

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

Melle BENSATAL Fatima Zohra

Melle YUCEF Sihem

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Physique et technologies des couches minces nano-structurées

Sujet :

***Etude de premier principe de la structure
électronique de ZnO***

Soutenu le : 08 juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|------------------------------------|-----|-----------|
| • M ^r BELARBI Habib | Pr | Président |
| • M ^r LARABI Abdekrim | MAA | Examineur |
| • M ^r ADJADJ Aze-Eddine | MAB | Encadreur |

Remerciements

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec nous dans le bonheur et dans le pire.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute mes gratitude et reconnaissance à Monsieur ADJADJ Aze-Eddine qui a dirigé ce travail, de nous avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa permanente et son aide nous ont été d'un soutien dont nous lui avons particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils Comme, nous exprime aussi notre gratitude à Mr. BELARBI Habib Professeur à l'université des Sciences de la Matière Ibn K̄haldoun – Tiaret ,l'honneur qu'il nous faisons en acceptant la présidence du jury.

Nos vifs remerciements vont également à Mr. LARABI Abdekr̄im MAB à l'université des Sciences de la Matière Ibn K̄haldoun – Tiaret , d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements les plus vifs à toute notre famille, particulièrement un grand merci à : notre parents

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

 *Mes très chers parents*

 *Mon meilleur exemple ma sœur Ghalia*

 *Mes frères : Omar et Mohamed*

 *Mes chères sœurs : Amina et Khadidja*

 *Toute ma famille*

 *Tous mes amis et surtout :*

Siham, Khadidja, Khaira et Khadidja

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

 *Mes très chers parents*

 *Mes frères : Ahmed et Djillali*

 *Mes chère sœurs : Khada et Nour el*

houfa

 *Toute ma famille*

 *Tous mes amies*

YOUCEF Sihem

Liste des figures

Figure I.1. a. b: Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI a: sphalérite, b: würtzite.....	5
Figure I-2. Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.	7
Figure. I.3. Structure cristalline du ZnO (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zinc blende, et (c) hexagonale Würtzite.....	9
Figure II.1: Représentation du cycle auto- cohérent de résolution des équations de Kohn- Sham.....	25
Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	32
Figure II.3 : la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel	35
Figure III.1 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....	43
Figure III.2: Structure cristalline du ZnO en phase : (a) NaCl (B1), (b) CsCl (B2), (c) Zinc-blende (B3), (d) wurtzite (B4).....	45
Figure III-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure B ₁ (NaCl), en utilisant la GGA	48
Figure III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure CsCl (B2), en utilisant la GGA	48
Figure III-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Zinc-blende (B ₃), en utilisant la GGA	49
Figure III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure würtzite (B ₄), en utilisant GGA	49
Figure III-7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnO, en utilisant la GGA	50
Figure III-8 : La structure de bande électronique de ZnO dans la structure würtzite (B ₄) calculés par la GGA	53

Liste d'abréviation

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité.

LDA : Approximation de la Densité Locale.

GGA : Approximation du Gradient Généralisé.

FP-LMTO: Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals.

ASA: Approximation de la Sphère Atomique.

Sphère MT : sphère Muffin-Tin.

LAPW : la méthode des ondes Plane Augmentées Linéaire.

B₁ : structure Rocsalts NaCl

B₂ : structure CsCl.

B₃ : structure Zinc Blende.

B₄ : structure würtzite.

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude générale sur les semi-conducteurs II -VI	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Les semi-conducteurs II-VI.....	03
I.2.1. Les propriétés structurales des semi-conducteurs II- VI.....	04
I.2.1.1. Structure sphalérite.....	04
I.2.1.2. Structure würtzite.....	04
I.2.2. Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI.....	05
I.2.2.1 .Structure de bande d'énergie.....	05
I.2.2.2. Gap direct et gap indirect	07
I.3. Propriétés générales du ZnO	08
I.3.1. Propriétés structurales du ZnO.....	08
I.3.2. Propriétés optiques du ZnO.....	10
I.3.3. propriétés électriques.....	11
I.4. Les principaux avantages de ZnO.....	12
I.5 Applications de l'oxyde de zinc.....	13
I.5.1 Utilisation de poudres de ZnO.....	13
I.5.2 Les applications du ZnO en couches minces.....	13
I.6. Conclusion.....	14
Références bibliographiques.....	16
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	
II.1. Introduction.....	19
II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	19
II.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	20
II.2.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	21
II.2.2. Les équations de Kohn et Sham.....	21
II.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	22
a- L'approximation de la densité locale (LDA).....	23
b- L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
II.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II.4. Introduction à la méthode FP-LMTO.....	26
II.4.1. Introduction.....	26
II.4.2. Instruction de base.....	27
II.4.3. Fonctions de base.....	27
II-4.3.a- Sphères Muffin-tin.....	29
II.4.4. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	30
II.4.4.1. Propriétés de base.....	31
II.4.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	32
II.4.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	33

II.4.5. Augmentation dans la méthode.....	36
II.4.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT).....	37
II.4.7. La contribution d'échange et de corrélation.....	38
II.4.6. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	38
Références bibliographiques.....	41
Chapitre III : Les propriétés Structurales et électroniques de ZnO	
III.1.Introduction.....	42
III.2.Le code de calcul Mstudio Mindlab.....	43
III.3. Propriétés structurales	44
III.3.1 L'oxyde de zinc (ZnO).....	44
III-4. Les propriétés électroniques	52
III-4.1. La structure de bande de ZnO.....	52
Références bibliographiques.....	55
Conclusion général.....	56

Introduction générale

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optique. 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 pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grand catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminer expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger.

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) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de 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.

La méthode FP-LMTO (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux.

Introduction générale

Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilise des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LMTO n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

La mémoire présentée dans le cadre de cette étude comporte trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et le domaine d'application

Le second chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et on décrit les principaux détails sur les méthodes (la méthode FP-LMTO (full potentiel) – (Linière Muffin Tin Orbital)

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur ZnO pour les structures atomiques possibles (CsCl, Zinblende, Rocksalt et Würtzite). Ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale.

I.1. Introduction :

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [1,2].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de *ZnO* un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière (UV, violette et bleue). Aussi, le *ZnO* est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [3].

I.2. Les semi-conducteurs II-VI:

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I - 1) [4]

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
<i>Li</i> ^{Z=3}	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	<i>S</i> ¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	<i>Zn</i> ³⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	<i>Se</i> ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	<i>Cd</i> ⁴⁸	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	<i>Hg</i> ⁸⁰	<i>Tl</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵

Tableau I – 1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.(Colonnes II et VI en gras)

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale **s** contre 4 sur les orbitales **s** et **p**. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation **sp³** des orbitales atomiques (Liaison covalente) avec, en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature chimique entre le cation (élément II) et l'anion (élément VI) très électronégatif [5].

I.2.1. Les propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type würtzite. Ces structures se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes.

I.2.1.1. Structure sphalérite (Blende de zinc) :

Tous les composés peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS. A chaque nœud sont associés deux atomes **A (II)** et **B (VI)** ; les atomes **A** et **B** sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$.

Les atomes du type II sont situés en : $(0, 0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Tout atome d'une espèce possède un entourage de 4 atomes de l'autre espèce aux sommets d'un tétraèdre régulier, se trouvent à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$. Tout atome à un entourage de 12 atomes de la même espèce dans la deuxième sphère de coordination ; ces derniers à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ de l'atome considéré (figure I.1.a).

I.2.1.2. Structure würtzite :

Dans ce cas les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la würtzite qui est la variété hexagonale du zincate (ZnO).

Les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . un atome du type II est entouré de quatre atomes de type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I.1.b) [6]. Le groupe d'espace de cette structure est $P6_3mc$.

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$, $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u=3/8$.

