

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT de Génie Electrique



FILIERE : Electromécanique
OPTION : Electromécanique

N° :

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Berbache Karim et Saadi Abdelwahab

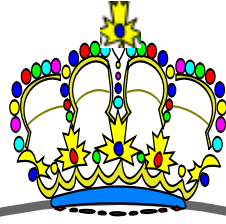
Intitulé

Étude de l'effet du dopage sur les propriétés optiques
et électroniques du matériau semi-conducteur à base
de ZnO

Soutenu devant le jury composé de:

.....	Université	Président
DJALAB Abdelhakim	Université de M'sila	Rapporteur
.....	Université	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022



پاکستان
کلیڈو

پاکستان
کلیڈو

Remerciements

Remerciements à Dieu – le tout puissant – qui m’a aidé à réaliser ce travail.

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur le **Dr. DJALAB Abdelhakim**, Maître de conférences à l’université de M’sila, d’avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.*

Nous le remercions pour sa connaissance, ces critiques précieuses, sa grande patience et son entière disponibilité tout au long de ce travail.

Un grand merci aux membres de jury qui ont bien voulu accepter d’examiner et juger notre travail de recherche.

Mes remerciements vont également à l’ensemble des enseignants et les collègues d’études, qui m’ont aidé pour la réalisation de ce travail.

Sans oublier tout le personnel du département de génie électrique.

Dédicace

A ceux à qui Dieu nous a ordonné d'être justes, à ceux qui ont
beaucoup fait et donné ce qui ne peut être rendu
, à mes chers **père** et **mère**, vous avez été mon meilleur soutien
tout au long de mon parcours universitaire.

A ceux dont la présence dans ma vie a été bénie, mes frères et
sœurs.

À mon professeur **Dr. djalab abdelhakim** : Merci pour tout ce
que vous avez fait pour nous, vous avez été un merveilleux
modèle.

Pour des amis fidèles, qui n'arrêtent jamais d'aider.

BERBACHE KARIM

Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chers parents, pour tous les efforts qu'ils ont mis et continuent de mettre en œuvre afin de me permettre de réussir dans les meilleures conditions et que je souhaite rendre fiers.

A mon cher frère jumeau Alaeddine et à mes frères Abd el-Azize et Abdel-Rahman qui ont toujours cru en moi, je vous remercie de donner un sens à ma vie et de me permettre d'atteindre mes modestes objectifs. Je leur souhaite beaucoup de succès dans leurs études.

A mes chères sœurs à qui je ne souhaite que du bonheur.

A ma chère grand-mère je lui souhaite une bonne santé.

A ma chère tante qui m'a soutenu dans toutes les décisions que j'ai prises.

A karim, Ami et Partenaire, Merci de m'avoir soutenu et de partager cette expérience, elle a été très riche et pleine d'enseignements.

A mes cousins Dia El-Dinne et Hamza et leur chère famille à qui je souhaite une vie pleine de bonheur.

A tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

ABDELWAHAB

Liste des figures

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Figure I.1	Structure en bandes dans un métal, un semi-conducteur et un isolant.....	5
Figure I.2	Poudre d'oxyde de zinc	6
Figure I.3	Photo d'un cristal de zincite	6
Figure I.4	Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires	6
Figure I.5	Structure Wurtzite et sites tétraédriques	7
Figure I.6	Défauts profonds et peu profonds	9
Figure I.7	Structure des bandes d'énergie de ZnO	10
Figure I.8	Schéma Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	13
Figure I.9	Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO	14

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1	Structures Cristallines des matériaux ZnO (a), Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (b), Zn _{0.50} Ti _{0.50} O (c) , Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (d)	34
Figure III.2	Schéma de diffraction de Bragg	35
Figure III.3	L'effet du dopage sur le spectre DRX de ZnO (a), Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (b), Zn _{0.5} Ti _{0.50} O (c), Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (d)	36
Figure III.4	Densités d'états électroniques totales de ZnO (TDOS)	37
Figure III.5	Densités d'états électroniques partielles (DOS) de Zn dans ZnO (a) et de O dans ZnO (b)	38
Figure III.6	Densités d'états électroniques totales Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (a), Zn _{0.5} Ti _{0.5} O (b) et Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (c)	39
Figure III.7	L'effet du dopage sur la structure de bande de ZnO (a),Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (b),Zn _{0.5} Ti _{0.5} O (c), et Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (d)	41
Figure III.8	Spectres d'absorption des matériaux ZnO (a), Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (b), Zn _{0.5} Ti _{0.5} O (c), Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (d)	43
Figure III.9	Spectres de conductivité optique de ZnO (a), Zn _{0.75} Ti _{0.25} O (b), Zn _{0.5} Ti _{0.5} O (c), et Zn _{0.25} Ti _{0.75} O (d)	45

Liste des tableaux.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Tableau I.1	Quelques propriétés électriques de ZnO	7
Tableau I.2	Quelques propriétés optiques de ZnO.....	9

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1	Propriétés des matériaux étudiées	33
----------------------	-----------------------------------------	----

Nomenclature

CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package.
DFT	La théorie de densité fonctionnelle.
GGA	La méthode du gradient généralisé.
LDA	L'approximation de la densité locale.
PPs	Pseudo potentiels.
r_c	Rayon de coupure.
E(p)	Energie.
DM	Densité Mélange.
SCF	Self-consistent field.
$\rho(\mathbf{r})$	La densité électronique.
\vec{r}_i	La position d'un électron.
\vec{R}_i	La position d'un noyau.
H	Hamiltonien du système.
E	L'énergie totale du cristal.
ψ	Une fonction d'onde du système.
$V_{e\text{-noy}}$	L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.
$V_{e\text{-e}}$	L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
$\frac{1}{\sqrt{n!}}$	La constante de normalisation.
	$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.
$E_H[\rho(\vec{r})]$	désigne le terme de Hartree.
$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$	Le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation.
SCF	Self-consistent field.
$V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$	Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Table des matières

Introduction Générale	1
Références bibliographiques	3

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	4
I.2. Les semi-conducteurs	4
I.2.1.Semi-conducteur de type n	5
I.2.2.Semi-conducteur de type p	5
I.3. L'oxyde de zinc	5
I.3.1. Définition	5
I.4. Propriétés de l'oxyde de Zinc	6
I.4.1. Propriétés structurales et cristallographiques	6
I.4.2. Propriétés électriques	7
I.4.3. Propriétés piézoélectriques	8
I.4.4. Propriétés électromécaniques	8
I.4.5. Les propriétés optiques	8
I.4.6.Propriétés électroniques	9
I.5. Le dopage du ZnO	11
I.5.1. Dopage de type n	11
I.5.2. Dopage de type p	11
I.6. Les applications du ZnO	11

Table des matières

I.6.1. Capteur de gaz	11
I.6.2. Cellules solaires photovoltaïques	12
I.6.3. Diodes électroluminescentes	13
I.7. Applications actuelles du matériau ZnO	14
I.8. Conclusion	14
Références bibliographique	15

CHAPITRE II

OUTILS ET METHODES DE CALCUL

II.1. Introduction	18
II.2. Approches ab initio	18
II.2.1. Equation de Schrödinger	18
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	20
II.2.3. Approximation de Hartree	20
II.2.4. Approximation de Hartree-Fock	21
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
II.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
II.3.2. Equations de Kohn et Sham	24
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	25
II.3.4. Approximations de la densité locale (LDA)	25
II.3.5. Approximations du gradient généralisé (GGA)	27
II.3.6. Pseudo potentiels	27
II.4. Le matériel studio biovia	28

Table des matières

II.5. Code de CASTEP	29
II.5.1. Introduction	29
II.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP	29
II.6. Conclusion	30
Références bibliographiques	31

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	33
III.2. Résultats de calcul	33
III.2.1. La maille de ZnO	33
III.3. Les propriétés optiques	35
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	35
III.4. Les propriétés électroniques	37
III.4.1. Densité de l'état	37
III.4.2. La structure de bande	40
III.5. Les propriétés optoélectroniques	42
III.5.1. L'absorption	42
III.5.2. La conductivité	44
III.6. Conclusion	45
Références bibliographiques	46
Conclusion générale	47

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La science des matériaux comprend la dépendance de son utilisation sur ses propriétés. Les matériaux utilisés vont de l'empirique à l'état de l'art. Les matériaux contiennent souvent des défauts tels que des joints de grains, des sites interstitiels et des dislocations. Cela leur permet d'acquérir des propriétés physiques suffisantes. Il existe plusieurs types de matériaux tels que les métaux, les céramiques, les polymères, les composites et les semi-conducteurs.

Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs) sont des matériaux importants dans plusieurs domaines. L'existence de leurs doubles propriétés, une bonne transparence et une grande conductivité électrique dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour nombreuses applications tels que: l'optoélectronique, le photovoltaïque et d'autres comme le capteur des ions lourds à partir des eaux usées [1].

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur de groupe II-VI possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les plus prometteurs matériaux dans nombreux domaines d'applications en plus de ce que on a cités: en LED, la piézoélectricité, comme électrode de contact dans les cellules photovoltaïques à couches minces, les cellules solaires comme baffle, la détection de gaz [2-3].

Le dopage de ZnO avec des éléments appropriés tels que Mn, Fe, Co, Al, Mg, etc. peut améliorer ses propriétés optiques et accélérer son application pratique.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du dopage à l'oxyde de zinc (ZnO) sur ses propriétés optiques et électroniques afin d'améliorer ses performances.

Ce travail est divisé en trois chapitres comme suit:

Dans le premier chapitre, un rappel sur les semi-conducteurs et leurs types, puis nous aborderons l'oxyde de zinc, ZnO, sa généralité et ses applications, leurs propriétés optiques et électriques générales, notamment les propriétés physiques (structurales, optiques) du ZnO, et le dopage à l'oxyde de zinc (dopage de type n et dopage de type p). Ce chapitre décrit également ses domaines d'application dans les technologies avancées (détection de gaz, cellules solaires, LED, etc.).

Le deuxième chapitre est consacré pour traite les méthodes de calcul et les différents modèles de résolution de l'équation de Schrödinger, des méthodes ab initio qui forment la base de la théorie DFT de la fonctionnelle de densité et des principes fondamentaux tels que

Introduction général

les fonctionnelles liées à l'énergie d'échange, les approximations généralisées permettant de réaliser des calculs en pratique, Biovia Materiel Studio et le code CASTEP utilisé dans le calcul.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons en détail les résultats obtenues des propriétés structurales (les paramètres du réseau a , c), les propriétés électroniques (structure de bande, densité d'état), et les propriétés optiques des de ZnO pur et dopées en titane (ZnO , $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$) dans la phase wurtzite.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale regroupe tous les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

[1] Beloufa et al, First principles study of structural and electronic, properties of pure and fluorine-doped zno, J. Appl. Sci. Envir. Stud. 2018, 3 (3), pp. 172-182

[2] S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 14 (2012) 846.

[3] T. Heng, S. Lau, S. Yu, S. Tsang, K. Teng, J. Chen, Ferromagnetic Cu doped ZnO as an electron injector in heterojunction light emitting diodes, Journal of Applied Physics, 104 (2008) 103104.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est récemment apparu en tant que concurrent sérieux très sollicité pour ses propriétés optiques et électriques intéressantes. C'est un matériau qui, pendant longtemps n'a été utilisé que pour des applications chimiques et pharmaceutiques. Dans ce chapitre, nous décrivons le matériau ZnO, ses domaines d'application et ses propriétés optiques et électriques qui le rendent plus prometteur en tant qu'oxyde transparent conducteur dans le photovoltaïque.

