

UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAÏD - TLEMCEM



THÈSE

Présentée à:

LA FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

pour obtenir le diplôme de:

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des Matériaux

Par:

Réda Mohammed BOUFATAH

Sur le thème

Etude Ab Initio des Propriétés Structurales, Élastiques et Électroniques de l'Oxydo-Nitride GaZnNO

Soutenue publiquement en juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de:

Tayeb BENOUAZ	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Abdelkrim Elhasnaïne MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Abderrahmane BELGHACHI	Professeur	Université de Béchar	Examineur
Boumédiène LASRI	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Ahmed HOUARI	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Smaïne BEKHECHI	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
Département de Physique - Faculté des Sciences
Université Abou-Bekr Belkaïd, B.P. 119 Tlemcen 13000 - Algérie



Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique Théorique (LPT) du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen. J'adresse naturellement des remerciements tout particuliers au Professeur Abdelkarim MERAD qui a dirigé cette thèse. Ses grandes qualités scientifiques et humaines ont permis que ce travail puisse avancer rigoureusement, dans un esprit toujours amical. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier profondément Monsieur le Professeur Tayeb BENOUAZ, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. A Messieurs, Abderrahmane BELGHACHI, Professeur à l'Université de Béchar, Boumédiène LASRI, Professeur à l'Université de Saïda, Ahmed HOUARI, Professeur à Université de Tlemcen, Smaine BEKHCHI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour leur disponibilité et pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Un grand merci à tous mes collègues du Laboratoire de Physique Théorique et à tous mes amis. Enfin, je remercie du fond du coeur mes parents et toute ma famille pour son appui durant toutes ces années. Particulièrement, à ma femme Madame Latifa BETTADJ, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Tlemcen, pour son soutien moral et son aide précieuse.

Mohammed Réda BOUFATAH

Table des matières

Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
1. Propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs GaN et ZnO	6
1.1. Introduction	6
1.2. Structures cristallines	6
1.3. Paramètres de maille	10
1.4. Propriétés électroniques	11
2. Background théorique	16
2.1. Introduction	16
2.2. Équation de Schrödinger et approximations	17
2.3. Density Functional Theory (DFT)	21
2.4. Les énergies d'échange-corrélation utilisées dans cette thèse	25
3. Propriétés Structurales et Stabilité	29
3.1. Introduction	29
3.2. Structures cristallographiques	29
3.3. Calcul Ab Initio	30
3.4. Propriétés structurales	32
3.5. Stabilité de la structure zinc blende	35
3.6. Stabilité par les constantes élastiques	36
4. Propriétés électroniques du cubique $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$	38
4.1. Structures de bandes	38
4.2. Densité d'état	42

4.3. Masse effective	44
5. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_{1-x}$	45
5.1. Introduction	45
5.2. Propriétés structurales	46
5.3. Propriétés électroniques	49
5.4. Densité d'état	55
5.5. Fonction de Localisation Electronique (ELF)	57
Conclusion	60
A. Publication	62

Liste des figures

0.1. Cartes de l'irradiation globale directe annuelle moyenne (Période 2004-2010)	3
0.2. Solution solide du $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, GaN et ZnO [45]	4
1.1. Représentation sous forme Stick-and-ball des structures : (a) zinc blende (b) wurtzite	7
1.2. Empilement des structures : (a) zinc blende le long de l'axe [111] (b) wurtzite le long de l'axe [0001].	7
1.3. Structure atomique de la structure wurtzite : a et c sont les paramètres de maille u le paramètre interne qui représente la distance des plus proches voisins divisée par c	9
1.4. Structure atomique de la structure zinc blende : a_{ZB} est le paramètre de maille.	10
1.5. Structures de bandes et la densité d'état totale DOS du GaN en phase : (a) zinc blende (b) wurtzite.	12
1.6. Structures de bandes et la densité d'état totale DOS du ZnO en phase : (a) zinc blende (b) wurtzite.	13
1.7. DOS Partielles du GaN : (a) zinc blende (b) wurtzite.	14
1.8. DOS Partielles du ZnO : (a) zinc blende (b) wurtzite.	15
3.1. Supercellule $1 \times 1 \times 1$ de la structure zinc blende de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$.	30
3.2. Supercellule de la structure : (a) wurtzite $1 \times 1 \times 2$ $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (b) wurtzite $1 \times 1 \times 2$ $(\text{GaN})_2/(\text{ZnO})_2$	30
3.3. Energie totale renormalisée en fonction du paramètre du réseau de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ et ses parents binaires : (a) FP-LAPW(LDA) (b) FP-LAPW(GGA) (c) LCPAO(GGA). Les lignes solides représentent l'interpolation par l'équation d'état de Murnaghan.	34

3.4. Energie totale en fonction du volume : – supercellule zinc blende $1 \times 1 \times 1$ (Figure 3.1) – supercellule wurtzite à une période $1 \times 1 \times 2$ (Figure 3.2(a)) – supercellule wurtzite à deux périodes $1 \times 1 \times 2$ (Figure 3.2(b)). – les lignes solides représentent l’interpolation par l’équation d’état de Murnaghan. Ces résultats sont obtenues par FP-LAPW(LDA).	35
4.1. Représentation graphique de la première zone de Brillouin d’un cubique simple. Les points de hautes symétries : Γ , X, M et R	39
4.2. Structures de bandes et la densité d’état totale DOS du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ obtenues par : (a) mBJ-LDA et (b) LCPAO(GGA).	41
4.3. DOS Partielles du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ calculées avec mBJ-LDA. : (a) Ga (b) N (c) Zn (d) O	43
4.4. DOS Partielles du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ calculées avec LCPAO(GGA) : (a) Ga (b) N (c) Zn (d) O	43
5.1. Energie de gap en fonction de la concentration du ZnO d’après les résultats de Di Valentin [69]. L’interpolation du second ordre est de la forme de l’équation 5.3	46
5.2. Supercellule de la structure zinc blende : (a) pour 25% de ZnO (b) pour 75% de ZnO.	47
5.3. Variation du paramètre de réseau de la structure zinc blende $(\text{GaN})_{1-x}/(\text{ZnO})_x$ en fonction de la concentration du ZnO. La droite en trait noire représente la loi de Vegard 5.1. La courbe en trait bleu représente l’interpolation par l’équation 5.2	48
5.4. Structure de bande de $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ pour : (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ (c) $x = 0.75$	50
5.5. Variation du gap d’énergie direct ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$) en fonction de la concentration du ZnO.	51
5.6. (a) Paramètre de courbure $b(x)$ pour la structure zinc blende (b) Energie de gap $E_g(x)$ interpolée par l’équation 5.5 pour la structure zinc blende	53
5.7. (a) Paramètre de courbure $b(x)$ pour la structure wurtzite (b) Energie de gap $E_g(x)$ interpolée par l’équation 5.5 pour la structure wurtzite.	54

5.8. DOS Partielles calculées avec mBJ-LDA de la structure $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ pour : (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ (c) $x = 0.75$	56
5.9. Représentation de l'isosurface de l'ELF ($\eta = 0.833$), pour (a) GaN et (b) ZnO, dans la structure zinc blende.	58
5.10. Représentation de l'isosurface de l'ELF ($\eta = 0.833$) du $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$, pour (a) $x = 0.25$, (a) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, dans la structure zinc blende.	59

Liste des tableaux

0.1. Différentes couleurs du spectre visible et leurs équivalences physiques : longueur d'onde (nm), fréquence (THz) et énergie (eV) (Source : wikipedia).	5
1.1. Paramètres de maille $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$ et paramètre interne u pour la phase wurtzite, et $a_{\text{ZB}}(\text{Å})$ pour la phase zinc blende.	10
1.2. Energie de Gap du GaN et ZnO	11
2.1. Différentes paramétrisations du paramètre c	28
3.1. Paramètres du réseau $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B' pour $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (zinc blende et wurtzite) et ses parents binaires en phase zinc blende uniquement.	33
3.2. Constantes élastiques c_{ij} , module de Young E, module de cisaillement G et le rapport de Poisson ν de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en zinc blende. Toutes les unités sont en GPa.	37
4.1. Points de haute symétrie pour un cubique simple. a représente le paramètre de maille.	38
4.2. Valeurs des Gap calculées par FP-LAPW (mBJ-LDA et mBJ-GGA) et LCPAO(GGA). Toutes les énergies sont en eV.	39
4.3. Bande de valence supérieure (UVBW) et Bande de valence totale (TVBW). Toutes les énergies sont en eV.	42
4.4. Masse effective de l'électron calculée le long des directions à partir du point Γ point obtenue par mBJ-LDA.	44

5.1. Paramètre du réseau optimisé $a(\text{Å})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B' pour $(\text{GaN})_{1-x}/(\text{ZnO})_x$ en phase zinc blende	46
5.2. Energies des gaps E_g pour le $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ en phase zinc blende .	49
5.3. Bande de valence supérieure (UVBW) et Bande de valence totale (TVBW) du quaternaire $(\text{GaN})_{0.75}(\text{ZnO})_{0.25}$, résultats obtenus par la mBJ-LDA. Toutes les énergies sont en eV.	55

Introduction Générale

« How do we make the world work for 100% of humanity in the shortest possible time through spontaneous cooperation without ecological damage or disadvantage to anyone? »

R. Buckminster Fuller
(1895-1983)

Chaque jour, l'espèce humaine consomme plus d'un million de térajoules d'énergie¹. Avec l'augmentation de la population mondiale et la hausse de l'industrialisation dans les pays en développement, la demande mondiale pour l'énergie a atteint des niveaux sans précédent [3]. Plus de la moitié de notre énergie provient de combustibles fossiles extraits du plus profond de la croûte terrestre. On estime que, depuis que le forage pétrolier commercial a commencé dans les années 1850, nous avons aspiré plus de 135 milliards de tonnes de pétrole brut [31]. Mais notre gourmandise au cours de ce dernier siècle a pris des proportions potentiellement dévastatrices sur la planète. La combustion du charbon, du pétrole et du gaz a été inextricablement liée à la hausse des niveaux de gaz à effet de serre dans l'atmosphère de la Terre provoquant un changement climatique majeur. Les scientifiques du monde entier sont d'accord pour dire que nous nous dirigeons vers une catastrophe qui ne peut être évitée que par un changement de notre habitude à consommer des combustibles fossiles. Mais cela nous pose un problème : Comment perpétuer notre civilisation qui dépend énormément de l'électricité ?

1. En Décembre 2016, la production électrique mondiale était de 890TWh. Source : International Energy Agency, Monthly electricity statistics - December 2016.

La réponse la plus triviale est l'utilisation de l'énergie solaire. Le Soleil est la source d'énergie la plus abondante sur la Terre. L'énergie reçue à la surface de la Terre, par le Soleil, est estimée à 120 petawatts par jour [3]. Ce qui représente la consommation mondiale pendant plus de 5 ans. Il existe quatre différents types d'énergie solaire : passive, thermique, photovoltaïque et thermodynamique. Dans un avenir très proche, l'entretien des dispositifs photovoltaïque deviendra moins couteux, engendrant une réelle compétitivité avec l'énergie fossile. L'Algérie, par sa position géographique, possède l'un des gisements solaires les plus importants au monde (figure 0.1), estimé à 169 400TWh par an. Le pays reçoit un ensoleillement annuel de 2 000 heures au nord et de 3 500 heures au sud, ce qui est équivalent à 1 700kWh/m² au nord et de 2 650kWh/m² au sud [18, 19]. Ceci nous interpelle en se posant la question : Comment rendre notre pays compétitif en énergie renouvelable ?

La technologie photovoltaïque (PV) est une méthode de génération d'énergie électrique en convertissant le rayonnement solaire en un courant continu en utilisant des semiconducteurs. La production d'énergie photovoltaïque utilise des panneaux solaires composés d'un certain nombre de cellules contenant un matériau photovoltaïque². Ces matériaux doivent satisfaire un certain nombre de propriétés, les plus essentielles sont [78] :

- Une forte absorption de la lumière sur une large gamme spectrale, de préférence avoir un pique aux alentours de 1.4 eV.
- Un important rendement de luminescence, une faible perte par la re-combinaison des porteurs et une efficacité pour les collecter.
- Un coût de production bas.
- Être résistant aux rayonnements surtout pour les applications spatiales.
- Permettre des contacts métalliques stables et résister à la corrosion.

Actuellement, les matériaux les plus utilisés pour le photovoltaïque sont : le silicium monocristallin (sc-Si), le silicium polycristallin (mc-Si), le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et le séléniure/sulfure de cuivre et d'indium gallium (CIGS) [42].

2. Le panneau solaire photovoltaïque est la technologie solaire la plus utilisée pour produire de l'énergie électrique.

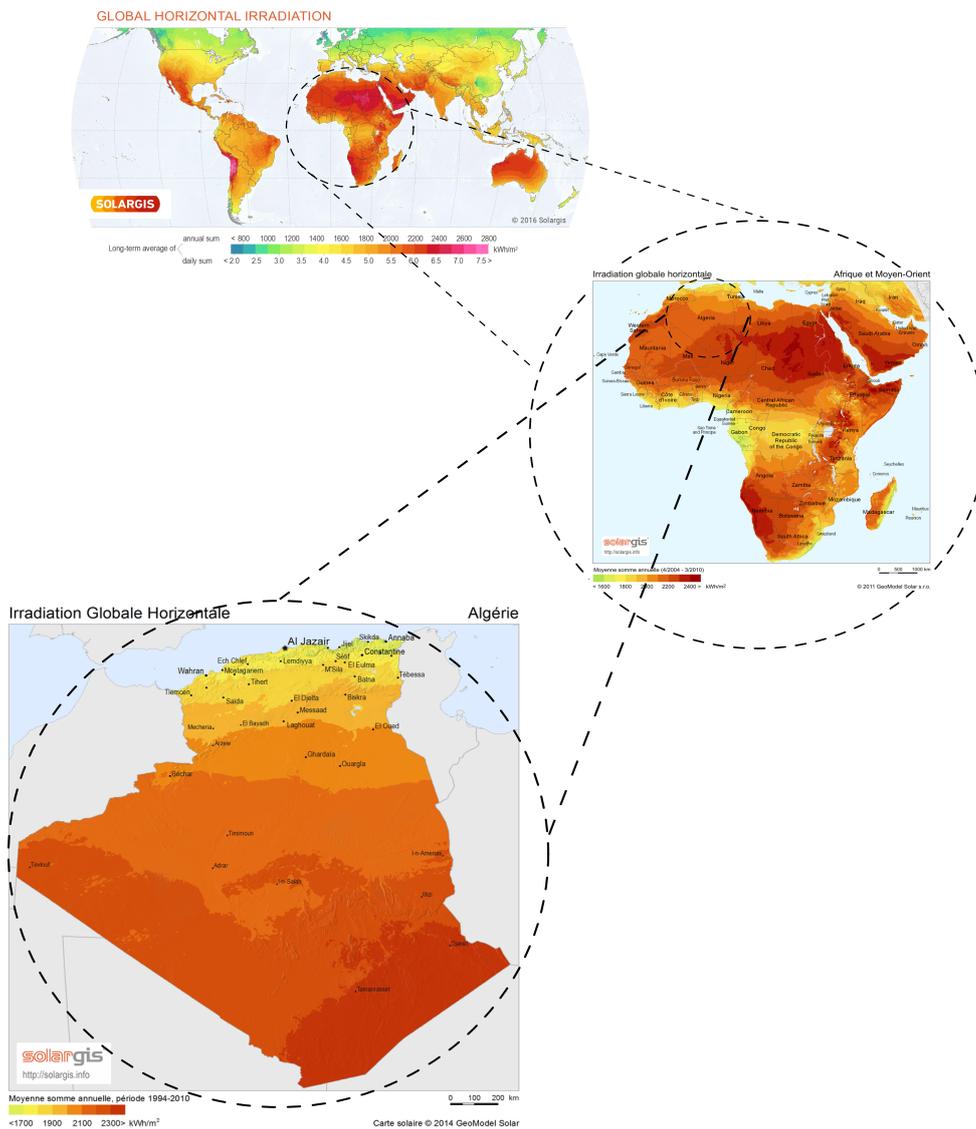


FIGURE 0.1.: Cartes de l'irradiation globale directe annuelle moyenne (Période 2004-2010)

Dans une récente étude (2005) Domain et *al.* [44] ont montré qu'il est possible de générer, en une seule étape, de l'hydrogène (H_2) et de l'oxygène (O_2) sous la lumière visible en utilisant un seul matériau photocatalytique : une solution solide composée de GaN et ZnO (Figure 0.2). L'aspect le plus important et le plus intéressant de ce travail est que le quaternaire $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ peut absorber la lumière visible, alors que les purs binaires GaN et ZnO ne le peuvent pas.

Le semi-conducteur GaN, avec une bande interdite de 3.4 eV, est utilisé dans les diodes émettant de la lumière bleue. Le ZnO est un autre semi-conducteur, bien connu avec une bande interdite d'environ 3.2 eV, il a le potentiel pour être utilisé

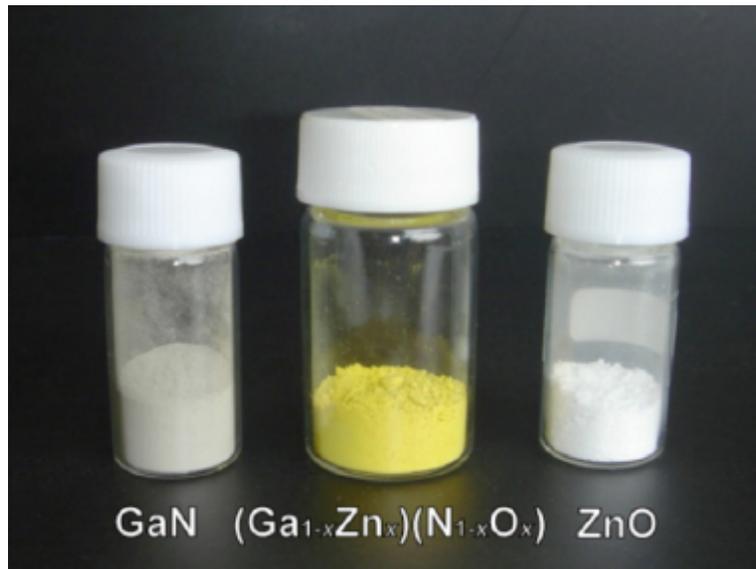


FIGURE 0.2.: Solution solide du $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, GaN et ZnO [45]

dans des diodes émettrices de lumière et sur les capteurs de gaz [1]. A cause de leurs larges bandes interdites (gap), ces deux matériaux ne peuvent absorber que des rayons UV (d'où leur apparence blanchâtre à la figure 0.2). Cependant, le mélange chauffé de Ga_2O_3 et de ZnO (1 :2) sous un flux de NH_3 de 100 à 500 mL/min, porté à une température de 1123 K pendant 5 à 20 heures, produit une poudre jaune (voir la figure 0.2). Étant donné que le GaN et le ZnO possèdent la même phase stable (la structure wurtzite), avec presque des paramètres de mailles similaires, le quaternaire non-isovalent $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ peut être facilement obtenu dans sa phase wurtzite en chauffant le mélange[45]. Le changement de couleur (tableau 0.1) donne une indication d'une variation de la largeur de la bande interdite et plus précisément une diminution du gap, ce qui suggère que le quaternaire non-isovalent $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ peut être un excellent candidat pour devenir un semi-conducteur photovoltaïque.

Dans cette thèse, nous présentons une étude par les méthodes *ab initio*, utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de Densité [25] pour déterminer et prédire les propriétés structurales, élastiques et électroniques du quaternaire $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en phase zinc blende. Le manuscrit est composé de deux parties, une consacrée aux techniques de calculs numériques et approximations utilisées pour la prédiction des matériaux, et l'autre à la présentation des résultats.

TABLEAU 0.1.: Différentes couleurs du spectre visible et leurs équivalences physiques : longueur d'onde (nm), fréquence (THz) et énergie (eV) (Source : [wikipedia](#)).

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Fréquence (THz)	Énergie (eV)
Violet	380 - 450	668 - 789	2.75 - 3.26
Bleu	450 - 495	606 - 668	2.50 - 2.75
Vert	495 - 570	526 - 606	2.17 - 2.75
Jaune	570 - 590	508 - 526	2.10 - 2.17
Orange	590 - 620	484 - 508	2.00 - 2.10
Rouge	620 - 750	400 - 484	1.65 - 2.00

Dans le chapitre 1, nous donnons un petit aperçu des propriétés physiques des binaires GaN et ZnO. Les fondements de la DFT ainsi que les énergies d'échange et de corrélation utilisées sont énumérés au chapitre 2.

Le chapitre 3 est réservé à l'étude de l'existence de la phase zinc blende du quaternaire GaZnNO par les inégalités de Born. Le chapitre 4 est consacré à l'étude des propriétés électroniques : structures de bandes, densité d'état et la masse effective. Au dernier chapitre 5, nous exposons une étude non exhaustive sur l'incorporation du ZnO dans le GaN.

1. Propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs GaN et ZnO

1.1. Introduction

Le GaN est considéré comme l'un des plus importants semiconducteurs après le Si. Grâce à ses excellentes propriétés optiques et électriques, il est utilisé dans plusieurs applications et domaines divers, à savoir : l'éclairage, les affichages de toutes sortes, les lasers, les détecteurs et les amplificateurs de grande puissance. D'un autre côté, la mobilité électronique élevée du ZnO ainsi que sa grande conductivité thermique et son large gap direct, le prédispose à être un excellent candidat à l'utilisation dans une large gamme de dispositifs et d'applications : transistor transparent en couches minces, photodétecteurs, diodes électroluminescentes et laser qui fonctionnent dans le bleu et dans la région de l'ultraviolet [30].

1.2. Structures cristallines

La structure cristalline du GaN et ZnO, comme la plus part des semiconducteurs binaires des groupes *II-VI* et *III-V*, est de type hexagonale-wurtzite (WZ). Mais on peut les trouver dans une autre phase zinc blende (ZB) moins stable et qui a presque la même coordination atomique tétraédrique des premiers plus proches voisins que la structure WZ (Figure 1.1). La différence entre les deux structures est la séquence d'empilement de type ABABAB... le long de l'axe [0001] pour le WZ et de type ABCABC... le long de l'axe [111] pour le ZB (Figure 1.2).