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2^{ème} sphère de coordination. Les cristaux à structure würtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la würtzite permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonale et ceux de la variété du même composé :

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{1}{2} \sqrt{2} a \text{ (cubique)} = \frac{1}{\sqrt{2}} a \text{ (cubique)}.$$

$$C \text{ (hexagonal)} = \frac{2\sqrt{3}}{3} a \text{ (cubique)} = \frac{2}{\sqrt{3}} a \text{ (cubique)}.$$

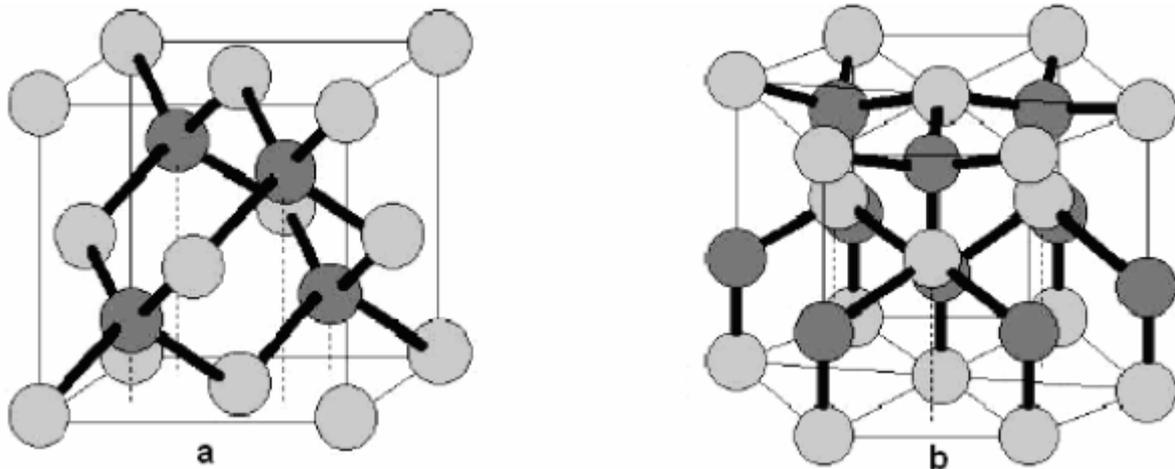


Figure I.1.a.b : structure cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI
a : sphalérite, b: würtzite[6]

I.2.2. Propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI :

I.2.2.1 .Structure de bande d'énergie :

Les matériaux binaires II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la figure I. 2). L'absorption et l'émission de la lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ_6 . On attribue aux états de la bande de conduction un spin effectif $s = 1/2$. Le couplage spin-orbite décompose le maximum de la bande de valence en un quadruplet de symétrie Γ_8 (spin effectif $j = 3/2$) et un doublet Γ_7 (spin effectif $j = 1/2$). Leur

différence d'énergie est ΔSO . Dans les matériaux considérés, ces deux niveaux sont suffisamment séparés pour qu'on puisse les traiter comme complètement découplés (tableau I.2).

Les composés II-VI se caractérisent par la transition directe avec un minimum au point $\vec{k} = 0$. La raison à cela est que le rapport des intervalles $\Gamma_{1c} - \Gamma_{2'}$ et $\Gamma_{2'} - \Gamma_{1v}$ dans les cristaux homopolaires est plus petit que les rapports correspondants aux frontières des zones, par exemple $(L_{2'} - L_{1c}) / (L_{1c} - L_{1v})$. Il en découle que le point $\Gamma_{2'}$ se trouve abaissé par rapport à L_1 et X_1 .

La tendance générale, est telle que pour une formule donnée des composés II-VI par exemple, la largeur de bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente. Cette diminution de la largeur de la bande interdite est due au fait que les niveaux «s» cherchent à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment les niveaux «p» des atomes les plus lourds.

Les informations concernant la bande de valence ont été obtenues par l'étude des propriétés électriques. Ces données ont permis de postuler l'existence d'un maximum en $k = 0$, dans le cas où la masse effective moyenne des trous est $\sim 0.6 m$.

Une étude de piézo-résistance confirme ces résultats. Ces études des propriétés optiques confirment également le modèle d'une bande interdite directe.

Le tableau I.1 récapitule les grandeurs caractéristiques près du point Γ où E_g est la largeur de bande interdite, ϵ_0 et ϵ_∞ : constantes diélectriques statiques, m_h et m_e : masses effectives des porteurs (trous et électrons).

	ZnSe	ZnTe	ZnS
E_g (eV)	2.8215[3]	2,391[4]	3.78[2]
Δ_{so} (eV) [5]	0,45	0,95	0,085
ϵ_∞ [6]	6.11	7,28	5,7
ϵ_0 [6]	9.1	10,3	8.9
m_h^*/m_0	0,57[2]	0,6[7]	0,49[2]
m_e^*/m_0	0,142[8]	0,11[7]	0,28[2]
m_0/m_0 [5]	0,21 [8]	0,15[7]	2,18[9]

Tableau. I.2 – Valeurs de quelques paramètres physiques de ZnSe, ZnTe et ZnS

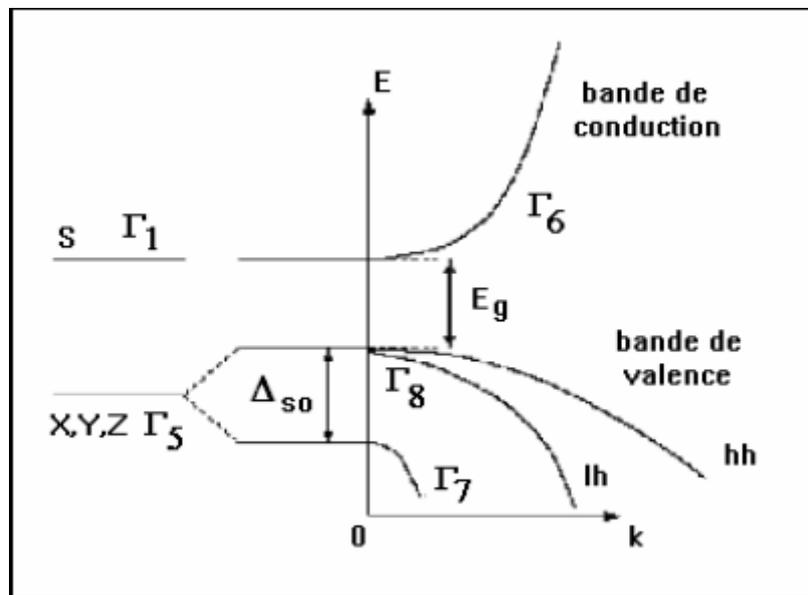


Figure I.2 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

I.2.2.2. Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \mathbf{k} . dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \mathbf{k} : on dit que le semi-conducteur est un gap direct.

Si ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \mathbf{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est un gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

I.3. Propriétés générales du ZnO :

I.3.1. Propriétés structurales du ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Zinc Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10- 15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$

Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498$ nm et $c = 0,52066$ nm [8]

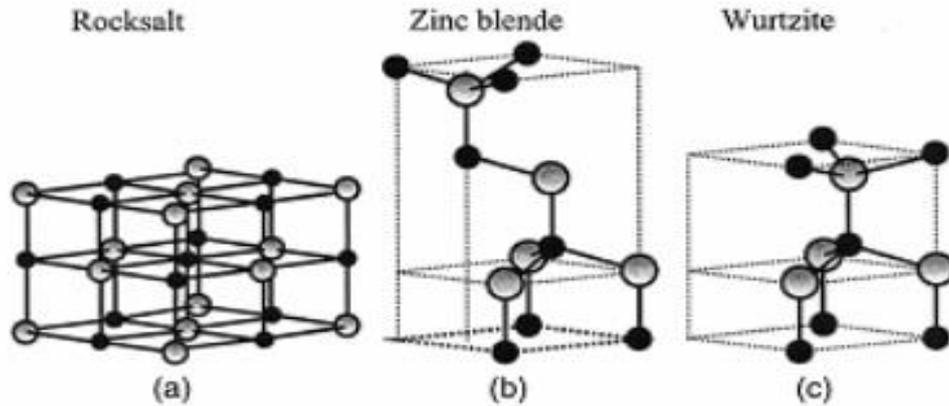


Figure.I.3 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zinc blende, et (c) hexagonale Würtzite

- **Paramètres de maille :**

La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance d par la formule de Bragg.

Or, nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance interréticulaire d en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée par la formule suivante [9]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.1)$$

a et c étant les paramètres de maille.

De cette formule on peut déterminer les paramètres et en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels ($h=k=0, l=2$) et ($h=1, k=l=0$) respectivement.

De la formule de Bragg (équation 1.2), on tire, et on le remplace dans la formule (1.1)

La formule de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.2)$$

La formule (1.1) devienne :

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.3)$$

Le plan (002) : $h=0$, $k=0$ et $l=2$

On remplace ces valeurs dans l'équation (1.3) et on trouve :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (1.4)$$

Le plan (100) : $h=1$, $k=0$ et $l=0$.

