



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

**ETUDE PAR DFT DES PROPRIETES
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES
ET OPTIQUES DU $ZnSe_{1-x}O_x$**

Mémoire présenté par

Leila REDJOUH

Pour l'obtention du grade de

Master

En : Physique des Matériaux

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr Djamel Rahou	Président	Université de Djelfa
Dr Ahmed Gueddim	Encadreur	Université de Djelfa
Dr Abdelkrim Naas	Examineur	Université de M'sila

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents,

Mes sœurs Lyamna et Fatima,

Mes frères Elkhayer, Moustafa, Salim et Nabil.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Materials Science and Informatics Laboratory (MSIL)*, de la Faculté des Sciences et de la Technologie, de l'Université Djelfa. A cet effet, je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur A.GUEDDIM le Directeur du *MSIL*, pour m'avoir confié ce travail, avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur Djamel Rahou Maître de Conférences à l'Université de Djelfa, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Messieurs Abdelkrim Naas et Lakhdar Gacem, Maîtres de Conférences à l'Université de Djelfa pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également tous mes collègues et amies et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre 1 Propriétés physiques des composés ZnSe et ZnO	
1.1. Introduction.....	5
1.2. Propriétés du ZnSe.....	5
1.2.1. Configuration électronique.....	5
1.2.2. Structure cristallographique	6
1.2.3. Propriétés électriques.....	8
1.2.4. Propriétés Optiques.....	9
1.2.5. Les transitions de phase.....	10
1.3. Propriétés du ZnO.....	10
1.3.1. Propriétés Structurales.....	10
1.3.2. Propriétés électriques.....	11
1.3.3. Propriétés électroniques.....	12
1.3.4. Propriétés Optiques.....	13
1.3.5. Propriétés électro-optiques.....	15
1.4. Première zone de Brillouin.....	16
1.4.1. Les points de haute symétrie.....	16
1.4.2. Les lignes de haute symétrie.....	17
1.5. Conclusion.....	17
Chapitre 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	
2.1. Introduction.....	21
2.2. Equation de Schrödinger.....	21

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
2.4. Méthodes quantiques.....	23
2.4.1. Méthode Hartree-Fock.....	23
2.4.2. Méthode de la fonctionnelle de la densité.....	24
2.4.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	24
2.4.2.1.1. Premier Théorème.....	24
2.4.2.1.2. Second Théorème.....	25
2.4.2.2. Théorème de Kohn et Sham.....	26
2.4.2.2.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	29
2.4.2.2.2. Local Spin Density Approximation (LSDA).....	30
2.4.2.2.3. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
2.5. Algorithme de calcul.....	31
2.6. Conclusion.....	31
 Chapitre 3 Résultats et discussions	
3.1. Introduction.....	34
3.2. Détails computationnels.....	34
3.3. Propriétés structurales.....	35
3.4. Propriétés optoélectroniques.....	40
3.4.1. Gaps d'énergie.....	40
3.4.2. Fonction diélectrique.....	41
3.4.3. Indice de réfraction.....	43
3.4.4. Réflectivité.....	44
3.5. Conclusion.....	45
Conclusion	48

Liste des Figures

<i>Fig.1.1. Maille zinc-blende.....</i>	7
<i>Fig.1.2. Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.....</i>	7
<i>Fig.1.3. Schéma de la structure hexagonale compact.....</i>	11
<i>Fig.1.4. Structure cristalline du ZnO.....</i>	11
<i>Fig.1.5. Transmission optique des films minces ZnO recuits à 500 °C.....</i>	13
<i>Fig.1.6. (a) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure würtzite. (b) Énergie de gap du ZnO et de divers semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille.....</i>	15
<i>Fig.2.1. Principe du cycle autocohérent.....</i>	31
<i>Fig.3.1. Energie totale en fonction du volume pour ZnSe_{1-x}O_x dans la phase B3 en utilisant la GGA.....</i>	38
<i>Fig.3.2. Paramètre de maille en fonction de la composition x pour ZnSe_{1-x}O_x dans la phase B3 en utilisant la GGA.....</i>	39
<i>Fig.3.3. Gaps d'énergie E_Γ^Γ, E_Γ^X et E_Γ^L en fonction de la composition x pour ZnSe_{1-x}O_x dans la phase B3 en utilisant la GGA(ligne pointillée) et la EV-GGA (ligne continue).....</i>	41
<i>Fig.3.4. Partie réelle de la fonction diélectrique du ZnSe_{1-x}O_x pour différentes compositions x.....</i>	42
<i>Fig.3.5. Partie imaginaire de la fonction diélectrique du ZnSe_{1-x}O_x pour différentes compositions x.....</i>	43
<i>Fig.3.6. Indice de réfraction du ZnSe_{1-x}O_x pour différentes compositions x.....</i>	44
<i>Fig.3.7. Réflectivité du ZnSe_{1-x}O_x pour différentes compositions x.....</i>	45

Liste des Tableaux

Tableau 1.1. Partie du tableau périodique montrant les éléments de notre étude (en gras éléments II et VI).....	5
Tableau 1.2. Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments S et Se.....	6
Tableau 1.3. Paramètre de maille des composés ZnS et ZnSe.....	8
Tableau 1.4. Propriétés cristallographiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.....	8
Tableau 1.5. Propriétés électriques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.....	9
Tableau 1.6. Propriétés optiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.....	9
Tableau 1.7. Quelques propriétés électriques du ZnO.....	12
Tableau 3.1. Paramètre de maille à l'équilibre (a_0), module de compression (B_0) et la dérivée du module de compression par rapport à la pression (B'_0) du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans les phases B3 en utilisant l'approximation GGA pour différentes compositions d'oxygène x.....	39

INTRODUCTION

Les alliages très désaccordés (Highly mismatched alloys, HMAs) constituent une nouvelle classe émergente des matériaux semiconducteurs. Leurs propriétés fondamentales sont grandement modifiées par la substitution isoélectronique d'une petite fraction des atomes hôtes par un élément possédant une électronégativité très différente [1-4], par exemple l'azote dans le GaAs et l'oxygène dans le ZnSe.

L'on s'attend dans le cas des alliages à haute concentration d'oxygène à avoir un paramètre de courbure (bowing) des gaps d'énergie élevé [3,5,6]. Ceci pourrait être du à l'interaction entre le niveau d'énergie localisé originaire des atomes électronégatifs et les bandes d'énergie du matériau hôte [5].

Ce type d'alliages (HMAs) suscite actuellement un intérêt de plus en plus croissant au vu de leurs propriétés physiques inhabituelles et leur potentielles applications dans le domaine de l'optoélectroniques [5,7-11]. Parmi ces applications on peut citer les diodes laser, les diodes électroluminescentes et les photodétecteurs. En outre, ces alliages peuvent être utilisés pour la fabrication des cellules solaires à bande intermédiaire [10,11] puisque l'incorporation d'oxygène résulte en des états électroniques dans la bande interdite avec d'excellentes propriétés radiatives et de longues durées de vie des porteurs [12].

L'importance technologique de ces systèmes de matériaux impose la connaissance de leurs paramètres de bandes tels que les propriétés structurales, électroniques et optiques. Dans ce mémoire nous adressons à l'étude de telles propriétés de l'alliage $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans sa phase zincblende. Nous avons ainsi étudié le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, tous en fonction de la composition x dans l'intervalle 0-1. Nous avons aussi examiné les propriétés

électroniques et optiques comme les différents gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{Γ}^L , la fonction diélectrique avec ses deux parties réelles et imaginaire, l'indice de réfraction et la réflectivité. Toutes ces quantités sont d'une importance capitale lors de la modélisation des structures quantiques telles que les puits quantiques, les quantum dots et les superréseaux. Nos calculs sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant seule l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les propriétés structurales et conjointement les approximations GGA et EV-GGA (approximation du gradient généralisé de Engel-Vosko) pour les propriétés électroniques et optiques [13,14].

Notre mémoire est organisé comme suit :

Dans le chapitre 1, nous présentons un résumé des propriétés physiques fondamentales du ZnSe et du ZnO qui constituent les composés parents de notre alliage ternaire. Le cadre théorique dans lequel la présente étude à été conduite est étalé dans le chapitre 2. Enfin, dans le chapitre 3 sont présentés et discutés les principaux résultats obtenus au terme de notre étude.

REFERENCES

- [1] Special Issue: III-N-V Semiconductor Alloys [Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 741].
- [2] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J.W. Beeman, J.W. Ager, E.E. Haller, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, P. Becla, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1571.
- [3] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, P. Becla, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 246403.
- [4] K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, J.W. Beeman, P. Becla, Phys. Status Solidi B 241 (2004) 660.
- [5] Y. Nabetani, T. Okuno, K. Aoki, T. Kato, T. Matsumoto, T. Hirai, Phys. Status Solidi (C) 3 (2006) 1078.
- [6] Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, T. Kato, T. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1148.
- [7] Y. Nabetani, T. Okuno, K. Aoki, T. Kato, T. Matsumoto, T. Hirai, Phys. Status Solid (a) 203 (2006) 2653.
- [8] W. Wang, W. Bowen, S. Spanninga, S. Lin, J. Phillips, J. Electron. Mater. 38 (2009) 119.
- [9] A.S. Lin, W. Wang, J.D. Phillips, J. Appl. Phys. 105 (2009) 064512.
- [10] W. Wang, A.S. Lin, J.D. Phillips, W.K. Metzger, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 261107.
- [11] T. Tanaka, K.M. Yu, A.X. Levander, O.D. Dubon, L.A. Reichertz, N. Lopez, M. Nishio, W. Walukiewicz, Japan, J. Appl. Phys. 50 (2011) 082304.
- [12] J.D. Cuthbert, D.G. Thomas, Phys. Rev. 154 (1967) 763.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

Chapitre 1

PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES ZnSe ET ZnO

1.1. Introduction

Les semiconducteurs II-VI sont des composés constitués d'éléments des groupes II et VI du tableau périodique. Ils présentent généralement des caractéristiques similaires à celles des semiconducteurs dits III-V ou IV. Leurs liaisons sont de plus en plus ioniques vu le transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI comparés aux composés III-V. L'interaction de Coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. C'est pourquoi la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par un gap d'énergie supérieur à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Les semiconducteurs II-VI à large bande interdite trouvent application dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes lasers opérant dans la région visible du spectre par contre ceux à petit gap sont candidats pour la fabrication de détecteurs infrarouges [1].

