

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

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
N° :.....



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : MESSAD Ismail

*Intitulé*

**Etude les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO**

Soutenu devant le jury composé de :

<b>LATELLI Nadjia</b>	Pr. Université de Mohamed Boudiaf-M 'sila	Président
<b>IBRIR Miloud</b>	Pr. Université de Mohamed Boudiaf –M'sila	Rapporteur
<b>LAMIRI Leila</b>	M.R.B. Centre de recherche U.D.C.M.A – Sétif	Co-rapporteur
<b>SAADI Berri</b>	MCB .Université de Mohamed Boudiaf –M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2019/2020**

# DÉDICACES

*A Mes chers parents qui m'ont soutenu chaque instant de ma vie*

*À mon grand-père et à ma grand-mère, que Dieu les protège*

*À tous mes frères Rabeih, Mounir, Mostapha, Youssef*

*et Seif El-Din*

*À ma chère sœur et à son mari*

*Pour les enfants de ma sœur, Bouchra et Oussama*

*À mon oncle Othman, qui m'a soutenu à tous les moments de ma vie*

*A toute ma famille*

*à tous mes amis*

**Messad Ismail**

# *R*emerciements

*En premier lieu j'aimerais bien remercier mon dieu de m'avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.*

*Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de Mohamed Boudiaf de M'sila.*

*Je tiens à remercier très vivement Monsieur **IBRIR Miloud** à l'Université de M'Sila, avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.*

*Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Je suis très reconnaissant à le Professeur, **LATELLI Nadjia** Maître de conférences à l'université de M'sila, pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie Co-Directeur de mémoire **LAMIRI Leila**, (Attaché de recherche) U.D.C.M.A –Sétif, pour m'avoir apporté son soutien et son aide durant l'exécution de mes travaux. Je le remercie beaucoup pour ses compétences, sa disponibilité qui m'ont largement aidé à réaliser ce travail et je lui exprime ma sincère reconnaissance.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **SAADI Berri**, Maître de conférence à l'université M'sila pour avoir acceptée d'examiner ce travail.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.*

**Messad Ismail**

*Sommaire*

Dédicace	I
Remerciements	II
Sommaire	III
Table de figures	VI
Liste des tableaux	VII
Introduction générale	1
<b>Références</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO</b>	
I.1.Introduction	4
I.2. Quelques propriétés physiques de ZnO	4
I.3. Les propriétés du ZnO	5
I.3.1. Propriétés structurales et cristallographiques	5
I.3.2. Propriétés électronique	9
I.3.2.1. Propriétés électriques	11
I.3.2.2. Propriétés optiques	12
I.3.2.3. Propriétés mécaniques	15
I.3.2.4. Propriétés piézoélectriques	15
I.3.2.5. Propriétés chimiques et catalytiques	15
I.4. Applications actuelles du matériau ZnO	16
I.5.Conclusion	16
<b>Références</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	
II.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	21

## Sommaire

<b>II.1.1.</b> Introduction	<b>21</b>
<b>II.1.2.</b> Equation de Schrödinger	<b>21</b>
<b>II.1.3.</b> L'approximation de Born Oppenheimer	<b>24</b>
<b>II.1.4.</b> L'approximation de Hartree	<b>25</b>
<b>II.1.5.</b> L'approximation de Hartree –Fock	<b>25</b>
<b>II.1.6.</b> Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>27</b>
<b>II.1.6.1.</b> Théorèmes de Hohenberg – Kohn	<b>27</b>
<b>II.1.6.2.</b> Les équations de Kohn-Sham	<b>28</b>
<b>II.1.6.3.</b> Le cycle auto-cohérent	<b>30</b>
<b>II.1.7.</b> Différents types de fonctionnelles	<b>31</b>
<b>II.1.7.1.</b> L'approximation de la densité local (LDA)	<b>31</b>
<b>II.1.7.2.</b> L'approximation du gradient généralisé (GGA)	<b>32</b>
<b>II.1.7.3.</b> Approximation modifiée Becke-Johnson (mbj)	<b>33</b>
<b>II.2.</b> La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	<b>35</b>
<b>II.2.1.</b> Introduction	<b>35</b>
<b>II.2.2.</b> La Méthode des ondes planes augmentées (APW)	<b>35</b>
<b>II.2.3.</b> La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	<b>38</b>
<b>II.2.3.1.</b> Les rôles des énergies de linéarisation	<b>39</b>
<b>II.2.3.2.</b> Détermination des fonctions de base	<b>40</b>
<b>II.2.4.</b> Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	<b>40</b>
<b>II.2.5.</b> Amélioration de la méthode FP-LAPW	<b>41</b>
<b>II.2.5.1.</b> Les fenêtres d'énergie multiples	<b>41</b>
<b>II.2.5.2.</b> Méthode LAPW+LO	<b>42</b>
<b>II.2.5.3.</b> Méthode APW + LO	<b>43</b>
<b>II.2.6.</b> Code de calculs Wien2k	<b>44</b>

## Sommaire

<b>II.3. Conclusion</b>	<b>45</b>
<b>Références</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
<b>III.1. Introduction</b>	<b>48</b>
<b>III.2. Détail de calcul</b>	<b>48</b>
<b>III.3. Propriétés structurales</b>	<b>50</b>
<b>III.4. Les propriétés électroniques</b>	<b>52</b>
<b>III.4.1. Structure de bandes</b>	<b>53</b>
<b>III.4.2. Densité d'états (DOS)</b>	<b>55</b>
<b>III.5. Propriétés optiques</b>	<b>57</b>
<b>III.5.1. Rappel théorique</b>	<b>58</b>
<b>III.5.1.1. Interaction rayonnement-matière</b>	<b>58</b>
<b>III.5.1.2. La réflexion des ondes planes</b>	<b>58</b>
<b>III.5.2. Propriétés diélectriques</b>	<b>59</b>
<b>III.5.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k</b>	<b>61</b>
<b>III.5.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique</b>	<b>63</b>
<b>III.5.5. Coefficient d'extinction</b>	<b>63</b>
<b>III.5.6. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction</b>	<b>64</b>
<b>III.5.7. Le spectre de réflectivité</b>	<b>64</b>
<b>III.5.8. Coefficient d'absorption <math>a(\omega)</math></b>	<b>65</b>
<b>III.6. Conclusion</b>	<b>66</b>
<b>Références</b>	<b>67</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>69</b>
<b>ملخص</b>	<b>70</b>
<b>Résumé</b>	<b>70</b>
<b>Abstract</b>	<b>70</b>

## Table des figures

### Table de figures :

#### Chapitre I:

N° de figure	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Les différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc : les atomes O sont présentés comme de grandes sphères grises, les atomes de Zn sont les petites sphères noires [4]	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Les plans cristallographiques du ZnO [8]	<b>7</b>
<b>Figure I.3</b>	Structure des bandes d'énergie de ZnO [35]	<b>10</b>
<b>Figure I.4</b>	Le spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de HeCd) montrant les paires excitonique accepteur-donneur (DAP) et la bande d'émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure [39]	<b>13</b>

#### Chapitre II :

N° de figure	Titre	Page
<b>Figure II.1</b>	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham	<b>31</b>
<b>Figure II.2</b>	Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin	<b>36</b>
<b>Figure II.3</b>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	<b>42</b>
<b>Figure II.4</b>	L'organigramme des programmes du code <b>Wien2k</b>	<b>45</b>

#### Chapitre III :

N° de figure	Titre	Page
<b>Figure III.1</b>	La structure cristalline du ZnO dans la phase hexagonale	<b>49</b>
<b>Figure III.2</b>	La variation de l'énergie en fonction du volume de composé ZnO calculé par GGA	<b>51</b>
<b>Figure III.3</b>	L'énergie totale en fonction du rapport <b>c/a</b> pour les composés ZnO	<b>51</b>
<b>Figure III.4</b>	La zone de Brillouin du wurzite.	<b>52</b>

## Liste des tableaux

<b>Figure III.5</b>	Structure de bandes du composé ZnO en utilisant l'approximation(a) <b>GGA</b> et (b) <b>mbj</b>	<b>54</b>
<b>Figure III.6</b>	Densité d'états totale du composé <b>ZnO</b> en utilisant <b>GGA</b>	<b>55</b>
<b>Figure III.7</b>	Densité d'états totale du composé ZnO en utilisant <b>GGA-mbj</b>	<b>55</b>
<b>Figure III.8</b>	La densité d'états totale de <b>ZnO</b> calculée par l'approximation <b>GGA</b> et <b>mbj</b>	<b>56</b>
<b>Figure III.9</b>	: Densité d'états totale et partielle du ZnO, (a) l'atome «Zn» et (b) l'atome «O» en utilisant <b>GGA</b>	<b>56</b>
<b>Figure III.10</b>	Les fonctions optiques de <b>ZnO</b> en utilisant <b>mbJ</b>	<b>58</b>
<b>Figure III.11</b>	Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe	<b>62</b>

### Liste des Tableaux

#### Chapitre I:

<b>N° de Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I-1</b>	Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite	<b>4</b>
<b>Tableau I-2</b>	Les constantes de maille et le paramètre $u$ du ZnO [8]	<b>7</b>
<b>Tableau I-3</b>	Quelques propriétés électriques de ZnO	<b>11</b>
<b>Tableau I-4</b>	Les indices de réfraction obtenus à 4.2 K au voisinage du bord d'absorption [46]	<b>14</b>
<b>Tableau I-5</b>	Les applications actuelles du matériau ZnO	<b>16</b>

#### Chapitre III:

<b>N° de Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau III-1</b>	Valeurs des rayons Muffin tin de chaque matériau	<b>48</b>
<b>Tableau III-2</b>	Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure ZnO	<b>49</b>
<b>Tableau III-3</b>	les paramètres de mailles, le module de compressibilité et sa première dérivée calculés pour le ZnO	<b>52</b>
<b>Tableau III-4</b>	les valeurs du gap pour les composés ZnO	<b>54</b>
<b>Tableau III-5</b>	$\epsilon_1(0)$ calculé et $n(0)$ de composé ZnO avec mbj	<b>65</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques .....etc.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type (II-VI) avec une large bande directe de 3,37 eV à température ambiante et une énergie de liaison d'excitation libre de 60 meV. En raison de sa combinaison unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que la non-toxicité, de très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique et un faible coût de production [1], pour cette diversité, le ZnO a reçu une attention considérable pour ses applications telles que les capteurs de gaz, les électrodes transparentes, les dispositifs piézoélectriques et les cellules solaires [2]. Les efforts théoriques et expérimentaux sont énormes dans l'étude des propriétés fondamentales des matériaux existants et la recherche sur des nouveaux matériaux.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés physiques et optiques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont remplacé l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de *Schrödinger* [3], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab-initio* (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de *Schrödinger* sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes *Hartree-Fock* (HF) et post

## Introduction générale

*Hartree-Fock* utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* de plus utilisées par les physiciens [4]. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité *DFT* et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale *LDA* \*, approximation modifiée Becke-Johnson (*mBJ*) et l'approximation du gradient généralisé *GGA*. La *DFT* est basé sur le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode *FP-LAPW* est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [5]. Nous utilisons le code *WIEN2K* dont lequel la méthode *FP-LAPW* est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se divise en trois chapitres Au premier chapitre, nous présenterons une généralité sur l'oxyde de zinc (ZnO). Le deuxième chapitre rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-LAPW]. Le dernier chapitre nous présentons les résultats obtenus. On termine cette mémoire par une conclusion générale.

### References:

- [1] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [2] J. Fang, H. Fan, H. Tian, G. Dong, Mater.Charact. 108, 51 (2015)
- [3] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79,361, (1926).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457,(1927).
- [5] J. R. Stephens.The B2 aluminides as alternative materials in"High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston.M.R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).

**Chapitre I:**  
**Généralités sur l'oxyde**  
**de zinc (ZnO)**

# Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

## I.1.Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) a attiré beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique comme étant « *le matériau de futur* ». À partir de 1935 [1], l'intérêt porté à l'oxyde de zinc (ZnO) n'a cessé de croître depuis qu'ont été montrées ses remarquables propriétés d'émissivité dans l'ultraviolet et le bleu, combinées à une stabilité chimique supérieure à celles de GaN [2,3], une large énergie de gap ( $\sim 3.4\text{eV}$ ), une grande énergie de liaison excitonique ( $\sim 60\text{meV}$ ) à la température ambiante, ainsi que la capacité d'élaboration sur des substrats monocristaux [4]. On peut citer d'autres aspects favorables de ZnO qui sont le faible seuil de puissance pour le pompage optique et la biocompatibilité. Il est ainsi devenu particulièrement attractif pour différentes applications en microélectronique, électronique de spin, mais aussi dans le domaine médical. Beaucoup de difficultés ont été surmontées dans la fabrication du ZnO; spécialement de type p ; réalisé actuellement ce qui a permis le développement de multiples dispositifs [5,6].