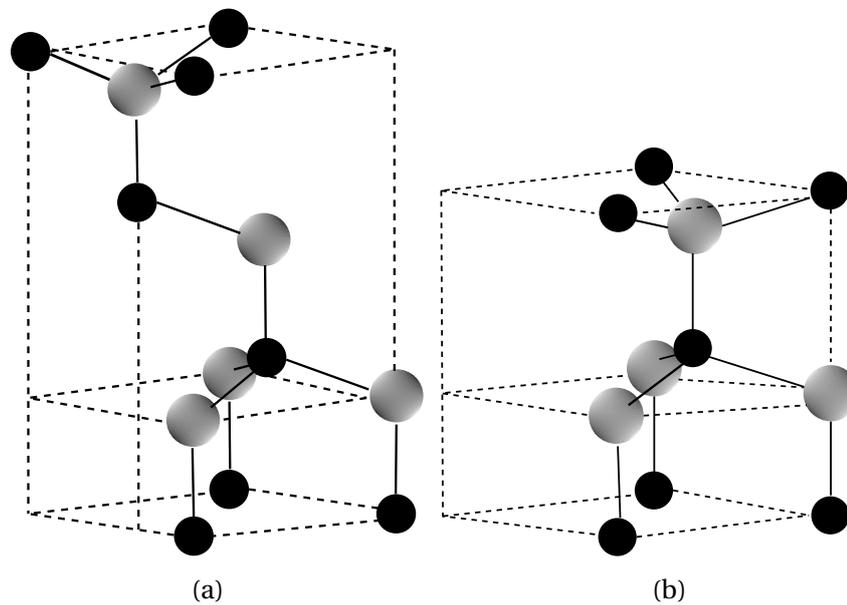


FIGURE 1.1.: Représentation sous forme Stick-and-ball des structures :
 (a) zinc blende (b) wurtzite

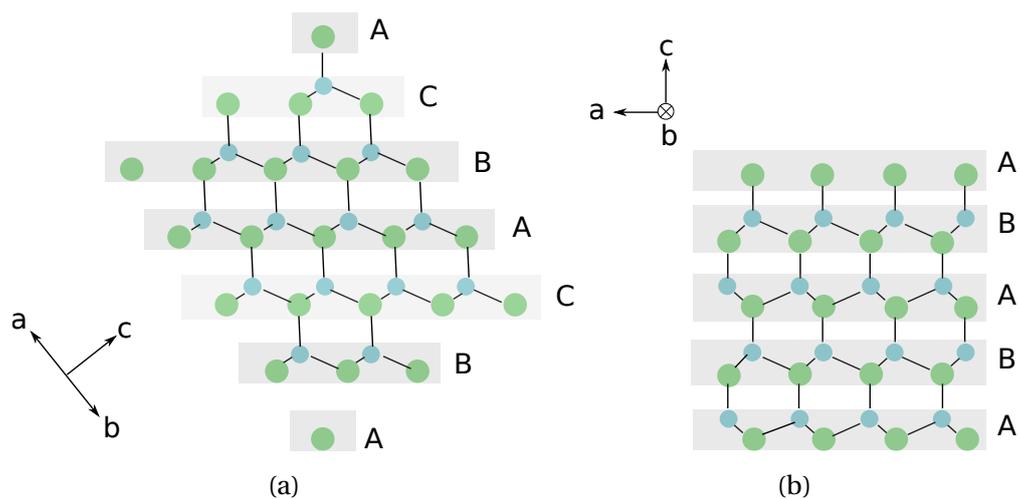


FIGURE 1.2.: Empilement des structures :
 (a) zinc blende le long de l'axe [111] (b) wurtzite le long de l'axe [0001].

1.2.1. Structure wurtzite

La structure wurtzite a une cellule unitaire hexagonale avec deux paramètres de réseau a et c reliés par un rapport de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ (si on prend une structure wurtzite idéale). Elle appartient au groupe spatial C_{6v}^4 dans la notation *Schoenflies* ou $P6_3mc$ dans la notation de *Hermann-Mauguin*. Cette structure est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts (hcp) interpénétrés. Chaque sous-réseau contient un seul type d'atome décalé l'un par rapport à l'autre d'une distance $u = 3/8 = 0.375$ (dans une structure wurtzite idéale) suivant l'axe c en coordonnées fractionnaires. Le paramètre interne u est défini comme la longueur de la liaison parallèle à l'axe c (longueur de la liaison anion-cation) divisée par le paramètre du réseau c . Ainsi, chaque atome d'un type du groupe *II* (*III*) est entouré de quatre atomes de l'autre groupe *VI* (*V*). Les vecteurs cristallographiques de wurtzite sont $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$ et $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$. En coordonnées cartésiennes, les atomes de bases sont aux positions $(0, 0, 0)$, $(0, 0, uc)$, $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$ et $a(1/2, \sqrt{3}/6, [u + 1/2]c/a)$. En réalité, il a été observé que les rapports c/a sont plus petits que le cas idéal et qu'il existe une forte corrélation entre le rapport c/a et u : lorsque c/a diminue, le paramètre u augmente de telle manière que ces quatre distances tétraédriques restent presque constantes par une distorsion des angles tétraédriques due aux interactions polaires à longue distance[22].

1.2.2. Structure zinc blende

La structure zinc blende du ZnO (comme du GaN) est méta-stable et obtenue uniquement par une croissance hétéroépitaxiale sur des substrats cubiques, tels que le ZnS[39], GaAs/ZnS[9] ou Pt/Ti/SiO₂/Si[37] afin de surmonter la tendance intrinsèque à former une phase wurtzite. Dans le cas de substrats fortement mésappariés (mismatched substrat), il existe habituellement une certaine proportion de la phase zinc blende séparée par des défauts cristallographiques de la phase wurtzite [48]. La symétrie de la structure zinc blende est définie par le groupe spatial $F\bar{4}3m$ dans la notation de Hermann-Mauguin ou T_d^2 dans la notation Schoenflies. La structure zinc blende est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcc) interpénétrés et décalés d'un quart de la longueur de la diagonale .

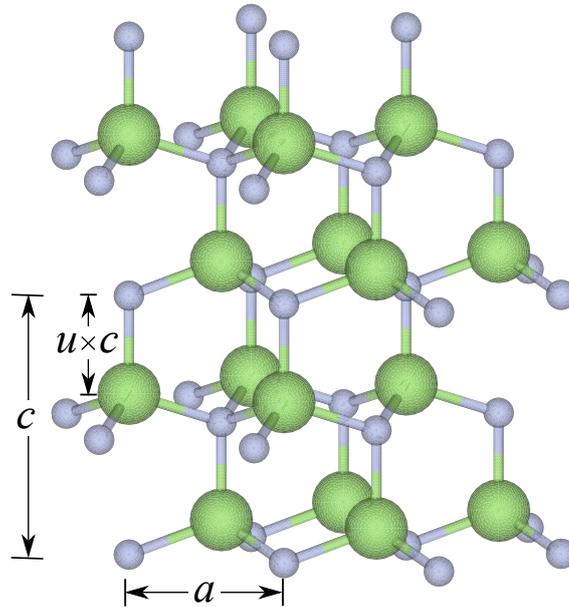


FIGURE 1.3.: Structure atomique de la structure wurtzite :
 a et c sont les paramètres de maille
 u le paramètre interne qui représente la distance des plus proches voisins
divisée par c .

Il y a quatre atomes par cellule unitaire et chaque atome d'un type du groupe II (III) est lié de façon tétraédrique avec quatre atomes de l'autre type du groupe VI (V), et vice versa.

En raison de la coordination tétraédrique des structures de wurtzite et de zinc blende, les 4 plus proches voisins et les 12 plus proches voisins ont la même longueur de liaison dans les deux structures. La seule différence réside dans les angles de liaison différents des deuxièmes plus proches voisins, ce qui implique une différence de la séquence d'empilement des sphères compactes. Un empilement AB dans la direction $[0001]$ pour le wurtzite et ABC dans la direction $[111]$ pour le zinc blende.

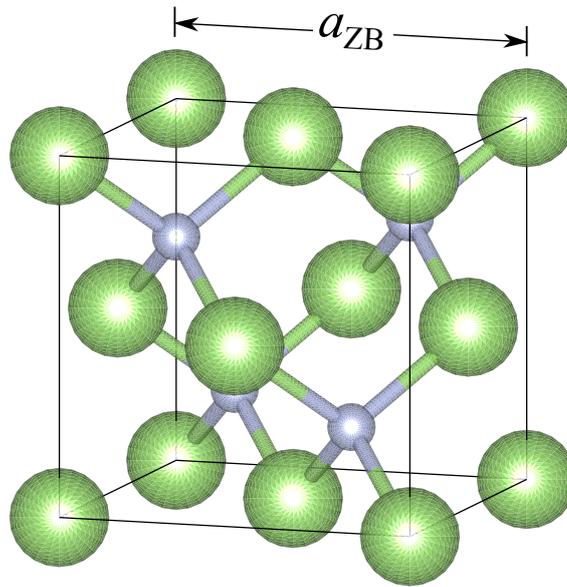


FIGURE 1.4.: Structure atomique de la structure zinc blende :
 a_{ZB} est le paramètre de maille.

1.3. Paramètres de maille

Expérimentalement, les paramètres de maille de n'importe quel matériau cristallin sont mesurés par diffraction de rayons X à haute résolution (High-Resolution X-Ray Diffraction, HRXRD) en utilisant la méthode de Bond[12]. Les paramètres de maille des binaires GaN et ZnO sont reportés dans le Tableau 1.1

TABEAU 1.1.: Paramètres de maille $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$ et paramètre interne u pour la phase wurtzite, et $a_{ZB}(\text{Å})$ pour la phase zinc blende.

	a	c	u	c/a	a_{ZB}
GaN	3.189 [73]	5.185 [73], 5.119	0.376 [73]	1.626 [73]	4.50 [73]
ZnO	3.250 [36],	5.204 [36]	0.382 [36]	1.601 [36]	4.60 [79]

1.4. Propriétés électroniques

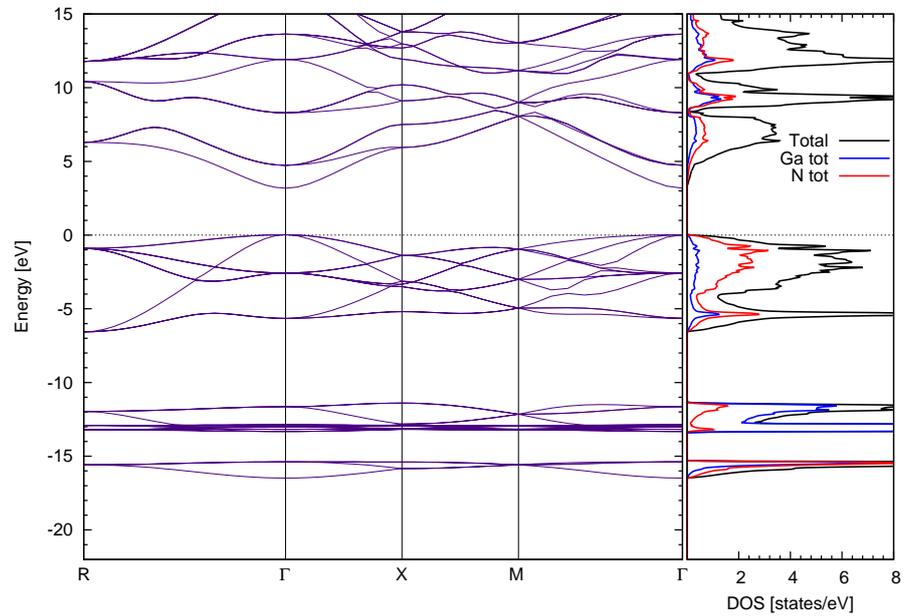
Les structures de bande des binaires GaN et ZnO sont représentées aux figures 1.5 et 1.6, respectivement. Les deux binaires ont un gap direct ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$) dans les deux phases wurtzite et zinc blende. Les gaps expérimentaux sont regroupés dans le Tableau 1.2 :

TABLEAU 1.2.: Energie de Gap du GaN et ZnO

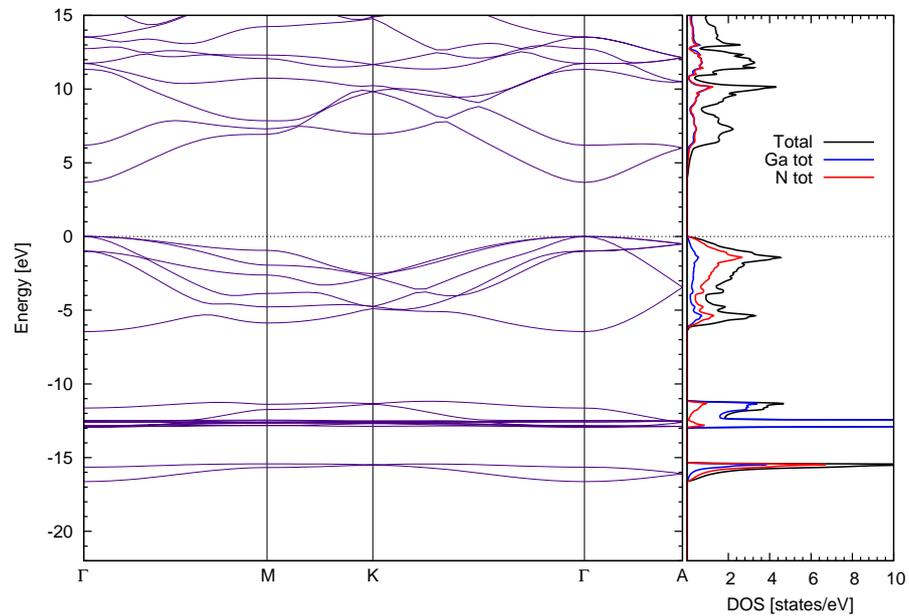
	Wurtzite	Zinc Blende
GaN	3.51 [73]	3.25[50], 3.30 à 1.6K [50]
ZnO	3.44 [9]	3.27 [8]

La bande de valence du GaN est constituée de deux régions (Figure 1.7) : la région inférieure, de -17 eV à -11 eV, avec une contribution importante de l'état d du gallium et de l'état s de l'azote. Cette région est divisée en deux parties : la première de -17 eV à -15 eV et la deuxième de -13 eV à -11 eV. La région supérieure de -6 eV à 0 eV est dûe principalement à l'état p de l'azote et une contribution non négligeable des états s , p et d du gallium. De même pour le ZnO (Figure 1.8), la bande de valence inférieure, située entre -20 eV à -19.5 eV, est constituée de l'état s de l'oxygène et une petite contribution des états s, p et d du zinc. Par contre, dans la région supérieure, de -6 eV à 0 eV, l'état d du zinc et l'état p de l'azote sont très majoritaires.

1.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



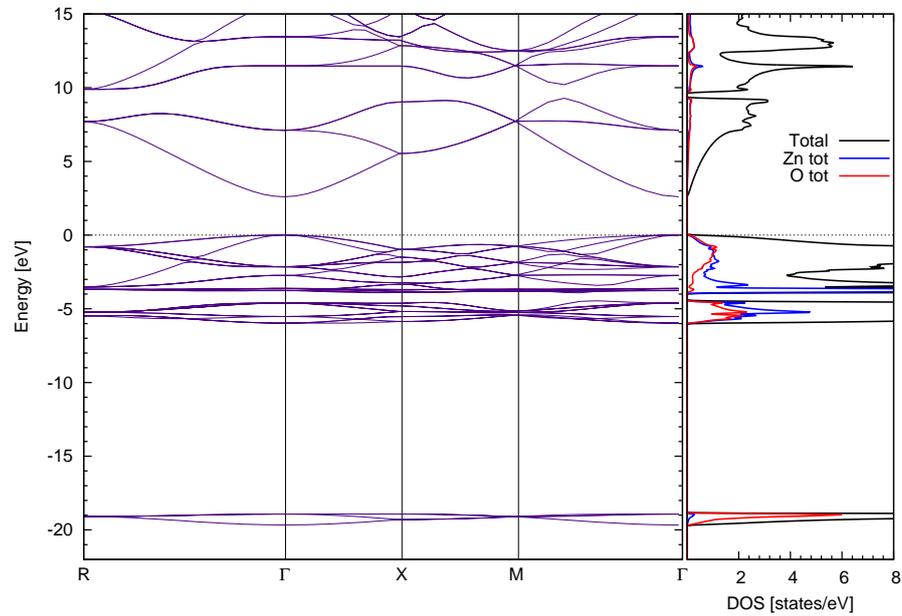
(a)



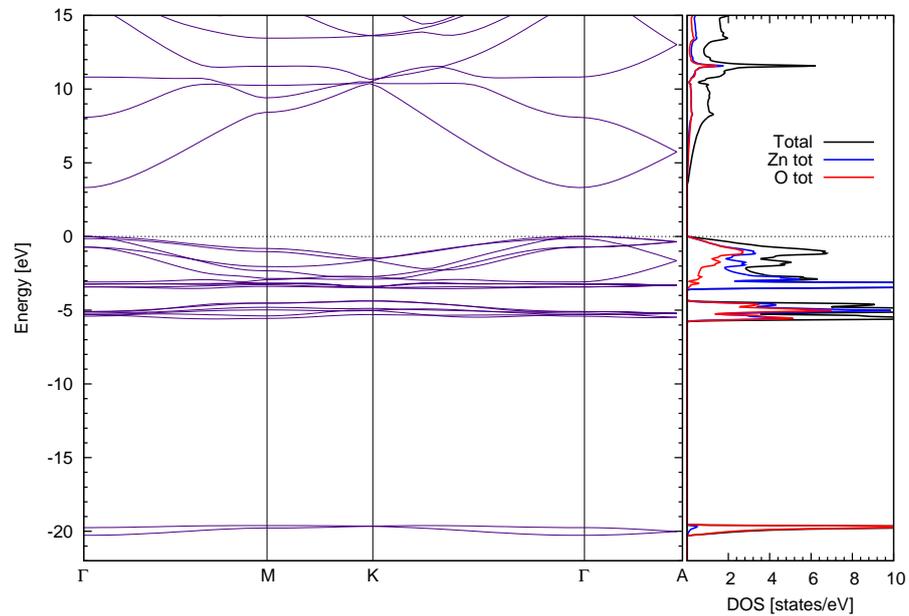
(b)

FIGURE 1.5.: Structures de bandes et la densité d'état totale DOS du GaN en phase :
(a) zinc blende (b) wurtzite.

1.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



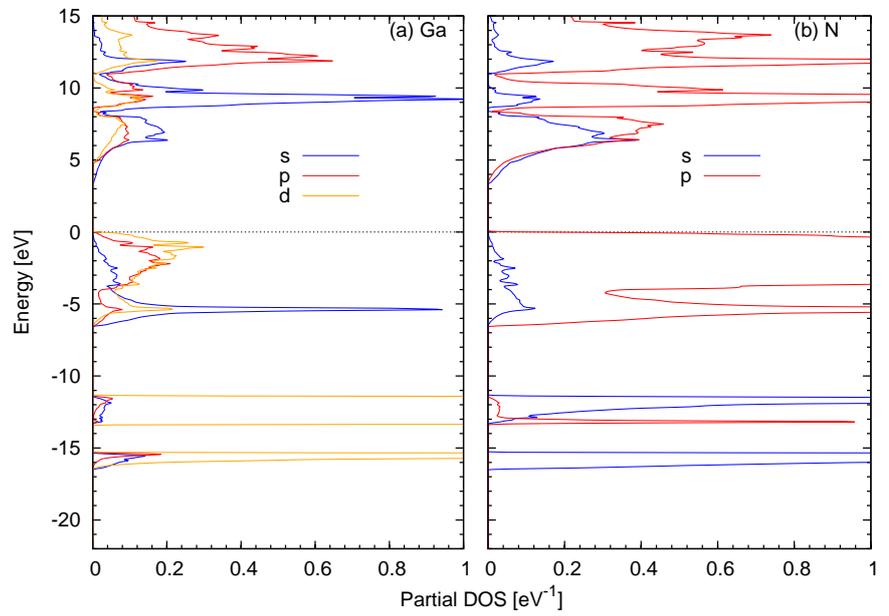
(a)



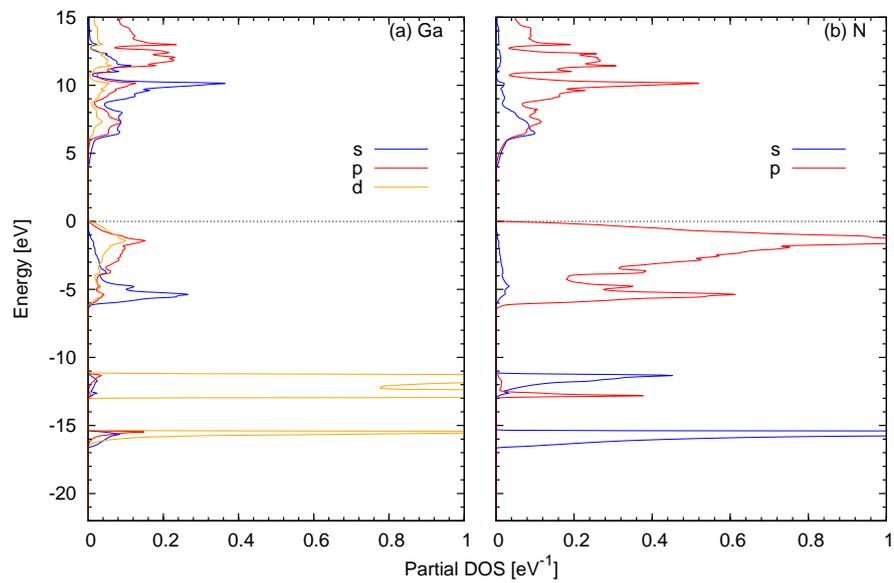
(b)

FIGURE 1.6.: Structures de bandes et la densité d'état totale DOS du ZnO en phase :
(a) zinc blende (b) wurtzite.

1.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



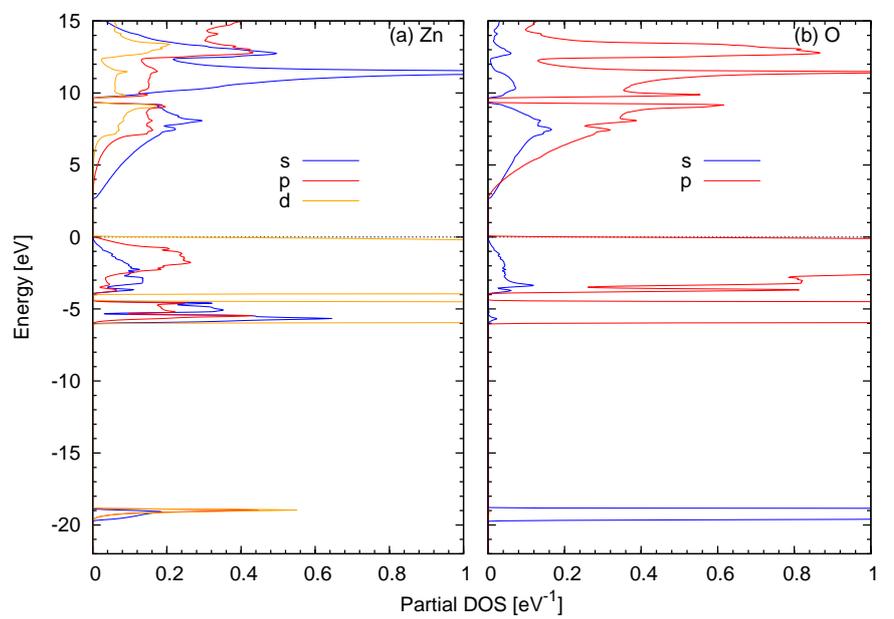
(a)



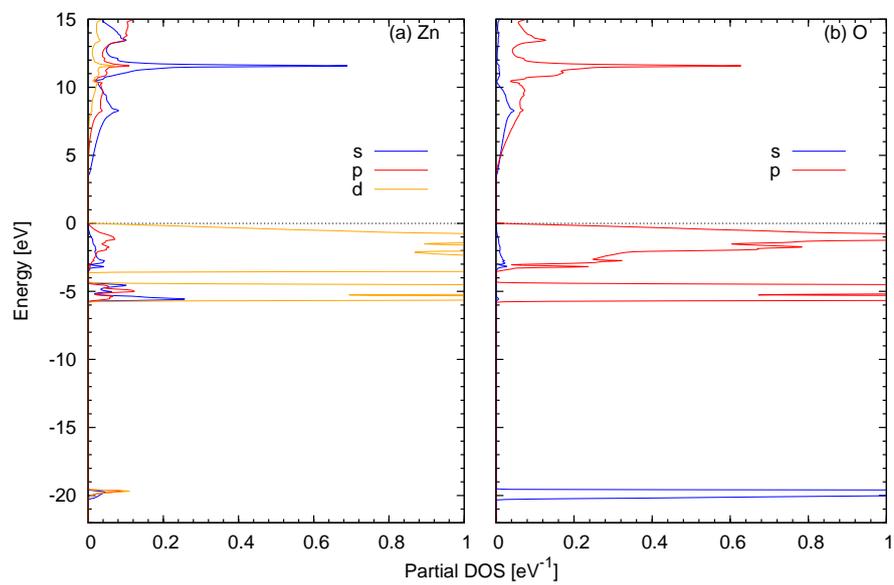
(b)

FIGURE 1.7.: DOS Partielles du GaN :
(a) zinc blende (b) wurtzite.