On remplace ces valeurs dans l'équation (1.3) et on trouve :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (1.5)$$

I.3.2. Propriétés optiques du ZnO :

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [10].

L'indice de réfraction n de ZnO, qui est défini comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le vide ($c=3.10^8$ m/s) et dans le ZnO massif (v), est égale à : $n=c/v=2$ [11]. En couches minces il a une valeur comprise entre 1,7 et 2,2. La valeur de l'indice n et du coefficient d'absorption α dépendent des conditions d'élaboration des couches. Le coefficient d'absorption optique α est défini par le rapport entre l'absorbance et la longueur du chemin optique parcouru par une onde électromagnétique dans un milieu donné [12].

Les indices de réfraction des films sont déterminés à partir des valeurs des transmissions correspondantes à la position du premier minima de la transmission [13].

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \quad (1.6)$$

n_0 : Indice de réfraction du vide

n_2 : Indice de réfraction du substrat

Les longueurs d'ondes correspondantes au premier minima de la transmission sont utilisées pour déterminer l'épaisseur d des films ; et cela après avoir calculer n [13].

$$nd = \left[\frac{1}{4} (2m + 1) \lambda \right] \quad (1.7)$$

Où λ est la longueur d'onde.

$m = (0, 1, 2, 3, \dots)$ est l'ordre du minima.

I.3.3. propriétés électriques :

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [14, 15]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [16].

Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO :

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [17].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4 ± 0.02
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	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO , responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn_i et lacune d'oxygène (VO), la deuxième est intentionnelle (dopage) [18].

I.4. Les principaux avantages de ZnO :

Les principaux avantages de ZnO sont les suivants :

- ✓ Effet piézoélectrique élevé $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. Parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs.
- ✓ Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible [19] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires. [20]
- ✓ La mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que ceux de GaN(attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitation
- ✓ de tous les semi-conducteur, $E_i = 60 \text{ meV}$ à 550K.

I.5. Applications de l'oxyde de zinc :**I.5.1. Utilisation de poudres de ZnO :**

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO avec 57 % du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30 %, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande, et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber les rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), Le ZnO présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [21]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.5.2. Les applications du ZnO en couches minces :

Le ZnO présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques, et catalytiques [22], le ZnO en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [23], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [24]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [25]. Des couches minces de ZnO peuvent servir

également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [26]. Nanto *et al.* [27] montrent que des couches minces de ZnO , dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [28] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [29].

Des revêtements de ZnO peuvent être déposés sur des polymères et permettent, ainsi, d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [30] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [31] contre la photo dégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [32]. D'autres polymères, comme le polyester [33] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [34], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I-6. Conclusion :

Cette étude bibliographique générale sur ZnO a été élaborée, comme une présentation de ses propriétés structurales, électriques, et optiques et ses quelques ainsi que les bandes d'énergies et ses quelques domaines d'applications tels que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes etc.

L'utilisation des matériaux composés apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines

applications. La combinaison de deux matériaux ou plus, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Références bibliographiques

- [1]: Jonathan COULOMBE, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [2]: Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, ²Toute la physique², Dunod, Paris(1999).
- [3]: Adel Taabouche, "contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser", thèse magister, Constantine 2010.
- [4]: P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykevitch, ²Electronique des semi-conducteurs ². 2ème partie, Edition de Moscou (1978).
- [5]: Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [6]: K.M.Yu, W. Walukiewicz, W. Shan, J. Wu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H.P. Xin, and C.W. Tu, Appl. Phys. Lett. 78, 1077 (2001).
- [7]: S. R. Kurtz, Allerman, C. H. Seager, R. M. Sieg, and E. D. Jones, Appl. Phys. Lett. 77, 400 (2000).
- [8]: International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451
- [9]: Daranfad Ouarda, "élaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique", thèse magister, université de Constantine.
- [10]: J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, "The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process", Applied Surface Science 255 (2009) 3959–3964.
- [11]: http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_physique/Chapitres/chap_6.htm.
- [12]: K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [13]: Monjoy Sreemany, Suchitra Sen, "A simple spectrophotometric method for Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169-177.

[14]: S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, " Temperature dependent photoluminescence characteristics of nanocrystalline ZnO films grown by sol–gel technique", Thin Solid Films 516 (2008) 8702–8706.

[15]: Emin Bacaksiz, Serdar Aksu, Salih Yilmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbas, "Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 518 (2010) 4076–4080.

[16]: Lekiket Hichem, "Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", thèse de magister, Constantine 2008.

[17]: Tayeb Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, université de Paris-Est 2011

[18]: J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).

[19]: V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, Macromolecular Chemistry Physics,(2005),206,95.

[20]: K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, J. Phys. Chem. B,(2002),106,10108

[21]: K. Mukae , Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1329.

[22]: T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.

[23]: C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen, J. App.Phys., 85 (1999) 2595.

[24]: H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1 (2001)249.

[25]: J. Muller, S. Weissenrieder, and Fresenius, J. Anal. Chem,349(1994) 380.

[26]: H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, and M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.

- [27]: F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [28]: Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 (2000) 190.
- [29]: S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004)212
- [30]: E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, and M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79 (2001)165
- [31]: S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L.Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, and A. Rivaton, *Polymer*, 43 (2002) 6397
- [32]:. H. Anma,Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, and Y. Hatanaka, *Jpn.J. App. Phys.* 40(2001) 6099.
- [33]: E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira, and R. Martins, *Vacuum*, 64 (2002) 233.
- [34]: E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 121

II.1. Introduction

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. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger suivante pour un tel système est extrêmement difficile.

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

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II-1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, c'est nécessaire de faire des approximations, En particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par:

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-4})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-4) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab- initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à Ne électrons, définie sur un espace à $3Ne$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \text{ avec } \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-5})$$

et

$$\int_{R^3} \rho(r) dr = N_e \quad (\text{II-6})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).[4]

II.2.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [5]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (II-7)$$

Où

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (II-8)$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ , T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II-9)$$

ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle $F(\rho)$ n'est pas connue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

II.2.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [6] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (II-10)$$

où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{ex} [\rho(\vec{r})]$

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right) = \varphi_i(r) \varepsilon_i(r) \quad (II-11)$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II-12)$$

avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r)_{occup} = \sum \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (II-13)$$

II.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange- corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron.

L'approximation de Hartree- Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r-r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn- Sham impose au terme d'échange- corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange- corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a) L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [7-8] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3 r \quad (II-14)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II-15)$$

où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [6], Wigner [9], Ceperly et Alder [10], Perdew et Wang [11] Hedin et Lundqvist [12].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (II-16)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [13-14].

II.3. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham. La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (II-17)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges

ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II-18)$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure II.1.

