valeurs des pressions de transition pour chacun des matériaux sont regroupés dans le tableau (II.6).

D'une première vue, la phase NiAs de MgTe a l'enthalpie la plus basse à pression nulle, mais la structure de wurtzite peut être stabilisée à des pressions légèrement identiques, qui correspondent aux réseaux étendus avec des constantes de réseau plus élevées. La structure NiAs de MgTe est toujours stable à des pressions élevées selon les données (pas de transition constaté). Les courbes d'enthalpie des calculs GGA et LDA de MgTe montrent un comportement quelque peu différent. Clairement, à une pression nulle, la structure de wurtzite a une enthalpie inférieure à toutes les autres phases étudiées à part la phase NiAs et une transition structurale induite par pression de NiAs à wurtzite se produit autour de la pression de 1GPa en tenant compte de l'incertitude et la structure wurtzite devient plus stable à des pressions élevées. Ces prédictions, y compris la pression de transition de phase, sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Li et al [14]. Qui suggèrent une pression de transition de 1-3,5 GPa (WZ) NiAs) et le calcul de GGA de Cai et al. [16].

La phase stable à l'état fondamental du composé MgS se révèle être du rocksalt sans aucune divergence en utilisant à la fois les fonctionnelles LDA et GGA, ce qui est également en accord avec les résultats théoriques précédents [54], mais la phase zinc blende s'avère très proche de la rocksalt. Et qu'à haute pression (21.76 GPa) ce matériau va adopter la structure CsCl, similaire aux mesures expérimentales.

Pour le cas de MgSe, les calculs GGA et LDA suggèrent également une structure différente en tant qu'état fondamental, comme observé dans MgTe. D'après les calculs de LDA et GGA, la phase de l'état fondamental semble être une structure de B8 ; d'autre part, wurtzite est l'état fondamental de MgSe en raison de la faible différence d'énergie à très très basse pression (Fig II.7).

Une première transition de phase est observée à une pression de l'ordre de 8.27 GPa de B8 vers B4.

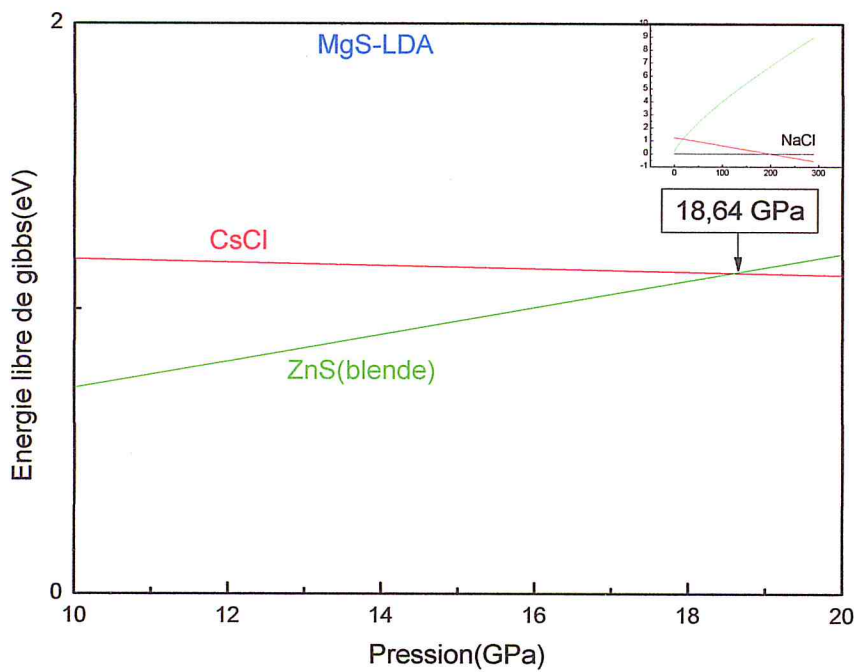
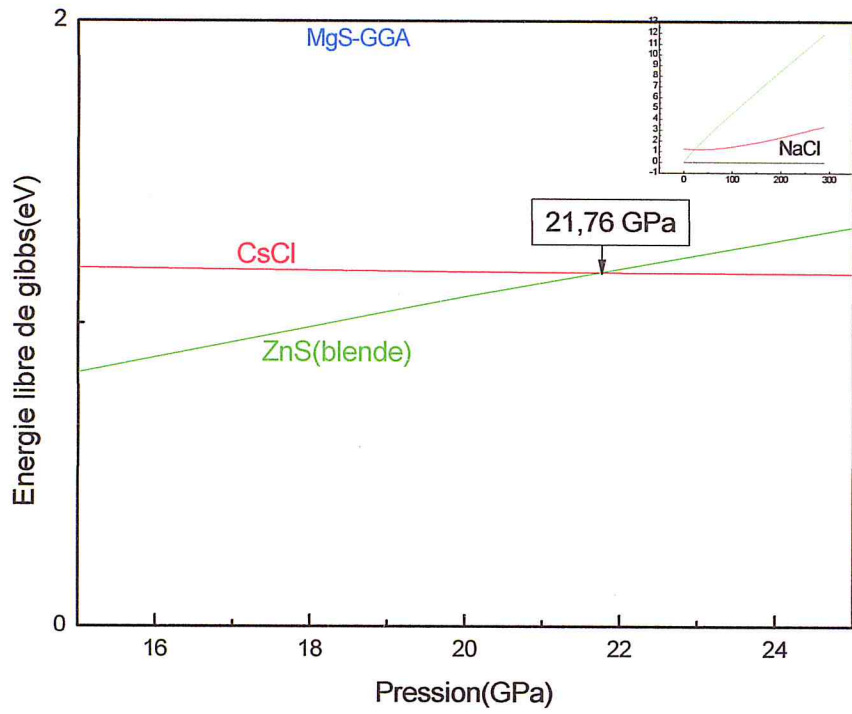


