



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Computationnelle

Par :

Mr BOUCHIKHI Ismail

Sur le thème

Etude numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde du zinc comme un matériau conducteur transparent

Soutenue publiquement le 25/06/2019 devant le jury composé de :

Mr BENDAHMANE Fawzi	MCB à l'Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur à l'Université de Tlemcen	Encadreur
Mme BERREZOUG Hiba Imene	Docteur à l'Université de Tlemcen	Co-Encadreur
Mr BRAHMI Bedr Eddine Nabil	MCA à l'Université de Tlemcen	Examineur



Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH l'Elevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aider à réaliser et accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Automatique de Tlemcen (LAT), et le Laboratoire de Physique Théorique (LPT), département de physique, Faculté des Sciences, l'université de Tlemcen.

*En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse, Monsieur **MERAD Abdelkrim**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle, ses précieux conseils et sa disponibilité dont il a fait preuve tout au long de la rédaction de ce mémoire. Qu'il reçoive ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie mon Co-Encadreur **Mme BEREZZOUG Hiba Imène**, Docteur à l'Université de Tlemcen pour sa contribution scientifique, ainsi que pour son sens de l'humour et son sens de l'humour. Je la remercie également de m'avoir soutenue et encouragé dans mon travail.*

*Je remercie vivement **Mr BENDAHMANE Fawzi**, Maître de Conférences « B » à l'Université de Tlemcen pour m'avoir honoré en acceptant de présider le Jury.*

*Je remercie également Monsieur **Mr BRAHMI Bedr Eddine Nabil**, Maître de Conférences « A » à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant d'examiner ce modeste travail.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont soutenu pour leur sacrifices, et encouragé durant ces années d'étude que Dieu me les gardes.

À la grandeur de deux personnes, mon grand-père et ma grand-mère.

À mon très cher frère et mes très chères sœurs

(Yacine, Meriem, Malika Ahlem)

À mon très cher neveu

(Islam)

À mes très chers oncles et ma cher tante (B.Azzedine, B.Lahcen .B.Ahmed.B.Mohamed)

À l'étudiante (A.Lassar), Elle m'a beaucoup aidé dans mes études

À mes très chers collègues (L.Nadjibe, B.Mohammed.M.Amine .S.Mohammed)

À mes très chers amis d'A-Z

À toutes ma famille (bouchikhi).



Sommaire

Sommaire

Table des figures.....	7
Liste des tableaux.....	9
Introduction générale :.....	11
Chapitre I : Généralités sur l'Oxyde de Zinc (ZnO).....	13
Introduction :.....	14
I.1 Propriétés physiques du ZnO cristallin :.....	14
I.1.1 Propriétés structurales :.....	14
I.1.2 Propriétés électroniques :.....	17
I.1.3 Propriétés électriques :.....	18
I.1.4 Propriétés optiques :.....	19
I.1.5 Propriétés électromécaniques :.....	21
I.1.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :.....	21
I.2 Domaines d'application du ZnO :.....	23
I.2.1 Les capteurs de gaz:.....	23
I.2.2 Les électrodes transparentes.....	23
I.2.3 Les dispositifs piézoélectriques.....	24
I.2.4 Les cellules solaires.....	24
Conclusion :.....	25
Références.....	26
Chapitre II : Outils Théoriques.....	29
Introduction.....	30
II .1.L'équation de Schrödinger.....	30
II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.3. L'approximation de Hartree-Fock.....	31
II.4.La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	32
II.4.1. La Théorème de Hohenberg et Kohn(1964).....	32
II.4.2. L'approche de Kohn et Sham.....	33
II.4.3. Fonctionnelle d'échange –corrélation.....	34
II.4.4.a-Approximation de la densité locale (LDA).....	34
II.4.5.b- Approximation du gradient généralisé (GGA).....	35
II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées +orbital locales a potentiel total (FP-LAPW+LO).....	37

II.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	38
II.5.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	39
II.5.3. Méthode (APW+LO).....	40
II.5.4. Concept de la méthode FP-LAPW.....	40
II.5.6. Concept du général du code simulation WIEN2K.....	41
II.5.6.a-Paramètre de coupure.....	42
II.5.6.b-Echantillonnage de zone de Brillouin.....	42
Conclusion.....	42
Références.....	43
Chapitre III : Résultats et Discussions.....	46
Introduction.....	47
III.1 Détails de calcul.....	47
III.2- Propriétés structurales.....	49
III. 3. Propriétés électroniques.....	51
III.3.1. Structures de bandes.....	51
III.3.2 Densités d'états (DOS).....	52
III.4 Propriétés optiques.....	55
III.4.1 Fonction diélectrique.....	55
III.4.2 Indice de réfraction.....	58
Conclusion.....	59
Références.....	60
Conclusion Générale.....	62

Table des figures

Figure I.1 : Représentation des structures cristallines en ZnO[4]	15
Figure I.2 : Structure de wurtzite du ZnO représentant la coordination tétraédrique du ZnO et O.	16
Figure (I.3) structure de bande pseudo potentielle de la structure wurtzite du ZnO [7].	18
Figure I.4. Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b) [12].	20
Figure I.5 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [18]).	22
Figure I.6 : Exemples d'applications des électrodes transparentes [22]	23
Figure I.7 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [24].	25
Figure II-1. Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.	38
Figure III.1 : Structure cristalline du ZnO en phase: (a) wurtzite(B4), (b) zinc-blende(B3).	48
Figure III.2 :la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la GGA-PBE pour les phases zinc blende (B3) et wurtzite (B4).	50
Figure III.3: La structure de band de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-mBJ.	52
Figure III.4 : DOS ZnO Zinc Blende GGA-PBE	53
Figure III.5 : DOS ZnO Zinc Blende GGA- mBJ	54
Figure III.6 : DOS ZnO Wurtzite GGA-PBE	54

Figure III.7 : DOS ZnO Wurtzite GGA-mBJ	55
Figure III.8 : la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.	57
Figure III.9 : la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$.	58
Figure III.10 :L'indice de réfraction pour les deux phases de ZnO	59

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [5].	17
Tableau III.1- les paramètres de mailles, le module de compressibilité et sa première dérivée calculés pour le ZnO.	50
Tableau III.2- Energie de gap(eV) calculée pour les phases wurtzite et de zinc-blende de ZnO.	51
Tableau III.3 Les paramètres optique calculé des deux phases de ZnO avec la GGA-PBE et GGA-mBJ	59



Introduction Générale

Introduction générale :

Depuis de nombreuses années L'oxyde de zinc est un matériau connu et utilisé à des fins très diverses. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, ce qui a donné le même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, de la cosmétique, etc., utilise encore ce matériau à partir duquel des dizaines de milliers de tonnes sont produites chaque année [1]. Le ZnO a été étudié dans les années 1990 pour être utilisé en microélectronique, mais il a été préféré à son concurrent naturel, le nitrure de gallium, dont les propriétés étaient mieux connues. Les composants optoélectroniques émettant de la lumière bleue pouvaient ainsi voir la lumière du jour.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type (II-VI) avec une large bande directe de 3,3eV à température ambiante et une énergie de liaison d'excitation libre de 60 MeV. Il est de plus en plus remarqué par les chercheurs en raison de sa combinaison unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que la non-toxicité, de très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique et un faible coût de production.

En raison de cette diversité, le ZnO a reçu une attention considérable en raison de ses applications telles que les capteurs de gaz, les électrodes transparentes, les dispositifs piézoélectriques et les cellules solaires. Les efforts théoriques et expérimentaux sont énormes dans l'étude des propriétés fondamentales des matériaux existants et la recherche sur des nouveaux matériaux.

Ce matériau est un semi-conducteur de la famille des oxydes transparents conducteurs (Oxydes transparents conducteurs : TCO), qui sont des matériaux remarquables dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, la formation d'eugénate, la composition alimentaire et la protection solaire. Il est donc urgent d'explorer de nouveaux matériaux TCO à hautes performances et à faible coût, en particulier ceux de la famille ZnO, et d'optimiser leurs propriétés électroniques et optiques.

L'objectif de notre travail est l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques (structure de bande, fonction diélectrique, l'indice de réfraction.....etc.) de l'oxyde de Zinc (ZnO) dans les deux phases zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ).

Dans ce cadre, on utilise les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k, utilisée pour le calcul les propriétés physiques des matériaux. C'est la méthode la plus utilisé et la plus efficace depuis plusieurs années [2].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se divise en trois parties :

- ✚ Au premier chapitre, nous présenterons une généralité de nos matériaux.
- ✚ Le deuxième chapitre rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]
- ✚ Le dernier chapitre présente les résultats calculés des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux étudiés.

Ces résultats sont commentés et comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Enfin, nos travaux se terminent par une conclusion générale.

Référence :

- [1] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [2] Reiner M. Dreizler Eberhard Engel. Density Functional Theory, An Advanced Course. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

Chapitre I : *Généralités sur
l'Oxyde de Zinc (ZnO)*

Introduction :

Les matériaux oxydes semi-conducteurs transparents et conducteurs (TCO) constituent des sujets de recherche d'actualité brûlante à cause de leurs excellentes propriétés optoélectroniques, car ils remplissent des fonctions de couche fenêtre optique de type électrode pour minimiser les réflexions à l'interface air-cellule solaire, de revêtements pour la protection contre la corrosion, de varistors pour la protection contre les fortes intensités de courant, etc.

Parmi ces oxydes, l'oxyde de zinc est un matériau binaire de type II-VI sont des corps composés formés à partir d'un élément de la II^{ème} colonne et d'un élément de VI^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Il constitue un matériau de premier choix à cause de ses propriétés exceptionnelles telles que son gap optique direct de 3,3 eV, son énergie excitonique de 60 MeV, la plus forte valeur de tous les semi-conducteurs susceptibles d'être exploités à l'heure actuelle par l'industrie, sa stabilité contre la photo-corrosion, etc.[1]

Le traitement chimique humide est possible pour le ZnO, ce qui offre la possibilité de fabriquer des dispositifs de petite taille. Le ZnO possède une résistance élevée aux dommages causés par les radiations, ce qui en fait un candidat idéal pour les applications spatiales, Le ZnO est peu coûteux, non toxique et compatible avec les procédés de fabrication des semi-conducteurs. Fait important, le ZnO a été synthétisé avec diverses nanostructures. Les jonctions p-n à l'échelle nanométrique peuvent augmenter le débit d'injection des porteurs bien plus que celui d'une diode plane. Sur la base de ces avantages [2], le ZnO a connu un regain d'intérêt pour la recherche visant à obtenir un rendement élevé pour les LED ultra brillantes, les diodes laser et les photos détecteurs ultra-rapides, la barrière thermique, les fenêtres optiques dans les cellules solaires [3].

I.1 Propriétés physiques du ZnO cristallin :

Dans cette session, nous présentons les bases de la physique de l'état solide à partir d'un cas imaginaire simple, le monocristal idéal du ZnO.

I.1.1 Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc (ZnO) présent dans la nature est connu sous le nom de Zincite. L'oxyde de zinc peut être présent sous trois différentes formes cristallines voire la figure (I.1) : la structure hexagonale Wurtzite B4, cubique Zinc blende B3 ou la structure sel gemme cubique métastable B1 (sel de Rocksalt, avec la même structure [4] que le chlorure de sodium) qui est formé à haute pression (10-15 GPa).

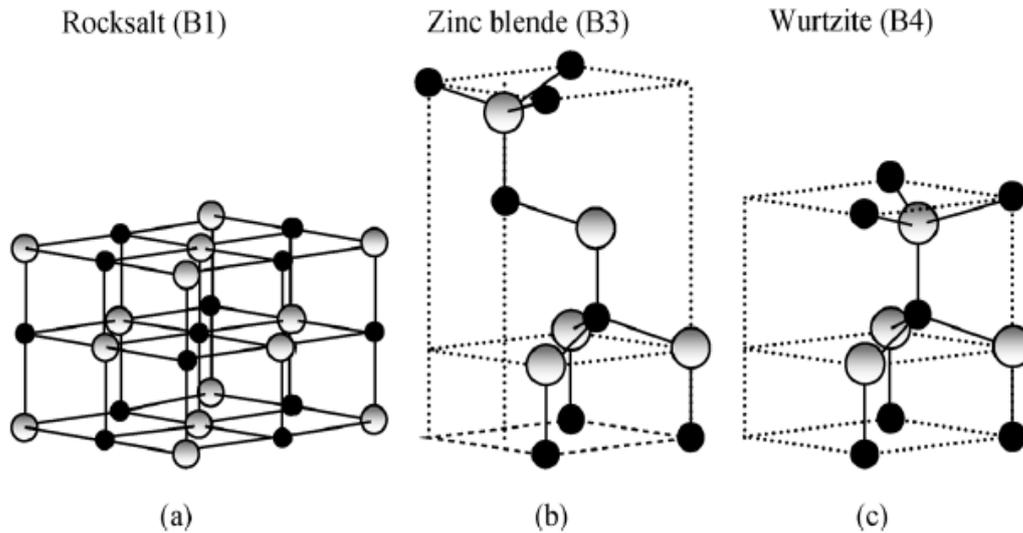


Figure I.1 : Représentation des structures cristallines en ZnO à l'aide d'un bâtonnet et d'une boule : (a) du sel de roche cubique (B1), (b) du mélange cubique de zinc (B3), et (c) de la wurtzite hexagonale (B4). Les sphères grises et noires ombrées représentent respectivement les atomes Zn et O [4].