1.2. Propriétés du ZnSe

1.2.1. Configuration électronique

Les systèmes Zn-VI, comme le ZnSe ou encore le ZnS, sont des matériaux constitués du zinc qui se trouve dans la colonne IIB et d'un chalcogène de la colonne VIA qui pourrait être S, Se ou Te, comme il est illustré dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1. Partie du tableau périodique montrant les éléments de notre étude (en gras éléments II et VI)

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn³⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd⁴⁸	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg⁸⁰					

Le zinc possède trente électrons dont la configuration électronique est: [Ar] $3d^{10}4s^2$ alors pour les chalcogènes, la configuration électronique ainsi que le numéro atomique sont rassemblés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2. Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments S et Se.

Chalcogène	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
Soufre (S)	16	[Ne] 3s ² 3p ⁴
Sélénium (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

Les atomes du groupe II possèdent 2 électrons de valence alors que ceux du groupe VI en possèdent 6. Quatre configurations de type sp³ sont formées. D'une manière qualitative les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II ; de ce fait il y aura un transfert relatif de charge (les électrons 4s² du Zn passent au niveau 3p du S), d'où l'apparition d'un caractère ionique.

Pour assurer la structure diamant propre à tous ces composés, le sélénium tend à capter deux électrons des atomes de la colonne VI pour former les liaisons covalentes tétraédriques. De ce fait ces cristaux présentent un certain degré de covalence bien que le transfert de deux électrons vers le sélénium (cation) leur confère un caractère ionique. Ces composés sont alors ni purement covalents, ni purement ioniques.

1.2.2. Structure cristallographique

Les composés binaires semiconducteurs ZnSe, ZnS, etc. cristallisent dans un arrangement zincblende (Fig.1.1) avec un environnement tétraédrique et une même hybridation sp³. La structure zincblende est une structure d'origine cubique appartenant au groupe spatial $F4\bar{3}m$ (Td). La maille élémentaire de cette structure est presque identique à celle du diamant à la seule différence, que chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique, par quatre atomes de l'espèce opposée. De ce fait, ces composés sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie et, ainsi, sont capables de donner naissance à des effets piézo-électriques ainsi qu'à d'autres effets dépendants de la symétrie polaire. On note que la structure zincblende présente un taux de compacité de l'ordre de 0.34. Elle est donc considérée comme une structure ouverte : d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. La Fig.1.2 représente la zone de Brillouin pour une structure zincblende. Les paramètres cristallins relatifs aux binaires ZnSe, et ZnS sont donnés dans le Tableau 1.3.

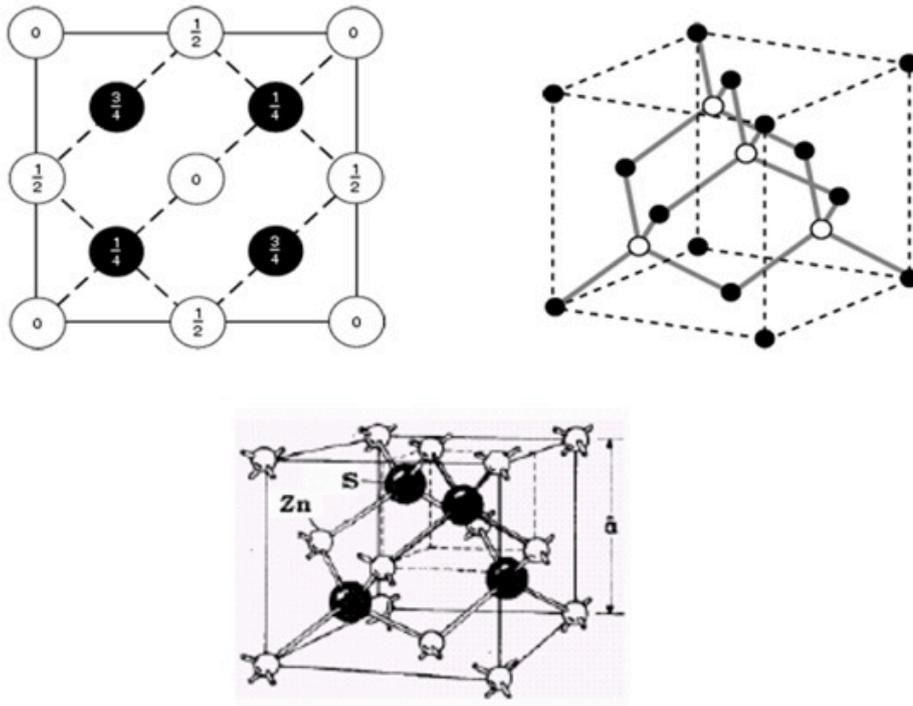


Fig.1.1. Maille zincblende.

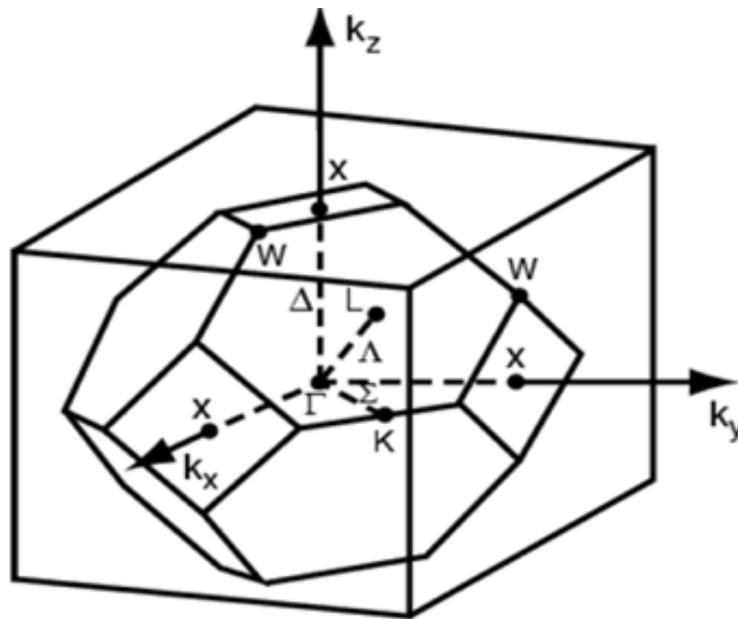


Fig.1.2. Zone de Brillouin de la structure zinc-blende

Tableau 1.3. Paramètre de maille des composés ZnS et ZnSe.

Composé	a (Å)
ZnS	5.409
ZnSe	5.668

Tableau 1.4. Propriétés cristallographiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.

Propriété	Valeur
Paramètre de maille	cubique $a = 5.65\text{Å}$ hexagonal $a = b = 3.99\text{Å}$ et $c = 6.55\text{Å}$
Rayon ionique	$R(\text{Zn}^{2+}) = 0.88\text{Å}$ $R(\text{Se}^{2-}) = 1.98\text{Å}$
Liaison	Partiellement ionique $f = 0.676$
Énergie des phonons optiques longitudinaux	31 meV
Densité	$\rho = 5.263 \text{ g.cm}^{-3}$
Dureté (échelle de Knoop)	120
Température de fusion	1793 K
Conductivité thermique	$C_T = 18 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficient linéaire d'expansion thermique	$7.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

1.2.3. Propriétés électriques

Le ZnSe a été pendant longtemps un matériau candidat pour la réalisation de diodes émettant dans le bleu, principalement en raison de son grand gap direct de 2.69 eV. Dans ce sens, la littérature sur les propriétés électriques du ZnSe est abondante. Le chrome est souvent présenté comme un inhibiteur qui détruit cette luminescence dans le visible. Le chrome est un défaut profond et donc il sert d'impureté qui empêche la luminescence bande à bande ou donneur-accepteur. La première caractéristique que l'on peut donner du ZnSe est qu'il s'agit d'un semiconducteur à gap direct. Cependant, la présence de défauts profonds, comme le fer ou le chrome, crée d'excellents centres de recombinaison non-radiative. Un autre travail important concerne la réalisation d'hétérostructures, notamment des puits quantiques et les boîtes quantiques et les nanoparticules pour la réalisation de sources dans le domaine du bleu-UV.

Tableau 1.5. Propriétés électriques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.

Propriété	Valeur
Énergie de gap	2.69 eV @ 300K 2.82 eV @ 4K
dE_{gap}/dT	$-4 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$
Énergie de liaison des excitons	19 meV
Énergie des phonons optiques	31 meV
Seuil d'ionisation bande-à-bande	3.2 eV
Masse effective des électrons	$0.170m_e$
Masse effective des trous	$0.85m_e$ (trous lourds) $0.149m_e$ (trous légers)
Mobilité des électrons	$530 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à 300K
Mobilité des trous	$110 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ à 300K

1.2.4. Propriétés optiques

Le ZnSe possède un gap direct, qui lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et donc d'avoir des transitions radiatives. Cette propriété est la cause principale de l'application de ZnSe dans le domaine de l'optoélectronique [3]. Son gap d'énergie est égal à 2.72 eV à 100 K [2] et 2.70 eV à 300 K [4,5].

Tableau 1.6. Propriétés optiques du ZnSe, sauf mention contraire, il s'agit des propriétés correspondant au cristal cubique.

Propriété	Valeur
Indice de refraction	$n = 2.578 @ 632.8\text{nm}$ $2.444 @ 1.75 \mu\text{m}$ $2.436 @ 2.5 \mu\text{m}$ $2.4 @ 10.6 \mu\text{m}$
Constante diélectrique	$\epsilon(0) = 8.1-9.2$ $\epsilon(\infty) = 5.4-6.2$
Coefficient Thermo-optique dn/dT	$7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} @ 10.6 \mu\text{m}$
Bande de transmission	$0.47^{-20} \mu\text{m}$

Énergie de gap	2,67 eV @ 300K 2,82 eV @ 4K
Non-linéarité du second ordre X_2	30pmW ⁻¹
Section efficace d'émission	130×10 ⁻²⁰ cm ² @ 2.45 μm
Section efficace d'absorption	110×10 ⁻²⁰ cm ² @ 1.78 μm
Durée de vie de l'émission	5.5μs 8μs
Intensité de saturation	11 kWcm ⁻²

1.2.5. Les transitions de phase

La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl. Pour le ZnSe, la phase métastable wurtzite est commune aux conditions ambiantes, et beaucoup de polytypes intermédiaires ont été également observés. La pression de transition du composé ZnSe de la phase zinc blende à la phase NaCl est autour de 13 GPa [6,7]. Les expériences récentes de Raman ont montré l'existence des anomalies au-dessous de cette pression [8,9], mais à part les expériences de Raman [10,11] et les études par ADX [2] aucune discontinuité structurale apparente dans cette région n'a été localisée. McMahon et Nelmes [12] ont observé cependant une transition continue très lente de NaCl → Cmcm à 30.0 GPa, ils ont également observé la possibilité d'une autre déformation au-dessus de 48 GPa.