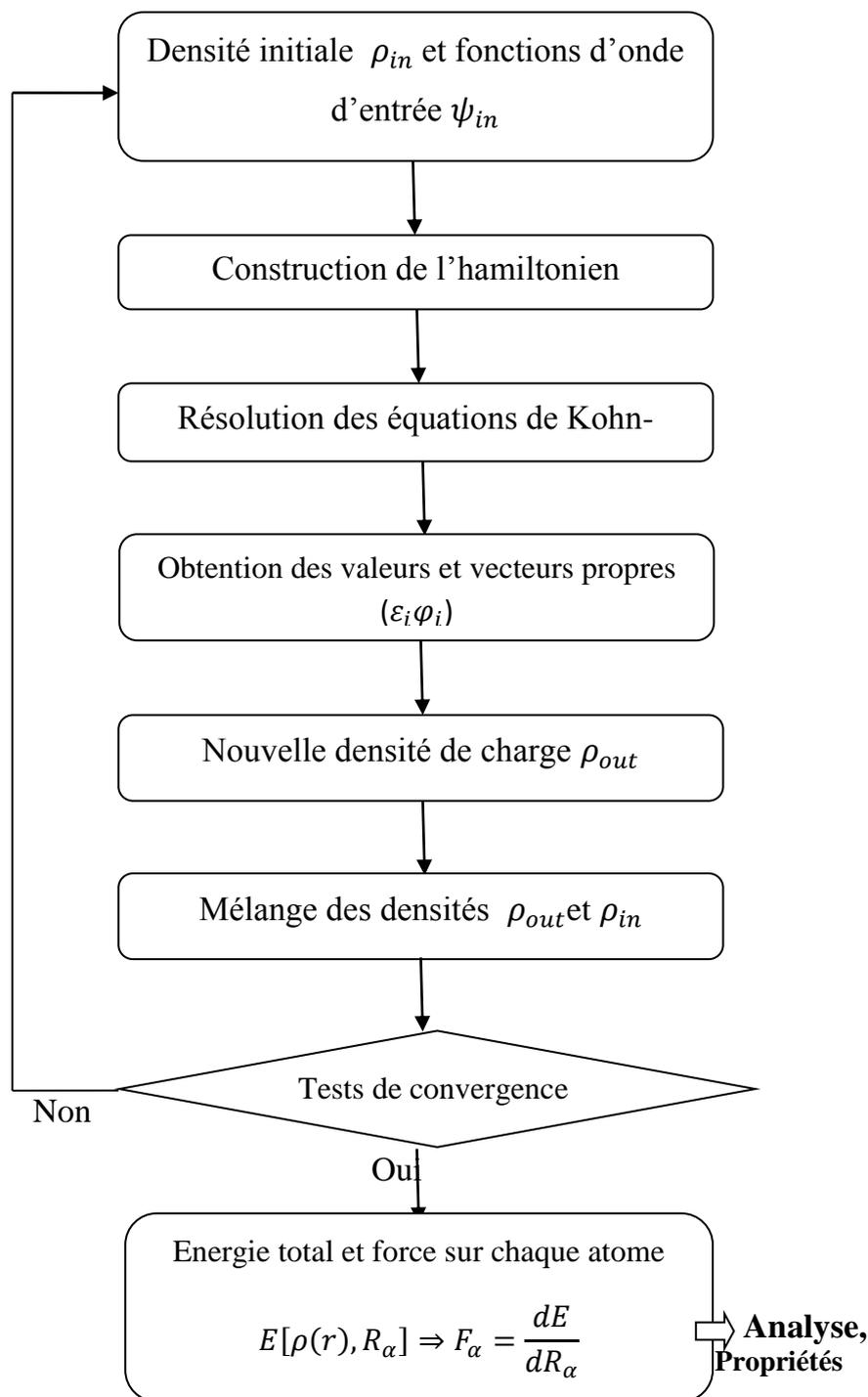


Figure II.1: Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.4-Introduction à la méthode FP-LMTO :**II-4.1- Introduction :**

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [15] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

II-4.2- Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-19})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II-20})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II-21})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II-22})$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II-23})$$

II-4.3- Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$.

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode

LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)_{r_\tau < S_\tau} \quad (\text{II-24})$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau)_{r_\tau > S_\tau} \quad (\text{II-25})$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-4.3.a- Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad (\text{II-26})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l_\tau} S_{L'l_\tau}^k(k) \quad (\text{II-27})$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'l_\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de

$\gamma_{l_\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$ alors, la relation (3-8) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l_\tau} S_{L'l_\tau}^k(k) \quad (\text{II-28})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que

$J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la

Condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l_\tau} S_{L'l_\tau}^k(k) \quad (\text{II-29})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l_\tau} S_{L'l_\tau}^k(k) \quad (\text{II-30})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (\text{II-31})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (\text{II-32})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-33})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-34})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{J}_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-35})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-36})$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$. Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II-37})$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II-38})$$

II-4.4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les

fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- La base peut être plus petite
- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-4.4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [16-17] peut être prise de la figure 3.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à (e^{-ikr}) , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée.

Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

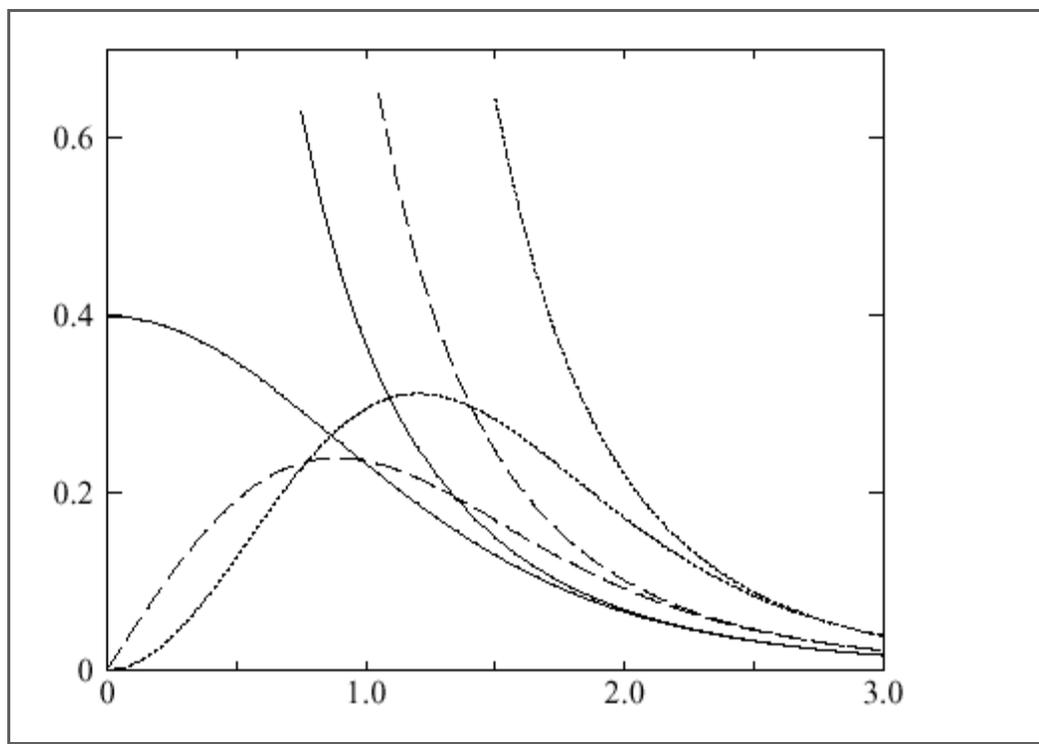


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II-4.4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II-39})$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta

résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II-40})$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C\exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante r^1 pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s , p , d etc. Ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^1 Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r)=y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)= -4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (\text{II-41})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [18].

II-4.4.3- Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes

moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (II.3), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit. Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II-42})$$

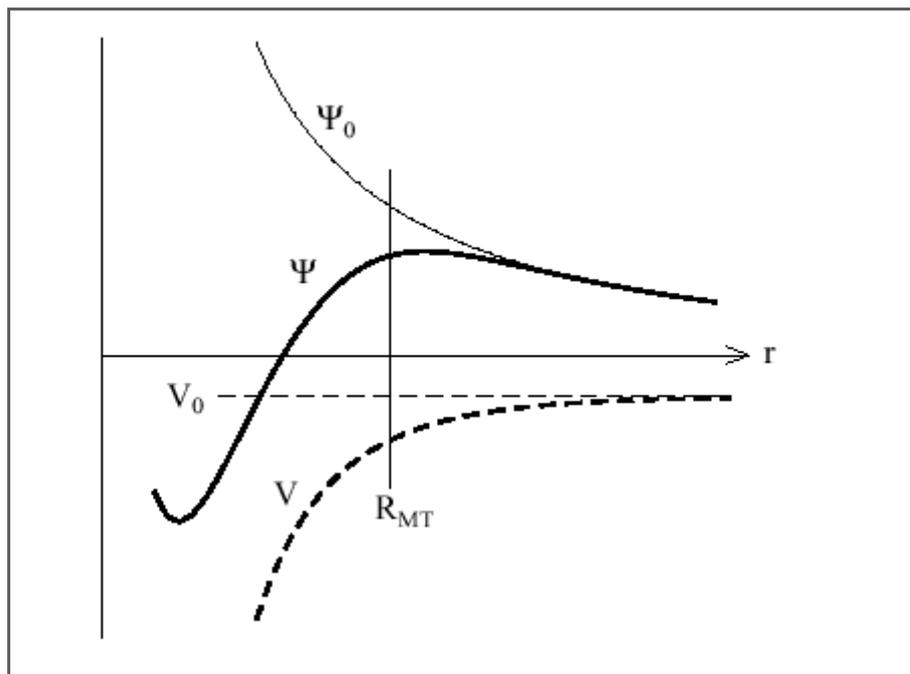


Figure II.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors

identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr.

Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-4.5- Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [19], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour ressembler à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [18] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont

une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.4.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^K = H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} + H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,NMT} + K^2 O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} + V_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-43})$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^K = O_{L'K'\tau'LK\tau}^K + O_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-44})$$

Où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'K'\tau'LK\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'K'\tau}^K | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-45})$$

$$O_{L'K'\tau'LK\tau}^K = \langle \chi_{L'K'\tau}^K | \chi_{LK\tau}^K \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II-46})$$

II.4.7. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II-47})$$

Alors

$$V_{\tau}^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V_{\tau}^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV_{\tau}^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V_{\tau}^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II-48})$$

$$\text{Où } [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-49})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-50})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad (\text{II-51})$$

II-4.8- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à

l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies

du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références bibliographiques

- [1]: M. Born, J.R. Oppenheimer, *ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2]: D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [3]: V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [4]: M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457
- [5]: P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136, 864 (1969).
- [6]: W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [7]: K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry* 67,139 (1996).
- [8]: R.M. Dreizler and J. da Providencia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, NewYork) (1985).
- [9]: E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [10]: D.M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [11]: J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [12]: L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [13]: J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [14]: P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15]: P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864,
- [16]: R. A. Morrow and K. R. Brownstein, *Phys. Rev.* B30, 678 (1984).
- [17]: S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 544 (1982)
- [18]: Q. C. Zhu and H. Kroemer, *Phys. Rev. B* 27, 3519 (1983).
- [19]: G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phy*

III.1.Introduction :

Le matériau que nous avons utilisé pour réaliser notre structures binaires fait partie de la famille II-VI du tableau périodique dont le représentant est le ZnO .

Nous présentant dans ce qui suit une application de la méthode (FP-LMTO) inclus dans le logiciel (Mstudio Mindlab 5.0).

Notre étude a pour but de calculer les propriétés structurales (pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée), la structure de bandes à l'équilibre de composé ZnO .

L'ensemble de ces études est basé sur l'approximation du gradient généralisée GGA [1] issues de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT). Un calcul self-consiste des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé est celui de Perdew et Wang [2].

La première partie de ce travail consiste à déterminer l'énergie de cut-off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_T et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans les phases Zinc-blinde (B_3), $NaCl$ (B_1), $CsCl$ (B_2) et wurtzite (B_4) en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [3].

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante de réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compression B_0 et déterminer par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E^T}{dV^2} \quad (\text{III-2})$$

III.2. Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [3]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.

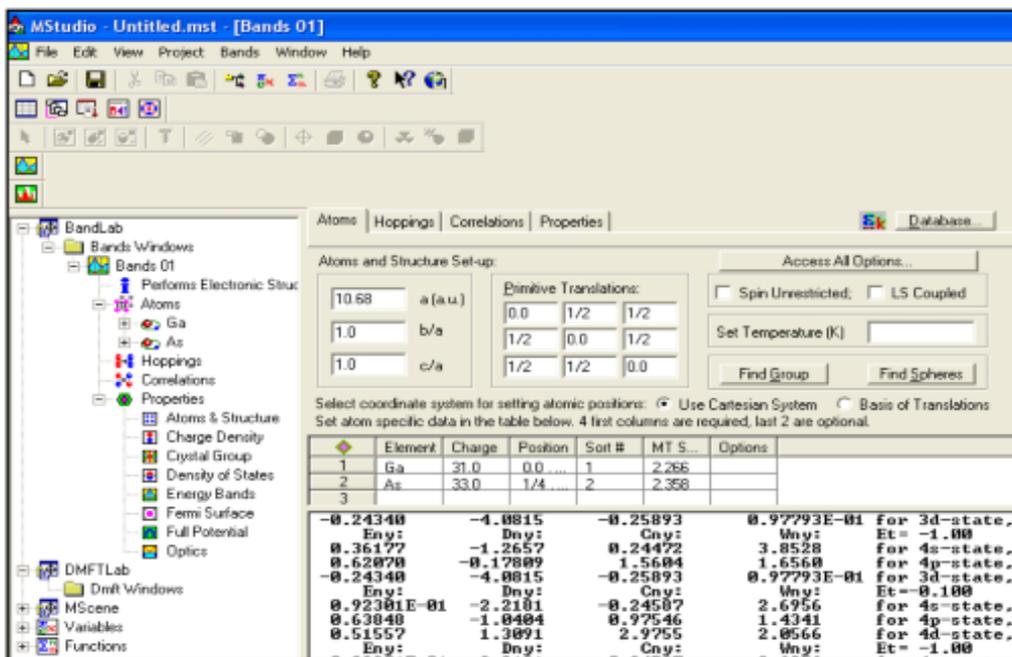


Figure (III.1) : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

III.3. Propriétés structurales :

III.3.1 L'oxyde de zinc (ZnO) :

Le composé ZnO cristallise dans quatre phases différentes : la phase NaCl (B1), la phase CsCl (B2), la phase Zinc-blende (B3) et la phase würtzite (B4). (Figure III-2 : a, b, c, d) [4]. Sa structure stable est würtzite (B4), sa cellule primitive est un hexagonal contenant 4 atomes. Le groupe spatial de cette structure est $P63mc$.

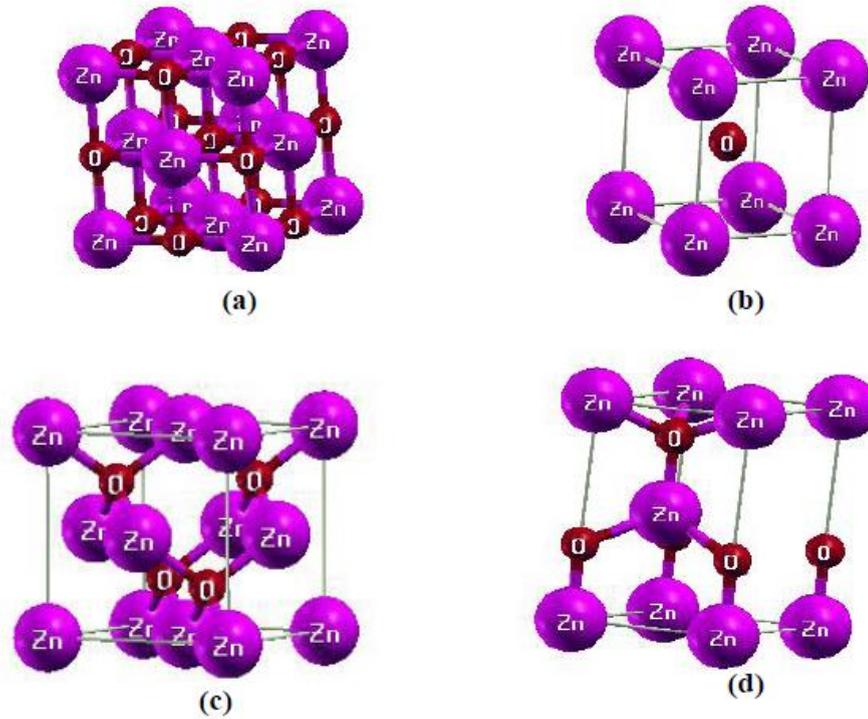


Figure (III.2): Structure cristalline du ZnO en phase : (a) NaCl (B1), (b) CsCl (B2), (c) Zinc-blende (B3), (d) wurtzite (B4). [4]

Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), O ($1s^2 2s^2$) comme étant des états de cœur, et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$) O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 22 points k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc-blende, 16 points pour la phase NaCl (rocksalt), 20 points pour la phase CsCl et 40 points pour la phase wurtzite. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin RMT, le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B1, B2, B3, B4) utilisées sont donnés dans le tableau (III.1).

		NaCl (B ₁)	CsCl (B ₂)	Zinc-blende (B ₃)	Würtzite (B ₄)
Onde plane (PW)		6566	7152	12050	27570
RMT	Zn	2.225	2.351	1.975	1.948
	O	1.821	1.924	1.682	1.66
Cut-off E _c (Ryd)		204.2985	233.1606	284.1732	286.7036
Nombre de point k		16	20	22	40

Tableau(III.1) : Paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

L'optimisation structurale dans la phase Zinc-blende (B₃), NaCl (B₁) et CsCl (B₂) est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume. La structure Zinc-blende (noté par B₃), est cubique à face centrées avec deux atomes par cellule unité positionnés à Zn (0, 0,0) et O (1/4,1/4,1/4). La structure NaCl (B₁), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale. Les positions des atomes dans la cellule unité seront donc Zn (0, 0, 0) et O (1/2, 1/2, 1/2). La structure CsCl (B₂) est un cubique centré avec deux atomes dans la cellule unité : Zn (0, 0,0) et O (1/2, 1/2, 1/2).