Le ZnO se cristallise dans une structure de Wurtzite avec un maillage hexagonal suivant le groupe spatial P63mc dans la notation Hermann-Mauguin, à température ambiante [4]. Cette structure est une pile de couches doubles compactes (Zn et O), selon la direction [0002] aussi appelée axe c. Les paramètres de la cellule élémentaire sont $a=0.32496\text{nm}$, $c=0.52042\text{ nm}$ et $\beta=120^\circ$, avec un rapport $c/a=1,601$ proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1.633$) (figure I.2) [5]. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa. La coordination 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 .

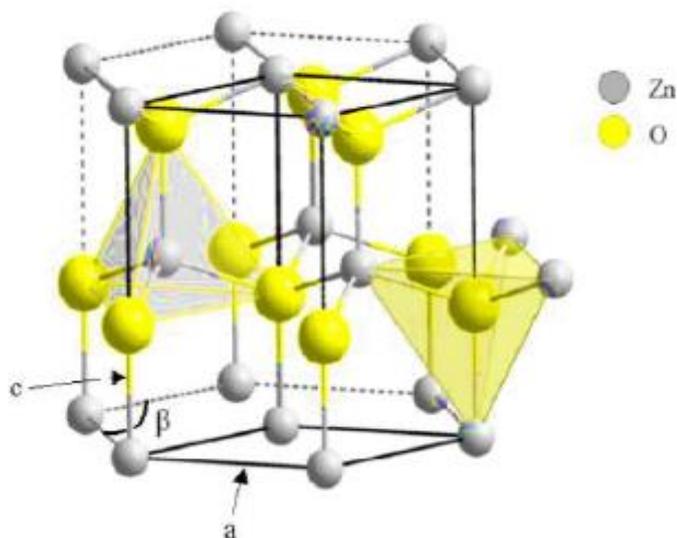


Figure I.2 : Structure de wurtzite du ZnO représentant la coordination tétraédrique du ZnO et O.

En ce qui concerne la liaison O-Zn, la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le zinc et 3.44 pour l'oxygène) lui confère également un caractère hautement ionique [5]. D'autant plus que la structure de Wurtzite est non-centrosymétrique. Ainsi, la cristallisation du ZnO sous forme de Wurtzite lui confère la propriété d'être un matériau polaire le long de son axe c. Le côté zinc (Zn) est indiqué par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est indiqué (000-1) ou (-c). On observe, même en l'absence de déformation, une polarisation macroscopique avec la structure polaire du ZnO attachée à sa structure Wurtzite. ZnO a une polarisation non nulle le long de l'axe c, appelée polarisation spontanée, de -0.05 m^{-2} [5].

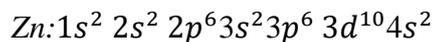
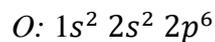
Tableau I.1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [5].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de Maille		a=3.2499Å
		c=5.2060 Å
		c/a=1.6019 Å
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proches voisins	Suivant l'axe c	d=1.96 Å
	Pour les autres axes	d=1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre =1.31 Å, O neutre = 0.66 Å
	Liaison ionique	Zn^{2+} =0.60 Å, O^{2-} =1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0.70 Å
		O^{2-} =1.24 Å

On constate d'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion données dans le tableau I.1 que la structure de l'oxyde de zinc est relativement ouverte, car les atomes de zinc et d'oxygène occupent seulement 40% du volume du cristal avec des espaces vides, de rayon 0.95 Å. Souvent, dans certaines conditions, les atomes de zinc en excès peuvent se trouver dans des vides ou des espaces interstitiels. Les propriétés particulières de l'oxyde liées aux phénomènes semi-conducteurs peuvent ainsi être expliquées, photoconductivité, luminescence, propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

I.1.2 Propriétés électroniques :

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

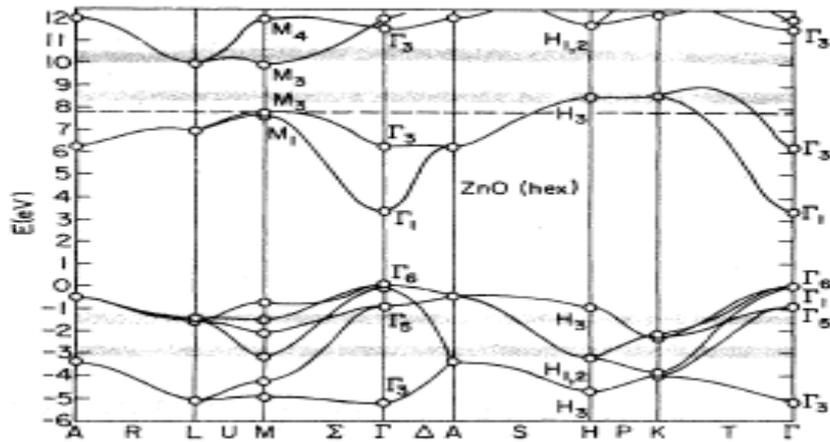


Figure (I.3) structure de bande pseudo potentielle de la structure wurtzite du ZnO [7].

D'après la figure (I.3), il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV [7].

I.1.3 Propriétés électriques :

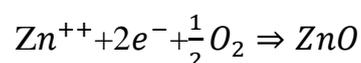
L'oxyde de zinc est un matériau binaire de type II-VI qui a une largeur de bande interdite 3.3 eV [1]. Cette valeur de bande passante peut varier entre 3.30 eV et 3.39 eV en fonction de la méthode de préparation et du taux de dopage. Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage [8] :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, principalement en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des trous d'oxygène (les centres créés agissent alors comme donneurs d'électrons)
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^- , Cl^-).

Il est intéressant de remarquer que le dopage du ZnO par l'aluminium diminue la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant ainsi le taux d'oxydation du Zn [9]. Ce phénomène peut avoir une grande importance car il réduirait considérablement l'adsorption de l'oxygène, qui a été l'une des principales causes de limitation de l'utilisation du ZnO comme conducteur transparent.

Dans la pratique, une semi-conductivité de type n n'est obtenue que par un dopage. Les niveaux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atome/cm³), permettant d'obtenir de très faibles résistivités (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [10].

En ce qui concerne les couches d'oxyde pur, la conductivité élevée des couches d'oxyde est généralement due à la forte concentration des porteurs (électrons), puisque la mobilité dans ces couches est nettement inférieure en volume à celle du matériau correspondant [11]. La concentration élevée d'électrons est attribuée à l'écart par rapport à la stœchiométrie (ou à des défauts dans la structure). L'écart par rapport à la stœchiométrie peut être dû à des carences anioniques ou à un excès de cations dans la position interstitielle. Dans la plupart des cas, la nature exacte des défauts structurels est encore incertaine [11]. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique



Récemment, la conductivité de type p a été obtenue par Wyckoff, ce qui était impossible auparavant.

Le ZnO possède des propriétés électriques étudiées depuis longtemps, ce qui lui permet d'avoir un champ d'utilisation très large, mais les faibles valeurs de mobilité des porteurs ne lui permettent pas de rivaliser dans le domaine des composants électriques. Cependant, ce problème est maintenant résolu avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la fabrication de monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où une mobilité dans la gamme entre $200 \text{ cm}^2\text{V.s}$ et 300 K a été observée. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO, en spécial des cristaux non dopés, sont largement dépendantes de la méthode et des conditions thermodynamiques de leur croissance [11]. De plusieurs études ont démontré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut modifier de façon significative les propriétés des cristaux. Par exemple, on a remarqué que pour les cristaux de ZnO à haute résistivité et à forte concentration de porteurs de charge, le traitement sous air ou sous oxygène donne l'effet inverse pour les cristaux de ZnO une résistivité élevée, mais faible résistance [11].

I.1.4 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le domaine visible en raison de son grand écart, ce qui lui permet d'être classé comme oxyde conducteur transparent (TCO) lorsqu'il est dopé. Ce matériau est susceptible de laisser passer jusqu'à 90 % de la lumière visible.

En raison de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière qui se propage dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de biréfringence optique. La diffusion de la lumière se fera dans ce cas dans deux directions. Ainsi, d'une part, il se propagera dans la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction appelé indice de réfraction ordinaire noté n_o . D'autre part, il se propagera dans la seconde direction avec une polarisation perpendiculaire à l'axe optique avec un indice de réfraction appelé extraordinaire noté n_e [12].

La figure I.4 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde.

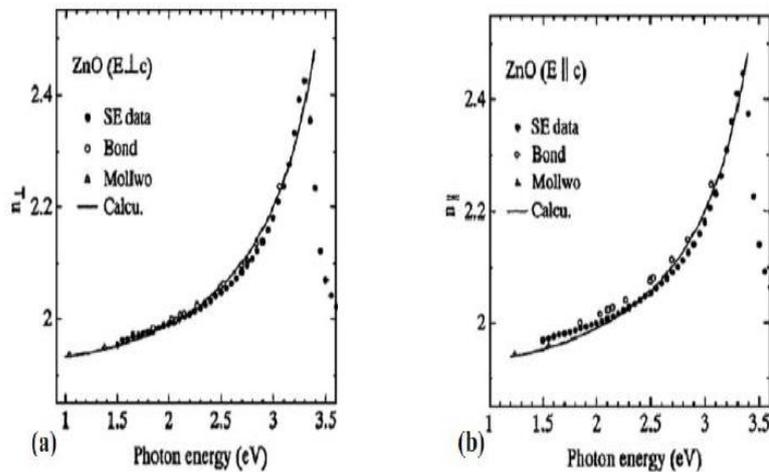


Figure I.4. Dispersion des indices de réfraction n_o (a), n_e (b) [12].

L'oxyde de zinc à l'état massif l'indice de réfraction égale 2 sous forme des couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions dans lesquelles les couches sont réalisées. L'indice de réfraction a une valeur comprise entre 1.7 et 2.2 [13].

Selon les conditions d'élaboration et de traitement ultérieur, la luminescence du ZnO est principalement observée dans deux domaines : la région d'ultraviolet (et le vert) comme d'autres bandes dans la région visible sont parfois observées. Exemples : bleu (2.88 eV - 430 nm), jaune (2.2 eV - 564 nm) ou rouge (1.9 eV - 640 nm) [14].

La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV - 369 nm) correspond à l'exciton, tandis que la luminescence visible est due à des défauts liés à des niveaux profonds, comme les carences en zinc interstitiel et en oxygène [15].

I.1.5 Propriétés électromécaniques :

La structure du cristal de ZnO est du groupe de symétrie $C4 6v$ (P63mc) phase wurtzite. Le cristal à base de ce matériau possède des propriétés piézoélectriques, c'est-à-dire sous l'effet de la tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique entraîne une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes piézoélectriques sont variables en fonction de son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de -0.52 C/m^2 et de $+1.20 \text{ C/m}^2$ [16].

I.1.6 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les oxydes transparents et conducteurs (Oxydes transparents conducteurs : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle des doubles propriétés de conductivité électrique et de transparence dans le domaine du visible [17], la recherche s'est réellement intensifiée depuis les années 1980. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

L'un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications publiées chaque année sur ces documents. La figure I.5 illustre l'évolution du nombre de publications sur l'oxyde de zinc, l'oxyde d'indium et l'oxyde d'étain des années 1970 à 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont montré les meilleures propriétés. Nous notons que l'oxyde de zinc est le plus récemment étudié. L'explication peut être due au fait que l'oxyde de zinc est également utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (DEL) émettant des rayons UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, il existe de nombreux autres oxydes métalliques ayant des propriétés plus ou moins similaires. De nombreux exemples seront donnés dans cet état de l'art (voir La figure I.5).

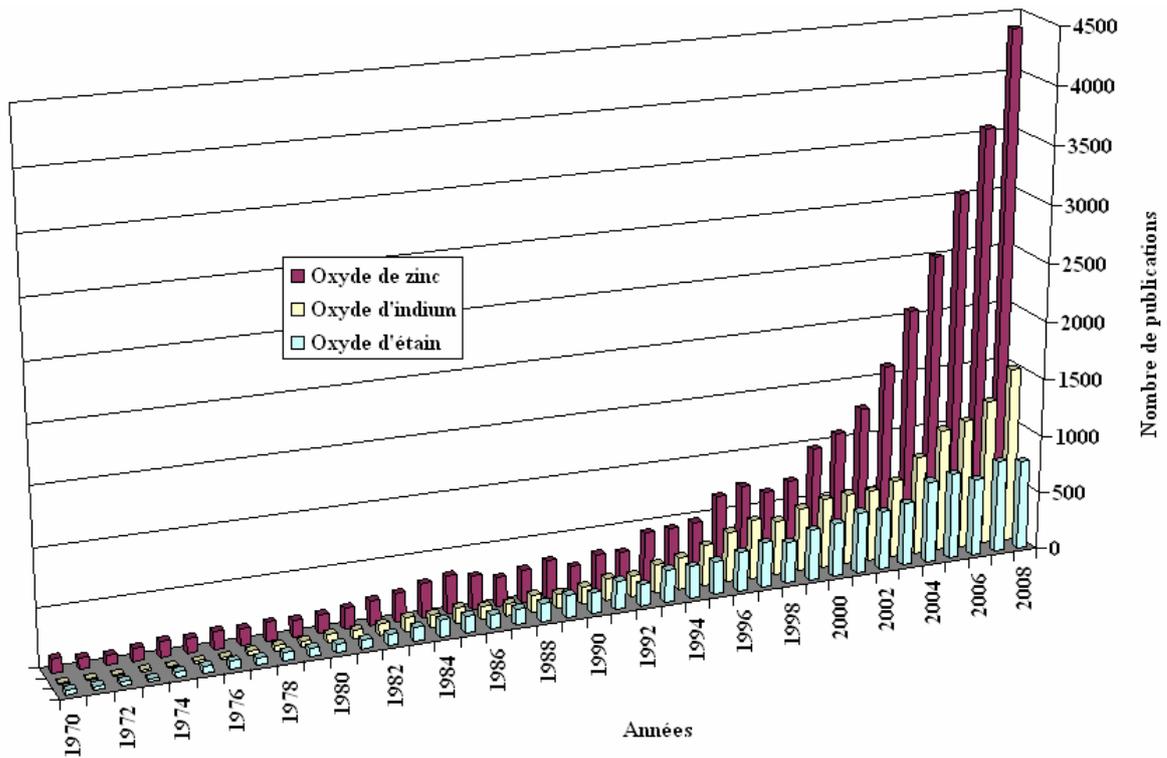


Figure I.5 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [18]).