## I.2.Quelque propriété physiques de ZnO

**Tableau(I.1) :** Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
$a_0$	0,325 nm
$c_0$	0,521 nm
$c_0/a_0$	1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	$5,606 \text{ g.cm}^{-3}$
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	$1975^\circ \text{C}$
Conductivité thermique	$1-1,2 \text{ W. m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}, c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,3 eV (direct)

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

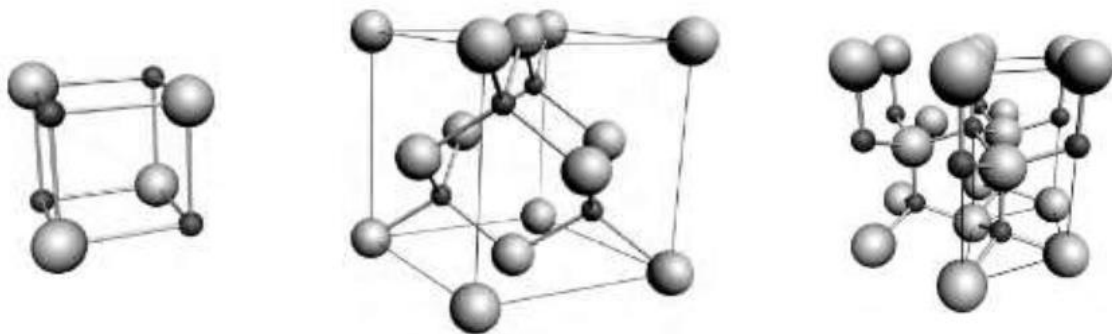
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	$200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Masse effective du trou	$0,59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50

### I.3. Les propriétés de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI, qui possède des propriétés remarquables :

#### I.3.1. 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.1**



a) La phase Rock Salt.

b) La phase Blende.

c) La phase Wurtzite.

**Figure I.1** : 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 [4].

La structure Wurtzite (hexagonale) est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

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) [7]. Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure wurtzite, les paramètres de maille  $a$  (étant le côté d'un losange constituant la base) et  $c$  (le côté parallèle à l'axe oz) sont respectivement 0.3140 nm et 0.5018 nm. Les atomes de zinc sont tétracoordonnés 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.2)**.

Le paramètre  $u$  est sans dimension, et définit la longueur du lien parallèle à l'axe (oz). Ce paramètre est lié aux paramètres de maille par la relation suivante [8] :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{I.1})$$

D'après cette relation, on remarque que si le rapport ( $c/a$ ) augmente le paramètre  $u$  augmente.

La distance séparant les plans réticulaires d'indices ( $h, k, l$ ) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.2})$$

La condition de stabilité de cette structure est :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I.3})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

➤ Pour une structure hexagonale compacte (H.C), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c \quad (\text{I.4})$$

Avec :  $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  et :  $2R_a < a$

Dans les coordonnées partielles d'une structure de wurtzite idéale :  $u=3/8=0.375$ .

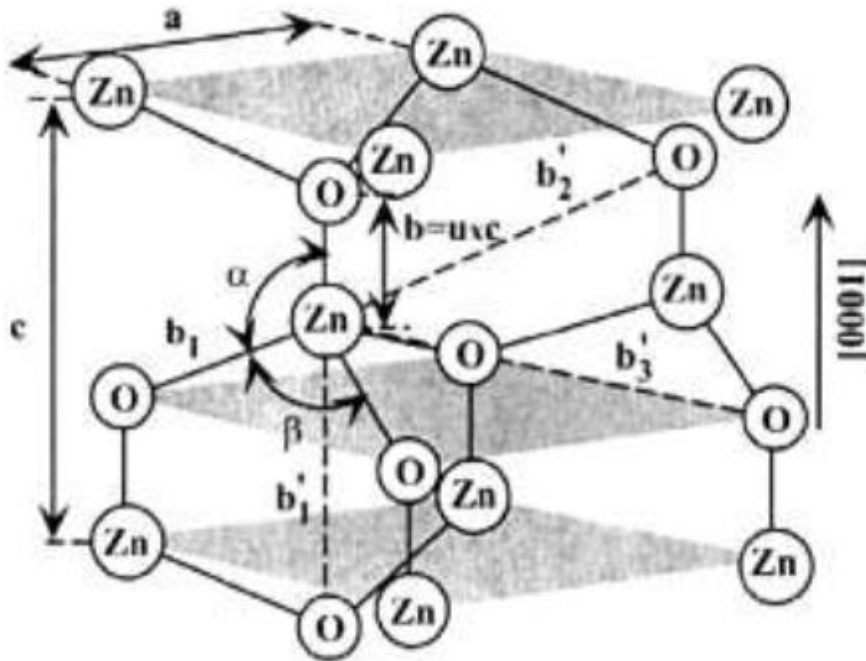


Figure I.2 : Les plans cristallographiques du ZnO [8].

$\alpha$  et  $\beta$  dans la figure ci-dessus représentent les angles de liaison et ils sont égaux à 109.07 dans un cristal quartzite idéal. Chaque cellule d'unité inclut quatre atomes et chaque atome d'une catégorie (atome de groupe II) est entouré de quatre atomes d'une autre catégorie (groupe VI) ou vice versa, qui sont positionnés aux bords d'un tétraèdre. Dans un vrai cristal de ZnO, la structure de quartzite ne suit pas la même disposition que celle d'une structure idéale, puisque le rapport ( $c/a$ ) ou la valeur de  $u$  est différente. Cette différence est probablement due à la stabilité et à l'ionité de la maille. Il est connu que dans un cristal ZnO, les défauts ponctuels tels que les antisites de zinc, les espaces laissés par les atomes d'oxygènes et les défauts de profondeur tels que les dislocations augmentent les constantes de la maille, et restent moins importantes dans les couches hétéro-épitaxiales [9,10]. Les caractéristiques de la structure cristalline de ZnO sont présentées dans le **tableau (I.2)**.

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

**Tableau I.2** : Les constantes de maille et le paramètre  $u$  du ZnO [8].

$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$	$u$	Réf
		<b>Wurtzite</b>		
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	[11]a
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	[12]b
3.286	5.241	1.595	0.383	[13]c
3.2498	5.2066	1.6021		[14]d
3.2475	5.2075	1.6035		[15]e
3.2497	5.206	1.602		[16]f
		1.593	0.3856	[17]g
		1.600	0.383	[18]h
		<b>Zinc blende</b>		
		4.619c, 4.60g, 4.463i, 4.37i, 4.47i		
		<b>Rock salt</b>		
		4.271a, 4.283d, 4.294e, 4.30g, 4.280j, 4.275k, 4.058k, 4.316k, 4.207k, 4.225l		

**a** : Mesuré par diffraction des rayons X.

**b** : Mesuré par diffraction des rayons X.

**c** : Calculé en utilisant la méthode ab initio de la combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

**d** : Mesuré en utilisant EDXD.

**e** : Mesuré par diffraction des rayons X.

# Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

**f** : Mesuré par diffraction des rayons X.

**g** : Calculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock (HF) au moyen du programme de combinaison linéaire de l'atome orbital (LCAO).

**h** : Calculé en utilisant ab initio (le niveau quantum-mécanique par l'arrangement de Berryphase s'est appliqué aux orbitales cristallines délocalisé et par la définition des fonctions de Wannier bien-localisées).

**i** : Mesuré en utilisant RHEED, XRD, et TEM [19].

**j** : Mesuré par diffraction des rayons X [20].

**k** : Mesuré en utilisant EDXD, et calculé en utilisant la perturbation d'ions de Coulomb-Hartree-Fock, GGA, et la méthode de LDA [21].

**l** : Calculé en utilisant la première période principale de Hartree-Fock [22].

Il est important de mentionner que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels par des dopages, comme les ions du Cobalt ( $Co^{+2}$ ) [23,24], Manganèse ( $Mn^{+2}$ ) [25,26], Terbium ( $Tb^{+3}$ ) [27], et l'Indium ( $In^{+3}$ ) [28]. Cela a permis d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc à l'état solide, en termes de conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [29].

## I.3.2. 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 [30, 31]. Ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [32] 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 [33, 34]. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (60 meV) 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.4)** illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

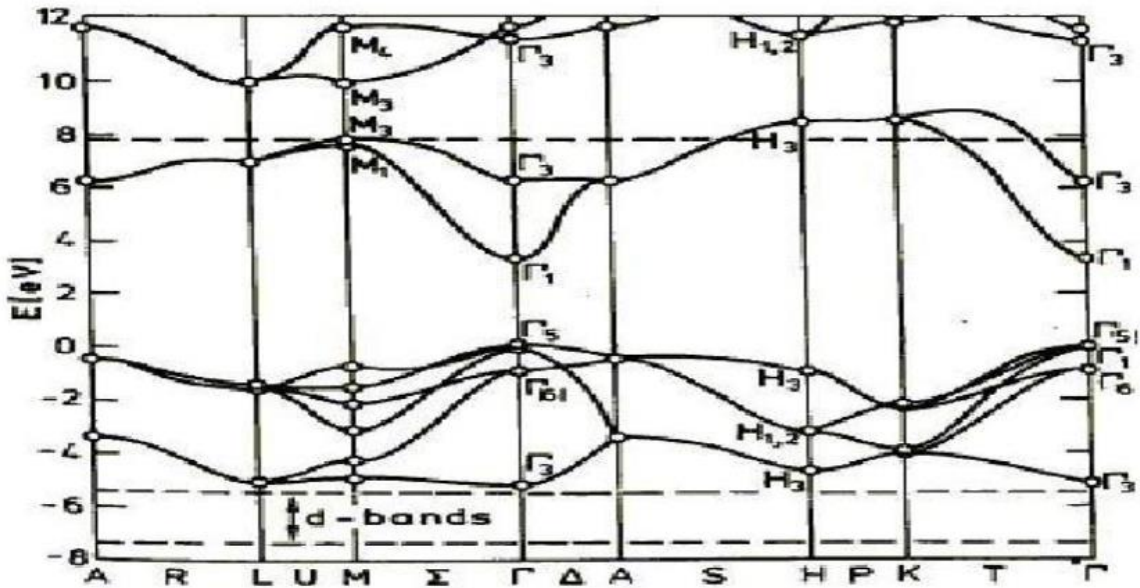
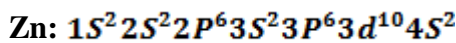
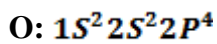


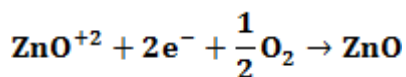
Figure I.3 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [35].

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ .

Rappelons que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle important dans les caractéristiques des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières :

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

Soit en s'écartant de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons). Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III,  $F^-$ ,  $Cl^-$ )[36].

### I.3.2.1. 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 stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Une conductivité élevée ( $> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [37].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $cm^2/Vs$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 cm^2/V.s$ . La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al en 2001 [32]. Le tableau (I.3) résume quelques propriétés électriques du ZnO :

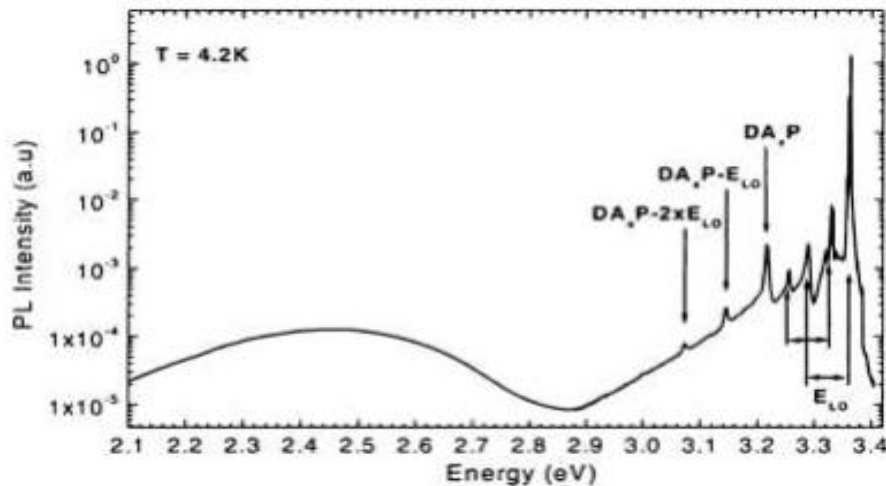
Tableau (I.3) : Quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300K	$3.4 \pm 0.02$ (eV)
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} cm^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} cm^{-3}$
Résistivité maximale	$106 \Omega.cm$
Résistivité minimale	$10-1 \Omega cm$

### I.3.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, l'ellipsométrie spectroscopique, etc. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ( $E_g \sim 3.3\text{eV}$ ), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet. La lumière émise par luminescence résulte d'interactions entre particules électriquement chargées.