1.3. Propriétés du ZnO

1.3.1. Propriétés Structurales

L'oxyde de zinc est un semiconducteur binaire II-VI qui cristallise dans le système hexagonal, structure wurtzite ($a=b=0.32497$ nm et $c=0.52042$ nm). Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° (Fig.1.3)) et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont: O: (0,0,0) ; (2/3,1/3,1/2) et Zn: (0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8). Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa (Fig.1.4). D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion; la structure est relativement ouverte et

les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 Å de rayon. En couches minces, ZnO a une structure polycristalline avec une orientation préférentielle le long de l'axe \vec{c} (002) perpendiculaire à la surface du substrat (perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{b})); on peut privilégier cette orientation en ajustant soit l'épaisseur de la couche, soit la température du substrat, soit la concentration du dopant [13-15].

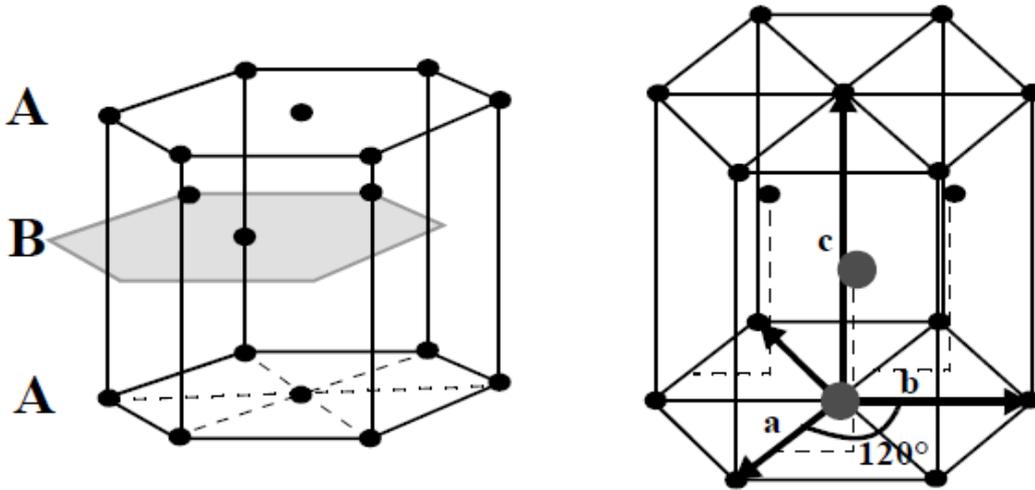


Fig.1.3. Schéma de la structure hexagonale compacte.

- Structure hexagonale würtzite
- Groupe d'espace: P63mc
- Paramètres:

$$a=3,25\text{\AA} \quad c=5,12\text{\AA}$$

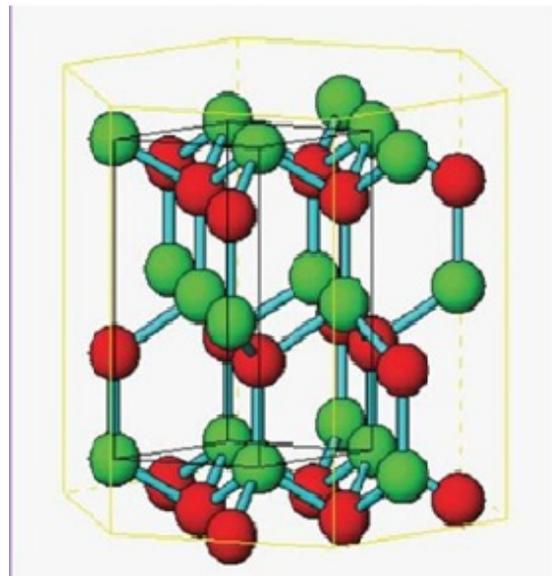


Fig.1.4. Structure cristalline du ZnO.

1.3.2. Propriétés électriques

Le ZnO est un semiconducteur à gap direct [16,17]. 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. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [18]. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [19]. Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO.

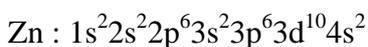
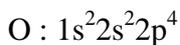
Tableau 1.7. Quelques propriétés électriques du ZnO [18].

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

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle ZnO et lacune d'oxygène (VO), la deuxième est intentionnelle (dopage) [15].

1.3.3. Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semiconducteur ZnO.

La largeur de la bande interdite pour le ZnO est de 3.37 eV à la température ambiante [20,21]. Cette valeur varie avec la température. Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de Zn, de O ou se mettre en position interstitielle. De même, sans le dopage, les atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles (Zn). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupés)

de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques des semiconducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.)[13].

1.3.4. Propriétés Optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [22]. En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

- Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence, qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroît rapidement et s'annule.
- Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.
- Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée [14].

La courbe suivante résume les différentes zones de transmission.

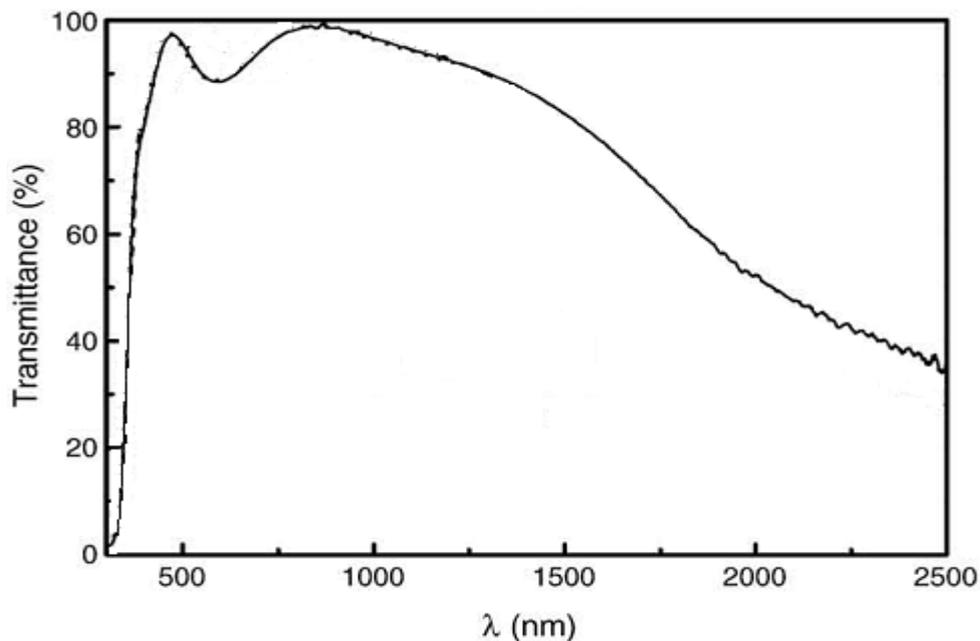


Fig.1.5. Transmission optique des films minces ZnO recuits à 500 °C [23].

L'indice de réfraction n de ZnO, qui est défini comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le ZnO massif (v) et dans le vide ($c = 3 \times 10^8$ m/s), est égale à : $n=c/v=2$ [24]. En couches minces il a une valeur comprise entre 1.7 et 2.2. La valeur de l'indice n et du coefficient d'absorption α dépendent des conditions d'élaboration des couches. Le coefficient d'absorption optique α est défini par le rapport entre l'absorbance et la longueur du chemin optique parcouru par une onde électromagnétique dans un milieu donné [13]. Les indices de réfraction des films sont déterminés à partir des valeurs des transmissions correspondantes à la position du premier minima de la transmission [24] :

$$n = \left[\sqrt{n_0 n_1} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}} \right) \right] \quad (1.1)$$

n_0 : Indice de réfraction du vide

n_1 : Indice de réfraction du substrat

Les longueurs d'ondes correspondantes au premier minima de la transmission sont utilisées pour déterminer l'épaisseur d des films ; et cela après avoir calculé n [12].

$$n.d = \left[\frac{1}{4} (2m + 1) \lambda \right] \quad (1.2)$$

Où λ est la longueur d'onde.

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

1.3.5. Propriétés électro-optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 et qui possède une bande interdite directe d'environ 3.4 eV à 300°K (Fig.1.6(a)). Le ZnO fortement dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron-trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée. En comparaison, la force de l'exciton dans le GaN est d'environ 20 meV.

De plus, on peut voir sur la Fig.1.6 (b) l'existence d'alliages de gap plus grand $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($ZnMgO$) ou plus petits $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($ZnCdO$). L'existence de ces alliages permet d'envisager des structures LED à base de puits quantiques, dites hétérostructures, avec par exemple une barrière de $ZnMgO$ et un puits de ZnO , qui permettent d'augmenter les recombinaisons radiatives par confinement des porteurs et donc d'améliorer le rendement lumineux du dispositif.

Il faut noter cependant que le paramètre de maille de ces alliages varie avec leur composition, ce qui risque de se manifester par l'apparition de dislocations lors de la réalisation des hétérostructures, qui pourraient fortement en dégrader l'efficacité radiative.