De nombreuses applications en électronique et/ou optoélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux à la fois électriquement conducteurs et transparents dans le domaine visible (écrans plats, écrans à cristaux liquides, cellules solaires, etc.). Dans la plupart des cas, ce type d'application implique l'utilisation de ces matériaux comme film mince sur un support (ou substrat).

Une des solutions consiste à utiliser des matériaux à large bande passante (supérieure à 3 eV) et à conduction électronique élevée comme la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que : SnO₂, In₂O₃, ZnO.... [19]. Ces TCOs ont un écart élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction (BC), ou même dans cette bande, pour des TCOs fortement dopés. Cela signifie que le BC est déjà bien rempli d'électrons à température ambiante, ce qui rend les TCO conducteurs. De plus, l'écart élevé des TCO (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons avec une énergie inférieure à cet écart, ce qui les rend transparents à la lumière visible.

Dans la majorité des cas, l'oxyde de zinc (ZnO) est de plus en plus utilisé pour cette application. Ce dernier (ZnO) constitue le point central de ce travail [20].

I.2 Domaines d'application du ZnO :

I.2.1 Les capteurs de gaz:

La mesure de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va générer une augmentation de la conductivité [21] de la couche de ZnO tandis que la présence d'un gaz oxydant va entraîner un comportement inverse. La limite de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liées aux matériaux utilisés, que ce soit en termes de composition, de morphologie ou d'état de surface. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂) et du monoxyde de carbone (CO) [21].

I.2.2 Les électrodes transparentes

Les applications des électrodes transparentes sont nombreuses [22]. Aujourd'hui, l'augmentation spectaculaire du marché des dispositifs optoélectroniques, qui nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente, a considérablement augmenté la demande de films transparents et conducteurs. Les écrans plats (cristaux liquides ou LCD, diodes électroluminescentes organiques ou OLED), les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques ou les dispositifs d'éclairage sont autant d'applications qui nécessiteront à l'avenir des électrodes transparentes. Propriétés spécifiques (figure I.6).

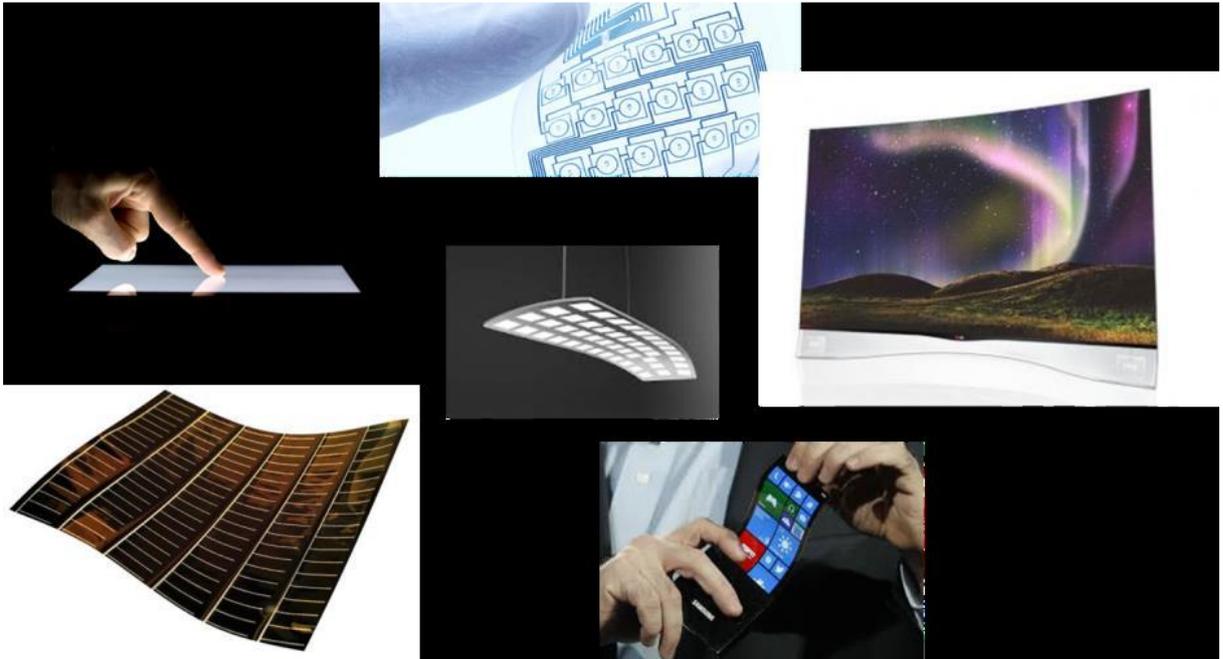


Figure I.6 : Exemples d'applications des électrodes transparentes [22]

I.2.3 Les dispositifs piézoélectriques

La piézoélectricité, découverte en 1817 par le père René Just Haüy, est la propriété de certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, inversement, de se déformer quand on leur applique un champ électrique (effet inverse).

L'oxyde de zinc (ZnO) a l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non symétriques, ce qui entraîne un déplacement du centre de gravité lors de déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre se traduit par l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage à travers le cristal en raison de sa périodicité, créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui provoque la déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé différents domaines d'application, entre autres, les dispositifs à ondes acoustiques [23].

I.2.4 Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des systèmes faits de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est le résultat de l'effet photovoltaïque du matériau utilisé, qui capte l'énergie des photons reçus pour libérer les porteurs de charge de la bande de valence vers la bande de conduction [24].

A ce jour, la majorité des cellules solaires sont fabriquées à partir de silicium. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut être utilisé comme électrode transparente sur la couche supérieure du "front de contact" pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière (Figure I.7)

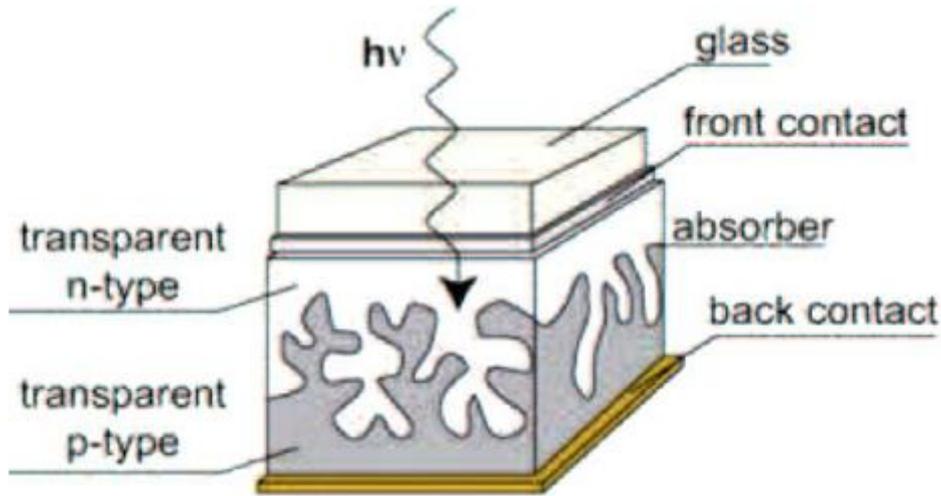


Figure I.7 : Schéma de la structure d'une cellule solaire [24].

Les résultats d'une étude ont montré que l'utilisation du ZnO en surface et dans certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent que selon la méthode de développement, le ZnO peut révéler une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En fait, plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau.

Conclusion :

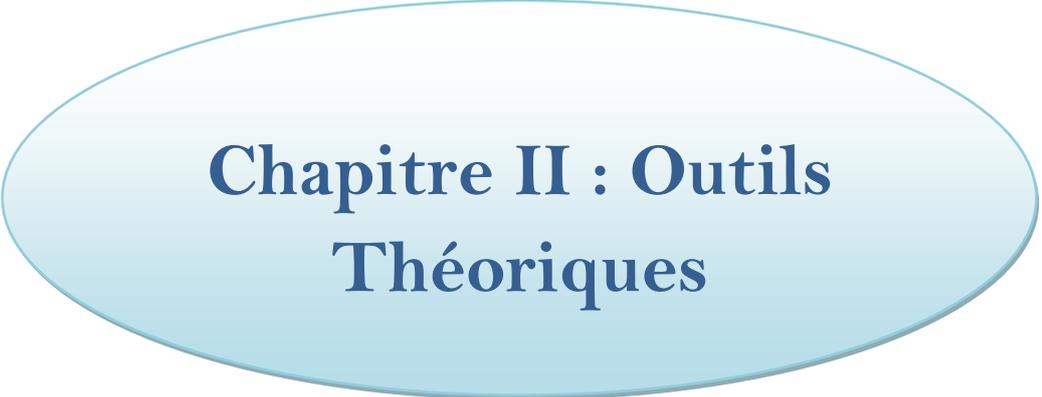
Dans ce premier chapitre, nous avons fait une étude bibliographique menée sur l'oxyde de zinc (ZnO) a permis de donner une présentation de ses propriétés structurales, électronique et optiques afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de ces propriétés. Les matériaux semi-conducteurs (ZnO) ont une large gamme des propriétés électroniques et optiques qui sont améliorées dans de nombreuses applications pratiques telles que les LED ultra brillantes, les diodes laser et les photos détecteurs ultra-rapides, la barrière thermique, les fenêtres optiques dans les cellules solaires.

Références

- [1] PARANTHAMAN, M. Parans, WONG-NG, Winnie et BHATTACHARYA, Raghu N. (éd.). Matériaux semi-conducteurs pour cellules photovoltaïques solaires. 2016.
- [2] ABDELKADER, Hafdallah, FAYSSAL, Ynineb, WARDA, Daranfed, et al. Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO: Al élaborées par spray ultrasonique. *Nature & Technology*, 2012, no 6, p. 25.
- [3] JANOTTI, Anderson et VAN DE WALLE, Chris G. Principes de base de l'oxyde de zinc en tant que semi-conducteur. *Rapports sur les progrès de la physique*, 2009, vol. 72, no 12, p. 126501.
- [4] MORKOÇ, Hadis et ÖZGÜR, Ümit. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons, 2008.
- [5] DIOUF, Alioune Aidara. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE PHOTOLUMINESCENCE ET DE RÉFLECTIVITÉ DE COUCHES MINCES DE ZnO ÉPITAXIÉES SOUS JETS MOLECULAIRES ET DÉTERMINATION À L'AIDE DU MODELE D'ISING DES PROPRIÉTÉS FERROMAGNÉTIQUES DE NANOMATÉRIAUX DE ZnO DOPÉS PAR DES IMPURETÉS MAGNÉTIQUES. 2017. Thèse de doctorat. Cheikh Anta Diop University.
- [6] JIN, B. J., IM, S., et LEE, S. Yl. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, no 1-2, p. 107-110.
- [7] POWELL, R. A., SPICER, W. E., et MCMENAMIN, J. C. Photoemission studies of wurtzite zinc oxide. *Physical Review B*, 1972, vol. 6, no 8, p. 3056.
- [8] KOHAN, A. F., CEDER, G., MORGAN, D., et al. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no 22, p. 15019.
- [9] TOMINAGA, Kikuo, MURAYAMA, Takakazu, MORI, Ichiro, et al. Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO: Al film. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 386, no 2, p. 267-270.
- [10] MOUSTAGHFIR, Abdellah. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. 2004. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

- [11] HAFDALLAH, Abdelkader. Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique. 2007.
- [12] TAABOUCHE, Adel. Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. 2015. Thèse de doctorat. Université de Constantine 1.
- [13] YAMNA, BAKHA. Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz. 2013. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran.
- [14] FANG, Zebo, WANG, Yinyue, XU, Dayin, et al. Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates. *Optical Materials*, 2004, vol. 26, no 3, p. 239-242.
- [15] VANHEUSDEN, K., WARREN, WL, SEAGER, CH, et al. Mécanismes à l'origine de la photoluminescence verte dans les poudres de phosphore ZnO. *Journal of Applied Physics* , 1996, vol. 79, no 10, p. 7983-7990.
- [16] LOUIZA, Arab. Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. 2012. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.
- [17] BADEKER, K. Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds. *Ann. Phys*, 1907, vol. 22, p. 749.
- [18] GARNIER, Jérôme. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. 2009. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM.
- [19] BELKACEMI, Hamida. Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc. 2011. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER BISKRA.
- [20] FAÏ, Sylvie. L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires. 2003.:
- [21] BEDIA, ASMA. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) POUR DES DISPOSITIFS A APPLICATIONS BIOMÉDICALES. 2015. Thèse de doctorat

- [22] LAURANS, Gildas. Electrode transparente en nanofils d'argent: intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple. 2016. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.
- [23] DOUAYAR, Abdeslam. Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme). 2013.
- [24] biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2017/05/These-Ghomri-Rim.pdf



Chapitre II : Outils Théoriques

Introduction

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. Il est principalement basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations dans le but de faciliter la résolution de cette équation maître.

