

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1
En collaboration avec le centre de recherche nucléaire d'Alger



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Nano Physique

Thème :

Etude des propriétés structurales du
ZnO dopé Lithium (Li^+) par le code VASP
(Vienne Ab initio simulation package)

Présentées par :

Ben Hamada Kenza
El Mokrefi Ihsane

Soutenu le 06 / 10 / 2019 devant le jury composé de :

Dr.Slimane Lafane	Grade MRB	Organisme CDTA	Président
Dr.Nouredine Ouarab	Grade MRB	Organisme CRTSE	Examineur
Dr.Widad Bekhti	Grade MCB	Organisme USDB	Encadreur
Dr.Mohamed Taibeche	Grade MRB	Organisme CRNA	Co-Encadreur

Blida 1-2018/2019-

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, tout d`abord à mes chers parents

M'hamed et Fatima Zahra.

Combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon visage.

Nulle dédicace ne pourra pas exprimer la profonde affection que nous ne cesserons jamais de la porter pour vous.

*A mes très chers frères **Nadhir et Mohamed et Hakim** et son adorable enfant **Younes** qui compte beaucoup pour moi.*

*A mes chères sœurs **Iman et Fatima** et leur beaux enfants **Raounak et Firas** que je les aime beaucoup.*

*A toute personne chère pour moi et à mes amis : **Nesrine, Romaissa, Fatiha** et à tous mes amis que je ne peux pas tous citer.*

À toute ma famille.

Ihsane

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail, tout d`abord à mes chers parents **Mon père et ma mère**, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu`ils m`ont apporté en toute circonstance.*

Combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon visage.

Nulle dédicace ne pourra pas exprimer la profonde affection que nous ne cesserons jamais de la porter pour vous.

*A ma chers sœur **Chahinez** et à mes très chères frères **Housseem** et **Adel** qui compte beaucoup pour moi.*

*A toute personne chère pour moi et à mes amis : **Bouthaina**, **Rofaida**, **Houda** et tous mes amis que je ne peux pas tous les citer.*

À toute ma famille.

Kenza

Remerciements

Tous d'abord, nous tenons à remercier notre Dieu le tout puissant, le maître de l'univers, d'avoir guidé nos pas, et d'avoir éclairé notre chemin, de nous avoir donné assez de courage et de persévérance, afin que nous puissions réaliser ce modeste travail.

Ce mémoire de master a été réalisé en collaboration entre le département de physique de la faculté des sciences de l'université Saad Dahleb de Blida 1 et le laboratoire des matériaux luminescents de la division de physique du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA.

*Nous tenons tous d'abord à remercier l'université de **Saad Dahleb Blida 1** pour le financement de ce travail et le **Centre de Recherche Nucléaire d'Alger** de nous avoir accueillies au sein de ces laboratoires. Sans oublier ces membres qui nous ont offert tous les moyens et les services pendant la réalisation de notre travail de recherche, nous les remercions vivement.*

*Nous tenons à exprimer notre plus vive reconnaissance à Madame **Widad Bekhti** Maitre de conférences B à l'Université **Saad Dahleb**, en tant qu'encadreur et pour avoir assuré la direction de ce travail. Nous la remercions pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'elle nous a constamment apporté en nous faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements au Docteur **Mohamed. Tibaiche** pour sa participation à l'encadrement de la thèse. Encore merci pour sa disponibilité, son soutien, son suivi au quotidien et pour le partage de ses connaissances scientifiques. Nous serons toujours reconnaissantes pour la confiance qu'il nous a apportée. Notre gratitude va également à Monsieur **Lakhdar Guerbous** directeur de recherche au CRNA pour nous avoir accueillis au sein du laboratoire des matériaux luminescents et mis à notre disposition les équipements nécessaires. Ainsi que pour son aide, sa disponibilité, son soutien et ses précieux conseils scientifiques, Nous le remercions cordialement.*

*Nous sommes très reconnaissantes au docteur **Hassein-Bey**, pour ses conseils et son aide, ses critiques et sa confiance qui nous a donné pour réaliser ce travail.*

*Nous remercierons tous les membres de notre jury de thèse, dont le **Dr. Nouredine Ouarab** maitre de recherche à CRTSE pour avoir accepté d'être examinateur. Nous remercierons particulièrement **Dr. Slimane Lafane** maitre de recherche de CDTA, d'avoir accepté d'être président de notre jury.*

*Nous tenons à exprimer, d'une façon particulière, notre profonde gratitude à nos **enseignants** pour leur suivi et leurs compétences scientifiques, ils ont été d'un grand apport pour l'aboutissement de ce travail.*

Nos remerciements vont également camarades sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

A tous encore merci.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Propriétés de l'oxyde de zinc

I-1-introduction.....	03
I-2-Propriétés structurales.....	03
I-3- Les propriétés mécaniques.....	06
I-3-1- Propriétés élastiques.....	06
I-3-2- Propriétés piézoélectriques.....	07
I-4- Propriété acoustique.....	08
I-4-1-Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques.....	08
I-4-2- Cas tridimensionnel.....	09
I-5- Propriétés électroniques.....	10
I-6- Propriété électrique.....	12
I-7- Propriétés optiques.....	15
I-8-Références Bibliographiques.....	16

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II-1- introduction.....	20
II-2- Equation de Schrödinger.....	20
II-3-L'approximation de Born-Oppenheimer.....	21
II-4-Approximation de Hartree.....	21
II-5-Approximation de Hartree-Fock.....	21
II-6-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	22
II-6-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II-6-2-Equations de Kohn et Sham.....	23

II-6-3-Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II-6-4-Fonctionnelles utilisées en DFT.....	25
II-6-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA).....	25
II-6-4-2-Approximation du gradient généralisé (GGA).....	26
II-6-4-3-Fonctionnelles hybrides.....	26
II-7- Méthode de pseudopotentiel.....	27
II-7-1-Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?.....	27
II-7-2-Pseudisation des fonctions d'onde.....	28
II-7-3- Choix de la base d'onde plane.....	29
II-7-4- Les ondes projetée augmentée (PAW).....	29
II-8- Les propriétés mécaniques calculées à partir de la DFT	30
II-9-Code de calcul (Vienna Ab-initio Simulation Packages-VASP).....	32
II-9-1- Détermination de l'état fondamental électronique.....	32
II-9-2- Fichiers principales de VASP (Fichiers d'entrée et de sortie).....	34
I-10-Références Bibliographiques.....	37

Chapitre III : résultats et discussions

III-Introduction	39
III-1- Détail technique du travail	39
III-1-1-Propriétés structurales du ZnO pur	39
III-1-2 Etude de la convergence des paramètres de calcul.....	40
III-1-2-1- Optimisation de l'échantillonnage (les points k).....	40
III-1-2-2- Optimisation l'énergie de coupure Ecut.....	42
III-1-2-3- Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale.....	43
III-1-2 Etude des paramètres de structure du ZnO dopé Lithium Li ⁺	45

III-2- l'étude des Propriétés électroniques.....	47
III-2-1- Etude des propriétés électroniques du ZnO pur.....	48
III-2-1-1- La méthode GGA-PBE.....	48
III-2-1-1- La méthode GGA+U.....	50
III-2-2- Etude des propriétés électroniques du ZnO dopé au lithium.....	53
III-3- Références Bibliographiques.....	56
Conclusion générale.....	58

Introduction générale

Introduction générale

L'oxyde de zinc (ZnO), est un matériau semi-conducteur II-VI (c'est-à-dire composé d'éléments appartenant au groupe 12 de tableaux périodique (Zn, Cd et Hg) et aux chalcogènes groupe 16 (O, S, Se, Te...)). Il se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. La différence d'électronégativité entre l'atome d'oxygène et l'atome de zinc place l'oxyde de zinc à la frontière entre semi-conducteur à caractère *polaire* covalent et semi-conducteur à caractère *ionique*. La forme wurtzite du ZnO est largement privilégiée dans les conditions normales de température et pression. Elle est formée par l'empilement de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement [1]. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie ainsi que son faible coût de production pour l'industrie. Aussi, c'est un semiconducteur très prometteur pour les applications en opto-électronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED) car il présente une forte liaison excitonique (60 meV), ainsi qu'une large bande interdite directe (3.4) eV, il peut être obtenu sous forme de cristaux massifs de grands diamètres ou sous formes de couches minces ou nano structurées (nanofils) de très bonne qualité obtenues par croissances épitaxiales, ainsi que sous forme de poudre nanostructurés par voie de chimie douce [2].

Par ailleurs, le dopage du ZnO par l'ajout d'impuretés en petites quantités afin de modifier ses propriétés de conductivité, présente un intérêt croissant pour la compréhension du dopage résiduel de type *n* et surtout pour l'obtention du dopage type *p* stable et efficace afin de réaliser des jonctions *pn* à base de ZnO.

Le ZnO dopé Lithium attire beaucoup d'attention car il peut créer des niveaux accepteurs profonds et peut modifier ainsi la conductivité du matériau passant du type *n* au semi-isolant [3-5]. Le petit rayon ionique du Li^+ (0,60 Å) inférieur à celui de Zn^{2+} (0,74 Å) conduit à la formation de défauts de Li interstitiels qui jouent le rôle de donneurs [6]; pour cette raison, le lithium a la capacité d'agir en tant qu'accepteur et donneur. A partir de travaux expérimentaux [7-9], les chercheurs ont prouvé que le ZnO dopé au Li peut transformer le ZnO de type *n* en type *p*, ce qui signifie que le Lithium peut occuper aussi des positions de zinc en substitution.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de Master, nous nous intéressons à étudier théoriquement par des méthodes *ab initio*, les effets de dopage de lithium Li^+ sur les propriétés d'oxyde de zinc. Le dopage est réalisé en substituant l'atome de zinc par l'atome de lithium,

afin de déterminer et d'observer les changements obtenus sur les propriétés structurales et électroniques du matériau.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres : Le premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc où sont présentées quelques-unes de ces principales propriétés physiques. Dans le chapitre 2, un aperçu sur les concepts fondamentaux des calculs ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est présenté ainsi que la mise en œuvre du code VASP ayant permis l'étude des propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé au lithium.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats de l'étude ab initio des propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé au lithium et leurs interprétations. En premier lieu, nous exposons l'étude des propriétés structurales du ZnO pure ainsi que du ZnO dopé au lithium. Par la suite, nous étalerons les résultats obtenus sur les propriétés électroniques du $Zn_{0,95}Li_{0,05}O$ ainsi que l'influence de la présence des défauts sur la structure de bande. Une conclusion générale est donnée à la fin de ce travail.

Références Bibliographiques :

- [1] Sophie Guillemin, Thèse de doctorat, Ecole de doctorale des matériaux de Lyon, (2014).
- [2] Widad Bekhti, Thèse de doctorat, Université Ahmed Ben Bella Oran I- Université Claude Bernard I, (2015).
- [3] H. Ahmoum, M. Boughrara, M.S. Su'aït, M. Kerouad, Chem. Phys. Lett., **719**, 45, (2019).
- [4] S-Y Tsai, M-H Hon, Y-M Lu, J. Cryst. Growth, **326**, 85, (2011).
- [5] X.Y. Duan, R.H. Yao, Y.J. Zhao, Appl. Phys. A Mater. Sci., **91**, 467, (2008).
- [6] D.C. Look, B. Clafin, Phys. Stat. Sol. (b), **241(3)**, 624, (2004).
- [7] S. Ghosh, G.G. Khan, A. Ghosh, S. Varma, K. Mandal, Cryst. Eng. Comm., **15**, 7748, (2013).
- [8] Z. Zhang, K.E. Knutsen, T. Merz, A. Yu Kuznetsov, B.G. Svensson, L.J. Brillson, J. Phys. D Appl. Phys., **45**, 375301, (2012).
- [9] T. Wang, M. Dai, Y. Yan, H. Zhang, Y. Yu, Appl. Mech. Mater., **734**, 796, (2015).

Chapitre I

Propriétés générale du l'oxyde de zinc

I-1-Introduction :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de structure wurtzite hexagonale, il est largement utilisé dans différents domaines des sciences des matériaux tel que la nanotechnologie. Ce matériau est très intéressant pour de nombreuses applications en raison de sa large bande interdite directe, $E_g = 3,37$ eV à température ambiante, associée à une énergie de liaison à exciton élevée de 60 meV [1-2] et avec une conductivité naturelle de type n. Le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à température ambiante, et pour cela le ZnO est utilisé intensivement comme électrode transparente dans les cellules solaires [3-4]. Les nanogénérateurs piézoélectriques [5], les capteurs chimiques et gazeux [6-7], les dispositifs spintroniques et les diodes électroluminescentes [8-9].

L'oxyde de zinc (ZnO) a été l'objet de beaucoup d'attention au sein de la communauté scientifique en tant que " matériau du futur « [10].

L'intérêt renouvelé pour ce matériau est né du développement de technologies de croissance pour la fabrication de monocristaux et de couches épitaxiales de haute qualité, permettant la réalisation de dispositifs électroniques et optoélectroniques à base de ZnO [11].

I-2-Propriétés structurales :

Le ZnO peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. C'est un composé binaire semi-conducteur du groupe II-VI qui se présente naturellement dans un état cristallin, actuellement trois phases différentes sont connues [12] :

- la première phase de type Rocksalt (NaCl) apparaît lorsque des pressions très élevées (10 –15 GPa) sont appliquées sur la structure Wurtzite. Cette structure est métastable et peut persister à pression atmosphérique.
- la seconde phase de type blende peut être obtenue lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique,
- la troisième phase de type wurtzite stable dans les conditions normales.

Dans les conditions thermodynamiques normales (à la température ambiante), l'oxyde de zinc cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale wurtzite $P6_3mc$.

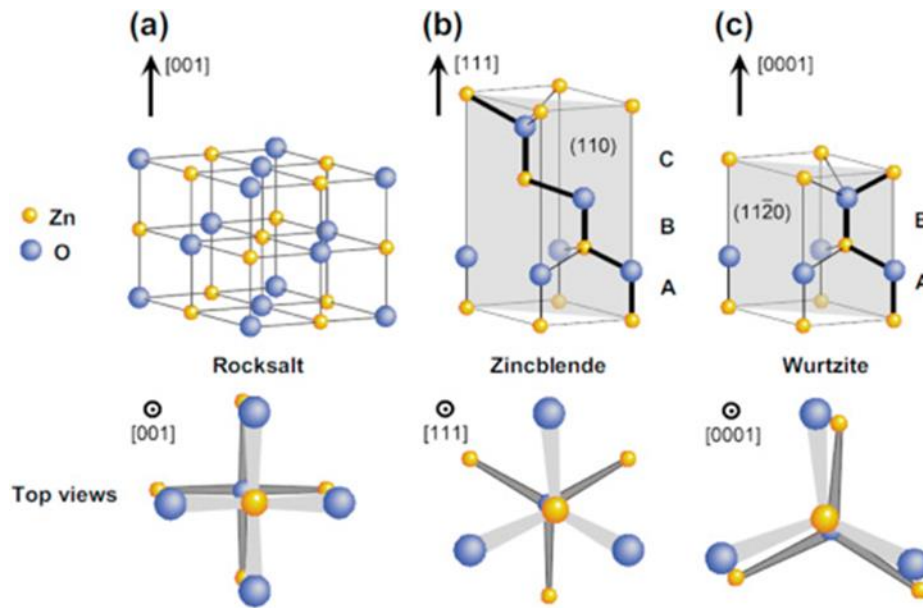


Figure I-1 : Structures cristallines de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) Wurtzite

Les positions des atomes d'oxygène et de zinc sont situées :

$$\text{O} : (0, 0, u) ; (1/3, 2/3, 1/2+u)$$

$$\text{Zn} : (0, 0,0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$\text{avec } u = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis- versa. La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120°

Figure I-2.

