

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER Physique des Matériaux

Thème

ETUDE DES PROPRIETES DES ALLIAGES
TERNAIRES ZnO :dopés Te

Soutenu le :29 Mai 2016

Présenté par :

M^{elle} BENHAMIED Fatima

M^{elle} ZOUANEBA Aïcha

Membres de jury :

Président :Mr. MENNAD Boufeldja

Univ. ADRAR

Promoteur :

Mr.ROUABHIA Abdelkarim(**Encadreur**)

Univ. ADRAR

Examineurs

Mr . KHELIFI Seyf allah

Univ. ADRAR

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mon meilleur exemple ma chère mère

À mon cher père

À mes sœurs

À mes frères

À toutes mes familles

*À tous nos enseignants et à notre
promotion de physique des matériaux*

À tous mes chères amis

Fatima Lohra

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mon meilleur exemple ma chère mère

À mon cher père

À mes sœurs

À mes frères

À toutes mes familles

*À tous nos enseignants et à notre
promotion de physique des matériaux*

À tous mes amis

Aicha Faiza

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science et de la connaissance. Nous adressons notre vif remerciement à notre encadreur Mr. ROUABEHIA Abdelkarim pour son compréhension et son conseil et son aide. Pour son gentillesse et son orientation efficace. Nous tenons également à remercier Mr. MANAD d'avoir accepté de présider le jury de notre projet de fin d'études. Nous remercions Mr. KHELIFI Sifadin qu'ont bien voulu examiner notre travail. Leur présence va valoriser, de manière certaine, le travail que nous avons effectué.

Nous remercions Dr. DAOUAD Hoaria pour son conseil et aidé et votre compréhension.

Nous adressons également notre profonde gratitude à tous les professeurs de l'université AHMED DRAYA en particulier ceux du département SCIENCES DES MATERIAUX. Votre enseignement a porté ses fruits.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Liste des Figures:

Chapitre I : les méthodes ab initio		
Figure II.1	Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » et une région interstitielle.	09
Figure II.2	Fig II.2 :L'organigramme du code Wien2k	17
Chapitre II : Propriétés des ZnO et ZnTe		
Figure II.2	structures cristallographiques de ZnO Zinc blende , wurtzite	21
Figure III.1	Structures cristallographiques de ZnTe (a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite à droite	25
Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
Figure.III.1.a	Présentation la structure cristalline de composé binaire ZnO, ZnTe	31
Figure.III.1.b	Présentation la structure cristalline des alliages ternaires $ZnTe_{1-x}O_x$	31
Figure.III.3-a	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour le composé binaire ZnO en utilisant l'approximation GGA	33
Figure.III.3.b	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour le composé binaire ZnTe en utilisant l'approximation GGA.	34
Figure.III.4.a	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire $ZnTe_{75}O_{25}$ en utilisant l'approximation GGA.	34
Figure III.4.b	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire $ZnTe_{50}O_{50}$, en utilisant l'approximation GGA.	35
Figure III.4.c	Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire $ZnTe_{25}O_{75}$, en utilisant l'approximation GGA.	35
Figure III.5	Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration l'alliage $ZnTe_{1-x}O_x$	38
Figure III.6	Variation du Module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $ZnTe_{1-x}O_x$.	39
Figure III.7	Structure de bandes du composé ZnTe en utilisant l'approximation (GGA)	40
Figure III.8	Structure de bandes du composé ZnO en utilisant l'approximation GGA	40

Figure III.9	Structure de bandes de l'alliage $ZnTe_{75}O_{25}$ en utilisant l'approximation GGA	41
Figure III.10	Structure de bandes de l'alliage $ZnTe_{50}O_{50}$ en utilisant l'approximation GGA	41
Figure III.11	Structure de bandes de l'alliage $ZnTe_{75}O_{25}$ en utilisant l'approximation GGA	42
Figure III.12	Densité d'état total (Dos) et Partielle (PDos) du composé ZnTe en utilisant l'approximation (GGA)	43
Figure III.13	Densité d'état total (Dos) et Partielle (PDos) du composé ZnO en utilisant l'approximation (GGA).	44
Figure III.14	Densité d'état total (Dos) du composé $ZnTe_{75}O_{25}$ en utilisant l'approximation (GGA).	44
Figure III.15	Densité d'état total (Dos) du composé $ZnTe_{50}O_{50}$ en utilisant l'approximation (GGA).	45
Figure III.16	Densité d'état total (Dos) du composé $ZnTe_{25}O_{75}$ en utilisant l'approximation (GGA)	45
Figure III.17	Variation de La partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $ZnTe_{1-x}O_x$	47
Figure III.18	Variation de La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $ZnTe_{1-x}O_x$	47

Liste des Tableaux:

Chapitre II : Propriétés des ZnO et ZnTe		
Tableau II.1	Différentes propriétés de ZnO	20
Tableau II.2	Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), Après un traitement thermique	23
Tableau III.1	Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI	26
Chapitre III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
Tableau(III.a)	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 pour les composés ZnO et ZnTe, $ZnTe_{75}O_{25}$, $ZnTe_{50}O_{50}$, $ZnTe_{25}O_{75}$	36
Tableau III-b	Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites directes et indirectes des composés $ZnTe_{1-x}O_x$ (en eV)	42

Les abriviations

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j : les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

DFT : la théorie de la fonctionnelle de la densité.

$n_0(r)$: Densité initiale.

KS : Kohen et Sham.

LDA: Approximation de la densité locale.

GGA : Approximations du gradient généralisé.

FP LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

[L] APW : Potential Linearized Augmented Plane Waves.

MT : Muffin-Tin.

RMT : Rayon Muffin-Tin.

$V(r)$: Le potentiel.

FP : Full potentiel.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

K_{max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

K : le vecteur de la base d'ondes planes dans la région.

TCOs : des oxydes transparents conducteurs.

CdO : oxyde de cadmium.

In_2O_3 : l'oxyde d'indium.

Sn : Étain.

ITO : Oxyde d'indium-étain

ZnO :oxyde de Zinc.

SnO_2 : oxyde d'étain(IV) ou oxyde stannique

Cd_2SnO_4 : cadmium oxyde d'étain

PL : photoluminescence.

SB :structure de bande.

DOS : Densité d'état.

Résumé :

Les calculs des structures électroniques des alliages ternaires $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constituent une méthode de choix dans l'investigation des systèmes ordonnés.

Ce travail a pour but d'étudier le comportement électronique des composés à grande énergie de gap qui font actuellement l'objet d'études très intensives tant sur le plan expérimental que théorique.

Abstract :

Calculations of electronic structures ternary alloys $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ based on the plane wave method linearly increased (FP-LAPW) as part of the functional theory of density (DFT) is a method of choice in the investigation of ordered systems. This work aims to study the electronic behavior of high energy gap compounds that are currently the subject of very intensive study both experimental and theoretical.

الملخص:

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية و الالكترونية و الضوئية للخليط $ZnTe_{1-x}O_x$ وذلك بواسطة طريق الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW التي تركز على نظرية كثافة الدالة DFT , ويهدف هذا العمل إلى دراسة الخواص الإلكترونية للمركبات و فجوة الطاقة التي هي حاليا موضوع دراسة مكثفة للغاية على حد سواء التجريبية والنظرية.

Table des matieres

Table des matières:

Dédicace.....	i
Dédicace.....	ii
Remercient.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des Tableaux.....	vi
Les abriviations.....	vii
Résumé.....	ix
Abstract.....	x
ملخص.....	xi
Table des matières.....	xii
Introduction Générale.....	01
Chapitre I : Cadre Théorique	
I.Introduction.....	03
I.1. Equation de Schrödinger.....	03
I.2. L’approximation de Born – Oppenheimer.....	04
II. Approximations basées sur la fonction d’onde.....	04
II.1. Méthodes de Hartree.....	04
II.2. L’approximation de Hartree-Fock.....	05
II.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	05
II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	06
II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA).....	07
II.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	07
II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	08
II.6.1. Introduction.....	08
II.6.2. La Méthode des ondes planes augmentées APW.....	08
II.6.3. Principe de la méthode LAPW.....	11
II.6.4. La méthode LAPW+LO.....	13
II.6.5. Méthode APW+lo.....	13
II.6.3 La méthode FP-LAPW.....	14
II.7. Wien2k.....	14
Bibliographie.....	18
Chapitre II :Généralités sur les propriétes physique	
I. Introduction:.....	19
II. Oxyde de zinc (ZnO).....	20
II.1 Propriétés cristallographiques.....	21
II.2 Propriétés électriques du ZnO non dope.....	22
II. 3 Propriétés optiques.....	22
III.Tellurure de Zinc (ZnTe).....	23
III.1-Structure Cristalline.....	24
a)Structure Zinc Blende (sphalérite).....	24
b) Structure hexagonale (wurtzite).....	25

III.2. Propriétés électroniques.....	26
Bibliographie.....	27
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1. Introduction.....	30
III.1.1. Alliage.....	30
III.1.2. Classification des alliages.....	30
III.3 Détails de calcul	32
III.3. Propriétés structurales	32
III.4 Propriétés électroniques	39
III.4.a. Structure de bandes.....	39
III.4-b.Densité d'états.....	43
III.5 Propriétés optiques.....	46
III.5.1 Rappel théorique.....	46
III.5.2.1Parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique.....	46
Bibliographie.....	48
Conclusion générale.....	49

Introduction générale

I.Introduction Générale:

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un intérêt dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique.

Le silicium représente le candidat par excellence pour différentes applications, il est synthétisé avec une très haute pureté, puis élargie plus tard à des composés binaires à structure dite zinc blende .Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application.Les applications potentielles sont nombreuses : sources lasers dans le bleu ou l'Ultraviolet (UV), source de lumière blanche, détecteurs UV, électronique de puissance, des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques, les oxydes transparents. Ces applications sont basées sur le processus d'échange d'énergie qui se fait par transitions radiatives.

Il existe principalement 3 types de transitions radiatives :

- *Absorption d'un photon par un électron* qui le fait passer de la bande de valence à la bande de conduction. (Photo-détecteurs).
- *Emission spontanée d'un photon par un électron* effectuant une transition de la bande de conduction à la bande de valence (Diodes Electro Luminescentes).
- *Emission stimulée* d'un photon en phase avec un photon incident (Diodes LASER).

La longueur d'onde du rayonnement émis dépend essentiellement de la largeur du Gap du matériau utilisé. Dans le cas des diodes électroluminescentes du visible, la largeur du gap doit être comprise entre 1,8 eV et 2,6 eV. Ce type de largeur de gap ne peut être obtenu qu'avec des alliages semi-conducteurs tels que l'alliage ou une autre technique permettant le réglage du gap nommée : le dopage soit de type p ou n.