Dans les cas les plus fréquents, ce sont des transitions électroniques ayant lieu dans des atomes, des molécules ou des cristaux qui provoquent l'émission de photons. La condition principale pour qu'une excitation se réalise est que la vitesse de groupe de l'électron et du trou soit égales. L'observation est parfois difficile même à de basses températures, due à plusieurs facteurs [38]. Le premier concerne l'efficacité basse de l'émission radiative même pour les semi-conducteurs à gap direct, puisqu'une grande partie de celle-ci provient des limites d'excitants complexes et des défauts. Le second concerne la limitation de l'émission d'excitant causée à la fois par la réflexion interne et la petite longueur d'évasion. Cette longueur d'évasion est définie comme une profondeur dans laquelle l'excitant peut atteindre la surface. Il est important de préciser que seulement l'excitant libre ; une fois à l'intérieur de la longueur d'évasion ; peut contribuer à la luminescence. À une température ambiante, le spectre de la photoluminescence de ZnO se compose habituellement d'une bande d'émission dans le proche UV (375 nm) et d'une bande d'émission dans le vert (510 nm), bien qu'on puisse également observer une bande d'émission dans le jaune-orange (610 nm) pour certains cas.



**Figure I.4 :** Le spectre de Photoluminescence ZnO de type n (excitations de He Cd) montrant les paires excitonique accepteur-donneur (DAP) et la bande d'émission verte. Les phonons optiques longitudinaux avec les reproductions de phonon correspondants sont indiqués sur cette figure [39].

L'intérêt consacré dans le siècle dernier à l'émission verte du ZnO a permis de tracer de nouveaux horizons. A cause de cette émission verte, le ZnO est considéré actuellement comme étant un matériau luminescent très sollicité industriellement, spécialement dans la fabrication des écrans d'affichage. Malheureusement malgré beaucoup d'années de recherche sur ce matériau, les mécanismes de cette bande d'émission sont encore inconnus. L'émission de bande verte a été attribuée la première fois à un excès de zinc. Par la suite, presque tous les mécanismes proposés au sujet de cette émission étaient attribués aux défauts dans la maille de base [40]. Dans l'ordre de l'évolution dans le temps, les mécanismes proposés de la bande d'émission verte sont énumérés comme suit [40] :

- a. Les transitions relatives dues à l'excès du Zn (de  $Zn^{+}$  à  $Zn^{+2}$ ).
- b. L'espace vide laissé par l'oxygène ( $V_o$ ).
- c. Le Zn interstitiel ( $Zn_i$ ) et l'espace vide laissé par le Zn ( $V_{Zn}$ ).
- d. L'ionisation singulière des vides d'oxygène (transition de  $V_{o+}$  à la BV).
- e. Les transitions à partir des pièges peu profonds vers les vides de l'oxygène double ionisé ( $V_{o++}$ ).
- f. Les paires donneur-accepteur (de  $V_{o+}$  à  $V_{Zn}$ ).

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

L'indice de réfraction est une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière. Cette grandeur variable est liée aux propriétés optiques, cristallographiques, diélectriques ou encore à la stœchiométrie du matériau [41,42]. L'oxyde de zinc possède un indice réfraction réel et constant à l'état massif égal à 2 [43], complexe et variable (entre 1.70 et 2.20) en couche mince [44,45]. Le tableau ci-dessous représente les indices de réfraction pour la polarisation parallèle  $n_{//}$  ou  $n_o$  (ordinaire) et perpendiculaires  $n_{\perp}$  ou  $n_e$  (extraordinaire) par rapport à l'axe c du ZnO, obtenus à 4.2 K au voisinage du bord d'absorption.

**Tableau I.4** : Les indices de réfraction obtenus à 4.2 K au voisinage du bord d'absorption[46].

$\lambda(\text{nm})$	$n_{//} (n_o)$	$\lambda(\text{nm})$	$n_{\perp}(n_e)$
366.4	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
369.04	9.089	367.54	2.722
371.19	3.747	369.79	2.592
373.51	2.595	371.52	2.539
375.65	2.513	373.85	2.478
377.84	2.454	375.68	2.441
379.69	2.417	377.90	2.407
381.87	2.382	380.49	2.374
385.86	2.332	381.90	2.358
387.43	2.316	383.44	2.343
390.92	2.286	385.08	2.328
392.85	2.272	388.70	2.300
394.89	2.258	392.83	2.273
397.04	2.245	395.02	2.260
399.39	2.232	399.92	2.237
401.89	2.220	405.31	2.215
		408.19	2.204
		411.27	2.194

### I.3.2.3. Propriétés mécaniques

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm, le ZnO présente une dureté d'environ 5 GPa [47]. L'équipe de recherche Bradby *et al.* [48] a prouvé que ce semi-conducteur présente un mécanisme primaire de déformation équivalent à celui par glissement selon des plans bas aux et pyramidaux. Cette étude a mis en évidence que les dommages occasionnés sur le semi-conducteur de ZnO provoquent une propagation importante des défauts Coleman *et al.* [49] ont montré que les plans perpendiculaires à la surface étaient plus aptes au glissement pour le ZnO orienté suivant l'axe *a*, ce qui rendait sa dureté inférieure au ZnO orienté suivant l'axe *c*. Cela signifie que l'orientation des plans de l'oxyde de zinc a un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques du matériau.

### I.3.2.4. 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 [50]) 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.3.2.5. Propriétés chimiques et catalytiques :

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc

## Chapitre I : Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO

dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [51] [52]. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions: de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [53].

### I.4.Applications actuelles du matériau ZnO :

Tableau I.5 : Applications actuelles du matériau ZnO

a- Les applications de ZnO massif:	b- Les applications des nanoparticules de ZnO :
<ul style="list-style-type: none"><li>-Fabrication des:</li><li>- Peintures</li><li>-Diodes lasers UV</li><li>-Cellules photovoltaïques [54].</li><li>-Des traceurs biologiques</li><li>-L'alimentation du bétail</li><li>-L'industrie pharmaceutique</li><li>- L'industrie du caoutchouc et les plastiques</li><li>-Dispositifs à onde acoustique de surface</li><li>-Capteurs à gaz conducteurs [55]</li><li>-Diodes électroluminescentes [56]</li><li>- Cellules solaires basés sur le Si-H [56]</li><li>-Sondes de gaz [56]</li><li>-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires [56]</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Fabrication des:</li><li>-Céramique</li><li>-Produits alimentaires (additif)</li><li>-Fabrication du béton. (additif)</li><li>-Protection contre les rayons ultraviolets</li><li>-La protection de dispositifs électroniques [57].</li><li>-Crèmes solaires.</li><li>-Caoutchouc et des cigarettes.</li><li>-Réacteurs photo catalytiques [58]</li><li>- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.</li></ul>

### I.5.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60meV et un large gap direct (3,3 eV), c'est ce qui le qualifie pour être le premier candidat très utilisé dans différents domaines.

### Références

- [1] C. W. Bunn, Proc.Phys.Soc.London **47** (1935) 835.
- [2] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science **292** (2001) 1897
- [3] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Superlattices and Microstructures **34**(2003).
- [4] C. Jagadish, S. J. Pearton (eds.), Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier, Oxford, (2006).
- [5] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Smiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, K. Koinuma, M. Kawasaki, Nat. Mater. **4** (2005) 42.
- [6] J. P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney, Pro. SPIE. **6474** (2007) 64740I.
- [7] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, Chem. Mater. **13** (2001) 4395.
- [8] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H.Morkoçd, journal of applied physics **98** (2005) 041301.
- [9] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [10] Sajjad Hussain, thèse de doctorat intitulée: « *Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO* », Linköping University, Sweden (2008).
- [11] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, Phys. Rev. B **53** (1996) 11425.
- [12] E. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun. C **45** (1989) 1867.
- [13] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 2183. [14] S. Desgreniers, Phys. Rev. B **58** (1998) 14102.
- [15] L. Gerward and J. S. Olsen, J. Synchrotron Radiat. **2** (1995) 233. [16] R. R. Reeber, J. Appl. Phys. **41** (1970) 5063.
- [17] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Phys. Rev. B **48** (1993) 7903.
- [18] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, Phys. Rev. B **65** (2001) 014111.
- [19] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 550.

- [20] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, *Science* **137** (1962) 993.
- [21] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8949.
- [22] J. M. Recio, R. Pandey, and V. Luana, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3401.
- [23] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988.
- [24] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. Mc Cready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers Jr., K. Krishnan, D.R. Gamelin, S.A. Chambers, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054424.
- [25] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J. M. Osorio Guillen, G. A. Gehing, *Nature Mater.* **2** (2003) 673.
- [26] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **30** (2004) 126.
- [27] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology* **17** (2006) 834.
- [28] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **1** (1998) 181
- [29] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale: Zinc, cadmium, mercure*, Vol. 5, Edition Masson, Paris (1962) 188.
- [30] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis Today*, **54** (1999) 353-367.
- [31] S.M. Rodríguez, P.S. de Almería, *Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water*, CIEMAT, 1999.
- [32] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water research*, **44** (2010) 2997-3027.
- [33] A. SMARA, H. TISSAOUI, R. DJELLABI, S. HAZOURLI, R. DELIMI, Contribution à l'Élimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels: Cas de l'énap (Souk Ahras), (2011).
- [34] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, **648** (2015) 919-929.
- [35] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO: Al nanostructured films

- deposited by spray pyrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 198-203.
- [36] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34 (1999) 1829-1838.
- [37] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1-9.
- [38] L. Stolt, J. Hedstrom, M. Ruckh, K.V. Velthaus, and H. W. Schcok, *Appl. Phys. Letter* 62 (1993) 597.
- [39] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004) 231.
- [40] S. Shionoya, W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton (FL) (1999) 255.
- [41] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518.
- [42] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) L71
- [43] Robert C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975). [44] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 165 (1999) 348.
- [45] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1193. [46] Y. S. Park, J. R. Schneider, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3049.
- [47]. S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams, C. Jagadish, and M.V. Swain, Mechanical deformation of single-crystal ZnO, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 956-958.
- [48]. J.E. Bradby, S.O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M.V. Swain, P. Munroe, and M.R. Phillips, Contact-induced defect propagation in ZnO, *Appl. Phys. Lett*, 80 (2002) 4537-4539.
- [49]. V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y.W. Heo, S.J. Pearton, D.P. Norton, M. Inoue, and M. Yano, Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a – and c –axis sapphire, *Appl. Phys. Lett*, 86 (2005) 203-105.
- [50] 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).
- [51] J.M. DAVIDSON, C. H. LAWRIE, and K. SOHAIL. *Ind. Eng.Chem. Res*, 34, 2981, (1995).

- [52] G.GORDILLO, and C. CALDERON, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70, 2230, (1997).
- [53] T.BROURI, « Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nano-Fils De ZnO », Université Paris-Est, (2011).
- [54] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Materials Characterization* 61,1239 – 1244 ,2010.
- [55] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92,1639–1645,2008.
- [56] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S.Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.
- [57] Z . Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , *Thin Solid Films* 517 6305– 6309, 2009. [58] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, *Vacuum* 83 ,540–543, 2009.

**Chapitre II : Théorie de la  
fonctionnelle de densité (DFT) et la  
méthode des ondes planes  
augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

## II.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### II.1.1. Introduction :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) [1] est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [1] d'une part et Kohn et Sham [2] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental de l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables, la densité est seulement fonction des trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

Nous allons exposer brièvement les fondements de la **DFT**. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin nous présenterons brièvement son implémentation dans un code Wien2K en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

### II.1.2. Equation de Schrödinger :

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation établie par Erwin Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante [3] :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

La fonction d'onde  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

$H_T$  : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

$\vec{R}_I, \vec{r}_i$  : représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$  dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$H_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II-2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par  $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total,  $H_T$ , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $T_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $V_T$

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II-3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II-4})$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-n}, V_{n-e}$  correspondent respectivement aux termes suivants :

L'énergie cinétique des électrons de mass  $m_e$  :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II-5})$$

L'énergie cinétique des noyaux de mass  $M_n$  :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} \quad (\text{II-6})$$

Interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II-7})$$

Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} \quad (\text{II-8})$$

Interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (\text{II-9})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II-10})$$

Pour un système possédant M atome et N électrons le problème à traiter est un problème a (N+M) particule en interaction coulombien. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\approx 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ coulombien de  $\approx 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue

analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

### II.1.3. L'approximation de Born Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [4] on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  et l'énergie potentielle noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante [5] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-11})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-12})$$

Alors l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-13})$$

A cause des interactions électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

### II.1.4. L'approximation de Hartree :

En 1928, Hartree [6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{(II-14)}$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad \text{(II-15)}$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$  : L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$  : Le potentiel d'Hartree.

### II.1.5. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [7] remplace le système à N électrons par N système à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde  $\psi$  à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde  $\psi_i$  dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique  $m_s$  valant  $\pm 1/2$ . Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un

système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales  $\psi_i$  [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-16})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : Facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques  $\psi_i$ . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

Où  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel d'Hartree et  $V_X(\vec{r})$  est le terme d'échange défini par :

$$V_X \psi(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-18})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de **Hartree-Fock** : c'est la corrélation électronique.

### II.1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [10] et Hartree-Fock [11]. En fait l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [12]. Cependant la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation Dirac [13] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

#### II.1.6.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

C'est en 1964 que 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  $V_{ext}$  [8]. Ces deux théorèmes s'énoncent comme suit :

##### a) Premier théorème :

Toute propriété physique d'un système à  $N$  électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur  $V_{ext}$  statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  [12].

Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

##### b) Deuxième théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle  $E(\vec{\rho})$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}$ . Pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise  $E(\vec{\rho})$  de l'état fondamental [13].