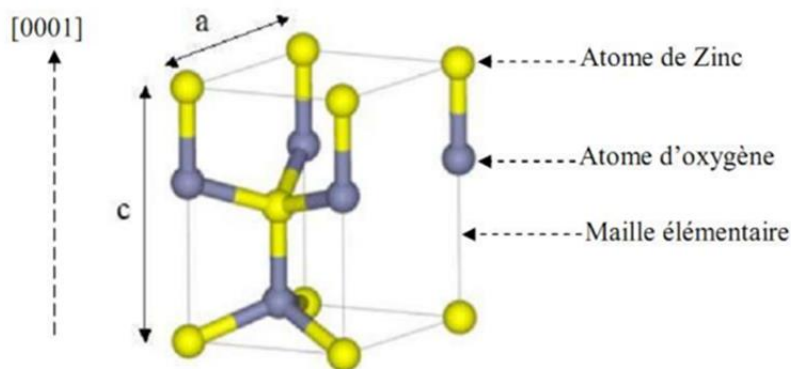


Figure I-2 : Schéma de la maille élémentaire de la structure würtzite du ZnO.

Dans le tableau I-1, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [13]. Laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, photoconductivité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [14].

Réseau		Hexagonal wurzite
Paramètres de maille		a = 3.2499 Å c = 5.2060 Å
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1.96 Å Pour les trois autres (suivant l'axe a et b) d = 1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 Å ; O neutre = 0.66 Å
	Liaison ionique	Zn^{2+} = 0.06 Å ; O^{2-} = 1.38 Å (Shannon)
Rayon cristallin pour une Coordination tétraédrique		Zn^{2+} = 0.74 Å ; O^{2-} = 1.24 Å (Goldsmith)

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [15].

La relation suivante c'est la condition de stabilité de cette structure :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I-1)$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement. L'origine de cette condition provient de la considération suivante :

➤ Pour une structure H.C, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c \quad (I-2)$$

Avec:

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{I-3})$$

et

$$2R_a < a \quad (\text{I-4})$$

c et a étant les paramètres de maille.

➤ Comme la structure HC dérive de la structure C.F.C. de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I-5})$$

I-3- Les propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des matériaux impliquent divers concepts tels que la dureté, le module d'Young et le module d'élasticité et la limite d'élasticité, la rigidité et les constantes piézoélectriques.

Dans les nanomatériaux, la connaissance des propriétés mécaniques est importante et essentielle pour la conception, fabrication et fonctionnement d'applications nanostructurées, tels que les dispositifs électroniques et électromécaniques.

La plupart des études antérieures sur les propriétés mécaniques du ZnO ont été réalisées à l'aide de pénétrateurs pointus sur des matériaux polycristallins et ont fourni des informations limitées sur les mécanismes de déformation [16].

Le ZnO monocristallin est un matériau relativement "doux" avec une dureté de seulement 5 GPa, aussi un matériau relativement mou en ce qui concerne sa dureté, avec une valeur de 4,5 sur l'échelle des Mohs, ce qui en réduit le champ d'application en mécanique [17].

I-3-1 Propriétés élastiques :

L'anisotropie structurale du ZnO se retrouve dans la forme du tenseur des rigidités C liant le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ au tenseur des déformations $\bar{\epsilon}$, où nous avons cinq coefficients indépendants qui permettent de décrire les propriétés élastiques du ZnO. Pour retenir ces coefficients il nous faut donner la relation suivant : $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$, puisque le tenseur de rigidité qui apparait dans la relation (I-6) contient six coefficients non nuls.

Nous rappelons que dans l'approximation isotrope, deux coefficients suffisent à décrire les propriétés élastiques du matériau : le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν [17]. La loi de Hooke dans le cas de ZnO s'écrit :

$$\bar{\sigma} = C\bar{\epsilon}, \quad C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I-6})$$

L'anisotropie élastique du ZnO se manifeste par la différence de valeurs de six coefficients non nuls dans le tenseur des rigidités qui apparaît dans la loi de comportement citée ci-dessus, cette différence est entre C_{11} et C_{33} , C_{12} et C_{13} , C_{44} et C_{66} . Dans le premier et dernier cas, l'écart constaté est relativement faible, en revanche, l'écart entre C_{12} et C_{13} est important [17].

I-3-2- Propriétés piézoélectriques :

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [18]). Le ZnO présente une polarisation spontanée qui existe en l'absence de toute excitation externe. En outre, l'existence d'une déformation dans le ZnO déplace les barycentres des charges positive et négative, donnant naissance à une polarisation piézoélectrique, $\vec{P}_{piézo}$. La polarisation totale existant dans le matériau est alors $\vec{P} = \vec{P}_{spont} + \vec{P}_{piézo}$. Notons que la polarisation piézoélectrique n'est en général pas portée par l'axe C. Puisqu'elle est liée aux éléments du tenseur des déformations par la relation générale :

$$P_{i,piézo} = \sum_{j,k} e_{ijk} \epsilon_{jk} \quad (\text{I-7})$$

Où e et ϵ sont respectivement les tenseurs piézoélectriques et de déformation du matériau.

Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces [17].

Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'application telle que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulateurs acousto-optiques [19].

I-4- Propriétés acoustiques :

Pour analyser les modes de vibration dans le cas du ZnO, on commence par une situation simple de la chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques, que nous allons enrichir progressivement pour arriver au cas du ZnO : cristal tridimensionnel, de structure würtzite, et ionique [17].

I-4-1 Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques :

Ce modèle comportant deux atomes par maille comme c'est montré sur la figure I-3 (un atome blanc et un atome noir), il existe deux types de mode de vibration : les modes acoustiques et optiques.

Pour les modes acoustiques (figure I-3 b). Les amplitudes de déplacement des atomes sont de même signe : il y a donc un mouvement du centre de masse de la maille qui se propage de proche en proche. Pour le mode optique (figure I-3 c), les atomes de la maille vibrent en opposition de phase [17].

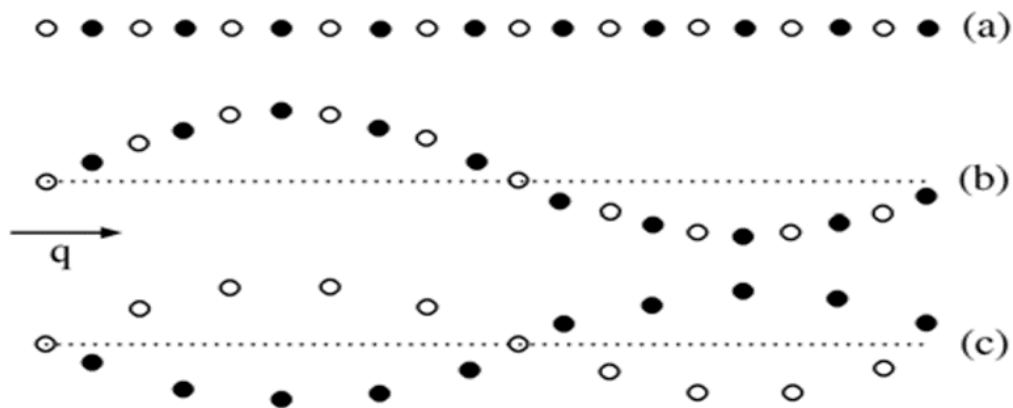


Figure I-3 : Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques à deux atomes par maille (a) ; représentation schématique d'une onde transversale acoustique (TA) (b), transversale optique (TO) (c). Les pointillés représentent la position des atomes au repos [17].

I-4-2- Cas tridimensionnel :

Dans le cas général d'un déplacement à trois degrés de liberté, il y a deux modes transverses et un mode longitudinal pour un vecteur d'onde donné (cas de la Figure I-3). Dans les modes transverses : les déplacements atomiques sont perpendiculaire à la direction de propagation donnée par le vecteur d'onde \vec{q} . Par contre dans le mode longitudinal : les déplacements atomiques sont parallèles à \vec{q} . Dans un cristal de structure würtzite on trouve quatre atomes par maille, ce qui porte à douze le nombre de modes propres de vibration : trois acoustiques et neuf optiques. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA), deux modes transverses (TA); et pour les phonons optiques : trois modes longitudinaux (LO), et six modes transverses (TO) [17].

Les phonons optiques au point Γ de la 1^{ère} zone de Brillouin appartiennent à la représentation irréductible suivante :

$$\Gamma^{\text{opt}} = 1A_1 + 1B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (\text{I-8})$$

Les modes de symétrie E_1 , B_1 et E_2 sont issus du repliement respectivement des branches TA, LA, TO et LO dans la direction ΓL , les modes E_1 et E_2 sont deux fois dégénérés, car ils sont issus de modes transverses [17],[36].

Les modes A_1 et E_1 sont polaires et éclatés en (TO) et en (LO), avec différentes fréquences ω_{LO} et ω_{TO} à cause d'un couplage entre les aspects mécanique et électromagnétique associés à ces phonons (LO). Ces modes sont actifs en spectroscopies infra rouge et Raman [17], [20].

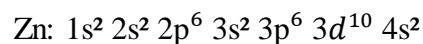
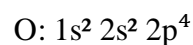
Les modes de symétries B_1 et E_2 sont qualifiés de non polaires cars Il n'y a pas de dipôle rayonnant et pour cela sont inactifs en spectroscopie infra rouge. Mais Le mode de symétrie E_2 est actif en spectroscopie Raman, ce mode à basse fréquence est associé au sous-réseau lourd Zn, tandis que le mode E_2 à haute fréquence ne concerne que les atomes d'oxygène [21] (tableau I-2) [17, 20].

Représentation irréductible		Fréquences et Energie propres		Dégénérescence
E_2 (basse fréquence)	Γ_6	100 cm^{-1}	12.3 me V	2
B_1 (basse fréquence)	Γ_3	240 cm^{-1}	29.7 me V	1
E_2 (haute fréquence)	Γ_6	440 cm^{-1}	54.5 me V	2
B_2 (haute fréquence)	Γ_3	540 cm^{-1}	66.9 me V	1
A_1	Γ_1	TO 380 cm^{-1}	47.1 me V	1
		LO 577 cm^{-1}	71.5 me V	
E_1	Γ_5	TO 410 cm^{-1}	50.8 me V	2
		LO 590 cm^{-1}	72.5 me V	

Tableau I-2 : Symétrie et énergie propre des phonons optiques de ZnO au point Γ . La précision de la dispersion des énergies est de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ou $\pm 1 \text{ meV}$. [22-23].

I-5- Propriétés électroniques :

Les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont comme suit :



La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante [24]:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La largeur de la bande interdite (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3,37 eV. La valeur de ce gap, comme tous les semi-conducteurs, varie avec la température et suit une relation du type [25] :

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{I-10})$$

Avec $E_g(T = 0^\circ\text{K}) = 3,383 \text{ eV}$, $\alpha = 7,49 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ et $\beta = 605 \text{ K}$. β étant approximativement la température de Debye.

Ce gap est direct ce qui permet au ZnO d'émettre des photons provenant de la transition entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Un électron de la bande de conduction est issu de la bande de valence par excitation laissant un trou chargé positivement. Ces deux particules interagissent par une force coulombienne formant ainsi une quasiparticule nommée exciton. L'exciton peut être décrit tel que l'atome d'hydrogène sauf que le nucléon de l'exciton est le trou. L'exciton est aussi caractérisé par son rayon de Bohr (2,87 nm [26]).

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction apparaissent en Γ (**Figure I-4**) à $k = 0$ (indiquant que le ZnO est à gap direct). Les dix lignes de bande qui apparaissent aux limites de -9 eV correspondent aux niveaux Zn (3d), les six bandes suivantes entre -5 eV et 0 eV correspondent aux niveaux liés O (2p). Les deux niveaux de la bande de conduction sont fortement localisés en Zn et correspondent aux niveaux vides Zn (4s) [27].

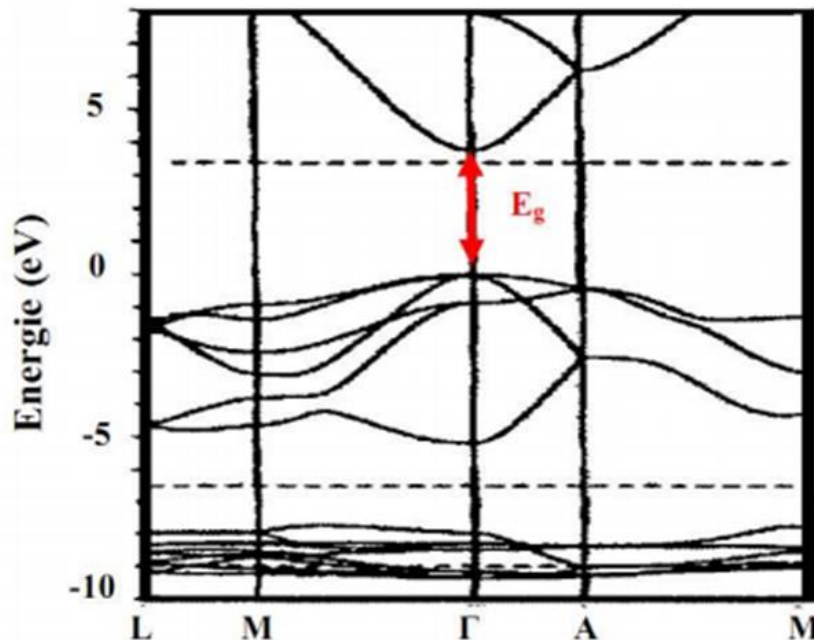


Figure I-4 : Structure de bande d'énergie de ZnO massif [28].

Seulement, l'exciton peut aussi interagir avec des défauts qui sont caractérisés par leurs effets donneurs ou accepteurs. L'exciton peut être lié soit à un défaut de type accepteur, ou de type donneur voire même simultanément lié aux deux types (accepteur et donneur). L'exciton qu'il soit lié ou non à un défaut peut aussi se coupler avec des phonons (vibrations du cristal de ZnO). Le phonon en question a une énergie de 71 meV (ou 574 cm^{-1}). Ce phonon correspond à un mode de vibration de type optique longitudinal (LO) de symétrie A_1 .