I.2. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux (conducteurs) et les isolants. Dans ce type de matériaux le courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous. Lorsque le semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité, les porteurs ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Dans ce dernier cas, le nombre d'électron dans la bande de conduction est égale au nombre de trous dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristal composés d'atomes très proche les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes, est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci sont séparées les unes des autres par des bandes interdites. Le diagramme de bande est défini par :

- ❖ La bande de valence (E_v) : dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valences).
- ❖ La bande de conduction (E_c) : elle se situe au-dessus de la bande de valence, dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique.
- ❖ La bande interdite (E_g) : elle sépare les deux bandes. Elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap). Elle est habituellement de l'ordre de quelques électronvolts.

L'importance de gap, détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques de semi-conducteur. Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction.

Pour les isolants, le gap est très grand et la conductivité est quasiment impossible [1].

I.2.1.Semi-conducteur de type n

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous [2].

I.2.2.Semi-conducteur de type p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p [3].

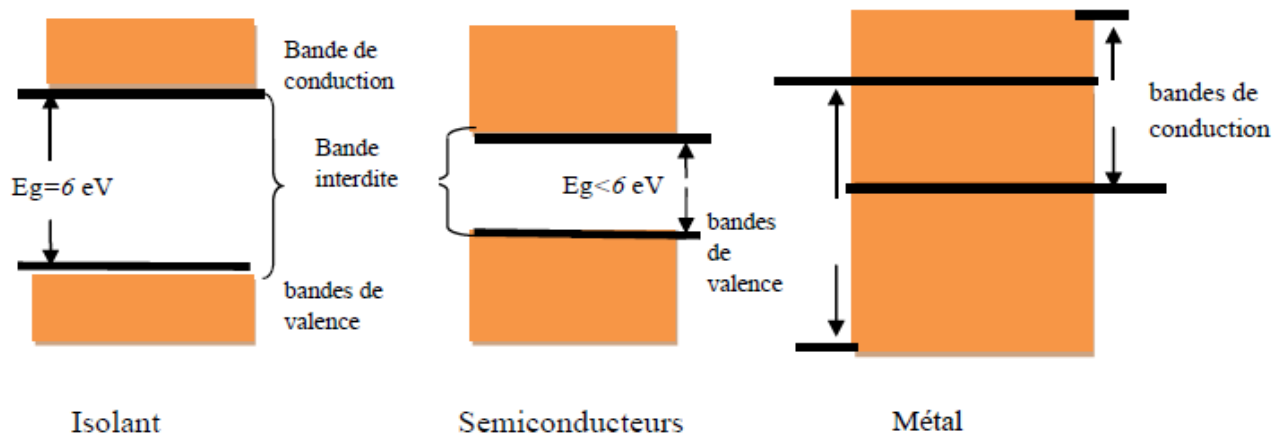


Figure I.1 : Structure en bandes dans un métal, un semi-conducteur et un isolant [4].

I.3. L'oxyde de Zinc

I.3.1. Définition

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO . C'est un semi-conducteur du groupe $A^{IV} B^{II}$. Il possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [5]. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche (figure I.2) communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques, dans la formation d'eugénate, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires. L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite (figure I.2), minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait, mais la majorité de l'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement [6].



Figure I.2 Poudre d'oxyde de zinc

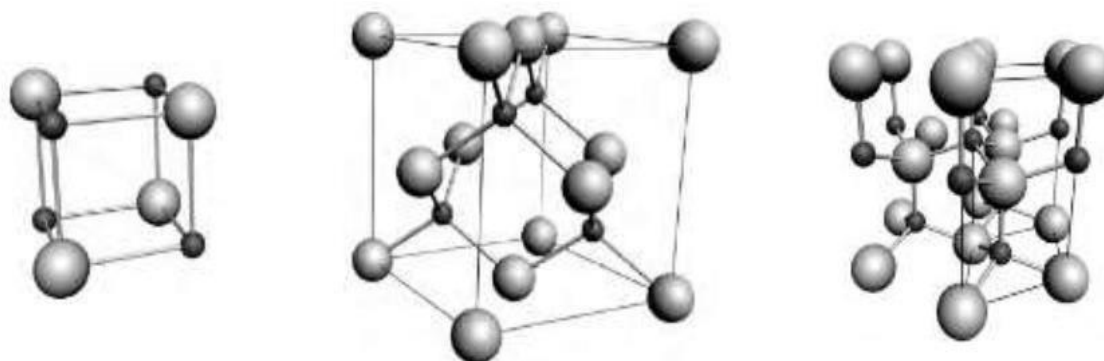


Figure I.3 Photo d'un cristal de zincite

I.4. Propriétés de l'oxyde de Zinc

I.4.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, possède trois phases cristallographiques différentes : la phase Rocksalt, la phase Blende et la phase Wurtzite, illustrées dans la Figure I.4.



a) La phase Rock Salt.

b) La phase Blende.

c) La phase Wurtzite.

Figure I.4 Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [7].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt est obtenue dans une pression hydrostatique entre (~10-15 GPa) [8].

Les atomes de zinc sont tétra coordonnés et la structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un est constitué d'ions Zn^{+2} , et l'autre d'ions O^{-2} . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par la translation parallèle à l'axe c de la maille, comme le montre dans la figure (I.5).

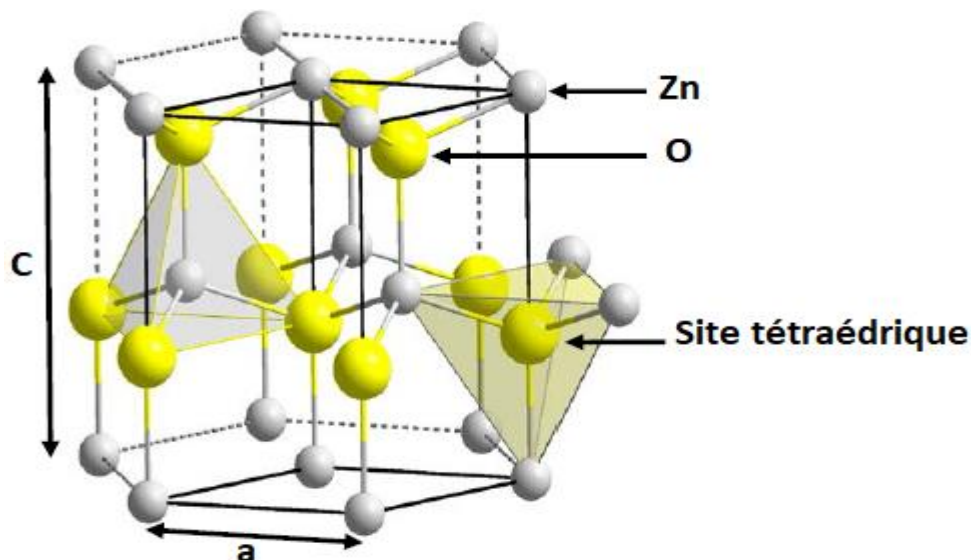


Figure I.5 Structure Wurtzite et sites tétraédriques

I.4.2. Propriétés électriques

ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Une conductivité élevée ($> 5.103 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [9].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al .en 2001 [10]. Le tableau I.1 résume quelques propriétés électriques du ZnO :

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300K	$3.4 \pm 0.02 (\text{eV})$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans BC	3.711018 cm^{-3}
Densité d'états dans BV	1.161019 cm^{-3}
Résistivité maximal	$106 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimal	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau I.1 Quelques propriétés électriques de ZnO.

I.4.3. Propriétés piézoélectriques

Les avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions O^{-2} et Zn^{+2} le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (0001) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c). Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [11] cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. Parmi les semi-conducteurs liés tétraédrique, il a été établi que ZnO a le plus fort tenseur piézoélectrique, ou au moins une comparable à celle de GaN et AlN.

I.4.4. Propriétés électromécaniques

La structure du cristal de ZnO est du groupe de symétrie $C4_6v$ ($P63mc$) phase wurtzite. Le cristal à base de ce matériau possède des propriétés piézoélectriques, c'est-à-dire sous l'effet de la tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique entraîne une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes piézoélectriques sont variables en fonction de son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0.52 C/m^2$ et de $+1.20 C/m^2$ [12].

I.4.5. Les propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [13]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [14]-[15].

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [16]-[17]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductivité oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4\text{eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, Différentes bandes de photoluminescence ont été observées : (UV- visible). Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'Oxygène [18] ou des défauts "peu profonds". Ces derniers défauts sont des défauts de dopants (figure I.6).

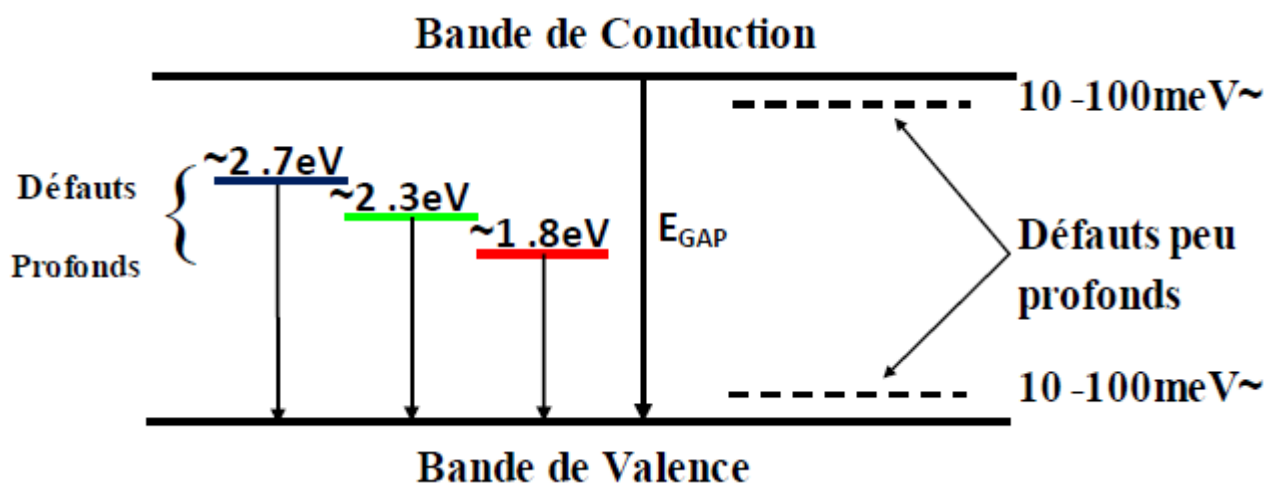


Figure I.6 Défauts profonds et peu profonds [19].

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 MEV
Transmittance	> 90%

Tableau I.2 Quelques propriétés optiques de ZnO [20].

I.4.6. Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI qui présente une bande interdite (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) d'environ 3.30 eV [21]-[22]. Ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [23] figure I.4. Cette valeur peut varier entre 3.30 eV et 3.39 eV avec la température, le mode de préparation et le taux de dopage [16]-[24]. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (60MEV) qui est la plus large dans la famille II-VI. Ce qui nous permet de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante. La figure I.7 illustre l'allure de la

I.5. Le dopage du ZnO

Le dopage de ZnO est nécessaire pour les applications dans les dispositifs optoélectronique, les détecteurs de gaz et notamment les cellules solaires photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p).