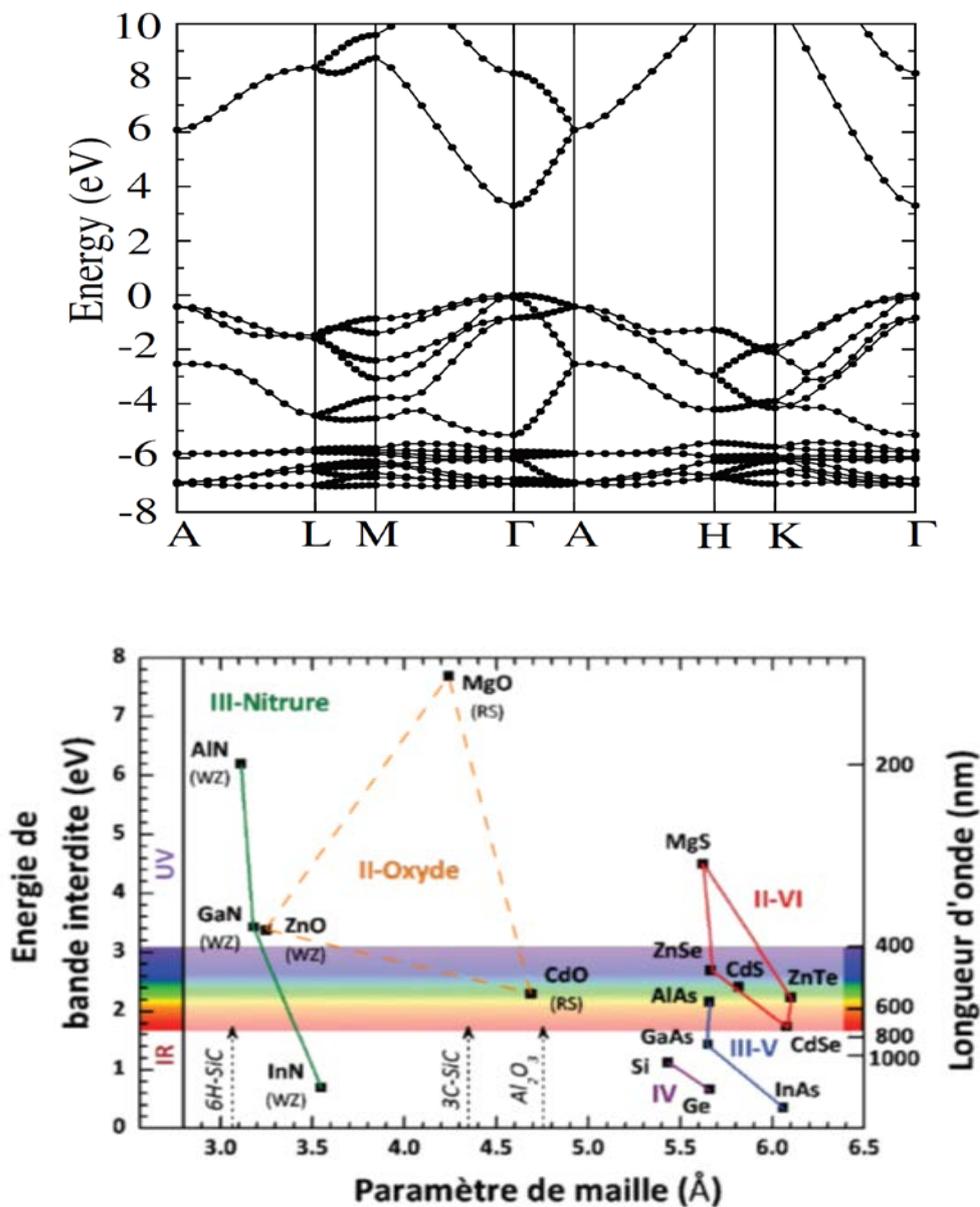


Fig.1.6. (a) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure würtzite. (b) Énergie de gap du ZnO et de divers semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille.

1.4. Première zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin. C'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin. L'étude des propriétés des composés $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zincblende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Fig.1.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

1.4.1. Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_\Gamma = (0,0,0)$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y ou K_z avec une face carrée. Nous avons donc:

$$K_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre de face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont:

$$K_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets de faces carrées.

$$\text{Les coordonnées sont: } K_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de

$$\text{l'octaèdre avec les coordonnées: } K_Z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$$

1.4.2. Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un résumé sommaire des propriétés cristallographiques, électriques et optiques des semiconducteurs ZnSe et ZnO dans la phase zincblende, composés parents de notre alliages $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, disponible dans la littérature. Ces données serviront de références pour nos résultats calculés pour l'alliage aux points extrêmes.

REFERENCES

- [1] K.Zanio, " Semiconductors and Semimetals- Cadmium Tellured ", Vol.13, Academic Press, New York (1978)
- [2] J. Hübner , M. Klude, D. Hommel, R. D. R. Bhat , J. E. Sipe, H. M. van Driel , and W. W. Rühle, Phys. stat. sol. (b) 238, No. 3(2003) 548- 551.
- [3] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, Applied Surface Science 255 (2009) 3959–3964.
- [4] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Thin Solid Films 517 (2009) 6305-6309.
- [5] N. Chestnoy, R. Hull, L.E. Brus, journal of chemical physics, Vol.85 N° 4 (1986) 2237-2242.
- [6] L. Brus, Journal of Physics Chemistry, Vol. 90 (1986) 2555-2560
- [7] S. Sapra, D. D. Sarma, Physical Review B, Vol. 69, (2004) 125304-125311.
- [8] Tacke, M. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 359.1780, (2001) 547–566.
- [9] H. Hao, X. Yao, M. Wang, Optical Materials, Vol. 29 (2007) 573–577
- [10] I.T. Sorokina, Optical Materials 26.4,5 (2004) 395–412.
- [11] V.V. Nikesh, A.D. Lad, S. Kimura, S. Nozaki, S. Mahamuni, Journal of applied physics, Vol. 100, (2006) 113520-113526.
- [12] M. Sreemany, S. Sen, Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169-177.
- [13] K. Mouhli, K.Tarafi, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [14] S. Aurore, "matériaux nano hybrides à large bande interdite : étude de synthèse, propriétés et applications", Thèse de doctorat, université de la méditerranée Aix Marseille II (2007).
- [15] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [16] S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, Thin Solid Films 516 (2008) 8702–8706.
- [17] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yilmaz, M. Parlak, M. Altunbas, Thin Solid Films 518 (2010) 4076–4080.
- [18] H. Lekiket, "Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS", thèse de magister, Constantine 2008.

- [19] T. Brouri, "élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO", thèse de doctorat, université de Paris-Est 2011.
- [20] H.-J. Jin, M.-J. Song, C.-B. Park, *Physica B* 404 (2009) 1097–1101.
- [21] Y. Li, X. Liu, Y. Zou, Y. Guo, *Materials Science Poland*, Vol. 27, No. 1, 2009.
- [22] J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang, P.X. Yan, *Applied Surface Science* 255 (2009) 3959–3964.
- [23] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6305–6309.
- [24] N. Sankar and K. Ramachandran, *Bull. Mater. Sci., Indian Academy of Sciences*, Vol. 25, No. 4 (2002) 329–334.

Chapitre 2

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

2.1. Introduction

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes *ab initio* [1] est la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde pour calculer l'énergie.

La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N-1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle, reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [2], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [3] ont rendu possible l'application de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs. Dans ce chapitre, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

2.2. Equation de Schrödinger

Soit un système composé de $N\alpha$ atomes et N électrons. A fin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde Φ , il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H | \Phi \rangle = E | \Phi \rangle \quad (2.1)$$

où H est le Hamiltonien non relativiste, non magnétique, défini de la manière suivante (en unités atomiques) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{N_\alpha} \frac{1}{2M_A} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{J>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^{N_\alpha} \sum_{B>A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

L'hamiltonien contient les contributions suivantes: l'énergie cinétique des électrons

$-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$, l'énergie cinétique des noyaux $-\frac{1}{2} \sum_A^{N_\alpha} \frac{1}{2M_A} \nabla_i^2$, le potentiel d'interaction noyau-

électron $-\sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A}{r_{iA}}$, le potentiel d'interaction électron-électron $+\sum_i^N \sum_{J>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$, et enfin le

potentiel d'interaction noyau-noyau $+\sum_A^{N_\alpha} \sum_{B>A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$.

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'hamiltonien défini à l'équation (2.2) est très complexe. Afin de pouvoir travailler à la résolution de l'équation de Schrödinger (2.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [4]. Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents (car plus gros) que les électrons. Le mouvement électronique peut ainsi être séparé de celui des noyaux : les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_{el} = 2 \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

avec:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{n_\alpha} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.4)$$

On écrit:

$$H_{el} |\Psi_{el}\rangle = E_{el} |\Phi_{el}\rangle \quad (2.5)$$

La valeur propre de l'hamiltonien électronique (2.3) est l'énergie électronique. Elle dépend

paramétriquement des coordonnées des noyaux : $E_{el} = E_{el}(\{R_A\})$. Quant à la fonction d'onde électronique, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques, et paramétriquement des coordonnées atomiques : $\Phi_{el} = \Phi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\})$.

L'énergie totale pour des noyaux fixes est ainsi donnée par:

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_A^{N_\alpha} \sum_{B \neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

(2.6)

2.4. Méthodes quantiques

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et des propriétés des systèmes solides. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière tient compte de la corrélation électronique, et s'est imposée ces dernières années comme un outil de modélisation.

2.4.1. Méthode Hartree-Fock

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree-Fock plusieurs méthodes post Hartree-Fock [5] ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (*Ci*) et la théorie des perturbations (Moller-Plesset) [6]. L'interaction de configuration est la combinaison linéaire des déterminants de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales inoccupées, générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de *Moller-Plesset* [6] on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant Hartree-Fock et les valeurs propres et une partie perturbée V . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree-Fock corrigent les énergies Hartree-Fock.

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer 99% de l'énergie. Néanmoins, les 1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique [7] :

$$E^{\text{co}} = E^{\text{exacte}} + E^{\text{HF}} \quad (2.7)$$

2.4.2. Méthode de la fonctionnelle de la densité

2.4.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Une fois les différentes quantités définies, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn [2], et se déclinent en deux théorèmes.

2.4.2.1.1. Premier Théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, l'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(\mathbf{r})$ donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle de l'hamiltonien, et donc des valeurs moyennes associées.

Ce théorème est valide pour les cas où la densité est N-représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et V-représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée).

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime [3]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.8)$$

avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1 + F_{HK}[\rho] \quad (2.9)$$

2.4.2.1.2. Second Théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. C'est-à-dire que pour la densité ρ , N -représentable et V -représentable, on a :

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (2.10)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] \quad (2.11)$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un Lagrangien avec comme restriction la N -représentabilité de la densité :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (2.12)$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du Lagrangien (2.12) implique :

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{ E[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = 0 \quad (2.13)$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme:

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (2.14)$$

on peut ainsi réécrire (2.13) comme :

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} - \mu \right\} \delta \rho(r) dr = 0 \quad (2.15)$$

Cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(r)} \\ &= v_{\text{ext}} + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (2.16)$$

2.4.2.2. Théorème de Kohn et Sham

L'équation (2.16) semble simple de prime abord, mais la fonctionnelle universelle F_{HK} est inconnue. Plus particulièrement, la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ n'est pas connue avec assez de précision. D'un autre côté, $T[\rho]$ est très bien définie si la fonction d'onde Ψ est connue. En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminant de Slater [3]. Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. Ils ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(r)$. Cet hamiltonien se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à H soit égale à la densité réelle du système. L'hamiltonien s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N v_s(i) \quad (2.17)$$

Cet Hamiltonien présente pour solution un déterminant de Slater Ψ_s . Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.18)$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction T_s :

$$T_s[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{N_{occ}/2} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.19)$$

et la densité :

$$\rho = 2 \sum_{i=1}^{N_{occ}/2} |\phi_i(r)|^2 \quad (2.20)$$

Pour ce système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT (équation (2.16)) devient:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta p(r)} + v_s(r) \quad (2.21)$$

On a vu que l'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons interagissant entre eux est donnée par (2.8) :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + V_{ee}[\rho] \quad (2.22)$$

avec $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction, $v_{ext}(r)$ le potentiel extérieur et $V_{ee}[\rho]$ contenant à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre les deux énergies cinétiques (2.19) et (2.19) est notée $\Delta T[\rho]$. L'objectif est maintenant d'exprimer (2.22) en fonction de $T_s[\rho]$, qui à ce point du développement est connue, car calculée à l'aide des orbitales moléculaires. On peut montrer que l'on peut écrire (2.22) sous la forme :

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + \Delta T[\rho]}_{T[\rho]} + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + J[\rho] + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.23)$$

$$= T_s [\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.24)$$

Avec :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.25)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.26)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ contient tous les termes qui ne sont pas connus avec exactitude. Il est aussi à noter que le formalisme de Kohn-Sham [8] n'est pas uniquement basé sur l'utilisation de la densité électronique au sens strict, car le calcul du terme $T_s[\rho]$ se fait à partir des orbitales moléculaires. Néanmoins, cette approximation est la manière la plus efficace d'appliquer la DFT. L'application du principe fondamental de la DFT (2.16) à (2.24) permet d'obtenir l'expression de μ suivante :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

avec:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (2.29)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

En comparant l'équation (2.28) avec (2.21), on constate que l'équation à résoudre pour un système avec interaction est semblable à celle sans interaction (2.21), la seule différence résidant dans l'utilisation de potentiels différents. On doit ainsi résoudre :

$$h_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.31)$$

avec l'hamiltonien de Kohn-Sham défini comme :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Cette équation étant de type Hartree-Fock, la résolution s'effectue de la manière suivante : tout d'abord, un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai est utilisé afin de déterminer la densité. Cette dernière permet le calcul du potentiel effectif $v_{eff}(r)$, qui permet de déterminer les solutions de (2.31), nommément les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres ϕ_i . Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence.