Vue ces applications énormes, nous avons choisi un exemple de semi-conducteurs ZnTe, dans le but de mieux s'approfondir sur les différentes propriétés et qui sera exploité dans une cellule solaire pour une application photovoltaïque .En raison de la largeur de bande étroite, les semi-conducteurs II-VI telque le ZnTe ont longtemps été utilisés pour l'infrarouge moyen, optoélectroniques, tels que des lasers et des détecteurs. Les semi-conducteurs II-VI à larges

Introduction Générale

bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser . Depuis l'événement voici une quarantaine d'années d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques. Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

On s'intéresse dans ce travail d'étudier les propriétés électroniques et structurales utilisant les méthodes ab initio. En se basant sur la simulation numérique, nous avons commencé d'abord les problématiques reliés à la fois aux méthodes de simulation et le système étudié lui-même.

Ce travail est divisé en deux parties. La première, incluant les chapitres 1 et 2.

Le premier chapitre contient le cadre théorique des méthodes de calcul dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés.

La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Donc, nous présentons l'approche permettant l'application de cette théorie ; à savoir la méthode **FP-LAPW** (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs à base de Zinc, nous avons choisi d'étudier dans le deuxième chapitre quelques généralités sur propriétés des semi-conducteurs particulièrement les semi-conducteurs *II-VI* et leurs caractéristiques selon leur domaine d'application.

La deuxième partie (chapitre 3), dans ce travail est subdivisée en deux sections. La première section nous allons décrire l'ensemble des travaux consacrés au traitement des binaire à base de Zinc qui est le *ZnO* et le *ZnTe* , ou nous appliquons l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*). Au cours de cette section nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

Dans la deuxième section nous explorons les différentes méthodes et d'approximations utilisées dans ce but, nous explorons ensuite les différentes propriétés des alliages *ZnTe_{1-x}O_x* ainsi que les paramètres de courbure par le moyen de calculs ab-initio nous utilisons dans ce cas le code *Wien2K* puis nous analysons, finalement, les résultats obtenus, et à la fin de ce travail ,une conclusion .

Chapitre I : Cadre théorique

I. Introduction:

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation plus facile.

I.1. Equation de Schrödinger:

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi\{(r_i), (R_j)\} = E\Psi\{(r_i), (R_j)\} \quad (\mathbf{I.1})$$

H est l'opérateur hamiltonien du système $\Psi\{(r_i), (R_j)\}$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble (r_i) contient les variables décrivant les électrons et (R_j) celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi\{(r_i), (R_j)\}$. L'opérateur Hamiltonien **[1]** du système s'écrit :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N}$$

Tel que :

$$T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2M} \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1/2 \sum e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \text{ interaction répulsive (électron-électron).}$$

$$V_{n-n} = \sum_{k,l} U_{kl} = \frac{1/2 \sum Z_k Z_l}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{R}_l|^2} \text{ interaction répulsive (noyaux - noyaux).}$$

$$V_{e-n} = \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1/2 \sum Z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{r}_i|^2} \text{ (interaction attractive (noyaux - électron).)}$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs.[2]

I.2. L'approximation de Born – Oppenheimer:

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux–noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. telque :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e}$$

On a donc réduit la complexité du problème.

II. Approximations basées sur la fonction d'onde:

II.1. Méthodes de Hartree:

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{Hartree} = \sum_j \int \frac{1}{|r-r'|} \psi_j(r) \psi_j^*(r') dr' \quad (\text{I.2})$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r) \quad (\text{I.3})$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.4})$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (I.4) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham présenté à la suite. Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

II.2. L'approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement. En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ de Hartree viole le Principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde par un déterminant de Slater [4].

$$\varphi(r_1; r_2; \dots; r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \varphi_3(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \varphi_3(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(r_n) & \varphi_2(r_n) & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.5})$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalization.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique Moléculaire. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N - 1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais des N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle, reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction)

permettant de connecter la densité avec l'énergie. Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn[5] qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique.

Ensuite, Kohn et Sham [6] ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique.

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn:

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r}_i)$ où l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn[5] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(\vec{r}_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (I.6), se basant sur les points suivants :

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissants, est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int \{V_{ext}(\vec{r}) + E_{nn}(\vec{R})\} d^3r = F_{HK}[n] + \int \{V_{ext}(\vec{r}) + E_{nn}(\vec{R})\} \quad (\text{I.7})$$

b) En conséquence obtenir la densité $n_0(\vec{r})$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (I.6) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système, principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E(n_0) = \min_{\vec{R}} E\{\vec{R}, n(\vec{r})\} \quad (\text{I.8})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3 dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules .

A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre .

II.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation:

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile. Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc} = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3 r \quad (\text{I.9})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière

II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA):

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] d^3 r = \int n(r) \{ \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[n(r)] \} d^3 r \quad (\text{I.10})$$

L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité, cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

II.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA):

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette

approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $n \square$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman ,Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale[7]

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] d^3 r = \int n(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc} [n|\nabla_n| \dots] d^3 r \quad (\text{I.11})$$

ou $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$.

II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées:

II.6.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de coeur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de coeur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs; la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [8].

Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW).

II.6.2. La Méthode des ondes planes augmentées APW:

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (*Augmented Plane Wave*) [9] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin*

pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé.

Dans cette région qui est définie par des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) de rayon R_α , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».

- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (**fig II.1**)

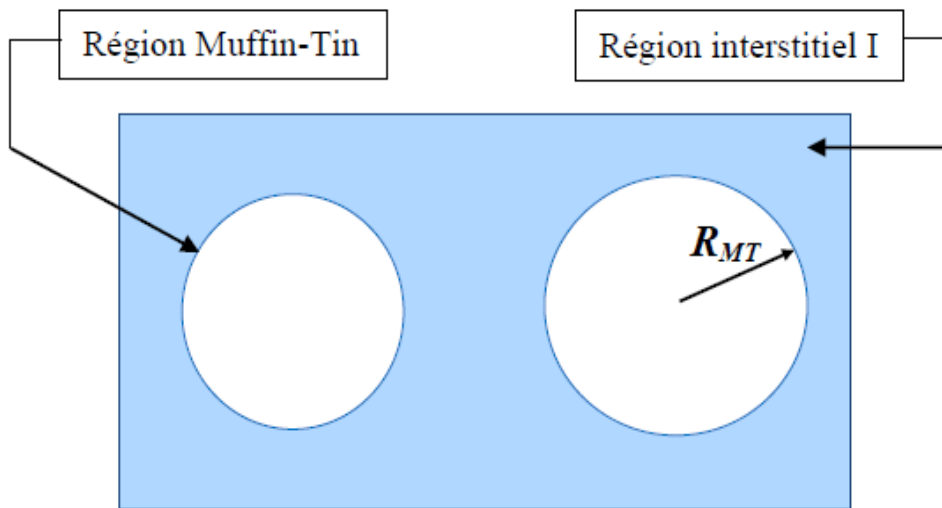


fig II.1 : Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » et une région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $R(r)$ est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^G(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

où R_α est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad (\text{I.13})$$

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

Les fonctions radiales définies par l'équation (I.13) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [10]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{I.14})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Le chevauchement est construit en utilisant la relation (I.13) et en intégrant par parties.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [10-11]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère *MT*, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I.14})$$

où l'origine est pris au centre de la sphere telque R est le rayon de la sphere.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode *APW*.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*).

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple

diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (*APW*), présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.14). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère *MT*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (*APW*) ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [12] et par *Andersen*[13]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

II.6.3. Principe de la méthode LAPW:

La méthode *LAPW* [14, 15] est une méthode destinée à résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode *LAPW* les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ $Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l'(r)$.

Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode (*APW*) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.15})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' 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*) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.16})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (*LAPW*), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode *APW*), par contre à

l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par la fonction :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{I.17})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [16] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard.

Singh [17] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

Les fonctions d'ondes augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état du coeur, et elles sont strictement confinées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du coeur ne possèdent pas le même nombre l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique et E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.6.4. La méthode LAPW+LO:

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie.

Singh [17] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}(r, E_{l,m}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définies précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.6.5. Méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode (*APW*) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (*LAPW+LO*).

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [18] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode (*APW*) et ceux de la méthode (*LAPW+LO*). Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode (*APW*). Elle consiste à utiliser une base (*APW*) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l

fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (*APW*) avec un ensemble d'énergies E_l fixées qui sont représentées dans l'équation (I.16)
- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (*LAPW+LO*) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad ($$

I.18)

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (*APW+lo*) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (*APW*). C'est moins que dans la méthode (*LAPW+LO*). On utilise (*APW+lo*) pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (*APW*), et le calcul converge rapidement

II.6.6. La méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [8] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphere} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphere} \end{cases} \quad (I.19)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.20})$$

II.7. Wien2k:

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de Coeur. La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie E pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de coeur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparera ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{amin} K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{amin} K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes, . . . ext.

Wien2k [18] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la **Fig II.2**.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

- **LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:
- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- **LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

