

## Table des Matières

---

### Etude ab-initio des propriétés électroniques de ZnO/MgO/CdO: Effets de polarisation

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Propriétés des matériaux ZnO, MgO CdO, <math>Mg_xZn_{1-x}O</math> et effets de polarisation.</b>	<b>4</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2. Propriétés des binaires</b>	<b>5</b>
2.1. Propriétés du monoxyde de Zinc (ZnO)	5
2.2. Propriétés du monoxyde de Magnésium (MgO)	7
2.3. Propriétés du monoxyde de Cadmium (CdO)	9
<b>3. Propriétés de l'alliage ternaire <math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>10</b>
<b>4. Hétérostructure ZnO/<math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>12</b>
<b>5. Effets de polarisation</b>	<b>14</b>
5.1. Origine de l'effet de polarisation	14
5.2. Polarisation spontanée	15
5.3. Polarisation piézoélectrique	17
<b>6. Conclusion</b>	<b>20</b>
<b>7. Références</b>	<b>21</b>

<b>Chapitre II: Théorie ab-initio DFT – LAPW</b>	<b>22</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>23</b>
<b>2. Equation de Schrödinger</b>	<b>23</b>
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	24
2.2. Approximation de Hartree-Fock	24
<b>3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</b>	<b>25</b>
3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	26
3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	26
3.3. Equations de Kohn-Sham	27
3.4. Approximation de la densité locale (LDA)	28
3.5. Approximation des gradients généralisés (GGA)	29
<b>4. Les différentes méthodes ab-initio</b>	<b>30</b>
4.1. Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves APW)	30
4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (Linéarised Augmented Plane Waves LAPW)	32
4.3. Méthode FP-LAPW (Full Potential Linéarised Augmented Plane Waves)	34
<b>5. Conclusion</b>	<b>34</b>
<b>6. Références</b>	<b>35</b>
<b>Chapitre III: Calculs des propriétés structurales et électroniques de ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire <math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>36</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>37</b>
<b>2. Définition de code WIEN2k</b>	<b>37</b>
<b>3. Détails de calcul</b>	<b>37</b>
<b>4. Propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO, CdO</b>	<b>38</b>
4.1. Composé binaire ZnO	38
4.2. Composé binaire MgO	45
4.3. Composé binaire CdO	52

<b>5. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire <math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>59</b>
5.1. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Würtzite	59
5.2. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Zinc Blende	65
5.3. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Rocksalt	70
<b>6. Conclusion</b>	<b>76</b>
<b>7. Références</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre IV: Etude ab-initio des effets de polarisation de ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire <math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>78</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>79</b>
<b>2. Modèles ab-initio de calcul de la polarisation</b>	<b>79</b>
2.1. Phases de Berry	80
2.2. Fonctions de Wannier	80
<b>3. Polarisation dans les cristaux à structure Würtzite</b>	<b>81</b>
3.1. Polarisation spontanée	81
3.2. Polarisation piézoélectrique (induite)	82
<b>4. Effet de polarisation dans le système <math>ZnO/Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>85</b>
<b>5. Conclusion</b>	<b>89</b>
<b>6. Références</b>	<b>90</b>
<b>Conclusion</b>	<b>91</b>

## **Introduction**

Dans ce travail nous nous intéressons aux oxydes II-VI ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ces matériaux ont une largeur de bande interdite intéressante allant de  $E_g$  (CdO) = 2.28 eV ( $\lambda=0.54\mu m$ ) à  $E_g$  (MgO)=7.7 eV ( $\lambda=0.16\mu m$ ), donc ils couvrent un large domaine de longueur d'onde du vert du spectre visible à l'ultraviolet (UV).

De même, ces oxydes sont à la base de plusieurs applications optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED), et les diodes laser (LD), en outre ils sont des bons candidats pour le couplage électro-optique et électromécanique élevée [1].

Ces matériaux sont similaires aux nitrures III-V, même plus intéressants car les monocristaux ZnO sont disponibles, ils peuvent être facilement fabriqués et utilisés comme des substrats pour la croissance des dispositifs à couche minces, ceci facilite la production de films de bonne qualité en utilisant l'homoépitaxie. De plus, l'énergie de liaison de l'exciton de ZnO (60 meV) est deux fois plus grande que celle de GaN [2].

Cependant, contrairement aux nitrures III-V, les composés binaires (ZnO, MgO et CdO) n'ont pas la même structure cristalline à l'équilibre thermodynamique où ZnO cristallise dans la phase Würtzite tandis que MgO et CdO adoptent la structure Rocksalt, cela résulte un alliage  $Mg_xZn_{1-x}O$  de structure métastable.

En raison de sa structure Würtzite, ZnO présente des effets de polarisation interne spontanée à l'équilibre thermodynamique et piézoélectrique en présence d'un champ électrique externe ou une contrainte mécanique.

Ces effets de polarisation sont considérés comme des effets néfastes pour plusieurs composants électroniques comme les lasers, les transistors et les diodes, à base des oxydes II-VI à grand gap, parce qu'ils se traduisent par une réduction plus au moins importante des performances des composants électroniques et optoélectroniques associés et un vieillissement voire une réduction drastique de leurs durée de vie.

La compréhension de l'origine de ces phénomènes de polarisation spontanée et piézoélectrique ainsi que leur évaluation et leur quantification est très importante, car elles permettent de s'affranchir de ces effets néfastes, et aussi de les utiliser éventuellement dans certaines applications particulières comme en optique non linéaire ou en photonique par exemple.

A cet effet nous procédons dans ce travail à une étude théorique ab-initio de l'origine ces effets de polarisation interne dans les cristaux à structure Wurtzite d'une part, et d'autre part nous avons effectué un calcul ab-initio des propriétés structurales et électronique des oxydes II-VI: ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , en utilisant le code WIEN2k de méthode de calcul des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Totale (Full Potential Linéarized Augmented Plane Waves) FP LAPW qui est parmi les techniques les plus précise pour le calcul de structure cristalline, elle est basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) DFT, cette théorie est devenue essentiel pour l'étude des matières condensées à l'échelle atomique à l'aide des principes de la mécanique quantique [3].

Le présent manuscrit, contient quatre chapitres :

Au premier chapitre, nous présentons en premier lieu les propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et CdO et l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  ainsi l'hétérostructure ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ , puis en second lieu nous passons aux effets de polarisation internes spontanée et piézoélectrique.

Au deuxième chapitre, nous décrivons la théorie ab-initio de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de calcul des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP LAPW).

Au troisième chapitre, nous montrons nos résultats de calculs ab-initio que nous avons effectué au sein de notre laboratoire L.E.M.O.P. avec le code de calcul WIEN2k basé sur la théorie DFT-FP LAPW, dans les deux approximations du code, GGA du gradient généralisées et LDA de la densité locale, sur les oxydes binaires ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour

trois compositions  $x=(25\%, 50\%, 75\%)$  en Mg , dans les trois phases Würtzite (P6<sub>3</sub>mc), Zinc Blende (F-43m) et Rocksalt (Fm-3m), les résultats obtenus sont ainsi en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques calculé par la même méthode.

Au quatrième chapitre, nous présentons les différents modèles de calcul ab-initio de la polarisation dans les cristaux à structure Würtzite. Ensuite nous traitons les effets de polarisation en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg dans le système ZnO/Mg <sub>$x$</sub> Zn<sub>1- $x$</sub> O.

### **Référence :**

- [1] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, et Honggag Ye, Phys. Rev. B 77, 245209 (2008).
- [2] P. Gopal, et N. A. Spaldin. Journal of Electronic Materials, Vol. 35, N°4 (2006).
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. Comp. Phys. Com. 147 (2002).

## Chapitre I :

### Propriétés des matériaux ZnO, MgO, CdO, $Mg_xZn_{1-x}O$ et effets de polarisation

<b>1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2. Propriétés des binaires</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Propriétés du monoxyde de Zinc (ZnO)</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Propriétés du monoxyde de Magnésium (MgO)</b>	<b>7</b>
<b>2.3. Propriétés du monoxyde de Cadmium (CdO)</b>	<b>9</b>
<b>3. Propriétés de l'alliage ternaire <math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>10</b>
<b>4. Hétérostructure ZnO/<math>Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>12</b>
<b>5. Effets de polarisation</b>	<b>14</b>
<b>5.1. Origine de l'effet de polarisation</b>	<b>14</b>
<b>5.2. Polarisation spontanée</b>	<b>15</b>
<b>5.3. Polarisation piézoélectrique</b>	<b>17</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>20</b>
<b>7. Références</b>	<b>21</b>

## 1. Introduction:

Les matériaux semi-conducteurs II-VI à grand gap ont un grand intérêt pour les applications électroniques et optoélectroniques [1]. Notre étude est consacrée aux oxydes II-VI suivants : l'Oxyde de Zinc ZnO, l'Oxyde de Magnésium MgO, l'Oxyde de Cadmium CdO et l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ces matériaux ont des propriétés structurales et électroniques très intéressantes, particulièrement ZnO en raison de sa structure Würtzite différente de celle de MgO et CdO qui se cristallisent à l'état stable dans la structure Rocksalt, en outre ZnO présente une énergie de liaison des excitons importante (60meV) et une largeur de bande interdite qui peut être diminué ou augmenté par alliage avec CdO ou MgO respectivement [2]. La structure Würtzite de ZnO lui permet aussi d'avoir une polarisation spontanée et piézoélectrique importante.

## 2. Propriétés des binaires:

### 2.1. Propriétés du Monoxyde de Zinc (ZnO):

#### a. Propriétés cristallines et structurales de ZnO:

Le monoxyde de Zinc ZnO comme la plupart des composés binaires II-VI peut se cristalliser en deux structures cristallines, la structure Würtzite (type B4) qui est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes (figure I-1b), et la structure Zinc Blende (type B3) (figure I-1a), cette structure est métastable se stabilise uniquement par la croissance sur des substrats cubiques comme ZnS, GaAs/ZnS et Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [3].

ZnO peut être aussi cristallisé dans la structure Rocksalt (type B1- NaCl) (figure I-1c) qui ne peut être obtenue que par transition de phase de ZnO Würtzite par l'application d'une pression hydrostatique externe élevée égale environ 10 GPa [3].

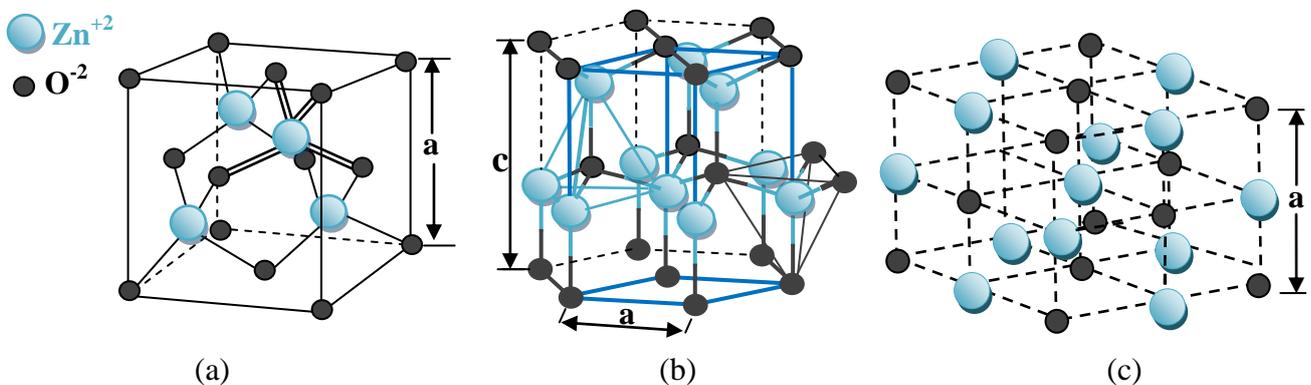
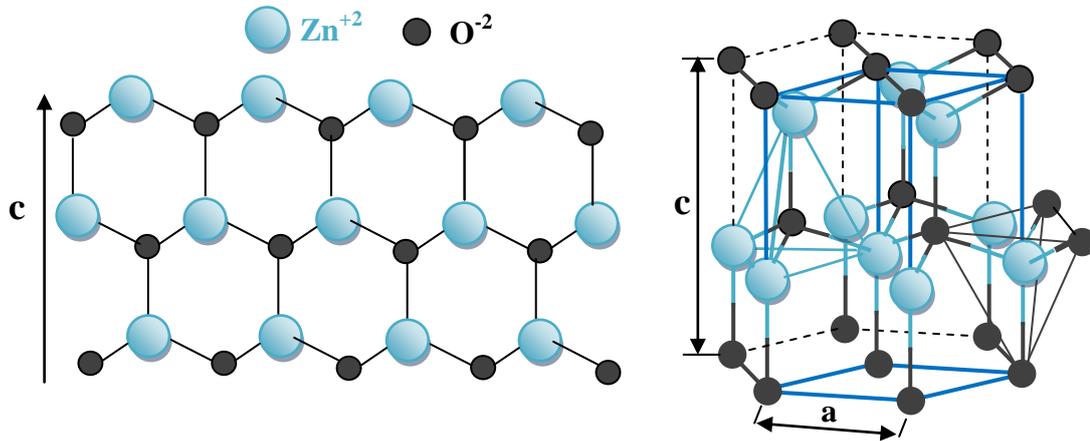


Figure I-1 : les trois structures de ZnO: (a) Zinc Blende, (b) Würtzite et (c) Rocksalt

La structure Würtzite de ZnO a une symétrie hexagonale, elle est composée de deux sous réseaux hexagonaux décalés le long de l'axe  $c$  d'un paramètre interne  $u$ , l'un de ces deux réseaux est formé par les atomes d'oxygène et l'autre par les atomes de Zinc, de telle sorte que chaque atome  $Zn$  est entouré par un tétraèdre d'atomes  $O$  et vice versa [3].



**Figure I-2 : Structure Würtzite de ZnO.**

Les paramètres de la maille hexagonale sont  $a=b$ ,  $c$  et  $u$ , théoriquement pour ZnO Würtzite :  $a=3.166 \text{ \AA}$ ,  $c=5.070 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1.601$  et  $u=0.380$  [4]. Dans un cristal Würtzite réel le rapport  $c/a$  est le paramètre interne  $u$  sont différents à ceux d'un cristal idéal ( $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6330$ ,  $u = \frac{3}{8} = 0.3750$ ) [3].

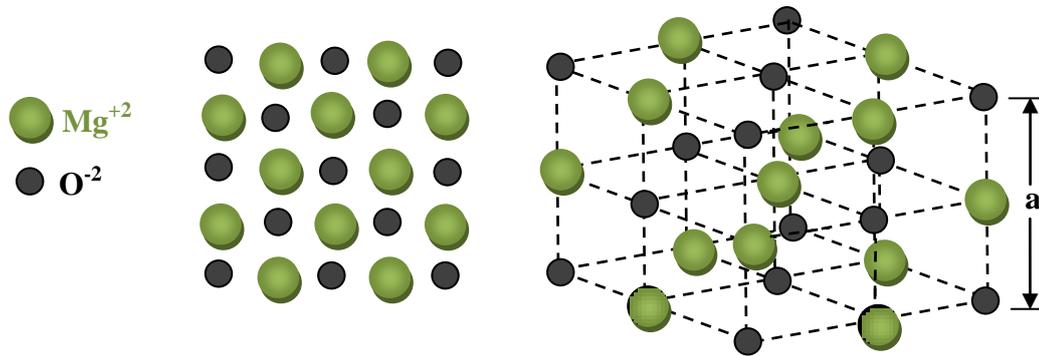
### **b. Propriétés de bande de ZnO:**

La bande interdite (le gap) est une caractéristique essentielle de chaque matériau, elle représente la valeur d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence dans une structure de bande.

La structure de bande d'un semi conducteur peut être calculée avec différente méthode, nous avons pris comme exemple dans la figure (I-3a), notre résultat de calcul de la structure de bande de ZnO Würtzite obtenue par la méthode FP LAPW-LDA, cette figure nous montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe dans le même point  $\Gamma = 0$  le centre de la première zone de Brillouin ( $\vec{k} = 0$ ) (figure I-3b), donc ZnO Würtzite a un gap direct, d'une valeur expérimentale  $\approx 3.37 \text{ eV}$  [3].



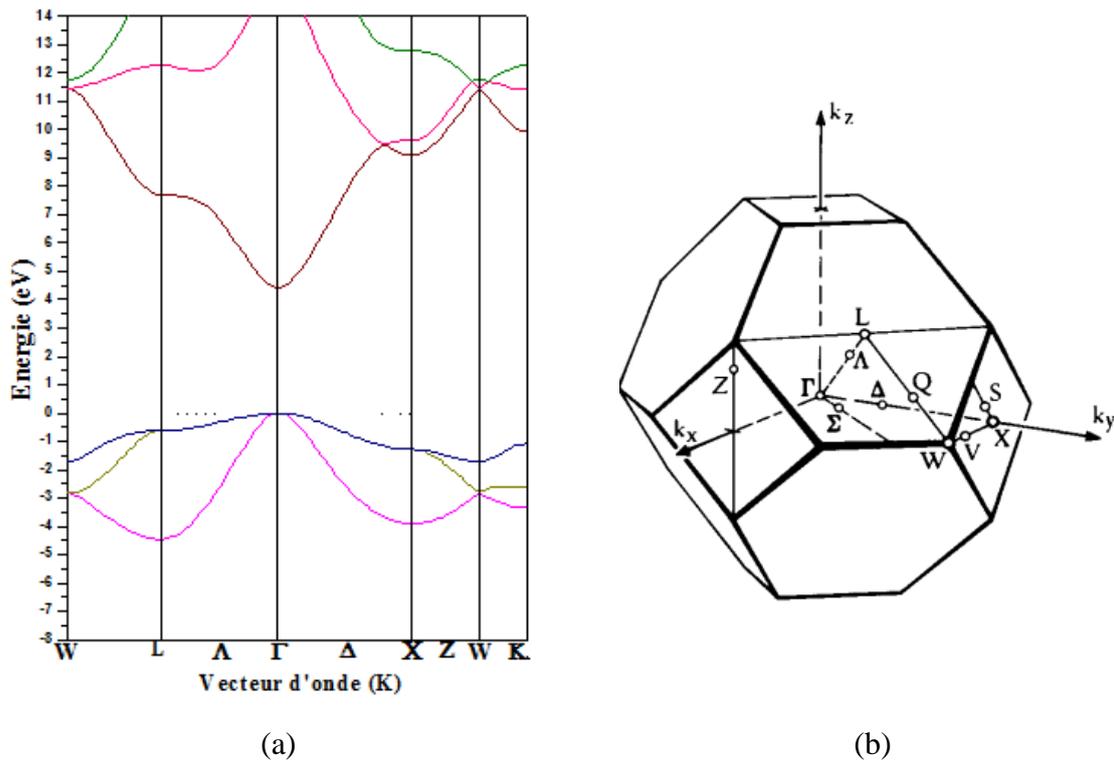
d'Oxygène  $O$  et un atome de Magnésium  $Mg$  séparés par une demi de diagonale de cube de sorte que chaque atome de  $Mg$  est entouré par six atomes de  $O$  et vice versa [7].



**Figure I-4 : Structure Rocksalt de MgO.**

### b. Propriétés de bande de MgO :

Le monoxyde de magnésium MgO, comme nous montre la figure (I-5a) a un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncide avec le centre de la première Zone de Brillouin  $\Gamma(\vec{k} = 0)$  (I-5b), cette structure de bande est calculée par la méthode FP LAPW-LDA et le gap est déterminé expérimentalement à 7.7 eV [6].



**Figure I-5 : (a) Structure de bande de MgO Rocksalt, (b) Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrés [5].**

## 2.3. Propriétés du Monoxyde de Cadmium (CdO) :

### a. Propriétés cristallines et structurales de CdO :

Le composé binaire CdO est un oxyde transparent conducteur (TCO) et un semi-conducteur de type n [8], sa structure la plus stable est la structure Rocksalt [6].

Comme nous montre la figure (I-6), CdO Rocksalt est de réseau cubique à faces centrés où chaque base comporte un atome de Cd en position (0,0,0) et un atome de O en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [7], avec un paramètre de maille  $a=4.779\text{Å}$  [6], nous remarquons aussi sur la figure que chaque atome de Cd est entouré par 6 atome de O et vice versa.

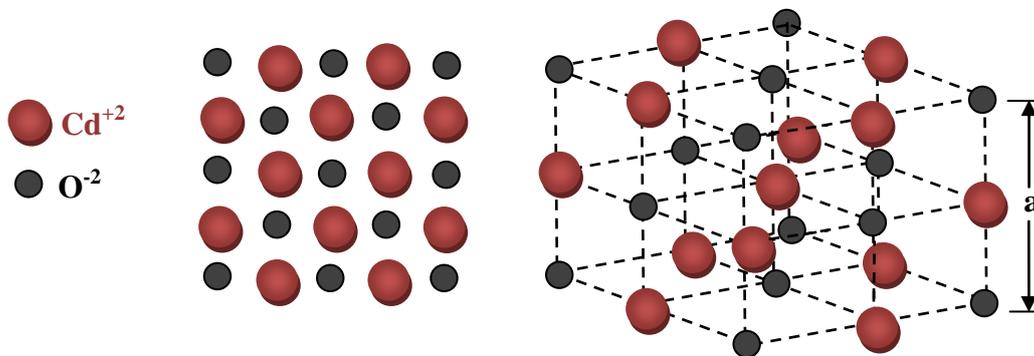
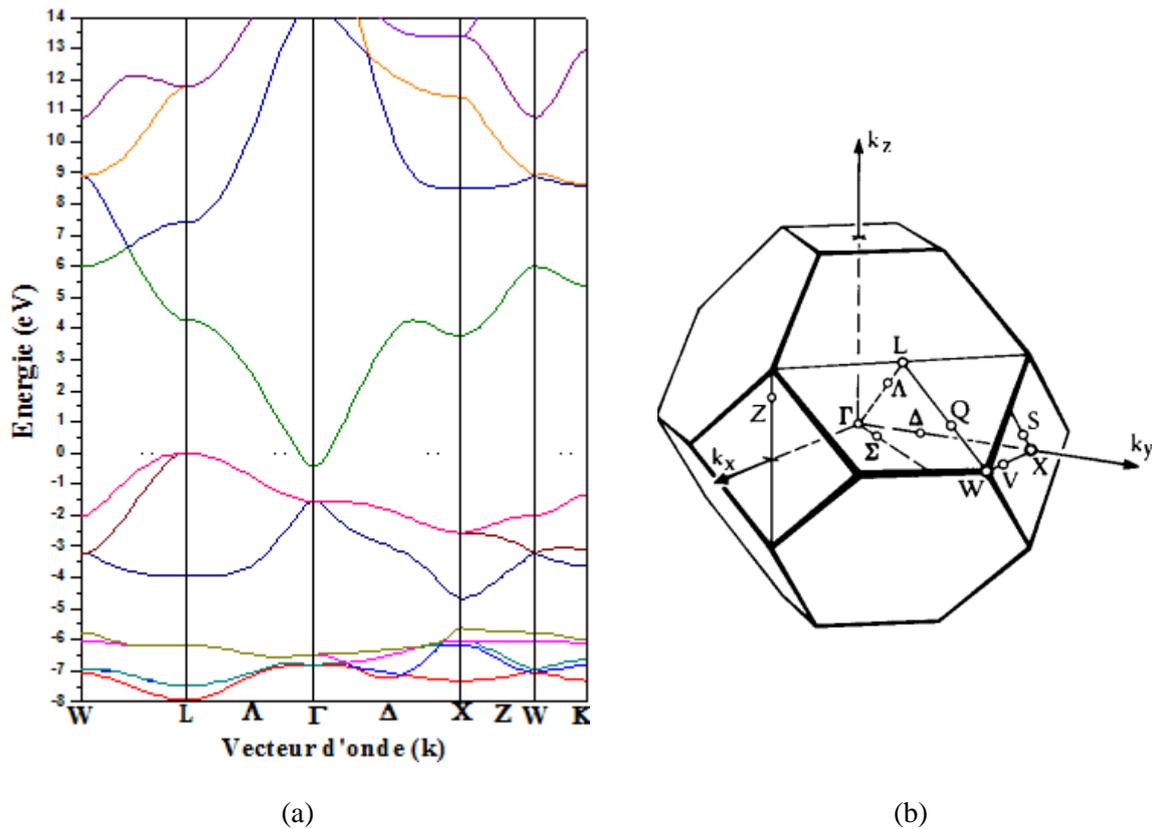


Figure I-6 : Structure Rocksalt de CdO.