Dans l'expression de l'hamiltonien de Kohn-Sham h_{KS} (2.32), la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes GGA (Generalised Gradient Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et enfin les fonctionnelles hybrides.

2.4.2.2.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA (Local Density Approximation) est la plus simple et consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle varie donc lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac est de la forme :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

$$\text{avec } C_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}$$

La méthode $X\alpha$ proposée par Slater [9] donne quant à elle :

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

avec α une variable. La valeur $\alpha = 2/3$ permet de retrouver l'expression de Dirac. La valeur $\alpha = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules.

L'énergie de corrélation $E_c[\rho]$ est nulle dans la méthode $X\alpha$ [7]. Une fonctionnelle de corrélation E_c a été proposée par Vosko, Wilk et Nusair [10] et par Perdew et Wang [11]. Les paramètres contenus dans cette fonctionnelle ont été déterminés à partir de l'interpolation d'un ensemble de valeurs d'énergie de corrélation basées sur des calculs Monte-Carlo quantique.

2.4.2.2.2. Local Spin Density Approximation (LSDA)

Pour les systèmes à couches fermées, les deux densités de spin ρ^α et ρ^β sont identiques. Ce n'est pas le cas lorsque le système traité possède des orbitales partiellement occupées. Dans ce cas, il faut résoudre les équations pour les densités α et β séparément. Cette manière de procéder est équivalente à la méthode Unrestricted Hartree-Fock (UHF), et est nommée Unrestricted Kohn-Sham (UKS).

2.4.2.2.3. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments nonlocaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. On écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91. Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86 [12].

2.5. Algorithme de calcul

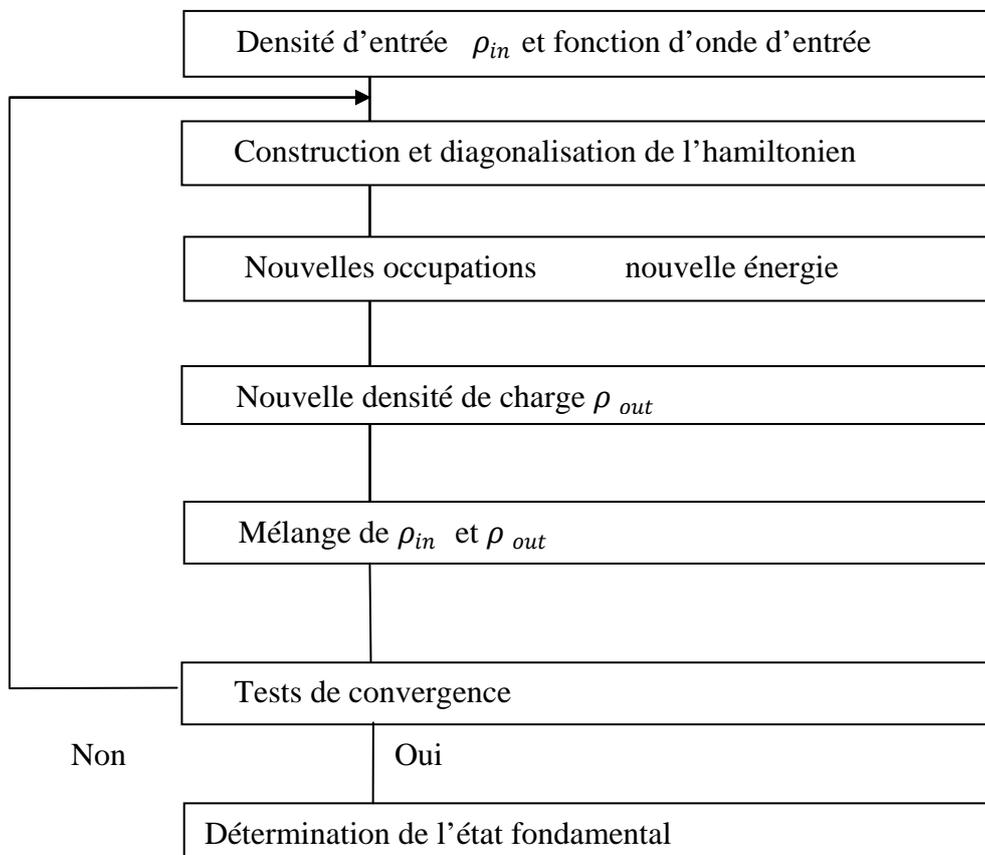


Fig.2.1. Principe du cycle auto-cohérent.

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la théorie de la fonctionnelle de la densité, ses origines, ses fondements ainsi que ses approximations. En effet, cette théorie constitue le cadre de nos calculs qui ont porté sur la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, propriétés rapportées pour la première fois à notre connaissance, et qui seront présentées et analysées dans le chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the ab-initio Molecular Electric Potential, 219 (1991) 271.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A. 140 (1965) 1133.
- [4] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1 (1990) 43.
- [5] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, 65 (1994) 169.
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc. New York, 5eme Edition, 1052, (1988).
- [7] Slater. J. C. Phys. Rev, 36, 57 (1930); Ibid, 42 (1930) 33.
- [8] F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory

Predicting and Understanding Chemistry, 1 (2000) 86.

- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 81(1951) 385.
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [11] P. O. Löwdin, Phys. Rev. 97 (1955) 1474.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

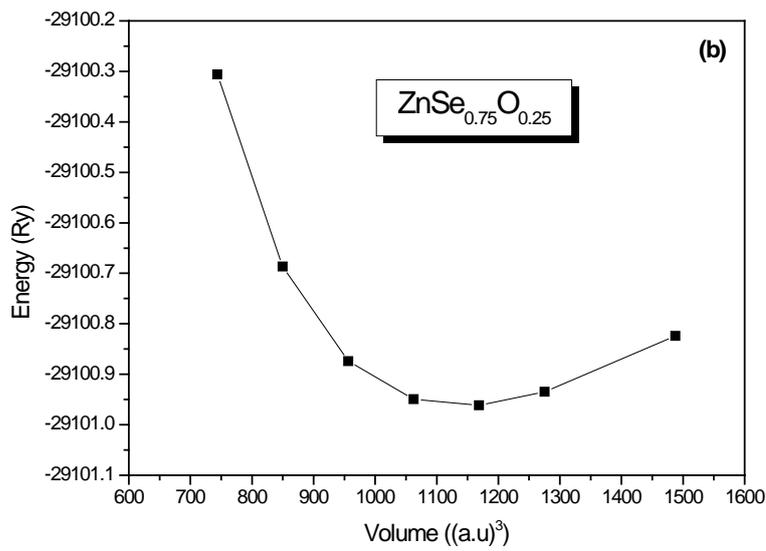
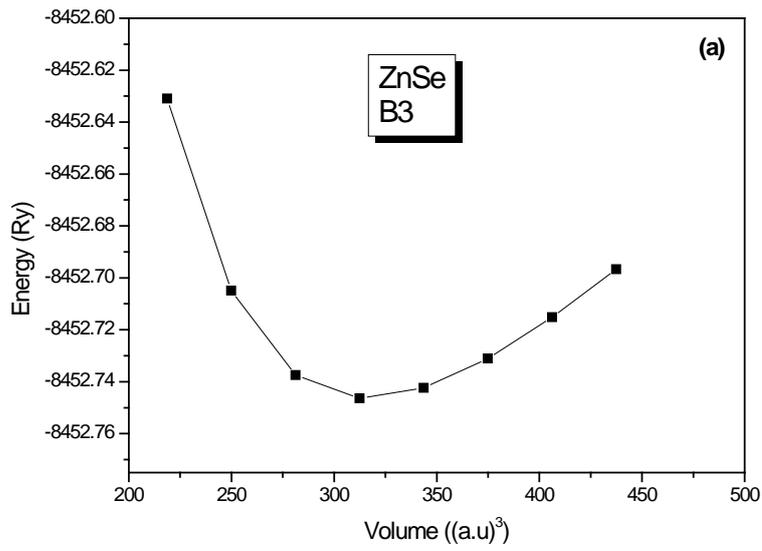
Dans ce chapitre nous allons présenter l'essentiel de nos résultats de simulation des propriétés structurales, électroniques, et optiques de notre matériau $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zinc blende. Nous avons ainsi déterminé pour chaque composition d'oxygène, x , dans l'intervalle 0-1, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression et la dérivée de ce dernier par rapport à la pression conformément à l'équation d'état de Murnaghan [1]. Ont été aussi examinés les différents gaps d'énergie suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les propriétés optiques ont été également étudiées via les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité. Ces résultats ont été obtenus moyennant de calculs ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3].