II .1.L'équation de Schrödinger

On peut considérer tout corps cristallin comme un système unique composé de particules légères (N électrons) et lourdes (M noyaux) [1]. La stabilité des particules est décrite par l'équation de Schrödinger :

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

E : L'énergie totale du cristal.

H : l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie.

ψ : Une fonction d'onde du système dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

Dans le cas où nous avons des noyaux N, nous sommes en présence d'un problème de particules (N+ZN) en interaction électromagnétique (la présence de forces). C'est un problème multi-corps. Le Hamiltonien exact pour ce système est :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

T_n : L'énergie cinétique de noyaux.

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.

V_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la solution d'un problème avec N corps. Il est impossible de résoudre exactement ce problème. Pour déterminer des états propres approximatifs acceptables, il est nécessaire de faire des approximations [1].

II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est à la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, dans laquelle ses auteurs (Born-Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons [2]. Les noyaux peuvent donc être fixés à des positions fixes, ce qui les réduit à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. On obtient alors le problème de l'interaction des particules négatives NZ, se déplaçant dans le potentiel, désormais supposé externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle constante. L'équation devient [3]:

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

II.3. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock [4], est basée sur l'hypothèse de déplacement des électrons de façon indépendante dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Le système de N électrons est réduit à un système d'un seul électron. L'Hamiltonien est alors écrit comme une somme d'Hamiltoniens décrivant un seul électron :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.5})$$

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum K \frac{ZK e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_k|} \quad (\text{II.6})$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum i \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

Ou :

$U_i(r_i)$: l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

r_k : la position fixe des noyaux (k).

$V_i(r_i)$: le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde de l'ensemble du système électronique, sous la forme d'un produit des fonctions d'onde de chacun des électrons [5] et de l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Et

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.9})$$

$$H_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.10})$$

Le champ de Hartree permet de réduire l'équation multiple en un système d'équations à un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion, la fonction totale de l'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. En conséquence, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, où la fonction d'onde électronique est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [5].

$$\psi_e = \Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \cdots & \psi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.11})$$

$N!$: La constante de normalisation.

r_i : Spin orbitales mono-électroniques.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: La constante de normalisation.

II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (appelée par la suite DFT) est un outil théorique largement utilisé depuis quelques décennies pour la description et l'analyse. Les propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, en particulier pour les systèmes qui contiennent un grand nombre d'électrons [6]. Son principe de fonctionnement est le suivant : dans ce modèle, les n électrons qui dépendent de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables. Donc on peut déterminer la fonction d'onde si on connaît la densité électronique [7].

II.4.1. La Théorème de Hohenberg et Kohn(1964)

La densité de charge utilisée comme fonction principale dans le formalisme du DFT permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation électronique de Schrödinger est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Khon [8].

La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn:

➤ **Premier théorème :**

Hohenberg et Kohn ont montré que dans un état fondamental, l'énergie totale du système est également une fonction universelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ c'est-à-dire :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

➤ **Deuxième théorème :**

Hohenberg et Kohn ont montré que la plus faible valeur (minimal) de cette fonction est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui produit cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.13})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental du système.

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un système dans son état fondamental est une fonction de densité d'électrons, ce qui leur a permis d'exprimer cette $E[\rho(r)]$ fonctionnelle selon l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.15})$$

$\int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r$: L'interaction noyaux –électrons.

$F[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn indépendante de la potentiel externe $V_{ext}(r)$.

II.4.2. L'approche de Kohn et Sham

Kohn et Sham (KS)[9] ont proposé en 1965 une méthode pratique pour calculer la densité des électrons comme la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonction $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, l'énergie fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$ se présente sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

Avec :

T_0 : L'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui d'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction électronique [10]. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non-interactifs ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger est alors écrite :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.17})$$

Le potentiel effectif comprend le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interactions, et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} .

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.18})$$

Le potentiel d'échange de corrélation est donné par le potentiel d'échange fonctionnel dérivé :

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.19})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Toutes les équations (II.18), (II.19), (II.20) sont appelées équations de Kohn et Sham, la résolution de ces équations nécessite la connaissance de E_{xc} .

II.4.3. Fonctionnelle d'échange –corrélation

La DFT ne fournissant aucune information sur la forme de la corrélation d'échange fonctionnelle, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes, c'est-à-dire l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.4.4.a-Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) la plus utilisée en physique où l'énergie de corrélation d'échange est évaluée pour obtenir un gaz électronique de densité uniforme ρ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Cette énergie peut être divisée en deux composantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (\text{II.22})$$

Avec : $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

De plus, les calculs quantiques de Monte-Carlo de Ceperley et Alder [11] ont fourni des valeurs précises $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[12] et par Perdew et Zunger [13] pour obtenir finalement une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

La principale source d'erreur dans le LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est surestimée, mais comme elle ne contribue que légèrement à l'énergie totale, l'erreur est faible. Puisque la densité des électrons est considérée comme localement uniforme, il est impossible de décrire correctement les systèmes pour lesquels la densité change brusquement.

II.4.5.b- Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale (LDA) a donné des résultats fiables, mais dans certains cas, elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. C'est pourquoi le gradient de densité d'électrons a été introduit, ce qui a conduit à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalised Gradient Approximations), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Les paramètres utilisés pour le GGA sont différents. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [14], et Perdew et al. (1996) [8]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

II.4.5.b.1- Approximation GGA-PBE

Une formulation simple d'une approximation de gradient généralisée pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [17], dont l'expression de l'échange est:

$$E_X^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_X(S) d\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Une fonction du radient réduit s : $F_X(S) = 1 + K - \frac{K}{bs^2}$

Avec :

$$s = \frac{\nabla\rho}{2K_F\rho'}, \quad K_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho}$$

K=0.804 et b=0.21951

La fonctionnelle de corrélation est:

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^{LDA} + H(r_s, t)] d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Ou :

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{B}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (\text{II.26})$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon_C^{LDA}}{\gamma} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2K_F\rho'}, \quad K_S = \sqrt{4\frac{K_F}{\pi}}$$

$$\gamma = 0.031090690869 e t \beta = 0.066724550$$

Les différents paramètres apparaissant dans ces équations sont déterminés à partir de diverses conditions. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire ces paramètres ont été données Par Perdew et al.

II.4.5.b.2- Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Les approximations LDA et GGA ont donné de bons résultats pour les propriétés d'état fondamentales. En ce qui concerne la structure électronique, ils ont présenté une bonne description de la structure qualitative, mais ils n'ont pas réussi à présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approximations sous-estiment l'écart de plusieurs semi-conducteurs et isolateurs. Afin d'obtenir les meilleurs résultats pour le calcul des écarts, Tran et Blaha[18] ont récemment proposé d'utiliser une version modifiée du potentiel de Becke et Johnson[19] (appelé mBJ modifié par Becke-Johnson potentiel) dans le DFT[6]. Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.27})$$

$\rho_\sigma(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2$: la densité électronique.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \phi_i^*(r) \cdot \nabla \phi_i(r)|$: est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{X,\sigma}^{BR} = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)})$: le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR [19], proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange.

$b_\sigma(r) = |X^3 e^{-X} / 8\pi\rho|^{1/3}$: peut être déterminé à partir d'une équation contenant $\rho, \nabla\rho^2, t$.

σ : Indique le spin.

Pour le potentiel d'échange BR, ils ont utilisé un potentiel de Slater V_X^{slater} au lieu de V_X^{BR} . Pour les atomes, les deux potentiels sont presque identiques [20]. La modification principale De Tran et Blaha [19] se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle dans l'équation (II.27) pour une dépendance linéaire de la racine carrée de la moyenne $\frac{\nabla\rho}{\rho}$. Le paramètre c est donné par:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \left| \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r')} \right| d^3r' \right)^{1/2} \quad (II.28)$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs 0.012 et 1.023 $bohr^{1/2}$ Respectivement [21], et V_{cell} est le volume de la cellule unitaire. La forme modifiée (mBJ) du

Potentiel BJ de l'équation (II.27) est exprimée par l'expression améliorée suivante:

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (II.29)$$

Généralement, le gap augmente avec le paramètre c [21]. Plus de détails sur ce potentiel sont mentionnés dans la référence [21].

En conclusion, l'approximation mBJ augmente le gap énergétique, et donc très proche de l'expérience [22], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps sous-estimés. Les entrefers obtenus par le mBJ couvrent une gamme de systèmes différents allant des semi-conducteurs à petits entrefers aux isolateurs à grands entrefers. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération le trou d'échange. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté d'une manière auto-cohérente dans le code WIEN2K [23] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé à partir des approximations LDA ou GGA.

II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées +orbital locales a potentiel total (FP-LAPW+LO)

On peut théoriquement résoudre les équations de Kohen et Sham lorsque les fonctions d'échange et de corrélation sont connues. Par contre, la résolution d'un système composé d'un nombre infini d'électrons circulant dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions est loin d'être évidente. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes numériques complexes.

Nous avons utilisé le code Wien2k [24] qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus les Orbitales Locales et à Potentiel Total (Full Potential Linearized

Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-LAPW+lo) [24]. C'est une technique utilisée pour résoudre les équations de Kohn et Sham de la DFT.

II.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [25,26] présente dans son article la méthode APW (Augmented Plane Wave). Il a introduit les ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de base pour résoudre des équations à un seul électron, qui correspondent maintenant à Kohn-Sham's équations.

L'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle (figure II-1). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

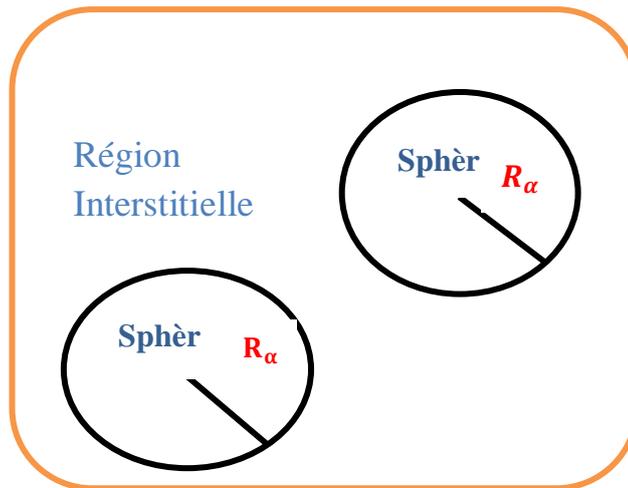


Figure II-1. Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

Les fonctions d'onde et de base APW sont présentes respectivement par les équations:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule.

Y_{lm} : Desharmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement en harmonique sphériques.

r : la position par rapport au centre de la sphère muffin-tin.

$U_{lm}(r)$:est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radial qui s'écrit sou la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.31})$$

$V(r)$:Représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l :Représente l'énergie de linéarisation.

Pour assurer la continuité de la fonction $\rho(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients doivent A_{lm} être développés en fonction des coefficients C_G des ondes existantes dans les régions interstitielles.

$$A_{lm} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega U_l(R_a)}} \sum_G C_G \left(\frac{|K+g|}{R_a} \right) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.32})$$

Les A_{lm} coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes et C_G, U_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (II.32) contiennent le Le terme $U_l(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. On peut donc trouver des valeurs énergétiques dont la valeur $U_l(R_a)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués lorsque les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modification a la méthode APW ont été apportées notamment celle proposées par Koelling [27] et Andersen [28].

II.5.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane waves) Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les Fonctions U_l comme dans la méthode APW et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_r - E_1 \right\} r \dot{U}_l(r) = \dot{r} U_l(r) \quad (\text{II.33})$$

Dans le cas non relativiste [29], ces fonctions radiales $rU_l(r)$ et $r\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Avec:

B_{lm} : Les coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E + E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.35})$$

$O(E - E_l^2)$: l'erreur quadratique énergétique.

II.5.3. Méthode (APW+LO)

Une autre méthode a récemment été proposée par Sjöstedt et al [30], appelée la méthode Augmented Plane Waves + Local Orbital Method (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo). Il est basé sur le concept qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh. Le but était de préciser quel état électronique serait calculé. En effet, il est nécessaire de séparer les états du cœur qui ne participent pas directement aux états de valence atomique de liaison qui sont impliqués. Les états du cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère de l'étain muffin. En outre, par hybridation électronique, certains États sont appelés "semi-noyaux" parce qu'ils participent peu à la liaison. La commande de tous ces différents états est donc assurée par les orbitales locales. Une orbite locale est définie pour un l et un m donnés ainsi que pour un atome donné. On dit local parce qu'il est nul partout sauf dans la sphère de l'étain à muffins. Elle est définie comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

II.5.4. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [31], aucune approximation de la forme du potentiel ou de la densité de charge n'est faite. Ils se développent plutôt dans les harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et dans les séries de Fourier dans les régions interstitielles. C'est l'origine du nom Full-Potential.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{-ti\theta} & r \in I \\ \sum_{ml} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

La densité de charge écrit sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{-kr} & r > R_\alpha \\ \sum_{ml} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

II.5.6. Concept du général du code simulation WIEN2K

Le code informatique WIEN2k[32] est un programme écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques, il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne WIEN2k applique la méthode full-potentiel (Linearized) Augmented plane-Wave and local-orbitals [FP-(L) APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham (KS) de la théorie de la fonction de la densité (DFT).