1.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



(a)



(b)

FIGURE 1.8.: DOS Partielles du ZnO :
(a) zinc blende (b) wurtzite.

2. Background théorique

« The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. »

P. A. M. Dirac, 1929

2.1. Introduction

La physique numérique quantique (ou physique computationnelle) est une branche de la physique théorique dont l'objectif principal est de trouver des approximations mathématiques efficaces et des algorithmes numériques pour calculer les propriétés physiques des solides cristallins ou des structures moléculaires, tels que l'énergie totale, les moments dipolaires et quadripolaires, les surfaces d'énergie potentielle (énergie libre), les fréquences vibratoires, les énergies d'excitation et d'autres quantités spectroscopiques, électroniques ou mécaniques. Cette association (approximations physiques-informatique) permet d'implémenter et d'automatiser un calcul (modélisation ou simulation) sur un ordinateur, avec un meilleur compromis entre précision et coût de calcul. A titre indicatif, les algorithmes actuels de la physique numérique peuvent calculer de manière routinière et précise les propriétés des molécules composées de 40 à 50 électrons. Le traitement des molécules qui contiennent jusqu'à 1000 électrons peut être résolu par DFT (Density Functional Theory).

L'un des principaux objectifs des méthodes de la physique quantique est de déterminer la structure électronique : par exemple la distribution de probabilité d'électrons dans un système cristallin. Ainsi la structure électronique est déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger associée à un hamiltonien électronique en considérant la géométrie cristalline comme un paramètre fixe. Une fois que la fonction d'onde électronique optimale est déterminée, on peut accéder au gradient sur chaque noyau (comme dérivée de l'énergie totale par rapport aux positions des noyaux) et mettre à jour leurs positions. Ce processus est itéré jusqu'à ce que une certaine convergence soit atteinte.

2.2. Équation de Schrödinger et approximations

La physique quantique est basée sur l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps [62] dans l'approximation de Born-Oppenheimer [13]. L'équation de Schrödinger est (en utilisant les unités atomiques : $\hbar = 1$, $m_{elec} = 1$, $e_{elec} = 1$) :

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = E(\mathbf{R}, \mathbf{P}) \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (2.1)$$

Où :

- $r, p = \partial/\partial r$ sont les coordonnées généralisées électroniques.
- $R, P = \partial/\partial R$ sont les coordonnées généralisées des noyaux.
- E est l'énergie du système.
- H_{tot} est un opérateur différentiel construit à partir de l'hamiltonien classique $H(\mathbf{R}, \mathbf{P}, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = E$. En coordonnées cartésiennes, on remplace le moment \mathbf{p}_i par $\partial/\partial r_i$ et \mathbf{P}_i par $\partial/\partial R_i$.

Pour un système de noyaux et d'électrons dans le vide, sans champs externes, négligeant les interactions magnétiques et en utilisant des unités atomiques, l'hamiltonien du système devient :

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_n \nabla_n^2 + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{In} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_n|} + \sum_{n < m} \frac{1}{|r_m - r_n|} \quad (2.2)$$

M_I est la masse du noyau I . L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger certains des termes couplant les électrons et les noyaux, de sorte qu'on peut écrire :

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_{noyau}(\mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

et

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_{noyau}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + \hat{H}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Ceci implique que l'hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} est indépendant des moments du noyau \mathbf{P} . On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons (où la position des noyaux est fixe, indiqué par $(; \mathbf{R})$). L'énergie à calculer, $E(\mathbf{R})$ dépendra des positions \mathbf{R} des noyaux fixes :

$$\hat{H}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

L'ensemble de toutes les configurations nucléaires possibles, \mathbf{R} , associées avec les énergies, $E(\mathbf{R})$, définit une surface d'énergie potentielle, $V(\mathbf{R})$ pour les noyaux. En intégrant sur toutes les positions d'électrons \mathbf{r} , nous obtenons l'équation de Schrödinger approximative pour les noyaux :

$$\langle \Psi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}_{tot} | \Psi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \cong \hat{H}_{noyau} = \hat{T}_{noyau}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) + V(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

avec

$$(\hat{T}_{noyau}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) + V(\mathbf{R})) \Psi_{noyau}(\mathbf{R}) = E_{noyau} \Psi_{noyau}(\mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Les deux équations de Schrödinger, équations (2.5) pour les électrons et (2.7) pour le noyau, sont encore beaucoup plus difficiles à résoudre d'une façon exacte : ce sont des équations aux dérivées partielles en coordonnées $3N$. Une autre approximation, appelée approximation de l'oscillateur harmonique à rotor rigide (rigid-rotor-harmonic-oscillator, RRHO), consiste à développer le potentiel $V(\mathbf{R})$ au second ordre de \mathbf{R} autour d'un point stationnaire \mathbf{R}_0 . L'avantage de cette approximation est qu'il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons sur plusieurs positions \mathbf{R} , mais uniquement de trouver un point fixe \mathbf{R}_0 , et de calculer l'énergie et les dérivées secondes à cette position \mathbf{R}_0 . Le potentiel

devient :

$$V(\mathbf{R}) \cong V(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \right) (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{0i})(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{0j}) \quad (2.8)$$

La question est maintenant de savoir comment calculer le potentiel $V(\mathbf{R})$ qui agit sur les noyaux à une géométrie donnée \mathbf{R} . La réponse est donnée par la résolution de l'équation (2.5),

$$\hat{H}_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Dans le vide, en l'absence de champs, et négligeant les effets magnétiques, l'hamiltonien électronique devient :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_n \nabla_n^2 + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{In} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_n|} + \sum_{n < m} \frac{1}{|r_m - r_n|} \quad (2.10)$$

Compte tenu du fait que les électrons sont des fermions indiscernables, toute permutation de deux électrons dans un même état énergétique engendre un changement de signe de la fonction d'onde $\Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ (Principe d'exclusion de Pauli). Ainsi nous pouvons écrire $\Psi_{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ sous une forme qui tient compte du principe de l'exclusion de Pauli, à savoir l'utilisation des fonctions d'ondes à plusieurs électrons du déterminant de Slater :

$$|\Psi_{elec}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} C_{m_1, m_2, \dots, m_N} |\phi_{m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{m_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{m_N}(\mathbf{r}_N)| \quad (2.11)$$

où

$$|\phi_{m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{m_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{m_N}(\mathbf{r}_N)| = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{m_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{m_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{m_N}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{m_1}(\mathbf{r}_2) & \phi_{m_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{m_N}(\mathbf{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_{m_1}(\mathbf{r}_N) & \phi_{m_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_{m_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Les composants du déterminant de Slater, $\phi_{m_i}(\mathbf{r}_i)$, sont des orbitales moléculaires à un électron qui sont habituellement donnés comme une expansion dans les "or-

orbitales atomiques", χ_n :

$$\phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \sum_n D_{mn} \chi_n(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{s} \quad (2.13)$$

\mathbf{r} représente les coordonnées cartésiennes (x, y, z) et \mathbf{s} est la variable spin. L'ensemble des coefficients D_{mn} et C_{mn} caractérise pleinement la solution de l'équation électronique de Schrödinger pour les atomes et les molécules. Ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons se résume aux calculs des coefficients D_{mn} et C_{mn} par des méthodes approximatives qui détermineront le potentiel de la dynamique des noyaux $V(\mathbf{R})$. En utilisant des fonctions de base appropriées, il est possible de traduire l'équation (2.5) en un problème d'algèbre linéaire, qui peut être résolu en utilisant un programme informatique.

Les méthodes les plus utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique sont :

- **Semi-Empirique** : utilise un seul déterminant de Slater (un seul C est égal à 1 alors que tous les autres sont nuls). Cette méthode fait varier les coefficients D , mais utilise des estimations empiriques au lieu des intégrales réelles.
- **Density Functional Theory** : légèrement empirique, mais beaucoup plus fiable que les méthodes semi-empiriques. Cette méthode est très utilisée pour le calcul des géométries, des secondes dérivées, des systèmes contenant des métaux de transition.
- **Hartree-Fock** : utilise un seul déterminant de Slater à plusieurs électrons. Les coefficients D varient. Tous les termes sont calculés d'une façon '*ab-initio*' dans l'approximation du champ moyen.
- **Møller-Plesset** : détermine les coefficients C par la méthode des perturbations en variant les coefficients D .
- **Interaction de Configuration** : Varie les coefficients D d'abord, les fixe, puis modifie les coefficients C .
- **Cluster Couplé** : varie les coefficients D , les fixe, ensuite varie les coefficients C en limitant les relations entre les C . Ces contraintes forcent la solution à être "cohérente en taille", c'est-à-dire deux molécules calculées simultanément ont exactement la même énergie que deux molécules calculées séparément.
- **Méthodes Composites** : combine plusieurs résultats avec différents ensembles de bases. Les résultats obtenus sont extrapolés pour estimer le potentiel $V(\mathbf{R})$.

2.3. Density Functional Theory (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) [28, 40] est l'une des approches les plus populaires de la mécanique quantique. Elle est actuellement appliquée de façon routinière pour calculer, par exemple, la structure de bandes des solides en physique, l'énergie de liaison des molécules en chimie, les effets relativistes dans les éléments lourds et dans les noyaux atomiques, les liquides classiques, les propriétés magnétiques des alliages ...etc. En mécanique quantique, nous avons appris que toutes les informations que nous pouvons éventuellement avoir sur un système donné sont contenues dans la fonction d'onde du système, Ψ , qui est la solution de l'équation de Schrödinger (ES) de la plus basse énergie du système :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{elec} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

ou, dans une notation plus compacte :

$$[\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{elec} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.15)$$

- \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_i représentent les positions des électrons et des noyaux, respectivement.
- \hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons.
- \hat{V}_{eN} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{ee} représentent les énergies, de nature *Coulombienne*, de l'interaction *électron-noyau*, *noyau-noyau* et *électron-électron*, respectivement.

L'équation de Schrödinger (ES) peut être résumée par la séquence suivante :

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xrightarrow{(ES)} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{observables} \quad (2.16)$$

C'est-à-dire qu'on définit un système en choisissant un potentiel externe, $v(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ généré par les noyaux à la position \mathbf{R} . On l'injecte dans l'équation de Schrödinger. On résout cette équation pour la fonction d'onde Ψ , puis on calcule les observables en prenant les valeurs les plus probables des opérateurs avec cette fonction d'onde. L'une de ces observables est la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour avoir une idée du gain de temps dans le calcul numérique, imaginons une représentation

dans l'espace réel de la fonction d'onde Ψ sur une grille, dans laquelle chaque coordonnée est discrétisée en 20 points. Pour N électrons, Ψ devient une fonction $3N$ coordonnées (en ignorant le spin et en prenant Ψ réel), nous avons besoin de 20^{3N} valeurs pour décrire Ψ sur la grille. Par contre, la densité $n(\mathbf{r})$ est une fonction de trois coordonnées et nécessite 20^3 valeurs sur la même grille. Pour $N = 10$ électrons, la fonction d'onde à plusieurs électrons nécessite $20^{30}/20^3 \approx 10^{35}$ fois plus d'espace de stockage que la densité.

La DFT fournit un moyen de schématiser le problème à plusieurs corps, avec \hat{V}_{ee} , en un problème à un seul corps, sans \hat{V}_{ee} , en se basant sur la densité de particule $\rho(\mathbf{r})$ comme une variable clé et sur laquelle toutes les autres observables peuvent se calculer. L'approche de la fonctionnelle de la densité peut être résumée par la séquence :

$$\rho(\mathbf{r}) \implies \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \implies \nu(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

La connaissance de $\rho(\mathbf{r})$ implique la connaissance de la fonction d'onde et du potentiel, et donc de toutes les autres observables. Ceci est valable pour une position fixe des noyaux, ce qui implique que toutes les quantités à calculer sont explicitement indépendantes de \mathbf{R} .

2.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

La densité $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamentale est donnée par l'équation :

$$\rho(\mathbf{r}) = M \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.18)$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn [29], qui est le cœur de la DFT, suggère qu'il est possible d'inverser le problème de l'équation 2.18. Connaissant la densité $\rho_0(\mathbf{r})$, il est possible de calculer la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ de l'état fondamental correspondant. Cela signifie que Ψ_0 est fonctionnelle de ρ_0 . Par conséquent, toutes les observables de l'état fondamental sont des fonctionnelles ρ_0 . Si Ψ peut être calculée à partir de ρ_0 , et vice versa, les deux fonctions sont équivalentes et contiennent exactement les mêmes informations. Il est important de signaler que la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental doit, non seulement reproduire la densité de l'état fondamental, mais aussi minimiser l'énergie. Pour une densité $\rho_0(\mathbf{r})$

donnée de l'état fondamental, cette condition peut être écrite :

$$E_{\nu,0} = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

où $E_{\nu,0}$ désigne l'énergie de l'état fondamental dans le potentiel $\nu(\mathbf{r})$. Cette équation indique que pour une densité donnée $\rho_0(\mathbf{r})$, la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental est celle qui reproduit cette $\rho_0(\mathbf{r})$ et minimise l'énergie. Pour une densité arbitraire $\rho(\mathbf{r})$, nous définissons la fonctionnelle :

$$E_{\nu}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

La fonctionnelle $E_{\nu}[\rho]$ est minimisée par la densité de l'état fondamental ρ_0 , et sa valeur au minimum est $E_{\nu,0}$. La fonctionnelle de l'énergie totale peut être écrite sous la forme :

$$E_{\nu}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

$$= F[\rho] + V[\rho] \quad (2.22)$$

où la fonctionnelle d'énergie interne $F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ est indépendante du potentiel $\nu(\mathbf{r})$ et déterminée uniquement par la structure des opérateurs \hat{T} et \hat{V}_{ee} .

2.3.2. Approximations de Thomas-Fermi et de la densité locale

Dans l'approximation de Thomas-Fermi [23, 66], l'énergie potentielle des électrons due à leur répulsion électrique mutuelle est :

$$V_{ee} \approx V_H = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

L'énergie cinétique totale est remplacée par l'énergie de Hartree :

$$T[\rho] \approx T^{\text{LDA}}[\rho] = \int t^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.24)$$

où $t^{hom}(\rho)$ est la densité d'énergie cinétique d'un système homogène sans interaction, pour une densité constante ρ .

Dans un système réel non-homogène, avec une densité $\rho(\mathbf{r})$, soumis à un potentiel $v(\mathbf{r})$, on peut décomposer l'espace en petites cellules dans lesquelles $\rho(\mathbf{r})$ et $v(\mathbf{r})$ sont presque constants. Dans chaque cellule (c'est-à-dire en local), on peut utiliser l'énergie par volume d'un système homogène pour approximer la contribution de la cellule au système réel non-homogène. C'est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA). Pour un système sans interactions, à une seule particule, la fonction $t_1^{hom}(\rho)$ est connue explicitement [38] :

$$t_1^{hom}(\rho) = 3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}/(10m_e) \quad (2.25)$$

L'énergie totale du système devient donc :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \approx E^{TF}[\rho] = T_1^{LDA}[\rho] + V_H[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (2.26)$$

$T_1^{LDA}[\rho]$ est l'approximation de la densité locale de $T[\rho]$. L'approximation de Thomas-Fermi a un défaut majeur : elle néglige les effets de la corrélation dans l'équation (2.23) et l'utilisation de l'approximation locale pour l'énergie cinétique (équation (2.24)). Elle a pour conséquence une perte de précision dans les calculs. Toutefois, cette approximation est le point de départ d'autres approches améliorées comme l'énergie d'échange-corrélation .

2.3.3. Énergie d'échange-corrélation

L'idée de Kohn-Sham est de décomposer l'énergie cinétique du système en énergie cinétique mono-électronique, c'est-à-dire sans interactions, $T_1[\rho]$, plus un "reste" qui regroupe les énergies de corrélation, $T_c[\rho]$. Ainsi, on peut réécrire l'énergie totale du système, équation (2.26), sous la forme :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] = T_1[\{\phi_i[\rho]\}] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (2.27)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$ sont les orbitales mono-électroniques d'un système sans interactions. Ces orbitales sont des fonctionnelles de ρ ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} |\phi_i(\mathbf{r})|^2$). La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée **énergie d'échange-corrélation (xc)**, qui est aussi décomposée en

$E_{xc} = E_x + E_c$. Où E_x est l'énergie d'échange dûe au principe de Pauli et E_c représente l'énergie de corrélation électronique.

2.4. Les énergies d'échange-corrélation utilisées dans cette thèse

2.4.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'idée principale de ce modèle est de considérer le déplacement des électrons dans une matrice, avec une distribution de charge positive, de telle sorte que l'ensemble total soit électriquement neutre. Le nombre d'électrons N ainsi que le volume V du gaz sont considérés comme approchant l'infini ($N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$), alors que la densité électronique reste finie et constante, ($N/V = \rho$). Physiquement, un tel modèle ressemble à un métal idéal composé d'un cristal parfait d'électrons de valence négatifs et de noyaux positifs.

L'énergie d'échange d'un gaz électronique homogène a été donné par Bloch [11] et Dirac [20] :

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3q_e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (2.28)$$

La fonctionnel de l'énergie d'échange devient :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3q_e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \rho^{4/3} \quad (2.29)$$

D'un autre côté, aucune expression explicite n'est connue pour l'énergie de corrélation, ϵ_c . Cependant, grâce aux travaux de Ceperley et Alder [16], une base de données a été générée par des simulations de Monté-Carlo quantique de ϵ_c . Sur la base de ces résultats, différents auteurs ont présenté des expressions analytiques de l'énergie de corrélation par des schémas d'interpolation : les plus utilisées sont celles développées par Vosko [72], tandis que les plus récentes et probablement aussi les plus précises ont été données par Perdew et Wang [55]. Cette approximation LDA s'est avérée une bonne approche même lorsqu'elle est appliquée à des systèmes différents d'un gaz électronique. L'explication partielle de ce succès est l'annulation mutuelle des erreurs : la LDA sous-estime E_c mais surestime E_x , ce qui entraîne de bonnes valeurs de E_{xc} .

2.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé considère que l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité en chaque point mais aussi de son gradient. La forme générale de cette énergie est :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f[\rho, \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.30)$$

En comparaison avec la LDA, la GGA tend à améliorer les énergies totales, les énergies d'atomisation, les barrières énergétiques et les différences d'énergie structurale [54]. Dans ce qui en suit, nous donnons uniquement la forme mathématique de la GGA paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [54]. L'énergie $E_{xc}^{\text{GGA-PBE}}$ est divisée en contribution d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{\text{GGA-PBE}} = E_x^{\text{GGA-PBE}} + E_c^{\text{GGA-PBE}} \quad (2.31)$$

La fonction d'échange est donnée par :

$$E_x^{\text{GGA-PBE}}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] F_x^{\text{PBE}}(s) d^3r \quad (2.32)$$

où F_x^{PBE} est le facteur de perfectionnement :

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.33)$$

- $\kappa = 0.804$,
- s est un gradient de densité sans dimension : $s(r) = |\nabla\rho| / (2k_{\text{F}}\rho)$
- μ est un coefficient de gradient effectif pour l'échange : $\mu = \beta (\pi^2/3) \approx 0.21951$

La forme GGA de la corrélation, $E_c^{\text{GGA-PBE}}$ est donnée par la formule :

$$E_c^{\text{GGA-PBE}}[\rho, |\nabla\rho|] = \int (\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] + H_c^{\text{PBE}}(r_s, \eta, t)) \quad (2.34)$$

La fonction H_c^{PBE} , représentant la contribution du gradient, est donnée par :

$$H_c^{\text{PBE}}(r_s, \eta, t) = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.35)$$

avec

$$A(r_s, \eta) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_c^{\text{LDA}}/\gamma \phi^3} - 1} \quad (2.36)$$

$r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ est le rayon local de Wigner-Seitz.

2.4.3. Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ)

Actuellement, le meilleur moyen d'étudier les propriétés des états excités est d'utiliser la théorie des perturbations à N corps, comme par exemple, l'approximation GW (l'énergie est développée en fonction de la fonction de Green G et de l'interaction écrantée de Coulomb W). Malheureusement, cette approche est très coûteuse numériquement. Tran et Blaha [67] ont récemment proposé une méthode alternative, toute aussi précise et moins coûteuse en calcul pour obtenir le gap. Ils ont modifié le potentiel d'échange de Becke-Johnson avec un paramètre supplémentaire c :

$$v_x^{\text{mBJ}}(r) = c v_x^{\text{BR}}(r) + (2c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (2.37)$$

où $t(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et v_x^{BR} est le potentiel de Becke-Roussel, qui modélise le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Le paramètre c a été proposé pour être déterminé de manière auto-cohérente à partir de la densité ρ par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cellule}}} \int_{\text{cellule}} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

Les deux paramètres, α et β , ont été choisis pour améliorer les gaps de large gamme de solides. L'équation 2.38 peut être écrite sous une forme plus compacte :

$$c = A + B \sqrt{\bar{g}} \quad (2.39)$$

\bar{g} est la moyenne de $g = |\nabla\rho|/\rho$ dans la cellule unitaire de volume $V_{cellule}$. Koller et *al.* [41] ont proposé une nouvelle paramétrisation de $c = A + B\bar{g}^e$, basée sur un grand nombre de tests sur un ensemble de solides. Les nouveaux paramètres sont reportés dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.1.: Différentes paramétrisations du paramètre c

Paramétrisation	A	B	e
Original	-0.012	1.023	0.5
Petit Gap	0.488	0.500	1
Grand Gap	0.267	0.656	1

3. Propriétés structurales et stabilité de la structure cubique GaZnNO

3.1. Introduction

L'alliage GaZnNO a été synthétisé dans sa phase wurtzite [44] qui est considérée comme sa phase la plus stable. Dans cette partie nous allons démontrer que l'alliage peut exister dans la phase zinc blende, la phase métastable de ses parents binaires GaN et ZnO. Pour cela nous allons utiliser deux approches :

- minimisation de l'énergie totale en fonction du volume.
- validation du critère de Born [14] en utilisant les constantes élastiques.

3.2. Structures cristallographiques

Pour modéliser l'alliage GaZnNO dans la phase zinc blende nous avons utilisé une supercellule de $1 \times 1 \times 1$ contenant 8 atomes générant ainsi une hétérostructure d'une seule période $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en direction (001) (Figure 3.1).