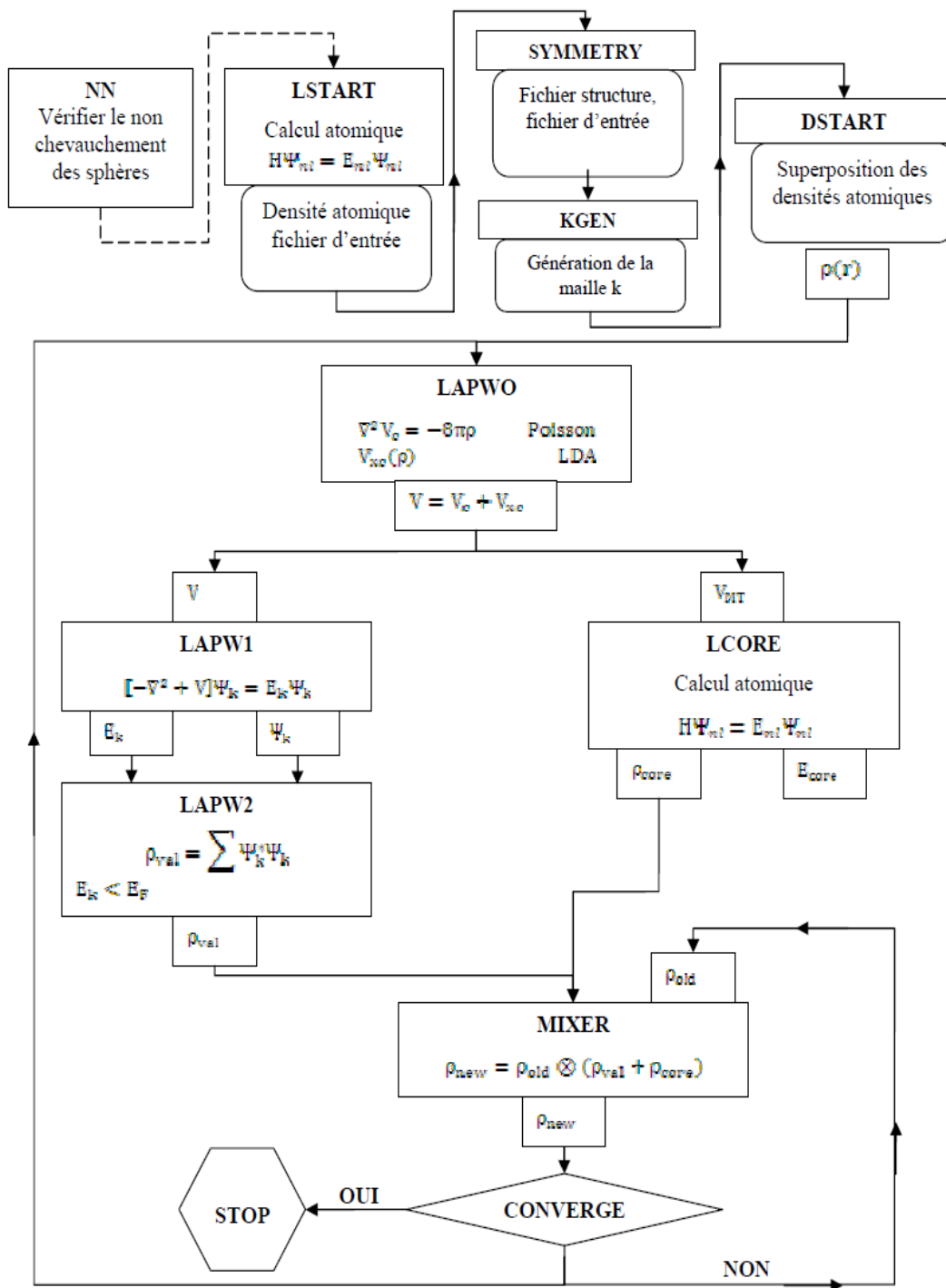


Fig II.2 :Lorganigramme du code Wien2k

Bibliographie:

- [1] Aboub.Z. (2012). Etude ab-intio des propriétés structurales. OUARGLA.
- [2] Daouad. K. (2012). Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques. SETIF .
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4] p.Kiréev. (1975). la physique des semiconducteurs. 2éme edition. Mir.Moscou.
- [5] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A140 1133 (1965).
- [7] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57, 309-319, (1996).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001 . ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17, 361 (1963).
- [10] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 46, 1321 (1992).
- [11] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys.* B 35, 62 (1985).
- [12] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [13] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [14] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [15] W. Kohn, *Phys. Rev.* 74, 1763 (1948).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University.
- [17] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre II : Généralités sur les Propriétés physique

I. Introduction:

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (TCOs) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par Karl Baedeker [1]. Due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible empêchant son utilisation dans des applications pratiques.

L'utilisation pratique des TCOs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dope avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht [2]. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces de composés binaires tels que ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCOs [3]. Avant 1980, les composés ternaires tels que Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 et CdIn_2O_4 ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO_2 et In_2O_3 [4]. La plupart de ces matériaux TCOs sont des semi-conducteurs de type *n*. Le type *p* a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [5]. L'intérêt de ZnO s'est accentué en 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV par les couches minces de ZnO à température ambiante [6].

Les couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCOs) sont largement utilisées dans les dispositifs optoelectroniques comme les cellules solaires et les écrans d'affichages [7]. Parmi tous les TCOs, l'oxyde d'indium dope étain (ITO) est le matériau le plus utilisé vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [8]. Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dope et dope, est intensivement étudié comme un matériau alternatif à l'ITO.

ZnO est le TCO le plus étudié, car il possède des propriétés optiques et électriques intéressantes. L'objectif de ce chapitre est de montrer les avantages et de définir les applications des TCOs à travers leurs propriétés optiques et électriques. Par la suite, nous nous intéresserons particulièrement à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO non dope et dope par des impuretés appropriées.

De nouveaux composés TCO binaires, ternaires et quaternaires ont été réalisés et développés. Cependant, leur conductivité électrique reste inférieure à celle de l'ITO car elle est limitée par la corrélation négative entre la densité de porteurs de charges et leur mobilité. À l'heure actuelle, les caractéristiques importantes de ZnO lui permettent d'être un matériau adéquat et susceptible de remplacer l'ITO.

II. Oxyde de zinc (ZnO):

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant [9–10]. Les caractéristiques intéressantes de ZnO pour des applications optoelectroniques, sont large et direct gap de 3.37 eV (à 300 K) similaire à celui de GaN et qui lui permet d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie libre de liaison excitonique (60 meV) [11], une forte énergie de cohésion de 1.89 eV [12], un fort gain optique (300 cm^{-1}) [13] et une haute stabilité mécanique et thermique [14, 15]. En outre, ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre [16, 17]. Dues aux caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages [7], les détecteurs de gaz [18], les diodes laser [19], les cellules solaires photovoltaïques [20] et l'optique non-linéaire [21].

Tableau II.1: Différentes propriétés de ZnO

Propriétés	paramètre
Structure cristalline	wurtzite
Group d'espace	$P6_{3}mc$
Parameters de maille à 300K	$a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.2042 \text{ \AA}$
Densité volumique à 300K	5.675 g/cm^3
Gap optique à 300 K	3.37 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Indice de refraction	2.008

II.1 Propriétés cristallographiques:

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite (la figure II.2). ZnO est fortement ionique, un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétraédrique. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente. La stabilité de la structure wurtzite

depend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation. Elle est obtenue quand les anions sont tangents a la fois entre eux et a l'ion central (cation). Si le rayon de l'anion augmente au dela de cette limite ou le rayon de cation est tres petit, les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, l'energie potentielle augmente et le systeme devient instable.

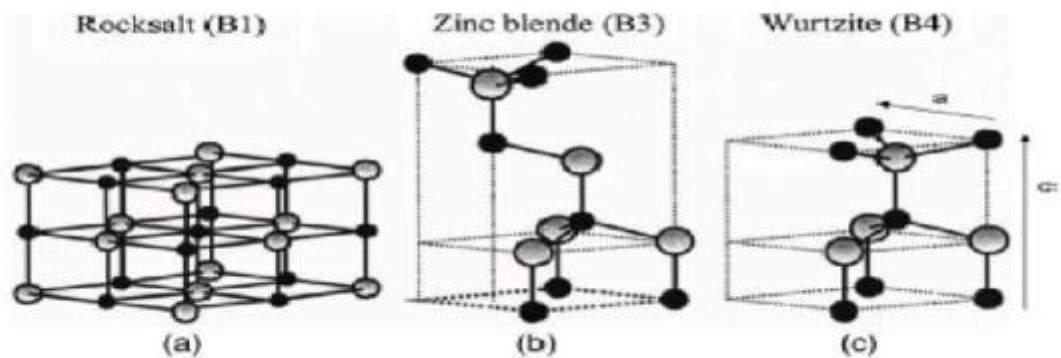


fig II.2: Structures cristallographiques de ZnO

Zinc blende , wurtzite

Les parametres de la maille de ZnO dans les conditions normales de temperature et de pression sont : $a=3.249 \text{ \AA}$ et $c=5.2042 \text{ \AA}$ [22], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte ideale ($c/a = 1.633$).

Le reseau de ZnO est forme de deux sous-plans de structure hexagonale compacte decales le long de la direction c par $u.a$ ou $u = 0.345$ [22]. La structure wurtzite ne possede pas de centre de symetrie ce qui conduit a l'apparition d'une polarite cristallographique suivant le plan (001) parallele a l'axe c . L'empilement des plans constitues des especes cationiques (Zn^+) et anioniques (O^-) conduit a la difference de charge entre le plan (001) et (001). La vitesse de croissance est plus elevee suivant l'axe c . En consequence, les proprietes telles que l'incorporation des defauts et la piezoelectricite dependent de la croissance anisotropique de ZnO le long de l'axe c . Cependant, ZnO peut cristalliser aussi dans la structure Zn blende lorsqu'il est depose sur un substrat de structure cubique [23], ou sous la structure rocksalt sous une forte pression [22].

Les atomes de zinc et d'oxygene n'occupent que 40% du volume du cristal [24], laissant des espaces vides de rayons 0.95 \AA . Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en exces puissent occuper ces espaces vides c'est-a-dire en position interstitielle.

II.2 Propriétés électriques du ZnO non dope:

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall.

Les propriétés électriques de ZnO dépendent de la méthode de dépôt et des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement...). La méthode spray a montré qu'elle est capable de donner des couches minces de ZnO avec des propriétés électriques de même ordre de grandeur que celles obtenues en utilisant des techniques plus sophistiquées et après des traitements thermiques.

Dans le cas de ZnO, la conductivité électrique est de type n . Des études théoriques ont montré que les lacunes d'oxygène et le zinc interstitiel sont des défauts donneurs peu profonds générant une conductivité électrique de type n [25, 26]. D'autres auteurs avancent que l'hydrogène interstitiel est aussi un défaut donneur peu profond pouvant être responsable de la présence des électrons libres [27].

II. 3 Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée. La polarité des plans le long de la direction [001], l'épaisseur de la couche et le type de substrat utilisé sont aussi des paramètres influençant les propriétés optiques de ZnO.

Le tableau (I.6) présente les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt. La forte transparence optique de ZnO dans le visible et proche-infrarouge du spectre de transmission est due à son large gap. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environs de 380 nm ($E_g=3.37$ eV). L'indice de réfraction de ZnO sous forme de couche mince a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 selon les conditions de préparation [28].

Selon les études théoriques et expérimentales, ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL) dans les régions UV-visible. L'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm due à la recombinaison de paire électron trou, tandis que les émissions dans la partie du visible sont dues aux défauts de ZnO. L'origine de chaque position de la bande PL de ZnO, déterminée par les calculs théoriques.

Tableau II.2: Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), Après un traitement thermique

Méthodes de Dépôt	Température de Dépôt (C°)	L'épaisseur d (nm)	Transmission (%)	E _g (ev)	Réfs
Spray	+500	-	80	3.27	[29]
	200	-	80	3.34	[30]
	350	335	85	3.31	[31]
	350	-	85	3.32	[32]
	420	210	>98	3.31	[33]
Sputtering	200	-	80	3.1	[30]
	-	120	>80	3.25	[34]
	200	-	93	3.33	[35]
CVD	320	460	85	3.28	[36]
	+140	-	93	3.44	[37]
	500	-	100	3.44	[38]
Sol-gel	+400	-	87	3.24	[39]
	+500	-	92	3.26	[40]
PLD	400	-	99.8	3.17	[41]
Reactive.e. Evaporation	300	-	88	3.33	[42]
Electrodeposition	60	340	75	3.26	[43]
	+250	-	90	3.37	[44]

III. Tellurure de Zinc (ZnTe):

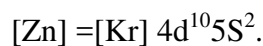
Tellurure de zinc est un composé chimique binaire avec la formule chimique ZnTe. Il a l'apparence de cristaux de rubis rouge ou poudre gris ou brun-rouge. Sa structure cristalline est cubique, comme celle du diamant et de sphalérite. Il peut également être préparé sous forme de cristaux hexagonaux. Il peut facilement être dopé et, par conséquent, il est l'un des matériaux semi-conducteurs les plus courants utilisés dans l'optoélectronique.