I.5.1. Dopage de type n

Généralement la conductivité électrique de type n de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments des deux groupes [27] :

- Groupe III : Al, Ga, In : en substituant les sites Zn ;
- Groupe VII : Cl, F : en substituant les sites d'oxygène O.

Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique du ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 10^{20}cm^{-3} a été obtenue pour le ZnO dopé Al et le ZnO dopé Ga [28].

I.5.2. Dopage de type p

L'une des difficultés de l'utilisation du ZnO pour les nouvelles applications optoélectroniques est l'obtention du dopage de type p faible et reproductible [27]. Les candidats pour ce dopage sont les éléments des deux groupes :

- Groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag : en substituant ces atomes dans les sites Zn ;
- Groupe V : N, P, As : en substituant ces atomes dans les sites d'oxygène O.

Mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas très utiles [27]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans le ZnO [29].

I.6. Les applications du ZnO

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses [30].

I.6.1. Capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et particulièrement sur l'absorption des molécules de gaz comme :CO,CO₂,H₂,NO₂,H₂S, par la surface de la couche ZnO, suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur : (une augmentation ou inverse) de la conductivité de la

couche de ZnO :l'existence d'un gaz réducteur (CO, H₂, hydrocarbures..) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO ainsi que l'existence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse qui va engendrer une diminution de la conductivité, de nombreuses recherches ont montrées que les couches minces ZnO est un très bon candidat pour la détection de ces gaz :telle que la détection du CO ,d'éthanol ,de l'acétone [31] en raison de ses propriétés chimiques. Le ZnO possède d'autre propriétés attirantes pour les applications technologiques, comme l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [32]. Il est également utilisé dans les détecteurs de mouvement grâce à de ses propriétés piézoélectriques [33].

I.6.2. Cellules solaires photovoltaïques

La technologie photovoltaïque (PV) consiste à transformer l'énergie électromagnétique (photons) en courant électrique continu grâce à des semi-conducteurs. L'unité de base est une cellule solaire photovoltaïque (photopile) est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Les photons, en pénétrant dans la cellule, libèrent des électrons du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant continu.

- La transformation d'énergie dans la cellule photovoltaïque est basée sur trois mécanismes suivants [34]:
- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteurs.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Afin de collecter les particules générées, on utilise le plus souvent une jonction PN. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure I.8 :

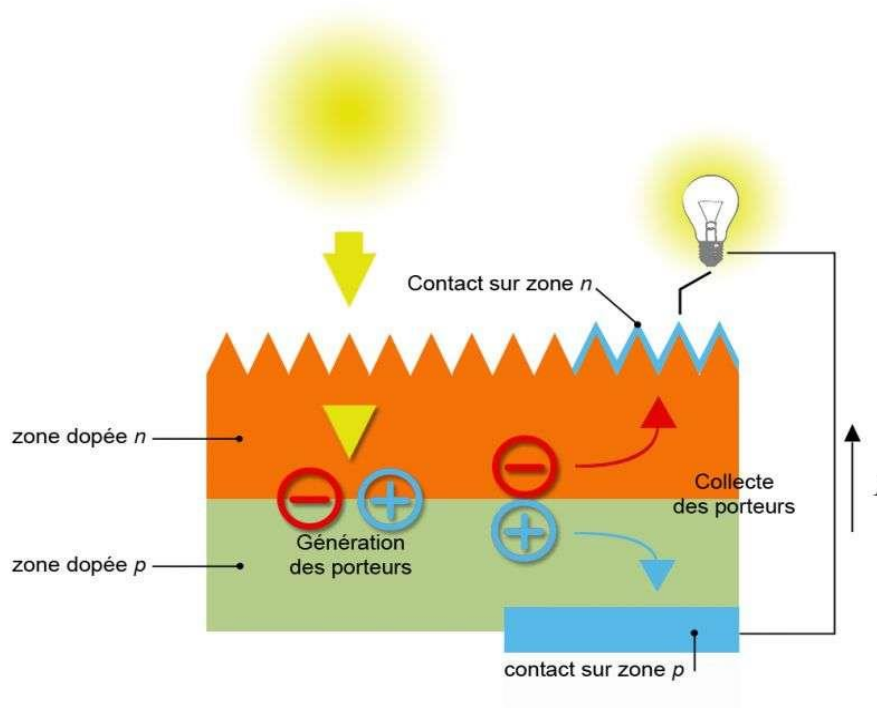


Figure I.8 Schéma Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [35].

I.6.3. Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de zinc trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 MEV contre 21 MEV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type *p*, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétéro structures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

Nous montrons dans la Figure I-9 une telle hétérostructure élaborée par J.Y. Lee *et al.* [36]. Les auteurs ont étudié l'impact du recuit de la structure sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils montrent par exemple qu'aucune émission de lumière n'a pu être observée sans traitement. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissent. A l'opposé lorsque la structure est recuite à l'air, on observe une émission de lumière jaune.

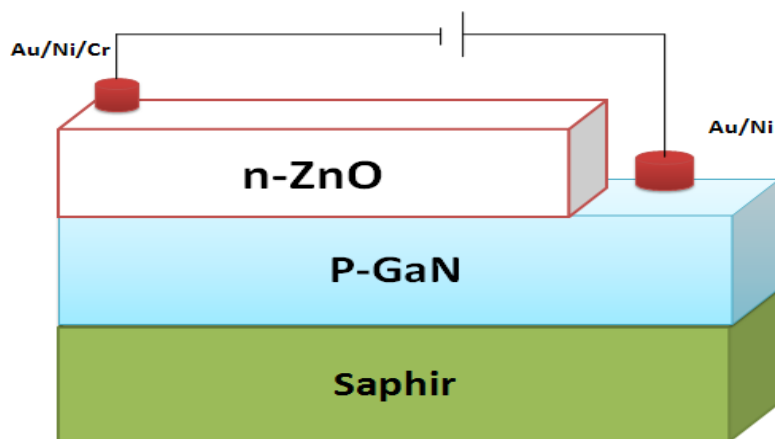


Figure I.9 Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [36].

I.7. Applications actuelles du matériau ZnO

Le tableau suivant présenté les applications actuelles du matériau ZnO: [37]

a- Les applications de ZnO massif	b- Les applications des nanoparticules de ZnO
<ul style="list-style-type: none"> -Fabrication des: - Peintures. - Diodes lasers UV. - Cellules photovoltaïques. - Des traceurs biologiques. - L'alimentation du bétail. - L'industrie pharmaceutique. - L'industrie du caoutchouc et les plastiques. - Dispositifs à onde acoustique de surface. - Capteurs à gaz conducteurs. - Diodes électroluminescentes. - Cellules solaires basés sur le Si-H. - Sondes de gaz. - Fenêtres optiques que comme électrodes. pour des piles solaires. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des: - Céramique. - Produits alimentaires (additif). - Fabrication du béton. (additif). - Protection contre les rayons ultraviolets. - La protection de dispositifs électroniques. - Crèmes solaires. - Caoutchouc et des cigarettes. - Réacteurs photo catalytiques. - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

Tableau I.3 Les applications actuelles du matériau ZnO

I.8. Conclusion

Dans cette étude bibliographique générale, nous introduisons les propriétés générales des semi-conducteurs et du ZnO, telles que les propriétés cristallographiques et optiques. En raison de sa nature variable, il existe de nombreuses applications.

Références bibliographiques

- [1] SAM. S, « Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition », thèse de doctorat, L'USTHB, (2010).
- [2] K. FATIMA, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi_2O_3 élaborées par la technique de pulvérisation chimique », thèse de magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011).
- [3] S. BENAMRACHE, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider –Biskra, (2012).
- [4] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, France (2009).
- [5] T. BROURI, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [6] M. Oubadi et N. Belounis, Elaboration et caractérisation d'oxydes métalliques (ZnO , NiO , SnO_2) par spray pyrolyse, Mémoire master. Université Larbi ben M'hidi (Oum el boughi). (2016).
- [7] C. Jagadish, S.J. Pearton (eds.), Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford, (2006).
- [8] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S.E.Lindquist, Chem.Mater. 13(2001) 4395.
- [9] S. Uthanna, T. Subramanyam, B.S. Naidu, G.M. Rao, Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films, Optical materials, 19 (2002) 461- 469.
- [10] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 5447-5451.
- [11] S.J.CHEN, Y.C.LIU, H.JIANG, Y.M.LU, J.Y.ZHANG, D. Z.SHEN,X. W.FAN. Journal of Crystal Growth. Vol. 285, 30, (2005).
- [12] LOUIZA, Arab .Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. Thèse de doctorat .Université Badji Mokhtar Annaba. 2012.
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed.R.C. Weast, CRS Press.
- [14] E.M.Bachari, G.Baud, S.BenAmor, M.Jacquet, ThinSolidFilms, 348(1999)165.
- [15] T.K.Subramanyam, B.SrinivasuluNaidu, S.Uthanna.Cryst.Res.Technol, 35(2000), 1193.
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch-H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, Applied Physics Letters, 80 (2002) 3518- 3520.
- [17] F.Ng-Cheng-Chin,M.Roslin, Z.H.Gu.T.Z.Fahidy,J.Phys.D:Appl.Phys.,31(1998) L71.
- [18] W.Li, D.Mao, F.Zhang, X.Wang, X.Liu, S.Zou, Q.Li, andJ.Xu, Nucl.Instrum.Methods.phys.

Res, B169 (2000) 59.

[19] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Phys. Rev. B 48 (1993) 7903.

[20] T. Taouririt, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, au niveau de l'Université Med Khider Biskra », mémoire de fin d'étude en master Biskra, (2014).

[21] H.-J. Jin, M.-J. Song, C.-B. Park, A novel phenomenon: p-Type ZnO: Al films deposited on n-Si substrate, Physica B: Condensed Matter, 404 (2009) 1097-1101.

[22] M.C. Neves, T. Trindade, M. Peres, J. Wang, M. Soares, A. Neves, T. Monteiro, Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles, Materials Science and Engineering: C, 25 (2005) 654-657.

[23] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, Journal of Applied Physics, 83 (1998) 5447-5451.

[24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. Gu, T. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, Journal of Physics D: Applied Physics, 31 (1998) L71.

[25] W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, Zinc oxide, Current Topics in Materials Science, 7 (1981) 143-482.

[26] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, Physical Review B, 61 (2000) 15019.

[27] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, et al, J. Appl. Phys. 98 (2005).

[28] M. Lorenz, E. Kaidashev, H. V. Wenckstern, et al, Solid-State Electronics, 47 (2003).

[29] A. Kobayashi, O. F. Sankey, J. D. Dow, Phys. Rev. B 28 (1983).

[30] .Ali Djafour « Etude et simulation d'une cellule solaire à hétérojonction de type ZnO/n Si » Mémoire master Université Mouloud Mammeri De Tizi Ouzou 2015.

[31] H.Y. Bae, G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method, Sensors and Actuators B: Chemical, 55(1999)47-54.

[32] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, Applied Surface Science, 242(2005)212-217.

[33] T. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T. Alexander, D. Uhlmann, J. Dawley, B. Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films, Integrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339-347.

[34] M. khuili, N. fazouan, H. abou El Makarim, G. El Halani, E. Atmani, Journal of Alloys and compounds (2016) 368-375.

[35] K. HELALI, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative », Thèse de

Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).

[36] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S.Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN hetero structure LED, Thin Solid Films, 517 (2009) pp. 5157-5160.