Figure (II.15) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgS.

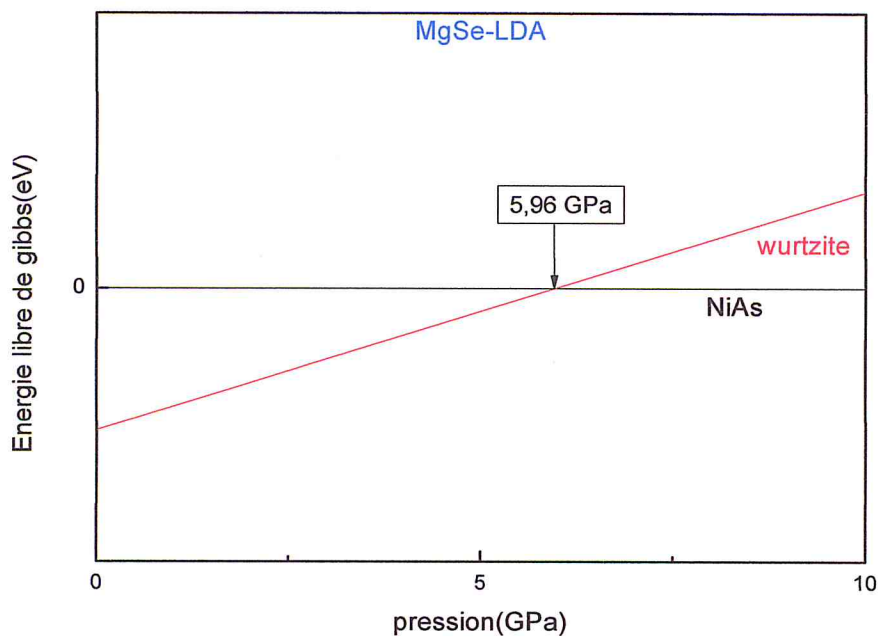
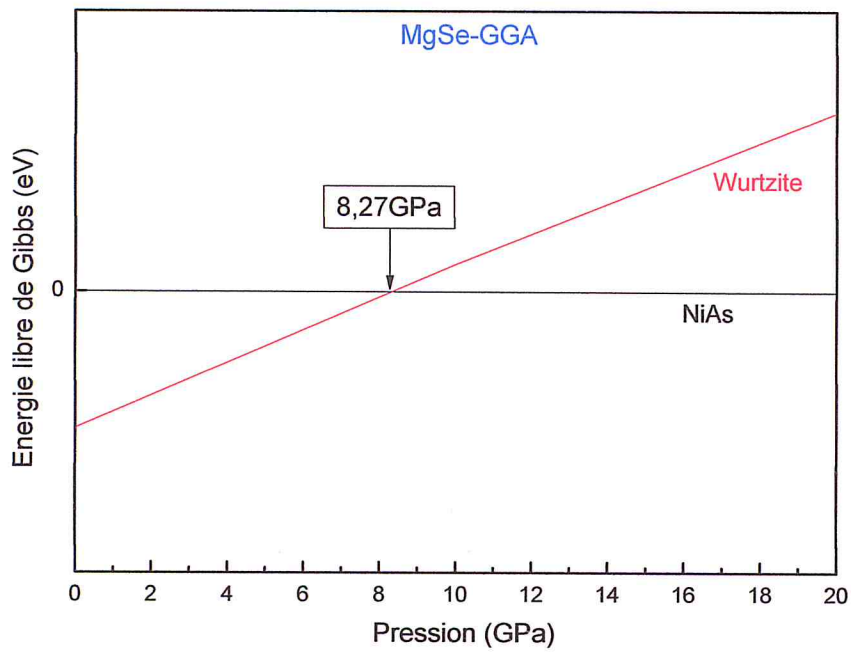