### b. Propriétés de bande de CdO :

La structure de bande de CdO présentée sur la figure (I-7a) est calculée par la méthode FP LAPW-LDA, sur cette figure nous remarquons que CdO à un gap indirect négatif, où le maximum de bande de valence se situe au point L et le minimum de la bande de conduction se situe au point  $\Gamma$ . Par contre expérimentalement CdO, c'est un semi-conducteur à gap direct de 2.28 eV [6].

Cette différence est à cause de l'inversion de symétrie au point  $\Gamma$  dans la structure Rocksalt, où l'interaction entre les états 4d intérieur de Cd et les états 2p de O de la bande de valence pousse certains états 2p de O vers le haut loin du centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  [9].



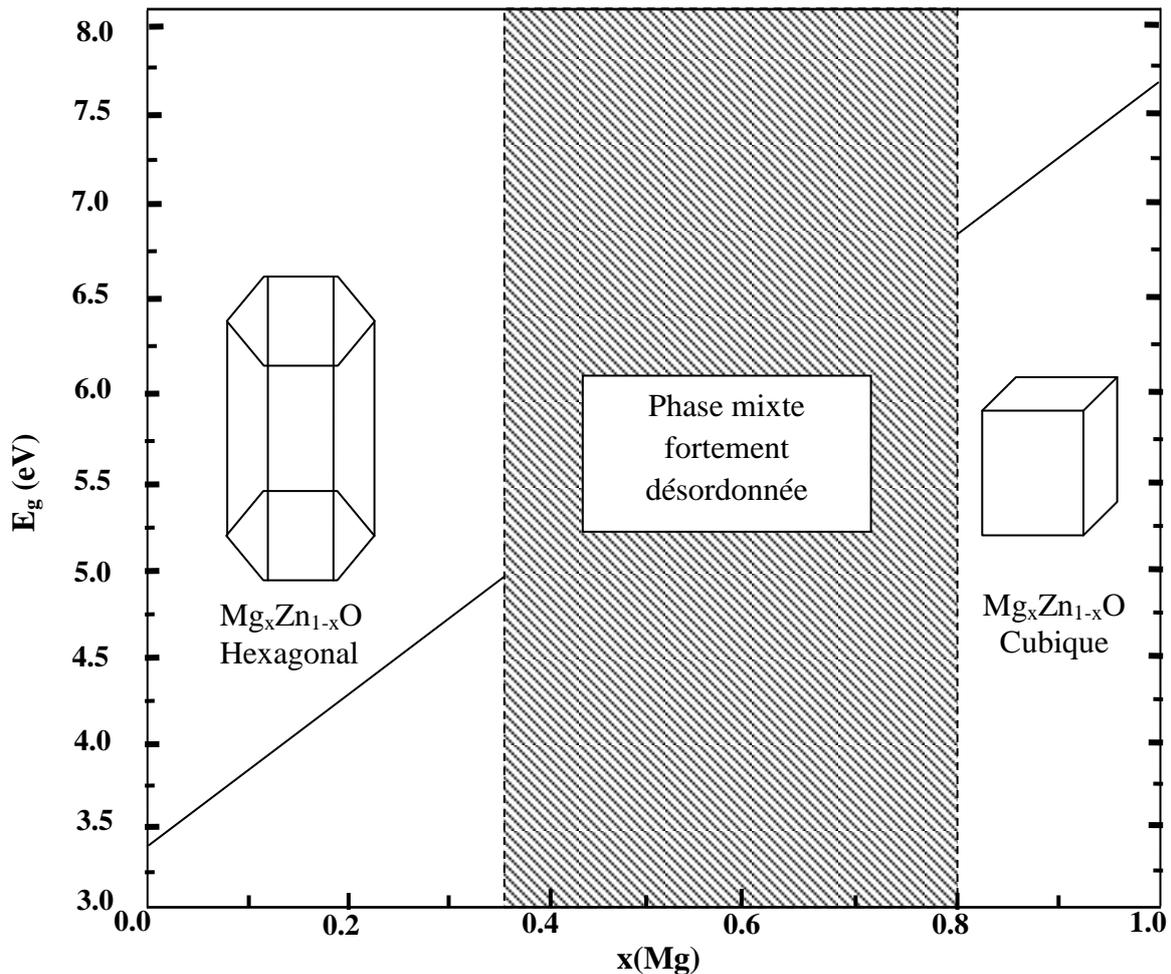
**Figure I-7 :** (a) Structure de bande de CdO Rocksalt, (b) Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrés [5].

### 3. Propriétés de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ :

$Mg_xZn_{1-x}O$  est un alliage ternaire obtenue par alliage de MgO avec ZnO où  $x$  représente la concentration de Mg ( $0 \leq x \leq 1$ ). La variation de cette composition a un effet important sur toutes les propriétés structurales et les propriétés de bande de cet alliage ternaire.

#### 3.1. Propriétés cristallines et structurales de $Mg_xZn_{1-x}O$ :

On a vu précédemment que les composés binaire ZnO et MgO cristallisent à l'équilibre thermodynamique dans deux phases différentes (ZnO en Würtzite et MgO en Rocksalt) donc la structure cristalline de  $Mg_xZn_{1-x}O$  n'est pas stable et elle dépend de la valeur de la composition d'alliage  $x$  en Mg dans ZnO, où pour  $x \leq 0.35$  la structure cristalline de  $Mg_xZn_{1-x}O$  est hexagonal et à  $x \geq 0.80$  la structure est cubique [10] (figure I-8) :



**Figure I-8 :** Transition de phase et la variation du gap en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg du ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$ .

Cette instabilité de phase est due au changement des paramètres de maille en fonction de la composition  $x$  en Mg. Expérimentalement pour  $x \leq 0.35$  ( $Mg_xZn_{1-x}O$  hexagonale), la longueur du paramètre de maille  $a$  augmente par contre celle du paramètre de maille  $c$  diminue en augmentant la concentration de  $x$  en Mg se qui induit un changement de volume de la maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  [3].

Nous discuterons dans le chapitre 3 nos résultats de calculs théoriques de la variation de ces paramètres de mailles en fonction de la concentration de la composition d'alliage  $x$  en Mg pour les trois phases Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt.

### 3.2. Propriétés de bande de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O :

Les alliages des semi conducteurs permet d'avoir d'autres matériaux avec de nouveaux gap donc on peut accéder à d'autre propriétés des matériaux pour optimiser et développer les applications des dispositifs semi-conducteurs [11].

L'alliage ternaire Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O est un semi-conducteur à grand gap qui varie en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg entre 3.37 eV et 7.7 eV (le gap de ZnO et MgO respectivement), cette variation est reportée sur la figure (I-8) [10], où on remarque que l'énergie du gap de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O augmente en augmentant la concentration de la composition d'alliage pour les deux phases Hexagonale et cubique.

### 4. Hétérostructure ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O :

L'hétérostructure à puits quantique ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O est une superposition du composé binaire ZnO et l'alliage ternaire Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O.

Nous montrons sur la figure (I-9) la variation de l'affinité électronique ( $e\chi$ ), la somme de l'affinité électronique et le gap ( $e\chi + E_g$ ) de ZnO et de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg.

Nous remarquons d'après cette figure que l'affinité électronique  $e\chi$  de ZnO est supérieur à celle de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, cependant la somme de l'affinité électronique et le gap ( $e\chi + E_g$ ) de ZnO est inférieur à celle de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O quelque soit la valeur de la composition d'alliage  $x$  en Mg, donc l'hétérostructure ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O est toujours de type I, caractérisée par un puits ZnO sous tension (contrainte bi axial) [16].

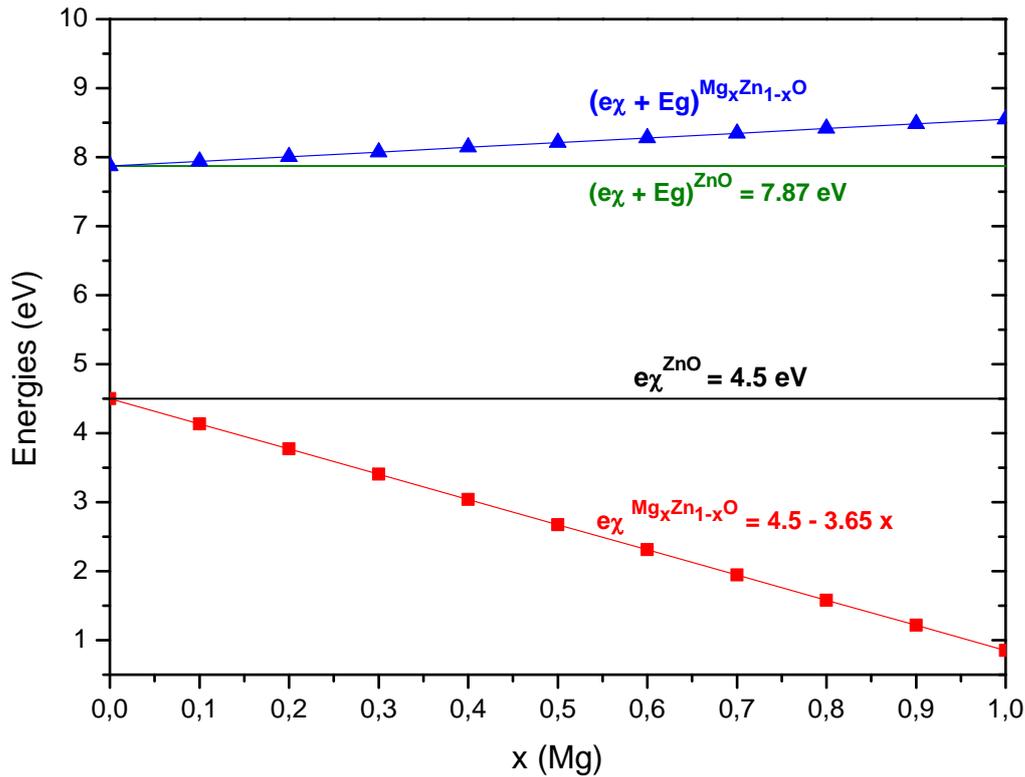


Figure I-9 : Variation de  $e\chi$  et  $e\chi + E_g$  de ZnO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la composition d'alliage x en Mg.

Nous représentons sur la figure (I-10) le diagramme des énergies de l'hétérostructure à simple puits quantique ZnO/ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$  pour  $x = 0,15$  en Mg:

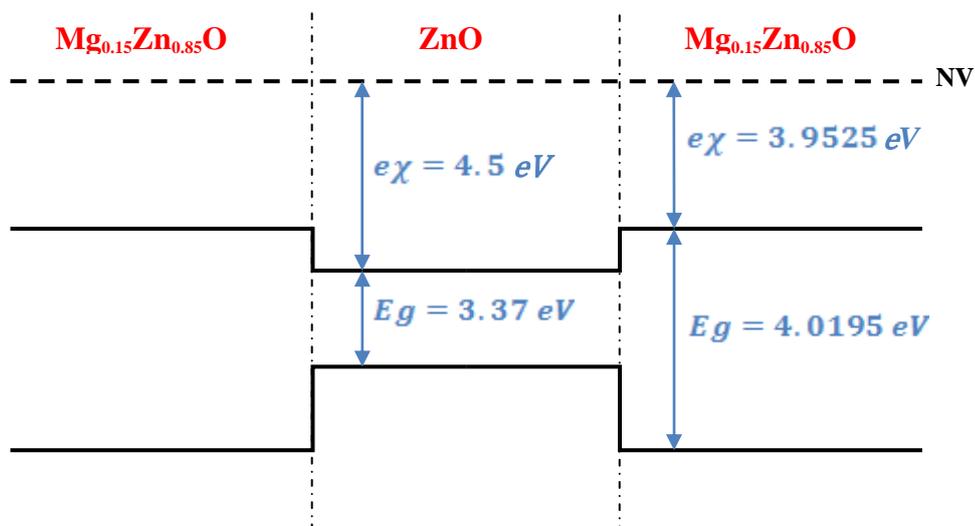


Figure I-10 : Hétérostructure à simple puits quantique ZnO/ $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ .

## 5. Effets de polarisation:

### 5.1 Origine de l'effet de polarisation:

La distribution des charges dans un semi-conducteur est définie comme un champ électrique interne en présence d'une contrainte mécanique ou un champ électrique externe.

- Si on applique un champ électrique dans un milieu, ce dernier va produire un déplacement électrique des charges qui dépend de la constante diélectrique (permittivité) du milieu  $\epsilon$  [12]:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (I-1)$$

Où  $\vec{E}$  : est le vecteur du champ électrique interne,  $\vec{D}$  : est le vecteur de déplacement électrique.

Dans le vide :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (I-2)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Dans un milieu isotrope ou cubique la permittivité  $\epsilon$  est une grandeur scalaire, et dans un cristal non cubique elle est représentée sous forme d'un tenseur [7].

Le champ  $E$  est relié à la polarisation  $P$  par l'équation suivante :

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (I-3)$$

Où  $\chi$  : est la susceptibilité qui est reliée à la permittivité par l'équation suivante:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (I-4)$$

Donc le déplacement des charges électrique peut être exprimé en fonction du champ électrique interne et la polarisation par l'équation suivante [7] :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (I-5)$$

- Le champ électrique interne d'un matériau peut avoir lieu même en présence d'une contrainte mécanique externe sur certains matériaux comme les matériaux piézoélectriques, donc il n'y a pas des charges externes [12], c'est-à-dire :

$$\vec{D} = 0, \vec{E} = -4\pi\vec{P} \quad (I-6)$$

Dans ce cas la polarisation est définie comme un champ électrique interne.

La polarisation est une grandeur macroscopique qui est par définition, la somme des moments dipolaires microscopiques par unité de volume [7],

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \quad (I-7)$$

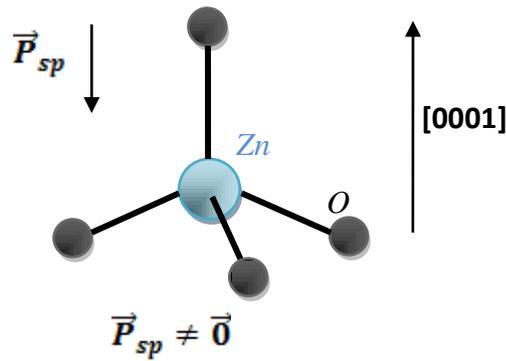
Où  $\vec{r}_n$  est le vecteur position de la charge  $q_n$ .

Parmi les origines de l'effet de polarisation de certains semi-conducteurs, la différence d'électronégativité des atomes de nature différentes, qui induit une dissymétrie de distribution des charges donc le matériau devient polarisé [13].

L'effet de polarisation est associé aussi aux semi-conducteurs ayant la structure Würtzite qui est une structure noncentrosymétrique [12], comme le cas de ZnO qui a une polarisation spontanée et piézoélectrique dans sa structure la plus stable Würtzite [3].

## 5.2. Polarisation spontanée:

La polarisation spontanée existe dans certains matériaux en absence de toute influence externe (champ électrique ou contrainte), tel que ZnO à cause de la dissymétrie de distribution des charges c'est-à-dire que les barycentres des charges positives ( $Zn^{+2}$ ) et les charges négatives ( $O^{-2}$ ) ne coïncident pas ce qui permet l'apparition d'un moment dipolaire dans chaque maille et la somme de ces moments suivant la direction de croissance C [0001] résulte une polarisation macroscopique.



**Figure I-11** : Polarisation spontanée d'un tétraèdre de ZnO dans la structure Würtzite.

Les valeurs théoriques et expérimentales de la polarisation spontanée  $P_{sp}$  des composés binaires ZnO, MgO et CdO dans la phase Würtzite sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau I-1** : Polarisation spontanée de ZnO, MgO et CdO dans la phase Würtzite.

	$P_{sp}$ (C/m <sup>2</sup> )	
	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
<b>ZnO</b>	-0.053 <sup>(1)</sup> -0.057 <sup>(2)</sup> -0.022 <sup>(3)</sup>	-0.07±0.02 <sup>(2)</sup>
<b>MgO</b>	-0.080 <sup>(1)</sup>	-
<b>CdO</b>	-0.106 <sup>(3)</sup> -0.15 <sup>(4)</sup>	-

(1) S.-H. Jang et S. F. Chichibu. J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).

(2) Ü.Özgür, Ya. I. Aliov, C.Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç. J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).

(3) P. Gopal, et N. A. Spaldin. Journal of Electronic Materials, Vol. 35, N°4 (2006).

(4) F. Benharrats, K. Zitouni, A. Kadri, B. Gil. Superlattices and Microstructures 47 (2010)

Cette polarisation dépend de la polarité du cristal, c'est-à-dire que lorsque la liaison est du cation (Zn) vers l'anion (O) suivant l'axe C [0001], on dit que la structure est de polarité Zinc, et dans le cas contraire c'est-à-dire suivant l'axe C [000 $\bar{1}$ ] la structure devient d'une polarité Oxygène [14].

Clicours.COM

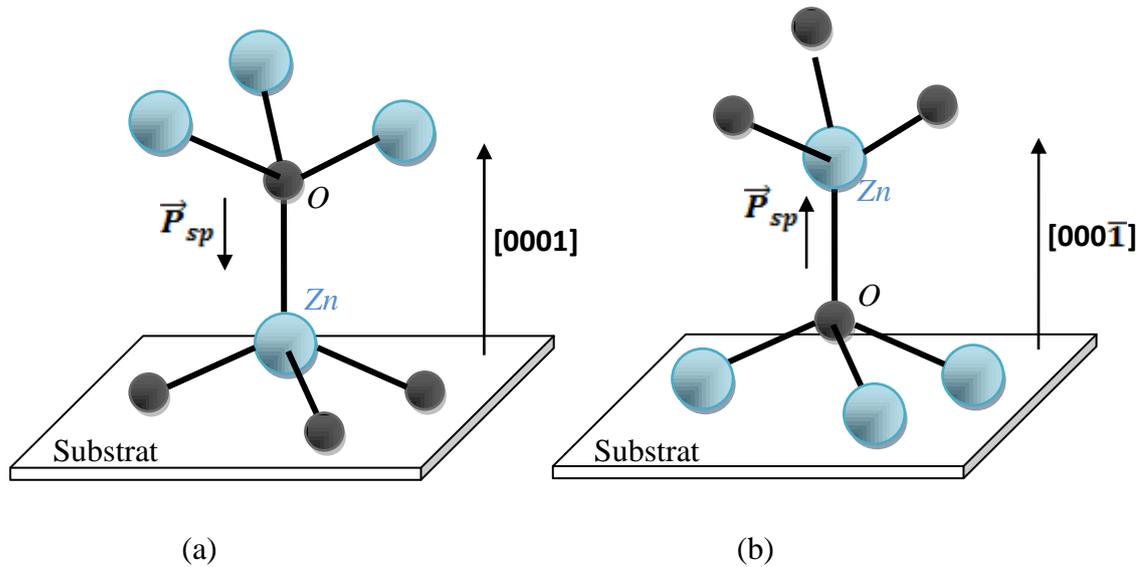


Figure I-12: Polarité de ZnO Würtzite : (a) polarité Zinc, (b) polarité oxygène.

### 5.3. Polarisation Piézoélectrique :

La piézoélectricité est l'apparition d'une polarisation dans certains matériaux sous l'effet d'une contrainte qui induit un décalage des barycentres des charges positives et négatives, ce phénomène entraîne l'apparition d'un dipôle au niveau de chaque maille élémentaire, comme ZnO qui est un matériau piézoélectrique en raison de sa symétrie noncentrosymétrique.

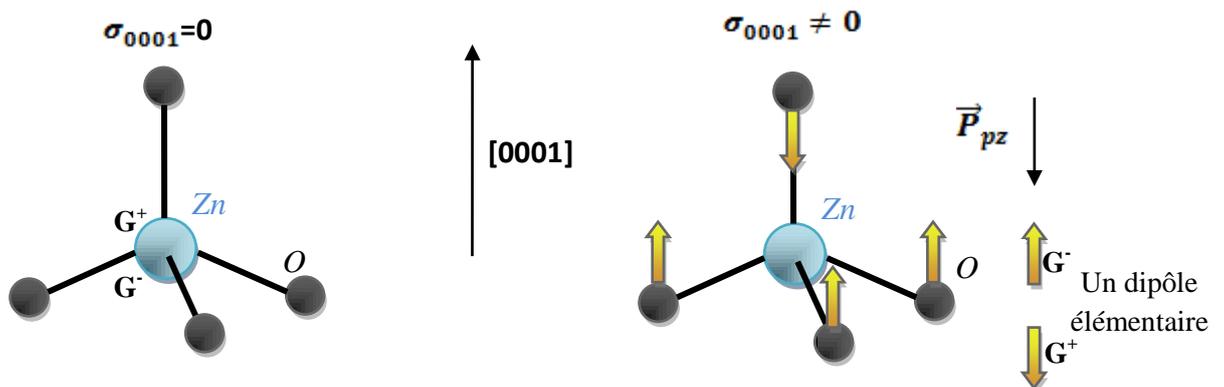


Figure I-13: Polarisation piézoélectrique d'un tétraèdre de ZnO dans la structure Würtzite.