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le CSHELL SCRIPT. Le calcul s'effectue dans les étapes suivantes :

❖ Génération de la structure

- ✓ Sélection du groupe espace du matériau choisi.
- ✓ Coordonnées du réseau.
- ✓ Sélection de RMT d'atomes convenablement ajustés dans une structure cellulaire unitaire.
- ✓ Pour importer le fichier Cif.

❖ Initialisation

Les matériaux sont initialisés par un processus étape par étape.

- ✓ Détection de la symétrie.
- ✓ Génération de l'entrée automatique.
- ✓ Sélection des k-points générés dans la première Zone Brillouin en coin irréductible.
- ✓ Énergie de séparation minimale requise pour stabiliser la structure cellulaire de l'unité.

❖ Calculs SCF

Lors de l'auto-cohérence fonctionnelle, nous devons faire le bon choix en fonction de la nature des matériaux choisis. Pour un matériau non magnétique, il n'est pas nécessaire de choisir l'option polarisée par rotation. Dans le cas où le matériau est magnétique, les étapes suivantes sont nécessairement envisagées :

- ✓ Polarisation par rotation

- ✓ Couplage spin-orbite (système électronique fortement localisé).
- ✓ Choix de la matrice diagonale dans les systèmes fortement corrélés.
- ✓ Limite de convergence des électrons et de la charge.

Après la réalisation réussie du SCF, différentes propriétés de problèmes sélectionnés sont analysées comme les constantes de réseau d'équilibre, le module de masse, l'énergie cohésive, les structures électroniques, la densité des états, la réponse optique etc.

Des emballages supplémentaires sont également disponibles pour ce code afin d'analyser le comportement élastique et thermique des matériaux sous une large gamme de pression et de température.

II.5.6.a-Paramètre de coupure

Dans le code wien2k [32] le paramètre de coupure c'est le paramètre le plus important, car il définit le nombre des fonctions de base (la taille des matrices). L'énergie cinétique des électrons libres correspondant à K_{max} est appelée l'énergie de coupure (cut-off energy), l'expression de cette dernière étant :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k^2_{max}}{2m_e}$$

II.5.6.b-Echantillonnage de zone de Brillouin

Les zones de Brillouin sont une caractéristique importante des structures cristallines. Il est quelque peu difficile suivre la construction et l'illustration des zones de Brillouin pour un treillis tridimensionnel. Il est beaucoup plus facile suivre la construction des zones de Brillouin pour un treillis bidimensionnel [33]. Bien que le concept de zone ait été introduit par Brillouin en 1930 déjà, il règne toujours dans ce domaine une confusion très grande dans la littérature. C'est la raison pour laquelle nous nous permettrons quelques remarques. La division de l'espace K , identique à l'espace du réseau réciproque du cristal, en zones, s'introduit automatiquement lors de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.39) par les fonctions de Bloch (II.40) [34].

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (E - V)\psi = 0 \quad (II.39)$$

$$\psi_{k,n}(r) = e^{ikr} \cdot u_k(r) \quad (II.40)$$

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Après nous avons exposé brièvement le code Wien2k qui implémente cette méthode.

Références

- [1] TOUAM, Selma. Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires. 2015. Thèse de doctorat. BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [2] BORN, Max et OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [3] MERADI, Mohamed Amine, et al. Etude des propriétés structurales, et électroniques des matériaux à basse de terre rares: par la méthode de premier principe. 2017. Thèse de doctorat.
- [4] DEWAR, Michael James Steuart. *Molecular orbital theory of organic chemistry*. 1969.
- [5] TAYEB, LANTRI. Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A= Ca, Sr et Ba): Etude de premier principe. 2014. Thèse de doctorat.
- [6] MESSUD, Jérémie. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction. 2009. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [7] PERRON, Hadrien. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_4$. 2007. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.
- [8] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [10] KOHN, Walter et SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [11] YOUNG, D. P., HALL, D., TORELLI, M. E., et al. High-temperature weak ferromagnetism in a low-density free-electron gas. *Nature*, 1999, vol. 397, no 6718, p. 412.
- [12] VOSKO, Seymour H., WILK, Leslie, et NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 1980, vol. 58, no 8, p. 1200-1211.
- [13] PERDEW, J. P. JP Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981). *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 23, p. 5048.

- [14] PERDEW, John P., CHEVARY, John A., VOSKO, Sy H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671.
- [15] PERDEW, John P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 1986, vol. 33, no 12, p. 8822.
- [16] PERDEW, J. P. In *Electronic Structure of Solids' 91*; Ziesche, P.; Eschrig, H., Eds. 1991.
- [17] PERDEW, John P. JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996). *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
- [18] TRAN, Fabien et BLAHA, Peter. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 2009, vol. 102, no 22, p. 226401.
- [19] BECKE, Axel D. et JOHNSON, Erin R. A simple effective potential for exchange. 2006.
- [20] BECKE, A. D. et ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 1989, vol. 39, no 8, p. 3761.
- [21] KOLLER, David, TRAN, Fabien, et BLAHA, Peter. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 19, p. 195134.
- [22] TRAN, Fabien, BLAHA, Peter, et SCHWARZ, Karlheinz. Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, no 19, p. 196208.
- [23] SARI HASSOUN NEE BERREZOUG, HibaImane. Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et du codopage en gallium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents. Thèse de doctorat. 10-01-2018.
- [24] ANDERSEN, O. Krogh. OK Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975). *Phys. Rev. B*, 1975, vol. 12, p. 3060.
- [25] SLATER, John C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 1937, vol. 51, no 10, p. 846.
- [26] SLATER, John C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In : *Advances in quantum chemistry*. Academic Press, 1972. p. 1-92.
- [27] KOELLING, D. D. DD Koelling and GO Arberman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975). *J. Phys. F*, 1975, vol. 5, p. 2041.

- [28] ANDERSEN, O. Krogh. OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, p. 3060.
- [29] REGUIEG, SOUMIA. Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire. Thèse de doctorat.
- [30] SJÖSTEDT, E. E. Sjöstedt, L. Nordström, and DJ Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000). Solid State Commun., 2000, vol. 114, p. 15.
- [31] HAMANN, D. R. DR Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979). Phys. Rev. Lett., 1979, vol. 42, p. 662.
- [32] BLAHA, P. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990). Comput. Phys. Commun., 1990, vol. 59, p. 399.
- [33] <http://www.applet-magic.com/brillouinf.htm>
- [34] [file:///C:/Users/SWEET/Downloads/hpa-001_1959_32__711_d%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/SWEET/Downloads/hpa-001_1959_32__711_d%20(1).pdf)



Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons utiliser le code Wien2k pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO dans la phase wurtzite hexagonal (WZ) et la phase zinc-blende (ZB). En utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] dans le cadre de la DFT et en utilisant l'approximation GGA-mBJ comme potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour valider notre approche, nous avons comparé les résultats obtenus par GGA-mBJ avec ceux obtenus par GGA-PBE.

III.1 Détails de calcul

Les calculs que nous réalisons sont de type ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], qui est un cadre de la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] implémentée dans le code Wien2k [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation (XC) est traité par l'approximation du gradient généralisée GGA paramétrée par Perdew, Burk et Emzerhop (GGA-PBE)[3].

Cette méthode divise chaque atome en 2 régions : une zone constituée de sphères non chevauchantes entourant des sites atomiques (sphères muffin-tin) de rayon R_{MT} , et d'une région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde, est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Pour le calcul de la structure électronique de bande et de la fonction diélectrique, nous avons utilisés le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié (mBJ), tel que proposé par Tran et Blaha (GGA-mBJ) [4], et nous l'avons comparé à GGA-PBE.

Les tests de convergence effectués ont montré que 47 k-points pour la phase de zinc-blende (B3) et 100 k-points pour la phase de wurtzite (B4) sont des points spéciaux reproduit dans la partie irréductible de la zone de Brillouin est suffisante pour obtenir une bonne précision de minimisation de l'énergie totale pour le ZnO. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. L'énergie de coupure pour les ondes planes étendue dans la région interstitielle est donnée par le paramètre R_{MT} . $K_{max} = 8.5$, (ou R_{MT} le plus petit rayon des Sphères muffin-tin et K_{max} le maximum du vecteur d'onde K), le développement des fonctions ondes se fait à l'intérieur des sphères muffin-tin jusqu'à $l_{max} = 12$ pour les deux phases.

La densité de charge de Fourier $G_{max} = 12$ ($Ryd^{1/2}$) Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{MT}) des atomes O et Zn dans le composé ZnO sont respectivement 1.64Å et 1.85 Å. Et la configuration électronique de chaque élément O et Zn sont :



Le composé ZnO se cristallise dans plusieurs phases différentes parmi ces phases :

- La phase zinc-blende (B3) est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de **Zn** sont $(0, 0, 0)$, les coordonnées des atomes **O** sont : $(1/4, 1/4, 1/4)$ représenté dans la figure III.1.a.
- La phase wurtzite (B4) dans laquelle les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact en $(0, 0, u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+u)$ avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c. Et les atomes de zinc occupent la moitié des sites tétraédriques en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ représenté dans la figure III.1.b.

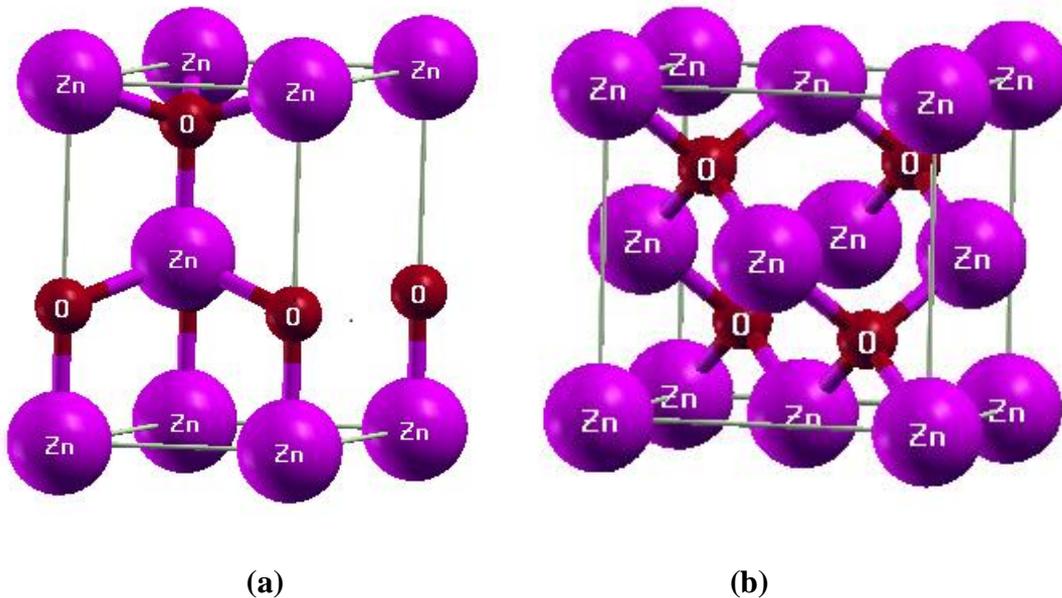


Figure III.1 : Structure cristalline du ZnO en phase: (a) wurtzite(B4), (b) zinc-blende(B3).

III.2- Propriétés structurales

La première étape importante avant de calculer les propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique est la détermination des propriétés structurales. Le maillage élémentaire du ZnO pour les phases zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ) sont : $a=b=c=4.47\text{Å}$ [5], $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a=b=3.25\text{Å}$, $c=5.2066\text{Å}$ [6], $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ respectivement.

On a relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre réseau la valeur expérimentale. On a calculé l'énergie totale en fonction du volume V pour déterminer les paramètres d'équilibre du réseau a et c , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , ou nous avons interpolé ces valeurs avec la méthode de Murnaghan [7] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0} \right] * [B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1] \quad (\text{III.1})$$

Avec :

E_0 : l'énergie totale

B_0 : le module de compression

V_0 : le volume à l'équilibre

B'_0 : la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre

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

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.2})$$

La figure (III.2) représente les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les 2 phases zinc-blende (B3) et wurtzite (B4). Le calcul a été effectué par approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA-PBE.