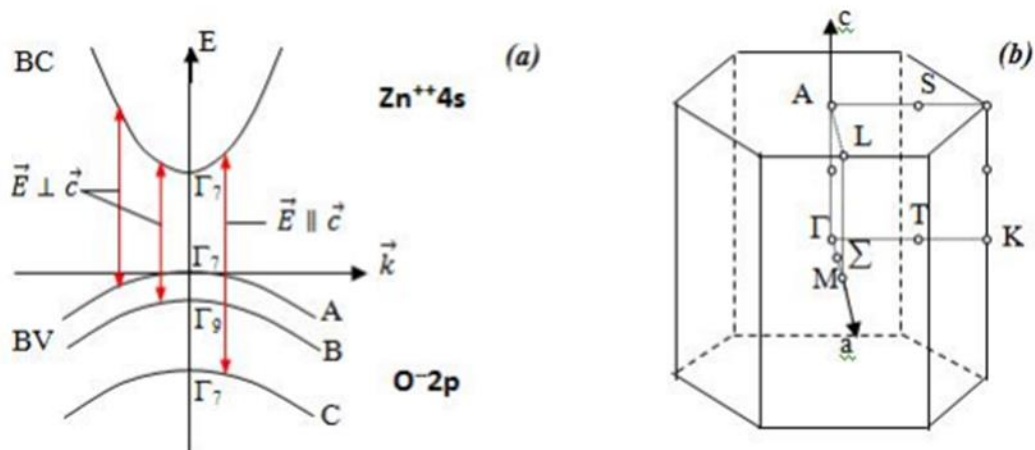


Figure I-5 : a) Représentation de l'éclatement de la bande de valence en trois sous bandes A, B et C dû au champ cristallin et l'interaction spin-orbite. b) Représentation schématique de la 1ère zone de Brillouin.

I-6- Propriétés électriques :

Les propriétés électriques du ZnO sont difficiles à quantifier en raison des grandes variations dans la qualité des échantillons disponibles. L'énergie de liaison d'excitation est de 60 meV à 300K, c'est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est si attractif pour les applications de dispositifs optoélectroniques. Il est également un semi-conducteur II-VI intrinsèque de type n. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3 eV et 3.4 eV. La masse effective des électrons est de $0,24 m_0$, et la masse effective du trou est de $0,59 m_0$. La mobilité de Hall électronique correspondante à 300 K pour une faible conductivité de type n est $\mu=200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, et pour une faible conductivité de type p est $5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [29].

D'où l'application d'un champ électrique suffisamment faible permettant d'une part de conserver l'indépendance de la mobilité des électrons vis-à-vis de ce champ et d'autre part de satisfaire la loi d'Ohm. Cette technique permet d'estimer la concentration des porteurs libres (électrons ou trous), leur type (n ou p), la résistivité et la mobilité de ces porteurs.

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 [30].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K (ev)	3.4 ±0.02
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.6 m_0
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau-I-3 : quelques propriétés électriques de ZnO [31].

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types de défauts dans le réseau cristallin. Le premier défaut est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle (Zn_i) et lacune d'oxygène (V_O), le deuxième est intentionnel (dopage), Chaque défaut est expliqué plus en détail dans les sections suivante, ainsi que ses caractéristiques, Probabilité de formation et son effet sur les propriétés électriques [32-33].

➤ **Cations interstitiels :**

Ils sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel laisse deux électrons disponibles pour la conduction [32].

➤ **Lacunes d'oxygène :**

Ce sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. Les postes vacants d'oxygène sont les plus faibles défauts de formation des donneurs d'énergie. Mais ils se situent profondément à l'intérieur de la bande interdite. Ils ne sont donc pas une source probable de conductivité de type n [33].

Les postes vacants d'oxygène ont une énergie de migration calculée de 2,4 eV pour Vo^x (vide d'oxygène dans un site d'oxygène, également avec une charge neutre), et 1,7 eV pour $Vo^{..}$ (vide d'oxygène avec une double charge positive) [33].

➤ **Effet des impuretés :**

L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le principe du dopage le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution n'implique que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il remplace.

➤ **La Résistivité :**

La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Les chercheurs [34-38] ont montrés que dans le cas des semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage.

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier sa résistivité électrique par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés se comportent comme des donneurs d'électrons, et ils conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [39].

Enfin on peut dire que les états défectueux peuvent augmenter la densité des porteurs de charge, ainsi que les mécanismes de diffusion peuvent réduire la mobilité de porteur de la charge, tout ça à une relation avec la conductivité qui est basée sur le nombre des porteurs libres et la mobilité de ces porteurs [33].

I-7- Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide). Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 % [40].

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions. Ainsi, elle se propagera d'une part suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction dit ordinaire noté n_{\parallel} . D'autre part, elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_{\perp} [40].

La **Figure I-6** montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [41].

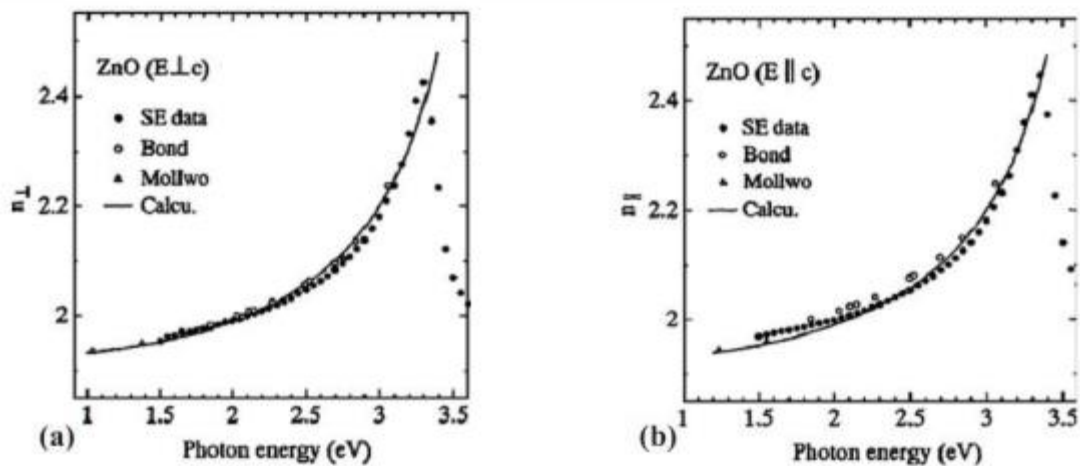


Figure I-6 : Dispersion des indices de réfraction n_{\parallel} (a), n_{\perp} (b).

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0 [42]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 [43-44].

En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées. On peut citer par exemple le bleu (2.88 eV – 430 nm) [45], le jaune (2.2 eV – 564 nm) [46] ou le rouge (1.9 eV – 640 nm) [47].

La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV – 369 nm) correspond à l'exciton [48,49], tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [50, 51].

Quelques propriétés optiques de ZnO :

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	>90%

Tableau-I-4 : quelques propriétés optiques de ZnO.

I-8- Références Bibliographiques :

- [1] Y.C. Liu, S.K. Tung, J.H. Hsieh, Cryst. Growth, **287**, 105, (2006).
- [2] A. Kassis, M. Saad, Sol. Energ. Mat. Sol. C, **80**, 491, (2003).
- [3] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, Thin Solid Films, **496**, 99, (2006).

- [4] J.T. Lim, C.H. Jeong, A. Vozny, J.H. Lee, M.S. Kim, G.Y. Yeom, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 5358, (2007).
- [5] M.P. Lu, J.H. Song, M.Y. Lu, M.T. Chen, Y.F. Gao, L.J. Chen, Z.L. Wang, *Nano Lett.*, **9**, 1223, (2009).
- [6] S. Majumdar, P. Banerji, *Sens. Actuator-B Chem.*, **140**, 134, (2009).
- [7] Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim, J.S. Lee, Y.B. Hahn, *Electrochem. Commun.*, **12**, 475, (2010).
- [8] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Superlattice Microst.*, **34**, 3, (2004).
- [9] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, H. Kalt, *Superlattice Microst.*, **38**, 209, (2005).
- [10] T. Minami, T. Yamamoto, T. Miyata, *Thin Solid Films*, **366**, 63, (2000).
- [11] B.M. Ateav, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov, A.K. Omaev, *Mater. Sci. Eng. B*, **65**, 159, (1999).
- [12] A. Elkaiem, mémoire de Magister, Université de Frères Mentouri Costantine, (2015).
- [13] Bouchenak Khelladi Nesrine, Thèse de Doctorat, Université Abou - Beker Belkaid Tlemcen, (2013).
- [14] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **61**, 15019, (2000).
- [15] D. Tainoff, Thèse de Doctorat, L'université Claude Bernard – Lyon 1, (2009)
- [16] Hadis Morkoç and Ümit Özgür , *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* ,WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim . Copyright (2009).
- [17] Pierre-Marie Chassaing, Thèse de doctorat, l'université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [18] J. Dow et D. Redfield, *Phys. Rev. B.*, **5**, 594, (1972).
- [19] A. Bouabdallah , Mémoire de Magister en Physique, Université Constantine 1, (2013).
- [20] W. Bekhti, Thèse de doctorat, Université d'Oran I Ahmed ben Bella avec l'Université Claude Bernard Lyon I, (2015).
- [21] L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou and J. Qi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 024108, (2005).
- [22] W. Hirschwald & al, *Curr. Top. Mater. Sci.*, **07**, 143, (1981).
- [23] Landolt- Börnstein, New Series, Group III, Vol., **17B**, **22**, **41B**. Edited by U. Rössler (*Springer, Heidelberg, Berlin* 1999).

- [24] T. Aokii, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **229**, 911, (2002).
- [25] C. J. Y. Kim, T.S. and T. S. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.*, **38**, 42, (2001).
- [26] A. A. Mosquera, D. Horwat, A. Rashkovskiy, A. Kovalev, P. Miska, D. Wainstein, J. M. Albella and J. L. Endrino, *Sci. Rep.*, **3**, (2013).
- [27] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301, (2005).
- [28] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, **52**, 14316, (1995).
- [29] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 293, (2005).
- [30] T. Brouri, thèse de doctorat, université de Paris-Est, (2011).
- [31] H. Lekiket, Thèse de Magister, Université Constantine, (2008).
- [32] J. EL GHOUL, Mémoire master, Université de Tunis El Manar, (2007).
- [33] R. Maller, PHD Thesis, Imperial College of London, (2016).
- [34] J. S Cho, Y. J. Kim, J. C. Lee, S. H. Park, K. H. Yoon, *Sol. Energ. Mat. Sol. c*, **95**, 190, (2011).
- [35] Y. S. Kim, W. P. Tai, *Appl. Sur. Sci.*, **253**, 4911, (2007).
- [36] X. Zi-qiang, D; Hong, L. Yan, C. Hang, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **9**, 132, (2006) .
- [37] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, K.Y. Tse, H.H. Hng, B.K. Tay, *J. Crys. Growth*, **268**, 596, (2004).
- [38] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M.A. Aegerter, *Thin Solid Films*, **502**, 67, (2006).
- [39] A. Moustaghfir, Thèse de DOCTORAT, Université Blaise Pascal, (2006).
- [40] A. Taabouche, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [41] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B*, **52**, 14316, (1995).
- [42] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [43] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **165**, 348, (1999).
- [44] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 193, (2000).
- [45] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Opt. Mater.*, **26**, 239, (2004).
- [46] C. Jagadish, and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures*, Elsevier (2006).
- [47] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gillot, B. Hönerlage, C. Ulhaq Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113539, (2008).

- [48] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se, *Sol. State Commun.*, **103**, 459, (1997) .
- [49] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, **16**, 146, (1999).
- [50] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403, (1996).
- [51] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, **35**, 54, (1992).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle
de la densité

II-1- introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, qu'on notera DFT pour "Density Functional Theory", est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique. Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

II-2- Equation de Schrödinger :

L'équation non relativiste dans le temps permettant de décrire des systèmes atomiques moléculaires, ou à l'état solide est donnée par

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

Ψ est la fonction d'onde.

E est l'énergie totale du système.

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien. On définit un Hamiltonien général comme :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-2})$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

V_{e-n} : est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).

V_{e-e} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

V_{n-n} : est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{H} = \left[\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{\Delta_\alpha}{m_\alpha} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^{n_N} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right] \quad (\text{II-3})$$

Les valeurs propres de l'équation (II-3) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations [1].

II-3-L'approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation [2], les électrons suivent la trajectoire des noyaux, en modifiant leur fonction d'onde très rapidement devant l'échelle de temps des noyaux. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde : produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire, parce que les électrons ont une masse très faible devant celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$) et une vitesse largement plus grande.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) = \Psi_n(\vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II-4})$$

$\Psi_n(\vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde associée aux noyaux.

$\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha)$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} .

L'Hamiltonien totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$\hat{H}_{totale} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (\text{II-5})$$

Cette approximation, appelée adiabatique [2], est valable pour de faibles énergies cinétiques nucléaires (pas dans le cas des collisions entre autres). Cependant, Le problème de n électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

II-4-Approximation de Hartree :

Hartree fut le premier à avoir introduit l'hypothèse du champ moyen [3], ce qui peut être résumé comme ceci : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. La fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-6})$$

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

II-5-Approximation de Hartree-Fock :

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté par

la proposition de Fock en 1930 [4], d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater [5] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, en physique moléculaire. Notamment dans le cas des solides, le terme d'échange provenant du mouvement corrélé des électrons dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde rend la résolution des équations de Hartree-Fock très difficile.

II-6-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [hohenberg-1964, kohn-1965] [6]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [7-8].

II-6-1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

➤ Le premier théorème de Hohenberg et Kohn[6] :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, l'énergie E de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, ainsi l'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$E(\rho, V) = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (\text{II-8})$$

Avec :

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-9})$$

$T[\rho]$: est la fonctionnelle énergie cinétique.

$V_{ee}(\rho)$: est la fonctionnelle d'interaction électrons-électrons

Cette dernière s'écrit sous la forme :

$$V_{ee}[\rho] = \iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' + W[\rho] \quad (\text{II-10})$$

L'intégrale renvoi à la répulsion entre les électrons. $W[\rho]$ fait référence à l'énergie d'échange et corrélation.

➤ **Le second théorème de Hohenberg et Kohn [6]:**

la densité qui minimise $E[\rho(\vec{r})]$ est la densité exacte de l'état fondamental. Ce dernier ne donne malheureusement pas une solution pour obtenir l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho_0]$.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [9] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-11})$$

II-6-2-Equations de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont proposé, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique au système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [10] :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-12})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-13})$$

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du système des particules de densité électronique $\rho(\vec{r})$ sans interaction.

$U[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie due aux interactions électronique qui est donné par :

$$U[\rho(\vec{r})] = U_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-14})$$

$U_H[\rho(\vec{r})]$: est la composante d'Hartree de l'énergie d'interaction entre électrons.

$E[\rho(\vec{r})]$ devient donc comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-15})$$

$\frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$: est l'énergie Hartree, elle représente l'énergie d'interaction Coulombienne entre les densités électroniques.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation.

II-6-3-Résolution des équations de Kohn-Sham :

Dans l'approche de Kohn-Sham qui réduit le problème de n équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham, le potentiel effectif U_{eff} dépend de la densité ρ qui dépend à son tour, des orbitales Ψ_i qui seront recalculées. Le potentiel effectif U_{eff} est inséré dans l'équation de Schrödinger de n électrons indépendants pour obtenir les orbitales $\Psi_i(\vec{r})$ de Kohn-Sham [5].

$$\hat{H}_{ks}\psi_i^\sigma(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (\text{II-16})$$

Différents méthodes de calculs ainsi que des approximations ont été utilisées dans le cadre de la DFT afin d'estimer les différents termes de l'équation (II-16).

L'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection des $\varphi_i(\vec{r})$, sont regroupés dans la figure II-1.