La polarisation piézoélectrique  $P_{pz}$  est définie par l'équation suivante :

$$P_{pz_i} = \sum_j e_{ij} \varepsilon_j \quad (I - 8)$$

Où  $e_{ij}$  est le tenseur des coefficients piézoélectriques et  $\varepsilon_j$  le tenseur de déformation [2].

Dans le cas d'un cristal à structure Würtzite le tenseur piézoélectrique ne possède que trois coefficients indépendants [15], donc l'équation (I – 8) devient:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (I - 9)$$

Deux de ces composantes  $e_{31}, e_{33}$  représentent la polarisation induite le long de l'axe  $c$  sous l'effet d'une contrainte uniforme suivant le même axe  $c$  ou suivant le plan de base (x,y) à un champ électrique nul, et la troisième composante  $e_{15}$  est négligeable [15], donc le produit tensoriel donne la relation suivante :

$$P_z = e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (I - 10)$$

Donc la polarisation piézoélectrique suivant l'axe C (l'axe Z+) peut avoir lieu lorsqu'on applique une contrainte suivant le même axe (l'axe C) ou suivant le plan de base (x,y) perpendiculaire à cet axe:

$$P_{pz} = e_{31}\varepsilon_{\perp} + e_{33}\varepsilon_{zz} \quad (I - 11)$$

Les valeurs des tenseurs piézoélectriques ( $e_{31}, e_{33}, e_{15}$ ) de ZnO, MgO et CdO dans la structure Würtzite sont regroupé dans le tableau suivant :

**Tableau I-2 : Tenseurs piézoélectriques de ZnO, MgO et CdO dans la structure Würtzite**

		$e_{31} (c/m^2)$	$e_{33} (c/m^2)$	$e_{15} (c/m^2)$
<b>ZnO</b>	<b>Théo.</b>	-0.55 <sup>(1)</sup>	1.24 <sup>(1)</sup>	-0.38 <sup>(1)</sup>
	<b>Expé.</b>	-0.62 <sup>(2)</sup>	0.96 <sup>(2)</sup>	-0.37 <sup>(2)</sup>
<b>MgO</b>	<b>Théo.</b>	-0.76 <sup>(1)</sup>	0.14 <sup>(1)</sup>	-0.36 <sup>(1)</sup>
<b>CdO</b>	<b>Théo.</b>	-0.48 <sup>(3)</sup>	1.6 <sup>(3)</sup>	-

(1) S.-H. Jang et S. F. Chichibu. J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).

- (2) Ü.Özgür, Ya. I. Aliov, C.Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç. J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).  
 (3) P. Gopal et N. A. Spaldin. Con-mat. mtrl-sci (2005).

D'après la loi de Hook le tenseur de contrainte  $\sigma$  et le tenseur de déformation  $\varepsilon$  sont relié par le tenseur d'élasticité  $C$ . Dans le cas d'un cristal de structure Würtzite cette relation est définie par le produit tensoriel suivant [12]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} + C_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (I - 12)$$

Pour une contrainte bi axiale, on peut réduire les éléments de la déformation  $\varepsilon$  à 3 éléments  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{zz}$ [12] où :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0} \quad (I - 13)$$

Avec ( $a$  et  $c$ ), ( $a_0$ ,  $c_0$ ) présentent les paramètres de maille avec et sans contrainte respectivement.

La relation entre  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{zz}$  est donnée par [12] :

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{\perp} \quad (I - 14)$$

Donc on peut réécrire la polarisation piézoélectrique définie par l'équation (I-10) en fonction des constantes d'élasticité  $C_{13}$  et  $C_{33}$  comme suit :

$$P_{pz} = 2\varepsilon_{xx} \left( e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) \quad (I - 15)$$

Le tableau suivant regroupe quelques valeurs expérimentales et théoriques des constantes d'élasticité de ZnO, MgO et CdO dans la phase Würtzite:

**Tableau I-3 : Constantes d'élasticité de ZnO, MgO et CdO dans la phase Würtzite.**

		$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{13}(GPa)$	$C_{33}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$
<b>ZnO</b>	<b>Exp.</b>	190 <sup>(1)</sup>	110 <sup>(1)</sup>	90 <sup>(1)</sup>	196 <sup>(1)</sup>	39 <sup>(1)</sup>
	<b>Théo.</b>	238 <sup>(1)</sup> 217 <sup>(2)</sup>	106 <sup>(1)</sup> 117 <sup>(2)</sup>	84 <sup>(1)</sup> 121 <sup>(2)</sup>	176 <sup>(1)</sup> 225 <sup>(2)</sup>	58 <sup>(1)</sup> 50 <sup>(2)</sup>
<b>MgO</b>	<b>Théo.</b>	205 <sup>(1)</sup> 222 <sup>(2)</sup>	80 <sup>(1)</sup> 90 <sup>(2)</sup>	88 <sup>(1)</sup> 58 <sup>(2)</sup>	222 <sup>(1)</sup> 109 <sup>(2)</sup>	58 <sup>(1)</sup> 105 <sup>(2)</sup>
<b>CdO</b>	<b>Théo.</b>	150 <sup>(2)</sup>	108 <sup>(2)</sup>	61 <sup>(2)</sup>	105 <sup>(2)</sup>	47 <sup>(2)</sup>

(1) S.-H. Jang et S. F. Chichibu. J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).

(2) P. Gopal, et N. A. Spaldin. Journal of Electronic Materials, Vol. 35, N°4 (2006).

## 6. Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté dans une première partie les propriétés structurales, cristallines, et les propriétés de bande des oxydes II-VI ZnO, MgO, CdO et Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O. Le chapitre III est consacré à l'étude théorique ab-initio de ces différentes propriétés dans des structures stable et non stables.

Nous avons aussi défini l'hétérostructure à simple puits quantique ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la théorie de la polarisation interne (spontanée et piézoélectrique). D'après cette étude on peut conclure que la polarisation est une propriété particulière des semi-conducteurs ayant la structure Würtzite, qui est le cas de ZnO à l'état stable, ce matériau présente le tenseur piézoélectrique le plus élevée, ceci lui confère la particularité d'être un matériau technologiquement important.

## **7. Références :**

- [1] Safa Kasper, Peter Capper. Springer Handbook of Electronic Materials.
- [2] P. Gopal, et N. A. Spaldin. Journal of Electronic Materials, Vol. 35, N°4 (2006).
- [3] Ü. Özgür, Ya. I. Aliov, C. Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç. J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).
- [4] S.-H. Jang et S. F. Chichibu. J. Appl. Phys. 112, 073503 (2012).
- [5] <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/tutorials/bandstructures/bandstructures.html>
- [6] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, et F. Bechstedt. Phys. Rev. B 73, 245212, (2006).
- [7] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, (3<sup>ème</sup> édition), Dunod (1980).
- [8] H. Kohler. Solid State Communications, Vol. 11, pp 1687-1690, (1972).
- [9] Y. Dou, R.G. Egdell, D. S. L. Law, N. M. Harrison et B. G. Searle. J. Phys.: Condens. Matter 10 (1995).
- [10] J-M Chauveau, C. Morhain, B. Vinter, C. Deparis, X. Tang, B. Lo, M. Teisseire-Doninelli, P. Vennéguès, S. Laügt, G. Neu, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Centre National de la Recherche Scientifique (CRHEA/CNRS).
- [11] Sadao Adachi. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V et II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons (2009).
- [12] Colin Wood, Debdeep Jena. Polarization effects in Semiconductors from An initio Theory to Device Applications, Springer (2008).
- [13] Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, décembre (2009).
- [14] H. Morkoç, R. Cingolani, B. Gil. Mat. Res. Innovat., 3 :97-106, (1999).
- [15] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. Phys. Rev.B, Vol 50, N°15, (1994).
- [16] K. Zitouni, A. Kadri, physica status solidi (c) Volume 4, Issue 1, 208–211, (2007)

## Chapitre II:

### Théorie ab-initio DFT – LAPW

<b>1. Introduction</b>	<b>23</b>
<b>2. Equation de Schrödinger</b>	<b>23</b>
<b>2.1.Approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>24</b>
<b>2.2.Approximation de Hartree-Fock</b>	<b>24</b>
<b>3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</b>	<b>25</b>
<b>3.1.Premier théorème de Hohenberg et Kohn</b>	<b>26</b>
<b>3.2.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn</b>	<b>26</b>
<b>3.3.Equations de Kohn-Sham</b>	<b>27</b>
<b>3.4.Approximation de la densité locale (LDA)</b>	<b>28</b>
<b>3.5.Approximation du gradient généralisé (GGA)</b>	<b>29</b>
<b>4. Les différentes méthodes ab-initio</b>	<b>30</b>
<b>4.1.Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves APW)</b>	<b>30</b>
<b>4.2.Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (Linéarised Augmented Plane Waves LAPW)</b>	<b>32</b>
<b>4.3.Méthode FP-LAPW (Full Potantial Linéarised Augmented Plane Waves)</b>	<b>34</b>
<b>5. Conclusion</b>	<b>34</b>
<b>6. Références</b>	<b>35</b>

## 1. Introduction:

L'étude des propriétés électroniques et structurales des matériaux est basée sur la détermination de la structure de ces matériaux. Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps.

Depuis quelques années, de nombreuses méthodes ont été mises au point pour traiter ce problème, tel que les méthodes ab-initio ou méthodes de premier principe qui sont basées sur les concepts de la mécanique quantique et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales passant par différentes approximations de simplification.

## 2. Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système moléculaire de  $N_e$  électrons de masse  $m_e$  situés en  $r_i$  et  $N_n$  noyaux de masse  $m_n$  situés en  $R_I$ , est définie comme suit:

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (II - 1)$$

Où:  $E$  est l'énergie du système,  $\psi$  est la fonction d'onde de ce système et  $H$  est l'hamiltonien totale donné sous la forme suivante [1,2]:

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

Où :

$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \nabla_I^2$  et  $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique nucléaire et électronique;

$V_{n-e} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$  est le terme d'énergie potentiel d'attraction noyau-électrons;

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$  et  $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  sont respectivement les termes d'énergie potentiel

de répulsion noyau-noyau et électron-électron.

Avec  $Z_{(I,J)}$  est le nombre atomique des noyaux, et  $e$  c'est la charge d'électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible à cause de nombre des interactions élevé, c'est pour ça il est nécessaire de passer par des approximations de simplification [3].

### 2.1.Approximation de Born-Oppenheimer:

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique, dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, où le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe se qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique  $T_n$ , et le potentiel  $V_{n-n}$  devient constant.

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième terme  $V_{ext}$  qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [2,3]:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) \quad (II - 3)$$

Cette équation est écrite en unités atomiques pour simplifier le calcul, c'est-à-dire que  $\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$ .

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximations.

### 2.2.Approximation de Hartree-Fock:

Les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions donc la fonction d'onde est antisymétrique c'est-à-dire que deux fermions ne peuvent pas être dans la même position au même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe [4]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (II - 4)$$

Dans le cas d'un système à  $N$  électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (II - 5)$$

Où  $\psi_i(\vec{x})$  est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatial  $\phi_k(\vec{r})$  et la fonction de spin  $\sigma(s)$  [1].

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées  $\psi_i$  minimisent l'énergie de la fonction d'onde  $\psi_{HF}$  et la valeur d'hamiltonien est donnée par [1]:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (j_{ij} - k_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \end{aligned} \quad (II - 6)$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du  $i$  éme électron et l'ensemble des  $(N-1)$  électrons qui restent, où  $j_{ij}$  est l'opérateur coulombien de Hartree et  $k_{ij}$  est l'opérateur d'échange de Fock [1.2].

### 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT:

L'équation de Schrödinger traitée précédemment est écrite en fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [5].

### 3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn (1964) [6] ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron  $N$  donc le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique  $T$ , l'énergie potentiel  $V$  et l'énergie totale  $E$ , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  [1] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$$

$$= \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 7)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 8)$$

### 3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamentale défini par la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$  [1] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II - 9)$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer  $\rho_0(\vec{r})$  sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (II - 10)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 11)$$

Si en remplace  $E[\rho(\vec{r})]$  par sa valeur de l'équation (II - 7) en aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 12)$$

Donc  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  de l'équation (II-7) est définie indépendamment du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  cela veut dire que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle qui dépend uniquement de  $\rho(\vec{r})$  [1], en conséquence si en calcul  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamentale on peut également calculer l'énergie totale du système, mais la forme de cette fonctionnelle n'est pas déterminée par ce théorème se qui nécessite de passer à d'autres approximations.

### 3.3. Equations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham (1965) [7] servent à résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham ont changé le système étudié d'un système d'électrons interactifs à un système d'électrons non interactifs, l'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [3] :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (II - 13)$$

Où :  $T_0$  est l'énergie cinétique des électrons non interactifs,  $V_H$  est le terme de Hartree d'interaction coulombienne,  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit [3] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 14)$$

L'effet de changement du système sur l'énergie cinétique  $T_0$  et l'énergie d'interaction coulombienne  $V_H$  est représenté par le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  de Kohn-Sham, ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [3] :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 15)$$

La densité exacte  $\rho(\vec{r})$  de l'état fondamentale d'un système à  $N$  électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (II - 16)$$

Où les fonctions d'onde à une seule particule  $\phi_i(\vec{r})$  sont les  $N$  solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham comme suit [3] :

$$H_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (II - 17)$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [5].

Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivant :

1. Définir une densité électronique initiale d'essai  $\rho(\vec{r})$ .
2. Résoudre l'équation de Kohn-Sham en utilisant la densité d'essai  $\rho(\vec{r})$ , pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule  $\phi_i(\vec{r})$ .
3. Calculer la densité électronique  $\rho_{KS}(\vec{r})$  en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
4. Comparer la densité électronique  $\rho_{KS}(\vec{r})$  avec la densité d'essai  $\rho(\vec{r})$ , si elles sont égales donc la densité  $\rho_{KS}(\vec{r})$  est la densité électronique de l'état fondamentale donc on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2.

Donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham [5].

### 3.4.Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham nous devons préciser la fonctionnelle d'échange et de corrélation, en réalité la vraie forme de cette fonctionnelle n'est pas connue.

L'approximation LDA est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation définie par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II - 18)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  [1]. Donc le potentiel  $V_{xc}$  devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 19)$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  peut être divisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [1] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (II - 20)$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (II - 21)$$

### 3.5.Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ , afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [1].

Donc l'énergie  $\varepsilon_{xc}$  s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (II - 22)$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par rapport au calcul de la LDA, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de la densité [3].

#### 4. Les différentes méthodes ab-initio :

La méthode des ondes planes augmentée linéarisé LAPW (Linéarisé Augmented Plane Waves) est une procédure utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la densité de l'état fondamentale, l'énergie totale, et les valeurs propre d'un système électronique, en utilisant un ensemble de base utile pour résoudre ce problème.

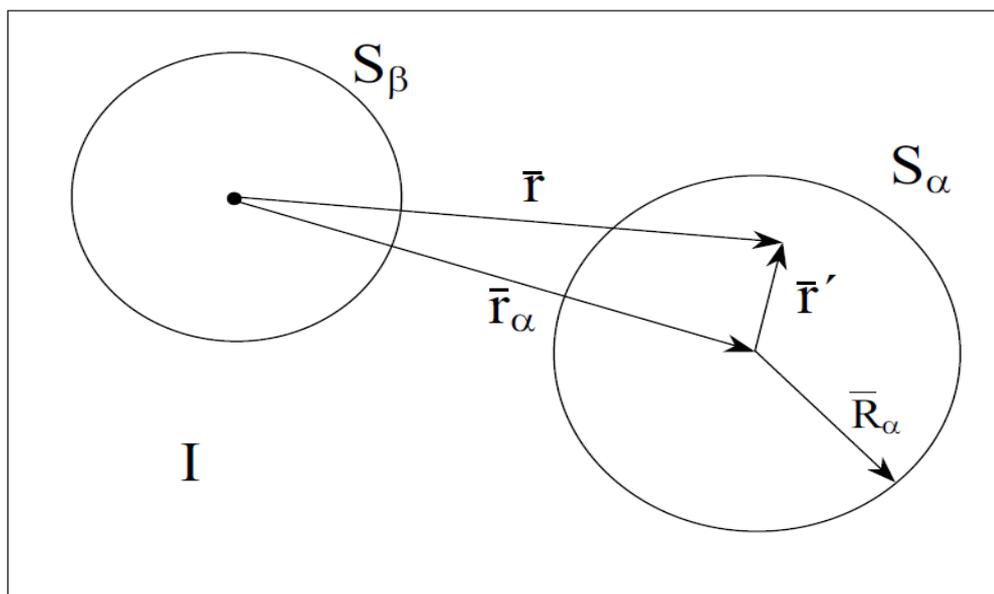
L'origine de ce procédé est la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Waves) [3].

##### 4.1.Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves APW):

Cette méthode est introduite par Slater (1937), elle est basée sur l'idée suivante :

Dans un atome, les électrons de la région loin du noyau sont plus ou moins libres, et les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes, Cependant dans la région proche du noyau les électrons se comportent exactement comme ils sont dans un atome libre donc les fonctions d'ondes dans ce cas sont décrites par des fonctions atomiques. D'après cette idée on peut diviser l'espace d'un atome en deux régions [3]:

- Région autour de chaque atome représenté par une sphère appelé Sphère Muffin Tin ( $S_\alpha$ ) (Figure II-1) de rayon  $R_\alpha$  ;
- Région de l'espace restant en dehors de la sphère ( $I$ ) appelé région interstitielle (Figure II-1).



**Figure II-1:** Division d'une maille élémentaire de deux atomes en deux régions : région Muffin Tin  $S_\alpha, S_\beta$  et région interstitielle  $I$ .

Donc la fonction d'onde est définie par l'équation suivante [3]:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', \varepsilon) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II - 23)$$

Où  $V$  représente le volume de la maille élémentaire,  $\vec{k}$  et  $\vec{K}$  représentent respectivement le vecteur de la zone de Brillouin et le vecteur du réseau réciproque, et le vecteur  $\vec{r}'$  de longueur  $r'$  représente la position à l'intérieur des sphères donnée par rapport au centre de chaque sphère c'est-à-dire  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$  (Figure II-1)

$Y_{lm}(\hat{r}')$  Sont les harmoniques sphériques où  $\hat{r}'$  indique la longueur  $r'$  et l'angle de direction  $\theta'$  de  $\vec{r}'$ , en coordonnées sphériques.

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  est le coefficient correspondant à l'onde plane, et  $u_l^{\alpha}(r', \varepsilon)$  sont les solutions numériques de la partie radial de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique donné pour une énergie particulière  $\varepsilon$ .

Pour que la fonction d'onde soit continue sur la surface des sphères, nous devons considérer que l'onde plane en dehors de la sphère Muffin Tin correspond à la fonction à l'intérieur de la sphère, sur toute la surface. Pour rendre ce concept possible, nous développons l'onde plane en harmoniques sphériques de l'origine de la sphère  $\alpha$  :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_{\alpha}} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}| |\vec{r}'|) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (II - 24)$$

Où  $j_l$  est la fonction Bessel de l'ordre  $l$ . nous écrivons cette équation aux limites de la sphère ( $\vec{r}' = \vec{R}_{\alpha}$ ) pour qu'elle correspond à la  $lm$  partie de l'équation (II - 23) :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, \varepsilon)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) \quad (II - 25)$$

Cette équation définit uniquement  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  même si  $\varepsilon$  est encore indéfini. Dans l'équation (II – 24), il existe un nombre infini de termes donc nous devons utiliser un nombre infini de  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ .

Pour déterminer les états propres  $\psi_k^n(\vec{r})$  il faut d'abord déterminer la valeur propre de l'énergie  $\varepsilon$  de cet état, pour cela nous supposons que  $\varepsilon = \varepsilon_k^n$  ce qui permet de déterminer la base APW et de construire les éléments de la matrice de l'hamiltonien donc  $\varepsilon_k^n$  est la solution, sinon nous devons proposer une autre valeur jusqu'à l'obtention de la racine appelée  $\varepsilon_k^{n=1}$ , la même procédure se répète pour  $\varepsilon_k^{n=2}$ .

Les problèmes de la méthode APW se trouvent aux difficultés de la résolution de la fonction d'état propre recherché  $u_l^\alpha(r', \varepsilon)$  de l'équation (II-23), à une valeur d'énergie  $\varepsilon_k^n$ , sachant que cette énergie est pour l'instant inconnue. Pour résoudre ce problème il faut déterminer  $u_l^\alpha(r', \varepsilon)$  à des énergies connues [3].

## 4.2.Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (Linearised Augmented Plane Waves LAPW):

Plusieurs solutions de problème de la méthode APW ont été mises au point, la première solution qui a été vraiment réussie est le concept de linéarisation introduit par Anderson [8,9]. Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearised Augmented Plane Waves LAPW).

Par cette méthode on peut déterminer la valeur de  $u_l^\alpha$  au voisinage d'une énergie  $\varepsilon_0$  en utilisant un développement de Taylor :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', \varepsilon_0) + (\varepsilon_0 - \varepsilon_k^n) \dot{u}_l^\alpha(r', \varepsilon_0) + O(\varepsilon_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (II - 26)$$

Avec:

$$\dot{u}_l^\alpha(r', \varepsilon_0) = \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_0} \quad (II - 27)$$

Pour définir la base LAPW nous remplaçons les deux premiers termes de ce développement dans l'équation (II – 23) de la base APW pour une énergie  $\varepsilon_0$  fixe :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', \varepsilon_0) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', \varepsilon_0) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II - 28)$$

A fin de déterminer à la fois  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  et  $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ , nous considérons que la fonction à l'intérieur de la sphère correspond à l'onde plane, en utilisant une équation similaire à l'équation (II – 24) et sa dérivée radiale.