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})+\rho_0(\vec{r})} = 0$$

$\rho_0$  : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ : La fonctionnelle universelle pour n'importe quel système a plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [14].

### II.1.6.2. Les équations de Kohn-Sham :

La théorie de Kohn-Sham [14] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{(II-21)}$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Par conséquent la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-22})$$

Où

$T_0$  : Est l'énergie cinétique du système sans interaction

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

$V_{XC}$  : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$V_{ext}$  : Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) + V_{ext}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente l'ensemble des équations (II-22), appelés équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité nécessite l'introduction de certaines approximations.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

Alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

### II.1.6.3. Le cycle auto-cohérent :

L'équation (II-26) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure (II-1)**. La procédure débute par la définition d'une densité de départ  $\rho_{in}$  (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques  $\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at}$ ) Pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - E_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-27})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-28})$$

*i* : représente la  $i^{eme}$  itération.

$\alpha$  : paramètre de mélange.

La procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (test de convergence sur l'énergie et/ou les charges). L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (II-1)**

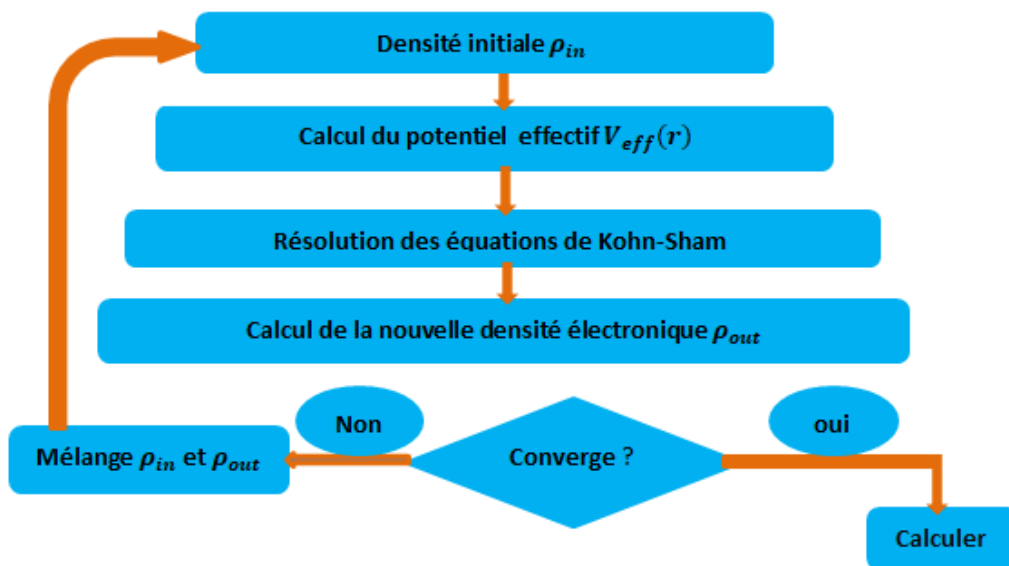


Figure (II-1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

### II.1.7. Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

#### II.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée  $r_1$ . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Où  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-30})$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II-29) peut être approximé par une somme de deux contributions.

Un correspondant au terme d'échange l'autre au terme de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-31})$$

Où :

$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle d'échange.

$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  : Fonctionnelle de corrélation.

Où le terme d'échange, terme dit < d'échange de Dirac > est donné par [15] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-32})$$

### II.1.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA Généralise Gradient Approximation) est une amélioration possible de l'approximation LDA, consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{XC}$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient [16]. Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $E_{XC}$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Alors nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

### II.1.7.3. Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson (2006) [17], a été récemment publiée par **Tran** et **Blaha** [18]. C'est la fonctionnelle **mBJ** (modifié **Becke Johnson**) (dit aussi le potentiel TB : **Tran-Blaha**) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio **Wien2k**.

Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [14] et GGA [11]. Messieurs **Tran** et **Blaha** proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans le journal Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [17], sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-34})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla \psi_{i\sigma}^*(r)|^2 : \text{La densité des électrons.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i\sigma}(r) : \text{La densité de l'énergie cinétique.}$$

$$V_{X\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[ 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] : \text{est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke}$$

(1989)] qui a été proposé pour minimiser le potentiel coulombien L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $x_\sigma$  a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  Tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left( \frac{X_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(II-35)}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans **Beck** et **Johnson** [17]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [17]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cellule}} \int_{cellule} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(II-36)}$$

$\alpha$  et  $\beta$  Sont deux paramètres libres.

$V_{cellule}$  : Le volume de la cellule unitaire du système.

$\alpha = -0.012$  Sans dimension.

$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$

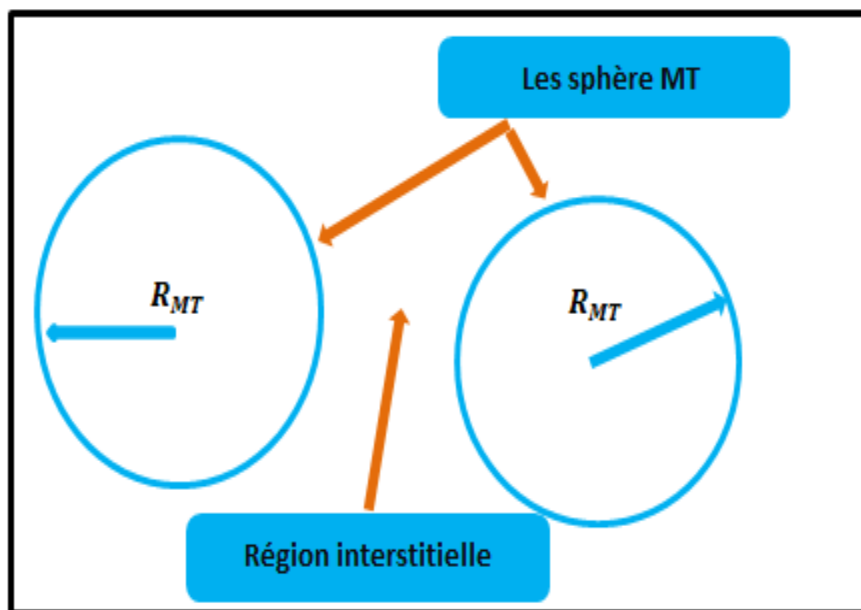
## **II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

### **II.2.1. Introduction :**

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées est développée par *Andersen* [18], la méthode FP-LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* [19]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW. Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions. La première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et des harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par *Blaha* et *Schwarz* [20], basé sur la méthode FP-LAPW.

### **II.2.2. La Méthode des ondes planes augmentées (APW) :**

En 1937, **Slater** a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) [21]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisé en deux régions illustré sur la **Figure (II-2)**



**Figure (II-2) :** Représentation de la partition de l'espace suivant l'approximation Muffin-Tin.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Où :

$R_{MT}$  : Le rayon de la sphère.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire.

$A_{lm}, C_G$  : Les coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : sont les harmoniques sphériques.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \quad (\text{II-38})$$

Avec :

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

$E_l$  : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [22] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-39})$$

Et  $U_1, U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode. Slater [23] a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. L'approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [21].

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G j_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-40})$$

avec :

$j_l$  : La fonction de Bessel.

$R_{MT}$  : est le rayon de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes

planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R)$  au dénominateur il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnels dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW notamment celles proposées par Koelling [24] et Andersen [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l^*(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode **FP-LAPW**.

### **II.2.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :**

La méthode **FP-LAPW** fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode **APW** développée par Andersen [22] koelling et Arbman [24].

Dans la méthode **FP-LAPW** les fonctions de base à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l Y_{lm}$  et leurs dérivées  $U_l^* Y_{lm}$  Par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode **APW** avec  $E_l$  fixe et la fonction  $U_l^*$  doit satisfaire la condition suivante [26] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r U_l^*(r) = r U_l(r) \quad \text{(II-41)}$$

Les fonctions radiales  $U_l^*$  et  $U_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** [27], ainsi nous avons :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + \beta_{lm} U_l^*(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

Où :  $\beta_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit [28] :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l^*(r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II-43})$$

Avec :  $O(E - E_l)^2$  est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'ondes et de l'ordre de  $(E - E_l)^4$  sur les énergies de bandes Malgré ces inconvénients les fonctions FP-LAPW forment une bonne base permettant, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large. 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.

### II.2.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Pour obtenir de bons résultats , il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie , car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre E, la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [29].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\hat{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode **LAPW** dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases **LAPW** conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [30].

### **II.2.3.2. Détermination des fonctions de base :**

La méthode **FP-LAPW** utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie  $E_l$  et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1- La détermination des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\hat{U}_l(r)$ .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

2- La détermination des coefficients  $A_{lm}$  et  $\beta_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires  $l_{\max}$  et pour la représentation du coefficient  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{MT}$  tels que :  $R_{MT}, G_{\max} = l_{\max}$  ce qui est réalisé en pratique [31].

### **II.2.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :**

- ✓ Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode **LAPW**, Alors que dans la méthode **APW** il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Dans la méthode **FP-LAPW** le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

- ✓ Les fonctions de base de **FP-LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieure des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté de variation elle que celle de la méthode **APW**.

### **II.2.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW :**

Le but de la méthode **FP-LAPW** est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $U_l$  [32]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $U_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $U_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple les matériaux avec des orbitales  $4f$  [29, 30] et les éléments des métaux de transition [32,33]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### **II.2.5.1. Les fenêtres d'énergie multiple :**

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtre dont chacune correspond à une énergie  $E_l$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure (II-3). Dans ce traitement par le moyen de fenêtres une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode **LAPW**, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode **FP-LAPW** est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $U_l^*$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence [34].

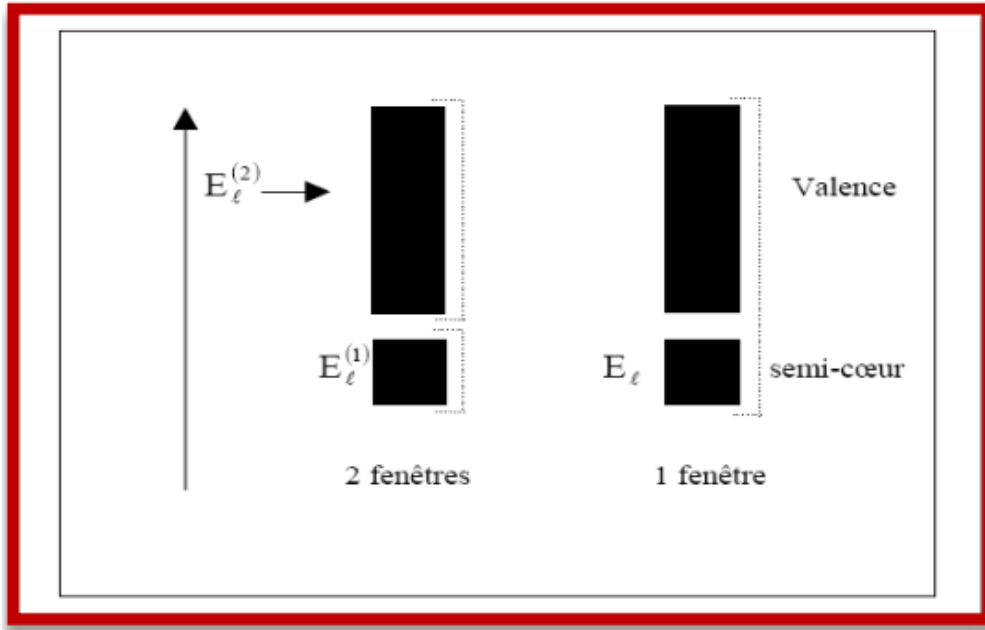


Figure (II-3) : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

### II.2.5.2. Méthode LAPW+LO:

Le développement de la méthode FP-LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Takeda [35], Smrcka [36], Petru [37], Schanghnessy [38] et Singh [39] proposent 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.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}^* U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette

amélioration de la méthode **LAPW** est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode **LAPW** dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.2.5.3. 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**) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (**APW**) et (**LAPW+LO**) acquièrent toutes deux une limitation importante. **Sjösted, Nordström** et **Singh** [39] 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 variation elle 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

- Des orbitales locales mais d'un type différent de celui de la méthode (**LAPW+LO**) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \succ R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}^* U_l^*(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Pour trouver des résultats précis l'ensemble de la base (**APW + $\mathbf{l o}$** ) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (**APW**). C'est moins que dans la méthode (**LAPW+LO**), On utilise (**APW + $\mathbf{l o}$** ) 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 à celle de la méthode (**APW**), et le calcul converge rapidement.

#### **II.2.6. Code de calculs Wien2k :**

Le code **Wien2k** a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) par Blaha et ses collaborateurs [40]. Il a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code WIEN original ont été développées (WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k).

Le code **Wien2k** est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du **Wien2k** sont illustrés dans le diagramme suivant **Figure (II-4)**.

**NN** : est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins qui aide à déterminer la valeur du 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 bandes comme des états du cœur 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.