Tellurure de zinc trouve des applications dans les domaines suivants:

- LED et diodes laser
- Cellules solaires
- imagerie Tetrahertz
- Détecteur électro-optique
- interférométrie Holographic
- des dispositifs de conjugaison de phase optique laser.

III.1-Structure Cristalline:

Le semi conducteur dont il est question dans cette recherche est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale *s*, sa configuration électronique étant :



L'élément Zn sur sont dernière orbitale *s* contre 4 sur les orbitales *s* et *p* de l'élément IV *S*, *Se* et *Te*. La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion (*Se*, *S* et *Te*) et le cation (*Zn*). Cette ionicité donne aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

a)Structure Zinc Blende (sphalérite):

A chaque noeud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type II sont situés en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), et les atomes du type VI en : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4). Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure III.1.a). Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes.

b) Structure hexagonale (wurtzite):

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome de type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure III.1.b). La structure hexagonale dite aussi wurtzite confère au matériau une classe de symétrie ponctuelle ($6mm$) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

Bien que le *II-VI* à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020°C [45].

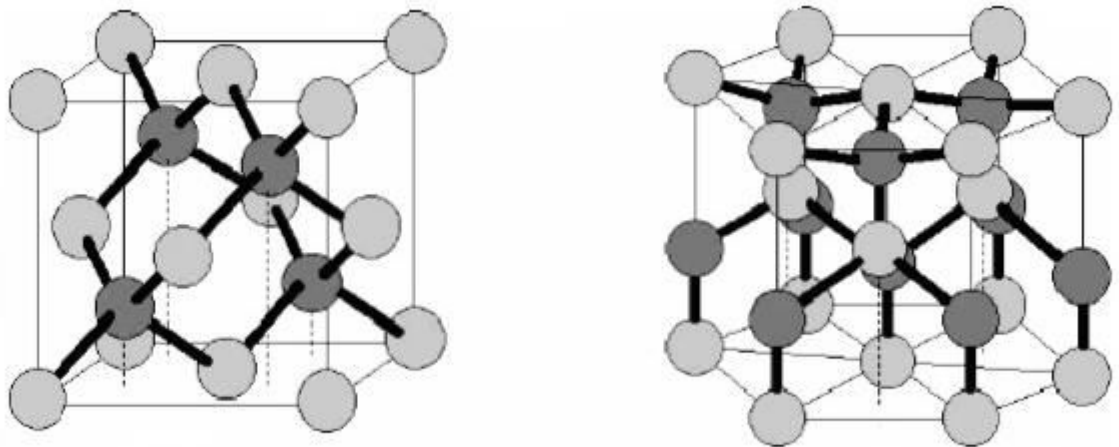


fig III.1: Structures cristallographiques de ZnTe
(a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite à droite [46]

Tableau III.1: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [47]

Paramètres de maille Wurtzite			
Composé	Sphalérite	a(A)	c(A)
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.250
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.6007
CdTe	6.482	4.583	7.484

III.2. Propriétés électroniques:

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [48] : c'est la théorie des bandes. Dans un solide ; les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément la levée de la dégénérescence. Etant donné le très grand nombre d'atomes en présence, on obtient une structure énergétique où les états quantiques du système couplés sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant très proches

les uns des autres. C'est ce continuum d'états de Bloch que l'on nomme une bande. On obtient autant de bandes que l'atome de départ a d'orbitales atomiques.

Les semi-conducteurs que nous étudions dans ce manuscrit sont à bande interdite directe, c'est à dire que les bandes de conduction et de valence présentent respectivement un minimum et un maximum d'énergie en centre de zone de Brillouin en $k = 0$. Cette propriété nous permet de coupler les photons à ces matériaux et donc faire de l'optique. Toujours parce que les transitions optiques se font verticalement en centre de la zone.

Bibliographie:

- [1] K. Baedeker, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749.
- [2] G. Rupprecht, *Zeitschrift fur Physik* 139 (1954) 504.
- [3] G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 73.
- [4] T. Minami : *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [5] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada : *Thin Solid Films* 236 (1993) 27
- [6] C. Klingshirn, *chem.Phys.* 8 (2007) 782.
- [7] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B.
- [8] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, *Physica Status Solidi A-Applied* 151(1995) 93.
- [9] A. B. Djuricic , A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34(2010) 191.
- [10] H.E. Brown, *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 86.
- [11] R.W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai, C. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007)231113.
- [12] Y. Chen, D.M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *J.Appl. Phys.* 84 (1998) 3912.
- [13] R.C. Wang, C.P. Liu, J.L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, *Appl. Phys. Lett.*87 (2005) 013110.
- [14] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T.Yasuda, Y. Segawa, H. Koinuma, *Mater. Sci. Eng. B56* (1998) 263.
- [15] S. M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara : *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005).
- [16] S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami : *Thin Solid Films* 434 (2003)
- [17] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N.Wright, A. Holt, and A. Olsen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479.
- [18] Ang Wei, Liuhua Pan, Wei Huang, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1409.
- [19] T. Pauporte , D. Lincot, B. Viana, F. Pelle , *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 233112.
- [20] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain,A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.*109 (2011) 033708.
- [21] A. Douayar, M. Abd-Lefdil, K. Nouneh, P. Prieto, R. Diaz, A. O. Fedorchuk,I. V. Kityk, *Appl. Phys.* 110 (2013) 419.

- [22] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Bornstein New Serie, Group III, 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [23] L. Gerward, and J. S. Olsen, Journal of Synchrotron Radiation 2 (1995) 233.
- [24] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traite de Chimie Minerale, Masson and Cie, Paris 5 (1962).
- [25] M. D. McCluskey, S.J. Jokela, J. Appl. Phys. 106(7) (2009) 071101.
- [26] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (3) (1996) 403.
- [27] C. G. Van de Walle, Physical Review Letters 85 (2000) 1012.
- [28] W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Q. Q. Xu and D. Feng, Z. M. Ji, J. Phys. Chem.Solids 58 (1997) 953.
- [29] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Gansean, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physica B 405 (2010) 2226.
- [30] Jin-Hong Lee, Bong-Whan Yeo, Byung-Ok Park, Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [31] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Applied Surface Science 252 (2006) 7844.
- [32] J. T. Luo, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, Applied Surface Science 258 (2012) 2177.
- [33] B. H. Kong, S. K. Mohanta, D. C. Kim, H. K. Cho, Physica B 401-402 (2007) 399.
- [34] S. T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, X. Hu, X.H. Zhang, S.J. Chua, Journal of Crystal Growth 281 (2005) 571.
- [35] Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim, Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 105.
- [36] C.-Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, C.-Haotsai, Journal of Alloys and compounds 495 (2010) 126.
- [37] G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega, F. Dipietrantonio, E. Verona, P. Verardi, L.C. Nistor, C. Ghica, G. Van Tendeloo, M. Dinescu, Superlattices and Microstructures 42 (2007) 79.
- [38] R. Al Asmar, G. Ferblantier, J.L. Sauvajol, A. Giani, A. Khoury, A. Foucaran,

- Microelectronics Journal 36 (2005) 694.
- [39] A. Mosbah, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E. Tomasella, *Materials Science and Engineering B* 129 (2006) 144.
- [40] T. Prasado Rao, M. C. Santhosh. Kumar, S. Anbumozhi Angayarkanni, M. Ashok, *Journal of Alloys and compounds* 485 (2009) 413.
- [41] Seong Jun Kang, Yang Hee Joung, *Applied Surface Science* 253 (2007) 7330.
- [42] Z. Serbetci, H. M. El-Nasser, Fahrettin Yakuphanghu, *Spechimica Acta Part A* 86 (2012) 405.
- [43] M. Fahoume, O. Maghfoul, M. Aggour, B. Hartiti, F. Chraibi, A. Ennaoui, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1437.
- [44] Lisha Zhang, Zhigang Chen, Yiwen Tang, Zhijie Jia, *Thin Solid Films* 492 (2005) 24.
- [45] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes *Chem. Mater.* 12 (2000) 1018.
- [46] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, *Mat. Chem And Phys.* 68 : 22 (2001).
- [47] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [48] Harrison, Walter A. *Solid state theory.* Courier Corporation, 1970

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques des binaire ZnO, ZnTe et leurs alliages ternaires $ZnTe_{1-x}O_x$. Cependant, ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces alliages. En utilisant le code Wien2k[1] à base de la théorie DFT.

III.1.1. Alliage :

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semiconducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires.

L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

III.1.2. Classification des alliages :

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, et ternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

-Alliage binaire : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB.