Pour avoir la définition finale de la base LAPW nous supposons une description d'un état propre  $\psi_{\vec{k}}^n$  qui possède un caractère principale ( $l = 1$ ) de l'atome  $\alpha$ , cela signifie que dans le développement LAPW de cet état le coefficient  $A_{(l=1)m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  est large, donc pour minimiser ces coefficients il est intéressant de choisir  $\varepsilon_0$  proche du centre de la bande  $p$  dans ce cas le terme d'énergie  $O(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)^2$  de l'équation (II – 26) reste faible. Donc on peut répéter cette étape pour chaque cas de  $l$  (les états  $s, p, d$  et  $f$  jusqu'à  $l = 3$ ) et pour chaque atome. Par la suite nous devons choisir un ensemble  $\varepsilon_{1,l}^\alpha$  jusqu'à  $l = 3$  pour avoir la définition finale de LAPW [3] :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', \varepsilon_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', \varepsilon_{1,l}^\alpha) \right) Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (II - 29)$$

### 4.3.Méthode FP-LAPW (Full Potential Linéarisé Augmented Plane

#### Waves):

La méthode FP-LAPW est une amélioration de la méthode LAPW, elle représente une technique de résolution de l'équation de Poisson qui sert à déterminer le potentiel de corrélation  $V_c$ .

Comme son nom indique (Full potential) cette méthode elle assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin Tin défini comme suit [10]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II - 30)$$

Et les fonctions de base de cette méthode à l'intérieur de la sphère Muffin Tin sont définies par la méthode LAPW comme une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ .

### 5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode DFT-LAPW qui est l'une des méthodes ab initio les plus utilisées pour déterminer la structure d'un matériau avec précision, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Cette théorie a été mise en œuvre par le code WIEN pour le calcul des propriétés structurales des solides. Ceci fait l'objet du chapitre III où nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  par la version du code WIEN2k [11].

## **6. Référence :**

- [1]: R. G. PARR et W. YANG. Density-Functional Theory of atoms and molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [2]: Richard M. Martin. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. CAMBRIDGEUNIVERSITY PRESS, (2004).
- [3]: S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2004).
- [4]: K. Ohno K.Esfarjani Y. Kawazoe. Computational Materials Science From Ab Initio to Monte Carlo Methods, Springer (1999).
- [5]: D.S. SHOLL, J. A. STECKEL, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [6]: P. Hohenberg et W. Kohn. Phys. Rev., Vol 136, N° 3B, (1964).
- [7]: W. Kohn et L. J. Sham. Phys. Rev., Vol 140, N° 4A, (1965).
- [8]: K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. Comp. Phys. Com. 147 (2002).
- [9]: P. Blaha, Institute of Materials Chemistry, TU Vienne, Australia.
- [10]: K. Schwarz, Institute of Materials Chemistry, TU Vienne, Australia.
- [11]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. kvasnicka, J. LUITZ : WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-950131-1-2.

## Chapitre III:

### Calculs des propriétés structurales et électroniques de ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$

1. Introduction	37
2. Définition de code WIEN2k	37
3. Détails de calcul	37
4. Propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et CdO	38
4.1.Composé binaire ZnO	38
4.2.Composé binaire MgO	45
4.3.Composé binaire CdO	52
5. Propriétés structurales et électronique de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$	59
5.1.Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Würtzite	59
5.2.Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Zinc Blende	65
5.3.Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Rocksalt	70
6. Conclusion	76
7. Références	77

Clicours.COM

## 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de calcul des propriétés structurales et les propriétés de bande des oxydes II-VI : ZnO, MgO, CdO et Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O dans les trois phases Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Nous avons effectué ce calcul avec le code WIEN2k basé sur la théorie DFT-FP LAPW dans les deux approximations GGA et LDA.

## 2. Définition de code WIEN2k :

Le code WIEN2k utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW qui est considérée comme une des méthodes de calcul de la structure électronique des solides qui donne des résultats précis, elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Parmi les propriétés des matériaux qui peuvent être calculées en utilisant ce code :

- les propriétés structurales telles que l'optimisation de la structure, les paramètres de maille, l'énergie totale et le volume d'une maille à l'équilibre ;
- les propriétés de bande telles que la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge;
- les propriétés optiques ;
- les propriétés mécaniques ;
- les propriétés d'un matériau sous pression.

## 3. Détails de calcul :

Le calcul des propriétés électroniques et structurales commence par l'étape d'optimisation, cette étape consiste à calculer la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire d'un matériau en utilisant l'équation d'états de Murnaghan afin de déterminer le minimum de l'énergie qui correspond à l'énergie de l'état stable de ce matériau.

L'équation de Murnaghan est définie comme suit [1]:

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

Où :

$E$  et  $V$  sont respectivement l'énergie totale et le volume de la maille.

$E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie et le volume de la maille à l'équilibre.

$B_0$  et  $\dot{B}_0$  sont le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée première par rapport à la pression.

Nous avons effectué ce calcul sur les composés binaires ZnO, MgO, CdO, et l'alliage ternaire Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O pour les valeurs de composition d'alliage  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  en Mg, dans les trois phases Würtzite (Wz), Zinc Blende (ZB) et Rocksalt (Rs), du groupe d'espace 186 (P6<sub>3</sub>mc), 216 (F-43m) et 225 (Fm-3m) respectivement, en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

Dans chaque cas de ces composés étudiés nous avons choisi pour chaque atome un rayon Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) et nous avons considéré le produit  $R_{mt} * K_{max}$  égale à 8 où  $R_{mt}$  représente le moyen rayon Muffin Tin et  $K_{max}$  le cutt-off des ondes planes, en plus nous avons choisi le nombre de point spéciaux  $k$  égale à 1000 points pour les composés binaires et 100 points pour l'alliage ternaire.

Par la suite, nous avons calculé dans chaque cas la densité d'état ainsi que la structure de bande qui représente l'énergie possible d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  sous forme de bandes d'énergie, suivant les directions de plus haute symétrie de la première zone de Brillouin dans chaque phase.

#### 4. Propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et CdO:

##### 4.1. Composé binaire ZnO:

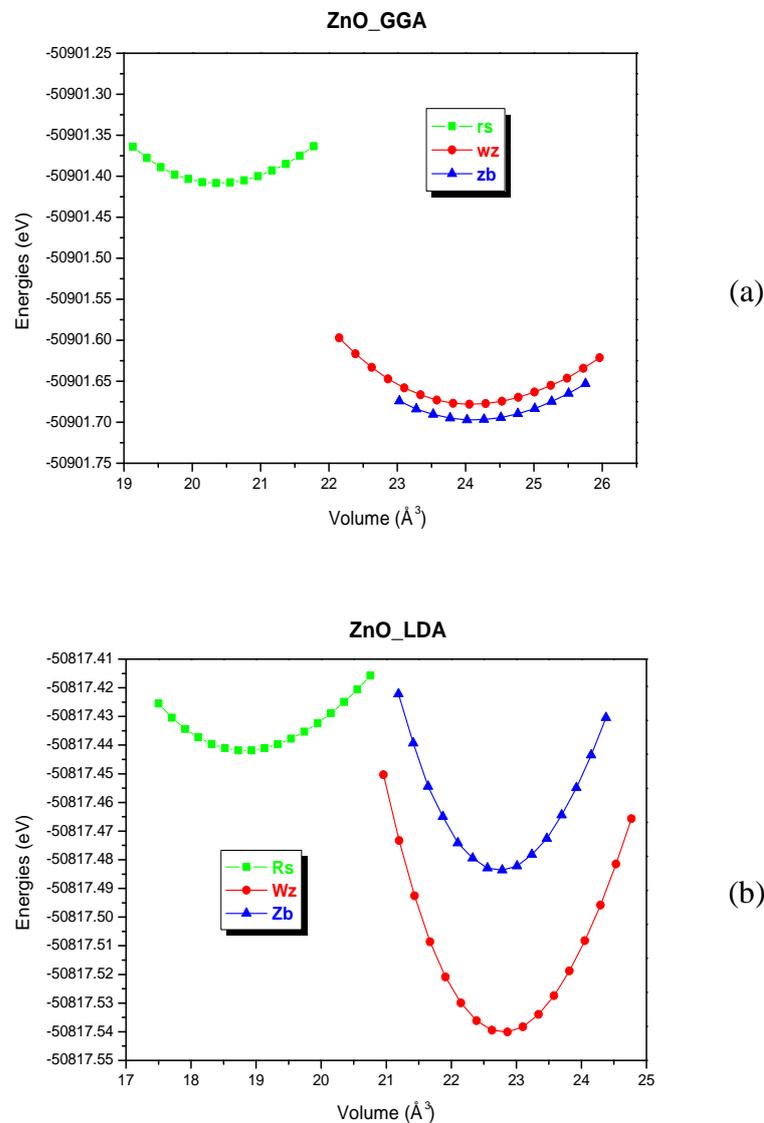
##### a. Propriétés structurales de ZnO:

Pour le calcul d'optimisation de ZnO dans les trois phases (Wz, ZB, Rs) nous avons choisi les valeurs de rayon Muffin-Tin suivantes :

**Tableau III-1 : Rayons Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) de ZnO**

	$R_{MT}$ (u.a.)					
	Würtzite		Rocksalt		Zinc Blende	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
<b>Zn</b>	1.89	1.9	2.07	2.07	1.9	1.9
<b>O</b>	1.63	1.63	1.82	1.82	1.68	1.68

Les figures (III-1a) et (III-1b) représentent le résultat de calcul de l'équation de Murnaghan (III-1) sur ZnO, dans les phases Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt, obtenue par les deux approximations GGA et LDA:



**Figure III-1** : Energie en fonction de volume de ZnO obtenu par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

Nous remarquons d'après la figure III-1b que l'énergie la plus basse est celle de la structure Würtzite, donc ZnO se stabilise dans la phase Würtzite.

Nous reportons aux tableaux (III-2), (III-3) les résultats de calculs obtenue par les deux approximations GGA et LDA respectivement, des paramètres de maille a, c, et u, le module de compressibilité B (Bulk modulus) et l'énergie totale  $E_{tot}$  de ZnO dans les phases Wz, ZB et Rs comparées avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux :

**Tableau III-2: Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de ZnO obtenus par l'approximation GGA**

		Nos résultats (GGA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (GGA)	Expé.	Théo.	Expé.
<i>a</i> (Å)	Wz.	3.26221	3.281 <sup>(1)</sup>	3.2496 <sup>(3)</sup>	-0.573	0.388
	Zb.	4.58574	4.616 <sup>(1)</sup>	4.463 <sup>(5)</sup>	-0.656	2.75
	Rs.	4.33533	4.334 <sup>(1)</sup>	4.271 <sup>(3)</sup>	0.031	1.506
<i>c</i> (Å)	Wz.	5.22918	5.256 <sup>(1)</sup>	5.2042 <sup>(3)</sup>	-0.510	1.683
<i>u</i> (Å)	Wz.	0.38796	0.3856 <sup>(4)</sup>	0.382 <sup>(3)</sup>	0.612	1.560
<i>B</i> (GPa)	Wz.	142.1790	135.05 <sup>(1)</sup>	183 <sup>(3)</sup>	5.279	-22.31
	Zb.	140.7291	125.345 <sup>(1)</sup>	-	12.273	-
	Rs.	168.2282	170.86 <sup>(1)</sup>	228 <sup>(3)</sup>	-1.542	-26.216
<i>E<sub>tot</sub></i> (Ry)	Wz.	-50901.678	-	-	-	-
	Zb.	-50901.697	-	-	-	-
	Rs.	-50902.159	-	-	-	-

**Tableau III-3: Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de ZnO obtenus par l'approximation LDA**

		Nos résultats (LDA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (LDA)	Expé.	Théo.	Expé.
<i>a</i> (Å)	Wz.	3.20337	3.2077 <sup>(2)</sup>	3.2496 <sup>(3)</sup>	-0.135	-1.423
	Zb.	4.49743	4.520 <sup>(2)</sup>	4.463 <sup>(5)</sup>	-0.499	0.77
	Rs.	4.22203	4.223 <sup>(2)</sup>	4.271 <sup>(3)</sup>	-0.023	-1.147
<i>c</i> (Å)	Wz.	5.13209	5.1636 <sup>(2)</sup>	5.2042 <sup>(3)</sup>	-0.610	-1.386
<i>u</i> (Å)	Wz.	0.3817	0.3835 <sup>(4)</sup>	0.382 <sup>(3)</sup>	-0.469	-0.079
<i>B</i> (GPa)	Wz.	164.2484	168.4 <sup>(2)</sup>	183 <sup>(3)</sup>	-2.465	-10.25
	Zb.	163.7552	168 <sup>(2)</sup>	-	-2.527	-
	Rs.	210.2619	209.6 <sup>(2)</sup>	228 <sup>(3)</sup>	0.316	-7.78
<i>E<sub>tot</sub></i> (Ry)	Wz.	-50817.540	-	-	-	-
	Zb.	-50817.484	-	-	-	-
	Rs.	-50817.544	-	-	-	-

(1) A. S. Mohammadi, S. M. Baizae et H. Salehi, World Applied Sciences Journal 14 (10) (2011).

(2) B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Com. (2005)

(3) H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, and G. M. Kalvius, (Germany), D. W. Mitchell, T. P. Das(New York),P. Blaha and K. Schwarz(Vienna), M. P. Pasternak (Israel),PHYSICAL REVIEW B, volume 53, number 17 (1996).

(4) Z. Charifi, H. Baaziz, et Ali Hussain Reshak, phys. stat. sol. (b) 244, No. 9, 3154–3167 (2007).

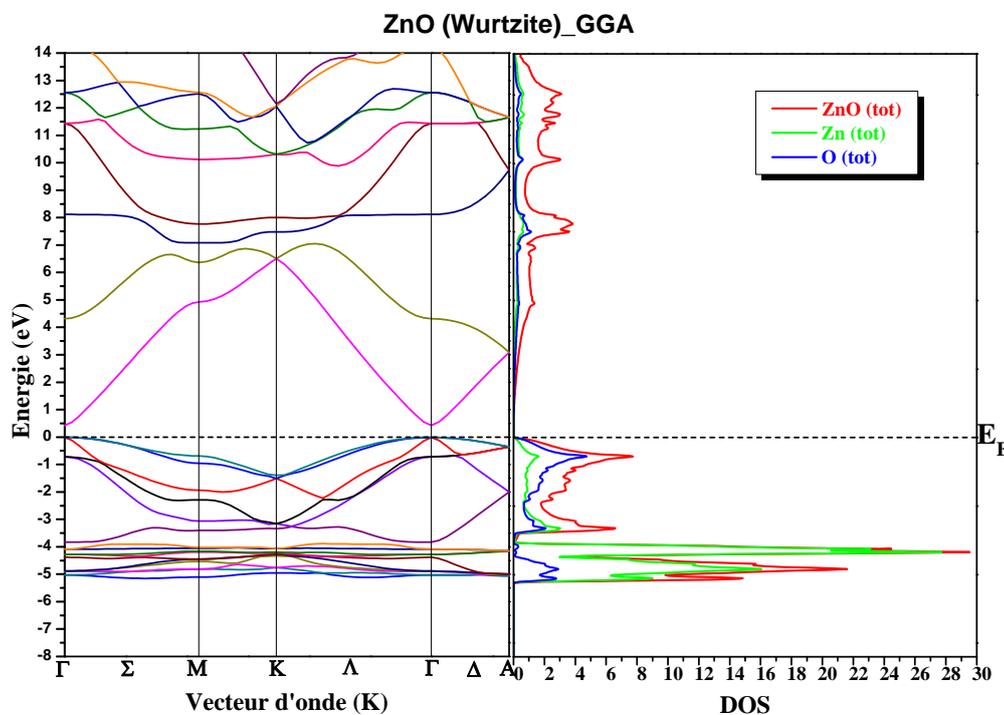
(5) Ü.Özgur, Ya. I. Aliov, C.Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç. J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).

D'après la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux nous constatons que les paramètres de maille calculés par l'approximation GGA sont sur estimés et ceux qui sont calculés par l'approximation LDA sont sous estimés d'une valeur inférieure à 3 %, donc nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et même avec les résultats théoriques calculés par la même méthode où l'erreur ne dépasse pas 1%.

Nous remarquons aussi que nos valeurs de module de compressibles B sont sous estimés en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux mais ils sont en bon accord avec les résultats théoriques calculés avec la même méthode.

### b. Propriétés de bande de ZnO :

La structure de bande ainsi que la densité d'état totale de ZnO et la contribution des orbitales atomiques totale de Zn et O calculés dans les trois phases (Wz, ZB, Rs), sont représentées sur les figures suivantes pour chaque approximation GGA et LDA:



(a)

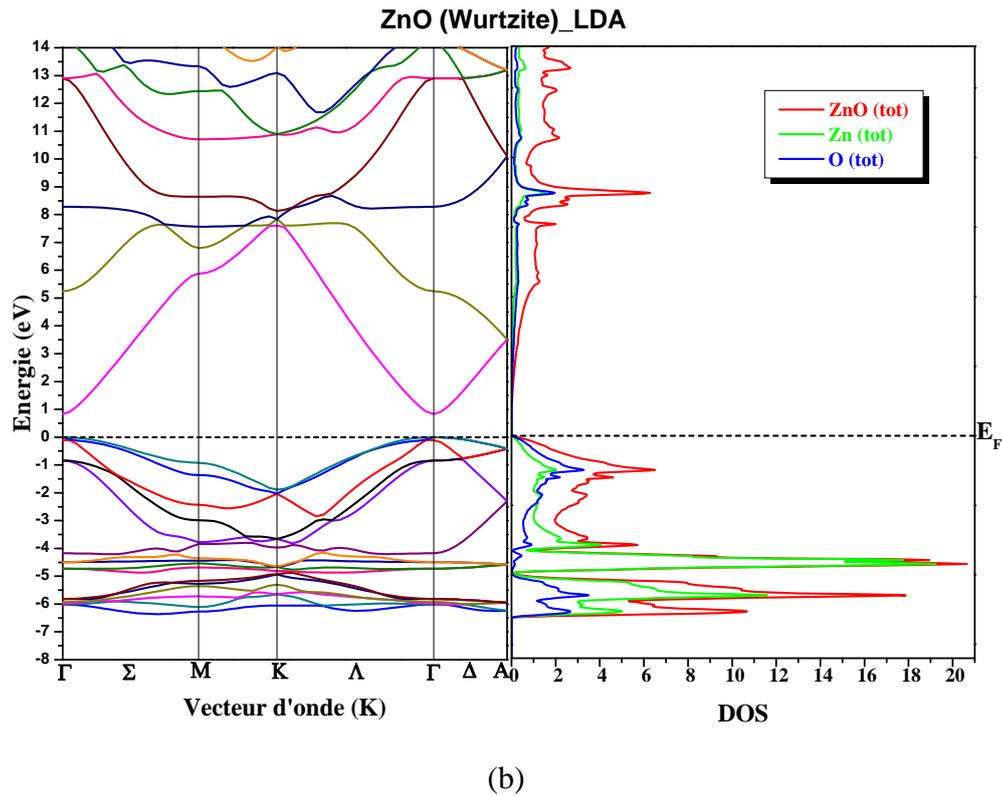
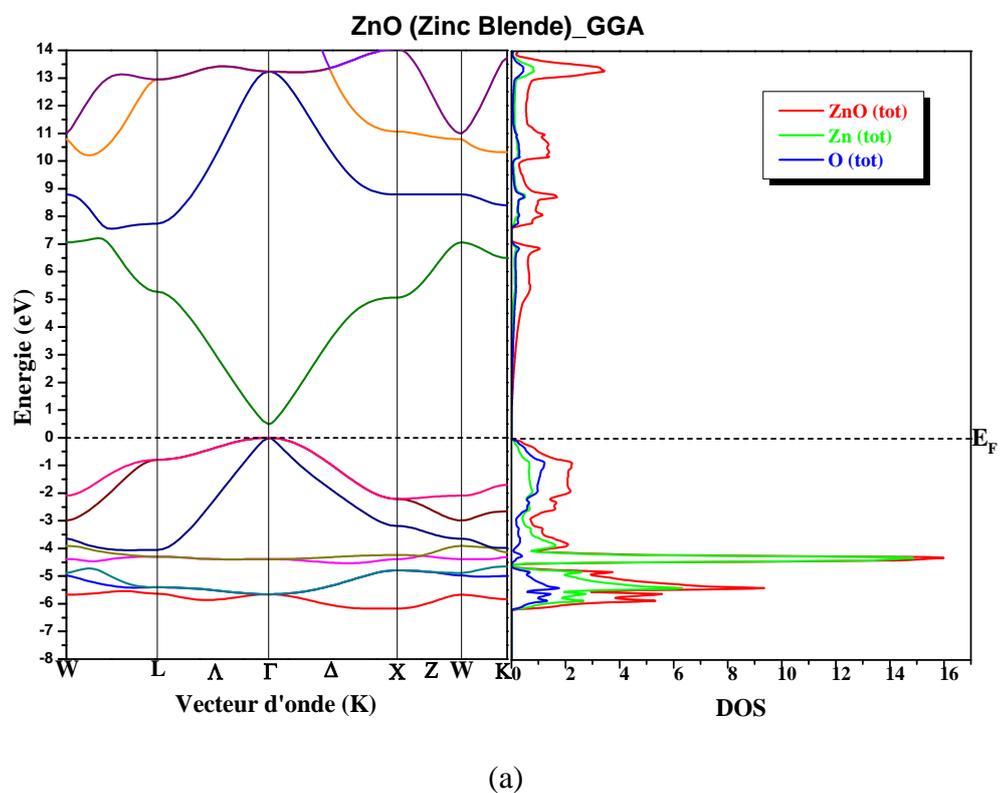
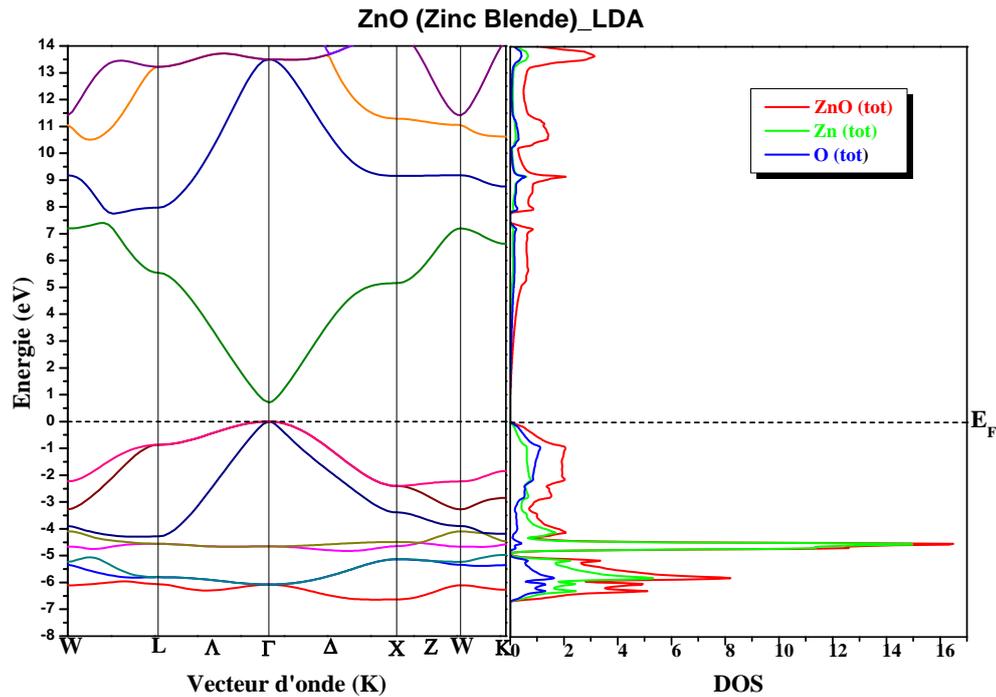