**KGEM** : 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 auto cohérent 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 pour la densité.

**LAPW1**: Calcul les bandes de valences les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

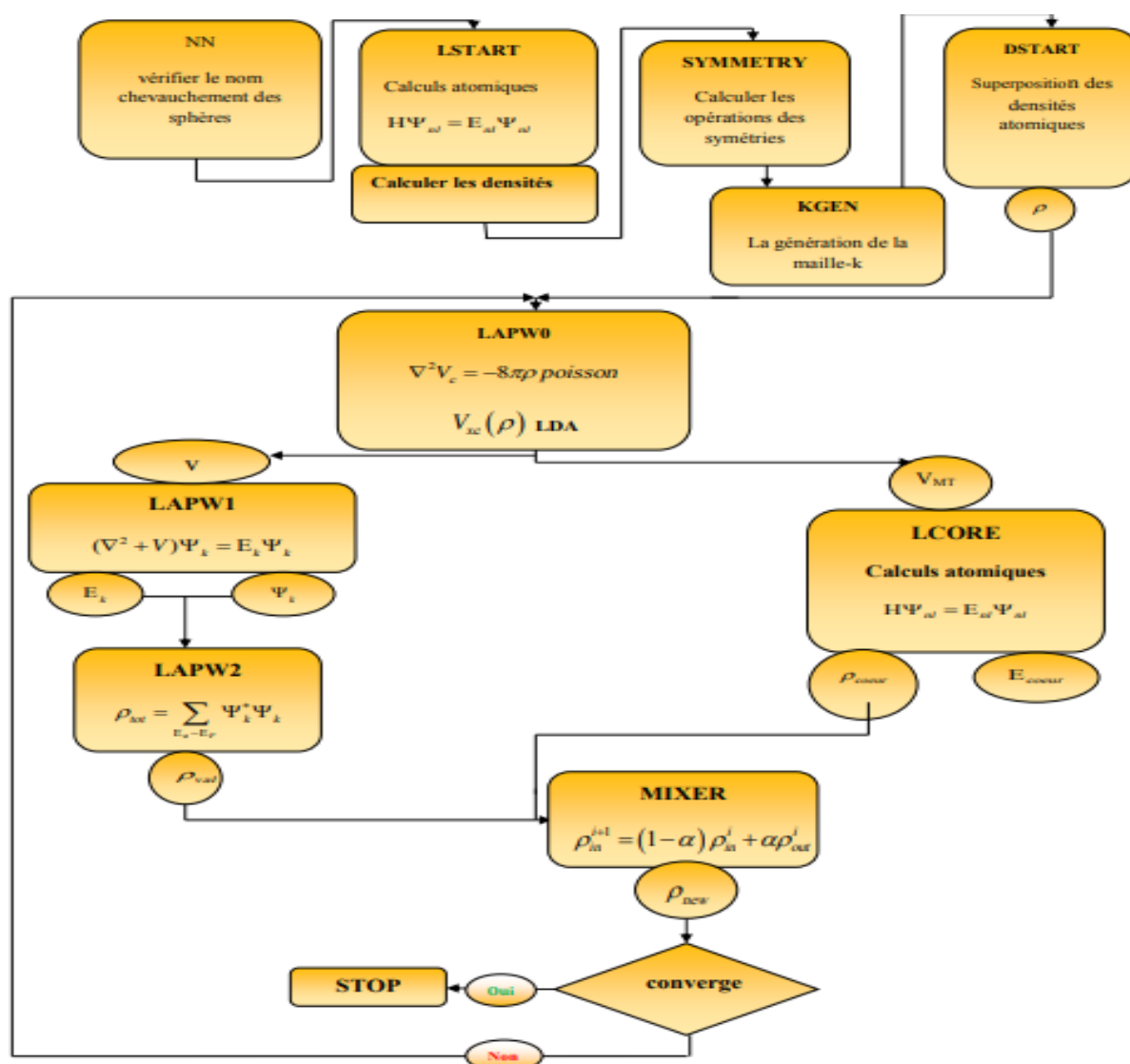


Figure (II-4) : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

### II.3. Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de calculs les propriétés structurales, électroniques et optiques des solides. Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Les études WINE2 menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

**Référence:**

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B864 .136 (1964).
- [2] W. Kohn et L.J.Sham, Phys. Rev. A1133.140 (1965).
- [3] C. Kittel. 5 e édition Dunod. (1996).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87.457 (1927).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium) ISBN 90-807215-1-4, (2002)
- [6] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. Phys.61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College (1976).
- [10] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [12] L. H. Thomas, Proc.cam.Phil. Soc. 26,376 (1930).
- [13] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138. 140 (1965).
- [15] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” Proc.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [18] O. K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev, 5 N, 846 (1937).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz. Comp. Phys. commun. 59, 399(1990).
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [22] O. Andersen, Phys .Rev .B, vol. 12, p. 3060, (1975).
- [23] J. Slater, Adv .Quantum .Chem, vol. 1, p. 35, (1964).
- [24] D. D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys.F5, 2041(1975).
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [26] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semi- conductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN : Mn and GaN:Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004)

- [27] J.M. Thijsen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [28] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4. (2002).
- [29] D.J.Singh, Phys.Rev.B44, 7451(1991).
- [30] S.Goedecker, K.Maschke, Phys. Rev.B42, 8858 (1990).
- [31] C.SIFI .Thèse Doctorat, Université d'Annaba (2010).
- [32] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [33] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [34] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [35] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [36] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984). [37] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [38] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [39] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (199

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons utiliser le code wien2k pour calculer les propriétés structurales (les paramètres du réseau **a**, **c**), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état) et propriétés optique de ZnO dans la phase wurtzite. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation mBJ (modified Becke Johnson).

### III.2. Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par une récente l'approximation du gradient généralisé **GGA** paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [4] pour prédire les propriétés structurales, les propriétés électroniques et propriétés optique de ZnO dans la phase wurtzite. Une nouvelle approximation notée **mbJ** (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [5], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap [6]. Comme mentionner précédemment la structure cristalline de la phase wurtzite est défini par deux paramètres **a** et **c**, avec un groupe d'espace N°186 (P63mc). La première étape consiste de préciser les valeurs des paramètres importants :

1. Les valeurs des rayons de Muffin tin (**R<sub>MT</sub>** : est le rayon moyen des sphères MT) pour Zn, O représenter de façon à éviter le chevauchement des sphères Muffin tin. Ces valeurs sont indiquées dans le **Tableau (III-1)** suivant :

**Tableau (III-1) :** Valeurs des rayons Muffin tin de chaque atome.

Atom	Rmt-Vol	Rmt-prop
Zn	1.80	1.92
O	1.60	1,66

2. Le paramètre de coupure  $R_{mt}K_{max}$  ( $K_{max}$  : est le module maximum pour le vecteur des ondes planes) : Nous avons choisi  $R_{mt}K_{max}$  qui contrôle la taille des bases égal **10**.

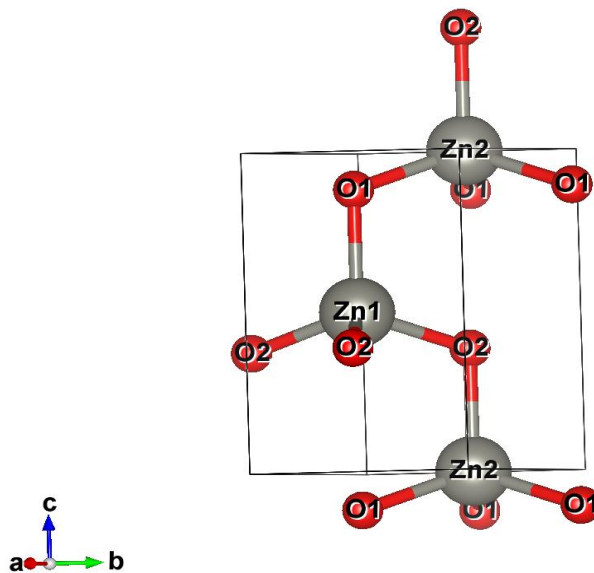
3. Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin : Nous avons choisi **k=1000** points.

La deuxième étape, nous avons calculé les propriétés électroniques en déterminant la structure de bande et la densité d'état de ZnO. La configuration électronique des atomes sont présentés dans le **Tableau (III-2)**.

**Tableau III-2:** Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure ZnO.

Elément	Number d'électrons Z	Configuration électronique
Zn	Z=30	[Zn] : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$
O	Z=8	[O] : $1S^2 2S^2 2P^4$

La représentation schématique de la structure wurtzite de matériau est donnée dans la figure (III-1) :



**Figure (III-1) :** La structure cristalline du ZnO dans la phase wurtzite.

### III.3. Propriétés structurales:

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par:

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

Où  $E$  est l'énergie totale,  $E_0$  est l'énergie à l'équilibre,  $V$  est le volume de la maille,  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

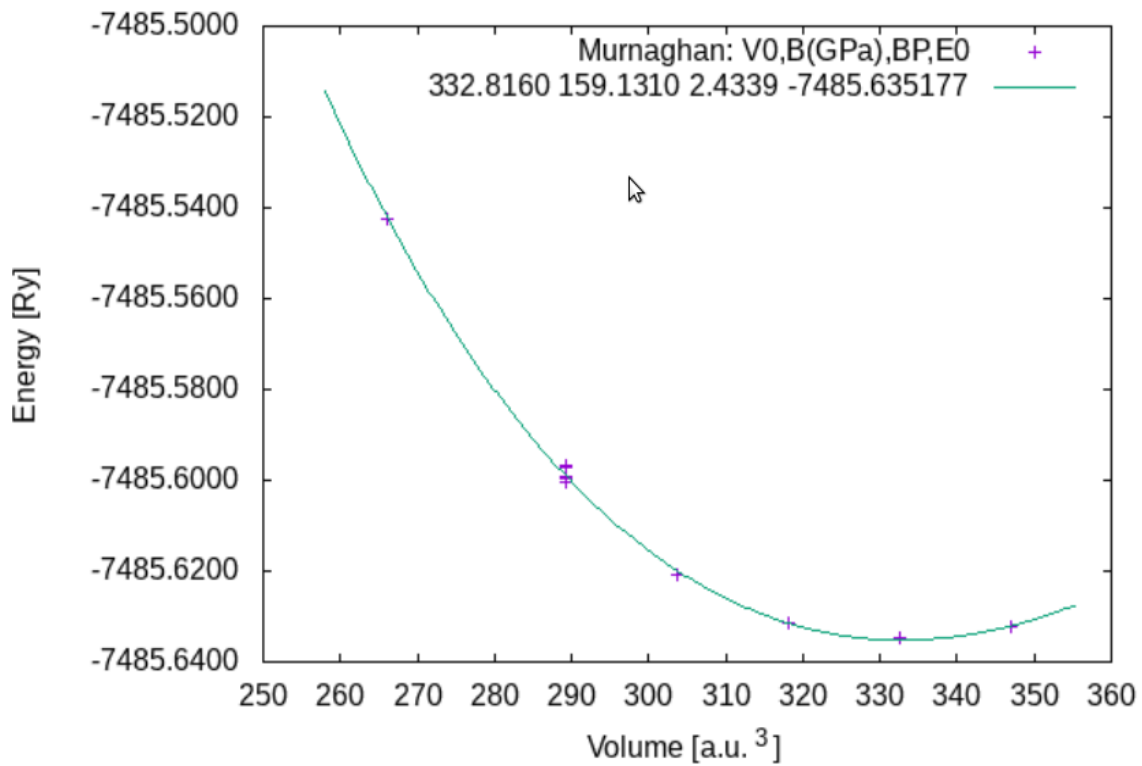
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est donnée par la relation qui suit:

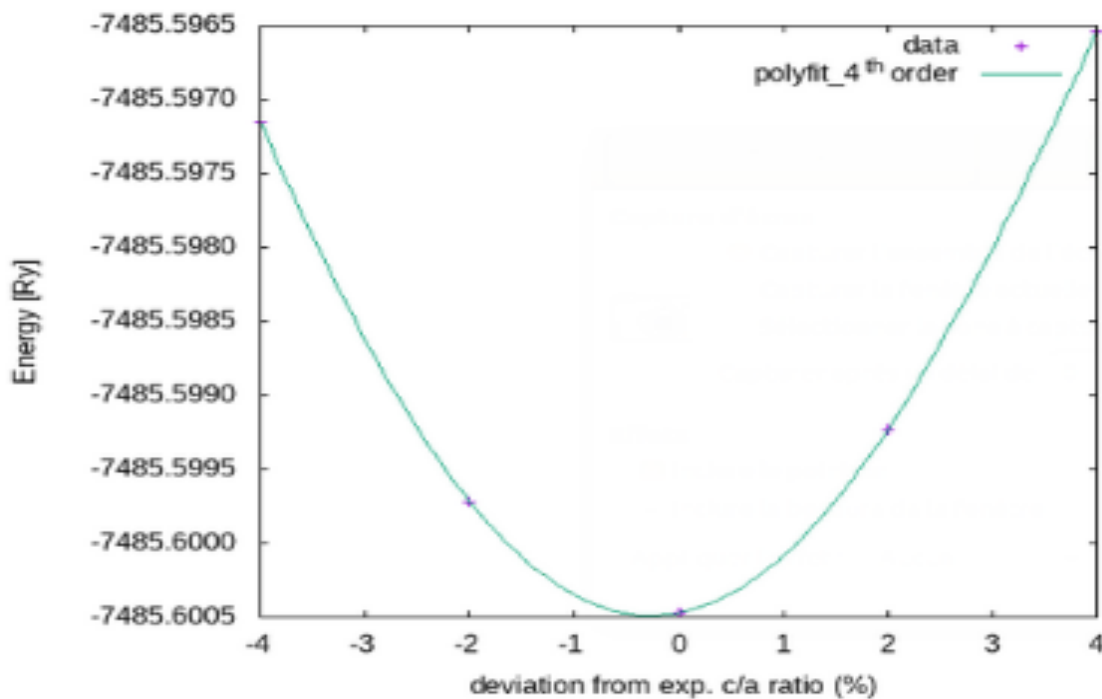
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III-3})$$

Le but est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille  $a$ , les valeurs de  $c/a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour ZnO. Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont donnés par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale de ZnO dans la phase structure wurtzite en fonction du volume. La variation de l'énergie des composés considérés en fonction du volume ainsi que  $c/a$  calculés par GGA est représentées sur les **Figures (III-2 et III-3)**.