Par contre, pour la phase wurtzite, nous avons utilisé une supercellule de $1 \times 1 \times 2$ afin de garder le même nombre d'atomes que la phase zinc blende dans une maille élémentaire. Ceci génère une hétérostructure en direction [0001] avec deux configurations possibles : $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ de période 1 (Figure 3.2(a)) et $(\text{GaN})_2/(\text{ZnO})_2$ de période 2 (Figure 3.2(b))

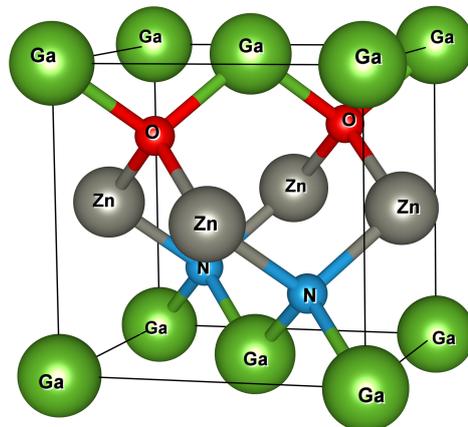


FIGURE 3.1.: Supercellule $1 \times 1 \times 1$ de la structure zinc blende de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$

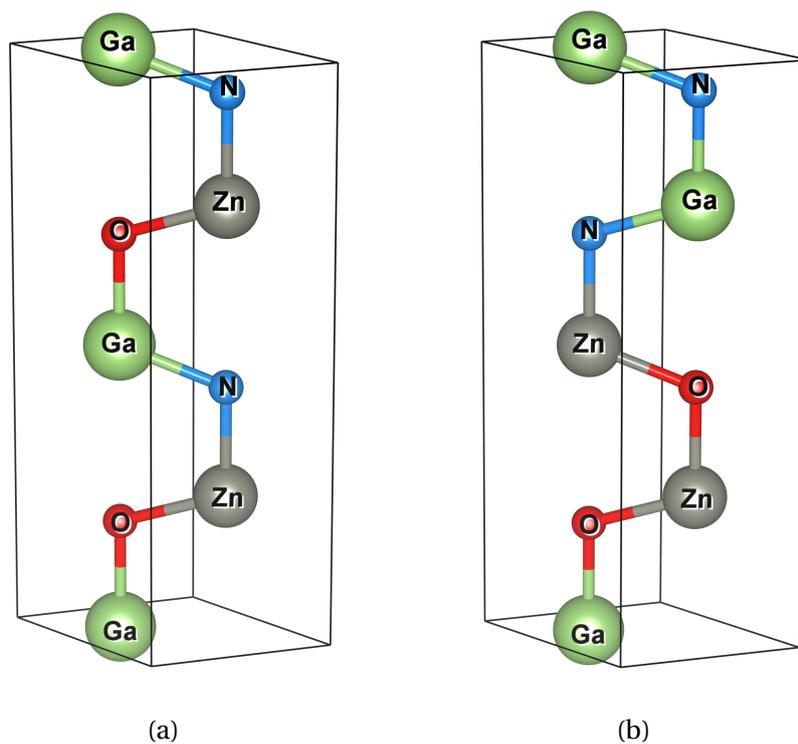


FIGURE 3.2.: Supercellule de la structure :

(a) wurtzite $1 \times 1 \times 2$ $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (b) wurtzite $1 \times 1 \times 2$ $(\text{GaN})_2/(\text{ZnO})_2$.

3.3. Calcul Ab Initio

Afin de mieux comprendre les valeurs prédites, nous avons choisi deux codes ab initio *Wien2k* [10] et *Openmx* [52], tous les deux basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). *Wien2k* utilise les fonctions d'ondes planes pour

résoudre l'équation de Kohn-Sham, par contre openmx utilise une combinaison linéaire des orbitales pseudo-atomiques.

3.3.1. FP-LAPW

Nous avons utilisé deux potentiels d'échange dans la méthode FP-LAPW : la GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation comme paramétré par Perdew, Burke et Ernzenhorf [54]) et l'approximation de densité locale (LDA). Les états de valence de la configuration électronique utilisée dans les calculs sont : Ga ($3d^{10}4s^24p^1$), N ($2s^22p^3$), Zn ($3d^{10}4s^2$) et O ($2s^22p^4$). Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés par une combinaison d'harmoniques sphériques, autour des sites atomiques (sphères de *muffin-tin*), avec le nombre quantique maximale $l_{max} = 10$ (moment angulaire) et par des ondes planes dans la région interstitielle avec une coupure de $G_{max} = 8.5(\text{Ry})^{1/2}$. Le paramètre de convergence $R_{MT}k_{max}$, qui contrôle la taille de la base, est fixé à 7 où k_{max} est le module maximum pour le vecteur du réseau réciproque et R_{MT} est le rayon moyen des sphères de *muffin-tin*. Les valeurs choisies de ces rayons pour Ga, N, O et Zn sont 1.96, 1.68, 2 et de 1.73 en unités atomiques (a. u.), respectivement. L'espace réciproque est divisé en grille de $12 \times 12 \times 12$ par la méthode des points spéciaux de Monkhorst-Pack [47], ce qui a généré 868 vecteurs dans la zone irréductible de Brillouin. Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge avec une précision de moins de 10^{-5} Ry.

3.3.2. LCPAO

Dans cette méthode, nous avons utilisé une grille d'intégration de $6 \times 6 \times 6$ dans l'espace réciproque. Les bases pseudo-atomiques primitives choisies sont Ga7.0 – $s^3p^3d^3f^1$, Zn6.0 – $s^3p^3d^3f^1$, N6.0 – $s^3p^3d^2$ et O7.0 – s^3p^3d . L'abréviation, par exemple Ga7.0 – $s^3p^3d^3f^1$, représente l'utilisation de trois orbitales primitives de l'état s , trois orbitales primitives de l'état p , trois orbitales primitives de l'état d et une orbitale primitive de l'état f pour l'atome Ga qui est généré avec un rayon de confinement égale à 7.0 *bohr*. Pour l'atome Zn, nous avons ajouté les électrons des états $3s^2$ et $3p^3$ aux électrons de valence par défaut des états $3d^{10}$ et $4s^2$, afin d'améliorer la précision. L'énergie de coupure dans l'espace réel est de 450 Ry.

La position d'équilibre des ions est atteinte par la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BGFS) et aussi en minimisant les forces de Hellmann-Feynman à $1 \text{ mRy}/\text{bohr}$. Le processus est répété jusqu'à ce que la tolérance soit inférieure à $2.0 \times 10^{-10} \text{ Ry}$.

3.4. Propriétés structurales

La structure géométrique la plus optimale a été atteinte en étudiant la réponse du cristal soumis à différentes pressions isotropes. Cette méthode, proposée par Murnaghan [49], consiste à ajuster l'énergie totale par une interpolation de l'équation d'état :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (3.1)$$

avec :

- E : énergie totale,
- E_0 : énergie totale à zéro pression,
- B : module de compression,
- B' : dérivée première du module de compression par rapport à la pression,
- V : volume de la maille,
- V_0 : volume à zéro pression

La relation entre le volume et la pression est donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + P \frac{(B')}{B} \right)^{-1/B'} \quad (3.2)$$

[6].

A la Figure 3.3, nous représentons l'énergie totale renormalisée en fonction du paramètre de maille a de la structure zinc blende par la méthode FP-LAPW, en utilisant les potentiels d'échange LDA et GGA, et la méthode LCPAO avec uniquement la GGA. Comme rapporté par d'autres calculs Ab initio, le potentiel GGA sur-estime les paramètres de maille tandis qu'il sous-estime les autres paramètres structuraux, à l'inverse de la LDA qui sous-estime les paramètres de maille et sur-estime B et B' .

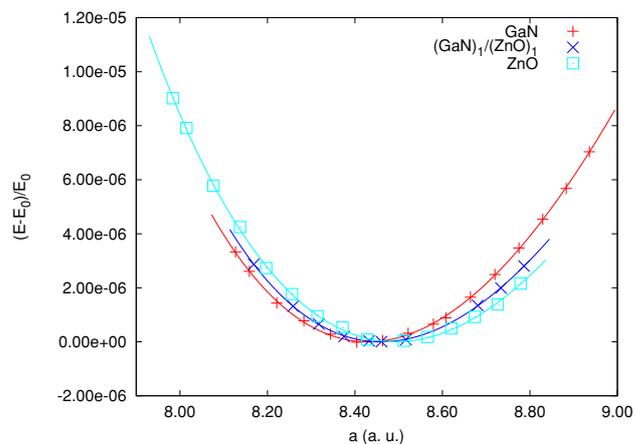
3.4. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Les valeurs des paramètres de maille, B et B' sont regroupées dans le Tableau 3.1. Les seules données expérimentales disponibles sont données par Maida et *al.* Pour le $(\text{Ga}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}) (\text{N}_{0,83}\text{O}_{0,16})$ ($a = b = 3,189\text{\AA}$, $c = 5,18367\text{\AA}$, $c/a = 1,625$) [75] et le $(\text{Ga}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}) (\text{N}_{0,90}\text{O}_{0,10})$ ($a = b = 3,19\text{\AA}$, $c = 5,1835\text{\AA}$, $c/a = 1,625$) [76] dans la phase wurtzite à la température de 299 K.

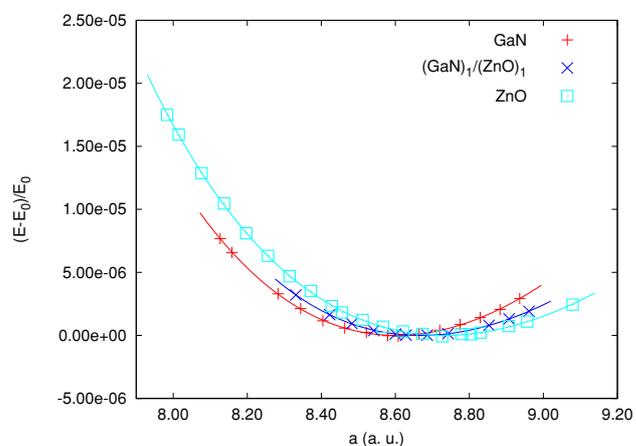
TABLEAU 3.1.: Paramètres du réseau $a(\text{\AA})$ et $c(\text{\AA})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B' pour $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (zinc blende et wurtzite) et ses parents binaires en phase zinc blende uniquement.

Composition		Présent Travail			Expérience	Autres Calculs			
		FP-LAPW (LDA)	FP-LAPW (GGA)	LCPAO (GGA)					
GaN (zincblende)	a	4.461	4.512	4.541	4.520-4.550[2, 60, 70]	4.460[33]	4.500[24]	4.550[58]	4.590[60]
	B	199.556	175.886	193.378	190.000[60, 63, 65]	202.000[33]	176.000[58]	165.590[60]	
	B'	3.982	3.653	7.492		4.320[33]	3.300[58]	4.240[60]	
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (zincblende)	a	4.477	4.587	4.633					
	B	177.853	144.647	128.010					
	B'	4.519	4.283	4.509					
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (wurtzite)	a	3.179	3.255			3.269[69]			
	c	5.118	5.242			5.311[69]			
	B	183.536	149.588						
ZnO (zincblende)	a	4.494	4.620	4.650	4.470[8]	4.634[46]	4.6329[32]	4.637[68]	
	B	165.476	129.791	123.091		4.530[21]	4.489[17]	4.337[5]	
	B'	3.939	4.096	5.279		124.000[68]	129.190[46]	165.9[17]	
						139.320[32]	166.649[5]		
						4.330[17]			

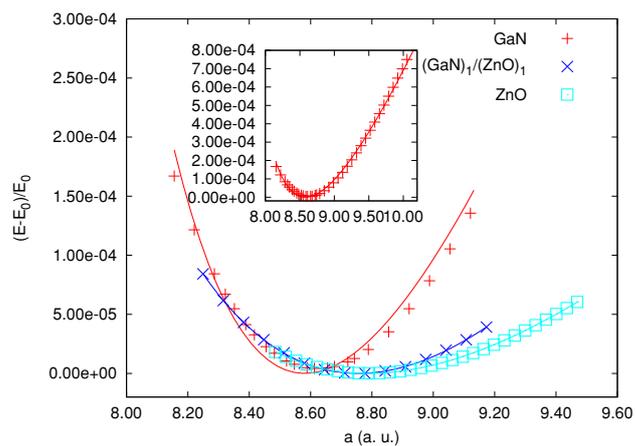
3.4. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.3.: Energie totale renormalisée en fonction du paramètre du réseau de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ et ses parents binaires :

(a) FP-LAPW(LDA) (b) FP-LAPW(GGA) (c) LCPAO(GGA).
Les lignes solides représentent l'interpolation par l'équation d'état de Murnaghan.

3.5. Stabilité de la structure zinc blende

3.5.1. Stabilité par l'énergie totale

La représentation graphique de la variation de l'énergie totale en fonction du volume donne une idée qualitative de la stabilité d'une structure pour une phase donnée. Sachant que la phase la plus stable est le wurtzite, nous avons tracé l'énergie totale de cette phase avec celle du zinc blende. Pour la structure wurtzite, nous avons deux configurations possibles, Figure 3.2, la structure la plus stable est celle qui a une seule période, Figure 3.2(a). Ce même constat a été rapporté par Di Valentin [69]. La phase zinc blende est une phase métastable.

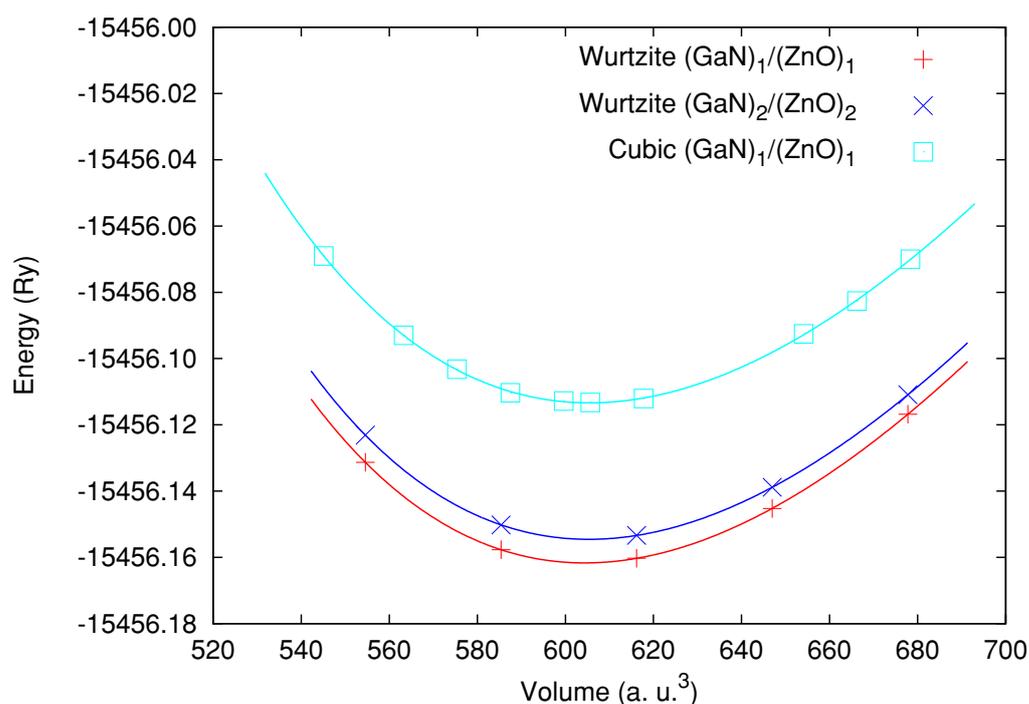


FIGURE 3.4.: Energie totale en fonction du volume :

- supercellule zinc blende $1 \times 1 \times 1$ (Figure 3.1)
- supercellule wurtzite à une période $1 \times 1 \times 2$ (Figure 3.2(a))
- supercellule wurtzite à deux périodes $1 \times 1 \times 2$ (Figure 3.2(b)).
- les lignes solides représentent l'interpolation par l'équation d'état de Murnaghan. Ces résultats sont obtenues par FP-LAPW(LDA).

3.6. Stabilité par les constantes élastiques

Max Born a montré, dans son article *On the stability of crystal lattices.I* [14], que les conditions de stabilité peuvent être représentées par des valeurs positives de l'énergie de déformation macroscopique, et s'expriment sous la forme d'inégalités des constantes élastiques :

$$c_{44} > 0, \quad c_{11} > c_{12}, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0 \quad (3.3)$$

Pour une structure cubique, les constantes élastiques sont c_{11} , c_{12} et c_{44} . Le tenseur des contraintes $\tau_{\alpha\beta}$ est une fonction linéaire du tenseur des déformations $\epsilon_{\alpha\beta}$ [51] :

$$\begin{bmatrix} \tau_{xx} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Nous avons obtenu les constantes élastiques grâce au code *cubic2elastic* [57]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2. Nous remarquons que quel que soit le potentiel d'échange utilisé, les critères de stabilité sont bien satisfaits. Les valeurs déduites du module d'élasticité isothermique $B_T = (c_{11} + 2c_{12})/3$, du module de Young E , du module de cisaillement G et du rapport de Poisson ν sont mentionnés dans le même tableau 3.2 via l'approximation de Voight-Reuss-Hill (VRH) [27]. Le bon accord obtenu entre le module B et B_T témoigne de l'exactitude de nos résultats prédictifs de la phase zinc blende. Selon les critères de Pugh [56], le rapport B/G peut être considéré comme un indice du caractère plastique des matériaux. La valeur critique de ce rapport est de l'ordre de 1.75 : si B/G est supérieur à 1.75, le polycristal se comporte comme un matériau ductile, sinon, il a les caractéristiques d'un matériau fragile [26]. De ce fait, la structure zinc blende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ se comporte comme un ductile puisque le rapport $B/G = 1.874$.

3.6. STABILITÉ PAR LES CONSTANTES ÉLASTIQUES

TABLEAU 3.2.: Constantes élastiques c_{ij} , module de Young E, module de cisaillement G et le rapport de Poisson ν de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en zinc blende. Toutes les unités sont en GPa.

	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B_T	E	G	ν
FP-LAPW(LDA)	233.595	154.612	169.832	180.939	243.518	95.446	0.275
FP-LAPW(GGA)	197.788	128.163	143.284	151.371	208.026	81.839	0.270
Moyenne	215.691	141.387	156.558	166.155	225.772	88.643	0.273

Après avoir vérifié la stabilité de la structure zinc blende, il est intéressant d'étudier maintenant ses propriétés électroniques.

4. Propriétés électroniques du cubique $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$

4.1. Structures de bandes

A l'intérieur d'un solide, les électrons ne peuvent prendre que des valeurs d'énergie bien précises comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ainsi les structures de bandes sont calculées le long de lignes de symétrie dans la zone de Brillouin. Ces lignes suivent des points spéciaux appelés points de haute symétrie. Pour un cubique simple ces points sont :

TABLEAU 4.1.: Points de haute symétrie pour un cubique simple. a représente le paramètre de maille.

Point de Symétrie (u, v, w)	$[k_x, k_y, k_z]$
$\Gamma : (0, 0, 0)$	$[0, 0, 0]$
R: $(1/2, 1/2, 1/2)$	$[\pi/a, \pi/a, \pi/a]$
X: $(0, 1/2, 0)$	$[0, \pi/a, 0]$
M: $(1/2, 1/2, 0)$	$[\pi/a, \pi/a, 0]$

Afin de donner plus de précisions à nos calculs, nous avons ajouté le potentiel modifié de Beck-Johnson (mBJ) aux potentiels d'échange LDA et GGA, implémenté dans le code wien2k.

4.1. STRUCTURES DE BANDES

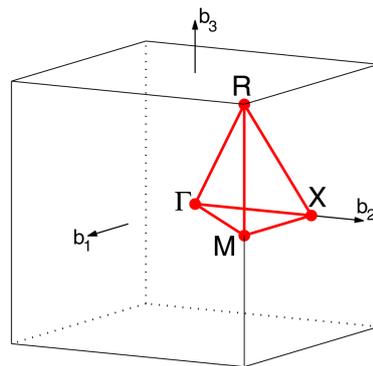


FIGURE 4.1.: Représentation graphique de la première zone de Brillouin d'un cubique simple. Les points de haute symétrie : Γ , X, M et R

Comme illustré dans le Tableau 4.2, nos résultats montrent qu'il y a une amélioration du gap des binaires parents (GaN et ZnO) avec mBJ-LDA que la mBJ-GGA en conformité avec les résultats de Camargo-Martinez et Baquero [15].

TABLEAU 4.2.: Valeurs des Gap calculées par FP-LAPW (mBJ-LDA et mBJ-GGA) et LCPAO(GGA). Toutes les énergies sont en eV.

Composition		Présent Travail			Type	Expérience	Autres calculs		
		mBJ-LDA	mBJ-GGA	LCPAO(GGA)					
GaN	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	3.180	2.952	1.600	D	3.250 at RT [50]	1.930[33]	1.747[4]	1.811[43]
						3.300 at 1.6K [50]	1.520[58]	1.706[7]	3.130[15]
(GaN) ₁ /(ZnO) ₁	$E_g(R^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.229		0.241	I				
	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.350		0.352					3.360 ^a [69]
ZnO	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	2.594	1.279	0.804	D	3.270 at RT[8]	0.710[77]	0.641[35]	
									2.470 ^b [21]

^a Phase wurtzite

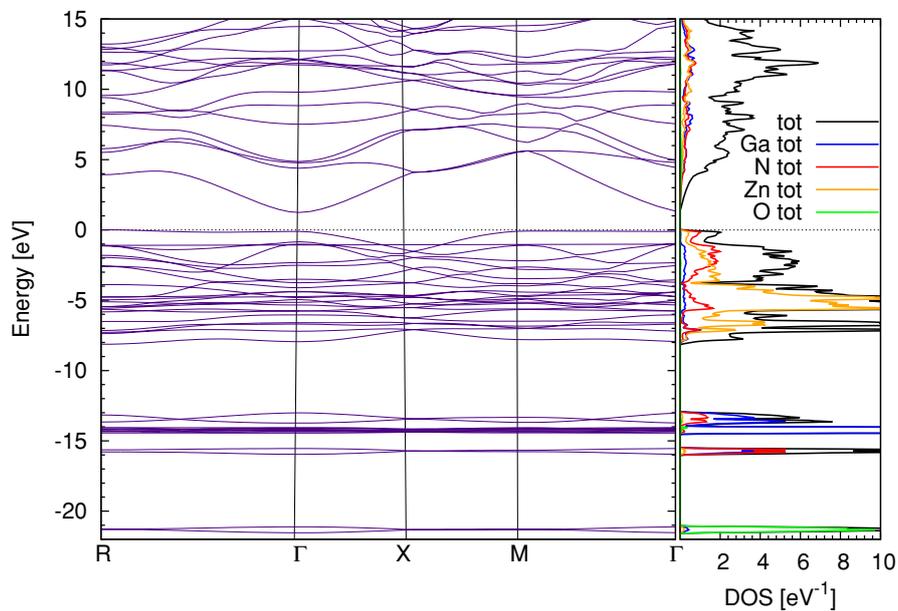
^b Calcul GW

On constate, dans ce même tableau, que le gap de l'hétérostructure est réduit de façon considérable par rapport aux parents binaires GaN et ZnO. Cette constatation est une indication de l'existence d'une grande courbure positive pour les alliages quaternaires GaN₁ZnO₁. S. Wang et L.W. Wang [74] montrent que la façon de disposer les atomes dans la maille joue un rôle important dans l'augmentation de la bande interdite et la réduction du paramètre de courbure.

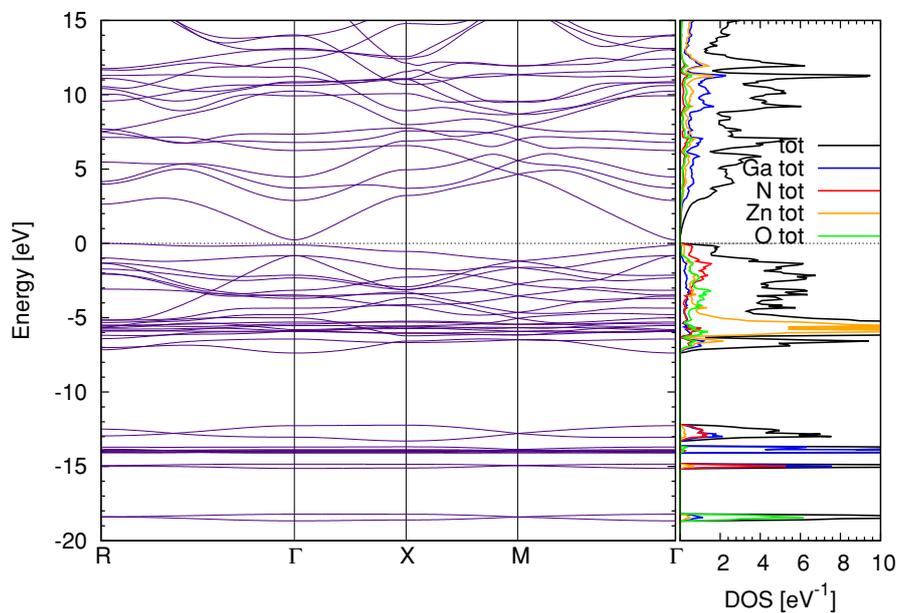
la Figure 4.2 illustre la structure de bande du cubique $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ obtenue à la fois par FP-LAPW avec mBJ-LDA (Figure 4.2(a)) et LCPAO avec GGA (Figure 4.2(b)). Nous pouvons voir qu'ils sont qualitativement similaires.