[37] I. MESSAD, Etude les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO, Mémoire master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2020).

CHAPITRE II

OUTILS ET METHODES DE CALCUL

II.1. Introduction

Les méthodes de calcul ont connu une croissance exponentielle au cours des dernières décennies, grâce à Développer les capacités de calcul informatique et améliorer les modèles et les symboles.

Le développement d'algorithmes de plus en plus performants a contribué à l'évolution des Techniques de modélisation des matériaux au niveau atomique. Parmi les techniques Modélisation, on peut citer les méthodes de calcul Monte Carlo et ab-initio.

Dans ce chapitre, nous discuterons de l'équation de Schrödinger, qui est le point de départ de l'évolution, et de sa solution. Principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), approche pseudo-potentiel, matériel studio biovia et code CASTEP.

II.2. Approches ab initio

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, en n'utilisant pas de variables modifiables, en résolvant des équations de mécanique quantique. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

II.2.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le moyen de base pour étudier les propriétés d'un système matériel de N particules donné. Considérons un système matériel constitué par Ne électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et N noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_i\}$. En mécanique quantique non – relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [1] dite dépendante du temps

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{II. 1})$$

Où H est l'hamiltonien du système. Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps

$$(T_n + U_{nn} + T_e + U_{ee} + U_{ne})\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{II. 2})$$

E: L'énergie totale du cristal.

ψ : Une fonction d'onde du système

\vec{r}_i et \vec{R}_i : sont respectivement la position d'un électron et la position d'un noyau.

Avec l'ondé finit les termes comme suit:

Le terme T_n est relatif à l'énergie cinétique des N noyaux des atomes de masse générique M_i ,

et de vecteur espace \vec{R}_i :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$$

Le terme T_e serapporte à l'énergie cinétique des Ne électrons de masse m_e et de vecteur position \vec{r}_i :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2$$

Le terme U_{nn} représente l'énergie potentielle de répulsion entre les différents noyaux:

$$U_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Le terme U_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux:

$$U_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

Le terme U_{ee} décrit l'énergie potentielle d'interaction entre électrons:

$$U_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Compte tenu des équations précédentes, l'équation de Schrödinger (II. 1) prend la forme:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i|j,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (II. 3)$$

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié.

On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, on peut négliger le mouvement des noyaux, et ceci est en relation avec les noyaux, ce qui signifie que les noyaux seront considérés comme gelés, et dans ce cas nous trouvons l'énergie cinétique des noyaux nulle ($t_{\text{noy}} = 0$), et l'énergie coulombienne ($v_{\text{noy-noyaux}}$) ; ceci est le résultat de la présence de répulsion entre les noyaux et devient donc constante. Ensuite, nous sommes passés d'un problème que nous devons résoudre l'équation de Schrödinger pour un système contenant (M plusieurs + N noyaux) à la résolution d'une équation pour un système qui comprend N électrons pour ressentir le potentiel des noyaux (potentiel externe $v_{\text{ext}} = v_{\text{noy-nucleus}}$). Dans le dernier, nous concluons que l'Hamiltonien ne contient que des contributions du type le plus monoïque (T_e et $V_{\text{noy-e}}$) et du type biomyclique (V_{e-e}) [2].

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (\text{II.5})$$

$V_{e-\text{noy}}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.

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

Cependant, cette approximation n'est pas suffisante pour résoudre le traitement de Schrödinger (II.10). La raison en est qu'il existe des interactions entre le multiple et le multiple. Ce dernier est toujours lié à l'approximation de Hartree [3]. Qui estime que les multiples ne sont pas liés les uns aux autres. La vague, où les estimations de Hartree et Hartree-fock sont les plus utilisées en chimie, bien qu'il existe une méthode moderne et meilleure est la théorie fonctionnelle de la densité [4].

II .2.3. Méthodes de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes mono électroniques. 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:

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int \frac{1}{|r-r'|} \Psi_j(r) \Psi_j^*(r) dr \quad (\text{II.6})$$

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

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Chaque fonction d'onde mono électronique est alors solution de

$$H_{\text{eff}}\Psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{ext}} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , 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. [5]

II .2.4. L'approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement. En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde $\varphi(r_1; r_2; \dots \dots \dots; r_n)$ 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 [7].

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

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

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 la Densité (DFT)

La détermination de la structure électronique et de ses propriétés reliées à la matière condensée représente un champ d'étude important dans la physique du solide, à cause du progrès réalisé dans les dernières années. Ce progrès est dû, non seulement aux développements informatiques et technologiques, mais aussi à la formulation théorique et méthodologique du calcul de la structure électronique.

Ce dernier aspect a amélioré la compréhension de ce problème quantique à multi corps au sein de la théorie de la fonctionnelle densité DFT.

A l'échelle quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) devient désormais un support incontournable à l'expérience, d'une part pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques, d'autre part en se positionnant comme une force en matière de prédiction de nouveaux matériaux (compositions et propriétés).

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927 [8, 9]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [10] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [11] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée HartreeFock-Slater ou Xa, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide.

Pour la DFT, elle a véritablement débutée avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964, qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ_e définie sur l'espace usuel R^3 . Ce qui permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger. Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964 Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT qui s'appliquent à tout système de N électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} [12]. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

Premier théorème

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(r)$ [13], permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II. 9})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers ce Hamiltonien les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxième théorème

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Où} \quad F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.12})$$

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

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

Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état

fondamental [14] pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.3.2. Equations de Kohn et Sham [15, 16]

Kohn et Sham ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel, en effet l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues. Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction

$E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono-électroniques ».

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = d_{ext}d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans Les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les

$$\varphi_i : \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.15})$$

$i = 1, \dots, N$.

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (II. 16) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée.

A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (Correspondant au critère de convergence fixé).

II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation. C'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange -corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

L'énergie d'échange corrélation regroupe ainsi ces interactions inter électroniques; le gain en énergie coulombienne dû à l'exclusion entre deux électrons de même spin (respect du principe de Pauli), qui représente la partie d'échange, et le juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de spins différents sont séparés, qui représente la partie de la corrélation [17].

II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

La plus simple est l'approche LDA (Local Densité Approximation) Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965 [18], qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position.

La densité électronique est supposée localement uniforme, L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit alors:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (II.17)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC}^{HEG}[\rho(r)]$.

Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant à l'équation devient:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} \quad (II.18)$$

La fonctionnelle $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ peut être décomposée en contribution échange $E_X^{LDA}[\rho]$ et contribution de corrélation $E_C^{LDA}[\rho]$ comme [19]

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho] \quad (II.19)$$

La formule de Dirac [11] est donnée l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r)dr$$

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(r),$$

$$C_X = -(3/4)^3 \sqrt{3/\pi}$$

La méthode X_α proposée par Slater [12], peut être considéré comme étant une LDA où l'énergie de corrélation est négligée et la partie d'échange est donnée par:

$$\varepsilon_\alpha[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \rho^{1/3}(r)$$

Où désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1.

Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont montré que l'équation X_α est équivalente à la LDA et elle est identique à l'expression de Dirac (II.17) si la corrélation est ignorée et $\alpha = 2/3$.

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte Carlo quantiques. Enfin, Ceperley et Adler [21], et plus récemment Ortiz et Ballone

[22], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

II.3.5. Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA, la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins.

L'énergie d'échange corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.18})$$

Où f_{XC}^{GGA} est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [23].

II.3.6. Pseudo potentiels

Les pseudos potentiels (PPs) ont été créés en partant du constant que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère, elles présentent des variations très rapides près du noyau, plus loin de celui-ci, par exemple, les fonctions d'ondes atomiques 3s, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur. Pour bien décrire ces fonctions d'onde un grand nombre d'ondes planes est nécessaire.

Les pseudos potentiels sont utilisés pour contourner ce problème, on sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique, les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proche du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome; ils peuvent être donc considérés comme gelés. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence.

En plus de cette séparation entre électrons de cœur et de valence l'idée des pseudo potentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. La

fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde « all-électron », pour la distinguer de la pseudo-fonction d'onde.

Les pseudo potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- 1) Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudos potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien « all-électron » (pour les énergies des états de valence).
- 2) A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmique) que les fonctions d'ondes réelles. On leur demande d'avoir la plus grande transférabilité possible c'est-à-dire qu'ils soient utilisables dans le plus grand nombre possible de systèmes c'est-à-dire dans des environnements thermodynamique différents.

Il existe trois grands types de pseudo potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs avantages et leurs inconvénients.

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Haman et al. [24]
- Les pseudo-potentiels ultra-lisses introduits par Vanderbilt et al. [25]
- Les pseudo-potentiels « dual –spaceb Gaussian » introduit par Geodecker et al. [26,27].

Nous avons choisi utiliser les pseudos potentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

II.4. biovia matériel studio

BIOVIA Materials Studio est un logiciel de simulation et de modélisation de matériaux. Il est développé et distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys), une firme spécialisée dans les logiciels de recherche en chimie computationnelle, bioinformatique, cheminformatique, simulation de dynamique moléculaire et mécanique quantique [28].

Ce logiciel est utilisé dans la recherche avancée de divers matériaux, tels que les polymères, les nanotubes de carbone, les catalyseurs, les métaux, la céramique, les alliages, les produits pharmaceutique, les batteries etc., par les universités (par exemple, North Dakota State Université [29]), les centres de recherche et les entreprises de haute technologie.

Matériaux Studio est un progiciel de modèle client-serveur avec des clients PC Microsoft Windows et des serveurs Windows et Linux fonctionnant sur des PC, des stations de travail Linux IA-64 (y compris Silicon Graphics (SGI) Altix) et des clusters HP XC.

II.5. Code CASTEP

II.5.1. Introduction

Le code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [30,31] disponible dans l'interface Matériau studio est originairement développé dans la Théorie de Groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge en Grande Bretagne. C'est un logiciel qui utilise la théorie de la densité fonctionnelle pour fournir une bonne description à l'échelle atomique de toutes sortes de matériaux et des molécules. Il peut donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

II.5.2. Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes SCF (Self-consistent field) sont implémentés dans le code CASTEP: Density Mixing (DM) [32] et EDFT [33]. Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné. Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale. La nouvelle densité électronique obtenue à la fin de la minimisation (ρ_{out}) est mélangée avec la densité initiale (ρ_{in}) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans ce schéma, CASTEP supporte quatre méthodes de mixture: mixture linéaire (linear mixing), mixture de Kerker (Kerker mixing), mixture de Broyden (Broyden mixing), et mixture de Pulay (Pulay mixing), dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basée sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique, impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde

électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes planes et les coefficients d'expansion sont variés de façon à minimiser l'énergie totale. La technique de minimisation traditionnelle de l'énergie totale pourrait devenir instable dans un système métallique avec la cellule allongée dans une dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de super cellule sur les surfaces.

II.6. Conclusion

Dans ce présent chapitre, en premier lieu, nous avons montré l'importance et l'utilité de la simulation atomistique dans l'étude des propriétés physiques des matériaux. En seconde lieu, nous avons présenté les bases et les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité « DFT » et nous avons aussi décrit les différentes approximations permettant de réaliser des calculs en pratique. En dernier lieu, nous avons décrit brièvement le logiciel de simulation et de modélisation « material studio » qui comporte le code « CASTEP », lequel a été utilisé pour exécuter nos calculs.