Figure (II.16) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgSe.

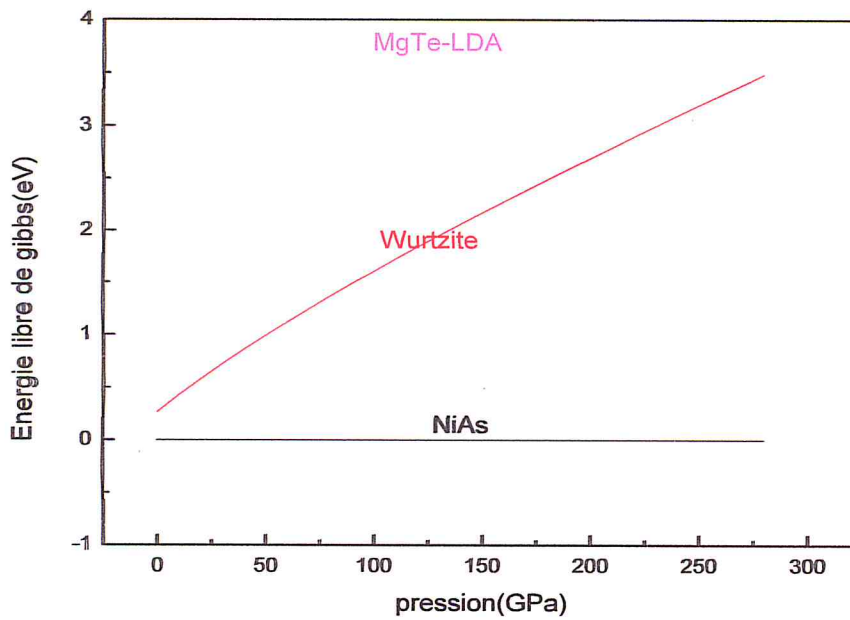
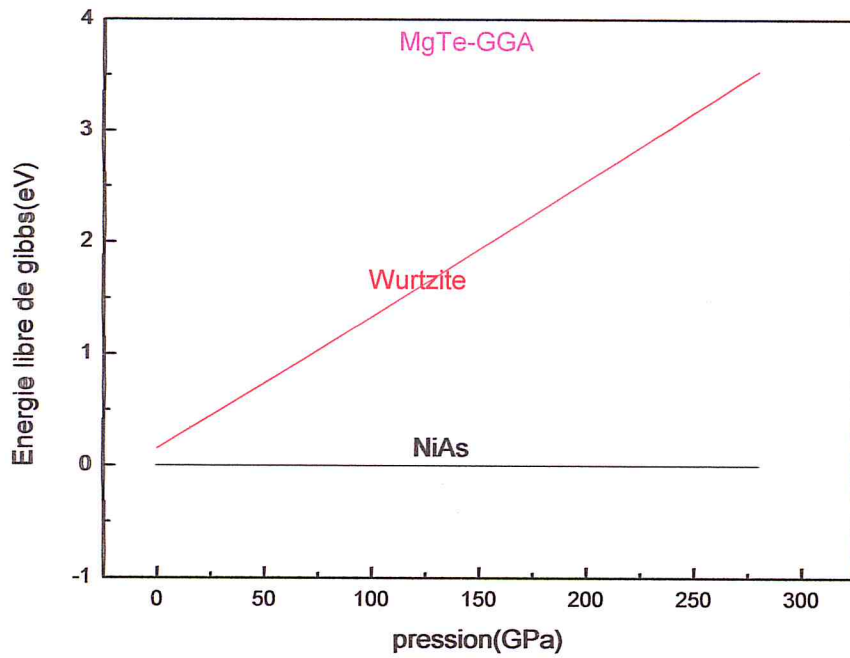


Figure (II.17) : Variation de l'enthalpie ou énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour MgTe.