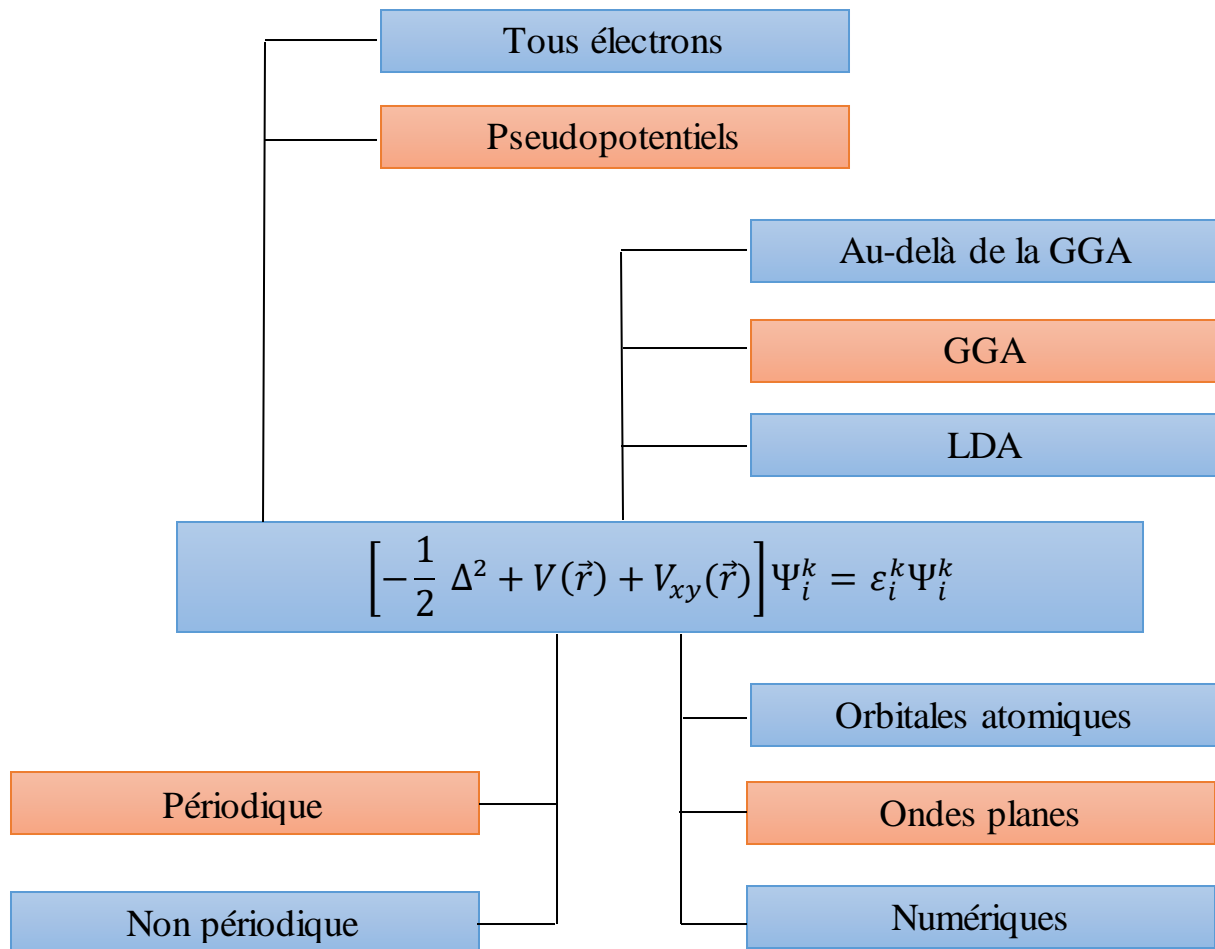


Figure II-1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

II-6-4-Fonctionnelles utilisées en DFT :

Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types.

II-6-4-1-L'approximation de la densité locale (LDA) :

Le traitement du terme d'échange et de corrélation par Kohn et Sham a donné lieu à l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [11-12]. Ainsi, en un point \vec{r} auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. Dans le cas d'un système non polarisé, cette approximation (LDA) de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

D'un point de vue pratique, cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, ce type de fonctionnelle ne marche pas bien pour les systèmes dont la densité électronique varie brusquement, comme pour les structures ioniques ou moléculaires par exemple. Il est donc nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système [13].

II-6-4-2-Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \vec{r} , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(\vec{r})$. La plupart des corrections de la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(\vec{r})$, à travers son gradient $\nabla(\vec{r})$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [14] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \varepsilon(n(\vec{r}), \vec{\nabla} n(\vec{r})) \quad (\text{II-18})$$

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [15] et de Perdew et Wang (PW91) [16]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [17], de Lee, Yang et Parr (LYP) [18] et de Perdew et Wang (PW91) [16]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

II-6-4-3-Fonctionnelles hybrides :

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [19]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux

fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [20]. Le fonctionnel hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [21].

II-7- Méthode de pseudopotentiel:

La méthode du pseudopotentiel [22-26] est une technique de calcul très utilisée dans l'étude des structures de bande. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

II-7-1-Qu'est-ce qu'un pseudopotentiel?

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus.

On a vu que l'on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau et sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif [27].

L'utilisation de la fonctionnelle de la densité par les équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Le principe des pseudopotentiels repose sur la séparation des électrons en deux parties : les électrons de valence et les électrons de cœur.

La création d'un nouveau potentiel correspondant aux électrons de cœur supposés gelés dans une configuration atomique de référence augmente la vitesse de calcul de $V_s(\vec{r})$ (potentiel effectif) dans les équations de Kohn et Sham.

Ce potentiel dépend peu de l'environnement qui entoure l'atome, il peut donc être calculé une fois pour toute.

En appliquant cette idée aux équations de Kohn et Sham, l'équation devient :

$$[-\nabla^2 + V_S(\vec{r})]\Psi_i = E_i\Psi_i \rightarrow [-\nabla^2 + V_S(\vec{r}) + V_R(\vec{R})]\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (\text{II-20})$$

Où φ_i représente les fonctions d'onde de valence et V_R est le potentiel ajouté à V_S qui donne le pseudo-potentiel :

$$V_{pseudo} = V_S + V_R \quad (\text{II-21})$$

V_R : potentiel associé aux électrons du cœur centrés sur le site atomique \vec{R} .

V_S : potentiel cristallin périodique.

Ajouter V_R à V_S conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de V_S dans la région du cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce.

II-7-2-Pseudisation des fonctions d'onde :

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{Ps}(\vec{r})$ (figure II-2). L'égalité $\Psi^{Ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{Ps}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [28]. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [29]. Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [29].

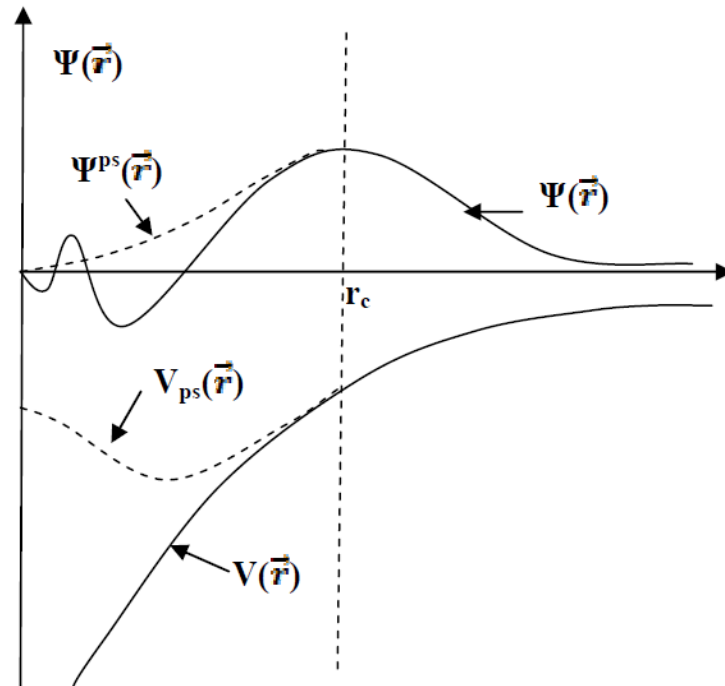


Figure II-2: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [28].

II-7-3- Choix de la base d'onde plane :

La résolution de l'Hamiltonien de Kohn et Sham eq (II-20) nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes à utiliser. Plusieurs choix de bases de fonctions d'onde existe dans la littérature tels que : les bases des ondes planes (PW), des ondes planes augmentées (APW) et des ondes planes projetées (PAW). Les ondes planes projetées (PAW : Projected Augmented Wave) introduit par Bloch [30], ont été utilisées dans ce travail afin de générer des pseudo-potentiels ultra doux (lisses).

II-7-4- Les ondes projetée augmentée (PAW) :

Cette approche consiste à séparer l'espace en deux régions qui sont décrites par deux fonctions d'onde différentes : une région de cœur (aussi appelée région d'augmentation), considérée comme des sphères autour de chaque atome et une région interstitielle séparant ces sphères. Dans la région de cœur, des fonctions d'ondes atomiques partielles sont utilisées, tandis qu'un ensemble de fonction d'onde planes sont mises en profit dans la zone interstitielle. Cela offre plus d'efficacité du fait que les fonctions d'onde de valence reconstruites dans la région du cœur sont décrites avec tous les nœuds d'une manière exacte, et avec quelques ondes planes dans la région interstitielle dont la densité électronique varie faiblement. La méthode PAW a deux avantages ; de la pseudo-fonction d'onde on peut toujours retrouver la fonction d'onde réel

« tout électrons » ψ_n , et la convergence est comparable à un pseudo-potential ultra doux [31-32]. La fonction d'onde est écrite sous la forme :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II-22})$$

Où $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$ est le développement du $|\psi^{ps}\rangle$ sur une base de pseudo ondes partielles et $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$ est le développement du $|\psi\rangle$ sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume $\Omega_{\vec{R}}$ autour des sites atomiques repérés par \vec{R} . Les coefficients c_i sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région $\Omega_{\vec{R}}$:

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II-23})$$

Au final la fonction d'onde exacte $|\psi\rangle$ s'exprime en fonction de la pseudo-fonction $|\psi^{ps}\rangle$ par

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II-24})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

1. les ondes partielles $|\phi_i\rangle$, obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques ε_i et qui sont orthogonales aux fonctions du coeur.
2. La pseudo onde partielle $|\phi_i^{ps}\rangle$ qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.
3. La fonction de projection $|P_i\rangle$ de chaque onde partielle, localisée dans la région $\Omega_{\vec{R}}$ et qui satisfait à la relation $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$.

II-8- Les propriétés mécaniques calculées à partir de la DFT :

Le volume du corps ne pouvant diminuer que lorsqu'on augmente la pression, les variations du volume V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Par ailleurs, une compression sous une pression P permet de définir le module de compressibilité B (B est appelé aussi Module de rigidité à la compression), qui peut être exprimé comme suit [33] :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{II-25})$$

Où : V est le volume du corps à une pression appliquée P .

Plus B augmente plus le matériau est peu compressible.

Le module de compressibilité donc, mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe.

- **Pour le système cubique** : le module de rigidité B peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} donnée par [33-35] :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{II-26})$$

Le module de rigidité peut être calculé aussi par une deuxième méthode qui est différente, de la première : il est calculé à partir du fit de l'équation d'état de Murnaghan comme on va le voir dans le chapitre III.

- **Pour la structure hexagonale** : Le module de compression B peut être calculé pour une structure hexagonale en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (VRH). Les équations de Voigt (V) [36] et Reuss (R) [37] donnent les relations entre les modules de compressibilité et cisaillement et les constantes élastiques. L'approximation Voigt : dit que la contrainte à l'échelle du grain est égale à la contrainte macroscopique alors que l'approximation de Reuss dit que la déformation à l'échelle du grain est égale à la déformation macroscopique.

Dans ce travail nous avons effectué le calcul du module de compression (B), obtenu à partir des formules suivantes :

$$B_V = \frac{2}{9}[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33}] \quad (\text{II-27})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{II-28})$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{II-29})$$

II-9-Code de calcul (Vienna Ab-initio Simulation Packages-VASP) :

Le VASP est un code de calcul permettant d'effectuer le calcul des structures se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant une approche périodique avec une base d'ondes planes [38].

Dans nos travaux nous avons utilisé le code VASP pour étudier les propriétés structurales ainsi qu'électroniques du ZnO pur et ZnO dopé lithium. Ce code est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il offre une précision et une efficacité pour la simulation numérique ab initio et pour ces raisons il est devenu un code largement utilisé.

II-9-1- Détermination de l'état fondamental électronique :

La détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn et Sham.

Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [39]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [40] et gradients conjugués [41]. La Figure II-3 montre l'organigramme simplifié des calculs par le code VASP.

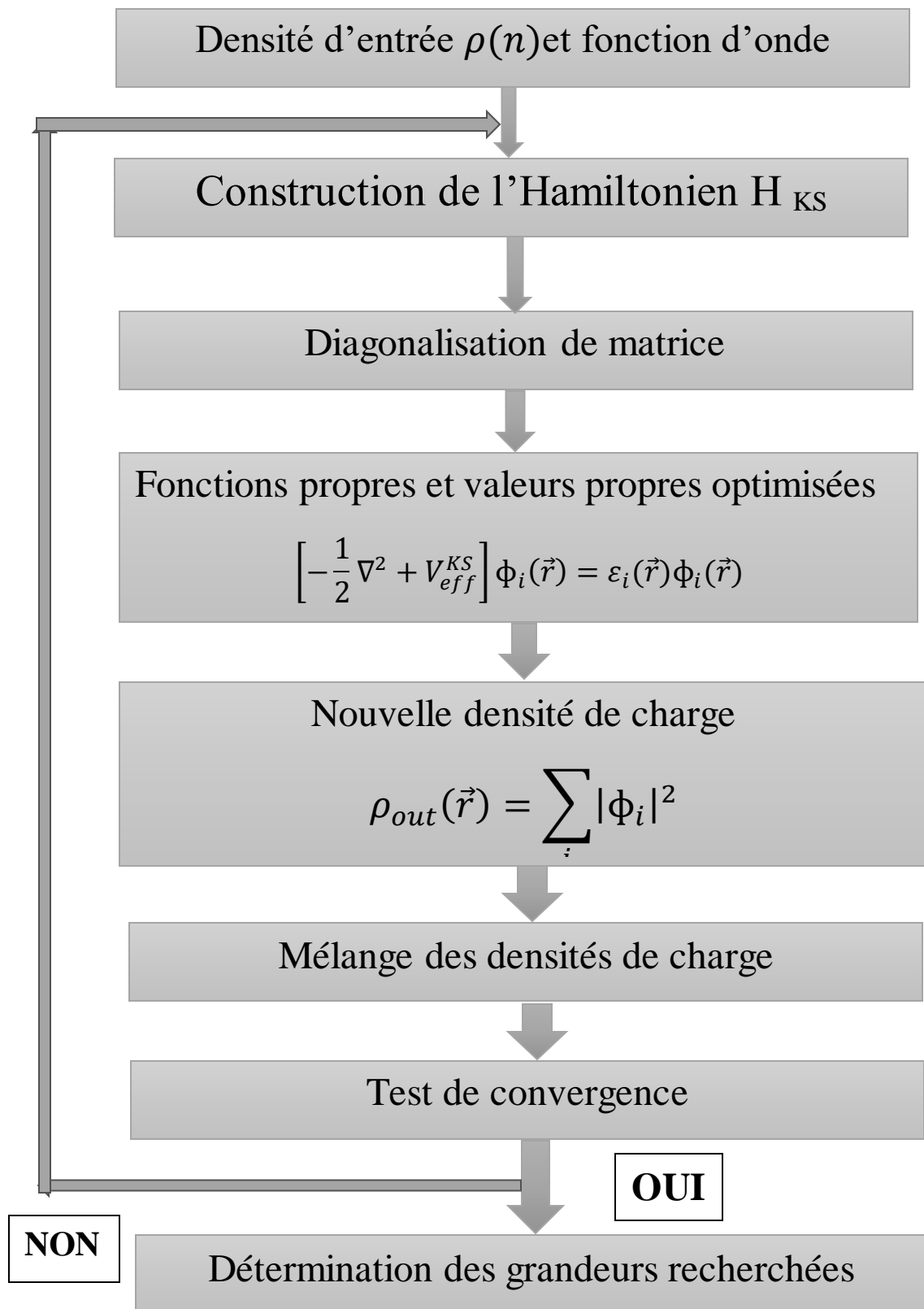


Figure II-3 : Schéma de résolution du cycle auto-cohérent sur un calcul de convergence.