La maximum de la bande de valence se trouve au point R et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ . Ce qui donne un gap indirect de 1.229 eV par rapport au gap direct de 1.350 eV.

4.1. STRUCTURES DE BANDES



(a)



(b)

FIGURE 4.2.: Structures de bandes et la densité d'état totale DOS du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ obtenues par : (a) mBJ-LDA et (b) LCPAO(GGA).

4.2. Densité d'état

La bande de valence du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ est divisée en trois régions distinctes (Figure 4.2). La bande la plus basse est à ~ -21 pour MBJ-LDA (wien2k) et de $\sim -16\text{eV}$ pour LCPAO (GGA) (openmx). Selon les figures des densités d'états partielles (PDOS), 4.3 et 4.4, cette bande est constituée essentiellement de l'état $2s$ de l'oxygène. La région suivante, de la largeur 3.129 eV (mBJ-LDA) et 2.966 eV (LCPAO-GGA), contient les états localisés $3d$ du gallium et $2s$ de l'azote.

Les largeurs estimées de la bande de valence supérieure (UVBW : upper valence bandwith) et de la bande de valence totale (TVBW : total valence bandwith) pour le $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ et ses composés binaires (GaN et ZnO) sont reportées dans le Tableau 5.3. La bande de valence supérieure (UVB), de largeur de 8.3 eV (mBJ-LDA) et 7.535 eV (LCPAO (GGA)), est formée par les états $4s$ du Ga , $2p$ du N , $3d$ du Zn et $2p$ O. Le maximum de cette bande est dominé par les états $2p$ du N et $3d$ du Zn formant une interface Zn-N. Cela donne lieu à la répulsion $p - d$ qui est responsable de la réduction de la bande interdite dans la phase wurtzite comme rapporté par H. Pan et Y-W Zhang [53]. Cependant la présence non-négligeable des états $2p$ de l'oxygène dans la bande de valence supérieure peut être aussi à l'origine de ce mécanisme d'absorption de la lumière visible. La bande de conduction est un ensemble de contribution des atomes Ga, Zn, N et O avec des quantités variables.

TABLEAU 4.3.: Bande de valence supérieure (UVBW) et Bande de valence totale (TVBW). Toutes les énergies sont en eV.

Composition	UVBW		TVBW	
	mBJ-LDA	LCPAO(GGA)	mBJ-LDA	LCPAO(GGA)
GaN	6.704	6.974	16.637	15.872
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$	8.300	7.535	21.701	18.758
ZnO	4.037	6.012	19.786	17.715

4.2. DENSITÉ D'ÉTAT

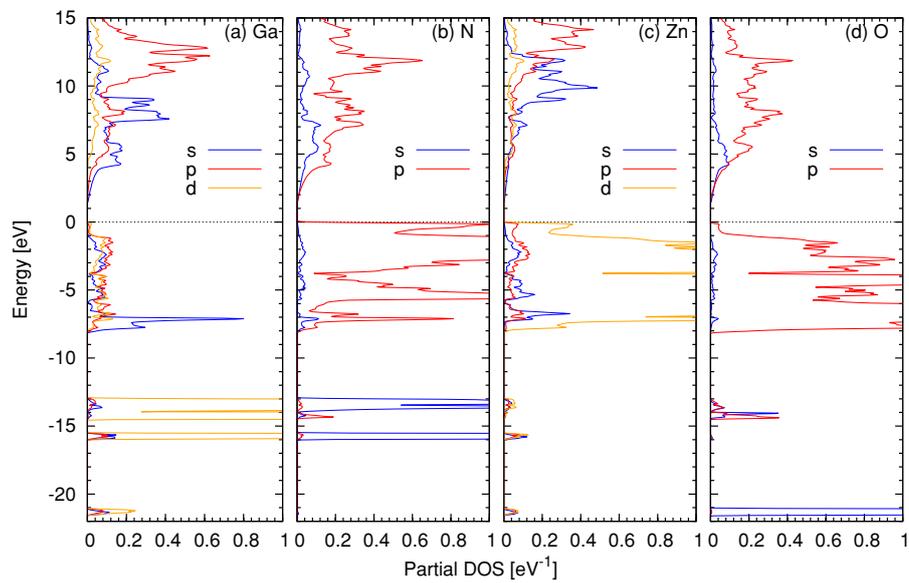


FIGURE 4.3.: DOS Partielles du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ calculées avec mBJ-LDA. :
(a) Ga (b) N (c) Zn (d) O

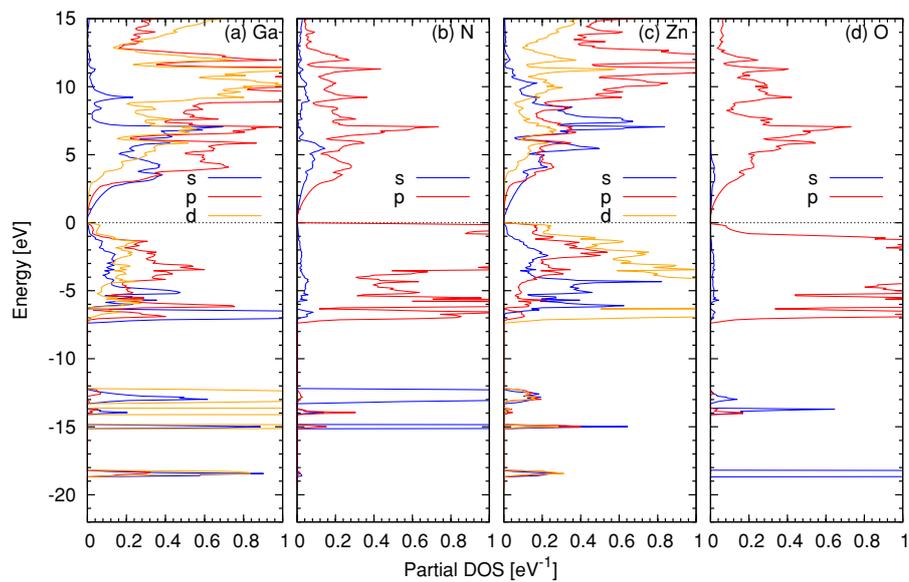


FIGURE 4.4.: DOS Partielles du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ calculées avec LCPAO(GGA) :
(a) Ga (b) N (c) Zn (d) O

4.3. Masse effective

La masse effective de l'électron est une grandeur importante dans les propriétés de transport et les effets excitoniques dans les semiconducteurs. Nous l'avons calculé au minimum de la bande de conduction au point Γ tout au long des principales directions de la zone de Brillouin en utilisant l'expression :

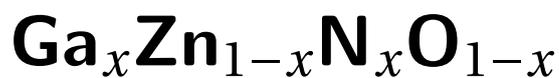
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4.1)$$

Les résultats calculés par la méthode mBJ-LDA montrent que la masse effective de l'électron est isotropique et a pour valeur $0.194m_0$. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.4.

TABLEAU 4.4.: Masse effective de l'électron calculée le long des directions à partir du point Γ point obtenue par mBJ-LDA.

Directions	Masse effective (m^*/m_0)		
	GaN	(GaN) ₁ /(ZnO) ₁	ZnO
$\Gamma \rightarrow X$	0.147	0.168	0.190
$\Gamma \rightarrow L$	0.178	—	0.197
$\Gamma \rightarrow R$	—	0.189	—
$\Gamma \rightarrow M$	—	0.224	—
Moyenne	0.162	0.194	0.194
Autre calcul	0.165[59]	—	0.193[34]

5. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage



5.1. Introduction

D'après les travaux de Di Valentin [69], la phase wurtzite de $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en hétérostructure (à 50% de concentration) ne montre pas une grande courbure (bowing) de la bande interdite par rapport à sa phase zinc blende, comme c'était mentionné dans le chapitre 4. Dans la figure 5.1, nous remarquons qu'il existe un bowing autour de 25% d'incorporation de ZnO dans le GaN mais il est très accentué aux alentours de 75%.

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets de l'incorporation du ZnO dans le GaN, dans la phase zinc blende. Les calculs sont obtenus par la méthode FP-LAPW en utilisant la mBJ-LDA et en suivant les étapes mentionnées à la section 3.3.1.

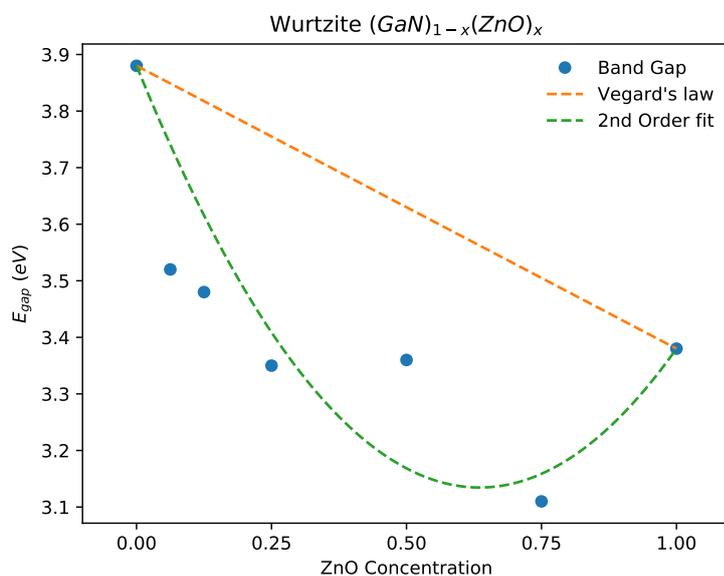


FIGURE 5.1.: Energie de gap en fonction de la concentration du ZnO d'après les résultats de Di Valentin [69]. L'interpolation du second ordre est de la forme de l'équation 5.3

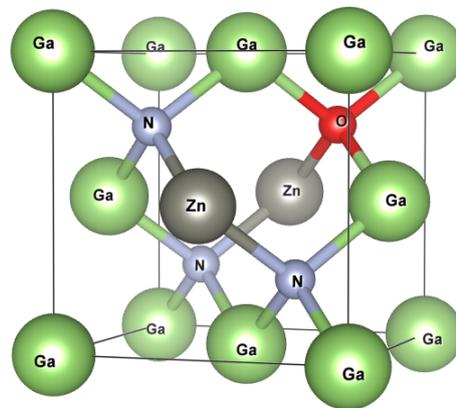
5.2. Propriétés structurales

Pour déterminer la structure la plus probable du composé $(\text{GaN})_{0.75}/(\text{ZnO})_{0.25}$, Figure 5.2(a), et du composé $(\text{GaN})_{0.25}/(\text{ZnO})_{0.75}$, Figure 5.2(b), nous avons minimisé leurs énergies totales par rapport au volume par l'équation d'état de Murnaghan 3.1. Les résultats de l'interpolation sont résumés dans le Tableau 5.1.

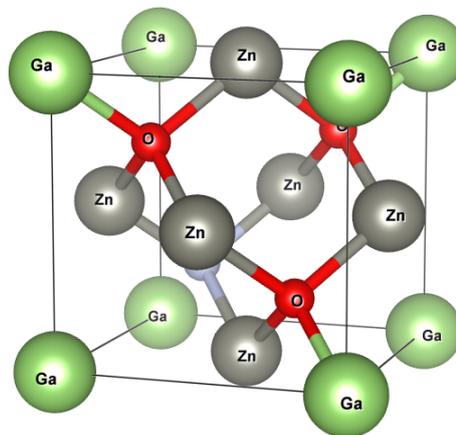
TABLEAU 5.1.: Paramètre du réseau optimisé $a(\text{Å})$, module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B' pour $(\text{GaN})_{1-x}/(\text{ZnO})_x$ en phase zinc blende

Composé	$a(\text{Å})$	B (GPa)	B'
GaN	4.461	199.556	3.982
$(\text{GaN})_{0.75}/(\text{ZnO})_{0.25}$	4.466	189.513	4.889
$(\text{GaN})_{0.50}/(\text{ZnO})_{0.50}$	4.477	177.853	4.519
$(\text{GaN})_{0.25}/(\text{ZnO})_{0.75}$	4.484	169.215	4.844
ZnO	4.494	165.476	3.939

5.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES



(a)



(b)

FIGURE 5.2.: Supercellule de la structure zinc blende :
(a) pour 25% de ZnO (b) pour 75% de ZnO.

Le paramètre de maille de la structure non relaxée est donné par la loi de Vegard [71], en fonction de la concentration x :

$$a_{(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x} = (1-x)a_{\text{GaN}} + xa_{\text{ZnO}} \quad (5.1)$$

où a_{GaN} et a_{ZnO} sont les paramètres de maille des binaires GaN et ZnO, respectivement.

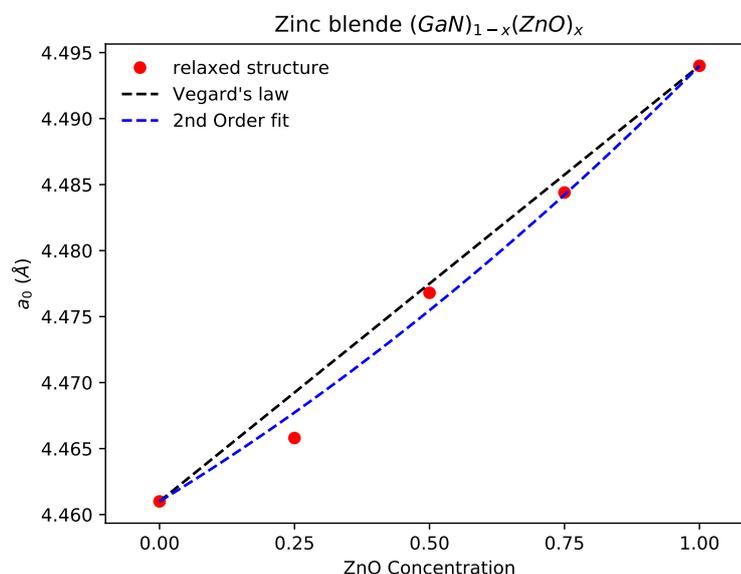


FIGURE 5.3.: Variation du paramètre de réseau de la structure zinc blende $(\text{GaN})_{1-x}/(\text{ZnO})_x$ en fonction de la concentration du ZnO. La droite en trait noire représente la loi de Vegard 5.1. La courbe en trait bleu représente l'interpolation par l'équation 5.2

La variation du paramètre de réseau du quaternaire $(\text{GaN})_{1-x}/(\text{ZnO})_x$ en fonction de la concentration x du ZnO est représentée sur la Figure 5.3. On remarque que le paramètre de maille croît lorsque la concentration augmente. Ceci est expliqué par la substitution du couple (Ga,N) par (Zn,O) de grande taille, qui induit un élargissement du cristal. Cette figure montre aussi qu'il existe une légère déviation de la loi de Vegard pour les structures relaxées. L'équation 5.1 peut être ré-écrite sous sa forme non-linéaire :

$$a_{(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x} = (1-x)a_{\text{GaN}} + xa_{\text{ZnO}} - bx(1-x) \quad (5.2)$$

où $b = 0.00809\text{Å}$ représente le paramètre de courbure (bowing) de notre quaternaire.

5.3. Propriétés électroniques

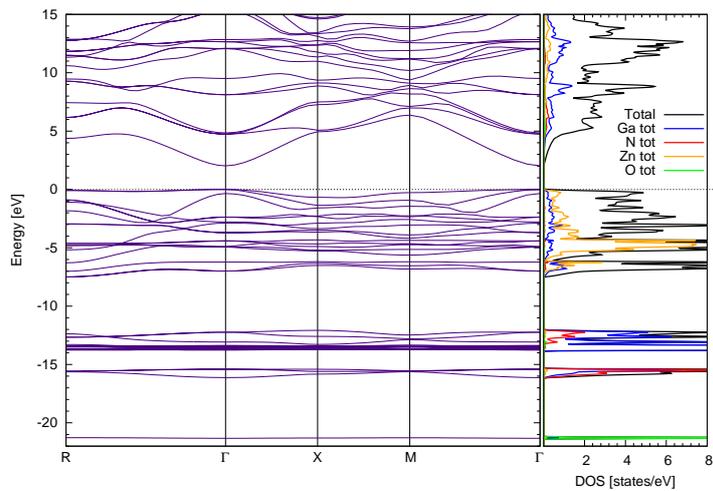
5.3.1. Structures de bandes

La figure 5.7 illustre les structures de bande calculées par l'approximation mBJ, le long des lignes de haute symétrie d'un cubique simple. En analysant ces structures, on observe que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de symétrie Γ sauf pour la structure à 50% de concentration. Les énergies des gaps du quaternaire $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ sont données dans le Tableau 5.2.

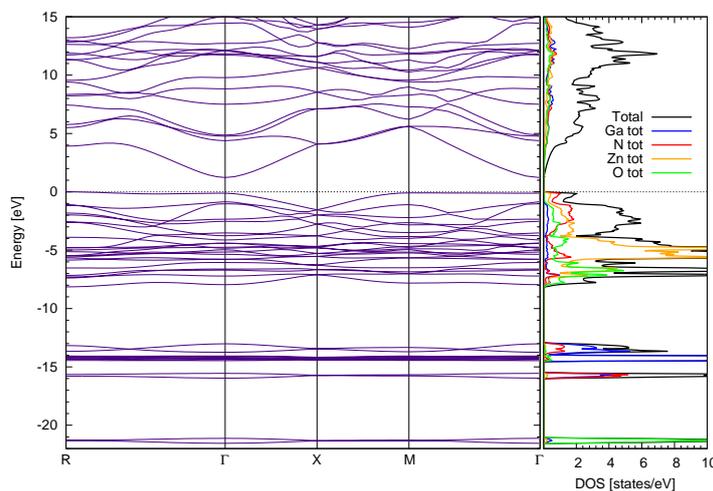
TABLEAU 5.2.: Energies des gaps E_g pour le $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ en phase zinc blende

Composé	Transition	E_g (eV)
GaN	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	3.180
	$R^v \rightarrow \Gamma^c$	4.082
$(\text{GaN})_{0.75}(\text{ZnO})_{0.25}$	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	2.020
	$R^v \rightarrow \Gamma^c$	2.106
$(\text{GaN})_{0.50}(\text{ZnO})_{0.50}$	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	1.350
	$R^v \rightarrow \Gamma^c$	1.229
$(\text{GaN})_{0.25}(\text{ZnO})_{0.75}$	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	1.710
	$R^v \rightarrow \Gamma^c$	1.787
ZnO	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	2.594
	$R^v \rightarrow \Gamma^c$	3.388

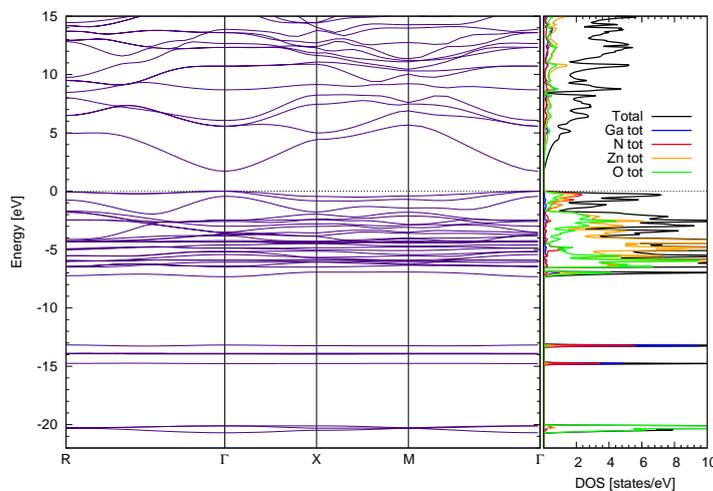
5.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.4.: Structure de bande de $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ pour :
 (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ (c) $x = 0.75$.

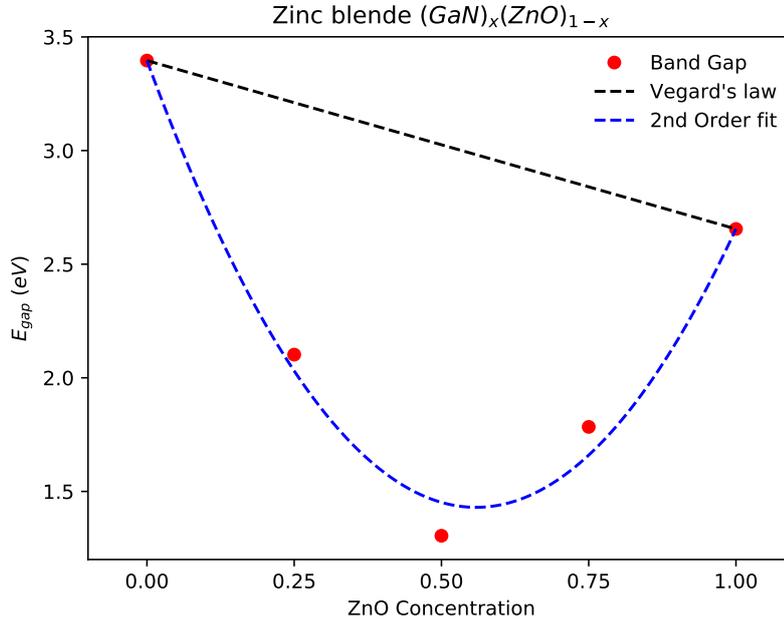


FIGURE 5.5.: Variation du gap d'énergie direct ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$) en fonction de la concentration du ZnO.

La variation du gap d'énergie direct ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$) du quaternaire en fonction de la concentration x peut être écrite sous la forme :

$$E_g^{(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x} = 3.180 \times (1 - x) + 2.593 \times x - 5.77882 \times x \times (1 - x) \quad (5.3)$$

Ainsi le paramètre de courbure pour le quaternaire est $b_g = 5.77882$ eV. Ce qui confirme le fort bowing pressenti dans le chapitre 4.