Les paramètres du réseau optimaux, le module de compressibilité et sa dérivée sont donnée dans le tableau (III.3), (III.3). Dans ce tableau une comparaison est faite avec les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles dans la littérature, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus. D'après les résultats obtenus, on constate une sous-estimation des paramètres de maille et le module de compressibilité calculés par l'approximation GGA par rapport l'expérience.



**Figure (III-2) :** La variation de l'énergie en fonction du volume de ZnO calculé par GGA



**Figure (III-3) :** L'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  pour ZnO calculé par GGA.

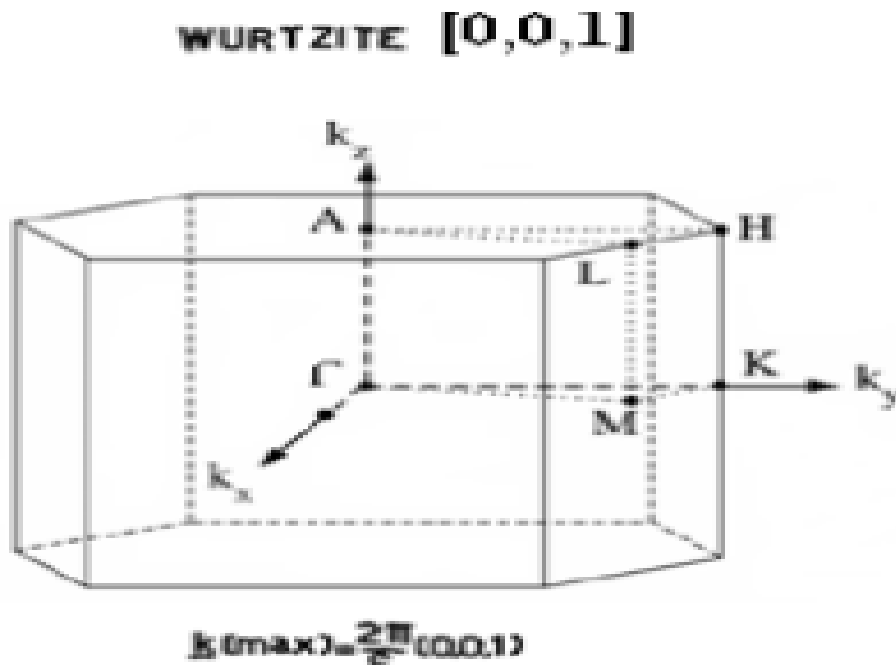
## Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau (III.3) :** les paramètres de mailles, le module de compressibilité et sa première dérivée calculés pour le ZnO.

ZnO	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B <sub>0</sub>	B'
<b>Notre cal,</b>	3.140	5.018	1.598	0.3805	159.1310	2.4339
<b>Autre Cal</b>	3.283 [8]	5.309 [8]	1.617	0.3786 [8]	131.6 [8]	4.2 [8]
	3.292 [9]	5.292 [9]	1.607	0.380 [9]	133.7 [9]	4.05 [9]
<b>Exp</b>	3.258 [10]	5.22 [10]	1.602	0.382 [10]	181 [10]	4 [10, 11]
	3.25 [11]	5.204 [11]	1.601		183 [11]	

### III.4. Les propriétés électroniques :

Le ZnO cristallise dans le système hexagonal du type wurtzite. Le rapport des axes  $c/a$  est égal à 1.598 ( $a = 3.140\text{Å}$  et  $c = 5.018\text{Å}$ ). La zone de Brillouin du wurzite est représentée sur la **figure (III-4)**. La direction  $\Gamma A$  de l'espace réciproque coïncide avec l'axe  $c$  de l'espace réel.



**Figure (III-4) :** La zone de Brillouin du wurzite

Les bande d'énergies non dégénérés à  $\Gamma$  ( $\Gamma_1, \dots, \Gamma_4$ ) sont formés selon : [12]

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \mathbf{E}(\Gamma) + \left(\frac{\hbar^2}{2}\right) \left( \frac{k_z^2}{m_{\parallel}} + \frac{(k_y^2 + k_x^2)}{m_{\perp}} \right) \quad (\text{III-4})$$

La fonction  $E(k)$  donne les énergies d'un état de bande à un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin.

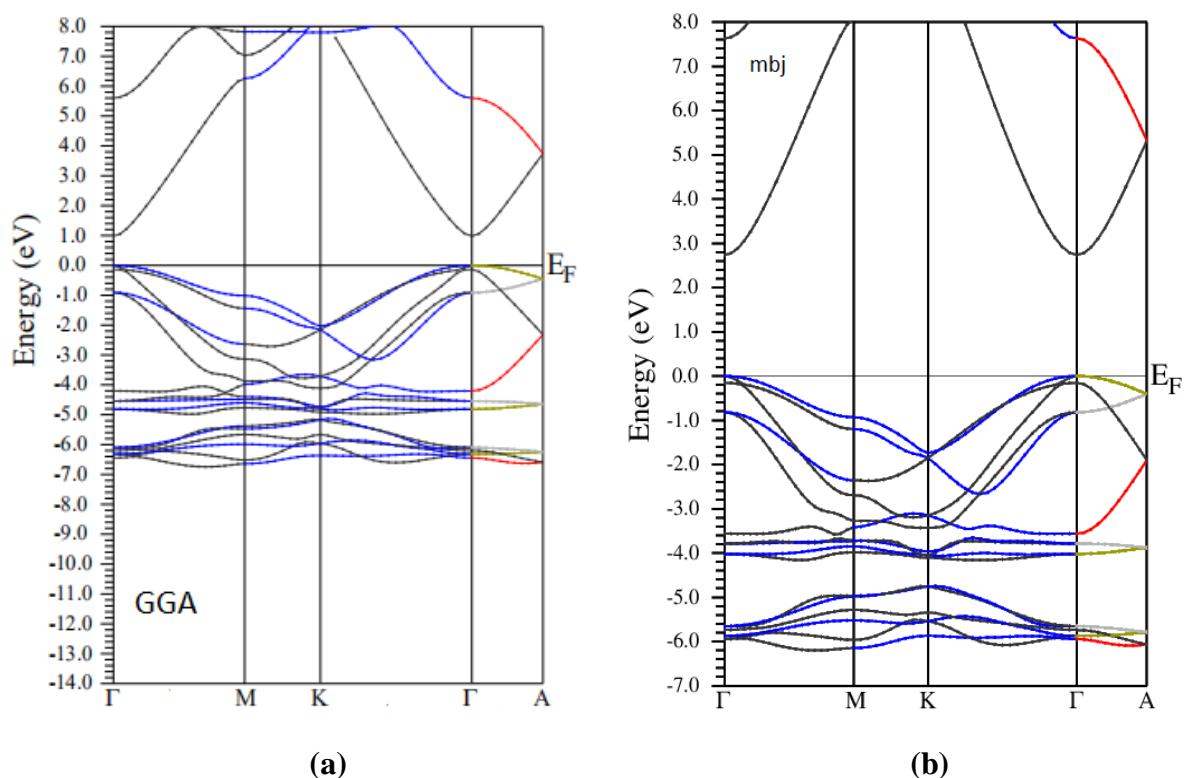
Où  $k_x, k_y, k_z$  sont les composantes du vecteur d'onde dans un référentiel orthogonal d'axe  $z$  parallèle à l'axe  $c$ .

$m_{\parallel}$  et  $m_{\perp}$  La masse efficace longitudinales et transversales Les électrons sont ainsi caractérisés par les deux masses efficaces :  $m_{\parallel}$  et  $m_{\perp}$ . A partir de ces deux masses efficaces on définit une densité de masse efficace d'états :

$$m_{ds}^3 = m_{\perp}^2 m_{\parallel} \quad (\text{III- 5})$$

### III.4.1. Structure de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  [14]. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $\mathbf{E}$  en fonction de  $\mathbf{k}$  selon les trois directions de l'espace de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin. La description des propriétés de semi-conducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin. La structure de bande de **ZnO** représentant, présente dans la **Figure (III-5)**.



**Figure (III-5) :** Structure de bandes du composé ZnO en utilisant l'approximation (a) **GGA** et (b) **mbj**.

On remarque que les composés étudiés, sont des semi-conducteurs à bande interdite directe (gap direct) puisque le maximum de la bande de valence (**VBM**) est situé au point  $\Gamma_v$ , et que le minimum de la bande de conduction (**CBM**) est situé au point  $\Gamma_c$ .

**Tableau (III.4) :** les valeurs du gap pour les composés ZnO.

<i>Composé</i>	<b>Energie de gap <math>E_g</math> (<math>\Gamma</math>-<math>\Gamma</math>)(eV)</b>			
	<i>GGA</i>	<i>GGA-mbj</i>	<i>Autre cal</i>	<i>Exp</i>
<b>ZnO</b>	0.980	2.737	0.65 [15]	3.27 [16]

On remarque que cette approximation (mBJ) proposée par *Tran et Blaha* [17] a montré des résultats concordant avec d'autres calculs. Cette approche a conduit à des bons résultats pour les propriétés qui dépendent de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation.

### III.4.2. Densité d'états (DOS) :

Les courbes de densités d'états électroniques (**DOS** Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

Les courbes de la densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) pour le ZnO sont illustrées sur les Figures (III : 6, 7,8, et 9)

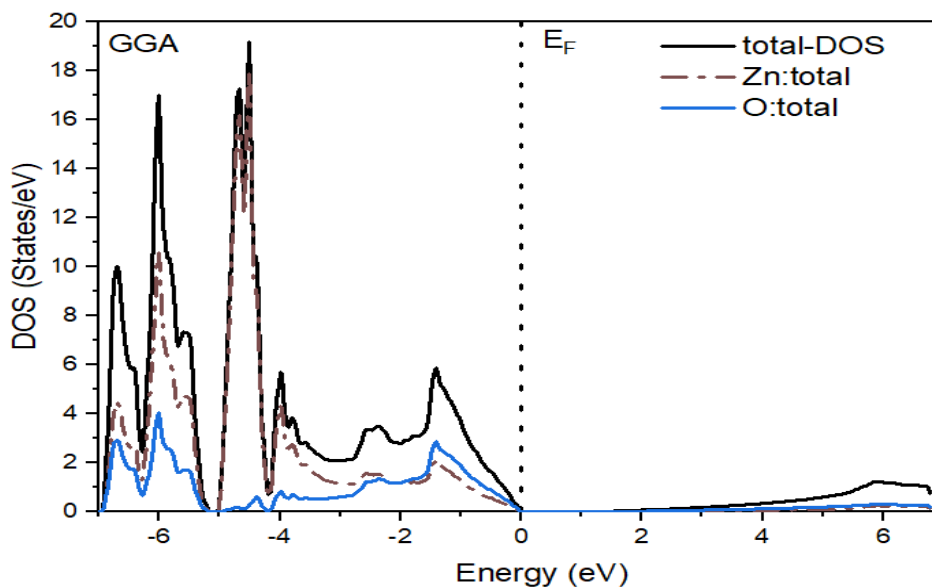


Figure (III-6): Densité d'états totale du composé **ZnO** en utilisant **GGA**.