II-9-2- Fichiers principales de VASP (Fichiers d'entrée et de sortie) :

VASP utilise 4 fichiers d'entrée (**figure II-4**)

- **INCAR** (Type de calcul et paramètres du calcul) : Voici trois exemples types de fichiers INCAR :

Documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/INCAR_file.html

<pre> Ionic relaxation Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 200 ISIF = 2 IBRION = 2 EDIFFG = -0.01 smearing ISMEAR = 0 SIGMA = 0.05 </pre> <p style="text-align: center;">INCAR</p>	<pre> Single Point Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 NELMIN = 4 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 0 smearing ISMEAR = -5 </pre> <p style="text-align: center;">INCAR</p>	<pre> DOS calculation Electronic PREC = Accurate EDIFF = 1e-6 ICHARG = 11 ENCUT = 400 LORBIT = 11 GGA = PS Ionic relaxation NSW = 0 DOS parameters EMIN = -40. EMAX = 10 NEDOS = 600 smearing ISMEAR = -5 </pre> <p style="text-align: center;">INCAR</p>
---	--	--

- choix de la fonctionnelle de la densité ■
- base d'ondes planes : *cutoff* ■
- Précision du calcul ■

ensemble des mots clefs
<http://cms.mpi.univie.ac.at/wiki/index.php/Category:INCAR>

- **POSCAR** (Positions initiales des atomes) :

documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POSCAR_file.html

```

POSCAR
Li2O CFC
1.0
4.619 0.0 0.0
0.0 4.619 0.0
0.0 0.0 4.619
Li O
4 8
Direct
0.0 0.0 0.0
0.5 0.5 0.0
0.0 0.5 0.5
0.5 0.0 0.5
0.25 0.25 0.25
0.25 0.75 0.25
0.75 0.25 0.25
0.75 0.75 0.25
0.25 0.25 0.75
0.25 0.75 0.75
0.75 0.25 0.75
0.75 0.75 0.75
                
```

titre
 scaling factor
 vecteurs de la maille dans un repere cartésien
 types d'atomes
 nombre d'atomes de chaque type
 Systeme de coordonnees
 4 atomes de lithium
 8 atomes d'oxygène

En sortie le fichier CONTCAR est écrit avec le même format.

➤ **POTCAR** (Pseudo-potentels utilisés) :

Documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/POTCAR_file.html et http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Pseudopotentials_supplied_with_VASP_package.html

```

POTCAR
PAM_PBE O 08Apr2002
6.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =O: s2p4
LEXCH = PE
EATOM = 432.3788 eV, 31.7789 Ry

TITEL = PAM_PBE O 08Apr2002
LULTRA = F use ultrasoft PP
LUNSCR = 0 unscreen: 0-lin 1-normin 2-no
RPAOCR = .000 partial core radius
POMASS = 16.000; ZVAL = 6.000 mass and valence
RCORE = 1.520 outmost cutoff radius
RWIGS = 1.550; RWIGS = .820 wigser-soft
ENMAX = 400.000; ENMIN = 300.000 eV
ICORE = 2 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAN = 1 paw PP
EAUG = 605.392
DEXC = .000
RMAX = 2.264 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 1.550 radius for radial grids
QCUT = -5.520; QGAN = 11.041 optimization parameters
  
```

Annotations :

- pseudo potentiel PAW de l'oxygène
- Nombre d'électrons de valence
- configuration électronique de valence
- fonctionnelle utilisée pour construire le pseudopotentiel
- cutoff minimal conseillé pour cet atome

- Les fichiers POTCAR sont fournis par VASP
- Quand on a plusieurs atomes on concatène les fichiers POTCAR dans l'ordre d'apparition des atomes dans le fichier POSCAR.

➤ **KPOINTS** (Grille de points k utilisée) :

- L'énergie totale est obtenue par intégration sur la première zone de Brillouin.
- La grille de points k doit paver la zone de Brillouin pour que l'intégration soit précise mais ne doit pas être trop fine pour limiter le temps de calcul.

documentation : http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/KPOINTS_file.html

```

KPOINTS
grille 6x6x6      titre
0                0 - grille automatique
Gamma           centre sur le point gamma
6 6 6           nombre de points par direction
0 0 0           decalage vs origine
  
```

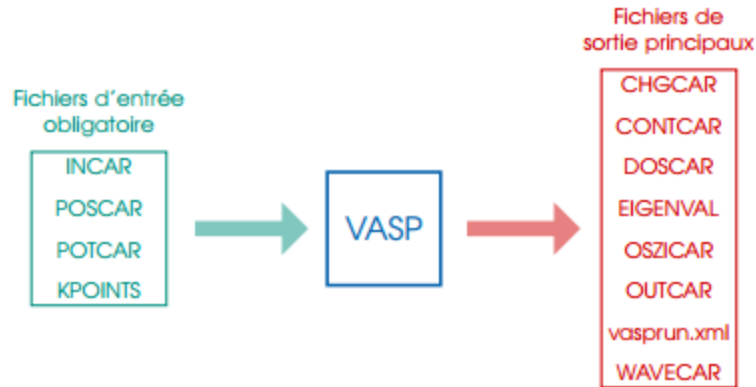


Figure II-4 : Les fichiers d'entrée et sortie du VASP.

Les fichiers de sortie sont :

- **OUTCAR** : c'est le fichier qui donne l'énergie totale du système en utilisant les quatre fichiers d'entrée et il comprend aussi les étapes du calcul.
- **CONTCAR** : c'est le fichier similaire au POSCAR mais dans celui-ci on retrouve la position des ions après relaxation (celle-ci est mentionnée dans le INCAR).
- **CHGCAR** : ce fichier permet le calcul de la densité de charge magnétique.
- **PROCAR** : on trouve pour chaque bande la localisation atomique et orbitale des électrons. On note que la fonction d'onde est calculée par la projection des fonctions d'onde sur des sphères harmoniques qui sont caractérisées par un rayon RWIGS qui doit être spécifié dans le fichier INCAR (si on ne spécifie pas le RWIGS on n'obtient pas le fichier PROCAR).
- **EIGENVAL** : ce fichier contient les valeurs propres de Kohn-Sham c'est à dire le niveau énergétique des différentes bandes et cela pour chaque valeur de points k.
- **OSZICAR** : ce fichier donne des informations concernant la vitesse de convergence du calcul.
- **DOSCAR** : ce fichier contient les densités d'état de tout le système puis par atome.
- **WAVECAR** : ce fichier donne les ondes planes qui ont été calculées.
- **LOCPOT** : contient le potentiel d'un électron dans chaque parallélépipède du quadrillage.
- **IBZKPT** : donne le détail des points k utilisés lors du calcul.

II-10-Références Bibliographiques :

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Ann. Phys., **87**, 457, (1927).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., **24**, 89 (1928).
- [4] V.Fock, Zeitschrift für Physics, **61 (1-2)**, 126, (1930)
- [5] S. Mamoun, Thèse de Doctorat de L'Université de Lorraine, (2013).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864, (1964).
- [7] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev., **140**, 1133, (1965).
- [8] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., B, **136**, 864, (1964).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864, (1964).
- [10] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev., **140**, 1133, (1965).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys., C, **4**, 2064, (1971).
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B, **45**, 13244, (1992).
- [13] M. Sofiane, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, (2007).
- [14] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev., B, **28**, 4579, (1983).
- [15] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098, (1988).
- [16] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B, **43**, 11, (1991).
- [17] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, **33**, 8822, (1986).
- [18] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785, (1988).
- [19] J. Harris, R. O. Jones, Phys. F : Met. Phys., **4**, 1170, (1974).
- [20] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372, (1993).
- [21] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 5648, (1993).
- [22] J. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, **14**, 552, (1976).

- [23] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 2001).
- [24] C. Herring, *Phys. Rev.*, **57**, 1169, (1940).
- [25] D. Brust, J. C. Phillips, and F. Bassani, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 94, (1962).
- [26] I. V. Abarenkov and V. Heine, *Phil. Mag.*, **13**, 529, (1965).
- [27] N. Richard, *Approche pseudopotentiel Rapport CEA-R-6003*, 21, (2002).
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D.C. Allan, and T.A. Arias, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045, (1992).
- [29] Warren E. Pikett, *Comput. Phys. Rep.*, **9**, 115, (1989).
- [30] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994).
- [31] A. Bezzala, *Mémoire de master, Université USTHB Bab Ezzouar*, (2018).
- [32] S. Lardjane, *Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen- Université de Technologie de Belfort-Montbéliard*, (2013).
- [33] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, (John Wiley & Sons, New York, 2005).
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2005).
- [35] S. Adachi, *Physical properties of III-V semiconductor compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [36] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig* (1928).
- [37] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 55, (1929).
- [38] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64(4)**, 1045, (1992).
- [39] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, (1939).
- [40] D. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393, (1980).
- [41] E. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **17**, 87, (1975).

Chapitre III

Résultats et discussions

III-Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques du ZnO pure, ainsi qu'une étude prédictive du ZnO dopé avec différentes concentrations de lithium en position de substitution par rapport au zinc dans la phase würtzite en utilisant le code VASP. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de la structure cristalline du ZnO et calculer les modules de compression pour le ZnO pur et le ZnO dopé lithium. Concernant l'échange et la corrélation nous avons adopté l'approximation du gradient généralisée paramétré par Perdew et al. (GGA-PBE) [1]. En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques du ZnO pure et du ZnO dopé lithium en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew et al. (GGA-PBE) ainsi que la GGA+U qui introduit le potentiel de Hubbard [2] afin d'améliorer l'estimation du gap.

Les pseudopotentiels utilisés dans cette partie ont été générés à partir des configurations électroniques suivantes:

Oxygène: $2s^2 2p^4$, les états $2s$ et $2p$ sont considérés comme des états de valence avec 6 électrons de valence.

Zinc: $3d^{10} 4s^2$, les états $3d$ et $4s$ représentent les états de valence avec 12 électrons de valence.

III-1- Détail technique du travail :

Nos calculs ont été réalisés par le biais du code VASP basé sur la densité fonctionnelle d'état (DFT) et la méthode des pseudo-potentiels utilisant des ondes planes augmentées avec une énergie de coupure de 500 eV.

La convergence de l'énergie totale a été testé en fonction du nombre de point K obtenu par l'échantillonnage de la zone de Brillouin en une grille de $6 \times 6 \times 6$ points k centrée en gamma suivant la méthode de Monkhorst et Pack [3]. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV.

III-1-1-Propriétés structurales du ZnO pur :

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue la première étape fondamentale. Pour cela, la maille élémentaire du ZnO utilisée correspond aux valeurs initiales des paramètres de maille a , b , c ainsi qu'aux coordonnées des positions atomiques et le groupe d'espace de la phase würtzite disponibles dans la dans la bibliothèque du serveur cristallographique [4]. Nous nous sommes basés sur ces données (Tableau III-1) pour construire une supercellule ($3 \times 3 \times 3$) contenant 108 atomes de ZnO (Figure III-1).

ZnO	X	Y	Z	\overline{XY}	\overline{XZ}	\overline{YZ}	Wykoff positions
a	3.24986Å						
b		3.24986Å					
c			5.20662Å				
Zn	1/3	2/3	1/2				2b
O	1/3	2/3	$\mu+1/2$ avec $\mu=0,375$				2b
α					90°		
β						90°	
γ				120 °			

Tableau III-1 : Paramètre de maille et coordonnées atomiques de ZnO.

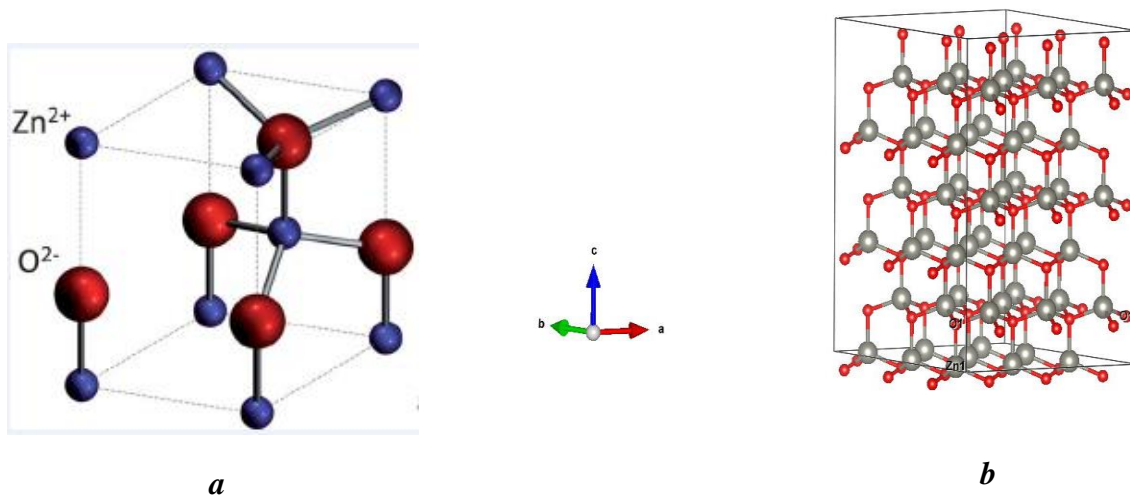


Figure III-1 : (a) Structure cristalline d'ZnO, (b) Supercellule cristalline d'ZnO avec le site symétrique C6.

III-1-2 Etude de la convergence des paramètres de calcul

III-1-2-1- Optimisation de l'échantillonnage (les points k) :

Pour obtenir les bonnes valeurs du nombre de points-k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de l'énergie de coupure E_{cut} ,

et on fait varier les valeurs du nombre de points k allant de $1 \times 1 \times 1$ à $6 \times 6 \times 6$ pour notre système [5], dans le tableau III-2 l'échantillonnage de la zone de Brillouin est présenté, basé sur une grille de points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [3]. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points- k (figure III-2). On remarque que pour des faibles valeurs des points k , l'énergie du système varie fortement. En revanche dans cette courbe l'énergie totale ne varie plus à partir de la limite $3 \times 3 \times 3$, ce qui implique la convergence du calcul. Cette limite représente la valeur optimisée dans la première zone de Brillouin correspondant à l'énergie totale/atome = -17.7483 eV.

K point	111	222	333	444	555	666
E_{cut} (eV)	-7.63518	-17.0948	-17.74829	-17.8384	-17.8544	-17.8582

Tableau III-2 : l'évolution de l'énergie totale du système de ZnO en fonction des points- k .