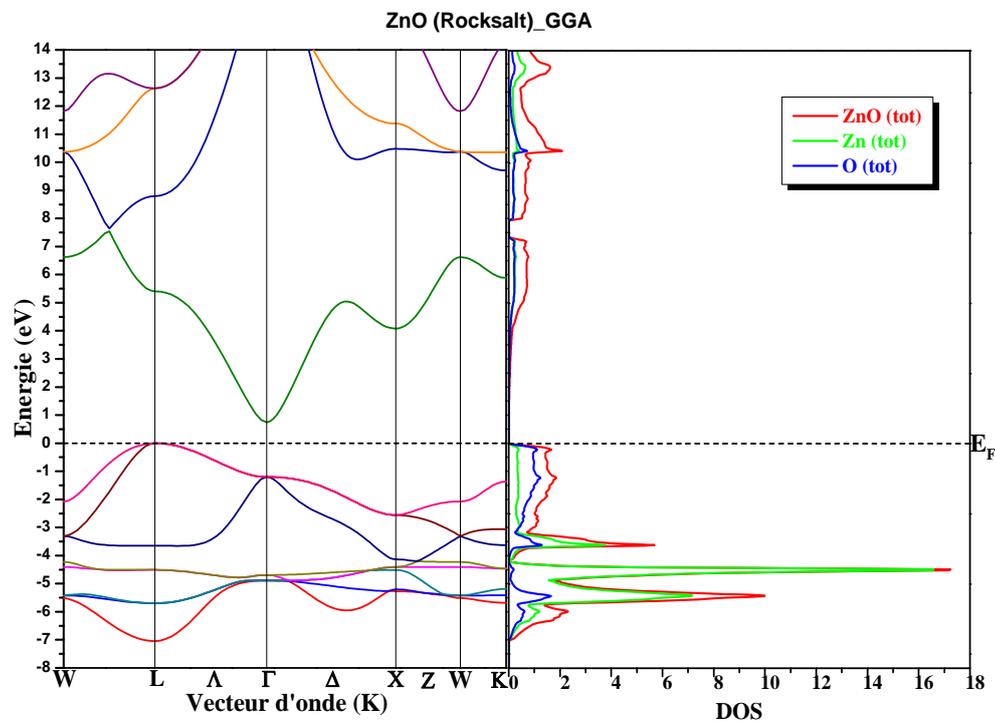
Figure III-2 : Structure de bande et densité d'état de ZnO Würtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.





(b)

Figure III-3 : Structure de bande et densité d'état de ZnO Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



(a)

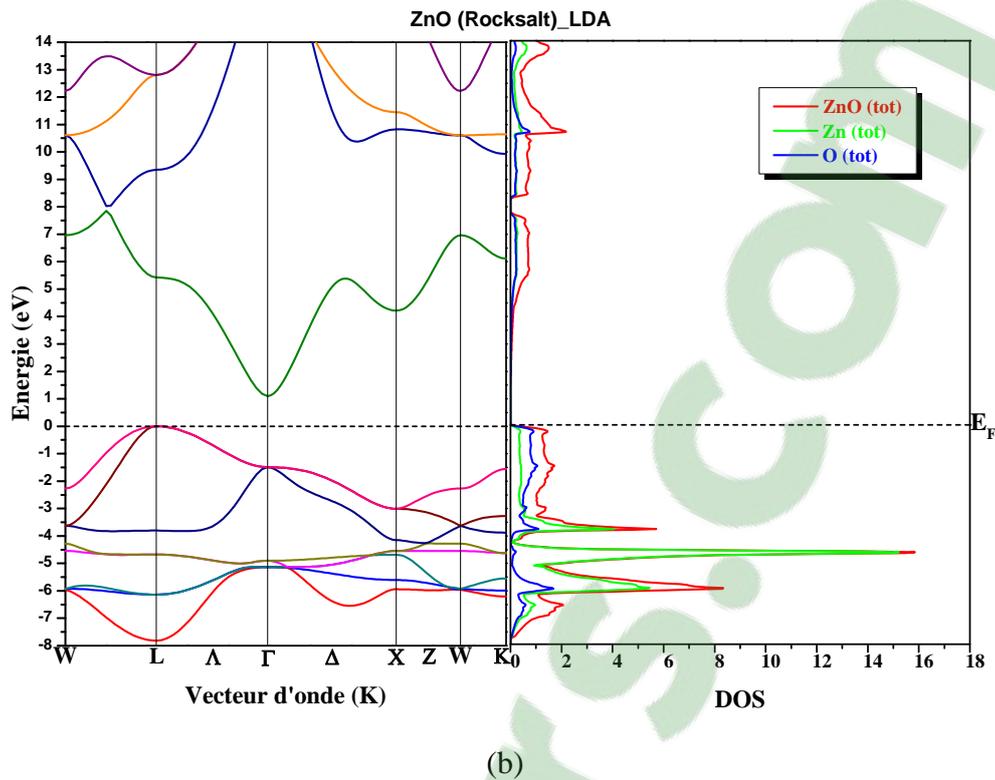


Figure III-4 : Structure de bande et densité d'état de ZnO Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

Nous remarquons d'après ces figures que ZnO dans les deux phases Würtzite et Zinc Blende à un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe dans le même point  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ) le centre de la première zone de Brillouin, par contre dans la phase Rocksalt, ZnO a un gap indirect où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent dans deux points différents  $\Gamma$  et L.

Les figures de la densité d'état de ZnO nous montrent que les états de l'atome de Zinc et d'Oxygène ont presque la même contribution dans la construction des états de la bande de conduction et la partie supérieure de la bande de valence de ZnO, par contre les états de la partie inférieure sont construits par les états de l'atome de Zinc.

Le tableau suivant nous montre nos valeurs du gap de ZnO, dans les trois phases (Wz, ZB, Rs) comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux:

**Tableau III-4 : Energies du gap de ZnO obtenus par les deux approximations dans les trois phases**

		<i>E<sub>g</sub></i> (eV)		
		<i>Wurtzite</i> ( $\Gamma - \Gamma$ )	<i>Zinc Blende</i> ( $\Gamma - \Gamma$ )	<i>Rocksalt</i> ( $L - \Gamma$ )
<b>Nos Résultats</b>	<b>GGA</b>	0.42385	0.49276	0.74413
	<b>LDA</b>	0.82510	0.71484	1.10235
<b>Autres résultats</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	0.76 <sup>(3)</sup>	0.65 <sup>(3)</sup>
		<b>LDA</b>	0.81 <sup>(2)</sup>	0.55 <sup>(1)</sup>
	<b>Expé.</b>	3.37 <sup>(4)</sup>	-	2.45 <sup>(2)</sup>
<b>Erreur (%)</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	-44.23	-24.191
		<b>LDA</b>	1.864	29.971
	<b>Expé.</b>	<b>GGA</b>	-87.423	-
		<b>LDA</b>	-75.516	-

- (1) A. S. Mohammadi, S. M. Baizae et H. Salehi, World Applied Sciences Journal 14 (10) (2011).  
 (2) B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Com. (2005)  
 (3) Z. Charifi, H. Baaziz, et Ali Hussain Reshak, phys. stat. sol. (b) 244, No. 9, 3154–3167 (2007).  
 (4) Ü.Özgur, Ya. I. Aliov, C.Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç. J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).

Nous remarquons d'après la comparaison avec les résultats expérimentaux que le calcul ab-initio avec la méthode FP LAPW sous estime le gap par les deux approximations GGA et LDA, par contre nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques calculés par la même méthode.

## 4.2. Composé binaire MgO :

### a. Propriétés structurales de MgO :

Les rayons Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) que nous avons choisi pour le calcul d'optimisation de MgO sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau III-5 : Rayons Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) de MgO**

	<i>RMT</i>					
	<i>Wurtzite</i>		<i>Rocksalt</i>		<i>Zinc Blende</i>	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
<b>Mg</b>	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9
<b>O</b>	1.77	1.77	1.88	1.88	1.62	1.62

Les résultats de calcul de l'énergie en fonction de volume par l'équation de Murnaghan de MgO dans les trois phases, sont représentés sur les figures (III-5a) et (III-5b) obtenu par les deux approximations GGA et LDA respectivement :

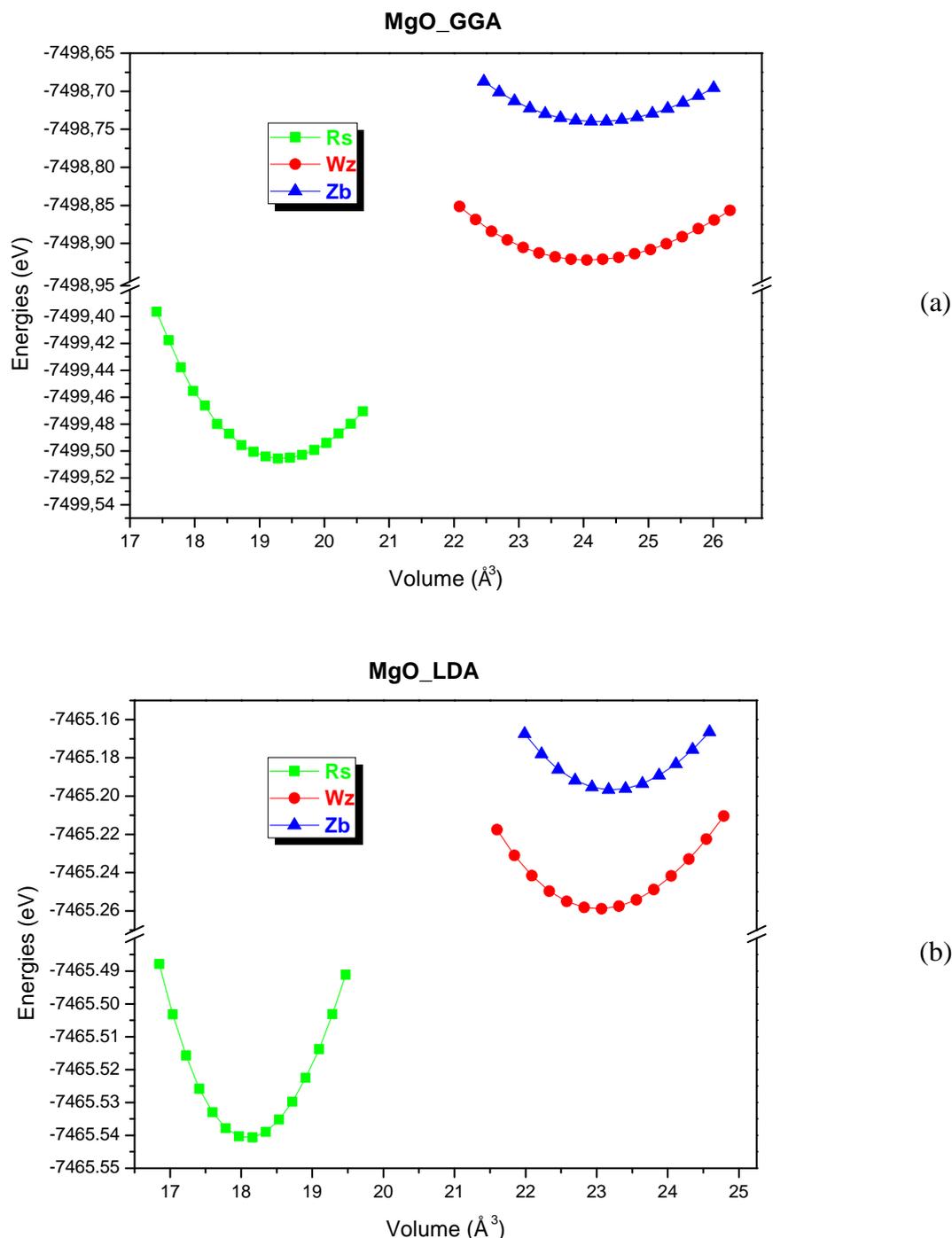


Figure III-5 : Energie en fonction de volume de MgO obtenu par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA

Nous remarquons d'après ces deux figures que l'énergie la plus basse correspond à la structure la plus stable Rocksalt de MgO.

Les valeurs des paramètres de maille, le module de compressibilité et l'énergie totale de MgO que nous avons calculés par les deux approximations et dans les trois phases sont données dans les tableaux suivant en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux:

**Tableau III-6 : Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de MgO obtenus par l'approximation GGA**

		Nos résultats (GGA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (GGA)	Expé.	Théo.	Expé.
$a$ (Å)	Wz.	3.30884	3.322 <sup>(3)</sup>	-	-0.396	-
	Zb.	4.59157	-	-	-	-
	Rs.	4.26045	4.259 <sup>(2)</sup>	4.213 <sup>(4)</sup>	0.034	1.126
$c$ (Å)	Wz.	5.07484	5.136 <sup>(3)</sup>	-	-1.191	-
$u$ (Å)	Wz.	0.38608	0.3916 <sup>(3)</sup>	-	-1.41	-
$B$ (GPa)	Wz.	120.2372	116.9 <sup>(3)</sup>	-	2.855	-
	Zb.	118.8172	-	-	-	-
	Rs.	151.9809	145.68 <sup>(2)</sup>	160 <sup>(4)</sup>	4.325	-5.012
$E_{tot}$ (Ry)	Wz.	-7498.922	-	-	-	-
	Zb.	-7498.740	-	-	-	-
	Rs.	-7499.505	-	-	-	-

**Tableau III-7 : Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de MgO obtenus par l'approximation LDA**

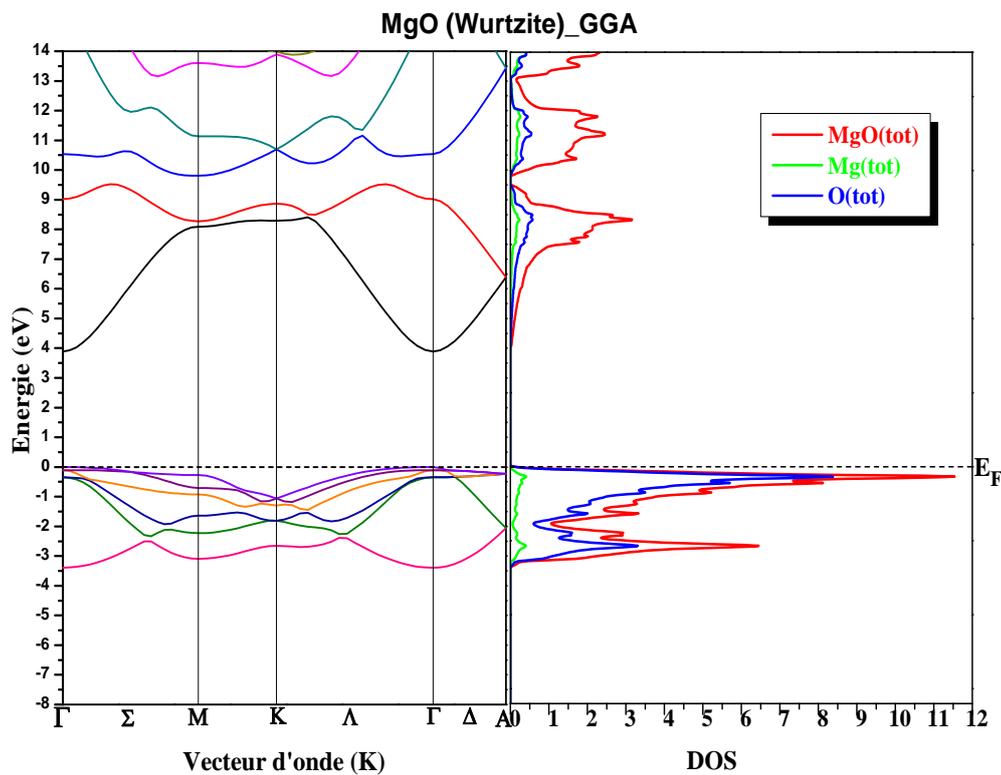
		Nos résultats (LDA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (LDA)	Expé.	Théo.	Expé.
$a$ (Å)	Wz.	3.25284	3.281 <sup>(1)</sup>	-	-0.858	-
	Zb.	4.52827	4.556 <sup>(1)</sup>	-	-0.609	-
	Rs.	4.16761	4.185 <sup>(1)</sup>	4.213 <sup>(4)</sup>	-0.416	-1.077
$c$ (Å)	Wz.	5.02780	-	-	-	-
$u$ (Å)	Wz.	0.3916	0.393 <sup>(1)</sup>	-	-0.356	-
$B$ (GPa)	Wz.	132.1768	132 <sup>(1)</sup>	-	0.134	-
	Zb.	131.4451	133 <sup>(1)</sup>	-	-1.17	-
	Rs.	173.5538	174 <sup>(1)</sup>	160 <sup>(4)</sup>	-0.256	8.471
$E_{tot}$ (Ry)	Wz.	-7465.256	-	-	-	-
	Zb.	-7465.197	-	-	-	-
	Rs.	-7465.541	-	-	-	-

- (1) Y. Z. Zhu, G. D. Chen, et Honggag Ye, Phys. Rev. B 77, 245209 (2008).
- (2) A. Gueddim, N. Bouarissa et A Villesuzanne, Phys. Scr. 80 (2009).
- (3) A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, et F. Bechstedt, cond-mat.mtrl-sci 0604480v2 (2008).
- (4) H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, Physica B 344 (2004).

Nous remarquons d'après la comparaison que l'approximation GGA sur estime et l'approximation LDA sous estime, le paramètre de maille expérimental, nous remarquons aussi que nos résultats de paramètre de maille sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques avec une erreur de calcul inférieur à 2%.

### b. Propriétés de bande de MgO :

Nous représentons sur les figures (III-6), (III-7) et (III-8) les structures de bandes et les densités d'états totale de MgO, Mg et O calculé dans les trois phases Wurtzite, Zinc Blende et Rocksalt obtenus par les deux approximations GGA et LDA :



(a)

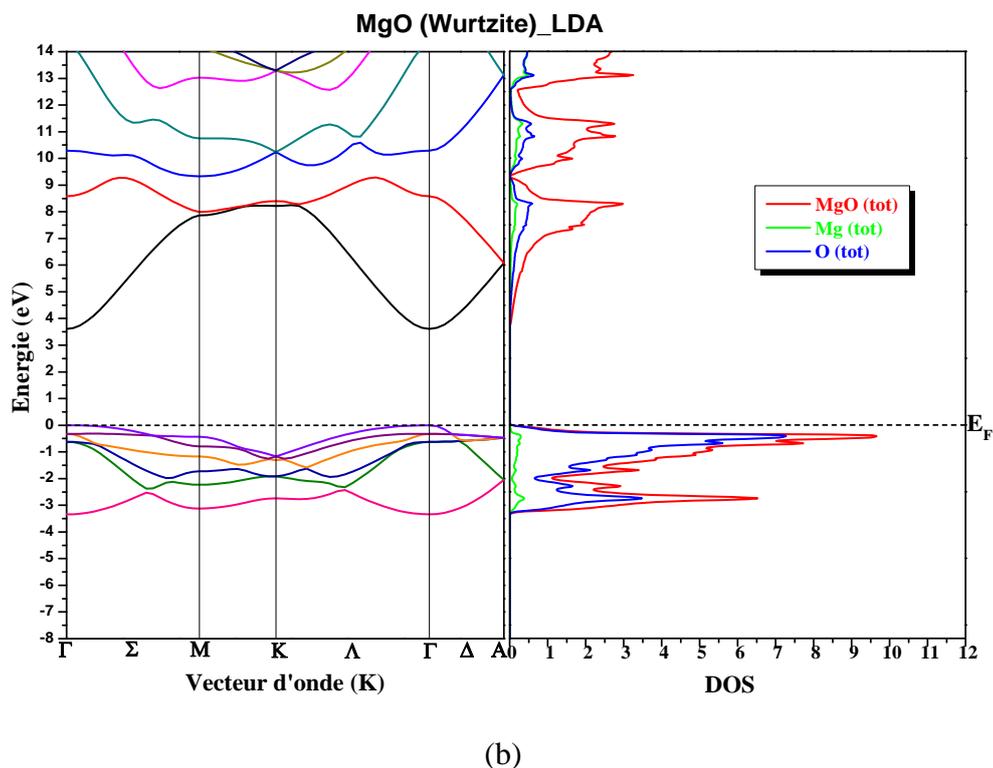
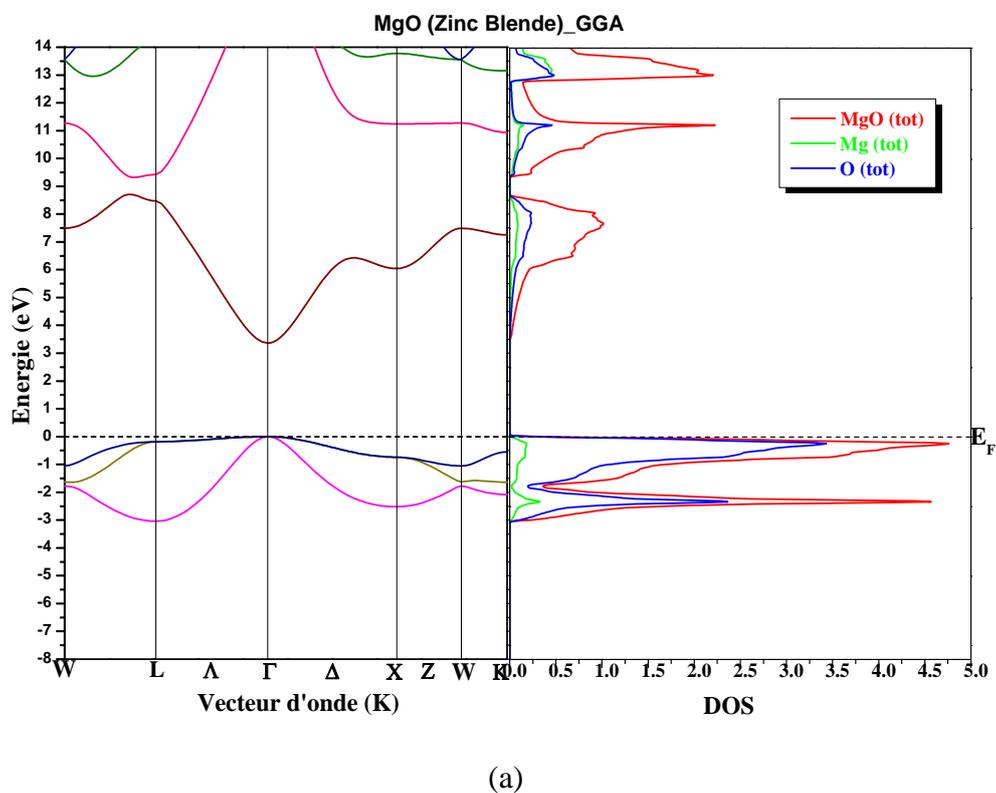