Matériaux	Calculée	
	GGA	LDA
MgS	21.76	18.64
MgSe	8.27	5.96
MgTe	-	-

**Tableau (II.6) :** Détermination des pressions de transition ( $P_t$ ) des composés MgX avec les deux approximations LDA et GGA.



*Références de Chapitre II*

- [1] : David R.Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics CRC Press Inc, 2009.
- [2] : Holleman, A. F.; Wiberg, E. "Inorganic Chemistry" Academic Press: San Diego, 2001.
- [3] : W. Zachariasen, Z. Physik. Chem. 128 (1927) 417.
- [4] : W. Klemm and K. Wahl, Z. Anorg. Chem. 206 (1951) 289
- [5] F. Jiang et al, Journal of Crystal Growth, 183, 289-293 (1998).
- [6] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett, 72, 534 (1994).
- [7] A.L. Ruoff, T. Li, A.C. Ho, M.F. Pai, H. Luo, R.G. Greene, C. Narayana, J.C. Molstad, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, P.E. van Camp, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 2723.
- [8] S.M. Peiris, A.J. Campbell, D.L. Heinz, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 413.
- [9] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimato, J. Cryst. Growth 117 (1992) 139.
- [10] L. Konczenwicz, P. Bigenwald, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testud, O. Briot, R.L. Aulombard, J. Cryst. Growth 159 (1996) 117.
- [11] H. Mittendorf, Z. Phys. 183 (1965) 113.
- [12] W. Zachariasen, Z. Phys. Chem. 128 (1927) 417.
- [13] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr, J. Cryst. Growth 131 (1993) 607.
- [14] T. Li, H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. Disalvo, Phys. Rev. Lett. 74(1995) 5232.
- [15] C. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.
- [16] Y. Cai, S. Wu, J. Yu, R. Xu, Phys. Rev. B 74 (2006) 214112.
- [17] R. Pandey, A. Sutjianto, Solid State Commun. 91 (1994) 269.
- [18] S.G. Lee, K.J. Chang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1918.
- [19] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.L. Martins, Phys. Rev. B 55 (1997) 775.

- [20] C.B. Chaudhuri, G. Pari, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 11846.
- [21] A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1806.
- [22] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag, *Catal. Today* 89 (2004) 343.
- [23] D. Rached, N. Benkhattou, B. Soudini, B. Abbar, N. Sekkal, M. Driz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 565.
- [24] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafis, B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [25] S. Duman, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205201.
- [26] Y. Li, Y. Ma, T. Cui, Y. Yan, G. Zou, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 101907.
- [27] F.A. Sahraoui, F. Arab, S. Zerroug, L. Louail, *Comput. Mater. Sci.* 41 (2008) 538.
- [28] M. Ozduran, M. Durandurdu, *EPL* 84 (2008) 56001.
- [29] Y.-D. Guo, Z.-J. Yang, Q.-H. Gao, W. Dai, *Physica B* 403 (2008) 2367.
- [30] D. Varshney, N. Kaurav, U. Sharma, R.K. Singh, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 60.
- [31] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [32] K. Schwarz and P. Blaha, *Lecture notes chemistry*, 67, 139 (1996).
- [33] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* 32, 7792 (1985).
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [35] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [36] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [37] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [38] S.M. Peiris, A.J. Campbell, D.L. Heinz, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 413.
- [39] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* 117 (1992) 139

## *Références Bibliographiques*

---

- [40] D. Rached, N. Benkhattou, B. Soudini, B. Abbar, N. Sekkal, M. Driz, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 565.
- [41] A.L. Ruoff, T. Li, A.C. Ho, M.F. Pai, H. Luo, R.G. Greene, C. Narayana, J.C. Molstad, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, P.E. van Camp, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2723.
- [42] H. Mittendorf, *Z. Phys.* 183 (1965) 113.
- [43] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* 131 (1993) 607.
- [44] W. Klemm, K. Wahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 266 (1951) 289.
- [45] T. Li, H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. Disalvo, *Phys. Rev. Lett.* 74(1995) 5232.
- [46] Wyckoff RWG. *Crystal structure*. New York (NY): Wiley; 1963. 11.
- [47] Waag A, Heinke H, Scholl S, et al. Growth of MgTe and  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  thin films by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*. 1993;131:607–611.
- [48] Okuyama H, Kishita Y, Ishibashi A. Quaternary alloy  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ . *Phys Rev B*. 1998;57:2257–2263.
- [49] Khan I, Afaq A, Rahnamaye Aliabad HA, et al. Transition from optically inactive to active Mg-chalcogenides: a first principle study. *Comput Mater Sci*. 2012;61:278–282.
- [50] Jobst B, Hommel D, Lunz U, et al. E0 band gap energy and lattice constant of ternary  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  as functions of composition. *Appl Phys Lett*. 1996;69:97–99.
- [51] Watanabe K, Litz MT, Korn M, et al. Optical properties of  $ZnTe/Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$  quantum wells and epilayers grown by molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*. 1997;81:451–455.
- [52] Drief F, Tadjer A, Mesri D, et al. First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *Catalysis Today*. 2004;89:343–355.
- [53] N.Kaurav, Y.K.Kuo, G.Joshi, K.K.Coudhary and Dinesh Varshney, *High Pressure Research* Vol 28,651-663, (2008).
- [54] S. Duman, S. Bag ̇ci, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205201.