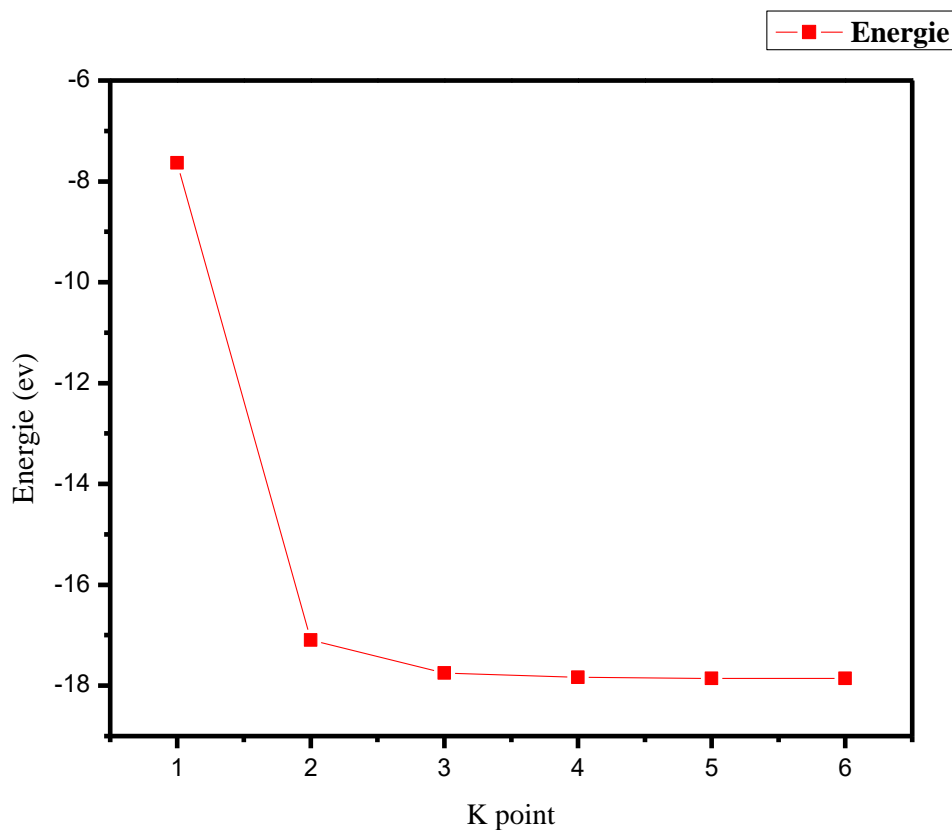


Figure III-2 : Optimisations du nombre de points k de ZnO.

III-1-2-2- Optimisation l'énergie de coupure E_{cut} :

Dans le fichier INCAR, il y a une grandeur qui varie avec le POTCAR, c'est l'énergie de coupure (cut-off energy) nécessaire pour l'expansion des ondes planes. Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de $3 \times 3 \times 3$. On commence par le pseudopotentiel à 300 eV (énergie minimale) et on varie l'énergie de coupure entre 300 et 600 eV, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale comme est montré dans le tableau III-3 et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs E_{cut} (figure III-3). Cette courbe nous montre que l'énergie totale converge dans les limites de 350 eV. On constate que la variation de l'énergie totale commence à se stabiliser à partir de 500 eV. Donc à partir de cette valeur on considère que le système est relaxé et qu'elle représente la valeur de notre cut-off energy [5].

E_{cut} (eV)	300	350	400	450	500	550	600
E_{tot} (eV)	-17.4379	-17.1444	-17.1343	-17.101	-17.0949	-17.0944	-17.0972

Tableau III-3 : les valeurs de l'énergie totale par atome en fonction l'énergie de coupure

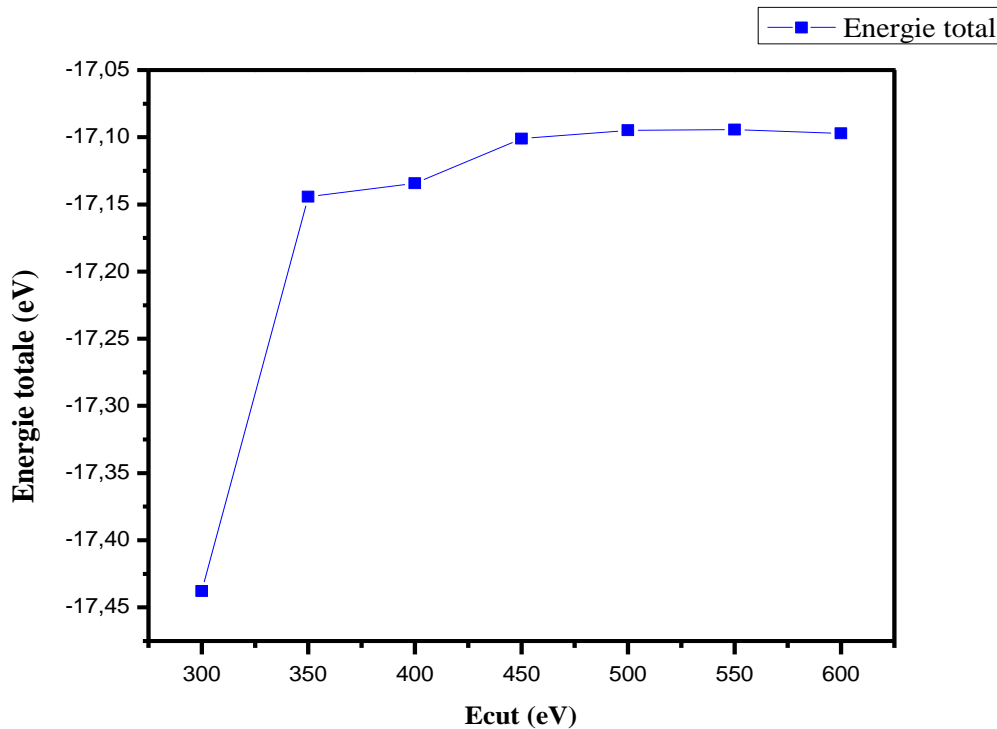


Figure III-3 : Optimisation l'énergie de coupure E_{cut} .

III-1-2-3- Optimisation des paramètres de maille et relaxation structurale :

Après avoir déterminé l'énergie de coupure E_{cut} ainsi que le nombre de points- k qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise ensuite pour déterminer les valeurs de paramètre de maille en fonction de l'énergie total. Pour cela nous avons relaxé la structure du ZnO, en cherchant à minimiser l'énergie et à annuler les forces d'Hellmann-Feynman [6], qui s'exercent sur les atomes.

Les énergies calculées pour différentes valeurs de paramètre de maille, sont ensuite tracées en fonction du volume par atome de la maille (tableau III-4). Les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité sont déterminées à partir de la valeur de l'énergie totale la plus basse (l'état fondamentale). Les valeurs du paramètre de maille sont variées de -10% à 10% à partir du paramètre de maille initial. Nous avons trouvé qu'à l'état d'équilibre, le volume est égale 12.43 Å³/atome correspondant à la valeur de l'énergie minimale -17.85 eV, ainsi les paramètres de maille obtenus après relaxation du système sont : $a = b = 3.289$ Å et $c = 5.307$ Å (Fig. III-4).

Volume (Å ³ /atome)	9.06	9.68	10.32	11	11.7	12.43	13.19	13.98	14.8	15.66	16.54
Energie (-eV)	15.27	16.32	17.05	17.52	17.78	17.85	17.79	17.60	17.33	17.97	17.56

Tableau III-4: les valeurs de l'énergie totale de système du ZnO et le volume de la maille par atome.

A partir de la courbe figure III-4, on peut déduire le module de rigidité à l'équilibre et sa dérivée, la procédure consiste à faire un fit des valeurs de E_{tot} en fonction du volume en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [7] donnée par:

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

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{III-2})$$

Où : B_0 , est le module de rigidité donné par la relation (III.2), V_0 est le volume d'équilibre, $E(V_0)$ est l'énergie au volume d'équilibre, et B'_0 : la dérivé du module de rigidité en fonction de la pression P à une pression nulle.

$$B'_0 = \partial B / \partial P \text{ à } P=0 \quad (\text{III-3})$$

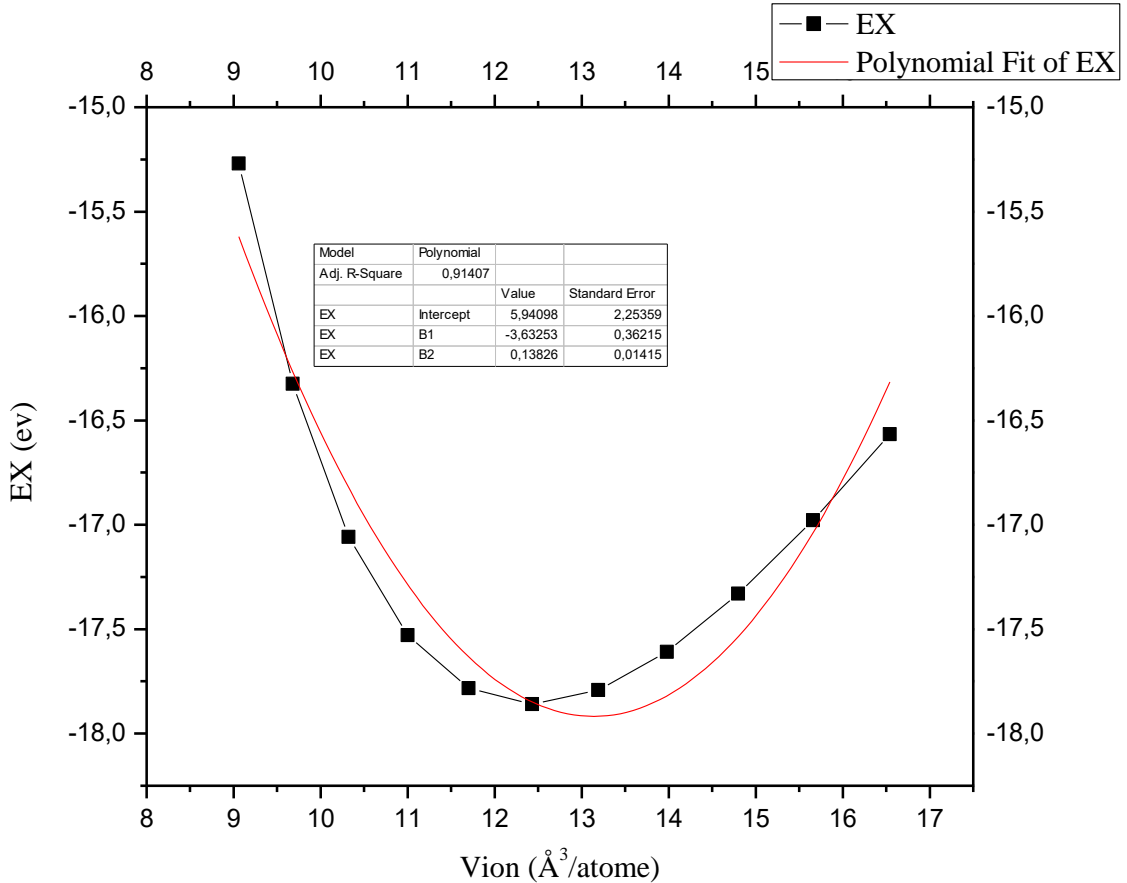


Figure III-4: les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume par atome
Calculées par la GGA-PBE.

Les valeurs obtenues des paramètres de maille (a et c), le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' calculés par la GGA-PBE sont données dans le tableau III-5. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [8-10].

ZnO	Calcul	expérimentale
Paramètre de maille a (Å)	3.289	3,2501
Paramètre de maille c (Å)	5.307	5,2071
Volume (Å ³)	49.71	48.552
B (GPa)	130	181 ^[8] , 183 ^[9]
B'	4.2	4 ^[8] , 4 ^[9]
Energie de formation (kJ/mol)	-172,79	-350.46 ± 0.27 ^[10]

Tableau III-5 : Paramètres de maille a et c, module de compression B, sa dérivée B' du ZnO pure et énergie de formation calculé théoriquement et expérimentalement.

On remarque que les valeurs $B = 130$ GPa, $B'=4.2$ sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales, par ailleurs les paramètres de maille obtenue ($a=3.289\text{Å}$ et $c=5,307\text{Å}$) sont surestimé par rapport aux valeurs expérimentales ($a=3,2501\text{Å}$ et $c=5,2071\text{Å}$). Pour l'énergie de formation qui a été calculé à une température 0 K, on obtient $-172,79$ kJ/mol.

III-1-2 Etude des paramètres de structure du ZnO dopé Lithium Li^+ :

Afin d'étudier l'influence du dopage de Li sur les propriétés structurales du ZnO, on considère le Li^+ (rayon ionique = 0.60Å) en position substitutionnelle du Zn^{2+} (rayon ionique = 0.74Å).

Comme pour le ZnO pur, l'énergie totale a été calculée avec la base d'ondes planes PAW et en utilisant l'approximation GGA-PBE avec une énergie de coupure de 500 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de $3 \times 3 \times 3$ points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack [3].

Les cellule de ZnO dopé Li (2% et 5%) utilisé dans les calcul est une maille hexagonale $a \times b \times c$, soit 108 atomes (Fig. III-5), l'ion de zinc est remplacé par l'ion de lithum dans le site symétrique C6, qui est indiqué sur la figure III-5 par la couleur verte, les boules grises représentent les atomes de zinc et les boules rouge les atomes d'oxygène.

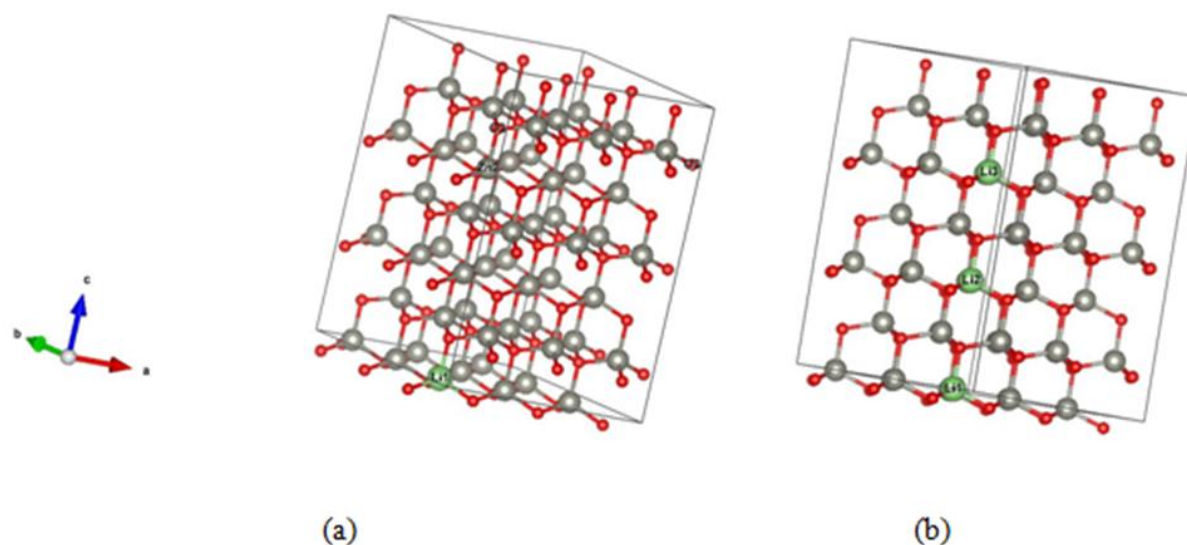


Figure III-5 : Supercellule de ZnO dopé Li^+ . (a) dopé 2%. (b) dopé 5%.