Nous constatons que l'interpolation par l'équation 5.3 donne un bon résultat pour le zinc blende mais elle est inadptée pour la structure wurtzite. Ceci suggère que le paramètre de courbure b dépend lui aussi de la concentration x . Nous proposons un polynôme de degré 2 ayant la forme mathématique suivante :

$$b(x) = 2.7273 + 17.17867 \times x - 17.7387 \times x^2 \quad (5.4)$$

La Figure 5.6(a) illustre cette interpolation. L'énergie de gap $E_g^{(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x}$ sera donc :

$$E_g^{(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x} = 3.180 \times (1 - x) + 2.593 \times x - b(x) \times x \times (1 - x) \quad (5.5)$$

nous pouvons aussi prédire que le minimum du gap pour la structure zinc blende est égal à $E_{gap}^{min} = 1.297$ eV pour une concentration de $x = 0.525$

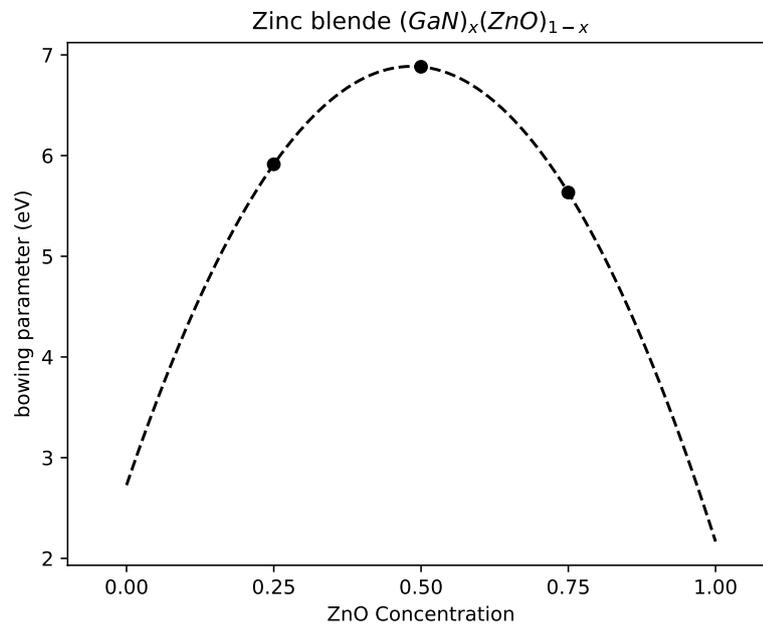
Ainsi, nous sommes en mesure d'étendre ce raisonnement pour la structure wurtzite et de l'appliquer aux résultats de Di Valentin [69] :

$$b(x) = 6.2881 - 22.0661 \times x + 22.1784 \times x^2 \quad (5.6)$$

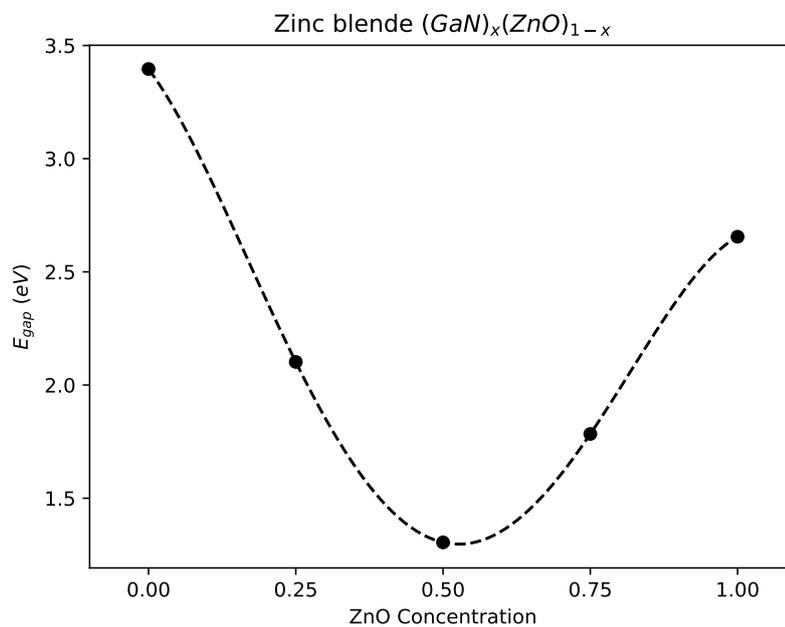
$$E_g^{(GaN)_{1-x}(ZnO)_x} = 3.880 \times (1 - x) + 3.380 \times x - b(x) \times x \times (1 - x) \quad (5.7)$$

Le minimum du gap pour la structure wurtzite est égal à $E_{gap}^{min} = 3.002$ eV pour une concentration de $x = 0.842$

5.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES



(a)



(b)

FIGURE 5.6.: (a) Paramètre de courbure $b(x)$ pour la structure zinc blende (b) Energie de gap $E_g(x)$ interpolée par l'équation 5.5 pour la structure zinc blende

5.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

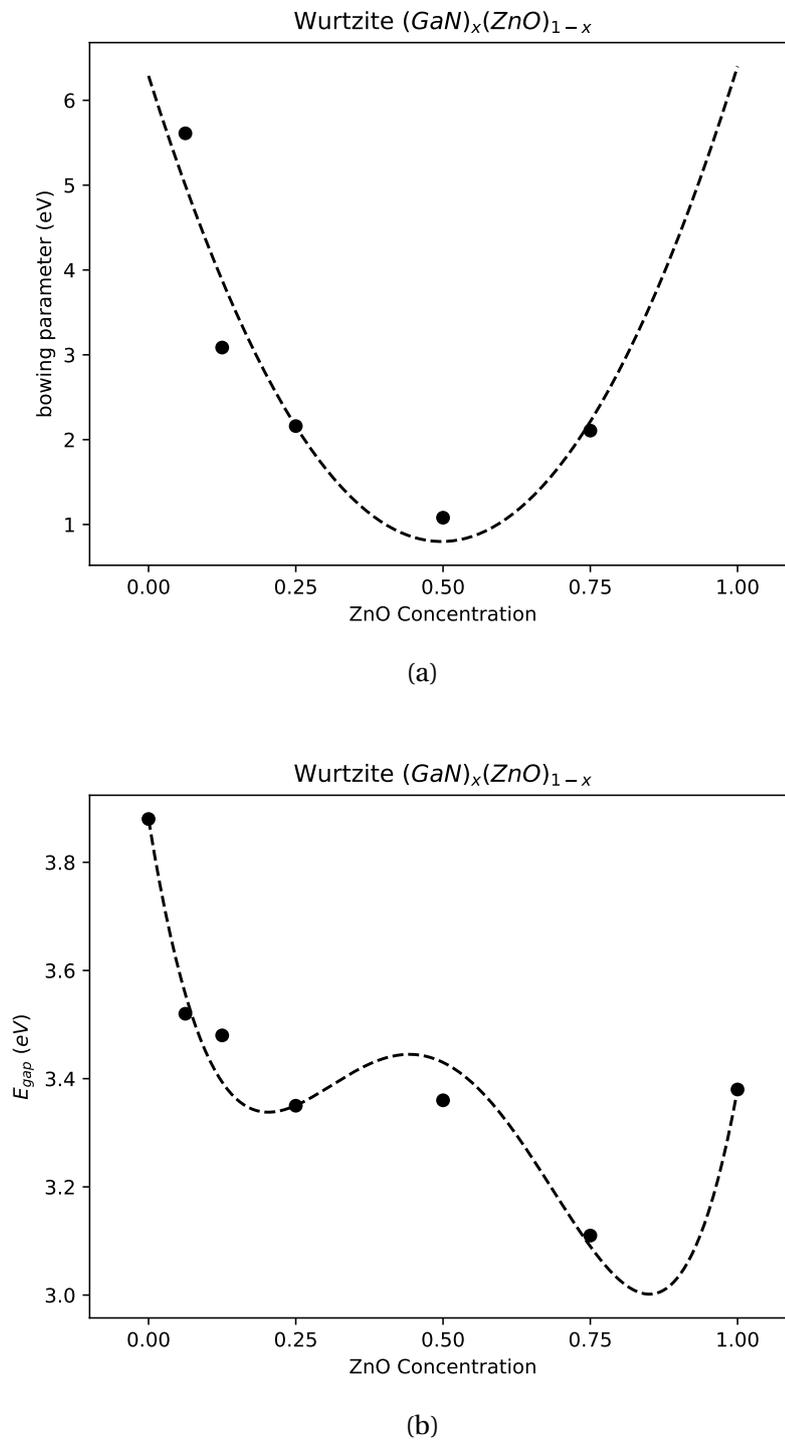


FIGURE 5.7.: (a) Paramètre de courbure $b(x)$ pour la structure wurtzite
(b) Énergie de gap $E_g(x)$ interpolée par l'équation 5.5 pour la structure wurtzite.

5.4. Densité d'état

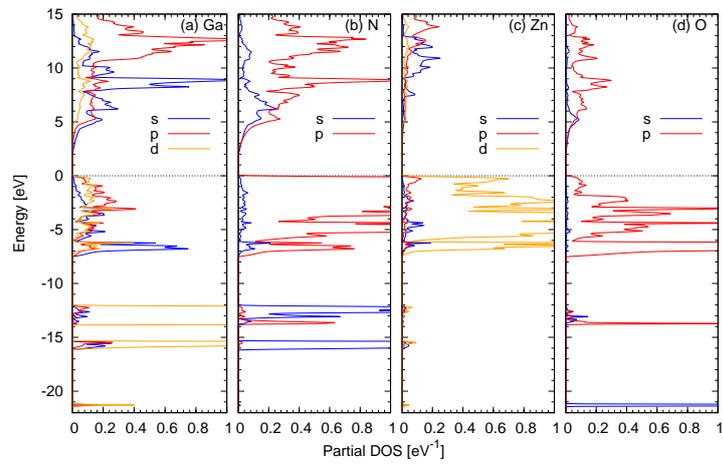
Les densités partielles du quaternaire $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ sont représentées sur la figure 5.8. Nous pouvons distinguer qu'il existe trois régions dans la bande de valence :

- La bande à basse énergie est constituée par les états s de l'oxygène.
- La bande intermédiaire est formée par les états s de l'azote et des états d du gallium.
- La bande supérieure, juste au dessous du niveau de Fermi, est dominée par les états p de l'azote, les états d du zinc et une contribution non négligeable des états p de l'oxygène.

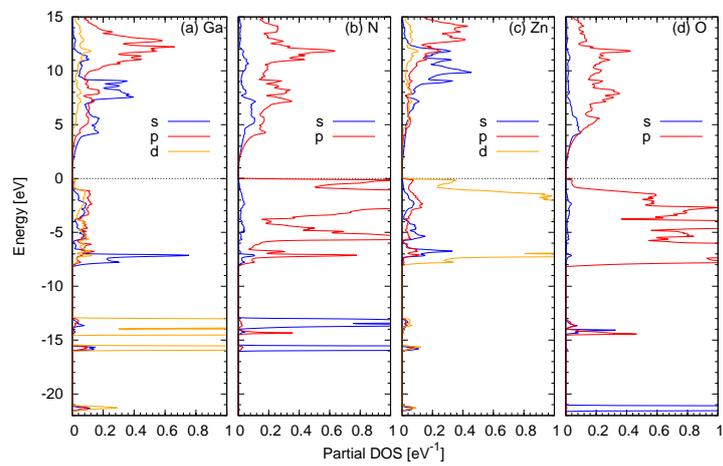
TABLEAU 5.3.: Bande de valence supérieure (UVBW) et Bande de valence totale (TVBW) du quaternaire $(\text{GaN})_{0.75}(\text{ZnO})_{0.25}$, résultats obtenus par la mBJ-LDA. Toutes les énergies sont en eV.

Composition	UVBM	TVBM
GaN	6.704	16.637
$(\text{GaN})_{0.75}(\text{ZnO})_{0.25}$	7.653	21.463
$(\text{GaN})_{0.50}(\text{ZnO})_{0.50}$	8.300	21.701
$(\text{GaN})_{0.25}(\text{ZnO})_{0.75}$	7.483	20.885
ZnO	4.037	19.786

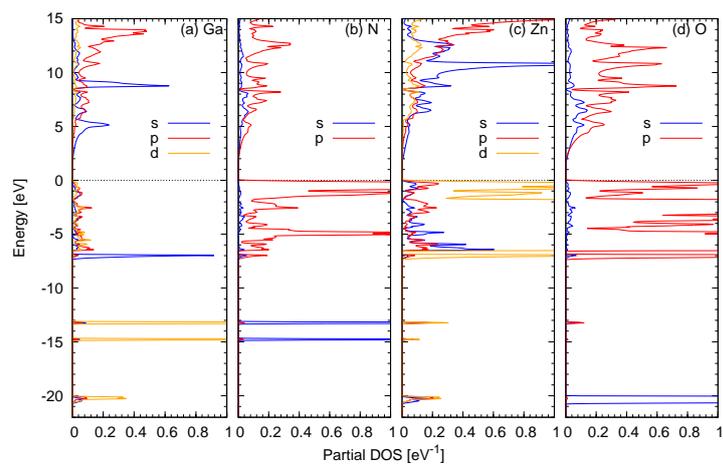
5.4. DENSITÉ D'ÉTAT



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.8.: DOS Partielles calculées avec mBJ-LDA de la structure $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ pour :
 (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ (c) $x = 0.75$.

5.5. Fonction de Localisation Electronique (ELF)

La fonction de localisation électronique est une mesure de la possibilité de trouver une paire d'électrons dans une région de l'espace, ce qui forme une liaison chimique. Cette fonction ne dépend pas de la densité électronique de Kohn-Sham mais de la topologie, i.e. de la structure cristalline. Imaginons un système hypothétique où l'espace est divisé en régions (appelés bassins de localisation) égale aux nombres de paires d'électron. Si nous choisissons une région, on est sûr et certain de trouver une et une seule paire d'électron, ainsi la probabilité de trouver une paire d'électron est maximale et égale à 1. Si cette fonction est décrite par un déterminant de Slater, l'ELF est égale à 1 à l'intérieur de cette région et égale à 0 aux bords.

Pour un système réel, la probabilité de trouver une paire d'électrons peut ne pas atteindre sa valeur maximale, et l'ELF peut ne pas atteindre ces valeurs limites. Cependant, par définition, la fonction ELF prend dans chaque point de l'espace une valeur η comprise entre 0 et 1. Les régions où la valeur η est grande sont les régions associées aux paires d'électrons. Les régions de bords sont caractérisées par des valeurs de η proches de 0.5 [61].

Nous remarquons dans la Figure 5.10, que l'incorporation du ZnO dans le GaN a pour effet de délocaliser l'électron de liaison entre le Ga-N vers la liaison Zn-N.

5.5. FONCTION DE LOCALISATION ELECTRONIQUE (ELF)

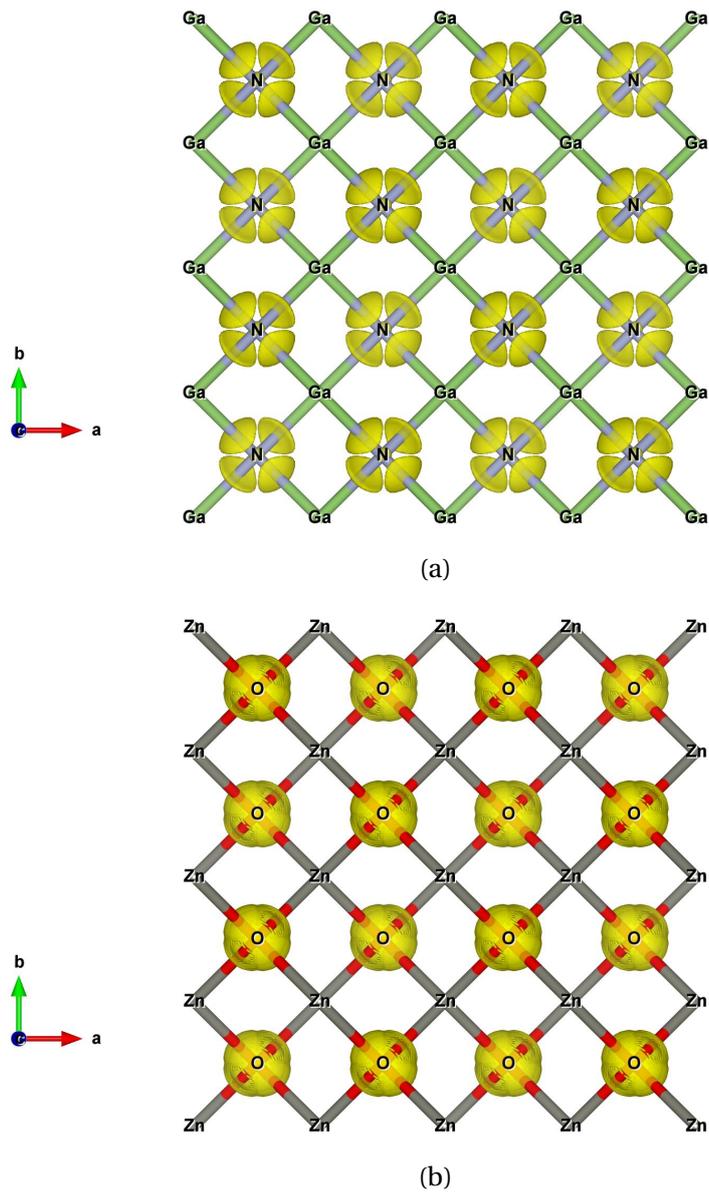
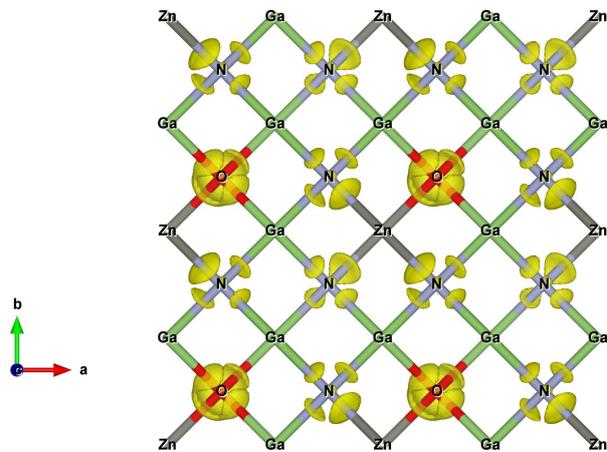
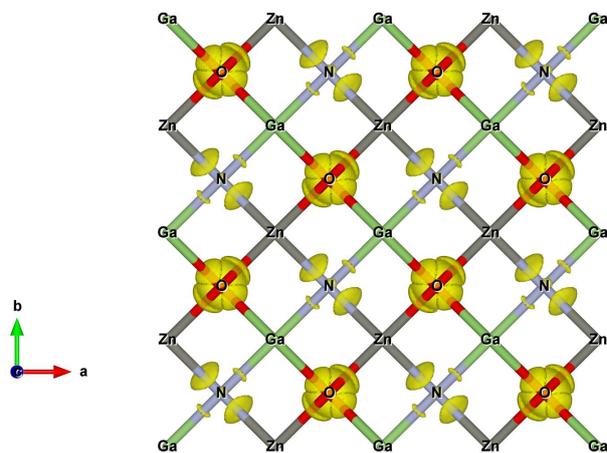


FIGURE 5.9.: Représentation de l'isosurface de l'ELF ($\eta = 0.833$), pour (a) GaN et (b) ZnO, dans la structure zinc blende.

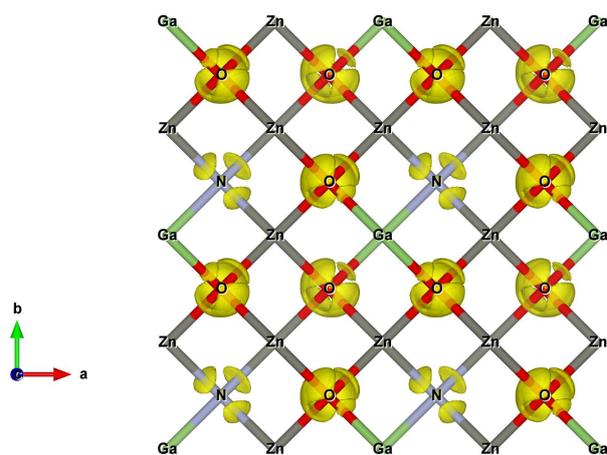
5.5. FONCTION DE LOCALISATION ELECTRONIQUE (ELF)



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.10.: Représentation de l'isosurface de l'ELF ($\eta = 0.833$) du $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$, pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ et (c) $x = 0.75$, dans la structure zinc blende.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons essayé de mettre au point une méthodologie théorique, basée sur la simulation et la modélisation numériques, pour étudier des matériaux non-isovalent de type III-V/II-VI.

De ce fait, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de la structure hypothétique cubique du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en supercellule. Les optimisations structurales ainsi que les structures de bandes électroniques sont obtenues en utilisant, à la fois, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et la combinaison linéaire des orbitales pseudo-atomique(LCPAO). Ces deux méthodes se diffèrent par la façon de résoudre l'équation de Kohn-Sham. Ainsi, les résultats obtenues ne seront pas un simple artefact numérique dû à la méthode de résolution.

La stabilité de la structure est vérifiée par la comparaison de l'énergie totale avec sa phase la plus stable du wurtzite et aussi par les conditions de Born en utilisant les constantes élastiques.

Grâce à l'implémentation du potentiel d'échange modifié de Beck-Johnson couplé à la LDA, nous avons obtenu des propriétés électroniques équivalentes à celles obtenues avec les méthodes basées sur la fonction de Green (*GW*). La mBJ-LDA a le mérite de ne pas consommer beaucoup de ressources informatiques en comparaison avec celle basée sur la *GW*.

Les bandes interdites des binaires parents de GaN et ZnO sont plus précises avec mBJ-LDA qu'avec mBJ-GGA. Le gap calculé du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ est légèrement indirect (1.229 eV). Cette valeur est considérablement inférieure à celle du GaN (3.180 eV) et ZnO (2.594 eV), indiquant un fort paramètre de courbure. Nous avons constaté que l'origine de cette diminution est attribuée à la répulsion $p-d$ de l'interface Zn-N et de la présence des électrons de l'état p de l'oxygène. La masse effective de l'électron se trouve être isotrope.

Le calcul de la structure électronique à différentes concentrations du ZnO dans le GaN, $(\text{GaN})_{(1-x)}/(\text{ZnO})_x$ pour $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$, montre l'existence d'un fort bowing qui peut être utilisé dans la conception d'un nouveau semiconducteur pour l'absorption de la lumière visible à différentes fréquences.

Nous espérons que les résultats prédictifs de la phase zinc blende du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en supercellule peuvent être utilisées comme référence pour les futurs travaux théoriques et expérimentaux.

A. Publication



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice: Modified Becke–Johnson exchange potential



M.R. Boufatah, A.E. Merad*

Laboratoire de Physique Théorique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, B.P. 119 Tlemcen 13000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Ab initio
FP-LAPW
LCPAO
MBJ-(LDA,GGA)
GaN/ZnO superlattice
Structural stability
Electronic structure
Effective mass

ABSTRACT

The structural stability, elastic and electronic properties of hypothetical zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice structure have been investigated using two different theoretical techniques: the full potential-linearized augmented plane wave method and the linear combination of localized pseudo-atomic orbital. The new modified Becke–Johnson exchange potential is chosen to improve the bandgap and the effective masses of the studied superlattice. The bandgap is found to be slightly indirect and reduced than those of pure GaN and ZnO. The origin of this reduction is attributed to the p – d repulsion of the Zn–N interface and the presence of the O p electron. The electron effective mass is found to be isotropic.

Crown Copyright © 2013 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice is an ordered form of a pseudobinary semiconductor alloy discovered in these last few years [1,2]. This later represents a new class of alloys typed as III–V/II–VI, strongly different from classical isovalent semiconductor alloys (i.e., III–V/III–V, II–VI/II–VI). From technological aspect, the growth of ZnO on GaN heterostructure was realized using the vapor cooling condensation system, thus the related heterojunctions light-emitting diodes LEDs are fabricated [3]. An other important technological application is the hydrogen generation from water photosplitting through the photoelectrochemical cell (PEC). In fact, under visible light, the GaN/ZnO alloy has a much higher water splitting efficiency compared to other oxides [4]. The spectacular feature of this characteristic is attributed partly to the lower bandgap of this alloy and in particular of its heterostructure form

compared to its parent elements (GaN and ZnO). Few theoretical and experimental studies, estimating the optical bowing parameter, have been reported [5–7]. Large difference in the estimated values was then observed. The recent calculation of Wang and Wang [7] shows that the ordering plays an important role in the reduction of the bowing parameter.

On the other hand, there has been a particular interest in this decade in the growth and characterization of GaN and ZnO in the metastable zincblende (ZB) structure [8,9] using molecular beam epitaxy. The zincblende phase is obtained now with high quality [9]. The motivation for this interest is that the zincblende phase may solve the challenge of controlling p -type conductivity in the optoelectronic devices [8]. Despite that the superlattice formed between GaN and ZnO exists actually only in the wurtzite structure (W), and the growth of the superlattice in the zincblende structure is not a simple task, nevertheless, it would be an interesting choice for research purposes. In this light, we are motivated by a predictive study of this $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice in this structural phase. Indeed, the lattice constants of GaN and ZnO are nearly identical and therefore, from theoretical point of view, there is a

* Corresponding to.: Tel./fax: +213 43 28 63 08.