-Alliage ternaire : ce type d'alliage est composé de deux éléments binaires AB et AC l'alliage formé peut être soit :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stoechiométrique x. Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

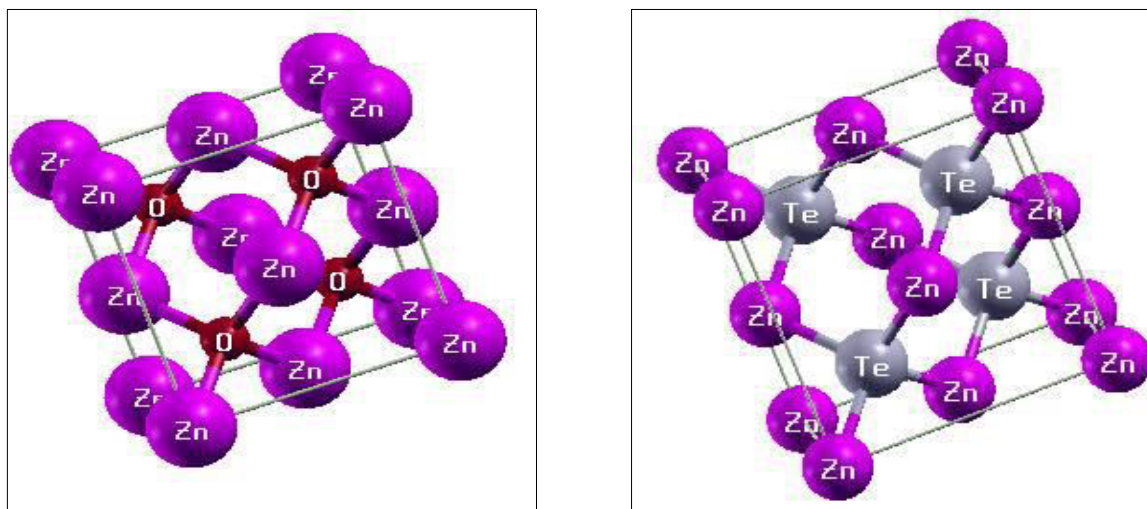


Fig. III.1.a : Présentation la structure cristalline de composé binaire ZnO, ZnTe

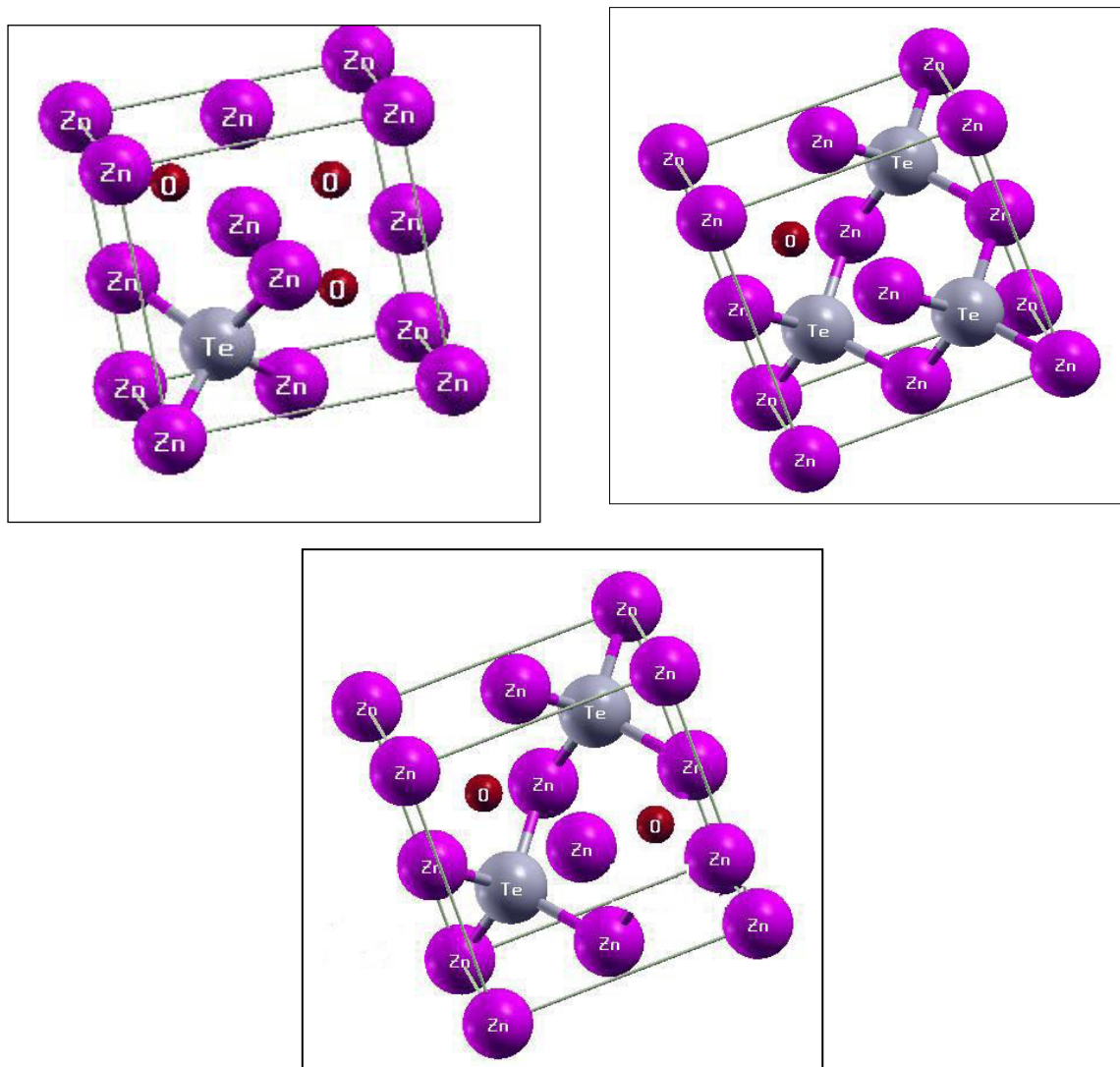


Fig. III.1.b : Présentation la structure cristalline des alliages ternaires $ZnTe_{1-x}O_x$

III.2 Détails de calcul :

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques des alliages ternaires $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [2] Cette méthode de premier principe basée sur la théorie (GGA) [3] est implémentée dans le code Wien2k [1].

La première étape de calcul consiste à calculer l'énergie en fonction de volume pour déterminer les paramètres d'équilibre correspondant au volume. Cela nous permet de donner la valeur de paramètre de maille pour chaque composé binaire ZnO, ZnTe et des alliages ternaires $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{\text{max}}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle). La convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy.

III.3. Propriétés structurales:

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires et leurs alliages ternaires ; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par [4]:

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

$E(V)$: Représente l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume V .

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire pour les trois alliages a été calculée pour différentes concentrations. Comme prototypes de courbes, nous avons représenté sur les figures (III.3, III.4), l'énergie totale obtenue pour les composés ZnO, ZnTe et les alliages ternaires $\text{ZnTe}_{75}\text{O}_{25}$, $\text{ZnTe}_{50}\text{O}_{50}$, $\text{ZnTe}_{25}\text{O}_{75}$. Les résultats numériques obtenus en utilisant l'approximation GGA sont donnés dans le tableau III.a.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques.

Il est à noter que les résultats expérimentaux ou théoriques disponibles dans la littérature ne concernent que les composés binaires.

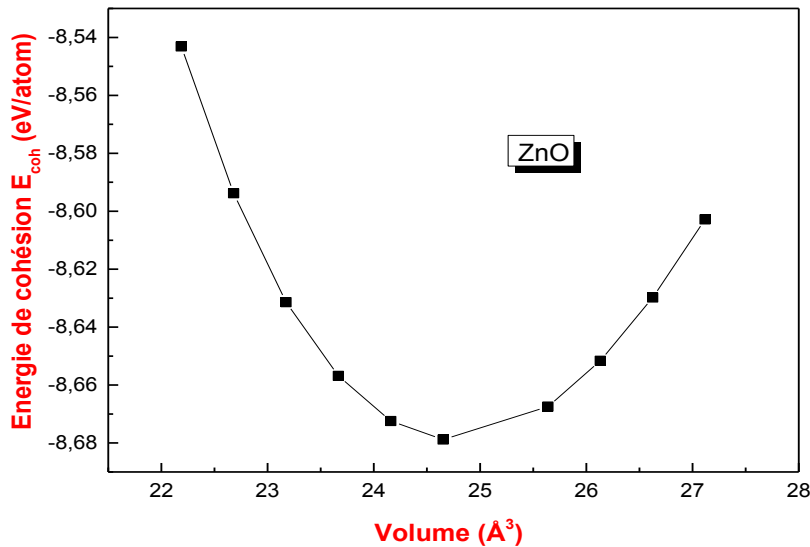


Fig.III.3-a : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour le composé binaire ZnO en utilisant l'approximation GGA.

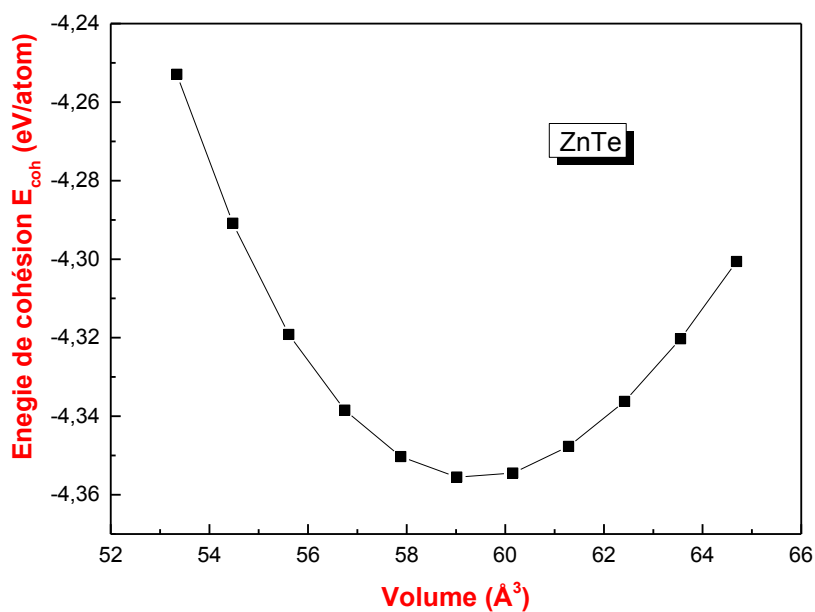


Fig.III.3-b : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour le composé binaire ZnTe en utilisant l'approximation GGA.

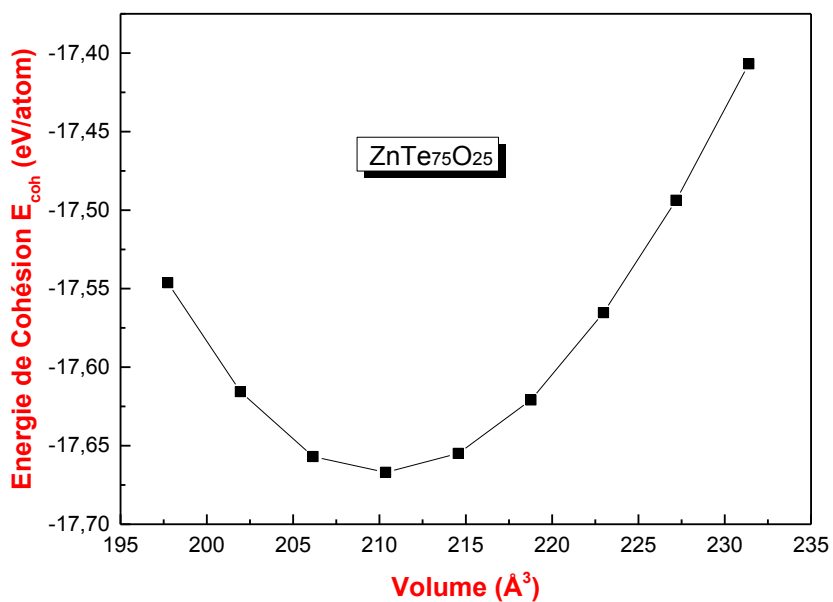


Fig.III.4-a : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire ZnTe₇₅O₂₅ en utilisant l'approximation GGA.