Figure III-6 : Structure de bande et densité d'état de MgO Würtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



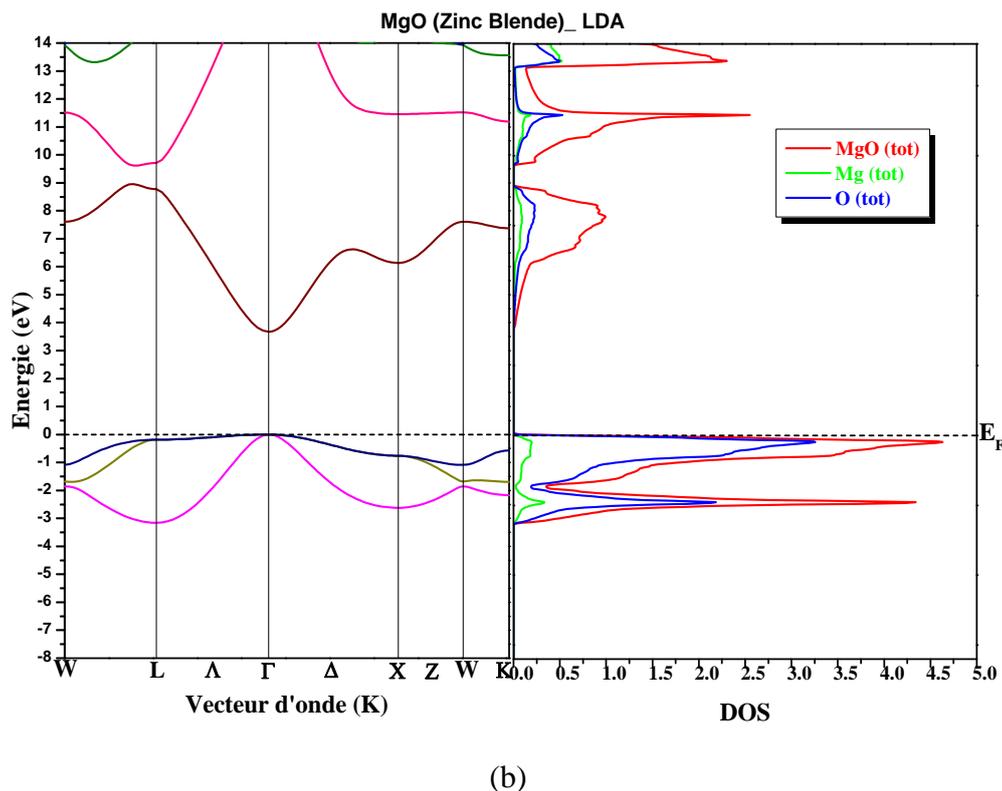
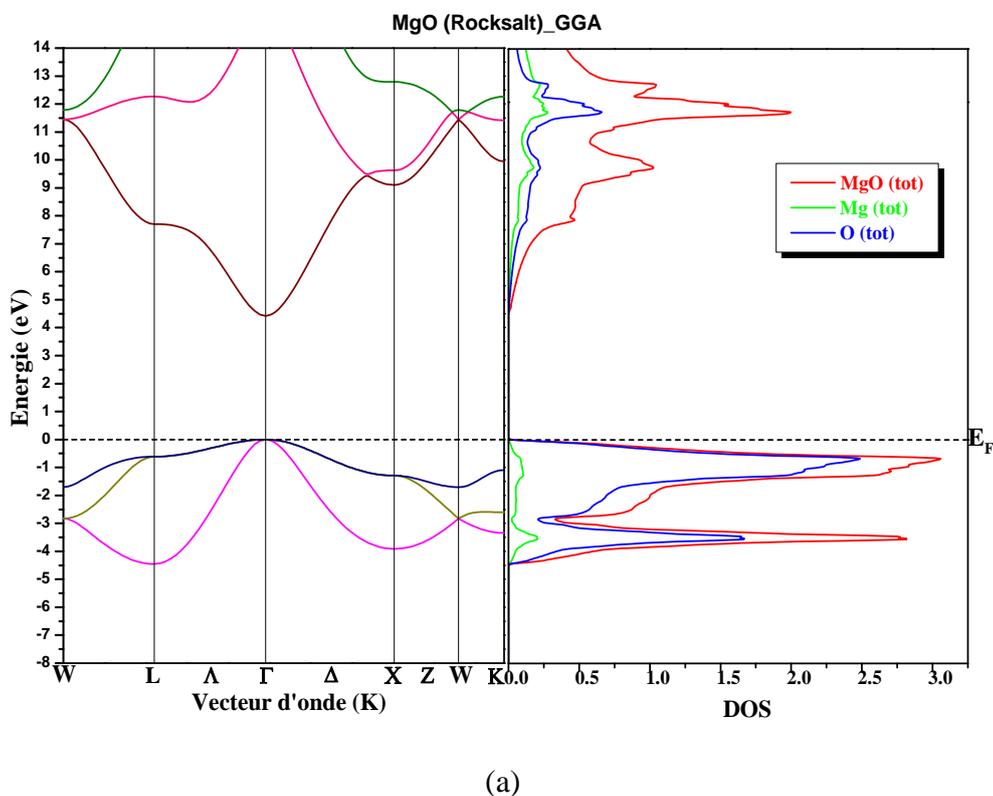


Figure III-7 : Structure de bande et densité d'état de MgO Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



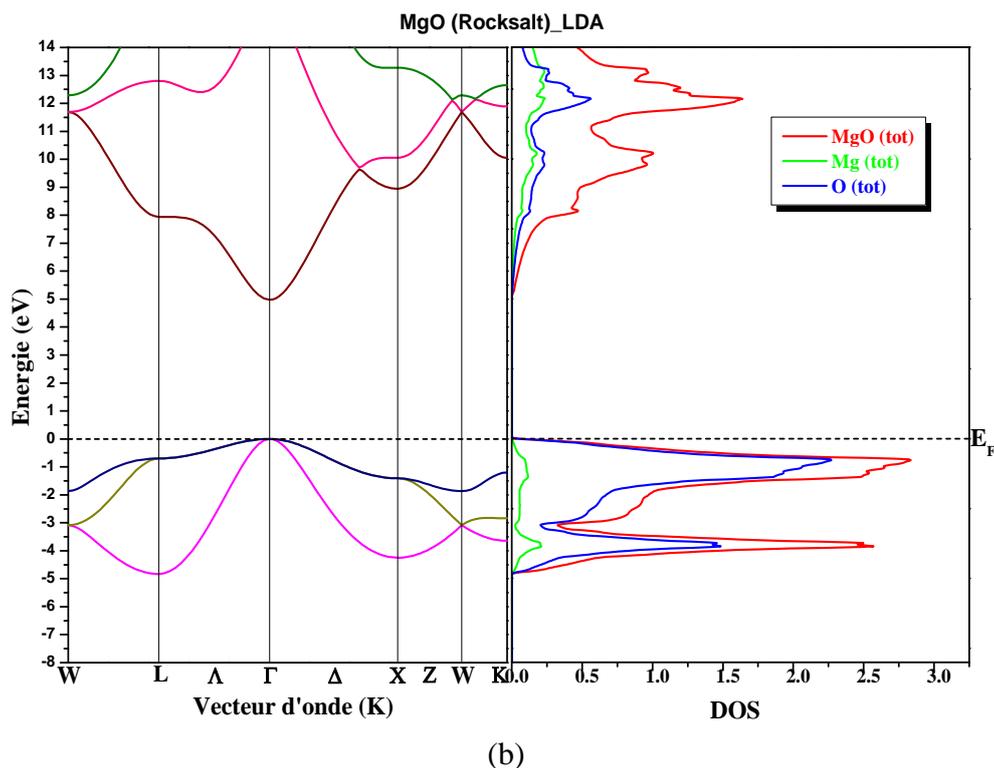


Figure III-8 : Structure de bande et densité d'état de MgO Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

Il est clair d'après ces figures que MgO a un gap direct dans les trois phases (Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt) où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident au même point  $\Gamma(\vec{k} = 0)$ .

D'après les figures de la densité d'états, nous constatons que dans les trois phases, les états de la bande de conduction de MgO sont construits par les états des deux atomes Mg et O, par contre les états de la bande de valence sont dominés par les états de l'atome d'oxygène, cette remarque est valable pour les deux approximations GGA et LDA.

Les résultats de calcul du gap de MgO sont regroupés dans le tableau suivant en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques :

**Tableau III-8 : Energies du gap de MgO obtenus par les deux approximations dans les trois phases**

		<i>E<sub>g</sub> (eV)</i>		
		<i>Wurtzite (Γ – Γ)</i>	<i>Zinc Blende (Γ – Γ)</i>	<i>Rocksalt (Γ – Γ)</i>
<b>Nos Résultats</b>	<b>GGA</b>	3.89130	3.36131	4.42252
	<b>LDA</b>	3.60711	3.67112	4.97247
<b>Autres résultats</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	-	4.5 <sup>(2)</sup>
		<b>LDA</b>	3.48 <sup>(1)</sup>	4.87 <sup>(1)</sup>
	<b>Expé.</b>	-	-	7.7 <sup>(2)</sup>
<b>Erreur (%)</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	-	-1.72
		<b>LDA</b>	3.653	2.1
	<b>Expé.</b>	<b>GGA</b>	-	-42.56
		<b>LDA</b>	-	-35.42

(1) Y. Z. Zhu, G. D. Chen, et Honggag Ye, Phys. Rev. B 77, 245209 (2008).

(2) A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, et F. Bechstedt, cond-mat.mtrl-sci 0604480v2 (2008).

Nous remarquons que le gap de MgO est sous estimé par rapport aux résultats expérimentaux, ceci est due à la méthode FP LAPW qui sous estime le gap expérimental, par contre nos résultats sont proche aux résultats théoriques calculés par la même méthode.

### 4.3. Composé binaire CdO :

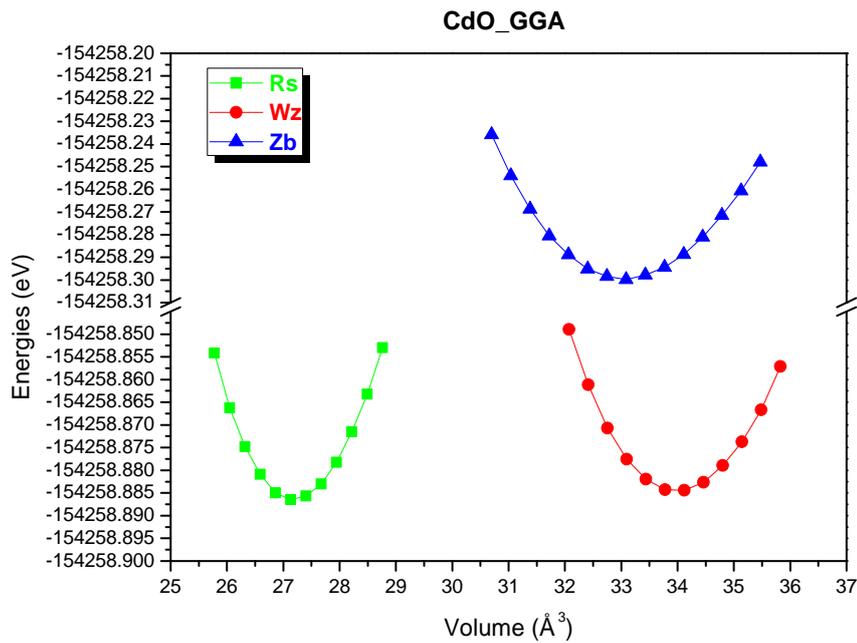
#### a. Propriétés structurales de CdO :

Nous avons choisi pour le calcul d'optimisation de CdO les rayons Muffin Tin suivant :

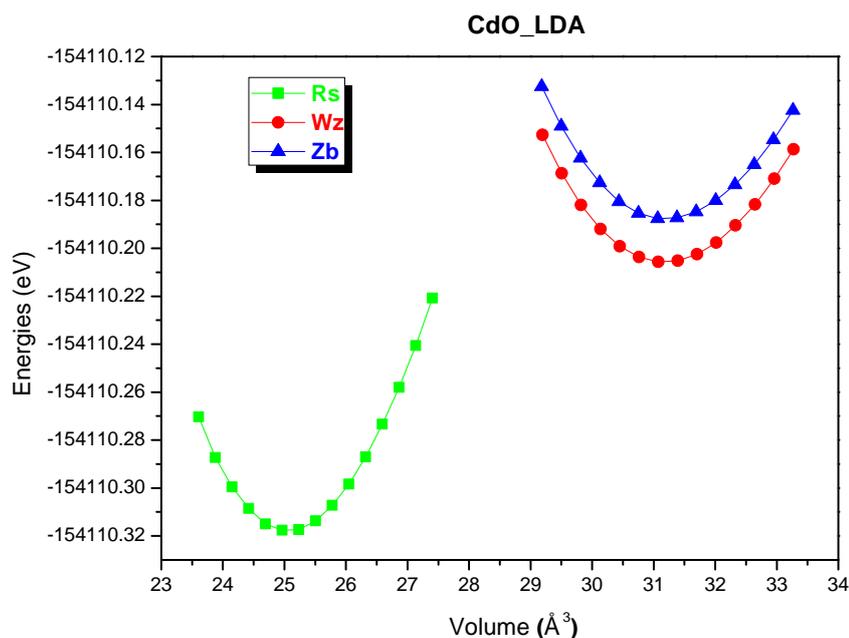
**Tableau III-9 : Rayons Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) de MgO**

	<i>RMT</i>					
	<i>Wurtzite</i>		<i>Rocksalt</i>		<i>Zinc Blende</i>	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
<b>Cd</b>	2.13	2.13	2.28	2.28	2.14	2.14
<b>O</b>	1.89	1.76	2.02	2.02	1.87	1.87

Les deux figures (III-9a) et (III-9b) représentent les résultats de calcul d'optimisation obtenu par l'équation de Murnaghan pour CdO dans les trois phases, calculé par les deux approximations GGA et LDA respectivement :



(a)



(b)

**Figure III-9** : Energie en fonction de volume de CdO obtenu par l'approximation :(a) GGA et (b) LDA

Nous constatons d'après ces deux figures que CdO se stabilise à l'équilibre thermodynamique dans la structure Rocksalt.

Par la suite nous avons calculé les paramètres de maille, le module de compressibilité et l'énergie totale de CdO dans les trois phases par les deux approximations, ces résultats sont reportés sur les tableaux suivant en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques :

**Tableau III-10 : Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de CdO obtenus par l'approximation GGA**

		Nos résultats (GGA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (GGA)	Expé.	Théo.	Expé.
<i>a</i> (Å)	Wz.	3.67084	3.66 <sup>(1)</sup>	-	0.296	-
	Zb.	5.09386	5.15 <sup>(1)</sup>	-	-1.09	-
	Rs.	4.77280	4.77 <sup>(1)</sup>	4.696 <sup>(3)</sup>	0.059	1.635
<i>c</i> (Å)	Wz.	5.82538	-	-	-	-
<i>u</i> (Å)	Wz.	0.3849	0.35 <sup>(1)</sup>	-	9.971	-
<i>B</i> (GPa)	Wz.	95.9756	86 <sup>(1)</sup>	-	11.60	-
	Zb.	105.8427	82 <sup>(1)</sup>	-	29.076	-
	Rs.	128.9101	130 <sup>(1)</sup>	148 <sup>(3)</sup>	-0.838	-13.514
<i>E<sub>tot</sub></i> (Ry)	Wz.	-154258.885	-	-	-	-
	Zb.	-154258.300	-	-	-	-
	Rs.	-154258.887	-	-	-	-

**Tableau III-11 : Paramètres de maille, module de compressibilité et l'énergie totale de CdO obtenus par l'approximation LDA**

		Nos résultats (LDA)	Autres résultats		Erreur (%)	
			Théo. (LDA)	Expé.	Théo.	Expé.
<i>a</i> (Å)	Wz.	3.56909	3.605 <sup>(2)</sup>	-	-0.996	-
	Zb.	4.99726	5.027 <sup>(2)</sup>	-	-0.591	-
	Rs.	4.64445	4.680 <sup>(2)</sup>	4.696 <sup>(3)</sup>	-0.760	-1.1
<i>c</i> (Å)	Wz.	5.65136	-	-	-	-
<i>u</i> (Å)	Wz.	0.3849	0.389 <sup>(2)</sup>	-	-1.054	-
<i>B</i> (GPa)	Wz.	119.9963	123 <sup>(2)</sup>	-	-2.44	-
	Zb.	119.5646	124 <sup>(2)</sup>	-	-3.58	-
	Rs.	164.4609	166 <sup>(2)</sup>	148 <sup>(3)</sup>	-0.93	11.122
<i>E<sub>tot</sub></i> (Ry)	Wz.	-154110.206	-	-	-	-
	Zb.	-154110.188	-	-	-	-
	Rs.	-154110.318	-	-	-	-

(1) R. J. Guerrero-Moreno et N. Takeuchi, Phys. Rev. B 66, 205205 (2002).

(2) Y. Z. Zhu, G. D. Chen, et Honggag Ye, Phys. Rev. B 77, 245209 (2008).

(3) A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, et F. Bechstedt, cond-mat.mtrl-sci 0604480v2 (2008).

Nous remarquons d'après la comparaison que le paramètre de maille expérimentale est sur estimé par l'approximation GGA est sous estimé par l'approximation LDA, nous remarquons aussi que nos résultats de calcul sont en bon accord avec d'autres résultats calculés par la même méthode.

### b. Propriétés de bande de CdO :

Nous représentons sur les figures (III-10) (III-11) et (III-12) la structure de bande ainsi que les densités d'état totale de CdO, Cd et O dans les trois phases, calculés par les deux approximations GGA et LDA :

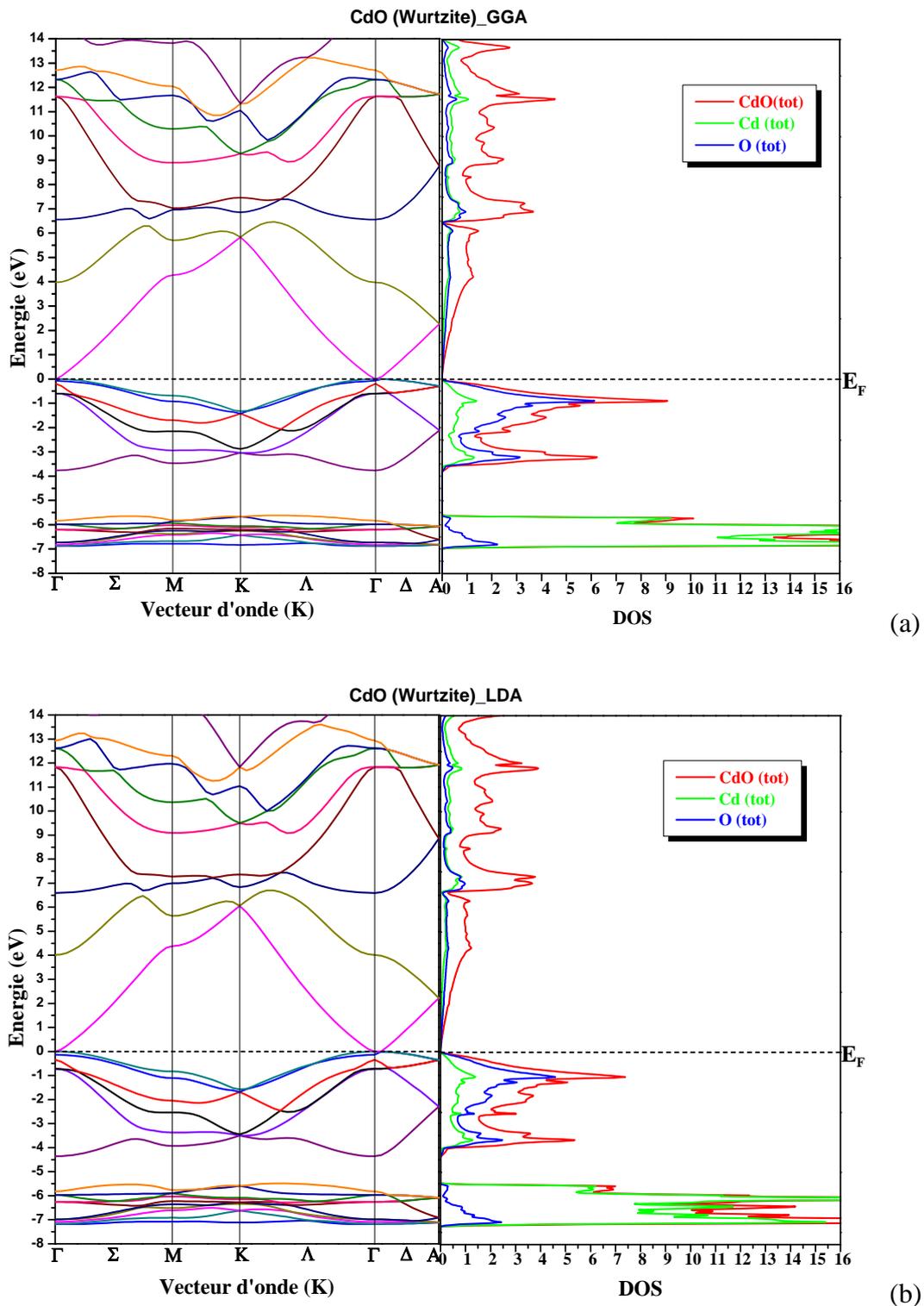


Figure III-10 : Structure de bande et densité d'état de CdO Wurtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