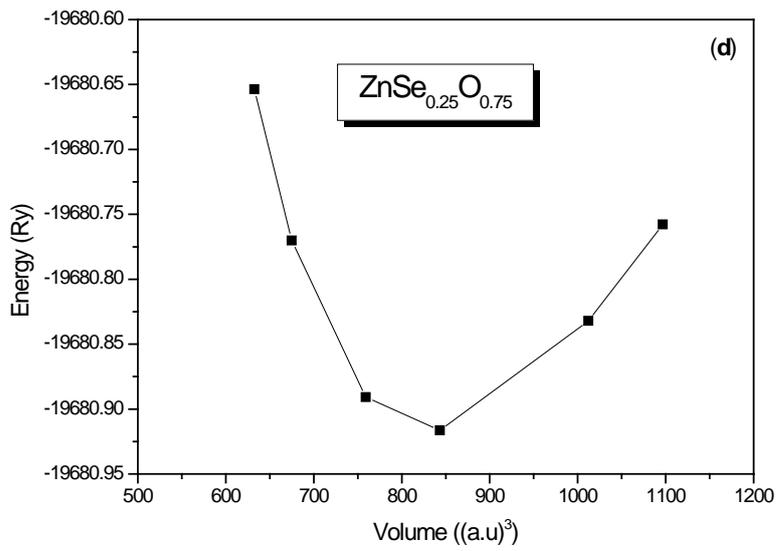
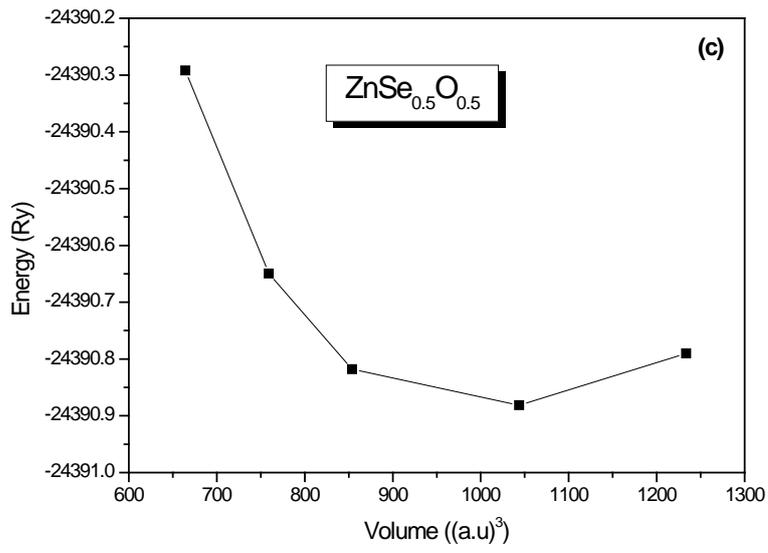
3.2. Détails computationnels

Les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ ont été examinées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW) [4] comme implémentée dans le code Wien2k [5] dans le cadre de la DFT [2,3]. Les interactions électron-électron ont été approchées moyennant seule l'approximation GGA [6] pour les propriétés structurales, et GGA et EVGGA (approximation à gradient généralisé de Engel-Vosko) [7] pour les propriétés électroniques et optiques. Cette dernière approche est réputée pour donner de bons résultats pour le splitting des bandes ainsi que pour d'autres propriétés qui dépendent de la précision du potentiel d'échange-corrélation [8,9]. Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde et le potentiel sont composés d'harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères non-interpénétrantes autour des sites atomiques (muffin tin spheres), et d'ondes planes dans les régions interstitielles. Le vecteur d'onde de coupure (cut-off) correspondant à l'énergie de coupure est défini comme $k_{\text{max}}=7/R_{\text{MT}}$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin dans la maille élémentaire). Le rayon de muffin-tin est choisi comme étant respectivement égal à 1.7, 1.8 et 1.9 pour les atomes respectifs O, Zn et Se. La convergence du cycle de calcul est considérée comme obtenue lorsque l'erreur (écart entre les énergies totale actuelle et précédente) est de 10^{-5} Ry. Pour l'intégration, la zone de Brillouin est échantillonnée en $10 \times 10 \times 10$ points suivant le modèle de Monkhorst-Pack [10]. L'énergie de coupure ainsi que le nombre de points k ont été optimisés de manière à ce que l'énergie totale converge.

3.3. Propriétés structurales

L'énergie totale de notre matériau, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, dans la phase zinc blende (B3), a été calculée pour différentes concentrations d'oxygène x dans la gamme 0-1, en fonction du volume de la maille. Un fit de ces résultats selon l'équation de Murnaghan a été réalisé. A partir de ce fit, nous avons pu déterminer le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B_0' , correspondants à l'état fondamental de nos alliages. Nos valeurs calculées de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 3.1 avec d'autres valeurs issues de travaux expérimentaux et/ou théoriques pour comparaison. Déjà, on peut affirmer que le paramètre de maille calculé en utilisant la GGA est supérieur à la valeur expérimentale. Ce fait est bien connu pour l'approximation utilisée [23,24]. Sur la Fig.3.1, nous avons tracé l'énergie totale du système en fonction du volume de la maille. L'état de plus basse énergie correspond à l'état d'équilibre. Le minimum de la courbe correspond au paramètre de maille du matériau sous investigation. L'on note aussi que notre matériau devient de plus en plus dur à mesure que l'on incorpore d'avantage d'oxygène. Ceci pourrait d'être expliqué par les liaisons chimiques qui deviennent de plus en plus courtes. Cet effet a été aussi rapporté dans le cas du $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ [25].





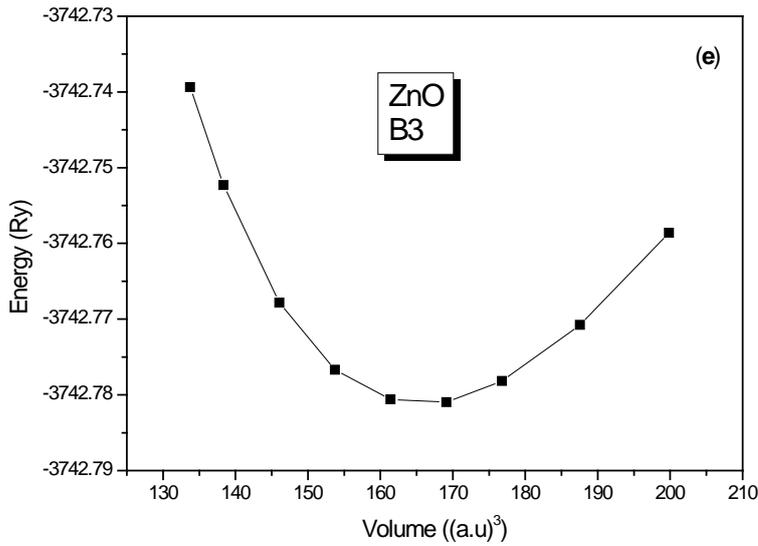


Fig.3.1. Energie totale en fonction du volume pour $ZnSe_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant la GGA.

La Fig.3.2 montre comment varie le paramètre de maille de l'alliage $ZnSe_{1-x}O_x$ lorsque la concentration en oxygène augmente de 0 à 1. La courbe en noir correspond à nos résultats calculés alors que celle en rouge traduit la loi de Végard. L'on note ainsi une violation de cette dernière loi dans le cas de notre alliage. Un comportement similaire a été rapporté par Zerroug et al. [25] pour l'alliage $ZnTe_{1-x}O_x$. Ceci n'étonne en rien au vu que la loi de Végard n'est qu'une interpolation approximative de premier ordre.

Un fit de deuxième ordre de nos résultats donne :

$$a (\text{\AA}) = -0.4846x^2 - 0.6249x + 5.7246$$

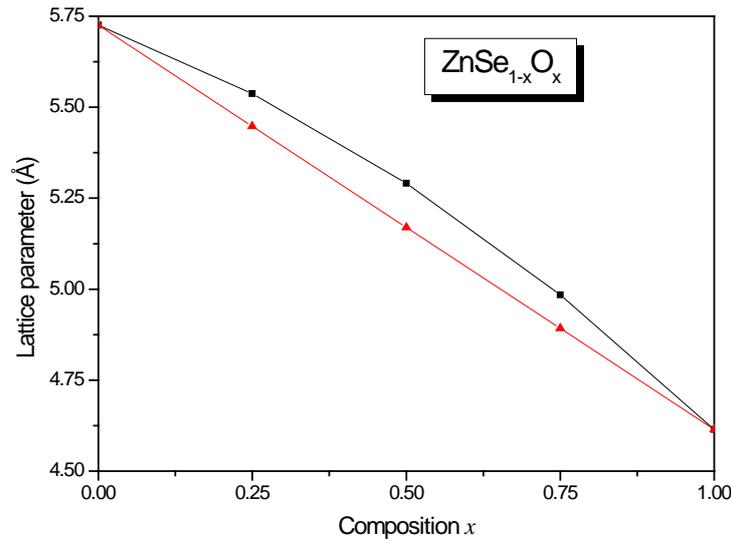


Fig.3.2. Paramètre de maille en fonction de la composition x pour $ZnSe_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant la GGA.

Tableau 3.1. Paramètre de maille à l'équilibre (a_0), module de compression (B_0) et la dérivée du module de compression par rapport à la pression (B'_0) du $ZnSe_{1-x}O_x$ dans les phases B3 en utilisant l'approximation GGA pour différentes compositions d'oxygène x .

Oxygen composition	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B'_0
	Our work	Expt.	Other calc.	Our work	Expt.	Other calc.	Our work
0	5.7251	5.668 ^a	5.69 ^b 5.747 ^c 5.618 ^d 5.688 ^e	54.8036	64.7 ^f	65.86 ^b 56.77 ^c 67.6 ^c 63.9 ^e	4.3890
0.25	5.5371			61.5228			4.1466
0.5	5.2908			73.2682			4.1321
0.75	4.9845			91.6925			4.4588
1	4.6145	4.47 ^g 4.62 ^h	4.6329 ⁱ 4.6288 ^j 4.534 ^k 4.61 ^l	131.9586		139.32 ⁱ	4.5035

^a Ref. [11].

^b Ref. [12].

^c Ref. [13].

^d Ref. [14].

^e Ref. [15].

^f Ref. [16].

^g Ref. [17].

^h Ref.[18].

ⁱ Ref. [19].

^j Ref. [20].

^k Ref. [21].

^l Ref. [22].

3.4. Propriétés optoélectroniques

3.4.1. Gaps d'énergie

Les gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} pris comme la transition entre le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin et E_{Γ}^X identifié comme étant l'énergie minimale de la bande conduction au point $k=2\pi/(1,0,0)$ à partir du sommet de la bande de valence, et E_{Γ}^L identifié comme étant l'énergie minimale de la bande conduction au point $k=2\pi/(1,1,1)$ à partir du sommet de la bande de valence, du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zincblende sont montrés sur le Fig.3.3 pour les deux approximation GGA (ligne pointillée) et EV-GGA (ligne continue). Le gap direct E_{Γ}^{Γ} diminue non-linéairement lorsque la composition x augmente de 0 à 1 alors que les gaps indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L augmentent sensiblement et de façon non-linéaire. On note que les gaps calculés en utilisant l'approximation EV-GGA sont améliorés par rapport à ceux déterminés en faisant usage de l'approximation GGA. Il s'agit là d'un avantage bien connu de la EV-GGA [26]. Pour le ZnSe dans la phase zincblende on obtient un gap E_{Γ}^{Γ} de 1.83 eV sous-estimée quand comparée à la valeur expérimentale 2.69 eV [11] en bon accord avec les valeurs calculée rapportée dans Réfs. [13,15].