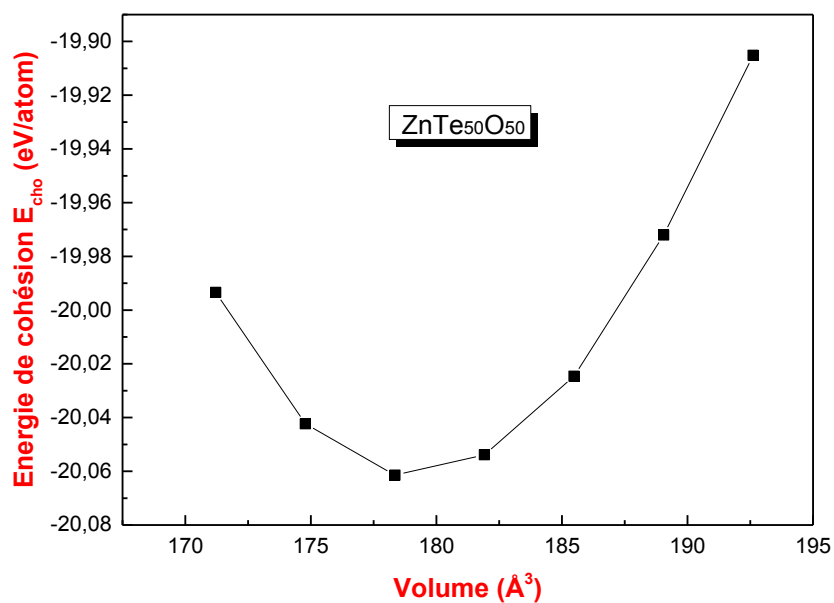


Fig.III.4-b : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire $\text{ZnTe}_{50}\text{O}_{50}$, en utilisant l'approximation GGA.

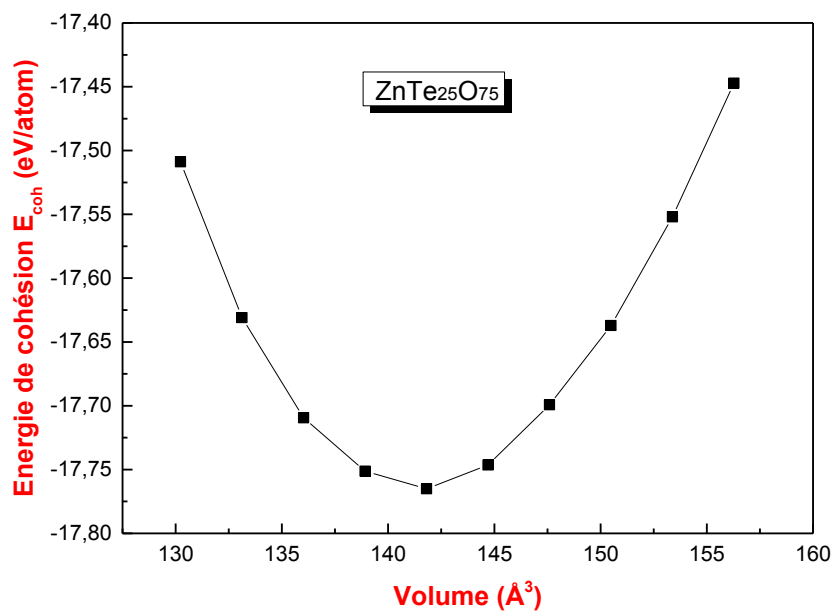


Fig.III.4-c : Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour l'alliage ternaire $\text{ZnTe}_{25}\text{O}_{75}$, en utilisant l'approximation GGA.

Tableau (III.a): Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 pour les composés ZnO, ZnTe, ZnTe₇₅O₂₅, ZnTe₅₀O₅₀, et ZnTe₂₅O₇₅.

X	Composé ZnTe _{1-x} O _x	Paramètre du réseau a ₀ (Å)			Module de compressibilité B ₀ (GPa)			l'énergie cohésion E _c (eV/atom)
		Nos calculs	Exp	Autre calculs	Nos calculs	exp	Autre calculs	
0	ZnTe	6.192	6.103 ^a	6.074 ^a	43.5356	50.9 ^d	51.75 ^e	4.355
			-	6.198 ^b			47.7 ^f	
			-	6.102 ^[c]				
0.25	ZnTe ₇₅ O ₂₅	5.945	-	-	46.883	-	-	17.667
0.50	ZnTe ₅₀ O ₅₀	5.637	-	-	57.008	-	53.68 ^g	20.061
0.75	ZnTe ₂₅ O ₇₅	5.209	-	-	78.325	-	-	17.767
1	ZnO	4.683	4.463 ^h	4.616 ^j	130.058	-	157.86 ^g	8.678
			-	4.60 ^k			125.345 ^j	

^aRef[5] , ^bRef[6] , ^cRef[7] , ^dRef[8], ^eRef[9], ^fRef[10], ^gRef[11], ^hRef[12], ^jRef[13] , ^kRef[14]

A partir de ce tableau, nous pouvons faire les conclusions suivantes:

- Pour les composés binaires; nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental. Les valeurs obtenues en utilisant l'approximation PBE-GGA surestime le paramètre cristallin et sous-estime le module de compressibilité par rapport à l'expérience.
- Pour l'étude des alliages, nos résultats sont prédictifs en vue de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature. Cependant, partant de la précision des résultats concernant les composés binaires, nous estimons que le même comportement est envisagé pour les compositions $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

- Le rapprochement de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques peut être attribué au fait que ces différentes méthodes utilisent probablement le même formalisme qui est la DFT.

Concernant la dépendance en composition du paramètre du réseau, la loi de Végard [15] indique que pour des solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique; cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage

$AB_{1-x}C_x$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$\mathbf{a}(AB_{1-x}C_x) = x \mathbf{a}_{AC} + (1-x)\mathbf{a}_{AB} \quad (\text{III.3})$$

Où a_{AC} et a_{AB} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et AB respectivement. La variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration X des alliages considérés est représentée sur les figures (III.5). Notons que dans plusieurs travaux expérimentaux et théoriques. Cette loi a été violée pour des alliages semi-conducteurs où il a été observé une non linéarité de la variation du paramètre du réseau avec la concentration.

Pour les alliages $ZnTe_{1-x}O_x$ la constante du réseau varie presque linéairement avec la composition et donc obéit à la loi de Végard, nous constatons une concordance entre les calculs DFT et ceux de Végard.

Les écarts à la linéarité ou "bowings" sont faibles et sont égaux à 0.00571 Å pour les alliages, respectivement.

Ces paramètres ont été déterminés par un ajustement des courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume, par une fonction polynomiale du deuxième degré.

Ces déviations par rapport à la linéarité sont attribuées aux différences des valeurs des paramètres cristallins des composés binaires parents constituant les alliages, plus la différence est grande, plus la déviation est importante.

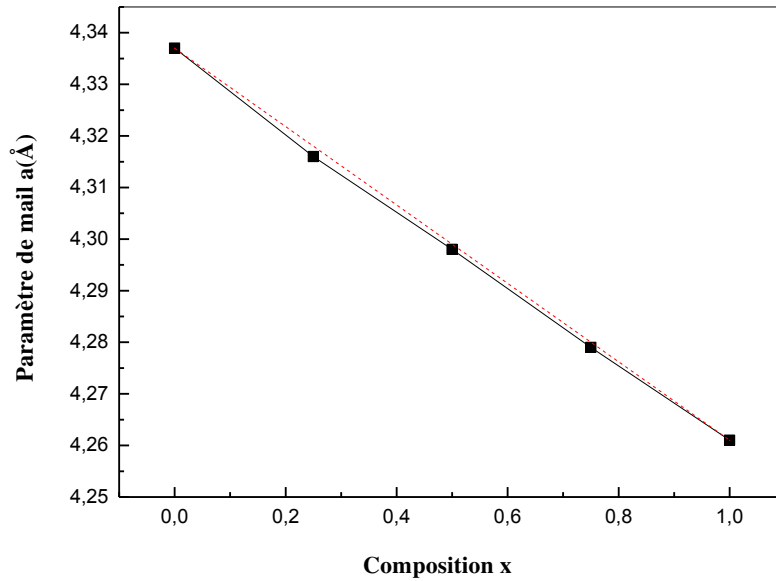


Fig III.5 : Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$

Concernant la dépendance en composition du module de compressibilité des alliages étudiés, celle-ci est représentée sur la figure(III.6). Nous remarquons que le module de compressibilité augmente en fonction de la composition x pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

Nous observons une importante déviation de la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD: Linear Concentration Dependence). Une valeur importante à été trouvée pour le paramètre de "bowings" et qui égales à 99.23 GPa pour $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$. Cette grande valeur de "bowing" elle est attribuées aux grandes différences des modules de compressibilités des composés binaires parents. Il est bien clair d'après les figures, que lorsque la composition concentration de l'oxygène augmente, le module de compressibilité augmente, cela suggère que lorsque la concentration x augmente de $x = 0$ (ZnTe) à $x = 1$ (ZnO), ces matériaux deviennent moins compressibles.

Une comparaison plus précise du comportement de l'alliage Ternaire $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ montre qu'une diminution de la constante du réseau est accompagnée d'une augmentation du module de compressibilité pour le même alliage.

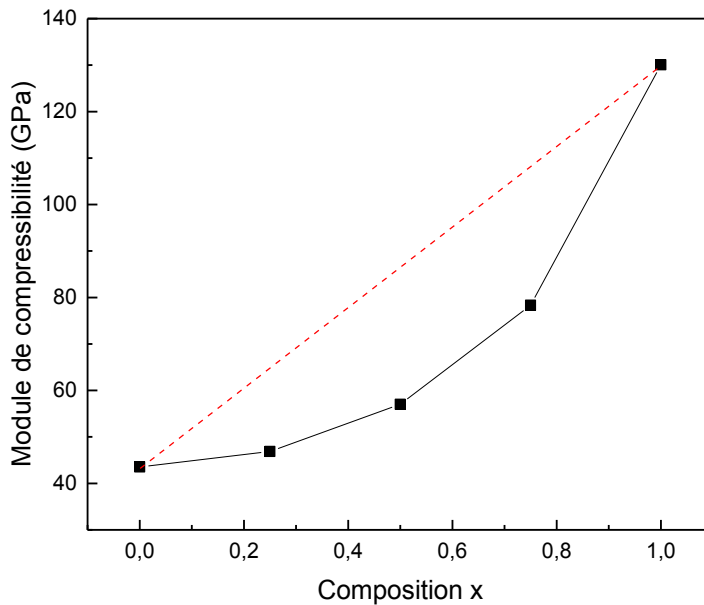


Fig III.6 : Variation du Module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

III.4 Propriétés électroniques:

III.4.a. Structure de bandes:

Le calcul des structures de bandes des composés ZnO, ZnTe et leurs alliages $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ a été effectué par la méthode FP-LAPW et par l'utilisation l'approximation PBE-GGA, cette étude est focalisée sur la dépendance des structures de bandes avec la composition de l'oxygène x. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés théoriquement par l'approximation PBE-GGA. Les figures (III.13-III.18)

Illustrent les structures de bandes calculées par l'approximation (GGA) des composés ZnO, ZnTe et les alliages $\text{ZnTe}_{75}\text{O}_{25}$, $\text{ZnTe}_{50}\text{O}_{50}$, et $\text{ZnTe}_{25}\text{O}_{75}$. Calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, sachant que les structures de bandes obtenues pour chaque composé et alliage. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau III.2.