Les valeurs calculées des paramètres de réseau (a et c), le volume V , le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' obtenus par la GGA+PBE sont données par le tableau III-6.

	ZnO pure	ZnO dopé	Li^+
		2%	5%
Paramètre de maille a (Å)	3.289	3.290	3.150
Paramètre de maille b (Å)	3.289	3.290	3.150
Paramètre de maille c (Å)	5.307	5.401	5.125
Volume (Å ³)	49.71	49.71	42.20
B (GPa)	130	100	170
B'	4.2	3.7	3.9
Energie de formation (eV)	-1.797	-1.890	-2.045

Tableau III-6 : Les paramètres de maille a et c , le volume V le facteur de compressibilité B , sa dérivée B'

A partir du tableau III-6, on constate que pour le ZnO dopé a 2% (un seul atome de zinc est substitué par un atome de lithium dans la supercellule du ZnO (Fig III-5- a)), le volume de la maille est le même que pour le ZnO pure, aussi la valeur du paramètre a obtenue est très proche de celle du ZnO pure. Par contre, on remarque que le paramètre de maille c a augmenté

ce qui dénote une expansion du réseau dans l'axe c qui peut être dû à la polarisabilité de l'atome du lithium et celle de l'oxygène dans l'axe c pour former la liaison Li-O. La conséquence de cette expansion est constaté sur le module de compression B qui diminue par rapport à celui de ZnO pure.

Dans le cas du ZnO dopé 5% (trois atomes de zinc sont substitués par trois atomes de lithium dans la supercellule du ZnO (Fig III-5- b)), le volume de la maille diminue ainsi que les paramètres de maille décrivant donc une compression du réseau. Le module de compression augmente par rapport à celui du ZnO pure en conséquence de la compression du réseau. La valeur de l'énergie de formation du ZnO dopé 5% est supérieure à celle du ZnO dopé 2% ainsi que celle du ZnO pure, ceci implique l'utilisation d'une plus grande énergie pour former du ZnO dopé au lithium qui donnera lieu à une stabilité moindre de la structure du ZnO dopé 5% comparée à celle du ZnO dopé 2%, ainsi qu'à celle du ZnO pure qui est la structure la plus stable.

Dans tableau III-7, une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentalement de paramètres de maille pour le ZnO dopé 5% est présentée.

ZnO	a (Å)	c (Å)
ZnO calculé (pure)	3.289	5.307
ZnO calculé (dopé Li ⁺)	3.150	5.125
ZnO expérimentale (pure)	3,2501 ^[9]	5,2071 ^[11]
ZnO expérimentale (dopé Li ⁺)	3,249 ^[9]	5,207 ^[11]

Tableau III-7. Paramètres de maille calculés théoriquement et obtenus expérimentalement.

Dans le tableau III-7 on constate que les paramètres de maille obtenus pour un dopage de 5 % de lithium diminuent par rapport à ceux du ZnO pure, ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux [11].

III-2- l'étude des Propriétés électroniques :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) et de la structure de bande électronique qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III-2-1- Etude des propriétés électroniques du ZnO pur :

Afin d'étudier les propriétés électroniques du ZnO pure, deux méthodes d'approximation d'échange de corrélation GGA-PBE et GGA+U ont été utilisés.

III-2-1-1- La méthode GGA-PBE :

➤ Densité d'états (DOS) :

Dans un semi-conducteur, la densité d'états électroniques (DOS) présente une discontinuité qui marque la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système.

La figure III-6 représente la densité d'états totale et partielle du ZnO pur projetées entre -19.3 et 14.12 eV calculé par la GGA-PBE. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

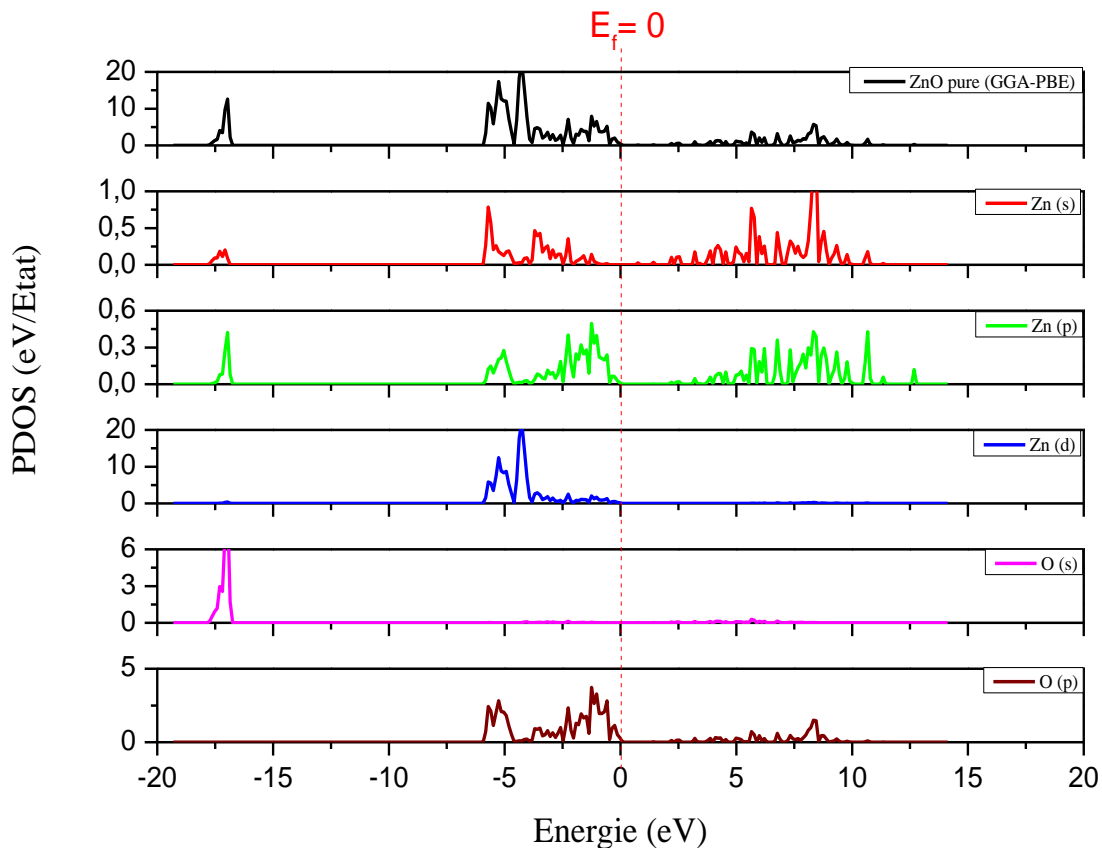


Figure III-6 : La densité d'état totale et partielle de ZnO pur calculé par la méthode GGA-PBE.

En remarque que la densité d'états totale du ZnO présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre [-17.75 et -16.96] eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O^{2-} .
- La deuxième région comprise entre [-5.82 et -2.47] eV, constituée des états 3d par des cations Zn^{2+} .
- Une région comprise entre [-2.36 et 0] eV dominée par les états 2p d'oxygène et qui représente le haut de la bande de valence.

Une forte hybridation est constatée entre les états 3d du zinc et 2p d'oxygène.

- Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par les états 4s du Zinc.

➤ **Structure de bande :**

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

La figure III-7 présente la structure de bande de ZnO pur (wurtzite) calculé par la théorie de la densité fonctionnelle DFT avec l'approximation du gradient généralisé Perdew, Burk et Ernzerhop GGA-PBE. Nous constatons que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ , ceci indique un gap direct, avec $E_g = E_c - E_v = 0.731$ eV. Cependant cette valeur est sous-estimée par rapport à la valeur du gap expérimentale 3.37 eV.

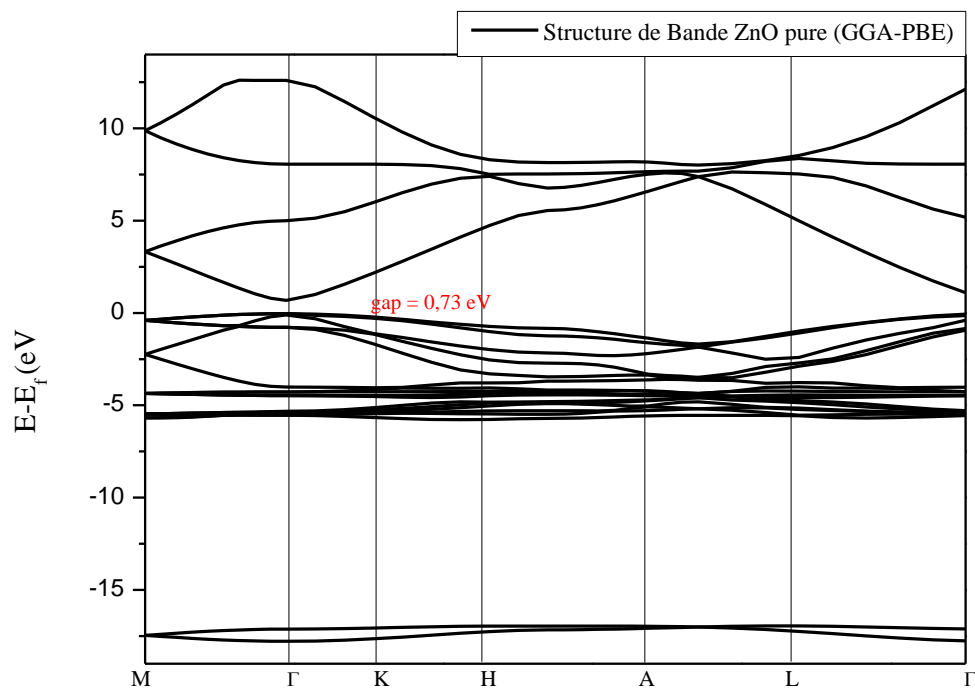


Figure III-7 : structure de bande de ZnO pure calculée par la méthode GGA-PBE

III-2-1-1- La méthode GGA+U :

➤ Calcul du paramètre de correction U_{eff} :

Suite à la difficulté d'obtenir une valeur optimale du gap énergétique du ZnO proche des valeurs de gaps expérimentaux en utilisant la méthode de calcul GGA-PBE. La détermination de la valeur de l'énergie de gap se fait par ajustement du paramètre U_{eff} [12]. Pour cela, il est nécessaire d'injecter le paramètre de correction U_{eff} pour localiser les niveaux de chaque élément dans la bande de valence et conduction de manière correcte. Le tableau III-8 résume l'ensemble des résultats obtenus par le calcul à partir de la méthode GGA+ U_{eff} . Il a été trouvé que la valeur d' U_{eff} correspondant aux niveaux localisés pour Zn est égale à 10 eV et pour O elle est égale à 7 eV.

Zn- U_{eff} (U-J) (eV)	O- U_{eff} (U-J) (eV)	Gap (eV)
1	7	0.73
2	7	0.73
3	7	0.73
4	7	0.80
5	7	0.83
6	7	0.97
7	7	1.42
8	7	1.89
9	7	2.22
<u>10</u>	<u>7</u>	<u>2.81</u>

Tableau III-8 : Optimisation du paramètre de correction qui améliore le gap énergétique.

Le calcul de structure de bande du composé ZnO a été réalisé par la méthode APW en se basant sur les approximations GGA+U (Fig. III-8).

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point k (Γ) dans la zone de Brillouin, confirmant que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe de valeur : $E_g = E_c - E_v = 2.81$ eV.

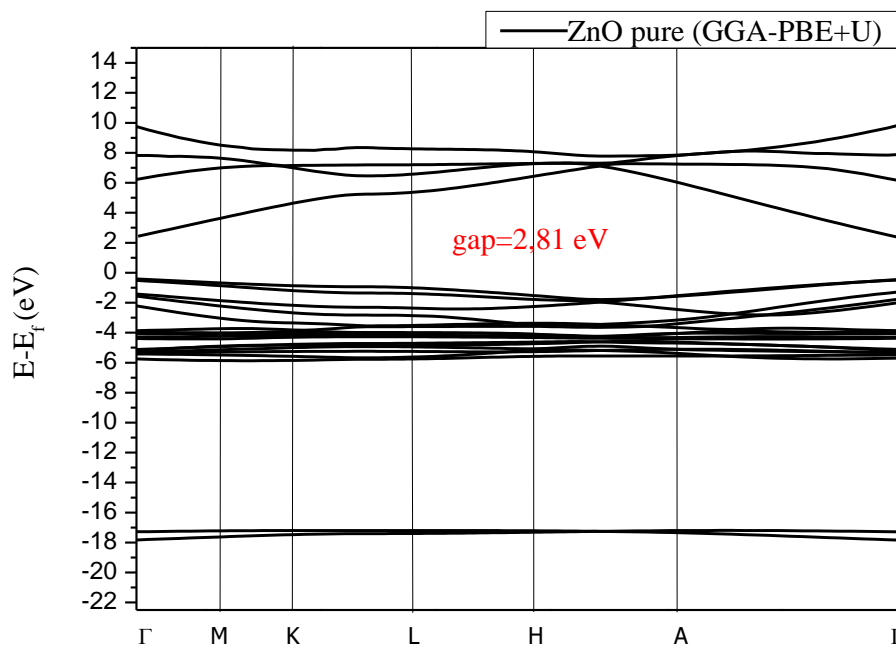


Figure III-8 : structure de bande de ZnO pure calculée par la méthode GGA+U.

Après le calcul du gap du ZnO pure par les méthodes GGA-PPE et GGA+U, nous remarquons que la GGA+U donne un meilleur résultat avec un gap égale à 2.81 eV, qui est plus proche de la valeur expérimentale $E_g = 3.37$ eV. Ce résultat nous a incités à utiliser cette méthode pour étudier les propriétés électroniques du ZnO dopé au lithium.

➤ **Densité d'états (DOS) :**

Le Figure III-9, illustrent les densités d'états totales et partielles du composé ZnO obtenues par l'approximation GGA+U. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Cette figure, montrent clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par le gap énergétique de chaque composé :

- la première région est localisée à environ $[-19.5$ et $-18]$ eV, elle est composée principalement des états 2s d'oxygène avec une faible contribution des états 4s et 3p du zinc.
- La seconde région comprise entre $[-7.5$ et $-5]$ eV, elle est dominée par les états 3d du zinc.

- La troisième bande comprise entre $[-4.5 \text{ et } 0] \text{ eV}$, est constituée par les états $2p$ d'oxygène, elle représente le haut de la bande de valence.

La forte hybridation est toujours constatée entre les états $3d$ du zinc et $2p$ d'oxygène.

- La dernière région supérieure à $2,81 \text{ eV}$ est constituée principalement par des états $4s$ du zinc, elle indique minimum de la bande de conduction.