Pour le ZnO dans la phase zincblende on obtient un gap E_{Γ}^{Γ} de 1.45 eV. Le $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ demeure à gap direct quelque soit le composition x dans l'intervalle 0-1.

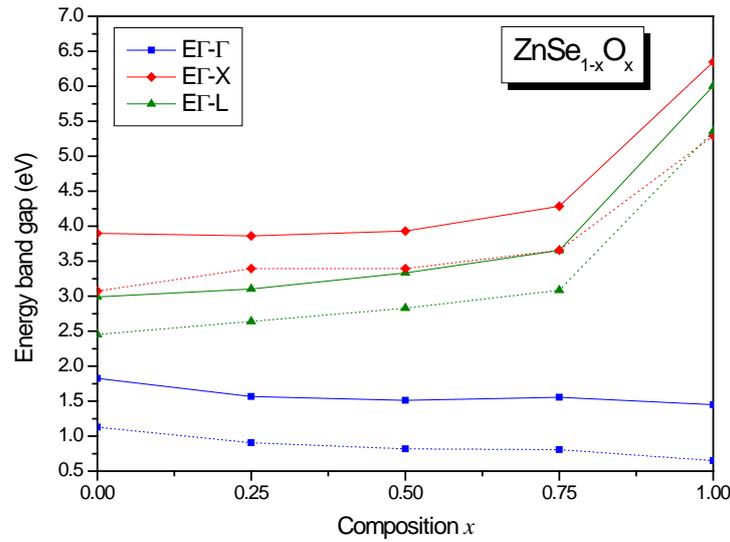


Fig.3.3. Gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x pour $ZnSe_{1-x}O_x$ dans la phase B3 en utilisant la GGA (ligne pointillée) et la EV-GGA (ligne continue).

3.4.2. Fonction diélectrique

La réponse optique d'un matériau est souvent donnée par sa fonction diélectrique. Il s'agit d'une grandeur complexe possédant une partie réelle ϵ_r et une partie imaginaire ϵ_i . Le spectre de cette fonction diélectrique a été examiné dans le cas du $ZnSe_{1-x}O_x$ dans la phase zincblende. Les Figs.3.4 et 3.5 donnent respectivement le spectre de la partie réelle et celui de la partie imaginaire de notre fonction diélectrique calculés en utilisant l'approximation EV-GGA. On note la présence d'un pic principal pour chaque composition x dans la gamme 0-1. Pour le ZnSe ce pic correspond à une énergie de ≈ 3.81 eV et pour lequel la partie réelle est de 9.49. Pour les très basses fréquences du spectre optique, l'on confond généralement la partie réelle de la fonction diélectrique et la constante diélectrique statique (encore appelée constante de basse fréquence) ϵ_0 . Pour le ZnSe, nos calculs donnent : $\epsilon_0 \approx 5.93$. Pour le ZnO, le pic principal correspond à une énergie de 3.85 eV et la constante diélectrique statique est : $\epsilon_0 \approx 3.29$ en excellent accord avec la valeur 3.27 rapportée par Zerroug et al. [25]. La constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} est aussi déterminée pour chaque composition x . Sa valeur pour le ZnSe est de ≈ 5.67 et pour le ZnO ≈ 2.8 en excellent accord avec la valeur 2.83 quottée dans le Ref.

[25] et bien inférieure à la valeur 5.54 de Schleife et al. [27]. Pour notre alliage et pour une composition x entre 0 et 1, les forme quadratiques suivantes ont été trouvées :

$$\varepsilon_r = -1.8743x^2 - 0.7817x + 5.9477$$

$$\varepsilon_i = 0.4686x^2 - 3.6806x + 5.8646$$

Le niveau de séparation entre les énergies liante et antiliante de notre matériau peut être déduit la forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique assimilable à celle d'un oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance est de ≈ 9 eV pour le ZnSe et 11.5 eV pour le ZnO.

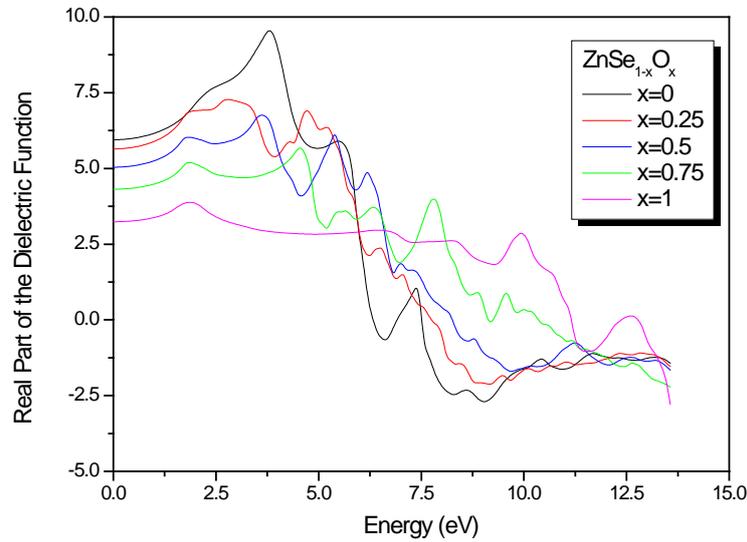


Fig.3.4. Partie réelle de la fonction diélectrique du $ZnSe_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x .

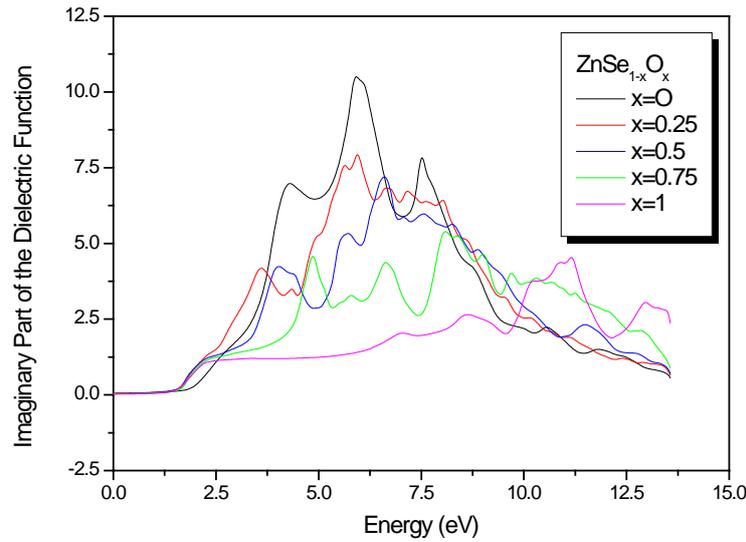


Fig.3.5. Partie imaginaire de la fonction diélectrique du $ZnSe_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x .

3.4.3. Indice de réfraction

Lors de la conception des dispositifs optoélectroniques, on a toujours besoin de connaître le spectre de l'indice de réfraction [28] qui peut être obtenu à partir de celui de la fonction diélectrique. La Fig.3.6 représente la spectre de l'indice de réfraction du $ZnSe_{1-x}O_x$ dans la phase zincblende. Une signature de transitions excitoniques 2-D peut être justifiée par la présence des pics les plus intenses dans le spectre $n(E)$. Nos valeurs calculées de l'indice de réfraction ont été fittées par l'expression suivante :

$$n = 0.0251x^2 - 0.8157x + 2.4277$$

Pour le ZnSe, $n=2.38$, pour le ZnO dans la phase B3, $n=1.68$ en bon accord avec la valeur estimée à partir de la constante diélectrique de haute fréquence rapportée dans la Ref. [25].

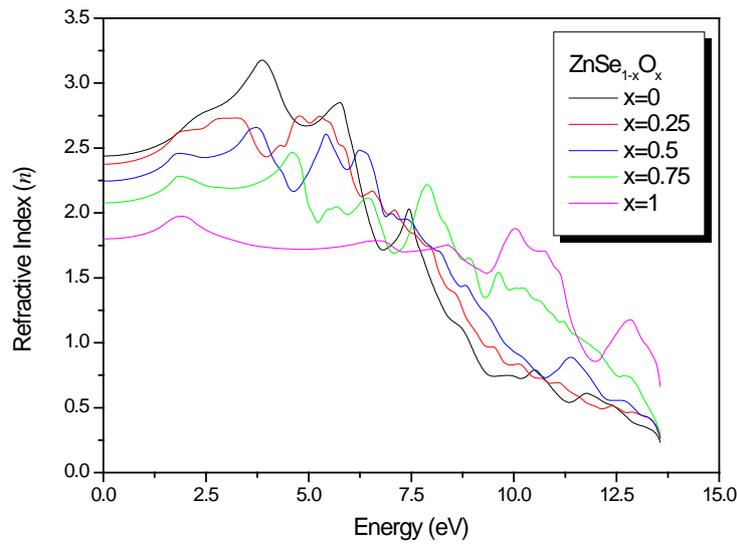


Fig.3.6. Indice de réfraction du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ pour différentes compositions x .

3.4.4. Réflectivité

La réflectivité ou coefficient de réflexion d'un matériau permet de déterminer la profondeur d'absorption et par suite la profondeur des jonctions dans les composants optoélectroniques. Ce paramètre peut être déterminé à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La Fig.3.7 illustre le spectre de réflectivité du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zincblende. L'on observe que l'inclusion davantage d'atomes d'oxygène résulte en une diminution de la réflectivité avec une tendance générale des pics de la réflectivité à se décaler vers les hautes énergies. Un comportement qualitativement similaire a été rapportés par Gueddim et al. Lors leurs études sur les alliages $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$ dilués [29].

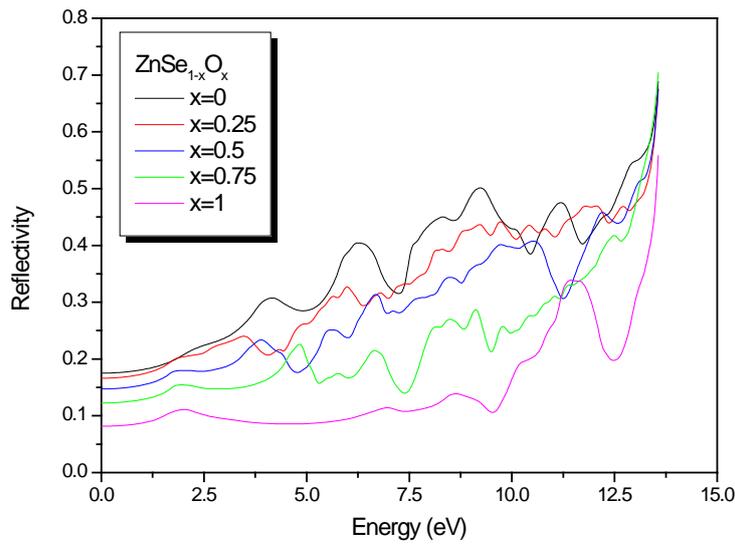


Fig.3.7. Réflectivité du $ZnSe_{1-x}O_x$ pour différentes compositions x .