Pour la phase würtzite (B₄) la phase stable, la cellule unité contient quatre atomes positionnés à (0, 0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les atomes du premier type (Zn), et (0, 0, u) et

($2/3, 1/3, 1/2+u$) pour les atomes du deuxième type (O), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a , et V .

La détermination des propriétés est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisée (GGA).

Le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant la GGA , les variations de l'énergie totale en fonction de volume pour (würtzite, zinc-blende, Rocksalt, $CsCl$) sont données respectivement dans les figures (III-3-4-5-6).

Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.2) pour la structure würtzite et dans le tableau (III.3) les autres structures.

Pour la structure würtzite, nous avons estimé le paramètre de réseau a_{eq} à 3.298 \AA et le rapport c/a_{eq} à 1.6076 et pour le paramètre interne u_{eq} à 0.3802 . Nous avons obtenu un paramètre du réseau de 4.633 \AA pour le ZnO dans la structure Zinc-blende, 4.337 \AA pour la structure $CsCl$. Le volume d'équilibre V_0 est pris égal à $\frac{a^3}{4}$ pour la structure Zinc-blende et $\frac{a^3}{2}$ pour la structure $CsCl$, et $[a^2 \cdot c \cdot (\frac{3}{4})^{1/2}]$ pour la structure würtzite.

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été faites sur ZnO dans les phases : würtzite, rocksalt et zinc-blende en utilisant différentes méthodes : la méthode Hartree Fock [5], la méthode LAPW [6].

Ce n'est que récemment que certaines études ont été effectuées pour la structure $CsCl$ (B2) tel que Jaffe et ses collaborateurs [7] en utilisant la LDA et la GGA , ainsi que Zaoui et Sekkal en utilisant une méthode empirique [8].

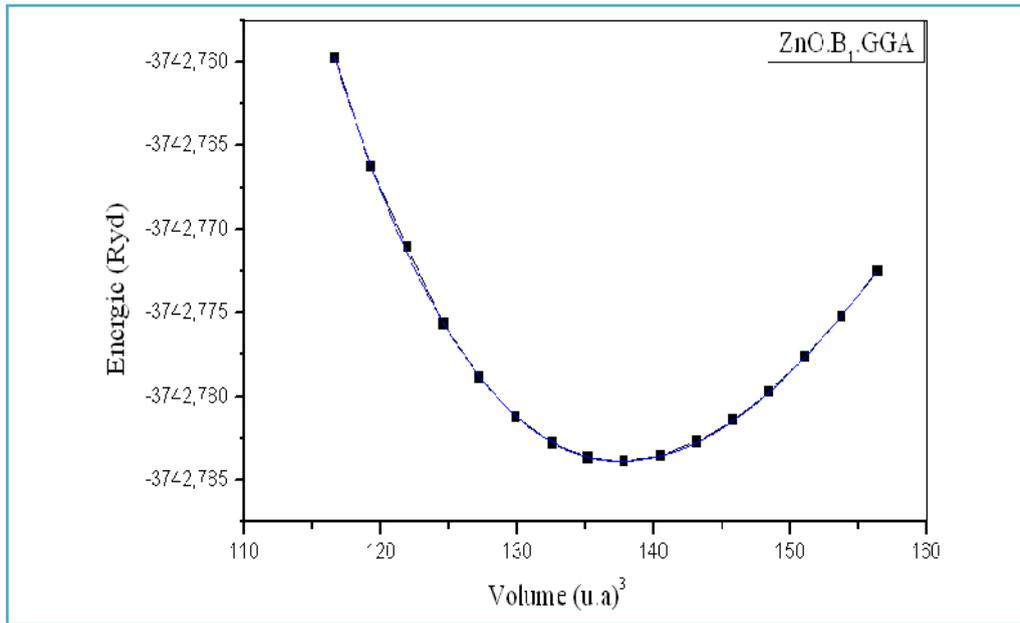


Figure (III-3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure B₁(NaCl), en utilisant la GGA.

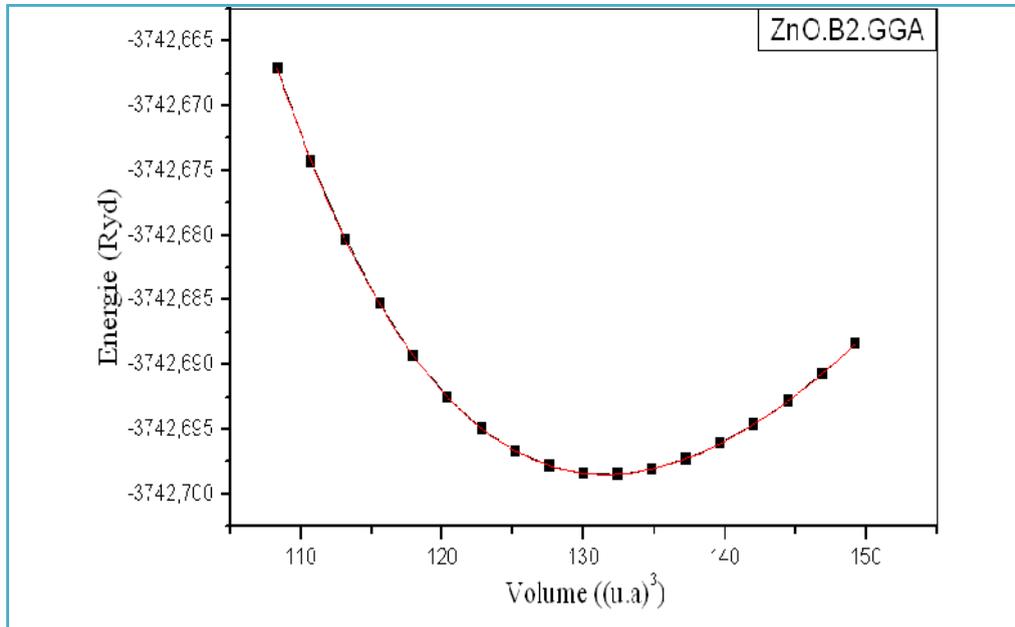


Figure (III-4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure CsCl (B₂), en utilisant la GGA.

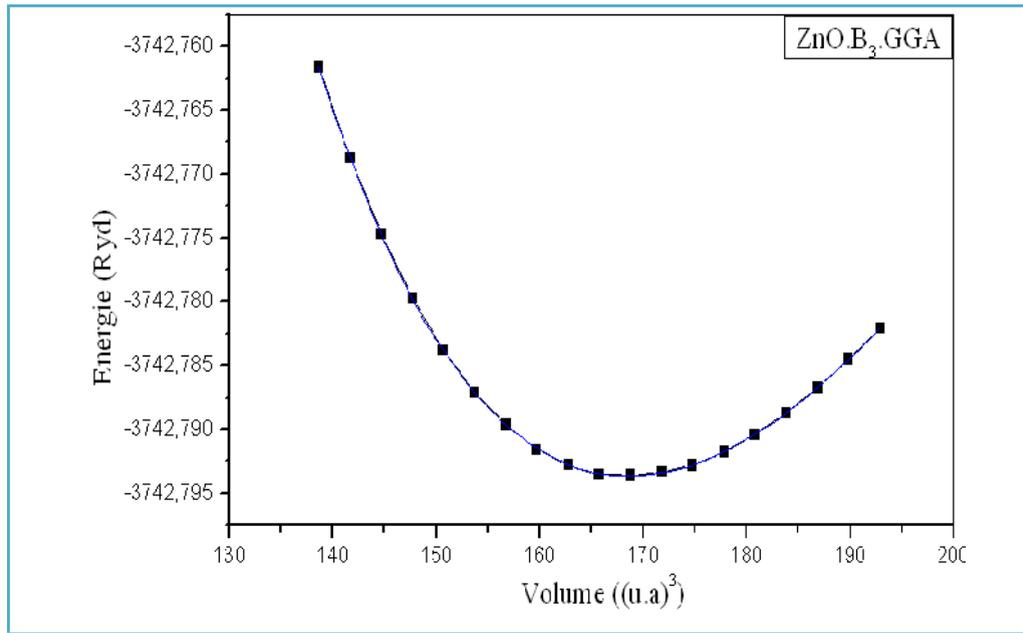


Figure (III-5) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Zinc-blende (B3), en utilisant la GGA.