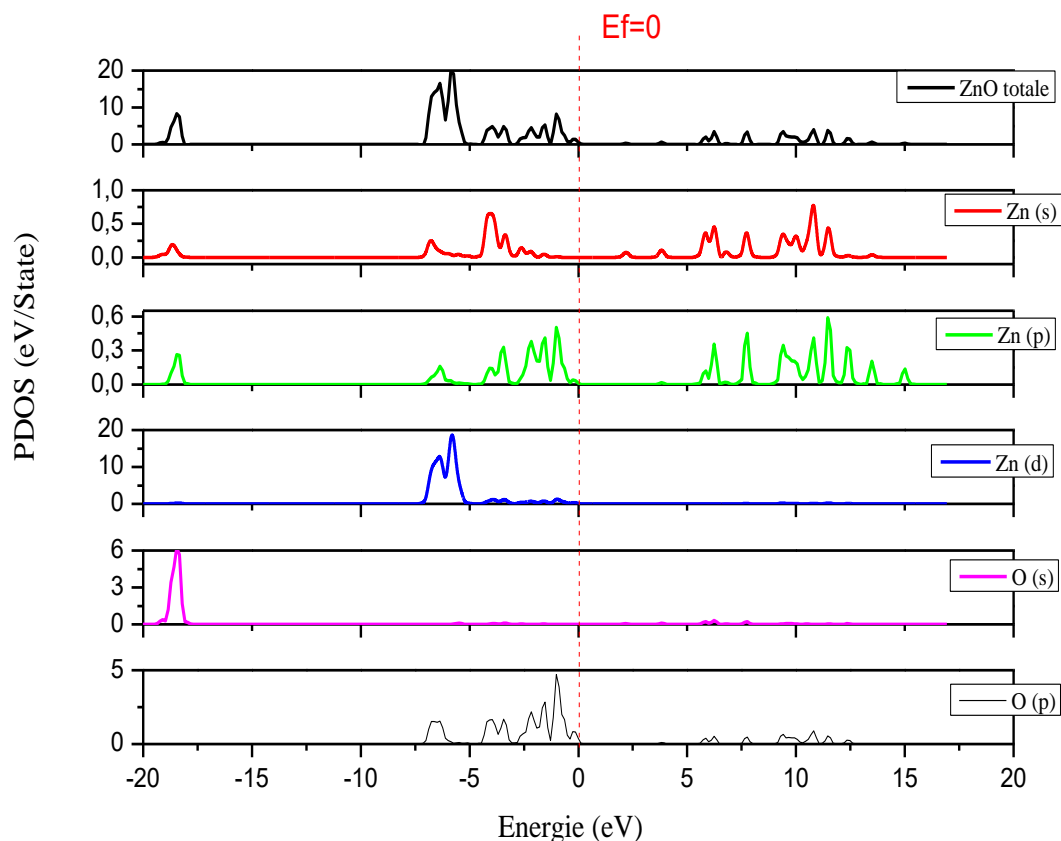


Figure III-9 : la densité d'état de ZnO pur calculé par la méthode GGA+U.

III-2-2- Etude des propriétés électroniques du ZnO dopé au lithium:

Dans cette partie on a étudié les propriétés électroniques dans la structure du ZnO dopé à 5 % car le nombre d'atome de Lithium (3 atomes) introduit dans la structure du ZnO par substitution est supérieure au nombre d'atomes de Li introduit dans la structure pour le dopage à 2 % (1 atome).

➤ **La densité d'état (DOS) :**

La figure III-10 représente la densité d'états totale et partielle du ZnO dopé Li projetées, entre -15 et 15 eV et calculée par la GGA+U. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

En remarque que la densité d'états totale du ZnO dopé Li^+ présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, environ -11 eV est dominée principalement par la contribution des états 3s du cation Zn^{2+} .
- La deuxième région comprise entre [-4.6 et -4] eV, constituée des états 3d du cations Zn^{2+} .
- Une région comprise entre [0 et -4] eV dominée par les états 4s de l'anion O^{2-} . Elle représente le haut de la bande de valence.

La forte hybridation entre les états 3d du zinc et 2p d'oxygène et 1s de lithium est observée.

- Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par les états 4s du zinc qui est au-dessus de 3.57 eV. On constate une hybridation entre les états 4s du zinc et les états 2s du lithium.

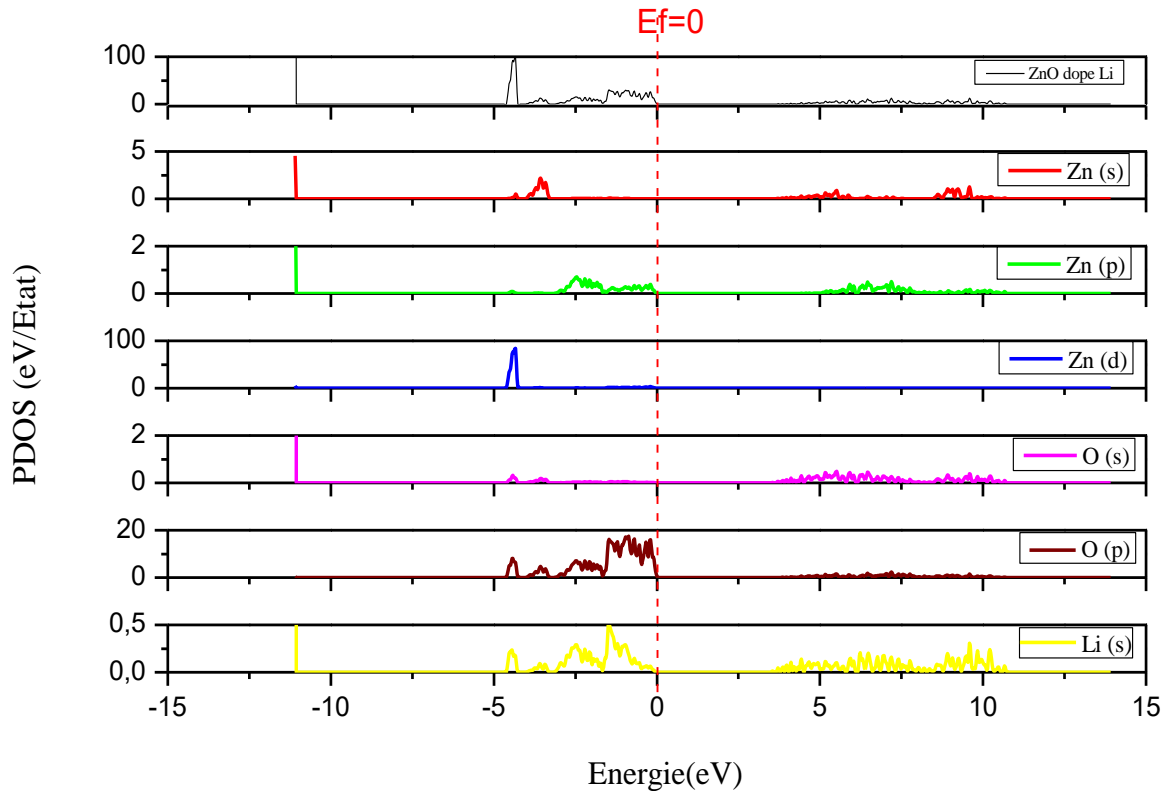


Figure III-10 : la densité d'état totale et partial de ZnO dope Li^+ calculé par la méthode GGA+U

L'augmentation du gap du ZnO dopé Li^+ comparée à celle du gap du ZnO pur est due à la taille du rayon ionique du Li^+ qui est inférieure à celle de Zn^{2+} et par conséquent le paramètre de maille de la structure dopée est diminué causant la compression du réseau comme il a été observé dans les résultats des paramètres structuraux tableau III-6. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux observés [11].

➤ Structure de bande :

La figure III-11 montre l'effet du dopage de Li sur la structure de bande de ZnO qui a été calculé par l'approximation du gradient généralisé Perdew, Burk et Ernzerhop : GGA+U. Où nous tirons la valeur du Gap au point Γ avec $E_g = E_c - E_v = 3.57 eV$, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent toujours dans le même point (Γ), qui est situé au centre de la zone de Brillouin, ce qui indique toujours que le ZnO dope Li^+ reste un semi-conducteur à gap direct. D'autre part on remarque que le maximum de la bande de valence a diminué ce qui a causé l'augmentation du gap jusqu'à 3.57 eV. Ceci indique que

notre matériau a tendance à devenir plus transparent et plus résistif. Hamoum et al [12] ont relié cette diminution du maximum de BV dans le cas du dopage du ZnO par le lithium à 6,25 %, à la présence d'états accepteur dans le gap dûs à la non compensation de charge totale de l'oxygène par le lithium, ce qui va induire une conductivité type p. Pour notre part ceci nécessite davantage d'investigation.

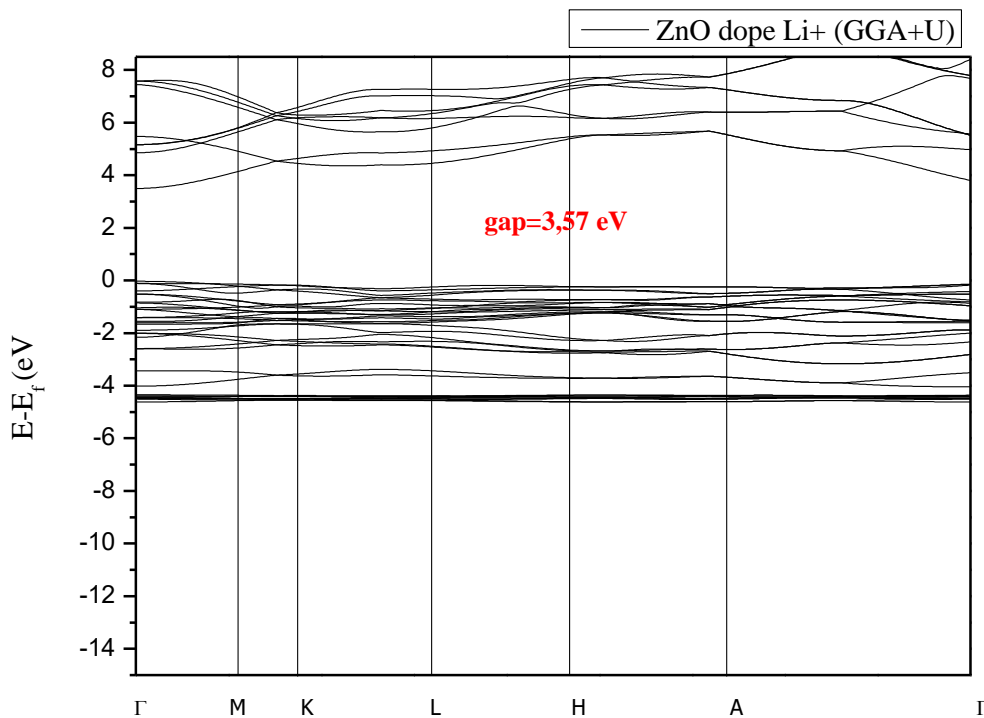


Figure III-11 : la structure de bande de ZnO dope Li⁺ calculé par la méthode GGA+U

III-3- Références Bibliographiques :

- [1] 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(11)**, 6671, (1992).
- [2] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter., **9(4)**, 767, (1997).
- [3] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, Phys. Rev. B, **13**, 5188, (1976).
- [4] serveur cristallographie, <http://www.cryst.ehu.es/>.
- [5] M. Taibeche, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, (2017).

- [6] G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Lumin Mater* Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [7] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, **30**, 244, (1944).
- [8] F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian. *Phys. Rev. B*, **68**, 104101, (2003).
- [9] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, M.P. Pasternak, *Phys. Rev. B*, **53**, 11425, (1996).
- [10] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, fifteenth ed., McGraw-Hill, New York, (1998).
- [11] W. Bekhti, Thèse de doctorat, Université d'Oran I Ahmed ben Bella avec l'Université Claude Bernard Lyon I, (2015).
- [12] H. Ahmoum, M. Boughrara, M.S. Su'ait, M. Kerouad, *Chem. Phys. Lett.*, **719**, 45, (2019).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, on s'est intéressés à l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques du ZnO dans la phase würtzite dopé au lithium par le biais des méthodes ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code de calcul Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP).

En premier lieu, les propriétés structurales du ZnO pure et dopé au lithium ont été étudiées, par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA+ PBE) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Nous avons constaté que les paramètres de maille diminues lorsque le dopage au lithium augmente à 5% ceci est dû au rayon ionique du lithium qui est inférieure à celui du zinc, ces résultats est en bon accord avec les résultats expérimentaux, où une diminution des paramètres de maille a et c a été observée donnant lieu à une compression du réseau. Par ailleurs le module de compressibilité diminue pour un dopage de 2% et augmente pour le dopage à 5% comparé à celui du ZnO pure, cette variation peut être liée à la variation des paramètres de réseau observée dans les deux cas.

L'énergie de formation obtenue montre que la formation d'un cristal de ZnO dopé lithium consomme d'avantage d'énergie qu'un cristal de ZnO pure qui présente une structure plus stable car consommant moins d'énergie.

L'étude de gap de ZnO pure a été réalisé en utilisant deux méthodes d'approximation GGA-PBE et GGA +U pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Nous avons constaté que l'approximation GGA+PBE sous-estime l'énergie du gap du ZnO par rapport aux valeurs expérimentales. Afin d'améliorer l'estimation du gap du ZnO pure, l'approximation GGA +U a été utilisée. Une amélioration de l'estimation de l'énergie de gap a été remarquée en étant plus proche des valeurs expérimentales.

Suite aux résultats obtenus pour les propriétés électroniques dans le cas du ZnO pure, l'approximation GGA+U a été retenue afin de déterminer les propriétés électroniques du ZnO dopé. Une diminution du maximum de la bande de valence a été observée, donnant lieu à une augmentation de l'énergie du gap par rapport au ZnO pure. Nos résultats pourront être très utiles pour les expérimentateurs afin de développer des matériaux ZnO plus transparents ainsi qu'obtenir du ZnO type P, pour ce dernier, davantage d'investigation sont nécessaires.

ملخص :

يتعلق العمل المنجز في سياق هذه الأطروحة بالدراسة النظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية لخواص أكسيد الزنك المطعم بالليثيوم ($Zn_{(1-x)}Li_xO$). أجريت هذه الدراسة في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) عن طريق الكمون الكانب والموجات المستوية المتزايدة (PS-PAW) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل والارتباط، ونفذت في رمز الحسابات VASP. من خلال هذه الطريقة، حددنا الخواص الهيكلية (خصائص الشبكة البلورية و معامل الانضغاط) لأكسيد الزنك المطعم بالليثيوم. تم تفسير نتائج المتحصل عليها و مقارنتها بالنتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

Résumé :

Les travaux effectués dans le cadre de ce mémoire concernent l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé Lithium ($Zn_{(1-x)}Li_xO$). Cette étude a été réalisée dans le cadre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et par la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes augmentées (PS-PAW) en utilisant l'approximation gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC), implémentées dans le code VASP. A partir de cette méthode nous avons déterminé les propriétés structurales (les paramètres de maille et le module de compression) du ZnO dopé au lithium, ainsi que les propriétés électroniques. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Abstract:

The work carried out in the context of this memoir concerns the theoretical study of the structural and electronic properties of lithium-doped ZnO ($Zn_{(1-x)}Li_xO$). This study was carried out in the framework of density functional theory (DFT) with pseudopotential and augmented plane wave (PS-PAW) method using the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential exchange and correlation (XC), implemented in the VASP code. From this method, we have determined the structural properties (mesh parameters and compression modulus) of lithium doped ZnO, as well as the electronic properties. The results of our simulation have been discussed and compared with the experimental and theoretical results available.