Références bibliographiques

- [1] C. Kittel, introduction à la physique de l'état solide, (1996)
- [2] E. SCHRÖDINGER, PHYS. REV. 28, 1049 (1926).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, (1927). Ann. Phys. (Leipzig), 84, 457.
- [4] D. R. Hartree, (1928). Proc. Cambridge Philos. Soc, 24 ,89.
- [5] S. Cottenier, (2013). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step by -step introduction, (2nd edition).
- [6] Benhamied Fatima, Zouaneb Aicha mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme master Physique des Matériaux « Etude des propriétés des alliages ternaires ZnO dopés Te »2016
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [8] p.Kiréév. (1975). la physique des semi-conducteurs. 2^{ème} édition. Mir.Moscou.
- [9] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, **23** (1927) 542.
- [10] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **6** (1927) 602.
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc, 26, 376, (1930).
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [13] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc. 26, 376 (1930).
- [14]P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [17] A. K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B.7 (1973) 1912 1919.
- [18] W. KOHN, L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, (1965)1,133.
- [19] K. Haddadi, Thèse de doctorat, université Sétif, (2013).
- [20] K. Schwarz, Phys. Rev. B 5, 2466, (1972).
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [22] G. Ortiz et P. Ballone. Phys. Rev. B, 50(3), (1994).
- [23] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrisme structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2005.
- [24] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [25] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [26] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Phys. Rev. B 58, 1703 (1996).

- [27] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [28] Lévy. M . *Phys. Rev .A* 26: p. 1200.(1982).
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136- 864(1964).
- [30] M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne. *Condens. Matter* 14, 2717-2744 (2002).
- [31] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson and M.C Payne. *Zeitschrift fuer kristallographie*; 220(5-6), 567-270 (2005).
- [32] G.Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 11169.
- [33] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III .1.Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont des matériaux qui présentent une double propriété intéressante une conductivité électrique et une transparence dans le visible, par conséquence, font constamment des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque, médicale ou encore des fenêtres électro-chromiques. [1]

Dans ce dernier chapitre traite de la présentation et de la discussion des résultats obtenus, la première partie traite des calculs théoriques et des simulations des propriétés optiques et électroniques de l'oxyde de zinc pur ZnO et de l'oxyde de zinc dopé $Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Ti_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$, tandis que la deuxième partie rassemble les résultats de simulation à l'aide du code de calcul CASTEP.

III .2. Résultats de calcul

III .2.1. La maille de ZnO

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés optoélectroniques et la structure à partir d'un matériau ZnO avec une structure cristalline hexagonal.

Dans le cas du dopage, les atomes de zinc Zn sont remplacés par les pourcentages spécifiés d'atomes de titane Ti, et la nouvelle géométrie du maille est optimisée pour les nouveaux matériaux $Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Ti_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$. La figure III.1 représenté les nouvelles structures cristallines obtenues après dopage et le Tableau (III.1) regroupe les nouveaux paramètres de maille et espace de groupe.

Les matériaux étudiées	ZnO	$Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$	$Zn_{0.5}Ti_{0.5}O$	$Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$
Système Cristalline	Hexagonal	Monoclinique	Hexagonal (Trigonal)	Monoclinique
Paramètres de maille (Å°)	a=3.24927 c=5.20544	a=5.627901 b=3.24927 c=5.20544	a=3.24927 b=3.24927 c=5.20544	a=5.627901 b=3.24927 c=5.20544
Les angles	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Espace de groupe	P-63MC (C6V-4)	PM (CS-1)	P3M1 (C3V-1)	PM (CS-1)

Tableau III.1 Propriétés des matériaux étudiées.

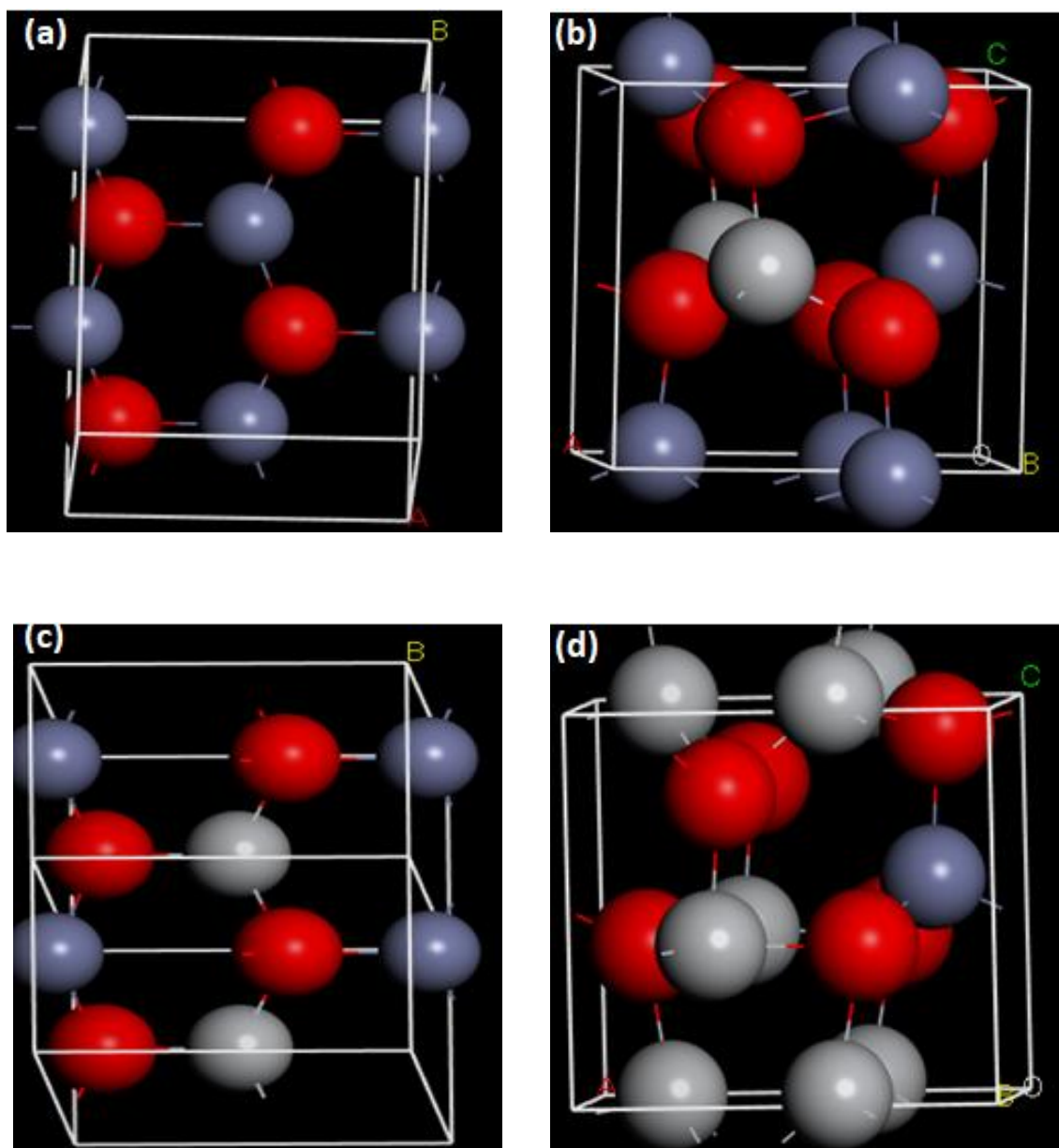


Figure III. 1 Structures Cristallines des matériaux ZnO (a), $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ (b), $\text{Zn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}$ (c), $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ (d)

III.3. Les propriétés optiques

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. [2]

Principe de l'analyse

Le principe de l'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III} - 1)$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

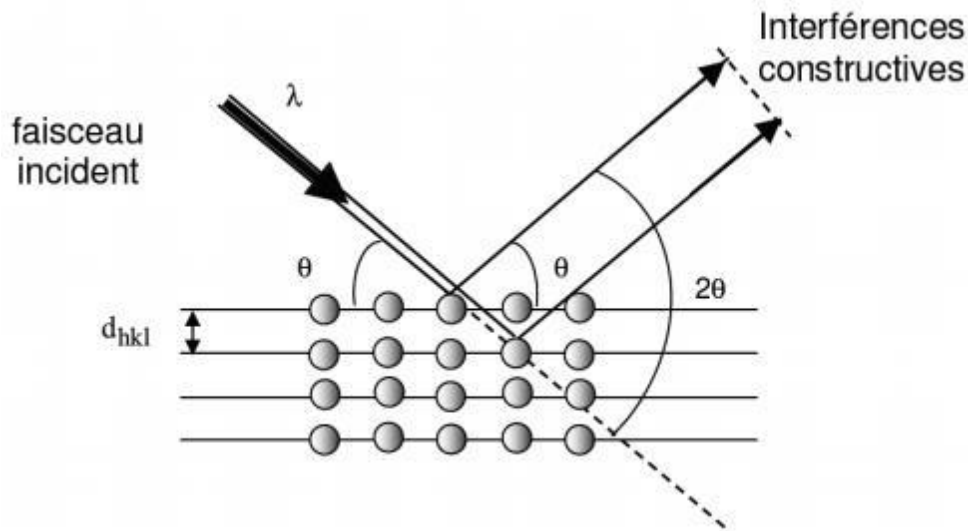


Figure III.2 Schéma de diffraction de Bragg.

La figure III.3 représente les spectres de diffraction des rayons x de l'oxyde de zinc ZnO et de l'oxyde de zinc dopée par le titane $Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Ti_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$ obtenus via le module (Reflex Tools (powder diffraction)) du logiciel (biovia material studio). Ces spectres présentent clairement qu'une augmentation du pourcentage de titane dans la maille primitive de ZnO conduit à l'apparition de nouveaux pics de diffraction, ce qui indique une modification de la structure cristalline et des paramètres de maille. Comme le montrent dans la figure III.1 et le tableau III.1 ci-dessus.