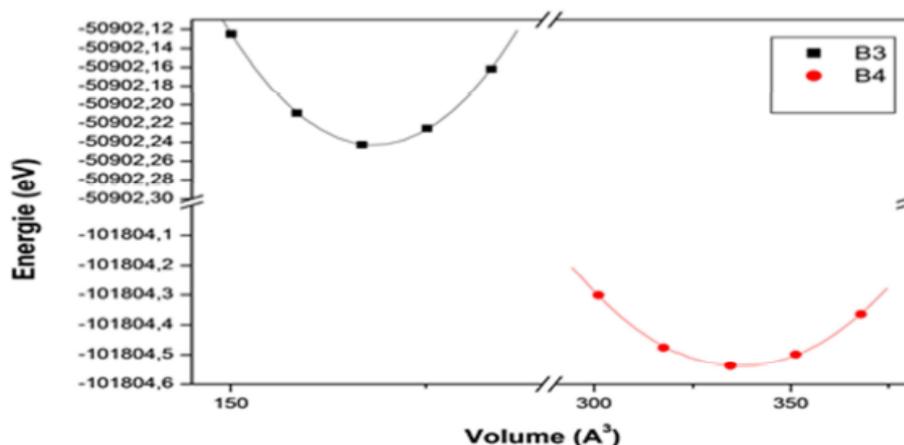


Figure III.2 : la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la GGA-PBE pour les phases zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

D'après la figure III.2 on a bien remarqués que la structure wurtzite (B4) a une énergie plus faible que celle de la structure zinc-blende (B3), ce qui signifie que la structure la plus stable est la structure wurtzite (B4).

Dans le tableau III.1, nous présentons les valeurs calculées des paramètres du réseau a et c , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B' de la structure wurtzite et zinc-blende, par rapport aux autres valeurs théoriques et données expérimentales.

Tableau III.1- les paramètres de mailles, le module de compressibilité et sa première dérivée calculés pour le ZnO.

ZnO		a (Å)	c (Å)	u	B_0	B'
WZ	Notre cal,	3.294	5.252	0.378	129.135	4.424
	Autres cal.	3.283[8]	5.309[8]	0.3786 [8]	131.6 [8]	4.2 [8]
		3.292[9]	5.292[9]	0.380[9]	133.7 [9]	4.05 [9]
	Exp	3.258 [10]	5.22 [10]	0.382[10]	181[10]	4[10, 11]
3.25 [11]		5.204[11]	183[11]			
ZB	Notre cal,	4.6227	4.6227		129.228	4.43
	Autres cal.	4.552[12]	4.552[12]		145.8 [12]	4.24 [12]
		4.614[13]	4.614[13]			
	Exp	4.47 [7]				

III. 3. Propriétés électroniques

III.3.1. Structures de bandes

Dans ce travail, les structure de bandes électroniques de ZnO calculée pour les phase ZB et WZ ont été déterminées par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et l'approximation du potentiel modifié GGA-mBJ.

La figure III.3 représente la structure de band de ZnO dans les phases WZ et ZB, nous constatons d'après cette figure que le maximum de la bande de valance et le minimum de la bande de conduction sont situées au aux point Γ dans la zone de Brillouin, ce qui résulte un gap d'énergie direct.

Nos valeurs des énergies de gaps obtenus sont présentées dans le tableau (III-2) comparées avec d'autres calcul théoriques et résultats expérimentaux. On remarque que les valeurs obtenues par l'approximation GGA-PBE sont en excellent accord avec les résultats théoriques du type DFT, mais sont minimisées par rapport aux données expérimentales. Par contre, l'approximation GGA-mBJ compense cette lacune et se reproduit de meilleurs résultats pour les valeurs de l'énergie de gap. Cette nouvelle méthode a été appliquée avec succès dans plusieurs études pour a étudié les propriétés électroniques des solides et a donné des résultats qui sont comparables aux valeurs expérimentales grâce à un bon choix du potentiel d'échange-corrélation dans cette approximation.

Tableau III.2- Energie de gap (eV) calculée pour les phases wurtzite et de zinc-blende de ZnO.

WZ	Eg : GGA-PBE	0.74	
	Eg : GGA-mBJ	3.27	
	Autre cal,	0.65 [16]	0.64 [9]
	Exp	3.27 [18]	
ZB	Eg : GGA-PBE	0.71	
	Eg : GGA-mBJ	3.09	
	Autre cal,	0.98 [14]	0.80 [15]
	Exp	3.44 [17]	

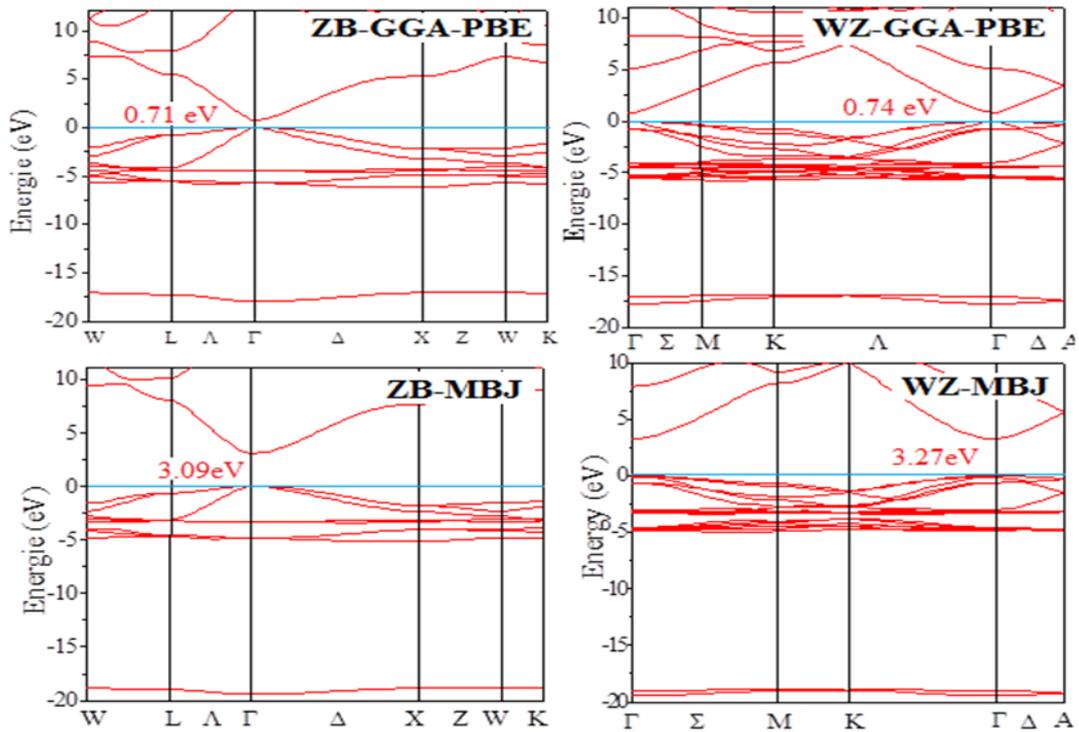


Figure III.3: La structure de band de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-mBJ.

III.3.2 Densités d'états (DOS)

Une autre manière d'appréhender l'évolution de différentes propriétés en fonction de la pression est d'analyser les changements qui surviennent au niveau de la densité d'états pour les deux structures Zinc Blende et wurtzite de ZnO. L'intérêt d'une telle étude est d'être en mesure de comprendre la variation de la population électronique aux près de niveau du Fermi. Les figures (III.4, III.5) représentent les densités d'états (DOS) du ZnO phase zinc Blende en utilisant les deux approximations ; la GGA-PBE et la GGA-mBJ, respectivement. On remarque qu'elles sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. Le même raisonnement a été adopté pour la phase wurtzite (les figures III.6, III.7) Les densités d'états totales sont calculées dans un intervalle d'énergie de -20eV jusqu'à 15eV. Le niveau de Fermi est positionné au 0 eV. Afin de connaître la contribution de chaque composante, nous avons déterminé les densités d'états partielles (PDOS) pour chaque phase de ZnO.

On remarque que les densités partielles (PDOS) de l'atome d'oxygène O sont contribuées par les états O-2p et O-2s. Les états O-2p sont localisés près de niveau de Fermi tandis que les états O-2s sont localisés au voisinage de -17eV ce qui explique que la contribution de la bande de valence est dominée par les états O-2p que les états O-2s. Les densités d'états partielles (PDOS) de l'atome de Zinc Zn sont dominées par la contribution des états Zn-3d et

Zn-4s. On remarque bien que la contribution des états Zn-3d est au-dessous du niveau de Fermi (-4.7 eV) dans la bande de valence. Cependant les états Zn-4s sont localisés à la bande de conduction (au-dessus du niveau de Fermi) 8 eV. En analysant les densités d'états partielles on a bien remarquée qu'il y a une contribution pour tous les atomes dans la bande de valence et la bande de conduction ; allant de la bande la plus basse de O-2s suivie par Zn-3d et O-2p puisque ces dernières états représentent le maximum de la bande de valence tandis que le minimum de la bande conduction est dominés par les états Zn -4s suivie par les états O-2p .

Il est nécessaire de mentionner que la méthode GGA-mBJ apporte une amélioration importante vis-à-vis le traitement de potentiel d'échange et de corrélation.