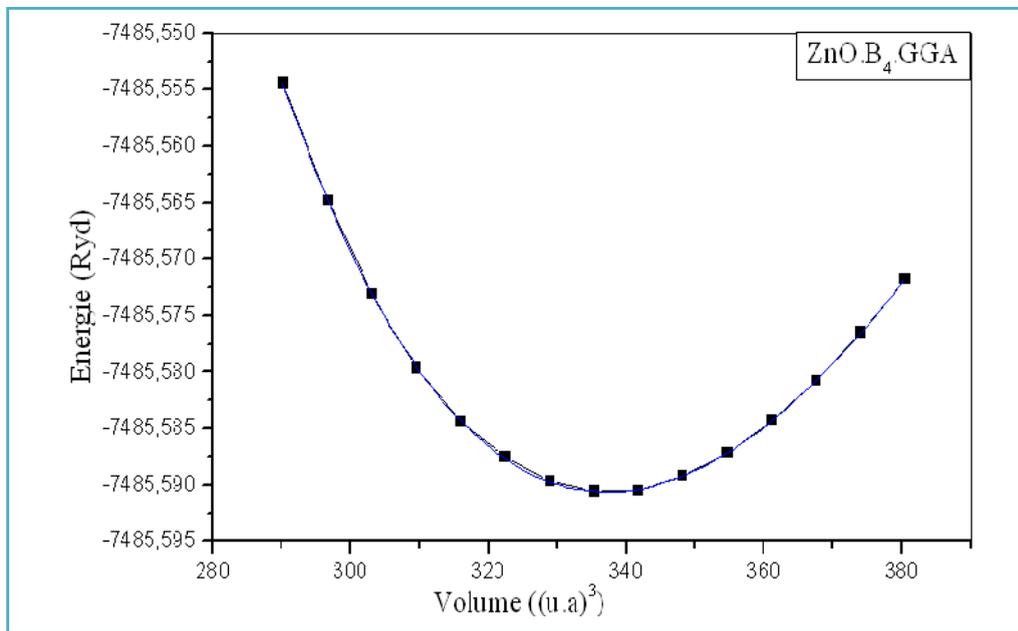


Figure (III-6) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure wurtzite (B4), en utilisant GGA.

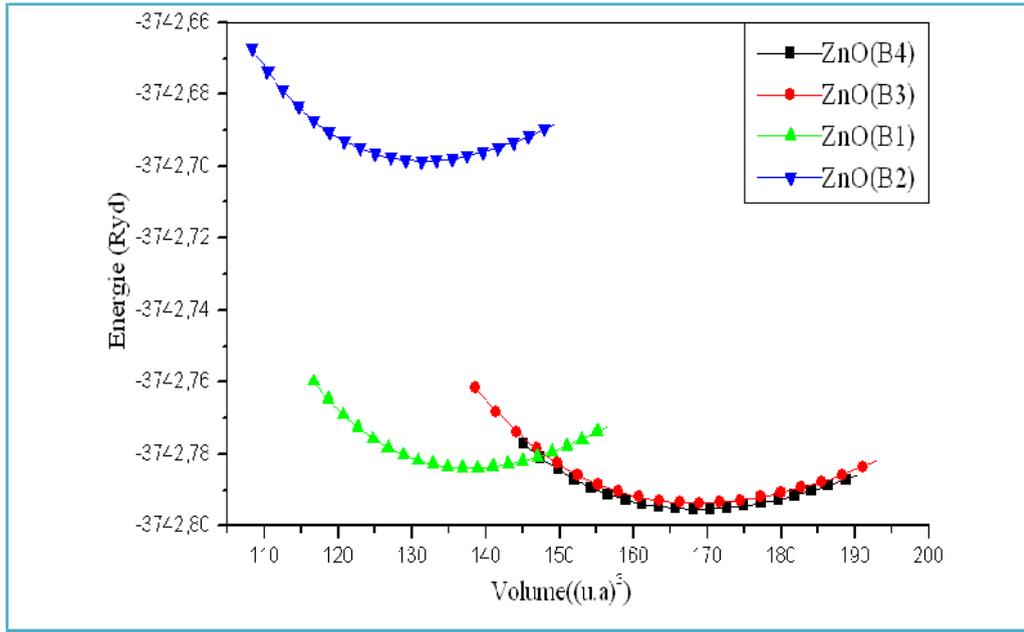


Figure (III-7) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnO, en utilisant la GGA

Les tableaux III-2 et III-3 résumes les propriétés structurales du *ZnO* calculées avec quelques d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles par différents auteurs ; un bon accord a été trouvé à travers la figure (III-7) qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant le *GGA* pour les quatre structures. Il est clair que la phase würtzite (*B4*) est la structure la plus stable aux conditions ambiantes du *ZnO*, vu que l'énergie correspondante est la plus basse. L'ordre des énergies des phases prédites par la méthode FP-LMTO est $E_{B4} < E_{B3} < E_{B1} < E_{B2}$ qui tend à consolider les résultats ab-initio déjà vus. Nos valeurs calculées pour la structure würtzite, et par comparaison aux valeurs expérimentales de **Desgreniers** et ses collaborateurs [9], nous notons que la *GGA* surestime légèrement les constantes du réseau d'environ 1.47% pour a_{eq} , 1.82% pour c_{eq} et 0.34% pour le rapport $(c/a)_{eq}$. La valeur du module de compressibilité obtenue par *GGA* est sous- estimée d'environ 12.9% par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

Pour les structures Zinc-blinde (B_3), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2), nos résultats obtenus par GGA sont en bon accord avec **Jaffe** et ses collaborateurs [7].

Würtzite (B4)	Constante du réseau(A)				$B_{eq}(GPa)$	B'_0	$V_{eq}(Å^3)$
	$a_{eq}(Å^o)$	c_{eq}	c/a_{eq}	u_{eq}			
<i>Notre calcul</i>	3.298	5.301	1.6076	0.3802	124.17	4.36	24.83
<i>Exp</i>	3.25 ^a	5.206 ^a	1.6021 ^a				23.81 ^a
	3.2498 ^b			0.3819 ^a	124.6 ^a	3.6 ^a ;4 ^b	23.79 ^b
<i>Autres calculs</i>	3.207 ^c						
	3.19 ^{d,f}	5.16 ^{c,d}	1.609 ^c	0.3856 ^a	168.4 ^c	4.34 ^c	24.57 ^d
	3.22 ^e	5.24 ^f	1.61 ^{d,f}	0.379 ^d	160 ^b	4.05 ^d	22.88 ^e
	3.29 ^g		1.59 ^g		154 ^g	4.59 ^e	

Tableau (III-2) : Les paramètres du réseau a , c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B_0' et $V(Å^3)$ du ZnO dans la structure Würtzite.

	$V_{eq}(A^{\circ 3})$	$a_{eq}(A^{\circ})$	$B_{0eq}(GPa)$	B'
ZnS(B_3)				
Notre travail	24.97	4.633	126.9	4.338
Expérimental	24.85 ^j	4.463 ^j ; 4.47 ^j		
Autres calculs	23.09 ; 24.65 ^f	4.52 ^c	173 ^h ; 168 ^c	4.6c ; 3.6 ^g
	22.91 ^h	4.614 ^f	156g ; 135.5 ^f	3.95 ^d
NaCl(B_1)				
Notre travail	22.33	4.337	165.31	4.22
Expérimental	19.60 ^j ; 19.48 ^p	4.283 ^j ; 4.271 ^j	202.5 ^e	4 ⁱ ; 3.54 ^b
Autres calculs	20.50 ^f ; 19.79 ^e	4.34 ^f ; 4.294 ^e	210 ^c ; 209.1 ^e ; 168 ⁱ	4.46 ^c ; 3.90 ^f ; 4.65 ^e
CsCl(B_2)				
Notre travail	19.69	3.418	155.81	3.72
Autres calculs	18.07 ^f ; 19.78 ^e	3.293 ^c	194.3 ^d ; 156.9 ^f	3.9 ^d ; 3.7 ^f ; 4.44 ^c

^{a,b}Ref[10]. ^cRef[11]. ^dRef[9]. ^eRef[12]. ^fRef[13]. ^gRef[5]. ^hRef[14]. ⁱRef[15]. ^jRef[16].