Les gaps relatifs aux composés binaires parents sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Concernant les alliages ternaires, et à notre connaissance, aucun résultat concernant les gaps énergétiques de ces alliages n'est disponible dans la littérature.

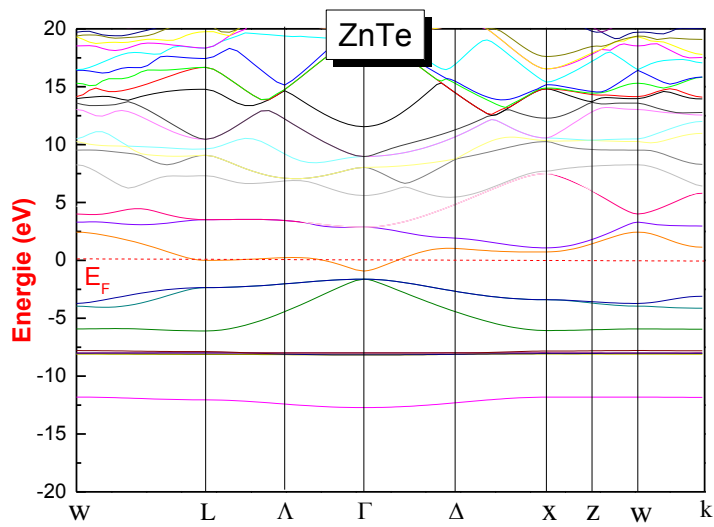


Fig III.7: Structure de bandes du composé ZnTe en utilisant l'approximation (GGA)

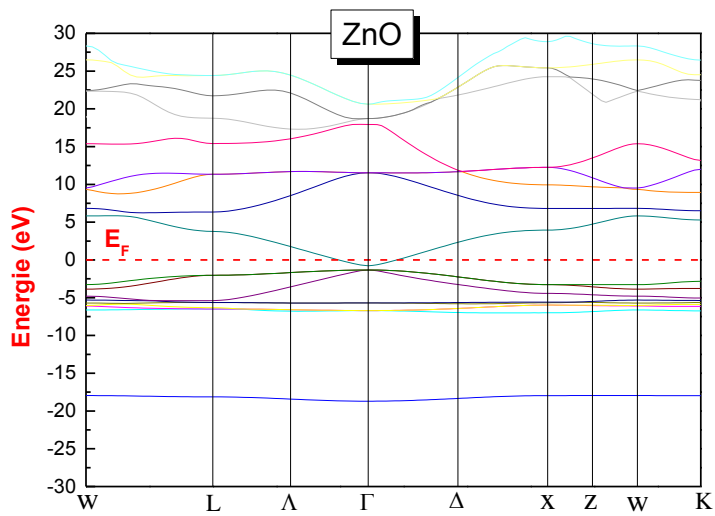


Fig III.8: Structure de bandes du composé ZnO en utilisant l'approximation GGA

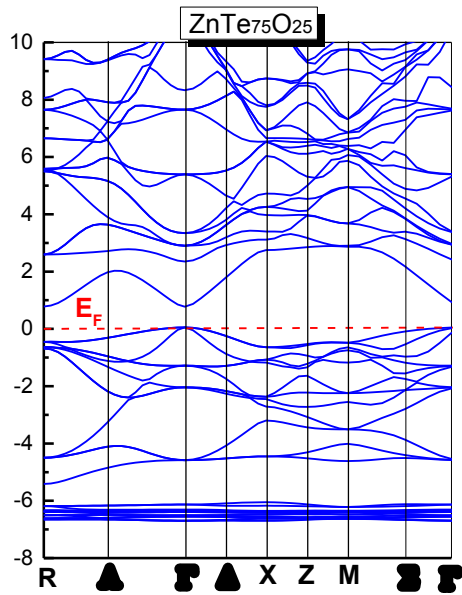


Fig III.9: Structure de bandes de l'alliage ZnTe₇₅O₂₅ en utilisant l'approximation GGA

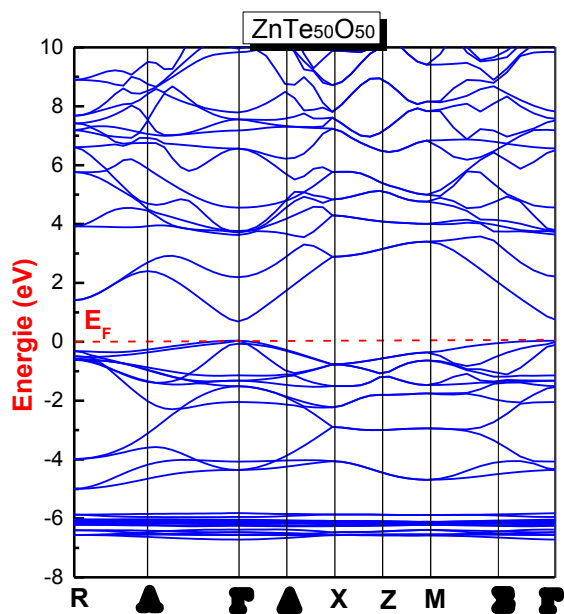
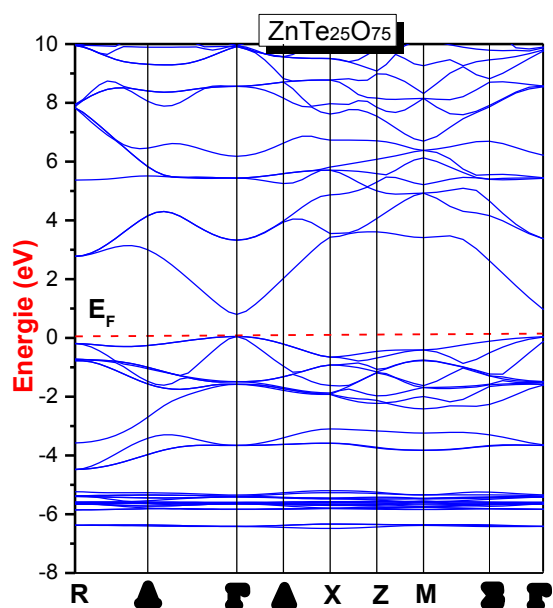


Fig III.10: Structure de bandes de l'alliage ZnTe₅₀O₅₀ en utilisant l'approximation GGA



FigIII.11: Structure de bandes de l'alliage $\text{ZnTe}_{75}\text{O}_{25}$ en utilisant l'approximation GGA.

Tableau III-2: Valeurs des différents gaps énergétiques des alliages $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$

X	Composé $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$	Eg (eV)		
		Nos calculs	exp	Autre calculs
0	ZnTe	0.702	-	-
0.25	$\text{ZnTe}_{75}\text{O}_{25}$	0.724	-	-
0.50	$\text{ZnTe}_{50}\text{O}_{50}$	0.730	-	-
0.75	$\text{ZnTe}_{25}\text{O}_{75}$	0.773	-	-
1	ZnO	0.753	-	-

III.4.b.Densité d'états :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Les Figures III.12, III.13, III.14 et III.15 illustrent les densités d'états totales et partielles de composé $ZnTe_{1-x}O_x$ obtenue par l'approximation GGA. Le niveau de Fermi (E_F) est pris comme étant origine des énergies.

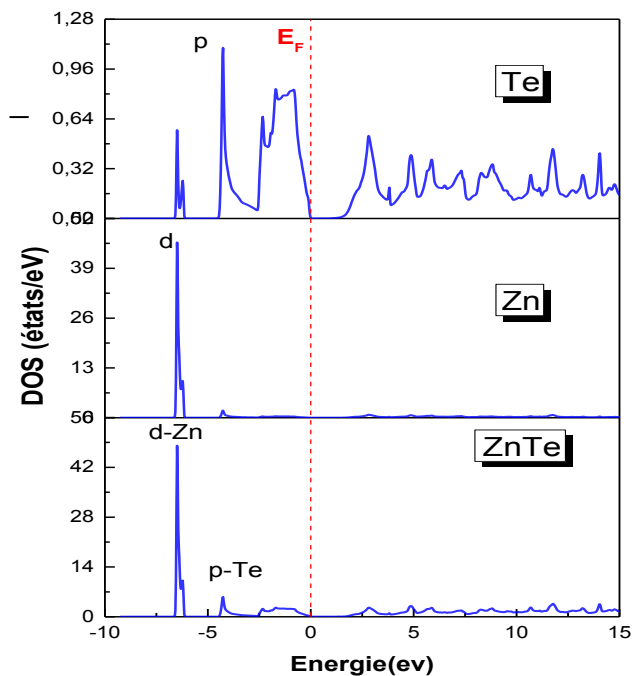


Fig III.12: Densité d'état total (Dos) et Partielle (PDos) du composé ZnTe en utilisant l'approximation (GGA).

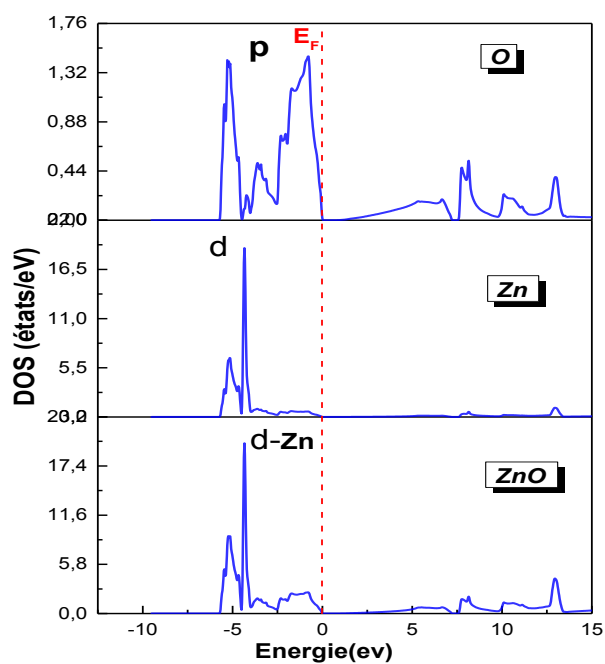


Fig III.13: Densité d'état total (Dos) et Partielle (PDos) du composé ZnO en utilisant l'approximation (GGA).