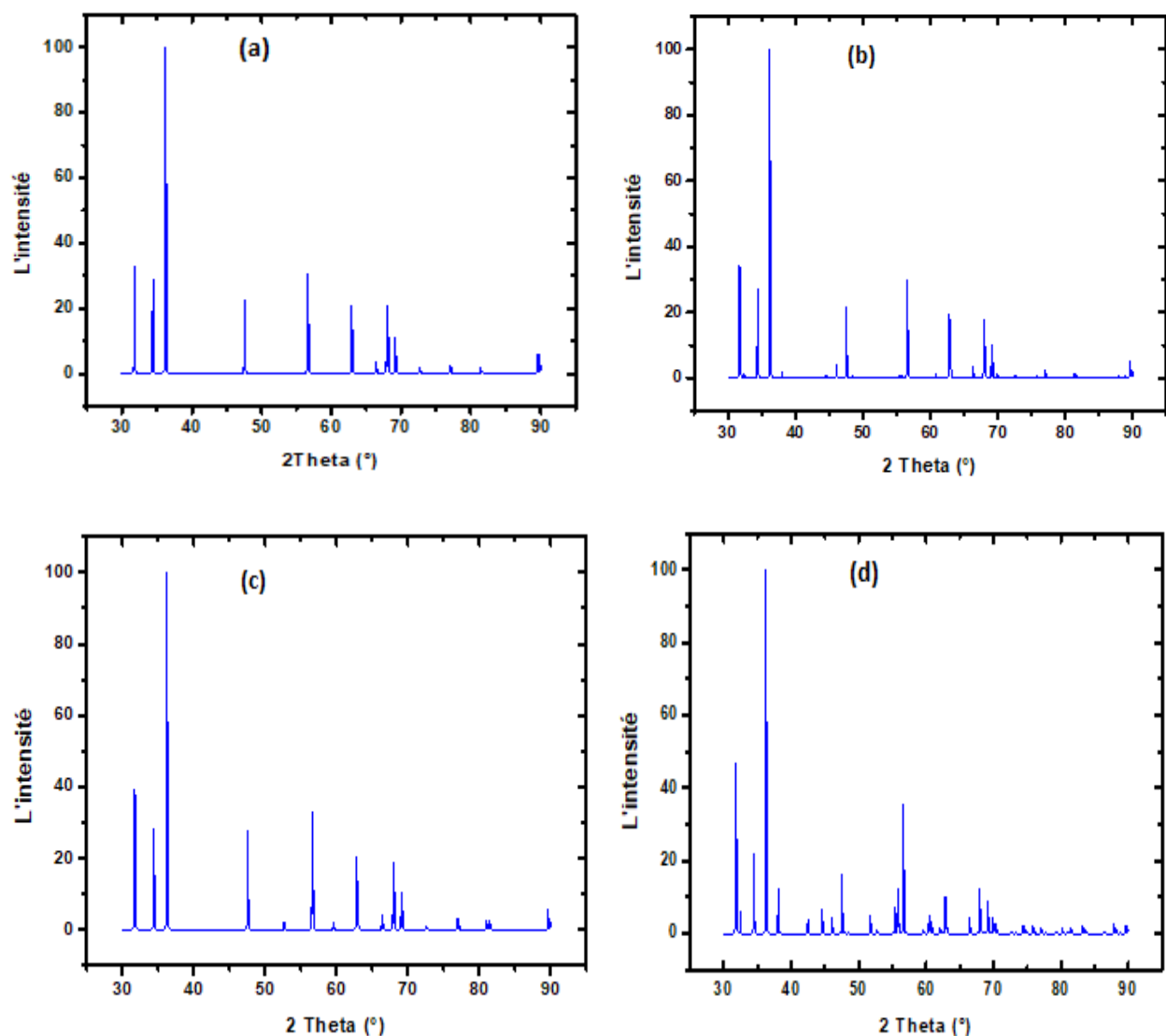


Figure III.3. L'effet du dopage sur le spectre DRX de ZnO (a), $Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$ (b), $Zn_{0.5}Ti_{0.5}O$ (c), $Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$ (d)

III .3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques des matériaux est qu'elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés incluent la structure de bande et la densité d'états.

III .3.1.Densité de l'état

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [3].

Le DOS (Density of States) est utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie et peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère de s de p, ou de d. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

Pour comprendre l'origine des bandes d'énergie, nous avons calculé la densité d'état (DOS) totale et partielle de l'oxide de zinc ZnO (Fig. III.4-5). Sur cette figure, nous pouvons observer des pics très forts dans la région de la bande de valence de ZnO est dominé par l'orbitale d de l'atome de Zn avec les orbitales s et p de l'atome d'oxygène, tandis que la bande de conduction est dominée par l'orbitale p de l'atome de zinc. Étant donné que le zinc domine la bande de conduction donc on peut constater que c'est mieux de doper l'atome de Zn pour améliorer ses propriétés optoélectroniques.

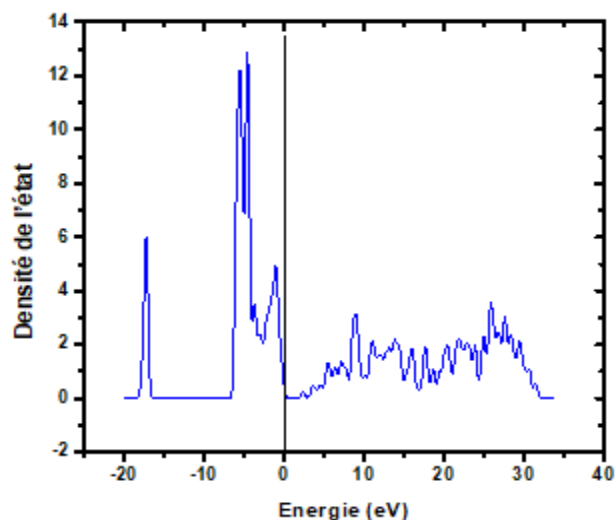


Figure III.4. Densités d'états électroniques totales de ZnO (TDOS)

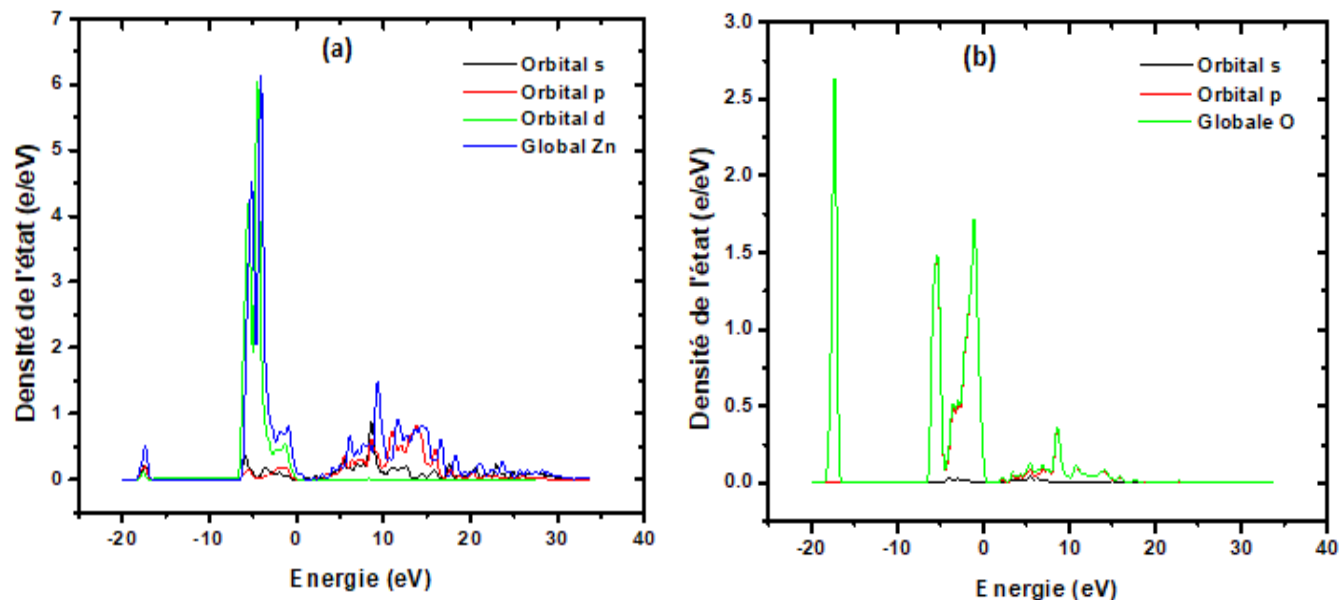


Figure III.5. Densités d'états électroniques partielles (DOS) de Zn dans ZnO (a) et de O dans ZnO (b)

Et la figure III.6 représente les densités d'états totales (TDOS) de ZnO après dopage par de titane selon le pourcentage $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$. On observe que la densité de l'état augment pour les deux bandes (Valence et conduction) après le dopage de ZnO à travers de l'apparition des nouveaux pics dans les deux bandes en comparant ces trois spectre avec le spectre du ZnO. Cela montre que la structure de la bande et la longueur de la bande interdite ont changé de manière significative en raison de l'ajout de titane Ti à l'oxyde de zinc ZnO, comme décrit ci-dessous.

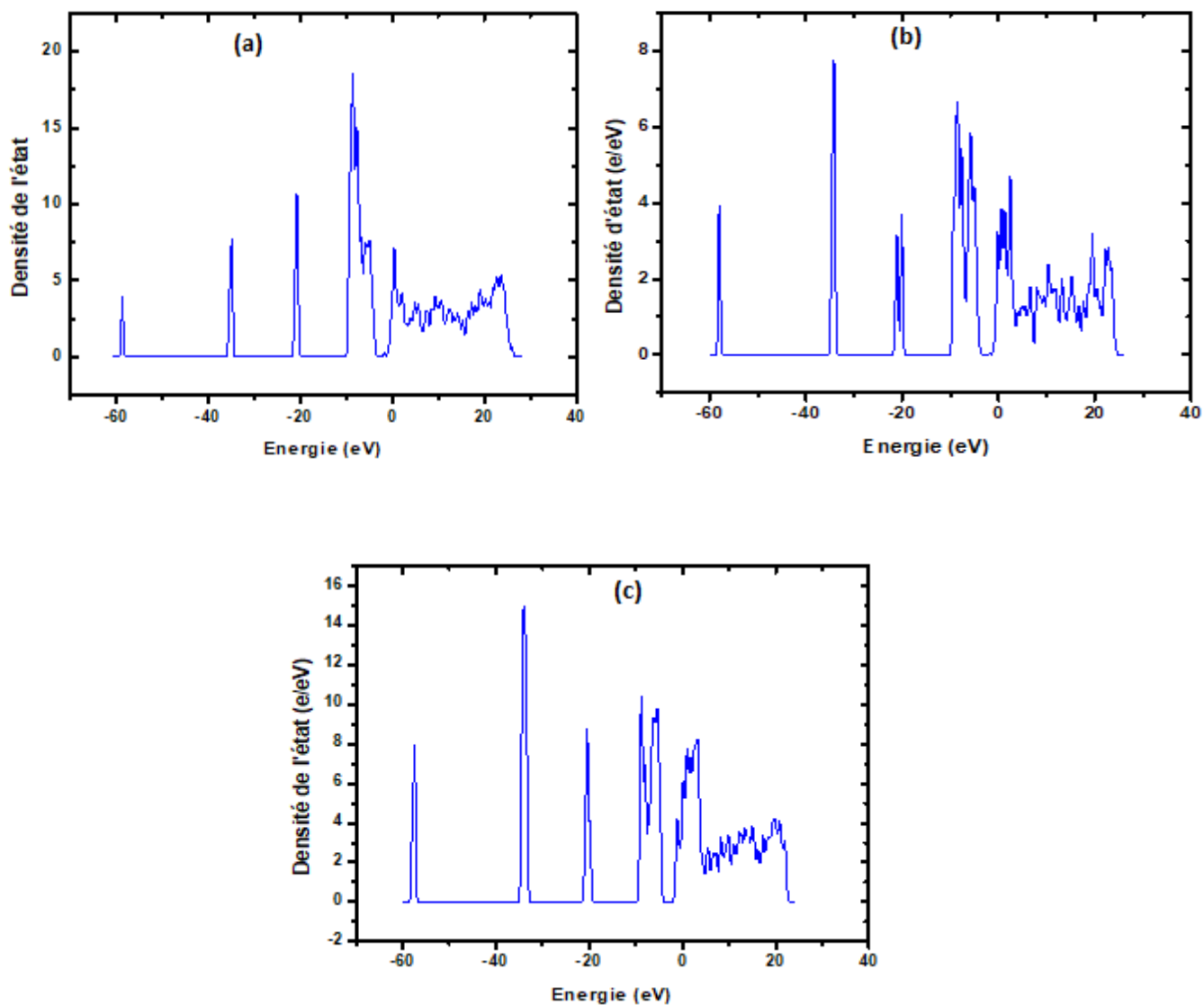
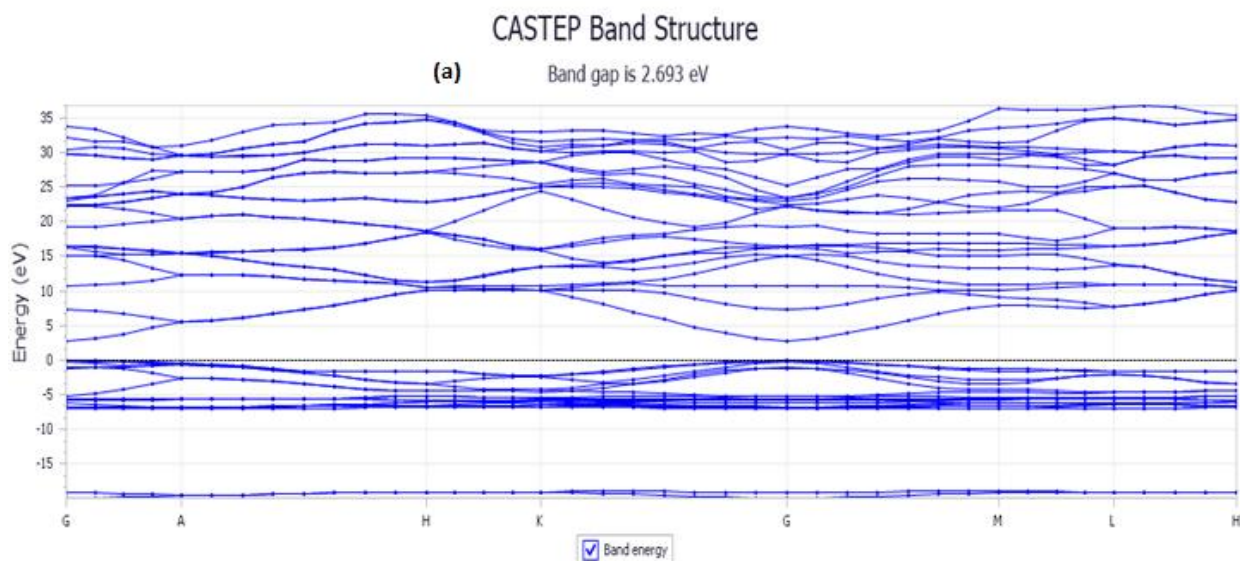