E-mail addresses: boufatah@gmail.com (M.R. Boufatah), aemerad@gmail.com (A.E. Merad).

possibility to have a growth of this superlattice in the zincblende structure. It is necessary then, in the beginning of the study, to verify if this phase can be stable or not. Thus, we examined the mechanical stability via the elastic constants and investigated the comparison with the stable wurtzite structure taken as reference. Regarding the electronic properties from theoretical framework, the problem of the underestimation of the bandgap using the local density and the generalized gradient approximations (LDA and GGA) of the density functional theory (DFT) is, in particular, very remarkable for ZnO. Recent works have predicted the values of 0.710 eV [10] for ZnO and 1.811 eV [11] for GaN, which are lowered than the experimental ones by 78% and 45% respectively. Consequently, this error affects considerably the value of the large bandgap discontinuity at the heterointerface for $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ layered structure. In order to overcome this problem and improve the bandgap of the superlattice we used the most recent proposed approximation called modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential [12]. This technique is capable to describe with high accuracy the electronic structure of semiconductors and insulators giving rise to a significantly improved bandgap values to be much closer to the experimental ones. Because of the lack of data for structural and electronic properties of the studied superlattice, we used two different ab initio techniques FP-LAPW and LCPAO in order to help understanding the related properties and consolidate our results.

The present investigations are organized as follows. In Section 2, we describe the computational methods used in this work. Theoretical results are compared and discussed in Section 3. Section 4 presents a summary of our results and conclusions.

2. Computational details

The simulation of the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ structure in the (001) direction is achieved with $1 \times 1 \times 1$ zincblende

supercell containing 8 atoms (Fig. 1(a)), while the $1 \times 1 \times 2$ wurtzite structure of the superlattice is modeled for two possible configurations $(\text{GaN})_n/(\text{ZnO})_n$ ($n=1,2$) (Fig. 1(b), (c)) in order to achieve more stability between them. The calculation of structural and electronic properties was performed using both full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) and linear combination of localized pseudo-atomic orbital (LCPAO) methods, based on the density functional theory (DFT) [13,14]. Although the LAPW method with mBJ is sufficient and gives accurate values, the use of another method such as LCPAO to solve the Kohn–Sham equations is beneficial in order to better understand the predicted values according to different chosen approximations. The description of the specific parameters corresponding to each technique is given as follows.

2.1. FP-LAPW

We used the full-potential linear augmented plane-wave method (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code [15] which self-consistently finds the eigenvalues and eigenfunctions of the Kohn–Sham equations for the system [13,14]. We used both the Generalized Gradient Approximation (GGA) as parameterized by Perdew et al. [16], which includes the second order gradient components, and the Local Density Approximation (LDA) coupled with the modified Becke–Johnson exchange potential (mBJ). The core states of Ga, N, Zn and O atoms are self-consistently treated and relativistically relaxed in a spherical approximation, whereas the valence states are treated self-consistently within the semi-relativistic approximation (spin–orbit coupling excluded). The valence electron configurations used in the calculations are Ga ($3d^{10}4s^24p^1$), N ($2s^22p^3$), Zn ($3d^{10}4s^2$) and O ($2s^22p^4$). The wave function, charge density and potential are expanded by spherical harmonic functions inside non-overlapping spheres surrounding the atomic sites (muffin-tin spheres) and by a

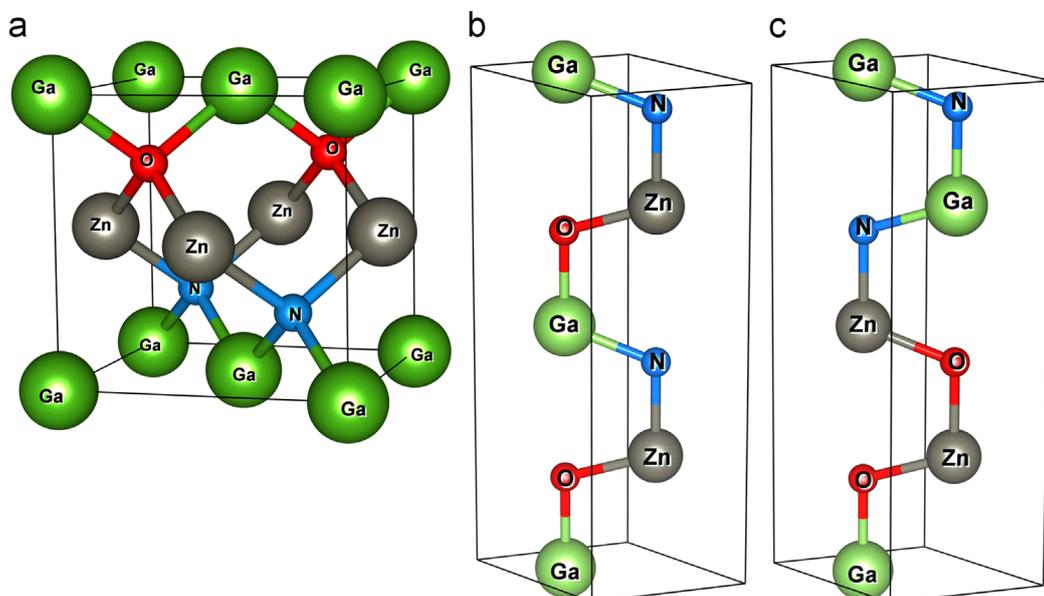


Fig. 1. Unit supercells of (a) $1 \times 1 \times 1$ zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$, (b) $1 \times 1 \times 2$ wurtzite $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ and (c) $1 \times 1 \times 2$ wurtzite $(\text{GaN})_2/(\text{ZnO})_2$.

plane-wave basis set in the remaining space of the unit cell (interstitial region). The maximum l quantum number for the wave function expansion inside atomic spheres is confined to $l_{max} = 10$. The charge density is Fourier-expanded up to $G_{max} = 8.5(Ry)^{1/2}$. The convergence parameter $R_{MT}k_{max}$ which controls the size of the basis set in these calculations is set to 7 (k_{max} is the maximum modulus for the reciprocal lattice vector and R_{MT} is the average radius of the muffin tin spheres). The muffin tin radius values for Ga, N, Zn and O were chosen at 1.96, 1.68, 2 and 1.73 atomic units (a.u.) respectively. The reciprocal space is sampled by a $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst–Pack mesh [17] with sufficient 868 k -vectors in the irreducible Brillouin zone. The iteration process is repeated until the calculated total energy of the crystal converges to less than 10^{-5} Ry.

2.2. LCPAO

For LCPAO method [18], we used $6 \times 6 \times 6$ k points for the k -space integration. The primitive pseudo-atomic basis sets $Ga7.0-s^3p^3d^3f^1$, $Zn6.0-s^3p^3d^3f^1$, $N6.0-s^3p^3d^2$ and $O7.0-s^3p^3d^3$ are used for Ga, Zn, N and O atoms, respectively, where the abbreviation, for example, $Ga7.0-s^3p^3d^3f^1$, represents the employment of three primitive s orbitals, three primitive p orbitals, three primitive d orbitals and one primitive f orbital of a Ga atom which are generated with a confinement radius of 7.0 bohr. The standard DFT pseudo-potential for Zn atom treats $3d^{10}$, $4s^2$ as the valence electrons. In this work, we include the $3s$ and $3p$ states as the valence electrons to improve accurate calculations [19]. The pseudopotentials used in the present calculations were available on the openmx web site [20]. The generalized gradient functional developed by Perdew et al. [16] is used to evaluate the exchange-correlation energy. The real space grid techniques are used with the cutoff energy of 450 Ry in numerical integrations and solution of the Poisson equation using the fast Fourier transformation (FFT) algorithm. The equilibrium positions of ions are reached by the eigenvector following method where the approximate Hessian is updated by the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) method [20]. The Hellmann–Feynman forces tolerance is 1 mRy/bohr. All total energies were converged to 2.0×10^{-10} Ry.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Fig. 2 shows the renormalized total energy of $(GaN)_1/(ZnO)_1$ superlattice performed over a set of different lattice parameters. Equilibrium structural properties were obtained by fitting the calculated total energies vs volume data to Murnaghan's equation of states [21] using both FP-LAPW and LCPAO methods within LDA and GGA approximations. We have investigated the total energy versus volume for two periods (1 and 2) of the superlattice in the $1 \times 1 \times 2$ wurtzite structure. The comparison with the zincblende structure is illustrated in Fig. 3. We can see that the superlattice of the period one is more stable as shown also in the work of

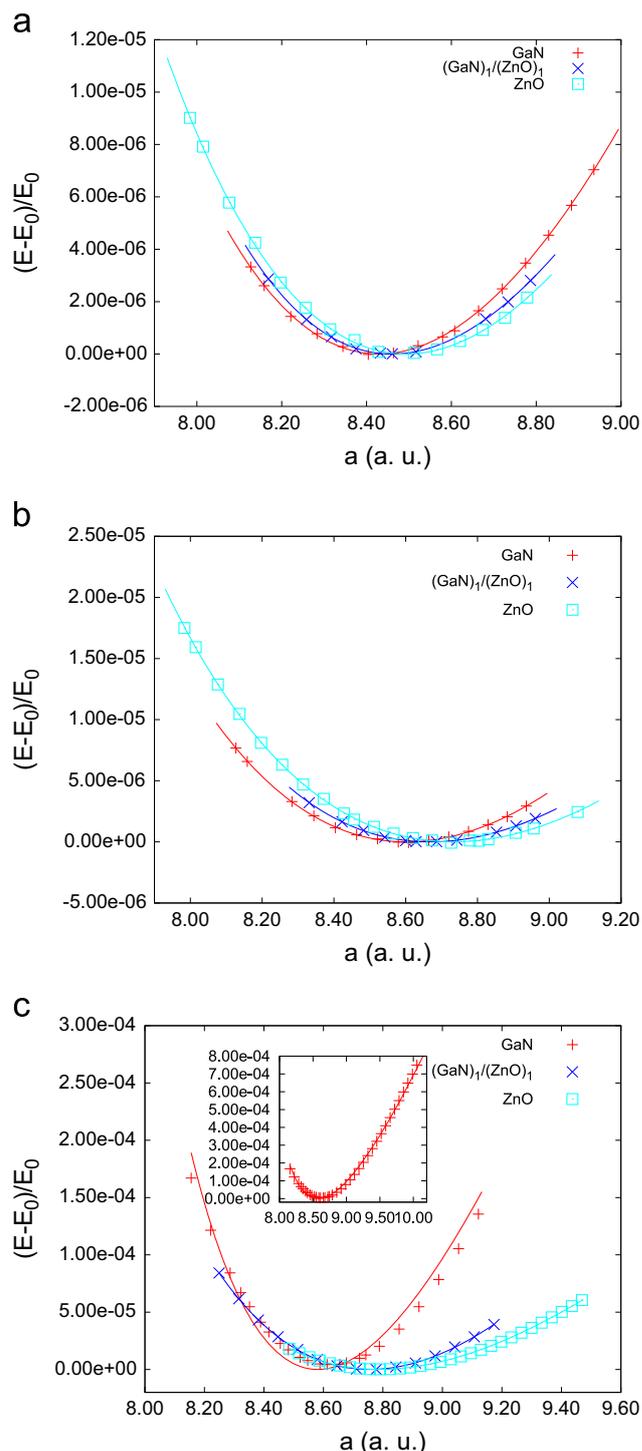


Fig. 2. Renormalized total energy vs lattice parameter of $(GaN)_1/(ZnO)_1$ superlattice and its parent binaries with (a) FP-LAPW(LDA), (b) FP-LAPW(GGA) and (c) LCPAO(GGA). Solid lines represent the fit by Murnaghan EOS.

Di Valentin [46]. The zincblende phase is shown to be metastable. The calculated equilibrium lattice parameters a and c , the bulk modulus B and its first pressure derivative B' are summarized in Table 1 for the zincblende and the stable wurtzite phase compared to those of their parent elements GaN and ZnO (in the zincblende phase). No experimental data are available for the zincblende $(GaN)_1/(ZnO)_1$ superlattice. The only experimental data given by Maida et al. are for the $(Ga_{0.87}Zn_{0.13})(N_{0.83}O_{0.16})$

($a = b = 3.189 \text{ \AA}$, $c = 5.18367 \text{ \AA}$, $c/a = 1.625$) [22] and the $(\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07})(\text{N}_{0.90}\text{O}_{0.10})$ ($a = b = 3.19 \text{ \AA}$, $c = 5.1835 \text{ \AA}$, $c/a = 1.625$) [23] in the wurtzite phase at the temperature of 299 K.

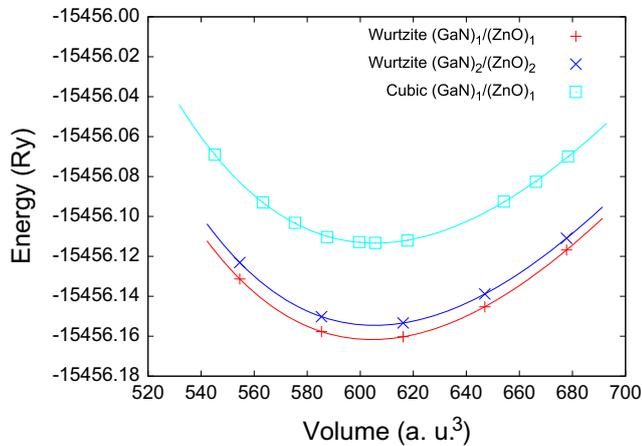


Fig. 3. Total energy vs volume of $1 \times 1 \times 1$ zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice (Fig. 1(a)), $1 \times 1 \times 2$ wurtzite $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice (Fig. 1(b)) and $1 \times 1 \times 2$ wurtzite $(\text{GaN})_2/(\text{ZnO})_2$ superlattice (Fig. 1(c)). Solid lines represent the fit by Murnaghan EOS. The results are obtained by FP-LAPW(LDA).

Table 1

Lattice constants a (\AA) and c (\AA), bulk modulus B (GPa) and its first pressure derivative B' of $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice (in zincblende and wurtzite phases) and of their parent elements (in zincblende phase).

Composition		Present work			Experiment	Other calculations
		FP-LAPW (LDA)	FP-LAPW (GGA)	LCPAO (GGA)		
GaN (zincblende)	a	4.461	4.512	4.541	4.520–4.550 [24,28,25]	4.460 [26], 4.500 [31], 4.550 [32], 4.590 [28], 4.580 [29]
	B	199.556	175.886	193.378	190.000 [27,28,30]	202.000 [26], 176.000 [32], 165.590 [28]
	B'	3.982	3.653	7.492		4.320 [26], 3.300 [32], 4.240 [28]
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (zincblende)	a	4.477	4.587	4.633		
	B	177.853	144.647	128.010		
	B'	4.519	4.283	4.509		
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ (wurtzite)	a	3.179	3.255			3.269 [46]
	c	5.118	5.242			5.311 [46]
	B	183.536	149.588			
	B'	4.771	4.750			
ZnO (zincblende)	a	4.494	4.620	4.650	4.470 [33]	4.634 [37], 4.6329 [39], 4.637 [38], 4.530 [34], 4.489 [35], 4.337 [36]
	B	165.476	129.791	123.091		124.000 [38], 129.190 [37], 165.9 [35], 139.320 [39], 166.649 [36]
	B'	3.939	4.096	5.279		4.330 [35]

Table 2

Elastic constants c_{ij} , Young's modulus E , shear modulus G and Poisson's ratio ν of zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice. All units are in GPa, except the dimensionless Poisson's ratio.

Present work	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B_T	E	G	ν
FP-LAPW(LDA)	233.595	154.612	169.832	180.939	243.518	95.446	0.275
FP-LAPW(GGA)	197.788	128.163	143.284	151.371	208.026	81.839	0.270
Average	215.691	141.387	156.558	166.155	225.772	88.643	0.273

3.2. Structural stability and elastic constants

In order to examine the structural stability of the metastable zincblende structure, we have investigated the elastic conditions which can be expressed at ambient pressure as

$$c_{44} > 0, \quad c_{11} > c_{12}, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0 \quad (1)$$

The calculated elastic constants at equilibrium lattice constant, obtained by cubic2elastic package [40], are reported in Table 2 and well satisfied these elastic stability criteria. Deduced values of the isothermal bulk modulus $B_T = (c_{11} + 2c_{12})/3$, Young's modulus E , shear modulus G and Poisson's ratio ν are mentioned in the same table via Voight–Reuss–Hill (VRH) approximation [41]. The good agreement obtained between the bulk modulus B and B_T testifies the accuracy of our predictive results of the zincblende phase. According to Pugh's criteria [42], B/G ratio can be regarded as an index of the plastic characteristic of materials. The critical threshold value for distinguishing the physical properties of materials is around 1.75. If the B/G ratio is over 1.75, the polycrystal would behave like a ductile material; otherwise, it would act as a brittle material [43]. The zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice tends to perform in a ductile manner since its B/G ratio is 1.874. After having checked the structural stability

of this phase, it is worth studying now these electronic properties as given in the following section.

3.3. Electronic properties

In order to give more accurate results for the superlattice, we have calculated the bandgap values of GaN and ZnO compounds using both mBJ-LDA and mBJ-GGA. As illustrated in Table 3, our bandgap calculations show that the mBJ-LDA is more improved than the mBJ-GGA in accordance with the results of Camargo-Martinez and Baquero [44] for GaN and ZnO. Fig. 4 illustrates the band structure of the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice obtained by both FP-LAPW with mBJ-LDA (Fig. 4(a)) and LCPAO with GGA (Fig. 4(b)). We can see that they are qualitatively similar.

By comparing to the binary parent elements GaN and ZnO, the bandgap of the heterostructure is lowered in amount considerably (see Table 3). This finding is an indication of the strong positive bowing parameter for the GaN/ZnO quaternary alloys. Wang and Wang [7] show that ordering plays an important role in increasing the bandgap and reducing the bowing parameter for these alloys. As an indication, they obtained a value of 4.8 eV for wurtzite structure which is smaller than 11.5 eV [6]. The bandgap of the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice of 1.229 eV is found to be slightly indirect at R point compared to the direct bandgap of 1.350 eV. As a consequence, from technological applications, the superlattice can be viewed then as approximately direct semiconductor and therefore to be considered as optically active material for photonic and optoelectronic devices.

The partial densities of states (PDOS) are illustrated in Figs. 5 and 6. The lowest band for $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice at ~ -21 eV for mBJ-LDA (wien2k) and at ~ -16 eV for LCPAO(GGA) (openmx) is attributed essentially to the O 2s state and the following bands of the width 3.129 eV (mBJ-LDA) and 2.966 eV (LCPAO(GGA)) are mainly consisting of the localized Ga 3d and N 2s states. The estimated widths of the upper valence band (UVBW) and the total valence band (TVBW) for $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice and its binary compounds (GaN and ZnO) are reported in Table 4. The upper valence band (UVB) of the width 8.3 eV (mBJ-LDA) and 7.535 eV (LCPAO(GGA)) is formed by the Ga 4s, N 2p, Zn 3d and O 2p states, but the maximum of the (UVB) is dominated by N 2p and Zn 3d states in the Zn–N interface of our zincblende superlattice. This gives rise to the p – d repulsion

which has been intensely debated as the responsibility of the bandgap narrowing in the wurtzite like structure [45]. In the other hand, the non-negligible O 2p state in the (UVB) must be also considered as the origin of this visible light absorption mechanism produced by this bandgap narrowing. This was explained on the basis of the recent photoluminescence (PL) studies by some local inhomogeneity of the Zn and O atom densities leading to the impurity levels into the bandgap (i.e. empty impurity just above the valence band and/or filled impurity levels just below the conduction band) [46]. The conduction band originates from the contribution of the Ga, Zn, N and O atoms with variable amounts.

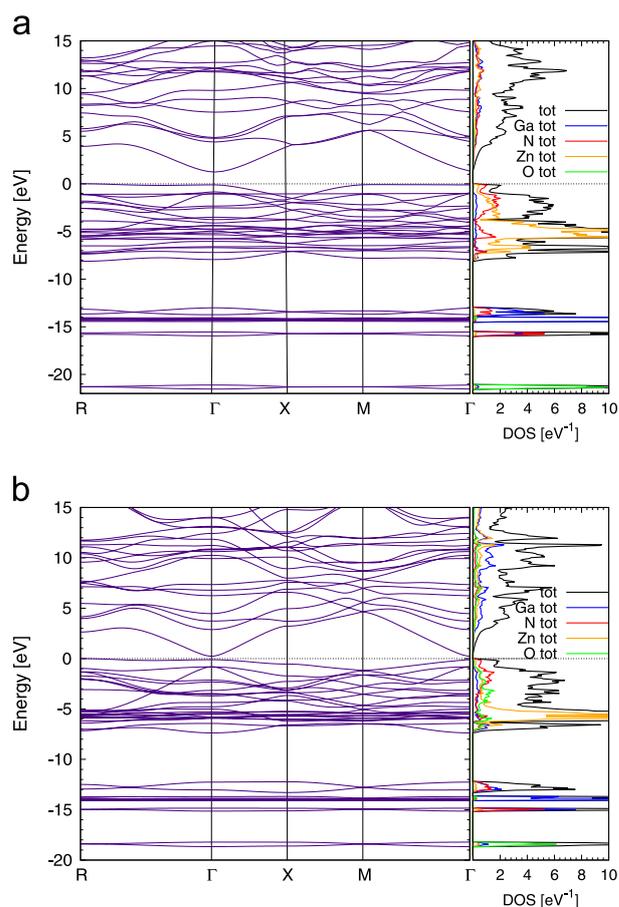


Fig. 4. Band structures and total DOS of $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice obtained by (a) mBJ-LDA and (b) LCPAO(GGA).

Table 3

Calculated bandgap values by FP-LAPW (mBJ-LDA and mBJ-GGA) and LCPAO (GGA). All energies are in eV.

Composition		Present work			Type	Experiment	Other calculations
		mBJ-LDA	mBJ-GGA	LCPAO(GGA)			
GaN	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	3.180	2.952	1.600	D	3.250 at RT [47] 3.300 at 1.6 K [47]	1.930 [26], 1.747 [48], 1.811 [11] 1.520 [32], 1.706 [49], 3.130 [44]
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$	$E_g(R^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.229		0.241	I		3.360 ^a [46]
	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	1.350		0.352			
ZnO	$E_g(\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c)$	2.594	1.279	0.804	D	3.270 at RT [33]	0.710 [10], 0.641 [50] 2.470 ^b [34]

^a Wurtzite phase.

^b GW calculation.

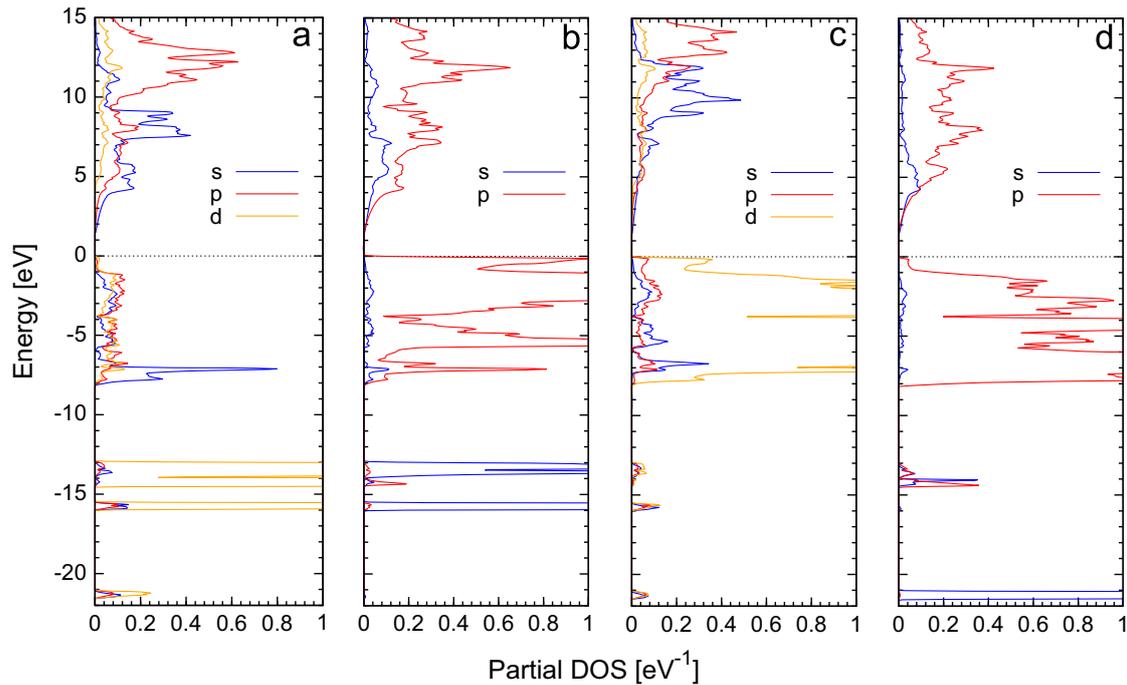


Fig. 5. Partial DOS of $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice for (a) Ga, (b) N, (c) Zn and (d) O calculated with mBJ-LDA.