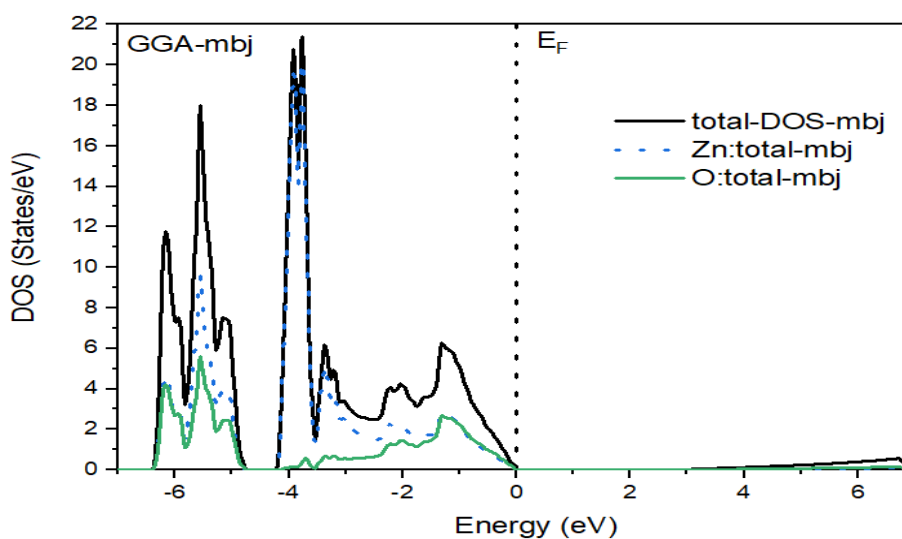
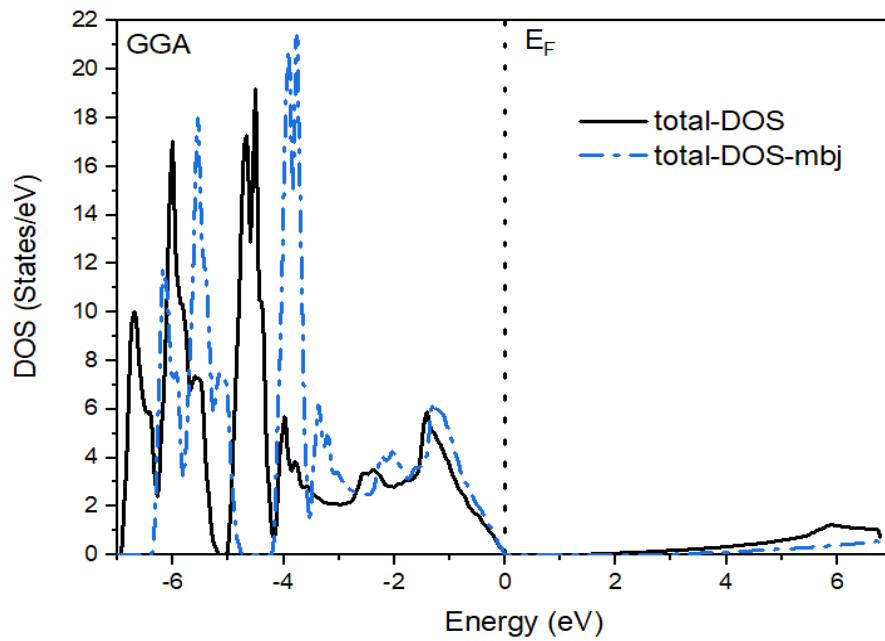
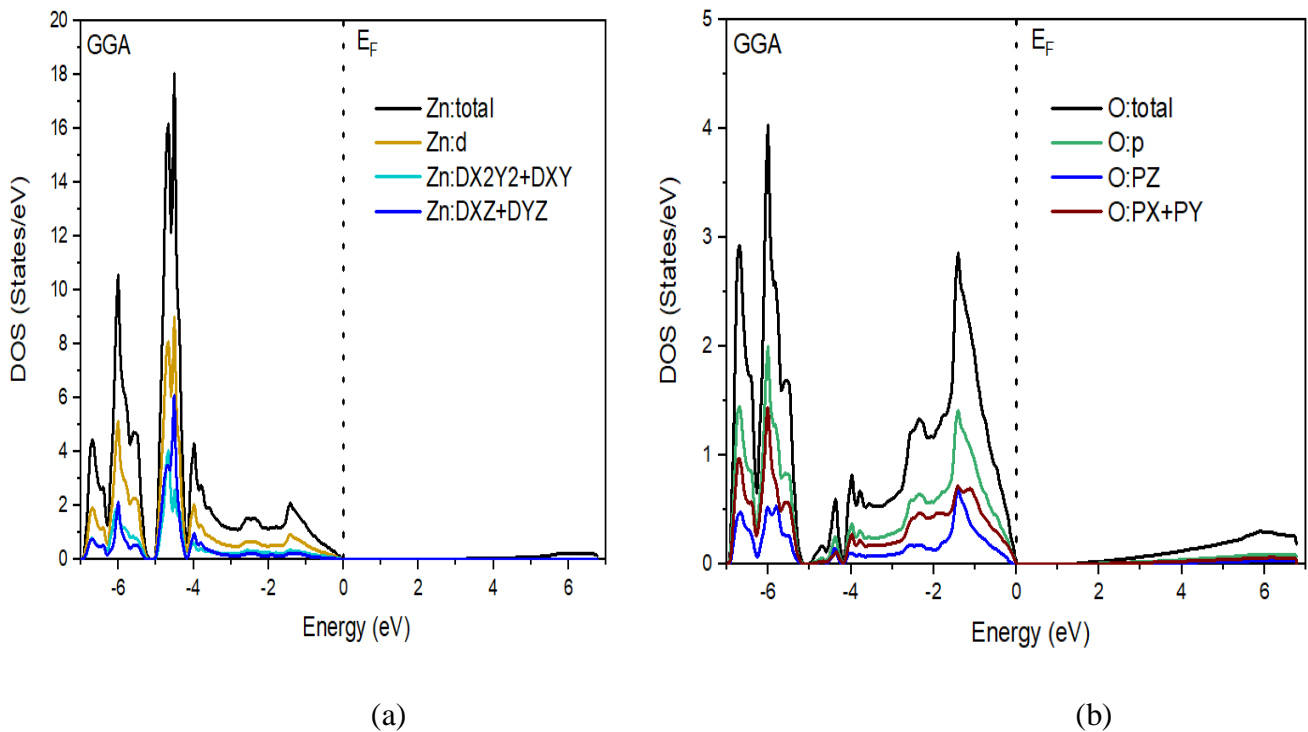


Figure (III-7): Densité d'états totale du composé **ZnO** en utilisant **GGA-mbj**.



**Figure (III-8) :** La densité d'états totale de ZnO calculée par l'approximation **GGA** et **mBj**.



**Figure (III-9) :** Densité d'états totale et partielle du ZnO, (a) l'atome «Zn» et (b) l'atome «O» en utilisant **GGA**.

Les Figures (III : 6, 7,8, et 9) représente la densité d'états totales et partielles du ZnO calculée par les approximations GGA et mBJ-GGA. Nous pouvons distinguer, à partir des bandes des valences nous avons deux régions :

- □ Première régions entre (-7 eV et -2 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale d du Zn avec une faible contribution de l'orbitale p du O.
- □ Deuxième régions entre (-2 eV et 0 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p du O avec une faible contribution de l'orbitale d du Zn.

Nous pouvons distinguer, à partir de la bande de conduction qu'elle est dominée par la contribution de l'orbitale p du O et une faible contribution du d du Zn.

### III.5. Propriétés optiques :

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière [18].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [19].

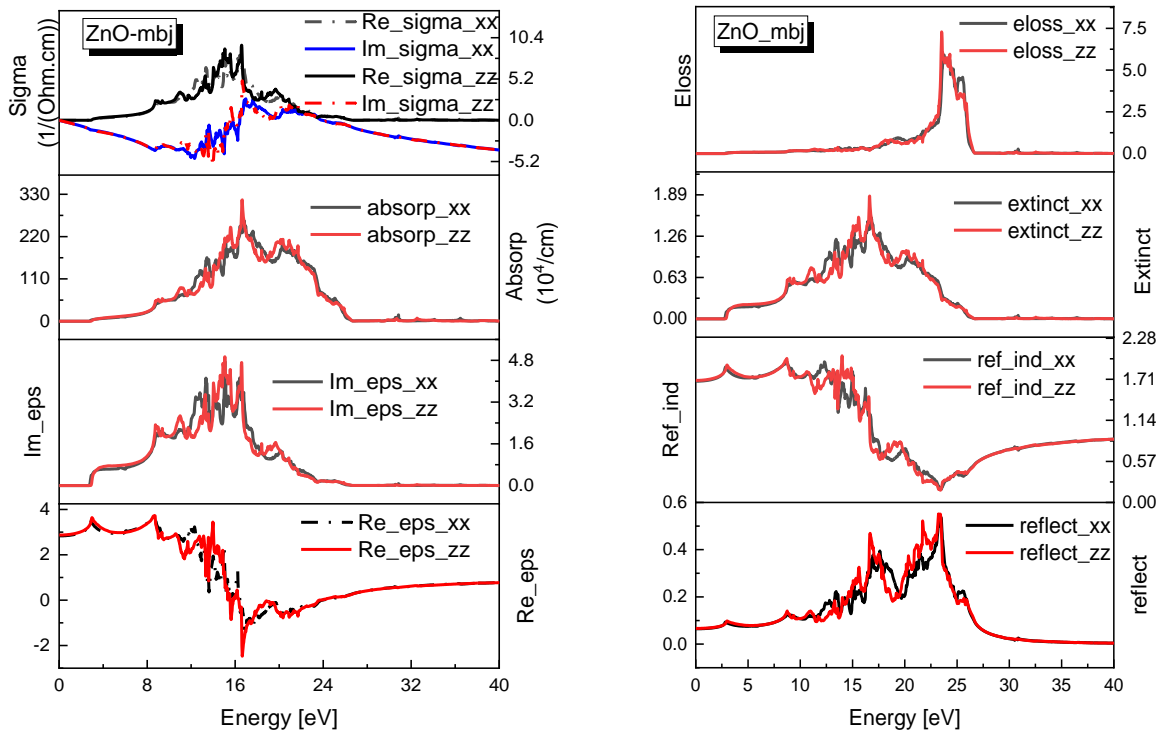


Figure (III-10) : Les fonctions optiques de ZnO en utilisant mbJ.

### III.5.1. Rappel théorique :

#### III.5.1.1. Interaction rayonnement-matière :

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [20] :

$$E = h\nu = \frac{h\omega}{2\pi} \quad (III-6)$$

#### III.5.1.2. La réflexion des ondes planes :

Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constantes diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe  $N$  est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (\text{III-7})$$

Où  $n(\omega)$  : étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$  : est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-8})$$

Pour  $k = 0$ ,  $n$  est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III-9})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques [21].

### III.5.2. Propriétés diélectriques :

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe  $(\vec{k}, \omega)$ , qui relie le vecteur champ électromagnétique  $\vec{E}$  à l'induction électrique dans le solide  $\vec{D}$ . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides. Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig. Le constant diélectrique complexe est donné par [22-23] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (\text{III-10})$$

Elle relie le vecteur du champ électrique  $\vec{E}$  au déplacement dans le solide  $\vec{D}$  par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = (\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III-11})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, La partie imaginaire  $\epsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\epsilon_1$  est liée à la polarisation du

milieu. La partie imaginaire  $\mathcal{E}_2$  pour une fréquence est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar\omega$  [24-25] :

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III-12})$$

Où les  $\langle i|M|j\rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initiaux et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{\text{ème}}$  état. Le produit  $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_i) = P_{vc}$  est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ .

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [26, 27] :

$$\mathcal{E}_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \omega \mathcal{E}_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-13})$$

$$\mathcal{E}_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III-14})$$

Où  $\omega$  est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega - \alpha} \frac{a(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega + \alpha}^{+\infty} \frac{a(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III-15})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique. Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique  $\boldsymbol{\varepsilon}$  se réduit à un scalaire, la réponse du système a une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe :  $N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega)$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation :  $\boldsymbol{\varepsilon} = N^2$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-16})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-17})$$

Les grandeurs  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [28, 29] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-18})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-19})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  obtenu directement à partir de la relation [30, 31] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}} \quad (\text{III-20})$$

Le spectre de la réflectivité  $R(\omega)$ , pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [32] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III-21})$$