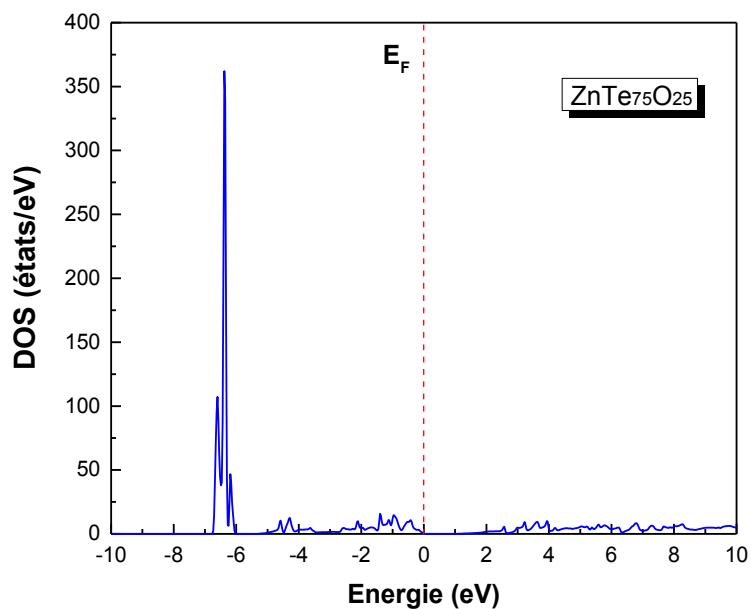


Fig III.14: Densité d'état total (Dos) du composé ZnTe₇₅O₂₅ en utilisant l'approximation (GGA).

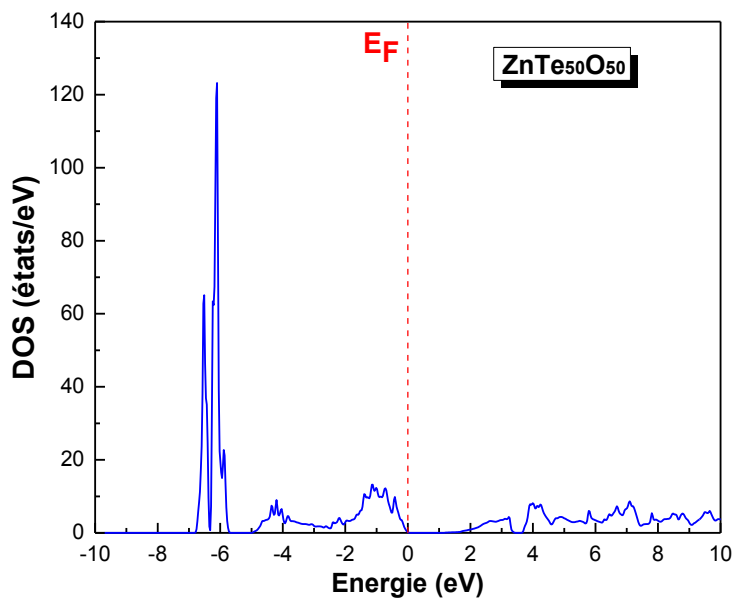


Fig III.15: Densité d'état total (Dos) du composé ZnTe₅₀O₅₀ en utilisant l'approximation (GGA).

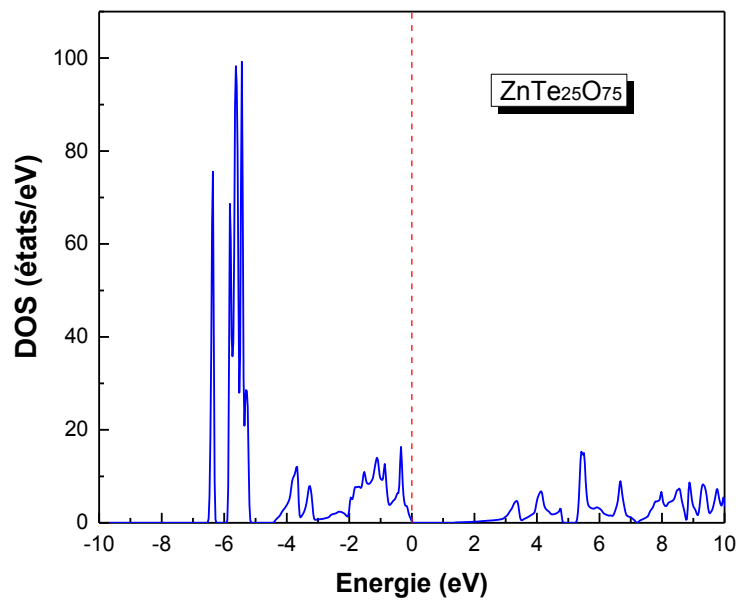


Fig III.16: Densité d'état total (Dos) du composé ZnTe₂₅O₇₅ en utilisant l'approximation (GGA).

III.5 Propriétés optiques:

III.5.1 Rappel théorique:

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts.

Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition. La réponse des électrons d'un solide à un champ électrique peut être décrite macroscopiquement par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}; \omega)$ qui relie le vecteur de champ électrique \vec{E} à l'induction électrique dans le solide \vec{D} [45].

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.4})$$

ε peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω , car dans le domaine optique \vec{k} est petit. Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes. C'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils se cristallisent dans un système cubique. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. La formulation détaillée pour la détermination de la fonction diélectrique linéaire(tenseur) $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ avec la méthode FP-LAPW a été discuté par Draxl et Sofo [16,17].

III.5.2.1 Parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique:

Les figures (III.17-III.18) illustrent les variations de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés binaires ZnO, ZnTe respectivement. La partie imaginaire reflète l'absorption, les pics qui apparaissent dans les graphes donnant sa variation en fonction de l'énergie sont reliés à des transitions optiques. Les seuils d'absorption correspondent aux gaps optiques.

Nous montrons également sur les figures (III.17-III.18), les variations de $\epsilon_2(\omega)$ et $\epsilon_1(\omega)$ pour les alliages étudiés. Notre analyse des courbes $\epsilon_2(\omega)$ montre que le seuil d'énergie (Les principaux pics dans les spectres).

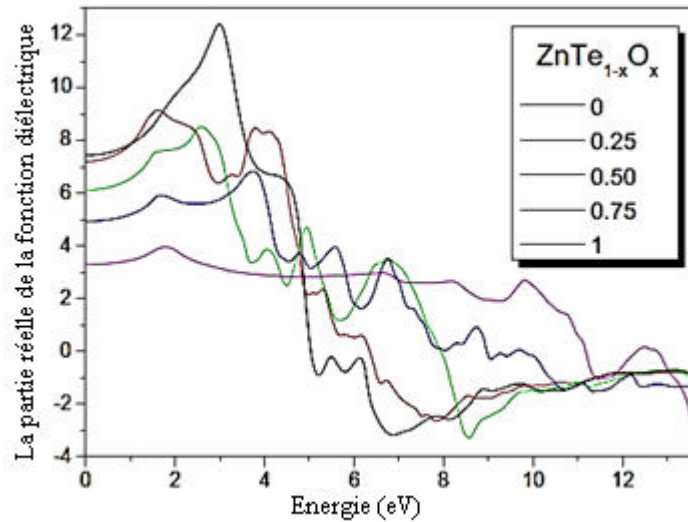


Fig III.17 : Variation de La partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

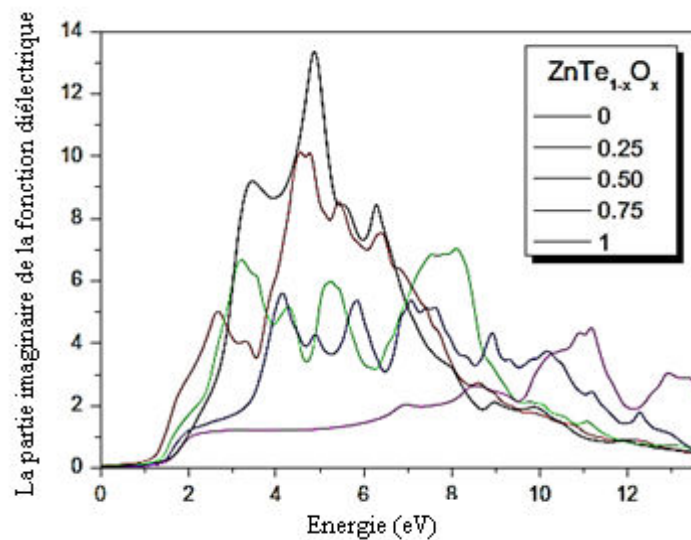


Fig III.18 : Variation de La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

Bibliographie:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [2] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [5] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. B 52, (1995) 7058.
- [6] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, phys. (2006) stat. sol. (b) 243, 1296.
- [7] M.J. Cooper, K.D. Rouse, H. Fuess, Acta Crystallogr. A 29 (1973) 49.
- [8] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [9] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata and M. Doui-Aici phys.stat. sol. (b) 245, No. 1, 106–113 (2008). DOI 10.1002. pssb.200743128.
- [10] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys.(2003) Rev. B 68,195208.
- [11] S. Saib, N. Bouarissa, Phys. State Solid (b) 244 (2007) 1063.
- [12] Ü.Özgür, Ya.I.Aliov,C.Liu, A.Teke, M.A. Rechicov,S.Dogan,V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç.J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).
- [13] A.S.Mohammadi,S.M.Baizae etH.Salehi,World Applied Sciences Journal14(10) (2011).
- [14] J.E. Jaffe, A.C. Hess, Phys. Rev. B 48 (1993) 7903.
- [15] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [16] C. Ambrosch-Dr axl, J.O. Sofo, arXiv: cond-mat,(2004)0402523.
- [17] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun.175 (2006) 1.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale:

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques de l'alliage ternaire $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ qui se constitue des composés binaires et des alliages ternaires. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, optiques des composés binaires ZnTe et ZnO et leur alliages $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons présenté une étude de simulation et d'optimisation ab-initio des propriétés électroniques tel que la structure de bande (SB) et la densité d'état (DOS) des matériaux semi-conducteurs II-VI de la famille de Zinc (ZnO et ZnTe) et l'alliage ternaire $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ pour les différentes concentrations d'alliages $x=25\%$, $x=50\%$, et $x=75\%$.

Concernant les alliages ternaires, nous avons montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement ce qui est en accord avec la loi linéaire de Végard, par contre le gap varie d'une manière non linéaire ce qui est traduit par un facteur de désordre, pour ce dernier nos résultats concordent avec ceux des autres travaux publiés.