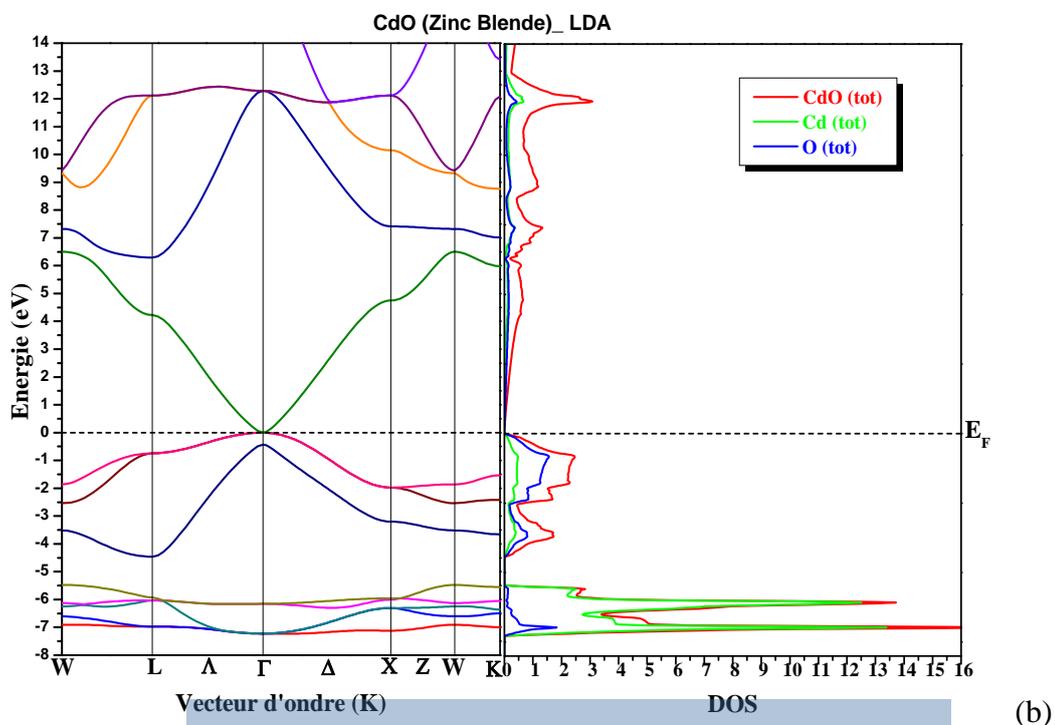
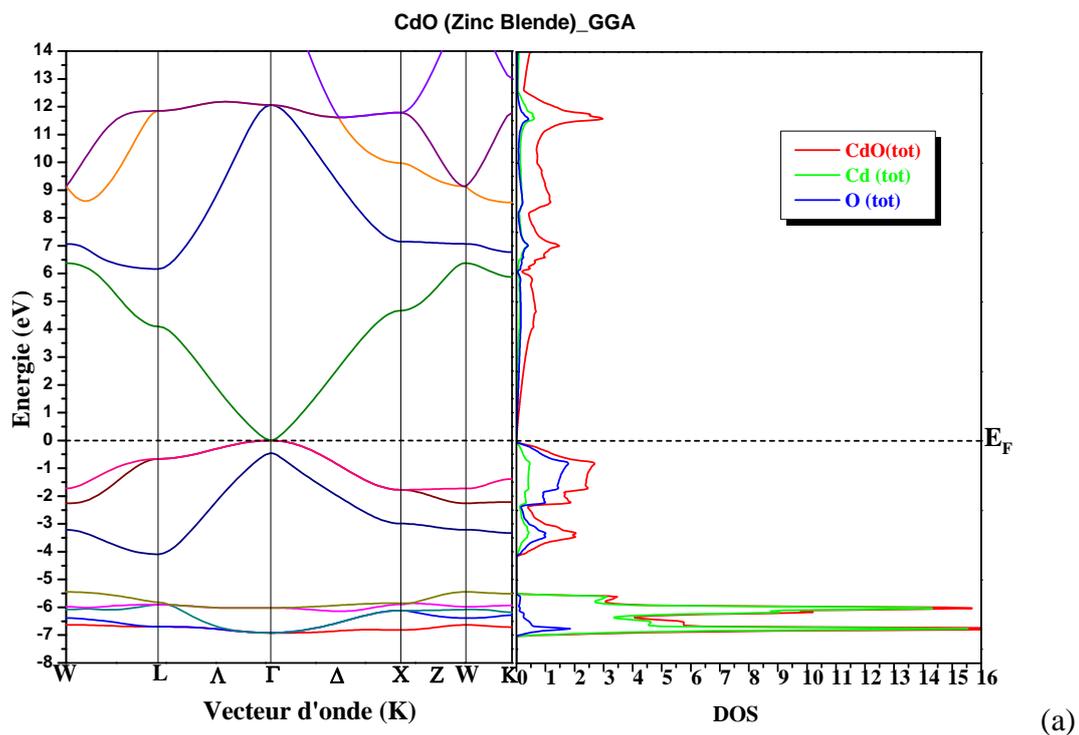
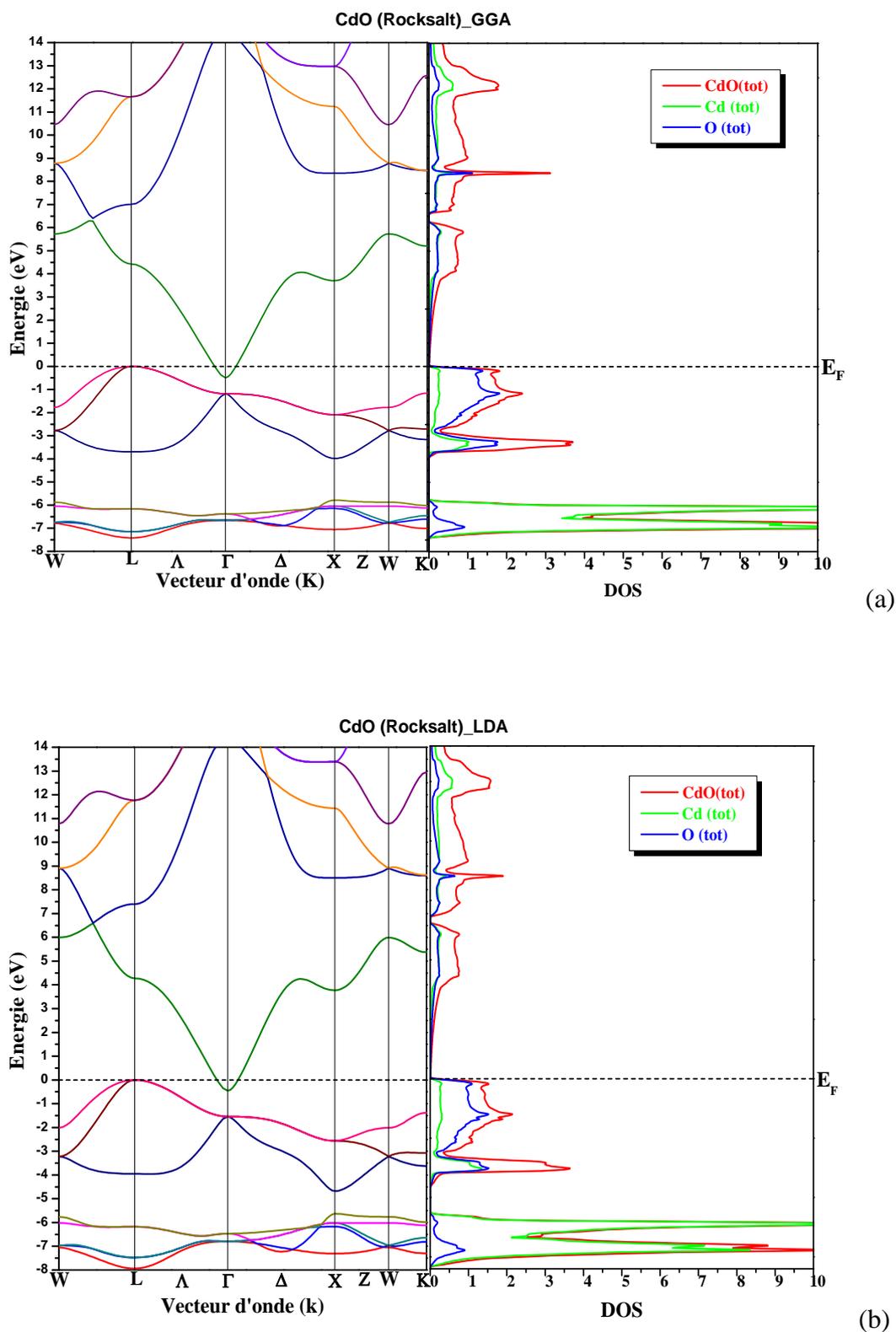


Figure III-11 : Structure de bande et densité d'état de CdO Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



**Figure III-12** : Structure de bande et densité d'état de CdO Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

D'après ces figures nous constatons que CdO dans les phases Würtzite et Zinc Blende à un gap direct égal à zéro où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident au même point  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ) par contre CdO Rocksalt a un gap indirect différent de zéro où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe dans deux point différent  $\Gamma$  et L.

Cette différence du gap est due à la force de répulsion entre les états 4d de Cd et 2p de O où, dans les structures Würtzite et Zinc Blende de coordination tétraédrique cette répulsion est présenté dans toute la zone de Brillouin, par contre dans la structure cubique Rocksalt elle est supprimé au voisinage du point  $\Gamma$  à cause d'inversion de symétrie, donc les niveaux 4d de Cd poussent les niveaux supérieur d'Oxygène vers le haut loin du centre de la zone de Brillouin [2].

D'après les figures de la densité d'état de CdO nous remarquons que les états de Cadmium Cd et d'Oxygène O ont presque la même contribution pour la construction des états de la bande de conduction et la partie supérieure de la bande de valence, mais les états de la partie inférieure sont dominés par les états de Cadmium Cd.

Les valeurs du gap que nous avons calculé par les deux approximations (GGA et LDA) dans chaque phase (Wz, ZB et Rs) sont données dans le tableau suivant en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux :

**Tableau III-12 : Energies du gap de CdO obtenus par les deux approximations dans les trois phases**

		<i>Eg (eV)</i>			
		<i>Würtzite (<math>\Gamma - \Gamma</math>)</i>	<i>Zinc Blende (<math>\Gamma - \Gamma</math>)</i>	<i>Rocksalt (L - <math>\Gamma</math>)</i>	
<b>Nos Résultats</b>	<b>GGA</b>	0	0	0.4965	
	<b>LDA</b>	0	0	0.340	
<b>Autres résultats</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	0 <sup>(1)</sup>	0.5 <sup>(1)</sup>	
		<b>LDA</b>	-	-	
	<b>Expé.</b>	-	-	0.8 <sup>(1)</sup>	
<b>Erreur (%)</b>	<b>Théo.</b>	<b>GGA</b>	-	-0.7	
		<b>LDA</b>	-	-	
	<b>Expé.</b>	<b>GGA</b>	-	-	-37.94
		<b>LDA</b>	-	-	-57.5

(1) R. J. Guerrero-Moreno et N. Takeuchi, Phys. Rev. B 66, 205205 (2002).

Nos valeurs du gap de CdO Rocksalt sont sous estimés en comparaison avec les résultats expérimentaux mais ils sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques calculée par la même méthode avec une erreur inférieur à 1 %, dans le cas de CdO Würtzite nous avons trouvé un gap nul ce qui est le même cas de résultat trouvé dans la référence [2].

## 5. Propriétés structurales et électronique de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ :

Pour l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  nous avons calculés les même propriétés structurales et les propriétés de bande pour trois composition d'alliages  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  en Mg, dans ce cas nous avons choisi dans les deux approximations GGA et LDA pour l'atome du Zinc et l'atome de Magnésium les même rayons Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) : 1.89, 2.07 et 1.9 u.a pour les phases : Würtzite, Rocksalt et Zinc Blende respectivement, et pour l'atome d'Oxygène nous avons choisi des valeurs différentes de  $R_{MT}$  pour chaque phase et chaque composition.

### 5.1. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Würtzite :

#### a. Propriétés structurales de $Mg_xZn_{1-x}O$ Würtzite:

Pour le calcul des propriétés structurales de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Würtzite nous avons pris les  $R_{MT}$  de l'atome d'Oxygène égal à : 1.63, 1.64, 1.62 u.a. pour  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  respectivement.

La variation des paramètres du maille ( $a$ ,  $c$ , et  $c/a$ ) et le volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Würtzite en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg obtenue par les deux approximations GGA et LDA sont représentés sur les figures suivantes :

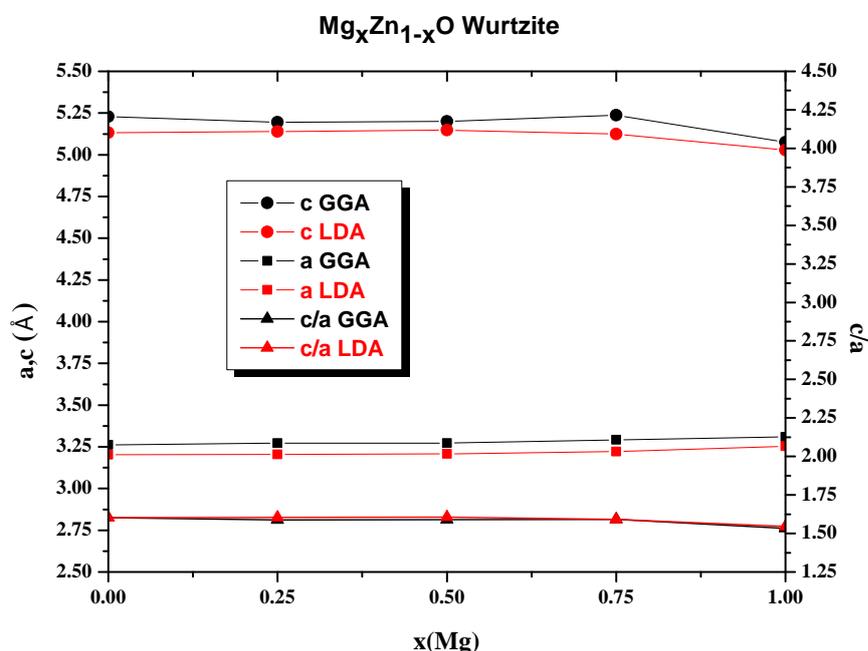
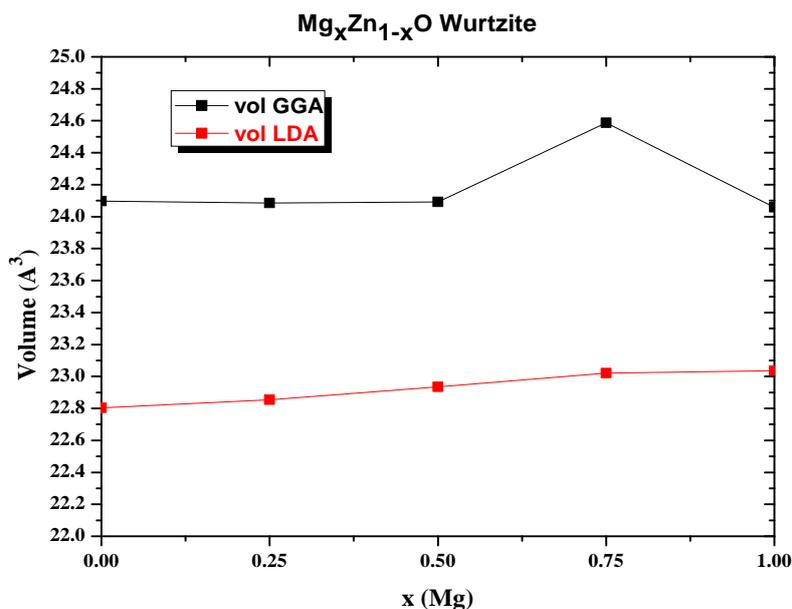


Figure III-13: Variation des paramètres de maille ( $a$ ,  $c$  et  $c/a$ ) de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Würtzite en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg)



**Figure III-14:** Variation du volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Wurtzite en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg)

Nous remarquons d'après la figure III-13 qu'en augmentant la composition d'alliage  $x$ (Mg) le paramètre de maille  $a$  de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Wurtzite augmente et le paramètre de maille  $c$  diminue ce qui induit un changement de volume de la maille comme nous montre la figure III-14.

Nous remarquons aussi que les résultats des paramètres de maille et de volume obtenu par l'approximation GGA sont supérieurs à celle obtenue par l'approximation LDA, ces résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-13 :** Paramètres de maille et le volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Wurtzite dans chaque composition obtenus par les deux approximations.

	$x$ (Mg)					
	25%		50%		75%	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
$a$ (Å)	3.27192	3.20450	3.27109	3.20736	3.29252	3.22118
$c$ (Å)	5.19577	5.13978	5.19966	5.14858	5.23780	5.12378
$c/a$	1.58799	1.60392	1.58958	1.60523	1.59082	1.59065
Volume (Å <sup>3</sup> )	24.08568	22.85431	24.09140	22.93435	24.58724	23.02095

### b. Propriétés de bande de $Mg_xZn_{1-x}O$ Würtzite:

Les figures (III-15), (III-16) et (III-17) représentent la structure de bande et la densité d'état totale de  $Mg_xZn_{1-x}O$ , Mg, Zn et O, dans la phase Würtzite pour les trois compositions d'alliages  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  respectivement, obtenues par les deux approximations GGA et LDA :

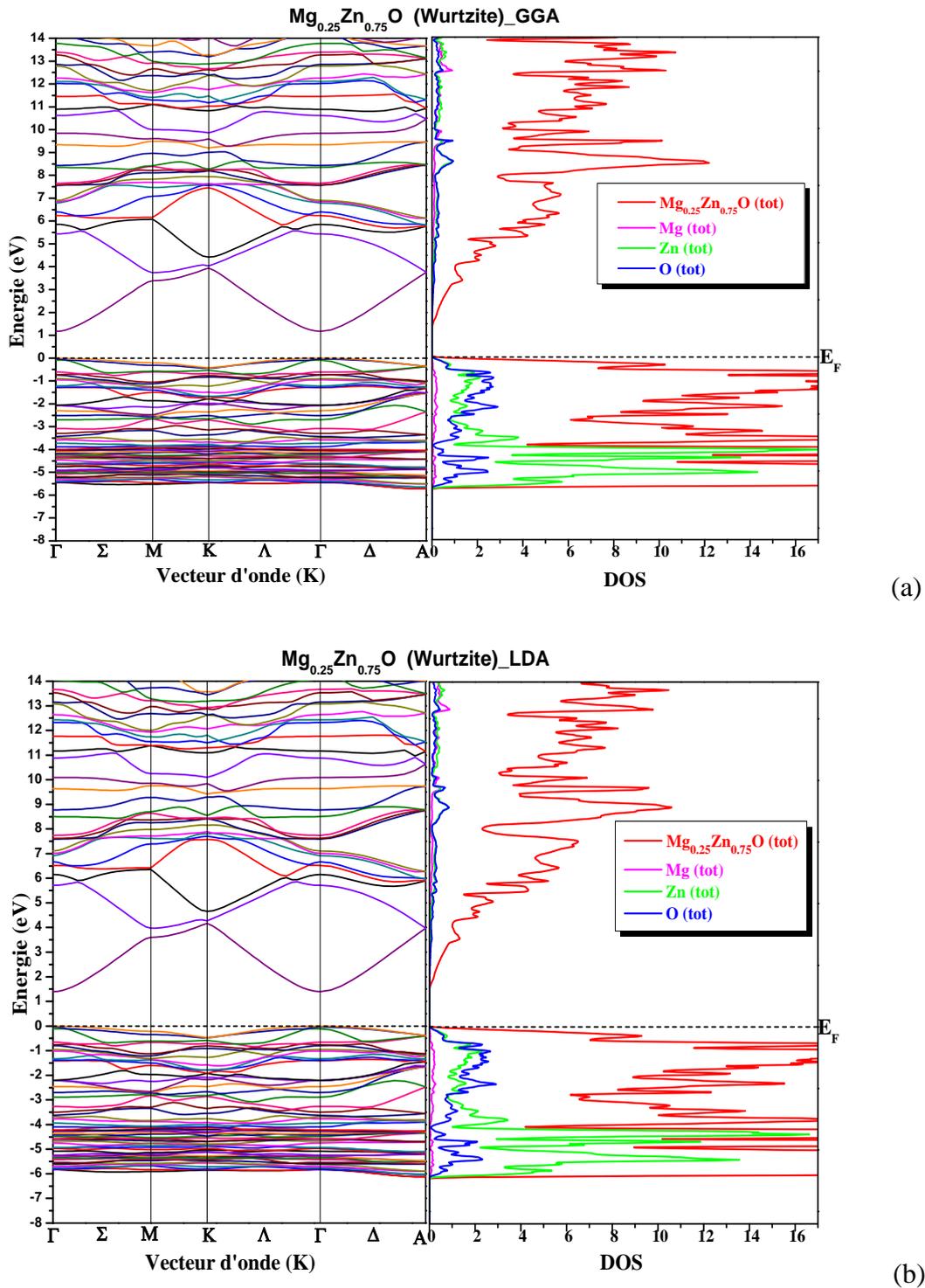
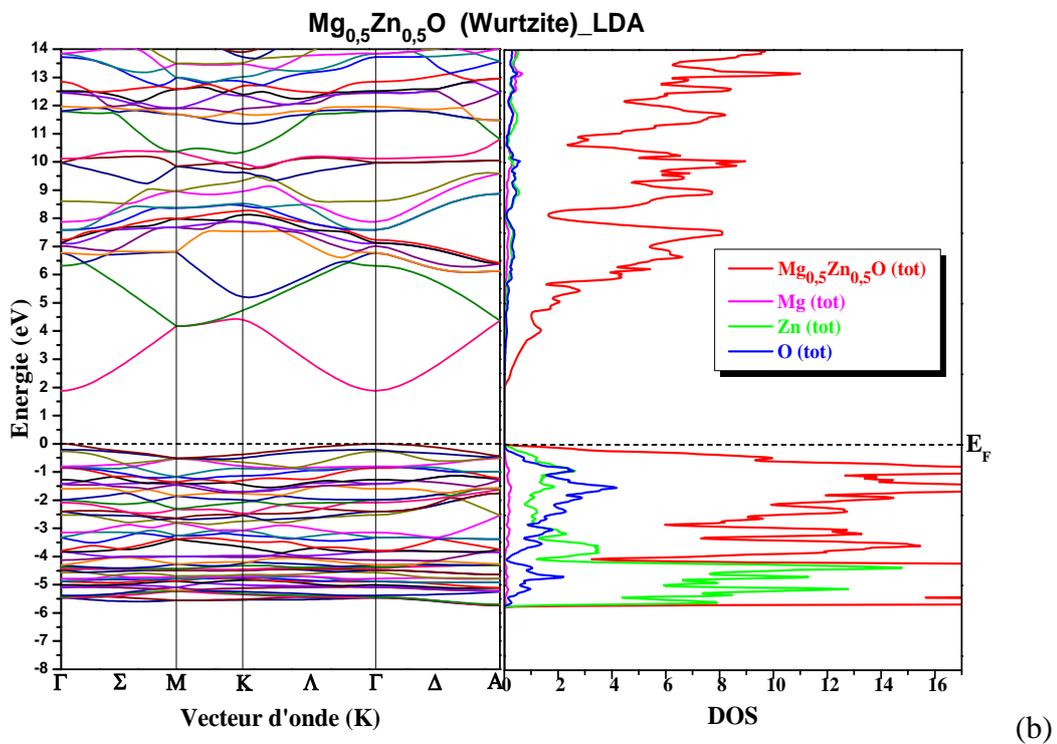
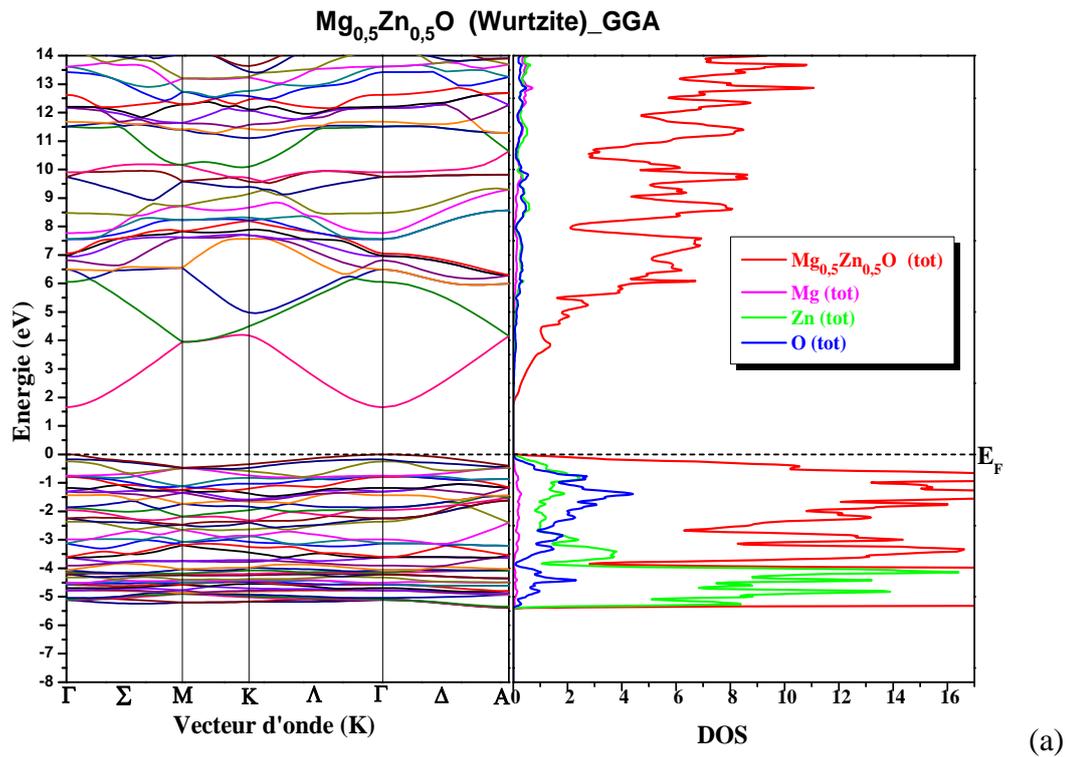