Figure III.6. Densités d'états électroniques totales $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ (a), $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ (b) et $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ (c).

III.3.2. La structure de bande

La bande d'énergie donne l'énergie possible de l'électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction, dont la plus haute et la plus basse sont séparées respectivement par une bande interdite ou gap. Le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

La structure de bandes du ZnO dopé de Titan de 25%, 50% et de 75% est illustrée par la figure III.7, nous avons comparées leurs structures avec celle du ZnO non dopé (pur). D'après la structure de bande de ZnO, on peut voir que ce dernier a un gap directe avec une énergie de gap de 2,69 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales mentionnées dans la littérature [2]. Pour les autres spectres, on peut noter que le remplacement d'un certain pourcentage de zinc par de titane Ti se traduit par une diminution de l'énergie de gap atteignant 0,22 eV pour un pourcentage de 25% de titane et une valeur de 1.96 eV pour le pourcentage 50% et pour 75% de titane, l'énergie de gap recommence à diminuer (0.449 eV). Dans cette figure, nous pouvons également remarquer que la bande reste toujours direct, quel que soit le pourcentage de dopage.



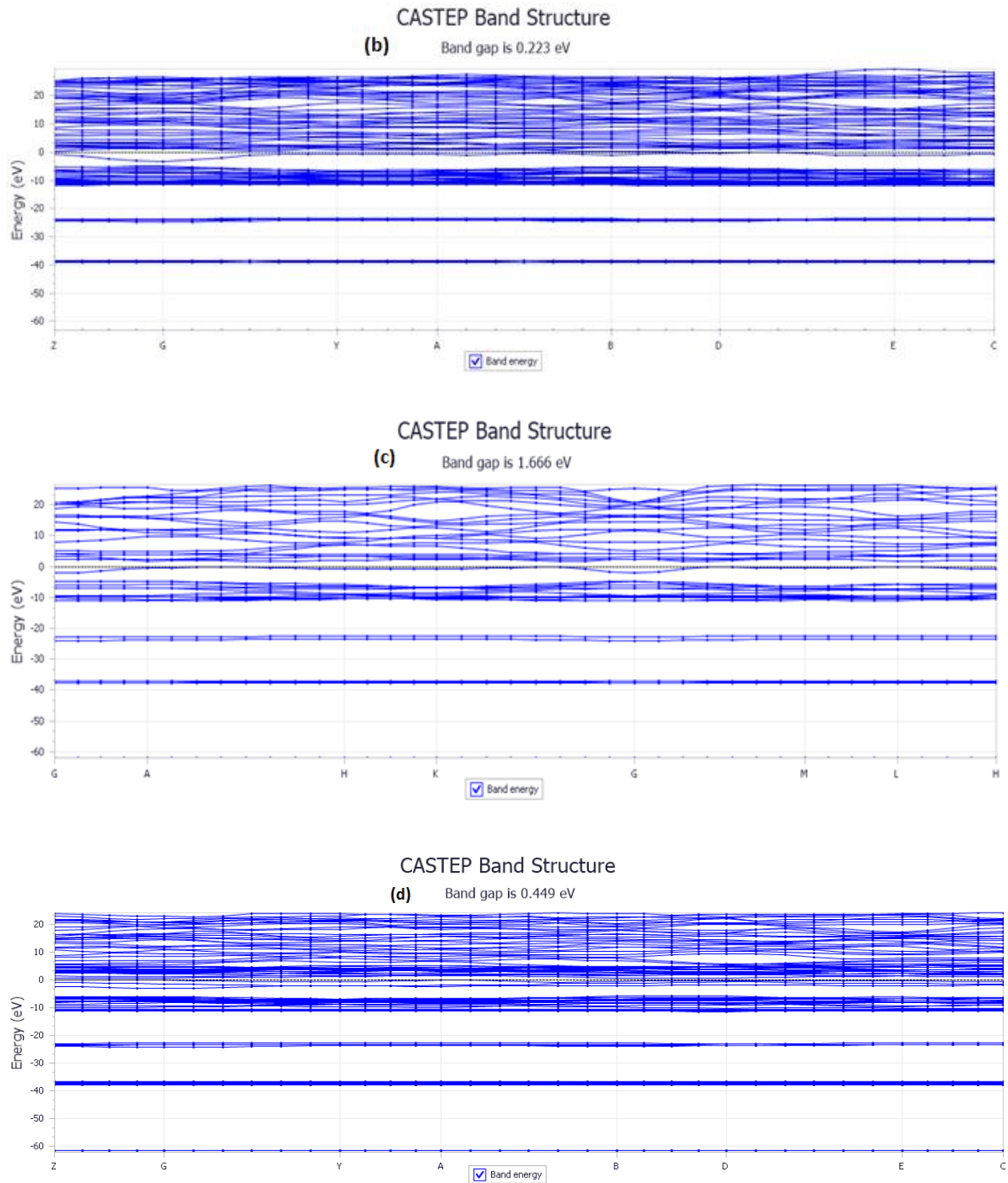


Figure III.7. L'effet du dopage sur la structure de bande de ZnO (a), $\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ (b), $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ (c), et $\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ (d).

III.4. les propriétés optoélectroniques

III.4.1.L'absorption

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (\text{III} - 2)$$

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance X de la surface est :

$$I_x = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)} \quad (\text{III} - 3)$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente

La figure III.8 représente les spectres d'absorption de l'oxide de zinc ZnO et de l'oxide de zinc après dopage par Titane selon les pourcentages suivants $Zn_{0.75}Ti_{0.25}O$, $Zn_{0.50}Ti_{0.50}O$, $Zn_{0.25}Ti_{0.75}O$. Comme on peut le voir sur cette figure, tous ces matériaux sont photoactifs dans le domaine UV-Vis selon les larges bandes d'absorption observées de 100 à 800 nm. Les spectres obtenus montrent également que la bande passante d'absorption et l'intensité des pics augmentent également avec l'augmentation de la teneur 50% et 75% de Ti dans le matériau, et l'inverse pour 25%. Ces résultats indiquent que l'efficacité d'absorption et la photoactivité de nos matériaux augmentent avec l'augmentation de la proportion de titane dans le ZnO.