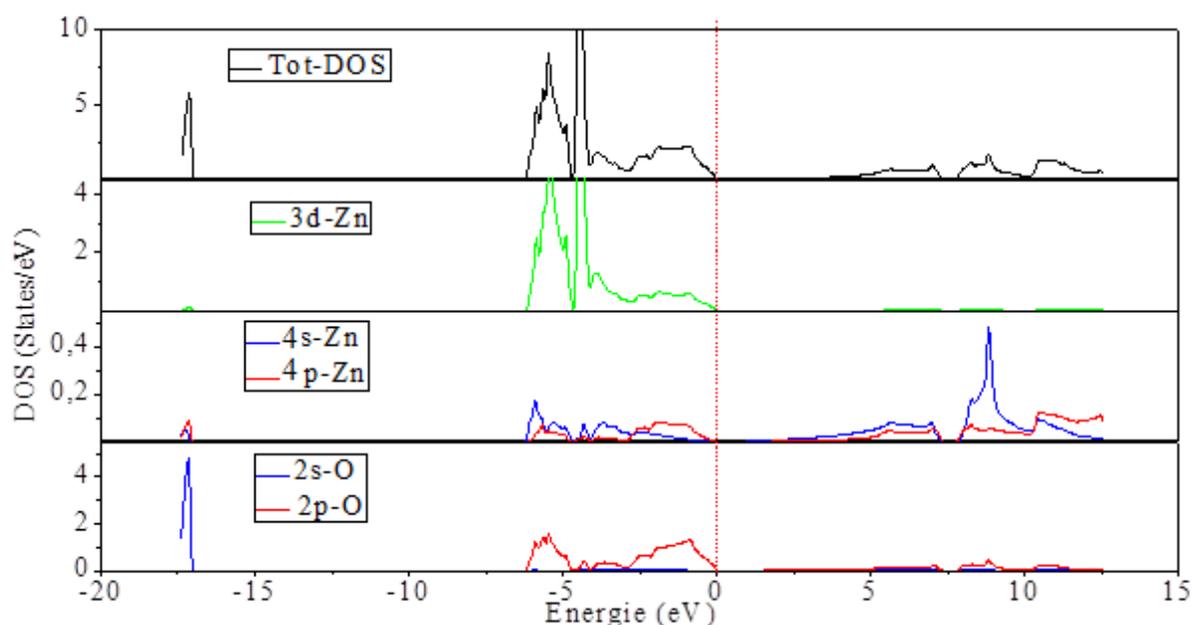


Figure III.4 : DOS ZnO Zinc Blende GGA-PBE

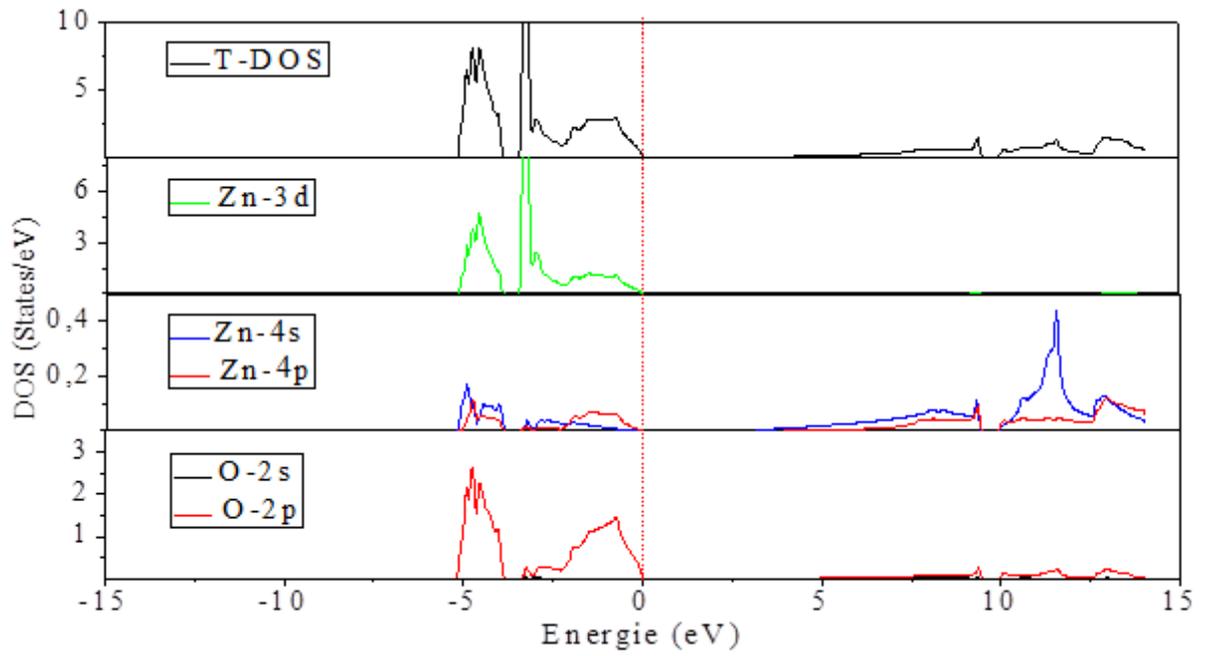


Figure III.5 : DOS ZnO Zinc Blende GGA- mBJ

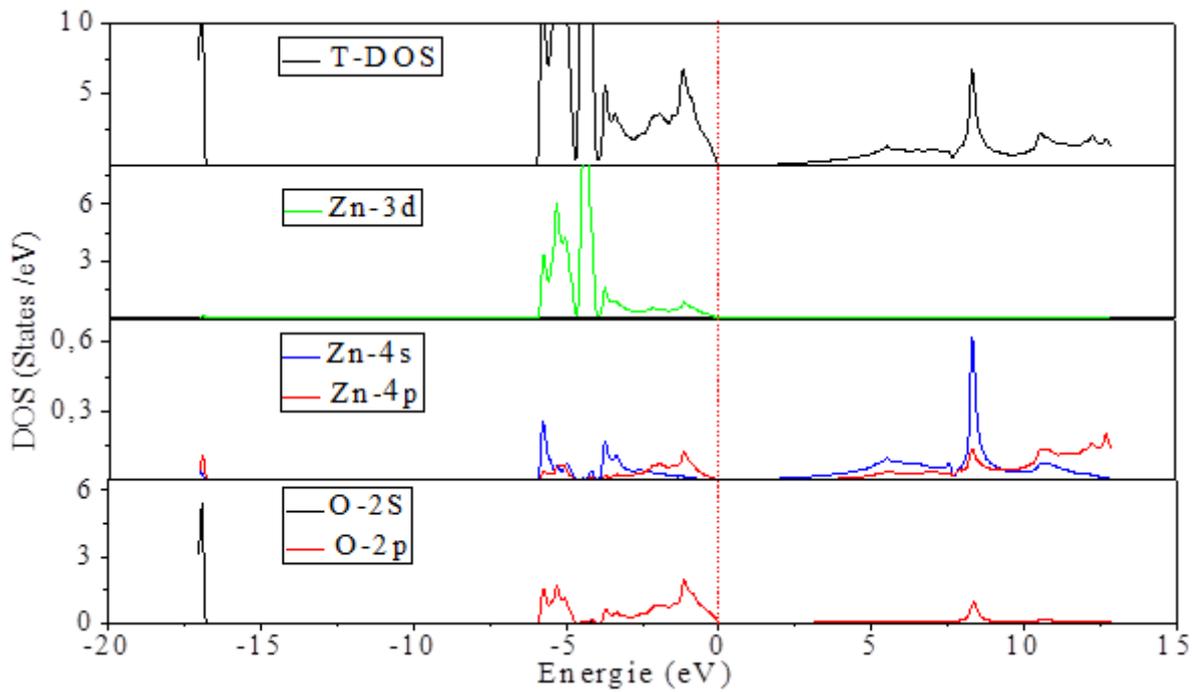


Figure III.6 : DOS ZnO Wurtzite GGA-PBE

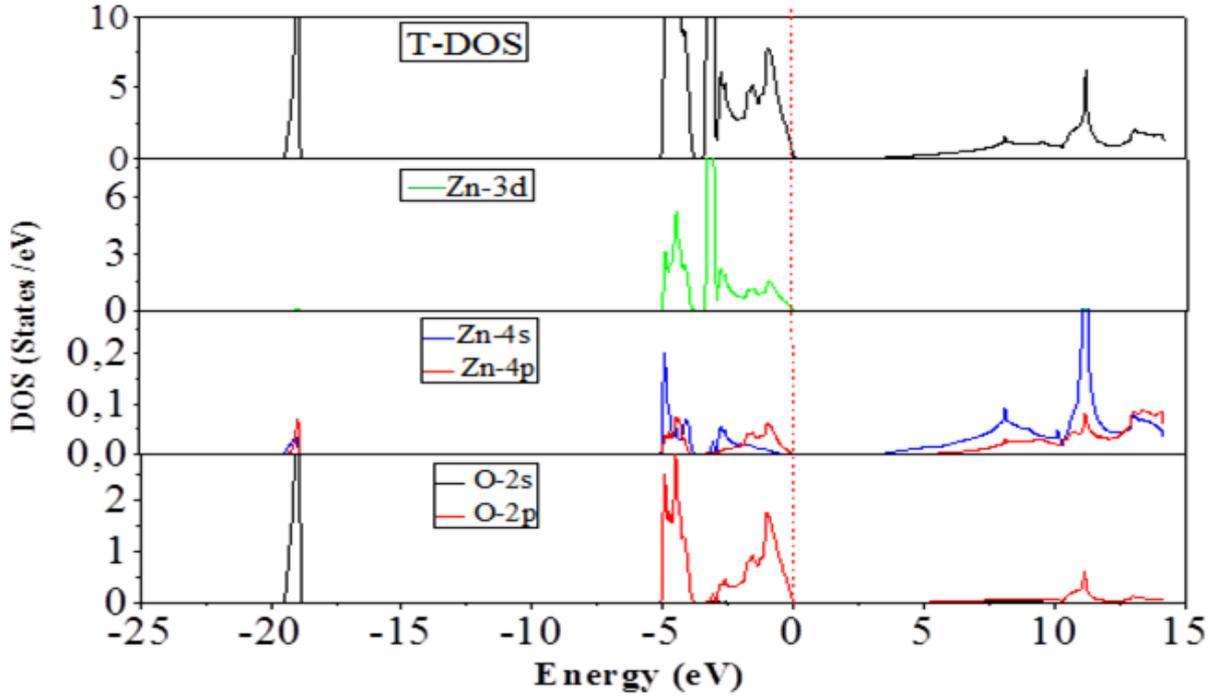


Figure III.7 : DOS ZnO Wurtzite GGA-mBJ

III.4 Propriétés optiques

Puisque, le ZnO présente un gap intermédiaire, alors c'est un matériaux promoteur pour l'optoélectronique et comme les cellules solaires on a déterminer les propriétés optiques de ZnO, nous avons été intéressé d'étudier ces propriétés.

III.4.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique est la meilleure façon d'étudier le comportement des matériaux vis-à-vis le rayonnement. Alors Les propriétés optiques de ce matériau peuvent être obtenues grâce à la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.3})$$

Cette fonction est directement lié à la structure de la bande électronique et peut être dérivé des éléments de la matrice de moments entre les états électroniques occupés et inoccupés donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | P_\alpha | i \rangle \langle i | P_\beta | f \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3K \quad (\text{III.4})$$

- e et m sont la charge et la masse de l'électron, respectivement.
- ω est la fréquence du Photon.
- $\langle f | P_\alpha | i \rangle \langle i | P_\beta | f \rangle$ Les éléments de la matrice dipolaire.
- i et f l'état final et l'état initial respectivement.
- W_i et W_f la fonction de distribution de Fermi centrée en E_i et E_f respectivement.

Tandis que $\varepsilon_1(\omega)$ peut être obtenu à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ à l'aide de la transformation Kramer-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

Où :

P est la valeur principale de l'intégrale.

Une vue schématique sur la partie dispersive $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie absorbante $\varepsilon_2(\omega)$ pour les phases ZnO calculées à l'aide de GGA-PBE et de GGA-mBJ, sont présentés dans la figure (III.8) et (III.9) respectivement. Un déplacement du bord d'absorption pour $\varepsilon_2(\omega)$ vers une énergie plus élevée est évident pour GGA-mBJ par rapport à GGA-PBE. Ceci est en accord avec la théorie de transition électrique de la réponse diélectrique, selon laquelle le bord de basse énergie de $\varepsilon_2(\omega)$ est lié aux règles de sélection pour la transition d'électrons dans un processus optique à un-photon. Le point de départ pour le bord d'absorption optique doit être au moins supérieur à l'écart d'énergie de la structure électronique pour la transition induite par photoélectron entre les états occupés et inoccupés. La figure III.8 présente la courbe de la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour les deux phases WZ et ZB de ZnO obtenus avec GGA-PBE et GGA-mBJ. Nous constatons de cette figure III.8, que les premiers pics observés pour la phase ZB à 0.63 eV et à 3.05 eV pour GGA-PBE et GGA-mBJ respectivement, pour la phase WZ à 0.85 eV et à 3.3 eV pour GGA-PBE et GGA-mBJ respectivement, correspondent à l'écart de la bande d'énergie c.à.d. la transition entre les états O-2p occupés à (VBM) et les états Zn-4s inoccupés à (CBM), comme déjà vue dans la partie précédente. Les autres pics observés à hautes énergies résultent des transitions entre différents états occupés et inoccupés de la bande de valence à la bande de conduction. Pour la phase WZ, nous constatons la présence de trois pics principaux à 1.79, 6.74 et 10.46 eV obtenus par GGA-PBE et à 4.39, 9.01 et 14.84 eV obtenus par GGA-mBJ, le premier et les troisièmes pics de la courbe sont obtenus par la transition optique directe des électrons entre les états Zn-4s et O-2p et entre les états O-2s et Zn-3d, respectivement. Le deuxième pic peut être dû à la transition électronique entre les états O-2p et les états Zn-3d. Pour la phase ZB, les pics peuvent être principalement attribués à la transition électronique entre les états O-2p et Zn-3d.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ présentée dans la figure (III.9) pour les deux phases WZ et ZB de ZnO obtenus avec GGA-PBE et GGA-mBJ. On remarque, trois pics principaux pour la phase WZ à 3.66, 8.57 et 12.73 eV obtenu par GGA-mBJ et à 1.29, 6.13

et 10.24eV obtenu par GGA-PBE. Ces trois pics sont en outre plus intenses pour la GGA-mBJ que pour la GGA-PBE. Aussi, il y a une forte diminution de l'intensité de $\varepsilon_1(\omega)$ après le troisième pic jusqu'à atteint le zéro à 13.55 et 11.52 eV pour les GGA-mBJ et GGA-PBE respectivement, et arrive a une valeur minimale autour de 14eV pour les deux approximations. De plus, les transitions électroniques de pics pour $\varepsilon_1(\omega)$ correspondent à ceux pour $\varepsilon_2(\omega)$. Lorsque l'énergie est égale à zéro, les valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ sont présentées au tableau III.3.

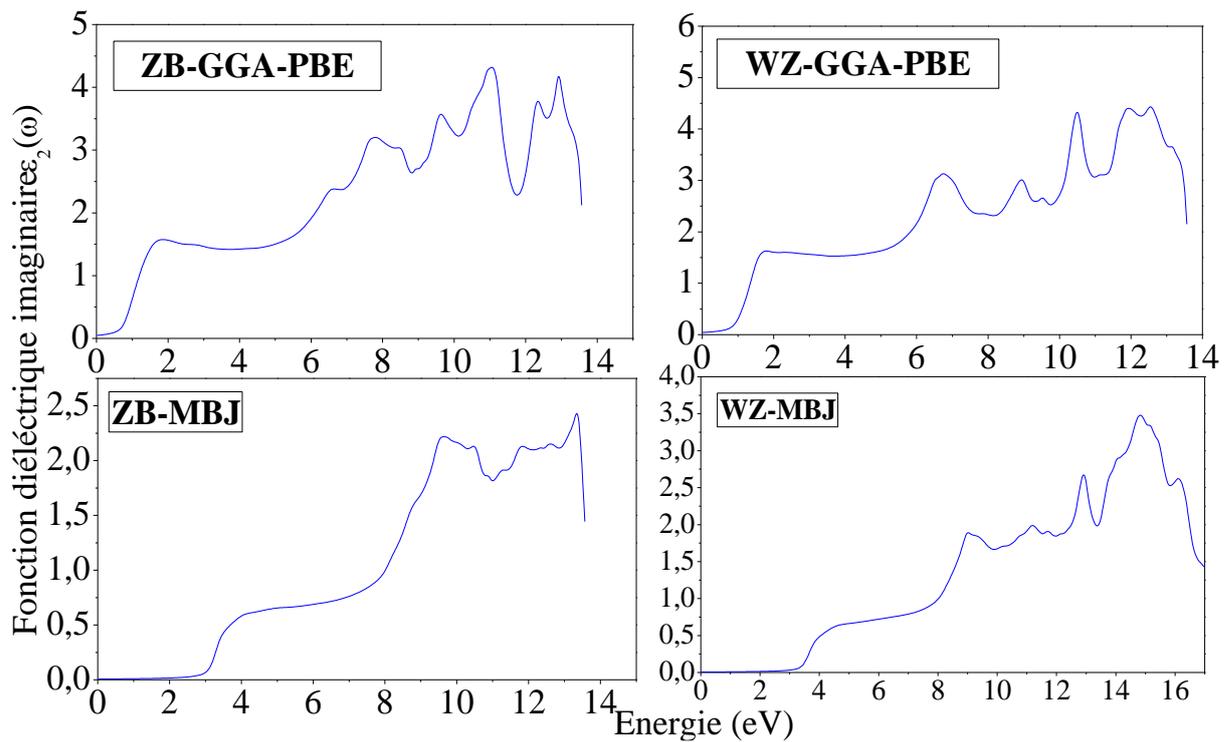


Figure III.8 : la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.