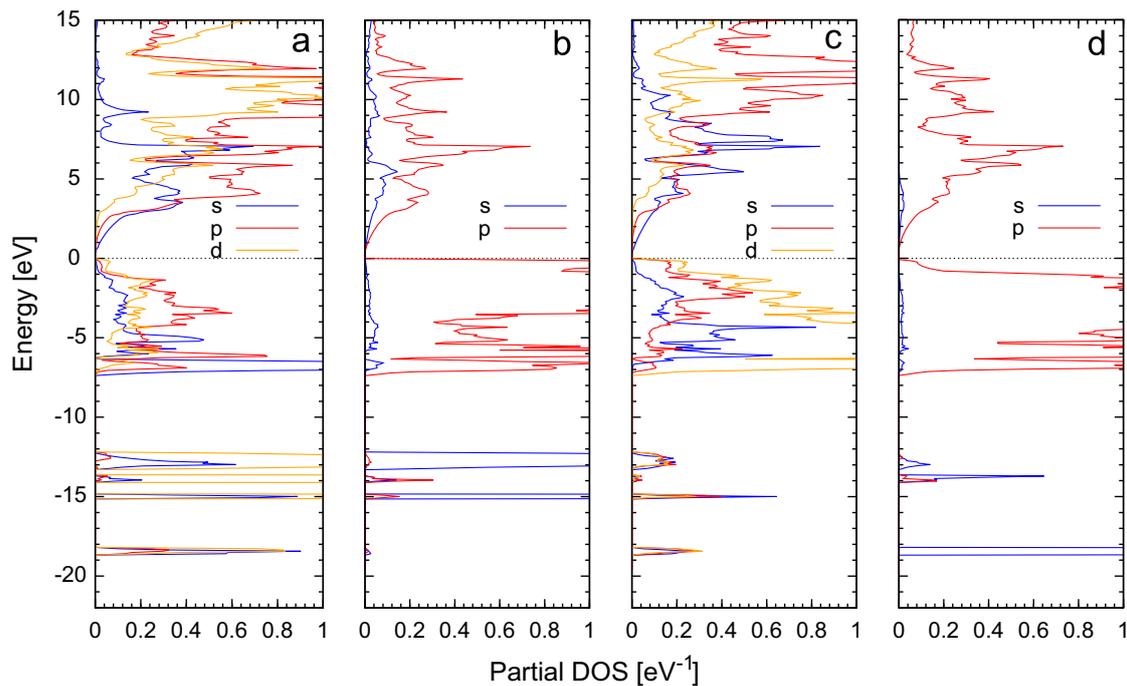


Fig. 6. Partial DOS of $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice for (a) Ga, (b) N, (c) Zn and (d) O calculated with LCPAO(GGA).

Table 4

Calculated upper valence bandwidth (UVBW) and total valence bandwidth (TVBW). All energies are in eV.

Composition	UVBW		TVBW	
	mBJ-LDA	LCPAO(GGA)	mBJ-LDA	LCPAO(GGA)
GaN	6.704	6.974	16.637	15.872
$(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$	8.300	7.535	21.701	18.758
ZnO	4.037	6.012	19.786	17.715

The effective mass of the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice is an important property to be exploited in order to determine the efficiency of its PEC cell. In this context we have evaluated the effective masses of electron for the $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice as well as for the pure GaN and ZnO, from Γ point along the principle directions of the Brillouin zone using the following expression:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

Table 5

The calculated effective mass of electron along each directions from Γ point obtained by mBJ-LDA.

Directions	Effective mass (m^*/m_0)		
	GaN	(GaN) ₁ /(ZnO) ₁	ZnO
$\Gamma \rightarrow X$	0.147	0.168	0.190
$\Gamma \rightarrow L$	0.178	–	0.197
$\Gamma \rightarrow R$	–	0.189	–
$\Gamma \rightarrow M$	–	0.224	–
Average	0.162	0.194	0.194
Other Calc.	0.165 [51]	–	0.193 [52]

Our results computed by mBJ-LDA are given in Table 5, showing that the effective mass of electron is isotropic for the (GaN)₁/(ZnO)₁ superlattice and equal to 0.194 m_0 .

4. Conclusion

In this study we have investigated the structural and electronic properties of the hypothetical zincblende (GaN)₁/(ZnO)₁ superlattice. The structural optimizations as well as the electronic band structures are obtained using both full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) and linear combination of localized pseudo-atomic orbital (LCPAO) methods. The structural stability is verified for the hypothetical zincblende structure via the elastic criteria and the comparison with the wurtzite stable one is investigated. The bandgap of the parent's elements GaN and ZnO is obtained to be more improved with mBJ-LDA than with mBJ-GGA. Our estimated mBJ-LDA bandgap value of the studied superlattice is slightly indirect (1.229 eV). This is lowered considerably than those of GaN and ZnO, indicating the strong bowing parameter as it is observed in previous studies for the wurtzite structure. We have found that the origin of this decrease is attributed to the p – d repulsion of the Zn–N interface and to the presence of the O p electron. The electron effective mass is found to be isotropic. Good agreement is obtained between two used methods and available theoretical and experimental data. We hope that our predictive results of the zincblende (GaN)₁/(ZnO)₁ superlattice can be used as reference for future theoretical and experimental works.

Acknowledgements

This work is supported by the National Research Program (PNR) under Project no. 43/08.

References

- [1] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8286–8287.
- [2] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* 440 (2006) 295.
- [3] Ricky W. Chuang, Rong-Xun Wu, Li-Wen Lai, Ching-Ting Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231113.
- [4] N.S. Lewis, *MRS Bull.* 32 (2007) 808–820.
- [5] K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20504–20510.

- [6] M.N. Huda, Y. Yan, S.-H. Wei, M.M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 195204–195208.
- [7] S. Wang, L.-W. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 065501–065504.
- [8] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjón, B. Marb, A. Muñoz, M.J. Herrera-Cabrera, *Microelectron. J.* 36 (2005) 928–932.
- [9] K. Sammook, B.K. Kang, K. Sang-Woo, H.Y. Dae, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 2581–2584.
- [10] Y.Z. Zhu, G.D. Chen, H. Ye, A. Walsh, C.Y. Moon, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 245209–245215.
- [11] D. Li, X. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1731–1734.
- [12] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134–195143.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [14] R. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density-Functional Theory*, Springer Verlag, New York, 1990.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented-Plane-Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [17] H.J. Monkhost, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [18] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 045121–045128.
- [19] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén, B. Patroens, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2029–2031.
- [20] <http://www.openmx-square.org>.
- [21] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244–247.
- [22] M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, K. Domen, *Chem. Phys. Lett.* 416 (2005) 225–228.
- [23] M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, K. Domen, *Mater. Trans.* 47 (2006) 295–297.
- [24] M. Van Schilfgaarde, A. Sher, A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* 178 (1997) 8–31.
- [25] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, England, 2005.
- [26] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, G. Merad, *J. Cryst. Growth* 366 (2004) 86–93.
- [27] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, A. Mujica, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 16612–16623.
- [28] S. Saib, N. Bouarissa, *Physica B: Condens. Matter* 387 (2007) 377–382.
- [29] U.S. Sharma, P.S. Bisht, U.P. Verma, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 025501.
- [30] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8423–8425.
- [31] V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 7178–7186.
- [32] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, S.F. Matar, *Solid State Sci.* 11 (2009) 200–206.
- [33] A. Ashrafi, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101.
- [34] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén, B. Partoens, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 125505.
- [35] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 306–310.
- [36] B. Amrani, R. Ahmed, F. El Haj Hassen, *Comput. Mater. Sci.* 40 (2007) 66–72.
- [37] M.P. Molepo, D.P. Joubert, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 094110–094116.
- [38] J. Uddin, G.E. Suiseria, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 245115–245121.
- [39] M. Kalay, H.H. Kart, S. Ozdemir Kart, T. Cagin, *J. Alloys Compd.* 484 (2007) 431–438.
- [40] A.H. Reshak, J. Morteza, *J. Alloys Compd.* 543 (2012) 147–151.
- [41] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349–354.
- [42] S.F. Pusg, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [43] L. Guo, S.T. Zhang, W.J. Feng, G. Hu, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1205–1214.
- [44] J.A. Camargo-Martinez, R. Baquero, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 195106–195113.
- [45] H. Pan, Y.-W. Zhang, *Nano Energy* 1 (2012) 488–493.
- [46] C. Di Valentin, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7054–7062.
- [47] S.V. Novikov, N.M. Stanton, R.P. Campio, R.D. Morris, H.L. Green, C.T. Foxon, A.J. Kent, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 015018.
- [48] R. Ahmed, H. Akbarzadeh, Fazal-e-Aleem, *Physica B: Condens. Matter*, 370 (2005) 52–60.
- [49] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, M. Driz, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2009) 432–438.
- [50] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindrana, A. Kjekhusa, H. Fjellva, U. Grossner, B.G. Svensson, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 162–168.
- [51] S.C.P. Rodrigues, A.L. Rosa, L.M.R. Scolfaro, D. Beliaev, J.R. Leite, R. Enderlein, J.L.A. Alves, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 981–988.
- [52] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindrana, A. Kjekhusa, H. Fjellva, U. Grossner, B.G. Svensson, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 043709.

Bibliographie

- [1] Ryu Abe. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 11(4) :179–209, dec 2010. [4](#)
- [2] Sadao Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley-Blackwell, feb 2005. [33](#)
- [3] International Energy Agency. [Key world energy statistics](#). 2016. [1](#), [2](#)
- [4] Rashid Ahmed, H. Akbarzadeh, and Fazal e Aleem. A first principle study of band structure of III-nitride compounds. *Physica B : Condensed Matter*, 370(1-4) :52–60, dec 2005. [39](#)
- [5] B. Amrani, Rashid Ahmed, and F. El Haj Hassan. Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy. *Computational Materials Science*, 40(1) :66–72, jul 2007. [33](#)
- [6] R. J. Angel. Some practical aspects of studying equations of state and structural phase transitions at high pressure. In *High-Pressure Crystallography*, pages 21–36. Springer Netherlands, 2004. [32](#)
- [7] O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, and M. Driz. First principles study of the relative stability and the electronic properties of GaN. *Computational Materials Science*, 47(2) :432–438, dec 2009. [39](#)
- [8] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO : Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7) :071101, oct 2007. [11](#), [33](#), [39](#)
- [9] A. B. M. Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo Suemune, Young-Woo Ok, and Tae-Yeon Seong. Growth and character-

- rization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, 76(5) :550–552, jan 2000. [8](#), [11](#)
- [10] 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. Karlheinz Schwarz, Technische. Universitat Wien Wien, Austria, Austria ISBN 3-9501031-1-2, 2001. [30](#)
- [11] F. Bloch. Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit. *Zeitschrift fur Physik*, 57(7-8) :545–555, jul 1929. [25](#)
- [12] W. L. Bond. Precision lattice constant determination. *Acta Crystallographica*, 13(10) :814–818, oct 1960. [10](#)
- [13] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927. [17](#)
- [14] Max Born. On the stability of crystal lattices. i. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36(02) :160–172, apr 1940. [29](#), [36](#)
- [15] J. A. Camargo-Martínez and R. Baquero. Performance of the modified becke-johnson potential for semiconductors. *Physical Review B*, 86(19) :195106, nov 2012. [39](#)
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, aug 1980. [25](#)
- [17] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, and Yuanxu Wang. Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2) :306–310, may 2009. [33](#)
- [18] Ministère de l'énergie. Energies nouvelles, renouvelables et maitrise de l'énergie, 2016. [2](#)
- [19] Portail Algerien des ENERGIES RENOUVELABLES. [Le potentiel énergies renouvelables en Algérie le plus important d'Afrique du Nord](#). 2010. [2](#)

- [20] P. A. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 123(792) :714–733, apr 1929. [25](#)
- [21] H Dixit, R Saniz, D Lamoen, and B Partoens. The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(12) :125505, mar 2010. [33](#), [39](#)
- [22] J. Edgar, S. Strite, and I. Akasaki. *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semi-Conductors*. INSTITUTION OF ENGINEERING & T, 2011. [8](#)
- [23] E. Fermi. Un Metodo Statistico per la determinazione di Alcune priorieta dell' atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602, 1927. [23](#)
- [24] Vladimir A. Fonoberov and Alexander A. Balandin. Excitonic properties of strained wurtzite and zinc-blende GaN/Al_xGa_{1-x}N quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 94(11) :7178–7186, dec 2003. [33](#)
- [25] Eberhard K. U. Gross and Reiner M. Dreizler, editors. *Density Functional Theory*. Springer US, 1995. [4](#)
- [26] L. Guo, S. T. Zhang, W. J. Feng, and G. Hu. A first-principles study on the structural, elastic, electronic, and optical properties of CdRh₂O₄. *Journal of Materials Science*, 49(3) :1205–1214, oct 2013. [36](#)
- [27] R Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349–354, may 1952. [36](#)
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, nov 1964. [21](#)
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, 1964. [22](#)
- [30] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12) :126501, 2009. [6](#)

- [31] J.C. Jones. Technical note : Total amounts of oil produced over the history of the industry. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2(2) :199, 2009. [1](#)
- [32] M. Kalay, H.H. Kart, S. Özdemir Kart, and T. Çağın. Elastic properties and pressure induced transitions of ZnO polymorphs from first-principle calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2) :431–438, sep 2009. [33](#)
- [33] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, and G. Merad. Properties of strained zinc-blende GaN : first-principles study. *Journal of Alloys and Compounds*, 366(1-2) :86–93, mar 2004. [33](#), [39](#)
- [34] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, U. Grossner, and B. G. Svensson. Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 100(4) :043709, aug 2006. [44](#)
- [35] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvåg, U. Grossner, and B. G. Svensson. Electronic structure and band parameters for Zn (o, s, se, te). *Journal of Crystal Growth*, 287(1) :162–168, jan 2006. [39](#)
- [36] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17) :11425–11438, may 1996. [10](#)
- [37] Sung-Kyu Kim, Se-Young Jeong, and Chae-Ryong Cho. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing. *Applied Physics Letters*, 82(4) :562–564, jan 2003. [8](#)
- [38] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015. [24](#)
- [39] T. Kogure and Y. Bando. Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surfaces by electron beam irradiation. *Journal of Electron Microscopy*, 47(2) :135–141, jan 1998. [8](#)
- [40] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 :A1133–A1138, 1965. [21](#)

- [41] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha. Improving the modified becke-johnson exchange potential. *Physical Review B*, 85(15), apr 2012. [28](#)
- [42] S. Kurtz. *Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry (Revision)*. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), nov 2012. [2](#)
- [43] Dan Li, Xinghong Zhang, Zhenye Zhu, and Huayu Zhang. First-principles calculation of structural, electronic, and optical properties of zinc-blende $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys. *Solid State Sciences*, 13(9) :1731–1734, sep 2011. [39](#)
- [44] Kazuhiko Maeda, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Nobuo Saito, Yasunobu Inoue, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. GaN :ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 127(23) :8286–8287, jun 2005. [3](#), [29](#)
- [45] Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Daling Lu, Tsuyoshi Takata, Nobuo Saito, Yasunobu Inoue, and Kazunari Domen. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 440(7082) :295–295, mar 2006. [v](#), [4](#)
- [46] Mahlaga P. Molepo and Daniel P. Joubert. Computational study of the structural phases of ZnO. *Physical Review B*, 84(9) :094110, sep 2011. [33](#)
- [47] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12) :5188–5192, jun 1976. [31](#)
- [48] Hadis Morko and mit zgr. *Zinc Oxide*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, jan 2009. [8](#)
- [49] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, sep 1944. [32](#)
- [50] S V Novikov, N M Stanton, R P Champion, R D Morris, H L Geen, C T Foxon, and A J Kent. Growth and characterization of free-standing zinc-blende (cubic) gan layers and substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 23(1) :015018, 2008. [11](#), [39](#)
- [51] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, 1985. [36](#)

- [52] T. Ozaki. [Open source package for Material eXplorer](#), 2014. [30](#)
- [53] Hui Pan and Yong-Wei Zhang. GaN/ZnO superlattice nanowires as photocatalyst for hydrogen generation : A first-principles study on electronic and magnetic properties. *Nano Energy*, 1(3) :488–493, may 2012. [42](#)
- [54] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, oct 1996. [26](#), [31](#)
- [55] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244–13249, jun 1992. [25](#)
- [56] S. F. Pugh. XCII. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367) :823–843, aug 1954. [36](#)
- [57] Ali H. Reshak and Morteza Jamal. DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2k code : A new package (ortho-elastic). *Journal of Alloys and Compounds*, 543 :147–151, dec 2012. [36](#)
- [58] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, and S.F. Matar. Structural and electronic properties of zinc blende $B_xGa_{1-x}N$ nitrides. *Solid State Sciences*, 11(1) :200–206, jan 2009. [33](#), [39](#)
- [59] S C P Rodrigues, A L Rosa, L M R Scolfaro, D Beliaev, J R Leite, R Enderlein, and J L A Alves. Miniband structures and effective masses of n-type -doping superlattices in GaN. *Semiconductor Science and Technology*, 13(9) :981, sep 1998. [44](#)
- [60] S. Saib and N. Bouarissa. Structural phase transformations of GaN and InN under high pressure. *Physica B : Condensed Matter*, 387(1-2) :377–382, jan 2007. [33](#)
- [61] Andreas Savin, Reinhard Nesper, Steffen Wengert, and Thomas F. Fässler. ELF : The electron localization function. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(17) :1808–1832, sep 1997. [57](#)

- [62] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4) :361–376, 1926. [17](#)
- [63] Jorge Serrano, Angel Rubio, Eduardo Hernández, Alfonso Muñoz, and Andrés Mujica. Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures. *Physical Review B*, 62(24) :16612–16623, dec 2000. [33](#)
- [64] Uma Shankar Sharma, P S Bisht, and U P Verma. Electronic and structural properties of group III nitrides and phosphides using density functional theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(2) :025501, dec 2008. [33](#)
- [65] M. E. Sherwin and T. J. Drummond. Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase AlN, GaN, and InN on β -SiC. *Journal of Applied Physics*, 69(12) :8423–8425, jun 1991. [33](#)
- [66] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5) :542–548, 1927. [23](#)
- [67] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*, 102(22), jun 2009. [27](#)
- [68] Jamal Uddin and Gustavo E. Scuseria. Theoretical study of ZnO phases using a screened hybrid density functional. *Physical Review B*, 74(24) :245115, dec 2006. [33](#)
- [69] Cristiana Di Valentin. Electronic structure of $(\text{ga}_{1-x}\text{zn}_x)(\text{n}_{1-x}\text{o}_x)$ photocatalyst for water splitting by hybrid hartree-fock density functional theory methods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(15) :7054–7062, apr 2010. [vi](#), [33](#), [35](#), [39](#), [45](#), [46](#), [52](#)
- [70] M. van Schilfgaarde, A. Sher, and A.-B. Chen. Theory of AlN, GaN, InN and their alloys. *Journal of Crystal Growth*, 178(1-2) :8–31, jun 1997. [33](#)
- [71] L. Vegard. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1) :17–26, Jan 1921. [47](#)

- [72] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8) :1200–1211, aug 1980. [25](#)
- [73] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675–3696, sep 2003. [10](#), [11](#)
- [74] Shuzhi Wang and Lin-Wang Wang. Atomic and electronic structures of GaN/ZnOAlloys. *Physical Review Letters*, 104(6) :065501, feb 2010. [39](#)
- [75] Masatomo Yashima, Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Crystal structure and optical properties of $(\text{ga}_{1-x}\text{zn}_x)(\text{n}_{1-x}\text{o}_x)$. *Chemical Physics Letters*, 416(4-6) :225–228, dec 2005. [33](#)
- [76] Masatomo Yashima, Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. Crystal structure analysis of $(\text{ga}_{0.93}\text{zn}_{0.07})(\text{n}_{0.90}\text{o}_{0.10})$ oxynitride photocatalyst. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 47(2) :295–297, 2006. [33](#)
- [77] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, and Su-Huai Wei. Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys. *Physical Review B*, 77(24) :245209, jun 2008. [39](#)
- [78] Alex Zunger, S. Wagner, and P. M. Petroff. New materials and structures for photovoltaics. *Journal of Electronic Materials*, 22(1) :3–16, jan 1993. [2](#)
- [79] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4) :041301, aug 2005. [10](#)

Résumé Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de la structure hypothétique cubique $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ en super-réseau. La stabilité de la structure est vérifiée par les propriétés élastiques et la comparaison de l'énergie totale avec sa phase stable wurtzite. L'énergie de gap calculée est légèrement indirecte et inférieure à celle des binaires parents GaN et ZnO. Ceci indique un fort paramètre de courbure. Nous avons constaté que l'origine de cette diminution est attribuée à la répulsion $p-d$ de la liaison Zn-N et de la présence de l'électron p de l'oxygène. Nous espérons que nos résultats prédictifs de la phase zinc blende du $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ puissent servir comme référence pour les futurs travaux de recherche aussi bien théoriques qu'expérimentaux sur les matériaux non-isovalents.

Mots Clés DFT, FP-LAPW, GaN₁ZnO₁, non-isovalent, Stabilité, Propriétés électroniques.

Abstract We studied the structural and electronic properties of the hypothetical cubic structure $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ in superlattice. The stability of the structure is verified by the elastic properties and the comparison of the total energy with its wurtzite stable phase. The calculated bandgap is slightly indirect and slightly lower than that its parent binaries. This indicates a strong bowing parameter. We have found that the origin of this decrease is attributed to the repulsion $p-d$ of the Zn-N bond and the presence of the p -electron of oxygen. We hope that our predictive results can serve as a reference for future theoretical as well as experimental research of non-isovalent materials.

Keywords DFT, FP-LAPW, GaN₁ZnO₁, non-isovalent, Stability, Electronic Properties.

ملخص لقد درسنا الخصائص الهيكلية و الإلكترونية للبنية المكعبية الفرضية لـ $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ في الشبكة المحسنة. يتم التحقق من استقرار البنية من خلال خصائص المرونة و مقارنة الطاقة الإجمالية ببنيتها المستقرة wurtzite. إن طاقة الفجوة المحسنة غير مباشرة نوعا ما و قيمتها دون طاقة الثنائيات المتجاورة (المتقاربة) ZnO و GaN. يشير ذلك إلى خاصية إنحناء بارزة. لقد تبين لنا أن مصدر هذا الإنحناء يرجع إلى تنافر $p-d$ للرابطة Zn-N و إلى وجود إلكترون p للأكسجين. أملنا أن تسخر نتائجنا التوقعية لبنية zinc blende لـ $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ كمرجعية للأبحاث المستقبلية، نظرية كانت أم تجريبية، حول المواد غير متشاكلة (غير تناظرية)

كلمات مفتاحية DFT، FP-LAPW، GaN₁ZnO₁، غير isovalent، الاستقرار، خصائص الإلكترونية