---

# *Conclusion générale*

---

*Conclusion générale*

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k, et en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par les deux approximations, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le but de déterminer les propriétés structurales et électroniques des composés binaires à base de magnésium MgX (X=S, Se et Te).

Au départ nous avons tenté de chercher la phase la plus stable de chaque composé, parmi cinq structures prédites à savoir les phases NaCl (B1), CsCl (B2), zinc blende ZnS (B3), Wurtzite (B4) et NiAs (B5).

Pour ce faire, nous avons calculé, la variation de l'énergie totale des trois composés en fonction de volume dans les cinq structures prédites et en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les résultats ont montré que le MgS peut être synthétisé dans les deux phases cubiques, la phase du zinc blende (B3) et la phase de Rocksalt(B1), ceci est surtout dû à la faible différence d'énergie totale observée entre les deux phases structurales qui est de l'ordre de  $10^{-3}$  eV. Pour cette même raison, nous avons aussi constaté que les deux autres composés MgSe et MgTe peuvent se cristalliser dans les deux phases hexagonales B8 et B4. Les valeurs obtenues des paramètres structuraux sont en très bon accord avec les mesures expérimentales et les valeurs théoriques antérieures disponibles.

Dans un second travail, nous avons étudié les propriétés électroniques de ces composés binaires dans la phase la plus stable de chaque matériau. Nous avons tout d'abord étudié les structures de bandes électroniques, le long des lignes de hautes symétries de la zone de Brillouin.

Nous avons trouvés que ces matériaux ont tous un aspect semi-conducteur caractérisé par un gap direct en  $\Gamma$  pour les deux composés MgSe et MgTe à l'exception du MgS qui présente un gap indirect suivant  $\Gamma-X$ . Ces gaps sont respectivement de l'ordre de 2.68eV(GGA) et 2.55(LDA), 2.36(GGA) et 2.62(LDA), 2.24(GGA) et 2.57(LDA) pour les binaires MgS, MgSe et MgTe. Les valeurs obtenues se diffèrent des mesures expérimentales, ce qui confirme encore une fois que la LDA et la GGA sous-estiment les valeurs des gaps.

## Conclusion générale

Nous avons aussi trouvé qu'il existe un large gap dans la direction de X dans la structure de bande électronique pour chaque matériau, ceci est surtout dû à la nature ionique de la liaison chimique entre les composés de chaque binaire.

Dans une seconde étape, nous avons entrepris de faire une étude plus en moins détaillée sur La densité d'état (DOS) dans le but de lire la nature de liaison chimique entre les différents composés de chaque matériau. Les résultats montrent clairement que ces composés MgX sont fondamentalement caractérisés par une forte présence des états p-X (absence des états s-Mg) près du maximum de la bande de valence, ce qui explique qu'il existe un très grand transfert de charges du cation vers l'anion et par conséquent il est trouvé que ces composés présentent un très fort caractère ionique. Ce résultat confirme la présence de ce grand splitting en X dans la structure de bande électronique.

Enfin et en dernier lieu, nous nous sommes intéressés à réaliser une étude statique basé sur l'énergie libre de Gibbs, pour rechercher la valeur de la pression de transition de phase de chaque composé. Les résultats ont montré qu'à haute pression, le MgS change de la phase zinc blende vers la phase CsCl à une pression de l'ordre de 21.76 GPa(GGA) et 18.64(LDA). En parallèle la transition de phase pour le MgSe se réalise à une pression de l'ordre de 8.27 GPa(GGA) et 5.96(LDA) de la phase NiAs vers Wurtzite. Les résultats obtenus ont montré qu'à haute pression le MgTe ne pourra jamais adopter les autres structures prédites.