Tableau (III-3) : Les paramètres structuraux, $V_0(A^{\circ 3})$, paramètres du réseau a° , le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivé B' du ZnO dans les structures Zinc-blinde, NaCl, CsCl.

III-4. Les propriétés électroniques :

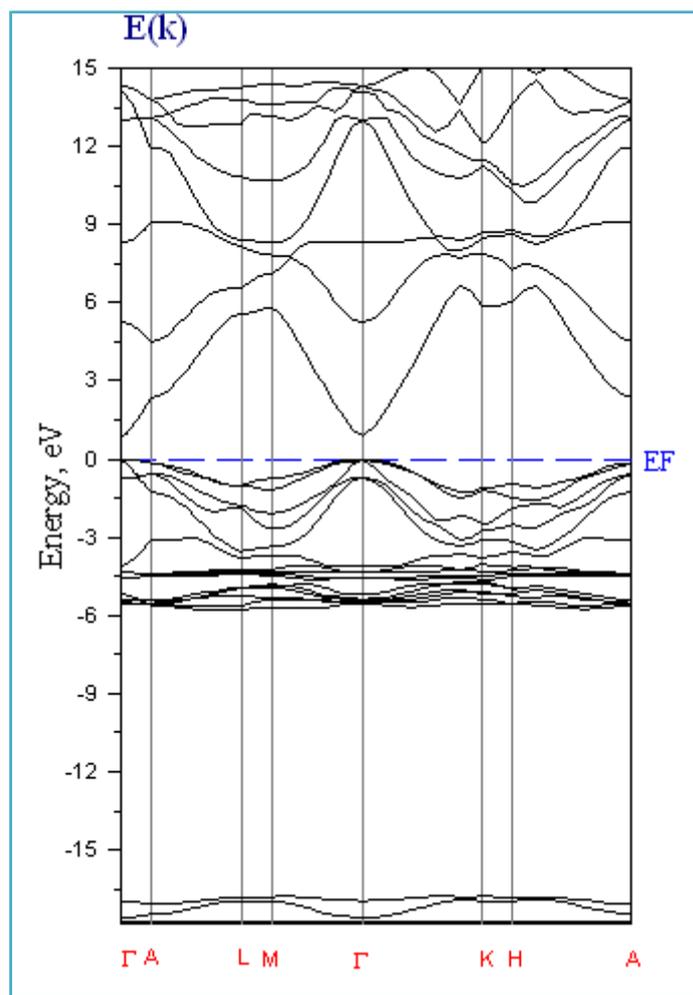
III-4.1. La structure de bande de ZnO :

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenu, les structures de bandes électroniques des deux binaire sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non relativiste par l'utilisation de l'approximation GGA.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

D'après la figure (III-8), nous remarquons que l'oxyde de zinc dans la phase würtzite est un semi-conducteur à gap direct au point Γ . Ce gap a été estimé à **0.857 eV**. La valeur du gap trouvée par notre calcul par l'approximation *GGA* est en accord avec d'autres calculs d'Usuada et al. [9], Oshikiri and Aryasetiane [10]. Les énergies de bandes calculées sont récapitulées dans le tableau (III-4). Plusieurs calculs non relativistes [9, 11, 12], ont été effectués pour étudier la structure de bande électronique du ZnO dans la structure würtzite. Ces calculs ont donné presque les mêmes résultats avec des gaps sous-estimés. Ce désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap. Vogel et al. [12], En effectuant un calcul pseudo potentiel du premier principe on trouvé un gap de 0.23 eV. Manabu et Hamada [9] ont rapporté une valeur de 0.77 eV en utilisant la méthode LAPW.

Pour le ZnO, il y'a une hybridation considérable des orbitales de O-p et les orbitales de Zn-3d. L'interaction entre les états p-O et les états d-Zn résulte un niveau de répulsion, déplaçant le maximum de la bande de valence vers le haut. Ce couplage p-d tend à réduire la bande du gap comme il est connu pour les composés de nitrure [13] comme il va augmenter avec des petites différences d'énergie de p-d et il va y avoir un grand chevauchement entre les orbitales p-d.



Figure(III-8) : la structure de bande de électronique de ZnO dans la structure würtzite (B4) calculés par la GGA

ZnO(B ₄)	Nos calculs	Expérimental	Autres calculs
Gap direct			
	0.857		0.97 ^W , 1.15 ^W , 3.45 ^W , 4.28 ^W
Γ-Γ		3.44 ^V	10.6 ^X , 2.44 ^X , 3.50 ^Y
M-M	6.538		6.73 ^e
K-K	5.845		-
A-A	2.471		
			9.40 ^e
L-L	6.60		3.90 ^e
Gap indirect			
Γ-M	1.617		5.84 ^e
Γ-A	1.163		3.48 ^e
Γ-K	1.995		7.56 ^e
Γ-L	1.876	2.45 ^V	1.4 ^e

^VRef[14] ^WRef[15] ^eRef[12] ^XRef[16] ^YRef[17]

Tableau (III-4) : Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase würtzite calculées avec la *GGA* aux points spéciaux

Références bibliographiques.

- [1] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
- [2] Perdew J. P. and Wang Y. 1992 *Phys. Rev. B* **45**, 13 244
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 5390 (1944).
- [4] Mémoire Lardjane. S. Phys de la Matière condensée et des semi-conducteurs. Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de semiconducteurs sous forme de couches minces: $Zn_{1-x}Co_xO$
- [5] J. E. Jaffe, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **48**, 7903 (1993).
- [6] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferli, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. m. Kalvius, D.W. Mitschell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, and M. P. Pasternack, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [7] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* **62** 1660 (2000)
- [8] Zaoui, A. and Sekkal, W. (2002) *Physical Review B: Condensed Matter*, **66**, 174106.
- [9] M. Usuda, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 125101.
- [10] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2123.
- [11] A. Neumaier, Molecular modelling of proteins and Matimatical prediction of protein structure, *siam Rev.* **39**, 407-460 (1997).
- [12] D. Vogel, Dissertation, Universital Münster, Germany, 1998.
- [13] H. Vollstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad, Ser. B. Phys. Biol. Sci.* **66,7** (1990).
- [14] A.Mong K.Reimann.S.Rubenache.Solide.State commun **94**(1995).
- [15]M.Oshikiri F.Aryasetiawan, *J.Phys.Soc.Jpn.***69**.(2000)2123.
- [16]M.USuda .N.Hamada.*Phys.Rev B***66**(2002) 125 101.
- [17] J.R Chelikouski,*Solide.State commun* **22**(1977) 351.

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, des semi-conducteurs du groupe II-VI (ZnO) dans la structure würtzite (B4), zinc blande (B3), rocksalte (B1) et $CsCl$ (B2)

Cette étude a été réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA)

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

1- Propriétés structurales :

- ✓ Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a et c) et paramètre interne (u), module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

2- Propriétés électroniques :

- ✓ Pour la structure de bande, nous avons utilisé, en l'approche GGA, donne une meilleure topologie de la structure de bande et des valeurs de gap d'énergie inférieures à celles données par l'expérience ce qui est évident avec l'utilisation de la fonctionnelle GGA.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de binaire ZnO . Pour ceci, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO (linéaire muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) en utilisant le paramétrisation de Perdew-Wang.

Nous avons étudié l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bandes. Nous avons rapporté les résultats concernant la variation des structures de la bande directe et indirecte.

Mots clés: ZnO , FP-LMTO.

Absract

The aim of this work is to study the structural and electronic properties of ZnO . For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density- functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the Generalized Gradient Approximation (GGA) using Perdew-Wang parametrization.

We have investigated the effect of composition on structural properties such as lattice constants, bulk modulus and band gap. We report the results concerning the variation of the gaps and crossover of the direct, indirect band gap

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية الثنائية ZnO لهذا استخدمنا طريقة FP-LMTO في سياق نظرية الوظيفية الكثافة. (DFT) يوصف تبادل الطاقة و الربط في تقريب الانحدار المعمم (GGA) باستخدام المعايير و الثوابت ل. Perdew-Wang –
دراستنا تأثيرا على تكوين الهيكلية مثل الاعداد للتوازن، ومعامل وطاقات الهياكل. نحن نقدم تقريرا عن نتائج لاختلاف الهياكل المباشرة وغير المباشرة.