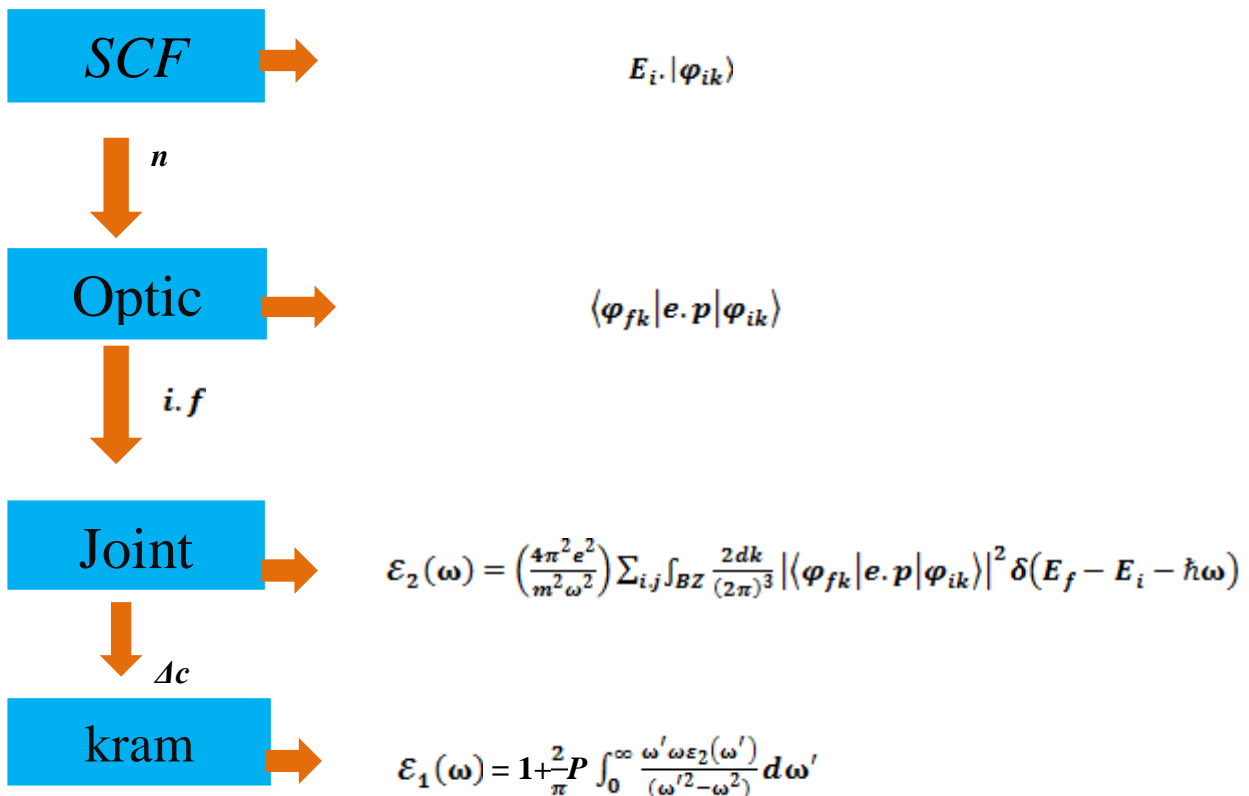
### III.5.3. Détermination de la fonction diélectrique par le code *Wien2k* :

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de *Brillouin*. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », *SCF*), le calcul des valeurs propres  $E_i$  et des vecteurs propres correspondants  $|\varphi_{ik}\rangle$  est effectué pour un très grand nombre de points  $k$ .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans *Wien2k* pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la **Figure (III-11)**.

➤ La routine « *optic* » calcule pour chaque point  $k$  et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire  $\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$ .

- Le calcul des composantes de  $\epsilon_2(\omega)$  et l'intégration sur la zone de *Brillouin* sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de  $\epsilon_2(\omega)$ . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.
- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de  $\epsilon_1(\omega)$  est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau »  $\Delta c$ . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel *Wien2k*. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.



**Figure (III-11) :** Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

Les propriétés optiques des cristaux sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution inter-bande à la partie imaginaire de  $\epsilon(\omega)$  est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de Brillouin, et la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  peut-être extraite à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement de ZnO soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique.

En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation mBJ-GGA dans une gamme d'énergie allant de 0 à 40 eV.

### III.5.4. La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure (III.10)**. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes.

La symétrie tétragonale donne naissance à deux composantes des fonctions diélectriques  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ .

La **Figure (III-10)** illustre la variation de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé ZnO.

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 3.04 eV pour le composé ZnO. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directs ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ), Le maximum de l'absorption pour le ZnO est situé à 18 eV.

### III.5.5. Coefficient d'extinction :

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie de composé étudié est montrée sur la **Figure (III-9)**. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et qui correspond à l'énergie 16.8 eV pour ZnO selon l'axe  $z$ , correspond au zéro de  $\epsilon_1(\omega)$ . L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

### III.5.6. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction:

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  moyen des transformations de Kramers-Kronig [33] comme le montre la **Figure (III-9)**. Les constantes diélectriques statiques  $\epsilon_1(0)$  à partir de la limite de la fréquence nulle de  $\epsilon_1(\omega)$  ont été calculées et elles sont listées dans le **Tableau (III-5)**.

La **Figure (III-10)** montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive)  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique de composé ZnO. Le passage à zéro des spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour le composé ZnO la fonction  $\epsilon_1(\omega)$  s'annule, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale. La **Figure (III-10)** montre qu'à partir des valeurs  $\epsilon_1(0)$ , la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie dispersive  $\epsilon_1(\omega)$  atteint de nouveau le zéro pour ZnO à environ 22.2 eV.

La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 2.64 eV pour ZnO. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de, un minimum suivi par une lente progression vers zéro.

De la **Figure (III-10)**, on peut voir une légère anisotropie dans la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique pour le composé à proximité du pic principal. à partir du modèle de Penn  $\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$  [34], la bande interdite de ZnO est plus grande c'est-à-dire on constate qu'un faible gap énergétique **Figure (III-10)**, donne une grande valeur de  $\epsilon_1(0)$ .

En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption  $I(\omega)$  et les spectres de réflectivité  $R(\omega)$ .

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (III-10)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par

$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ . L'indice de réfraction statique calculé  $n(0)$  est résumé dans le même tableau avec  $\epsilon_1(0)$ . Notez dans le **Tableau (III-5)**. Les valeurs du constant diélectrique statique et

de l'indice de réfraction statique. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  sont légèrement anisotropes.

**Tableau (III.5) :**  $\epsilon_1(0)$  calculé et  $n(0)$  de composé ZnO avec mbj.

Le compose	$\epsilon_1(0)$		$n(0)$		Valeur théorique	
	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{zz}$	$n_{xx}$	$n_{zz}$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
ZnO	2.98	3.04	1.72	1.74	2.89 à 4.84 [35, 36,37]	1,7 à 2,2 [35, 36,37]

### III.5.7. Le spectre de réflectivité :

Selon la **Figure (III-10)**, on observe que, à basses énergies possèdent une petite réflectivité. Elle commence à 9 % pour ZnO. puis une augmentation rapide de la réflexion se produit à des énergies intermédiaires et élevées. Le maximum de réflectivité forte se produit à des énergies plus élevées autour de 23.05 eV pour le composé ZnO. Ces maximales de réflectivité résultent de transitions inter-bandes.

### III.5.8. Coefficient d'absorption $a(\omega)$ :

Le coefficient d'absorption inter bandes  $a(\omega)$  caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction ( $\omega$ ) par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega k(\omega) \quad \text{(III-22)}$$

Avec

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{( III-23)}$$

Les spectres du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  calculés et indiqués dans **la figure (III-10)**, affichent une bonne absorption optique des matériaux, L'absorption commence pour le composé à environ 3.30 eV Ces points correspondent au gap (2.89 eV) qui représentent les

transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour ZnO. Ces points représentent le fractionnement ( $\Gamma_v - \Gamma_c$ ) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

**La figure (III-10)** montre qu'il y a une forte absorption entre 3.4 eV et 24 eV pour ZnO.

### III.6. Conclusion :

D'après cette étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des ZnO nous pouvons conclure que l'importance de ses semi-conducteurs est due principalement à leurs valeurs appropriées de gap d'énergie. Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation GGA et mBJ. Et dans le ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de certaines propriétés physiques de ces matériaux Particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers ces utilisations comme une couches absorbantes dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

### Références

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864/(1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat, Wien Austria, (2001).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerh of, Phys. Lett.77, 3865 (1980).
- [5] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [6] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. USA 30 (1944)244.
- [8] G.M.Kalvius, D.W.Mitchell, T.P.Das, P.Blaha, K.Schwarz, M.P.Pasternak, Phys.Rev.B53 (1996)11425
- [9] SCHLEIFE, Andre, FUCHS, F., FURTHMÜLLER, J., et al. First-principles study of ground-and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. Physical Review B, 2006, vol. 73, no 24,p. 245212.
- [10] DATCHI, F., SAITTA, A. M., POLIAN, A., et al. 678 Di Cicco, A.; Itie, JP; Baudelet, F. Local Structure of Condensed Zinc 679 Oxide. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys, 2003, vol. 68, p. 104101.
- [11] KARZEL, H., POTZEL, W., KÖFFERLEIN, M., et al.Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. Physical Review B, 1996, vol. 53, no 17, p. 11425.
- [12] Jaffe,J. and A. Zunger (1984)."Electronic structure of the ternary pnictide semi-conductors ZnSiP<sub>2</sub>, ZnGeP<sub>2</sub>, ZnSnP<sub>2</sub>, ZnSiAs<sub>2</sub>, and MgSiP<sub>2</sub>." Physical Review B 30(2): 741.
- [13] Otfried, M. (2004). Semiconductors: data handbook, Springer-Verlag.
- [14] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993)."High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." IEEE Transactions on Electron Devices 40(1): 18-24.
- [15] A. Ashrzafi, C. Jagadish J.Appl. Phys. 102 (2007) 071101.
- [16] MANG, A., REIMANN, K., et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. Solid stat communications, 1995, vol. 94, no 4, p. 251-254.
- [17] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).

- [18] B. Chalmers, *Structure et Propriétés des Solides*, Ed Masson, Paris, New York, 65. (1987).
- [19] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61. 4869. (1987). [20] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique*, 4 Ed Masson 21. 23. 24. 25. 33. 419. 420. (1998).
- [21] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod Université 287, 325. (1983).
- [22] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104. 1760. (1956).
- [23] R. De L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 547. (1926).
- [24] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford. (1973).
- [25] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, *The Calculation of Optical Properties Within WIEN97*, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck. *Phys. Rev. B* 60. 8610. (1999).
- [26] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished. (1998). [25] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag. 233. (1999).
- [27] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag. 233. (1999).
- [28] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54. 1673. (1996). [29] M. Dressel, G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [30] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58. 71. (2012).
- [31] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12. 5016. (1975).
- [32] D.R. Hartree. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24. 89. (1928). [33] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett.* 82. 1221. (1999). [34] D. R. Penn. *Phys. Rev. B* 128. 2093. (1962).
- [35] S. MENAKH, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [36] T. BROURI, «Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [37] H. BENSOUYAD, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructures d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopées et non dopées avec le Zr O<sub>2</sub> et le ZnO, obtenues par voie sol-gel », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale :

Au cours de ce travail, nous avons présenté une étude théorique ab- initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc (ZnO). Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code (Wien2K). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation (GGA-mBJ).

La première partie représente une étude des propriétés structurales de ZnO dans la phase Wurtzite (p63mc), en utilisant l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation. On a optimisé les paramètres de maille d'équilibre (a, b et c), le paramètre interne u, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression ont montré une bonne concordance avec les valeurs théoriques et les données expérimentales pour la phase (WZ).

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

La structure de la bande et la densité d'états calculés montrent que le ZnO a un gap direct  $\Gamma$ -  $\Gamma$ , aussi le calcul fait par la GGA-mBJ a donné une bande de valence plus large et une bande interdite plus étroite par rapport à GGA. Ainsi, L'intervalle de la bande gap a été amélioré par une répulsion entre les états de Zn-d et les états d'O-p qui ont entraîné une grande séparation par la GGA-mBJ et qui sont de (2.737 eV) pour le WZ. L'étude des propriétés optique telles que la fonction diélectrique et l'indice de réfraction montrent que les calculs obtenus par la GGA-mBJ sont meilleurs à ceux obtenus par la GGA pour la phase (WZ).

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركب ZnO باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) ولمعالجة إمكانات الارتباط المتبادل لحساب إجمالي الطاقة، تم استخدام التقريب (GGA) بواسطة Walter Cohen. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب (mbj) Becke Johnson ( ) لتصحيح فجوة الطاقة. حسابات الثوابت البلورية وقيم فجوة الطاقة لهذه المركبات تتوافق جيدا مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. كما تم حساب معامل العزل الكهربائي ومعامل الامتصاص لدراسة الخصائص الضوئية. وقد كشفت الخصائص الإلكترونية والضوئية أن هذه المركبات مفيدة جدًا للتطبيقات الضوئية، والإلكترونية والضوئية.

الكلمات المفتاحية: ZnO. FP-LAPW. DFT : بنية النطاق.mBJ. والإلكترونيات البصرية.

### Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, l'approximation (GGA) de Walter Cohen a été utilisée. De plus, l'approximation potentielle de Becke Johnson (mBJ) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes de réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ZnO sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculés pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optiques révèlent que ces alliages sont très utiles pour des applications en photonique, optoélectronique et optique.

**Mots Clés :** ZnO, FP-LAPW, DFT, structure de bande, mBJ, optoélectronique.

### Abstract

In this work we studied the structural, electronic, and optical properties of ZnO using DFT using linearly increasing wave waves and full potentiel (FP-LAPW). To address cross-linking potentials for computing total energy, GGA was used by. In addition, Becke Johnson (mbj) approximation was used to correct the energy gap. The calculations of the crystalline constants and the energy gap values of these compounds correspond well to the available theoretical and experimental results. The electrical isolation coefficient and absorption coefficient were also calculated to study the optical properties. Electronic and optical properties have revealed that these compounds are very useful for optical and photovoltaic applications.

**Keywords:** ZnO. FP-LAPW. DFT: domain structure.mBJ and Optical Electronics.