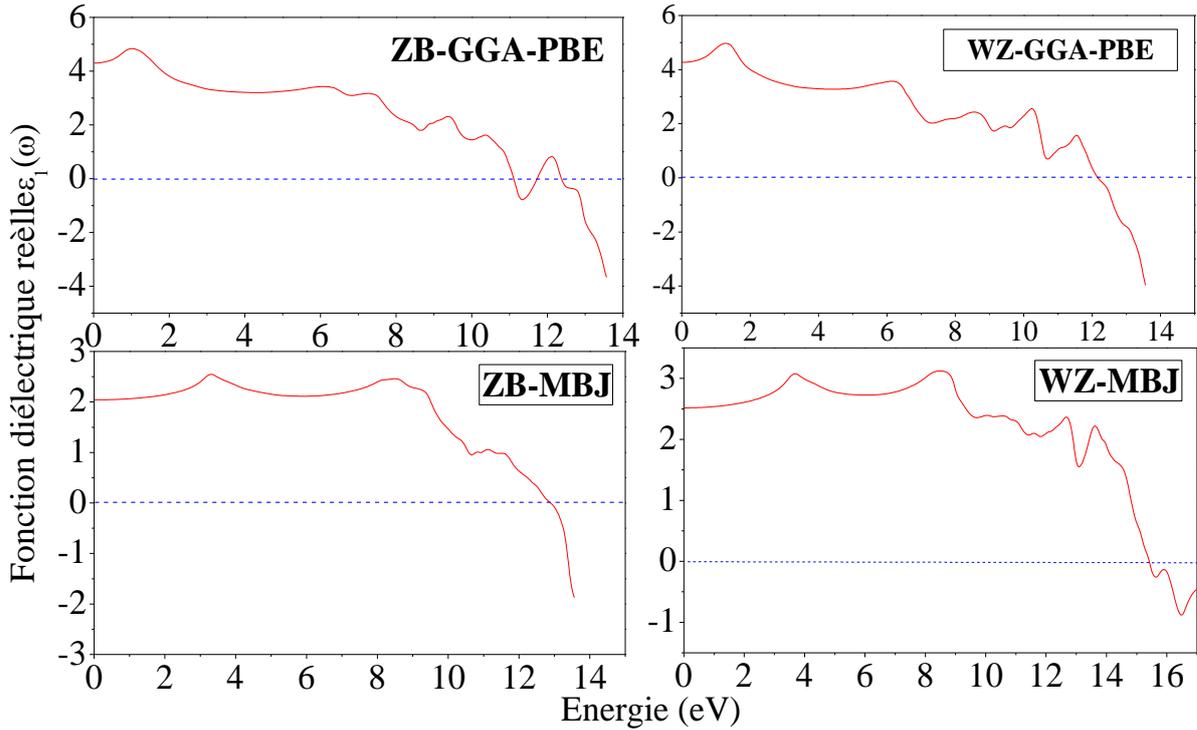


Figure III.9: la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$.

III.4.2 Indice de réfraction

Le fait de connaître les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet de calculer des constantes optiques, comme l'indice de réfraction (ω).

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_n(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les deux phases de l'oxyde de zinc (ZnO) est pour les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ sont représentés dans la figure (III.10). D'après cette figure nous remarquons que lorsque l'énergie est égale à zéro eV, l'indice de réfraction n_0 pour les deux phases ZB est WZ par GGA-PBE et GGA-mBJ respectivement, illustrés au tableau (III.3) de plus Les pics de $n(\omega)$ peuvent être observés dans la courbe (III.10).respectivement. De plus Les pics de $n(\omega)$ qui sont observés dans la courbe (figure III.10) correspondent respectivement à $\varepsilon_2(\omega)$.

Tableau III.3 Les paramètres optique calculé des deux phases de ZnO avec la GGA-PBE et GGA-mBJ

		Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$	Indice de réfraction n_0
WZ	GGA-PBE	4.26	2.07
	GGA-mBJ	2.51	1.58
ZB	GGA-PBE	4.33	2.08
	GGA-mBJ	2.04	1.42

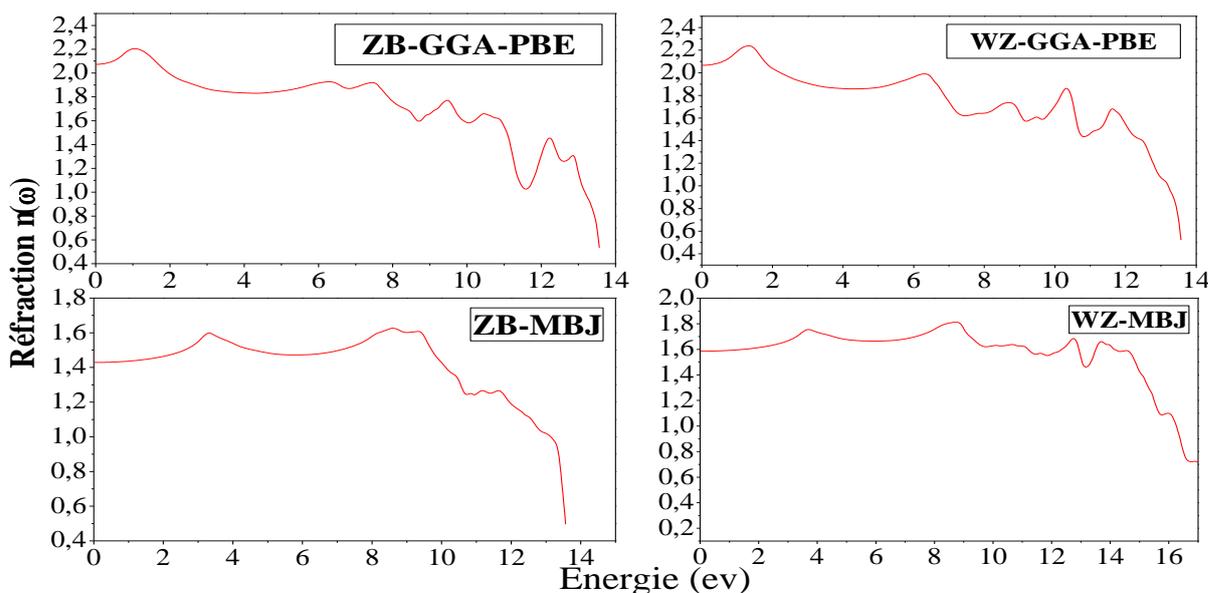


Figure III.10 :L'indice de réfraction pour les deux phases de ZnO

Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pour les deux phases WZ et ZB, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée au potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (GGA-mBJ) pour calculer les propriétés électroniques et optiques des deux phases du ZnO. Dans le cadre de la vérification de ce modèle, nous effectuons une étude comparative à l'aide de l'approximation généralisée paramétrée du gradient de Perdew et al (GGA-PBE). On a calculé les structures de bande, les densités d'états, la fonction diélectrique et l'indice de réfraction. On a montrés que les paramètres de réseau calculés pour le ZnO pur sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et résultats expérimentaux. Tandis que les calculs de l'énergie de la bande interdite (gap) fêtent par la GGA-mBJ sont meilleurs et plus proche aux résultats expérimentaux par rapport aux calcule fêtent par la GGA-PBE; et cela revient à l'amélioration de la fonctionnalité du XC fondées par la GGA-mBJ. Nos calculs montrent aussi que les valeurs du bord d'absorption optique et de l'indice de réfraction obtenues par GGA-mBJ sont améliorées par rapport à celles obtenues par la GGA-PBE.

Références

- [1] MESSUD, Jérémie. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction. 2009. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [2] PERDEW, John P. JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996). Phys. Rev. Lett., 1996, vol. 77, p. 3865
- [3] TRAN, Fabien et BLAHA, Peter. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical review letters, 2009, vol. 102, no 22, p. 226401.
- [4] BLAHA, P. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990). Comput. Phys. Commun., 1990, vol. 59, p. 399
- [5] U.Ozgurnetal., J. Appl. Phys. 98,041301 (2005)
- [6] DESGRENIERS, Serge. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. Physical Review B, 1998, vol. 58, no 21, p. 14102.
- [7] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 1944, vol. 30, no 9, p. 244.
- [8] G.M.Kalvius, D.W.Mitchell, T.P.Das, P.Blaha, K.Schwarz, M.P.Pasternak, Phys.Rev.B53 (1996)11425
- [9] SCHLEIFE, Andre, FUCHS, F., FURTHMÜLLER, J., et al. First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. Physical Review B, 2006, vol. 73, no 24, p. 245212.
- [10] DATCHI, F., SAITTA, A. M., POLIAN, A., et al. 678 Di Cicco, A.; Itie, JP; Baudalet, F. Local Structure of Condensed Zinc 679 Oxide. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys, 2003, vol. 68, p. 104101.
- [11] KARZEL, H., POTZEL, W., KÖFFERLEIN, M., et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. Physical Review B, 1996, vol. 53, no 17, p. 11425.

- [12] ALKAHTANI, E. A., MERAD, A. E., BOUFATAH, M. R., et al. DFT investigation of structural, electronic and optical properties of pure and Er-doped ZnO: Modified Becke-Johnson exchange potential. *Optik*, 2017, vol. 128, p. 274-280.
- [13] H. Liu, H. Mao, M. Somayazulu, Y. Ding, Y. Meng, D. Husermann, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 094114.
- [14] S.X.Cui, W.X.Feng, H.Q.Hu, Z.B.Feng, Y.X.Wang, *J. Alloys Cmpds.* 476(2009)306
- [15] AMRANI, B., CHIBOUB, I., HIADSI, S., et al. Structural and electronic properties of ZnO under high pressures. *Solid State Communications*, 2006, vol. 137, no 7, p. 395-399.
- [16] A. Ashrzafi, C. Jagadish *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101.
- [17] ASHRAFI, A. A., UETA, A., KUMANO, H., et al. Role of ZnS buffer layers in growth of zincblende ZnO on GaAs substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 221, no 1-4, p. 435-439.
- [18] MANG, A., REIMANN, K., et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid state communications*, 1995, vol. 94, no 4, p. 251-254.



Conclusion Générale

Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons présenté une étude théorique ab- initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) dans les deux phases zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées + orbitales locales au potentiel total [FP-L/APW+lo] dans le cadre du DFT, implémenté dans le code wien2K par les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ pour le terme d'échange et de corrélation.

La première partie représente une étude des propriétés structurales de ZnO dans les deux phases zinc-blende ($F\bar{4}3m$) et Wurtzite ($P6_3mc$), en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le terme d'échange et de corrélation. On a optimisé les paramètres de maille d'équilibre (a, b et c), le paramètre interne u, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ont montré une bonne concordance avec les valeurs théoriques et les données expérimentales pour les deux phases. A partir de ce calcul, nous avons pu déduire la phase la plus stable du ZnO qui est la phase B4 (Wurtzite).

Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ.

La structure de la bande et la densité d'états calculés montrent que le ZnO a un gap direct au point Γ , aussi le calcul fait par la GGA-mBJ a donné une bande de valence plus large et une bande interdite plus étroite par rapport à GGA-PBE. Ainsi, l'intervalle de la bande gap a été amélioré par une répulsion entre les états de Zn-d et les états d'O-p qui ont entraîné une grande séparation par la GGA-mBJ et qui sont de (3.27 eV et 3.09 eV) pour le WZ et le ZB respectivement. L'étude des propriétés optiques telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction montrent que les calculs obtenus par la GGA-mBJ sont meilleurs à ceux obtenus par la GGA-PBE pour les deux phases.

Résumé :

Dans ce travail, nous présentons une étude comparative des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc (ZnO) pour les deux phases ZB et WZ en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Nous utilisons le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) pour le terme d'échange et de corrélation (XC) pour améliorer la valeur de l'énergie du gap en s'approchant de sa valeur expérimentale. Par conséquent, l'amélioration est étendue aux propriétés optiques telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction. Les résultats trouvés sont en très bon accord avec ceux de l'expérience et de la théorie.

Mots-clés : Oxyde de zinc ; Wien2k ; Potentiel mBJ ; Energie de gap ; Indice de réfraction.

Abstract:

In this work, we present a comparative study of the structural, electronic, and optical properties of zinc oxide (ZnO) for the two ZB and WZ phases using the density functional theory (DFT) coupled with the linearized augmented plane waves (FP-LAPW) with total potential as implemented in the Wien2k code. We use the modified Becke-Johnson (mBJ) potential for the exchange and correlation term (XC) to improve the energy gap value to its experimental one. Therefore, the improvement is extended to the optical properties such as the dielectric function and the refractive index. The results found are in very good agreement with those of experience and theory.

Keywords: Zinc oxide; Wien2k; mBJ potential; Band gap energy; Refractive index.

ملخص:

في هذا العمل , نقدم دراسة مقارنة للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لأكسيد الزنك لبينيتيه البلوريتين ZB و WZ باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بالإضافة إلى طريقة الموجة المستوية الخطية المتصاعدة مع كمون كامل (FP-LAPW) المطبقة في Wien2k . نستخدم الكمون Becke-Johnson المعدل (mBJ) لحدّ التبادل والارتباط (XC) لتحسين قيمة طاقة الفجوة من خلال التقريب لقيمتها التجريبية.

لذلك ، يمتد التحسن إلى الخصائص البصرية مثل الوظيفة العازلة ومؤشر الانكسار. النتائج التي توصلت إليها في اتفاق جيد للغاية مع تلك التجربة والنظرية.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك , Wien2k الكمون, mBJ ,طاقات الفجوة , معامل الانكسار.