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté nos résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du système zincblende $ZnSe_{1-x}O_x$ en fonction de la composition x prise dans la gamme 1-0. Nos calculs ont été conduits dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA pour les propriétés structurales et GGA et EVGGA pour les propriétés électroniques et optiques. Nos résultats concernant $ZnSe$ et le B3-ZnO sont généralement en bon accord avec d'autres travaux théoriques et/ou expérimentaux. Pour l'alliage $ZnSe_{1-x}O_x$, il n'existe dans littérature, au mieux de notre connaissance, que très peu de rapports. Ainsi la majorité de nos résultats sont des prédictions et peuvent servir de référence.

REFERENCES

- [1] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [4] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1994) 5564.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by Karlheinz Schwarz (Techn. Universitat, Wien, austria, 2001).
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [7] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [8] S. Zerroug, F.A. Sahraoui, N. Bouarissa, Appl. Phys. A 97 (2009) 345.
- [9] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Europ. Phys. J. B 57 (2007) 9.
- [10] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [11] H.Okuyama, Y.Kishita, A.Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [12] G.Surucu, K.Colakoglu, E.Deligoz, N.Korozlu, Y.O.Ciftci, Solid State Commun. 150 (2010) 1413.
- [13] F. El Haj Hassan, B.Amrani, F.Bahsoun, MPhysica B 391 (2007) 363.
- [14] R.A.Casali, N.E.Christensen, Solid State Commun. 108 (1998) 793.
- [15] S.G.Lee, K.J.Chang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1918.
- [16] B.H. Lee, J. Appl. Phys. 44 (1970) 2984.
- [17] A.B.M.A. Ashrafi, A.Ueta, A.Avramescu, H.Kumano, I.Suemune, Y.-W.Ok, T.-Y.Seong, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 550.
- [18] M.Oshikiri, F.Aryasetiawan, Phys. Rev. B 60 (1990) 10754.
- [19] M.Kalay, H.H.Kart, O.Kart, T.Cagin, J. Alloys and Compounds 484 (2009) 431.
- [20] J.Vrobel, J.Piechota, Solid State Commun. 146 (2008) 324.
- [21] S.Q.Wang, J. Crystal Growth 287 (2006) 185.
- [22] M.Catti, Y.Noel, R.Doves, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 2183.
- [23] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 490.
- [24] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Mater. Chem.Phys. 18

- (2009) 427, and references cited therein.
- [25] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures* 53 (2013) 155.
- [26] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, *Optik* 124 (2013) 2670 and references cited therein.
- [27] A.Schleife, F.Fuchs, J.Furthmuller, F.Bechstedt, *Phys Rev. B* 73 (2006) 245212.
- [28] M. Quillec, *Materials for optoelectronics*, Boston, M A Kluwer 1996.
- [29] A.Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, *J. Luminescence* 135 (2013) 243.

CONCLUSION

Les propriétés structurales, électroniques, et optiques de l'alliage (HMA) $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zincblende ont été étudiées moyennant des calculs ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2], en utilisant seule l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les propriétés structurales et conjointement les approximations GGA et EV-GGA (approximation du gradient généralisé de Engel-Vosko) pour les propriétés électroniques et optiques. Nous avons ainsi déterminé pour chaque composition d'oxygène, x , dans l'intervalle 0-1, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression et la dérivée de ce dernier par rapport à la pression. Ont été aussi examinés les différents gaps d'énergie suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les propriétés optiques ont été également étudiées via les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité.

Les principaux résultats obtenus au terme de cette étude peuvent s'énoncer comme suit :

Propriétés structurales

- Le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B'_0 , ont été calculés pour chaque composition x .
- Le paramètre de maille calculé en utilisant la GGA est supérieur à la valeur expérimentale. Ce fait est bien connu pour l'approximation utilisée [3,4].
- Une violation de la loi de Vegard est observé pour le paramètre de maille de notre matériau. Un effet similaire a été rapporté dans la Réf. [5]. Un fit de deuxième ordre de nos résultats donne : $a(\text{Å}) = -0.4846x^2 - 0.6249 + 5.7246$
- Similairement avec la Réf. [5], notre matériau devient de plus en plus dur à mesure que l'on incorpore d'avantage d'oxygène.

Propriétés optoélectroniques

Gaps d'énergie

- Le gap direct E_{Γ}^{Γ} diminue non-linéairement lorsque la composition x augmente de 0 à 1 alors que les gaps indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L augmentent sensiblement et de façon non-linéaire.
- On note que les gaps calculés en utilisant l'approximation EV-GGA sont améliorés par rapport à ceux déterminés en faisant usage de l'approximation GGA en accord avec la Réf. [6].
- Pour le ZnSe dans la phase zincblende on obtient un gap E_{Γ}^{Γ} de 1.83 eV sous-estimée quand comparée à la valeur expérimentale 2.69 eV [7] en bon accord avec les valeurs calculées rapportée dans Réfs. [8,9].
- Pour le ZnO dans la phase zincblende on obtient un gap E_{Γ}^{Γ} de 1.45 eV
- Le $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ demeure à gap direct quelque soit le composition x dans l'intervalle 0-1.

Fonction diélectrique

- Le spectre de la fonction diélectrique a été examiné dans le cas du $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$ dans la phase zincblende. On note la présence d'un pic principal pour chaque composition x dans la gamme 0-1. Pour le ZnSe ce pic correspond à une énergie de ≈ 3.81 eV et pour lequel la partie réelle est de 9.49. Pour le ZnO, le pic principal correspond à une énergie de 3.85 eV.
- La constante diélectrique statique calculée est : $\epsilon_0 \approx 5.93$ pour le ZnSe et $\epsilon_0 \approx 3.29$ pour le ZnO ; en excellent accord avec la valeur 3.27 rapportée dans Réf. [5].
- La constante diélectrique de haute fréquence calculée est de ≈ 5.67 pour le ZnSe et de ≈ 2.8 pour le ZnO en excellent accord avec la valeur 2.83 quotée dans Ref. [5].
- Pour notre alliage et pour une composition x entre 0 et 1, les formes quadratiques suivantes ont été trouvées :

$$\epsilon_r = -1.8743x^2 - 0.7817x + 5.9477$$

$$\epsilon_i = 0.4686x^2 - 3.6806x + 5.8646$$

Indice de réfraction

- L'indice de réfraction a été déterminé pour chaque composition x et fitté par l'expression suivante : $n = 0.0251x^2 - 0.8157x + 2.4277$
- Pour le ZnSe, $n=2.38$, pour le ZnO dans la phase B3, $n=1.68$ en bon accord avec la valeur estimée à partir de la constante diélectrique de haute fréquence rapportée dans Réf. [5].

Réflexivité

- L'inclusion davantage d'atomes d'oxygène résulte en une diminution de la réflexivité avec une tendance générale des pics de la réflexivité à se décaler vers les hautes énergies. Un comportement qualitativement similaire a été rapporté dans Réf. [10].

Généralement, nos résultats concernant le ZnSe et le B3-ZnO sont en bon accord avec ceux d'autres travaux théoriques et/ou expérimentaux. Pour l'alliage $\text{ZnSe}_{1-x}\text{O}_x$, il n'existe dans littérature, au mieux de notre connaissance, que très peu de rapports. Ainsi la majorité de nos résultats sont des prédictions et peuvent servir de référence.

REFERENCES

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 490.
- [4] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Mater. Chem.Phys. 18 (2009) 427, and references cited therein.
- [5] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa, Superlattices and Microstructures 53 (2013) 155.
- [6] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Optik 124 (2013) 2670 and references cited therein.
- [7] H.Okuyama, Y.Kishita, A.Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [8] F. El Haj Hassan, B.Amrani, F.Bahsoun, MPhysica B 391 (2007) 363.
- [9] S.G.Lee, K.J.Chang, Phys. Rev. B52 (1995) 1918.
- [10] A.Gueddim, S.Zerroug, N.Bouarissa, J. Luminescence 135 (2013) 243.

Abstract

Theoretical DFT investigations on structural and optoelectronic properties of $ZnSe_{1-x}O_x$ ternary alloys are performed using full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) within generalized gradient approximation (GGA) and Engel-Vosko GGA. The equilibrium lattice parameter, the zero-pressure bulk modulus and its pressure derivative are addressed. A satisfactory agreement is obtained between our results as concerns these quantities and other theoretical and/or experimental findings. Furthermore, the optoelectronic features such as the band gaps, the real and imaginary parts of the dielectric function, the refractive index and the reflectivity are explored and discussed. Due to the lack of information regarding these parameters for the material under investigation, our results are predictions and may serve as a reference.

Résumé

Les propriétés structurales et optoélectroniques du $ZnSe_{1-x}O_x$ sont adressées théoriquement dans le cadre de la DFT moyennant des calculs basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) avec les approximations du gradient généralisé (GGA) et du gradient généralisé de Angel-Vosko (EVGGA). Le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compression à pression nulle et sa dérivée par rapport à la pression ont été examinés. Un bon accord est observé entre nos résultats concernant ces propriétés et d'autres rapports théoriques et/ou expérimentaux. En outre, nous avons étudié les caractéristiques optoélectroniques telles que les différents gaps d'énergie, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la réflectivité. Vu le manque de données, se rapportant à ces grandeurs pour le cas de notre matériau, dans la littérature, nos résultats sont alors des prédictions et peuvent servir de référence.

خلاصة البحث

يتناول هذا البحث بالدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية لـ $ZnSe_{1-x}O_x$ بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة و طريقة FP-LAPW مع تقريبي التدرج المعمم GGA و EVGGA. وقد درسنا ثابت الشبكة التوازني و معامل الانضغاط الحجمي و مشتقه بالنسبة للضغط ، ووجدنا توافقاً جيداً بين نتائجنا الحسابية و ما هو متوفر من معطيات نظرية و/أو تجريبية . كما تناولنا بالبحث والتحليل الخصائص الإلكترونية و الضوئية مثل مختلف الفواصل الطاقوية و جزئي تابع العزل الحقيقي و التخيلي ، وقرينة الانكسار ، و معامل الانعكاس . و بالنظر إلى الغياب شبه التام لأية نتائج سابقة تتعلق بهذه المقادير ، فيمكن اعتبار نتائجنا مرجعا للدراسات المستقبلية .