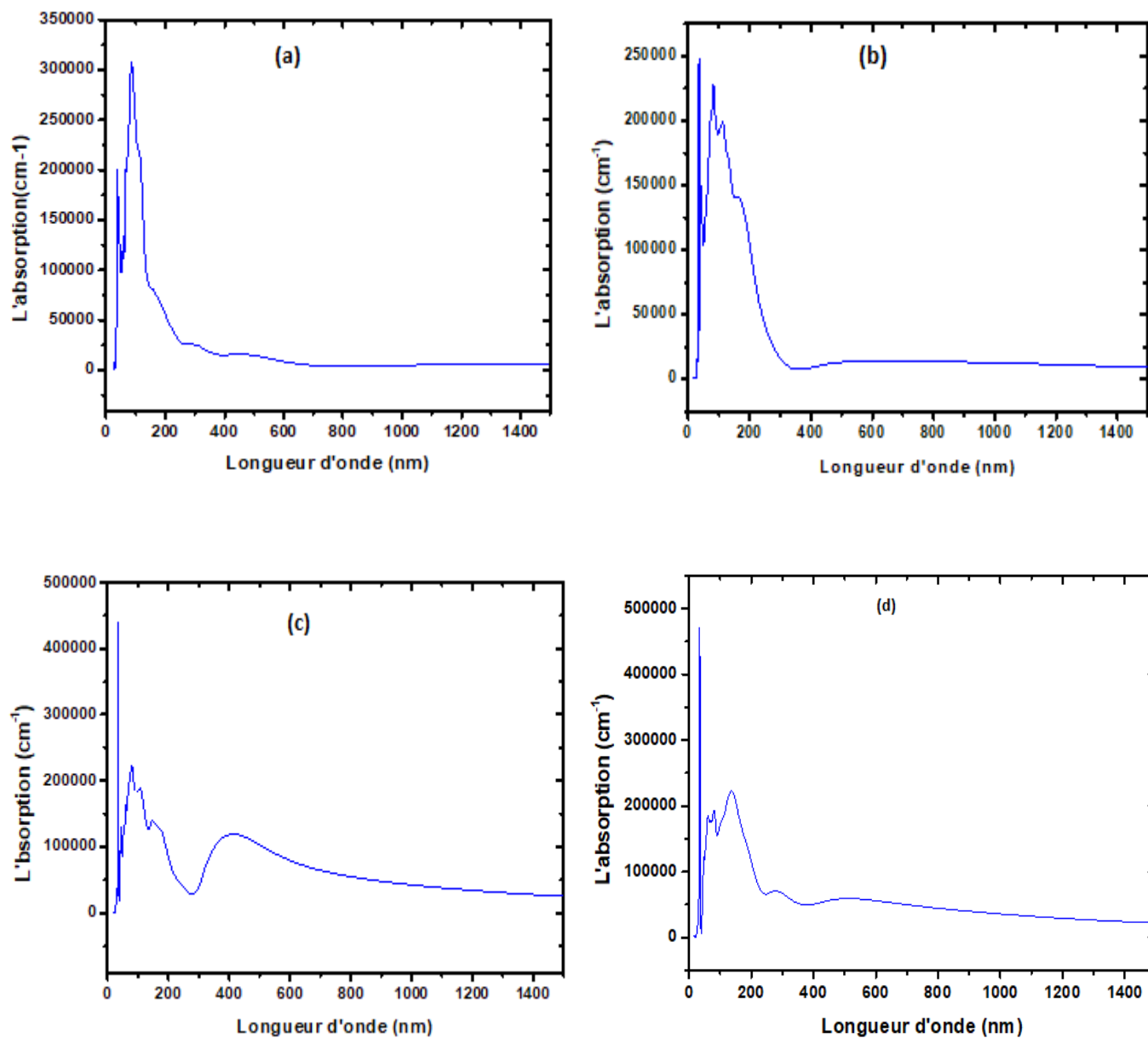


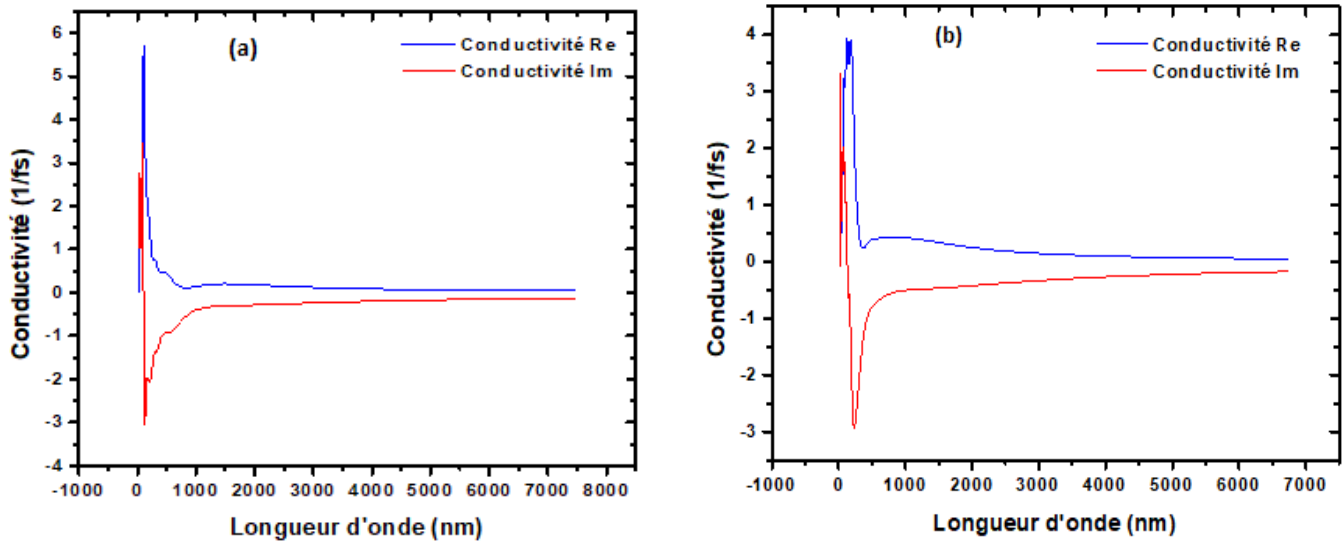
Figure III.8. Spectres d'absorption des matériaux ZnO (a), Zn_{0.75}Ti_{0.25}O (b), Zn_{0.5}Ti_{0.5}O (c), Zn_{0.25}Ti_{0.75}O (d).

III.4.2. La conductivité

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{-i\omega(\varepsilon - 1)}{4\pi} \quad (\text{III} - 4)$$

Une autre grandeur souvent utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique $\sigma(\omega)$. Cette grandeur est souvent utilisée pour caractériser les métaux, mais le CASTEP à l'avantage de calculer cette grandeur pour les isolants et les semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions dans la bande jouent un rôle important dans la partie infrarouge du spectre optique des métaux et leurs transitions ne sont pas du tout prises en compte dans CASTEP.

Nous avons calculé le spectre de la conductivité pour l'ensemble de nos composés ZnO, Zn_{0.75}Ti_{0.25}O, Zn_{0.50}Ti_{0.50}O, Zn_{0.25}Ti_{0.75}O représentent dans la figure (III.9) suivante:



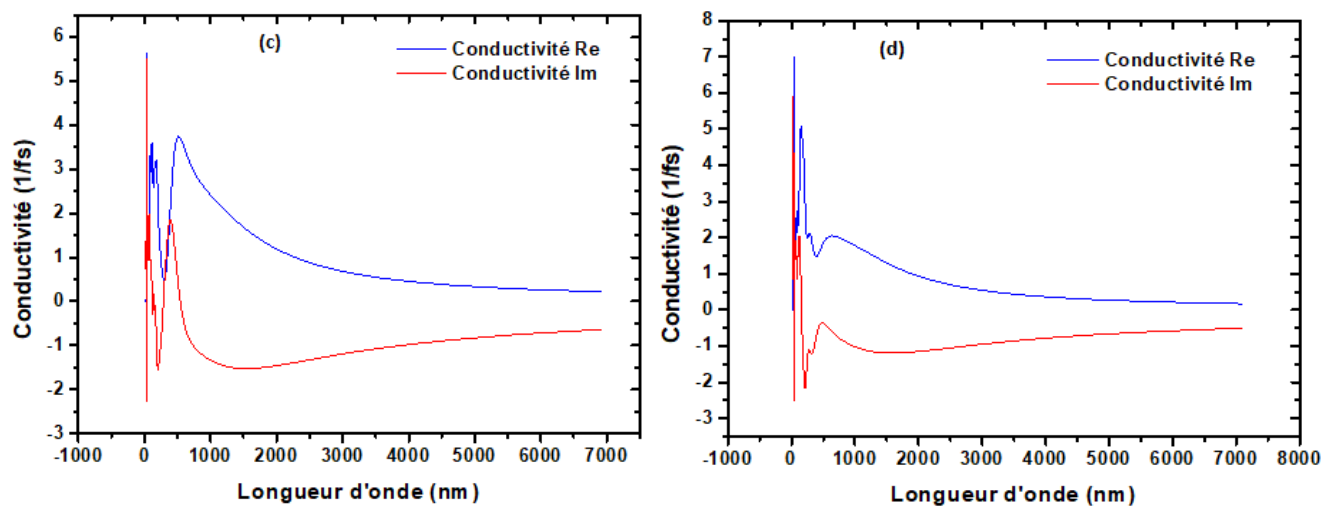


Figure III.9. Spectres de conductivité optique de ZnO (a), Zn_{0.75}Ti_{0.25}O (b), Zn_{0.5}Ti_{0.5}O (c), et Zn_{0.25}Ti_{0.75}O (d).

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous étudions deux propriétés fondamentales du l'oxide de zinc pur et après dopage par le titane dans la phase "wurtzite", à savoir les propriétés optiques et électroniques. À cette fin, nous avons effectué des simulations à l'aide du code de calcul CASTEP basé sur la théorie DFT, en utilisant la fonction d'approximation généralisée du gradient (GGA).

Références bibliographiques

- [1] Beloufa et al, First principles study of structural and electronic, properties of pure and fluorine-doped zno, J. Appl. Sci. Envir. Stud. 2018, 3 (3), pp. 172-182
- [2] Angelico Andriamasinady et al, Deposit of zno (zinc oxide) on glass substrate for photovoltaic, Am. J innov. res. appl. sci, 2019, 9(1) pp. 64-79.
- [3] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, Elastic and high pressure properties of ZnO, J. Appl. Phys. 83, 8065 (1998)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Étude de la structure cristalline des oxydes à partir du premier principe «ab-initio», du zinc pur ainsi que du zinc dopé au titane (P63mc) dans la phase wurtzite, nous permettant de obtenir des propriétés structurales et électroniques.

Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les effets de corrélation d'échange ont été traités dans le cadre de l'approximation GGA (approximation généralisée du gradient) implémentée dans le code castep.

Premièrement, les paramètres structuraux, dont les dérivés sont optimisés par rapport aux énergies de formation de ZnO pur et de ZnO dopé au titane avec différentes concentrations, sont optimisés en utilisant l'échange GGA + PBE et l'approximation de corrélation. On retrouve une expansion du réseau dopé au titane par rapport au ZnO pur. Par conséquent, les résultats obtenus sont comparés à ceux déterminés expérimentalement et basés sur d'autres méthodes théoriques.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques du ZnO pur et déterminer sa densité d'état et sa structure de bande par approximation GGA. Il a été remarqué la structure de la bande et la longueur de la bande interdite ont changé de manière significative en raison de l'ajout de titane Ti à l'oxyde de zinc ZnO. Les résultats obtenus pour les propriétés optiques calculées de l'oxyde de zinc ZnO sont très proches de celles rapportées dans la littérature ($E_g=2.79$ eV).

Pour étudier le comportement des semi-conducteurs ZnO pur et ZnO dopée par le titane vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leur propriétés optiques telles que la conductivité et le coefficient d'absorption, ...

Enfin, sur la base de notre brève expérience avec le code CASTEP, il s'avère que le programme est un code très puissant qui prédit toutes les propriétés physiques des matériaux.

Résumé

Ce présent travail a pour objectif principal d'étudier théoriquement de nouveaux matériaux semi-conducteurs à base de l'oxyde de zinc ZnO, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques et les caractéristiques optiques générales en utilisant le code castep (Biovia Material Studio) qui est basé sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT. Les résultats obtenus ont prouvé que les calculs théoriques des propriétés optiques et structurales sont très proches des résultats expérimentaux (énergie de gap, conductivité optique.... etc), et montré également que le remplacement partiel du Zinc par de titane dans l'oxyde de zinc conduit à une amélioration significative de ses propriétés optoélectroniques.

Mots clés : Oxyde de Zinc (ZnO), Ti, DFT, CASTEP, GGA, Propriétés optoélectroniques.

Abstract

The main objective of this present work is to theoretically study new semiconductor materials based on zinc oxide ZnO, namely the structures of the crystal lattice, the structure of electronic bands, and the general optical characteristics using the code castep (Biovia Material Studio) which is based on density functional theory DFT. The results obtained proved that the theoretical calculations of the optical and structural properties are very close to the experimental results (gap energy, optical conductivity, etc.), and also showed that the partial replacement of Zinc by titanium in the oxide of zinc leads to a significant improvement in its optoelectronics properties.

Keywords: Zinc Oxide (ZnO), Ti, DFT, CASTEP, GGA, Optoelectronics properties

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو الدراسة النظرية لمواد أشباه الموصلات الجديدة القائمة على أكسيد الزنك ZnO ، وهي هياكل الشبكة البلورية ، وهيكل النطاقات الإلكترونية ، والخصائص البصرية العامة باستخدام كود castep (Biovia Material Studio) وهو على أساس نظرية الكثافة الوظيفية DFT. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن الحسابات النظرية للخصائص البصرية والبنائية قريبة جداً من النتائج التجريبية (طاقة الفجوة ، التوصيل البصري ، إلخ) ، وأظهرت أيضاً أن الاستبدال الجزئي للزنك بالتيتانيوم في أكسيد الزنك يؤدي إلى تحسن كبير في خصائصه الكهروضوئية.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO) ، Ti ، DFT ، CASTEP ، GGA ، الخصائص الكهروضوئية .