Figure III-15 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$  Würtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



**Figure III-16 :** Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  Wurtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

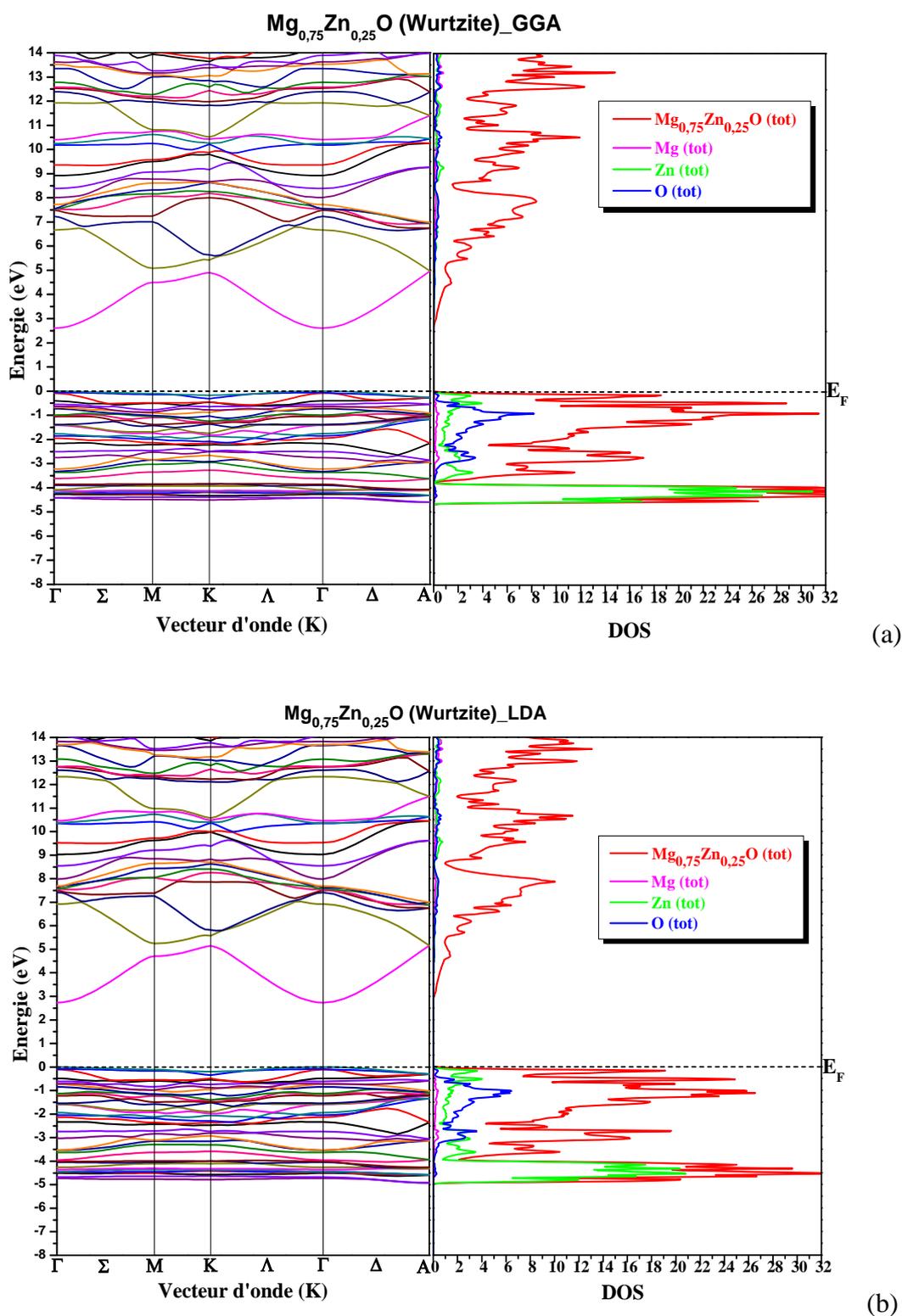
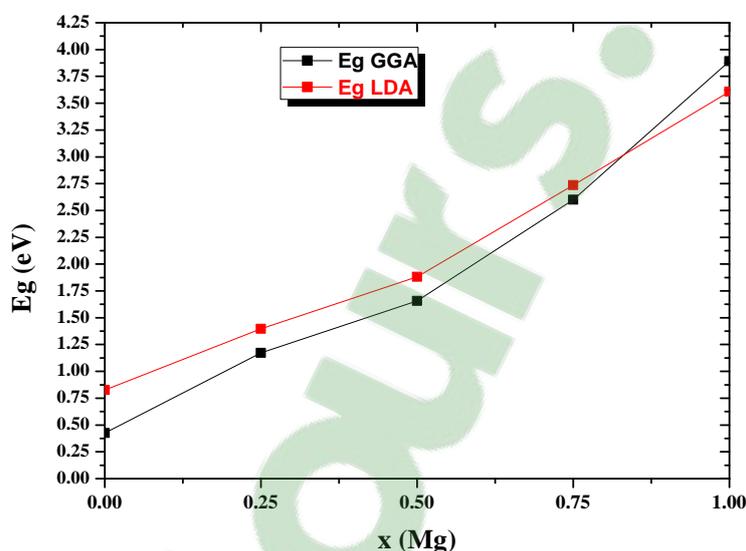


Figure III-17 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.75}Zn_{0.25}O$  Würtzite obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

Il est clair sur les figures que l'alliage ternaire Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O dans la phase Würtzite a un gap direct pour les trois compositions d'alliages x (Mg) où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ).

Nous remarquons d'après les figures de la densité d'état que les états de Zn, Mg et O ont presque la même contribution pour la construction de la bande de conduction de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite nous remarquons aussi que les états de la partie supérieur de la bande de valence sont dominée par les états de Zn et O au même temps et les états de la partie inférieure sont dominés par les états de l'atome du Zinc

La figure suivante représente la variation du gap de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite en fonction de la composition d'alliage :



**Figure III-18** : variation du gap de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite en fonction de la composition d'alliage x (Mg)

Cette figure nous montre que le gap de l'alliage ternaire de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite augmente en augmentant la composition d'alliage x (Mg) où les résultats obtenus par l'approximation LDA sont supérieur à celle obtenue par l'approximation GGA, ces valeurs sont reportées sur le tableau suivant :

**Tableau III-14** : Energie du gap de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite dans chaque composition d'alliage

x (Mg)	Eg ( $\Gamma - \Gamma$ ) (eV)		
	25%	50%	75%
<b>GGA</b>	1.17255	1.65800	2.60075
<b>LDA</b>	1.39659	1.88222	2.73562

## 5.2. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Zinc Blende :

### a. Propriétés structurales de $Mg_xZn_{1-x}O$ Zinc Blende :

Nous avons choisi pour le calcul des propriétés structurales de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende  $R_{MT}$  égal à : 1.68, 1.65 et 1.64 u.a. pour  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  respectivement.

Les figures (III-19) et (III-20) représentent respectivement la variation de paramètre de maille  $a$  et volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg), obtenues par les deux approximations GGA et LDA :

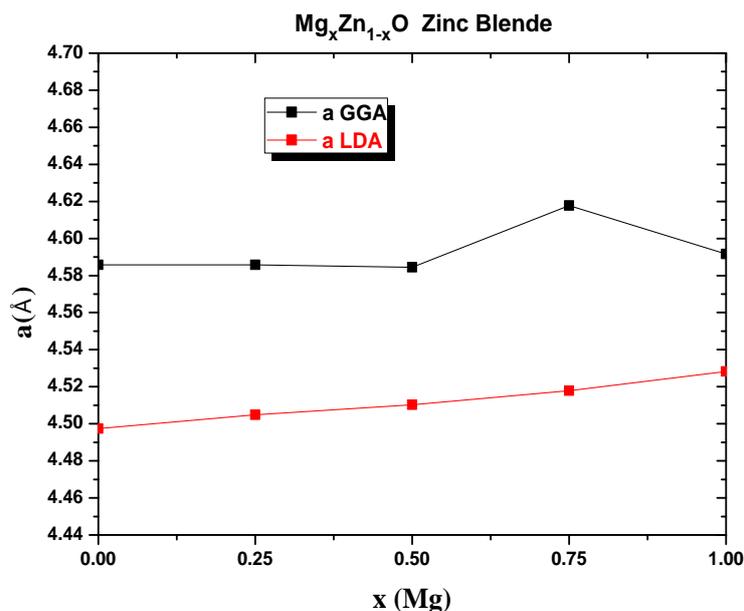


Figure III-19 : Variation de paramètre de maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg).

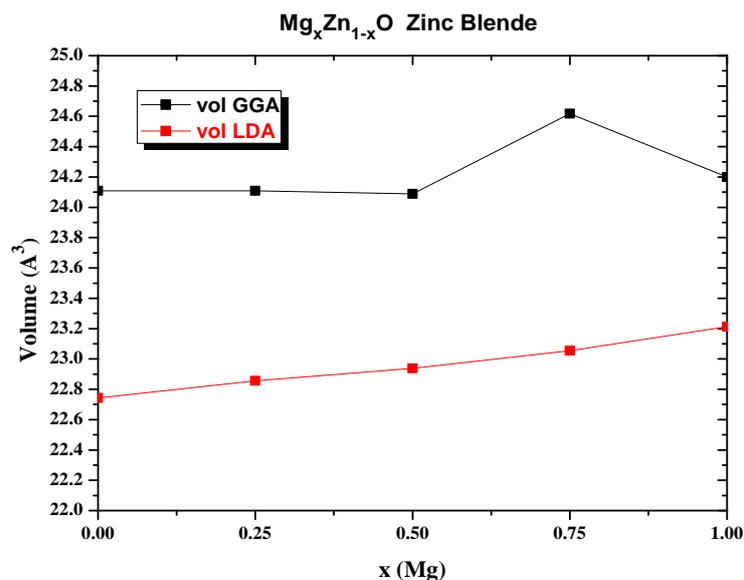


Figure III-20 : Variation de volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg).

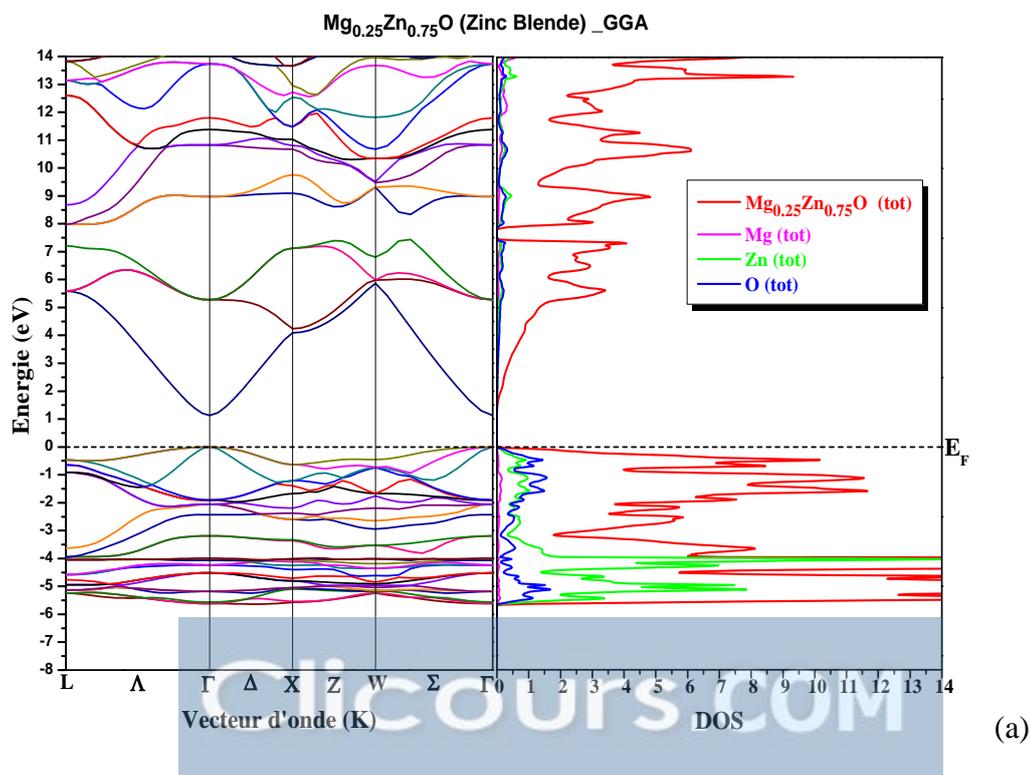
Ces deux figures nous montrent que le paramètre de maille et le volume de la maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende augmentent en augmentant la composition d'alliage x (Mg), nous remarquons aussi que les résultats obtenus par l'approximation GGA sont supérieures à celle obtenues par l'approximation LDA, ces résultats sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau III-15 :** Paramètre de maille et le volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende dans chaque composition obtenus par les deux approximations.

	x (Mg)					
	25%		50%		75%	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
<b>a (Å)</b>	4.58576	4.50486	4.58453	4.51030	4.61777	4.51789
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	24.10864	22.85508	24.08933	22.93803	24.61707	23.05410

### b. Propriétés de bande de $Mg_xZn_{1-x}O$ Zinc Blende:

La structure de bande et la densité d'état totale de  $Mg_xZn_{1-x}O$ , Mg, Zn et O dans la phase Zinc Blende obtenues par les deux approximations GGA et LDA sont représentés sur les figures (III-21), (III-22) et (III-23) pour x= (25%, 50%, 75%) respectivement :



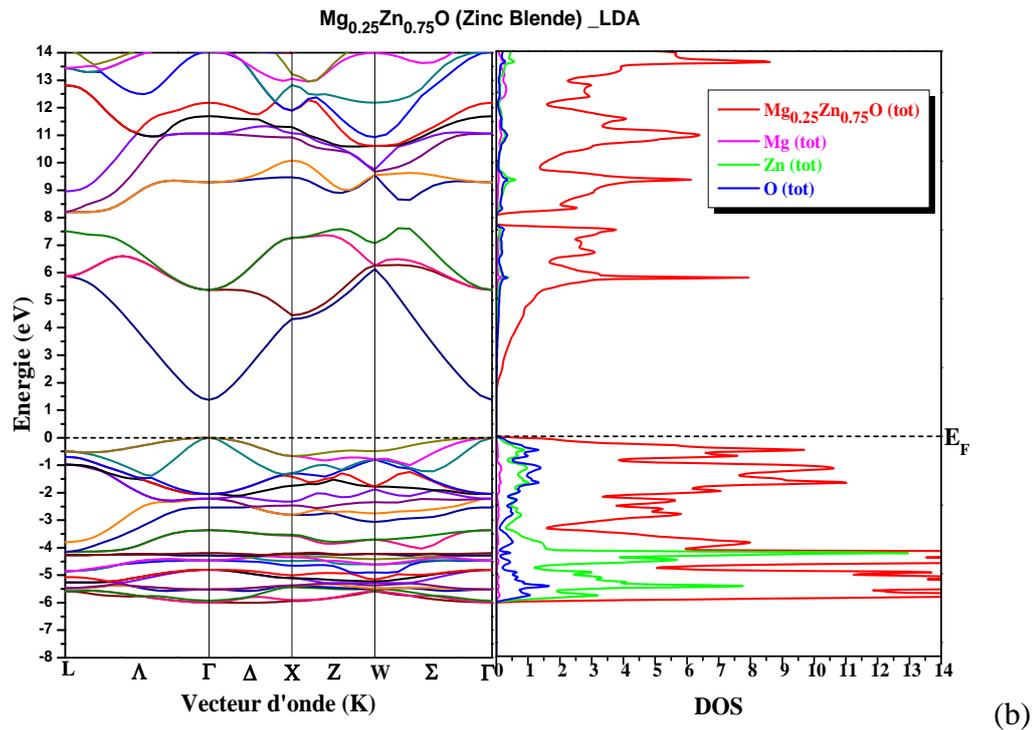
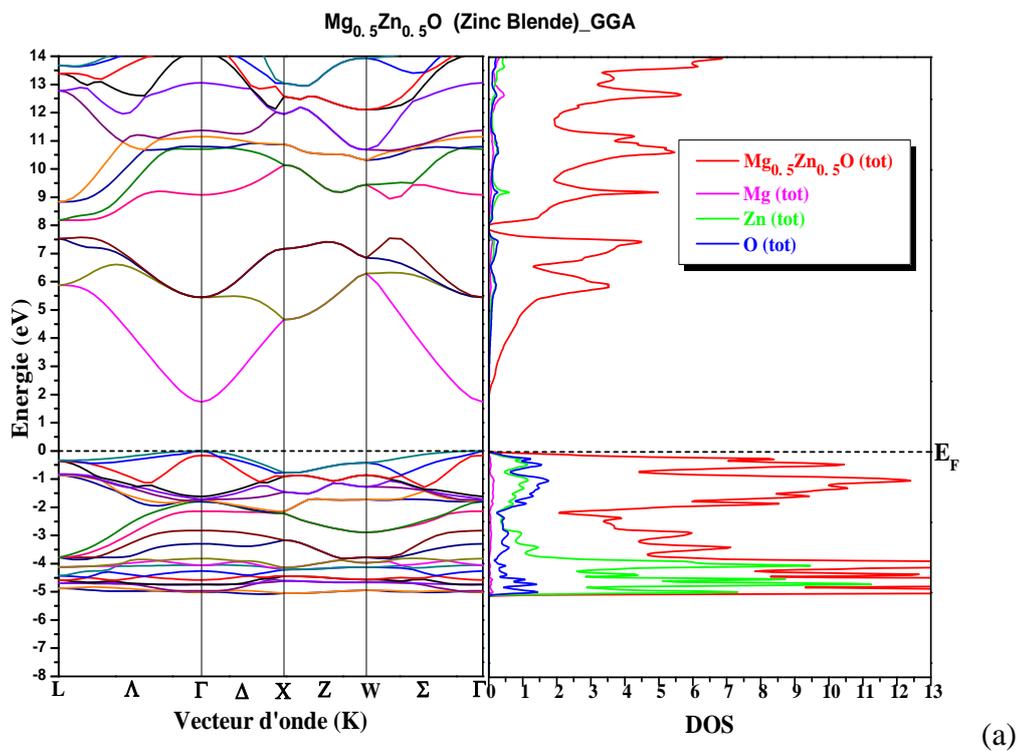


Figure III-21 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$  Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



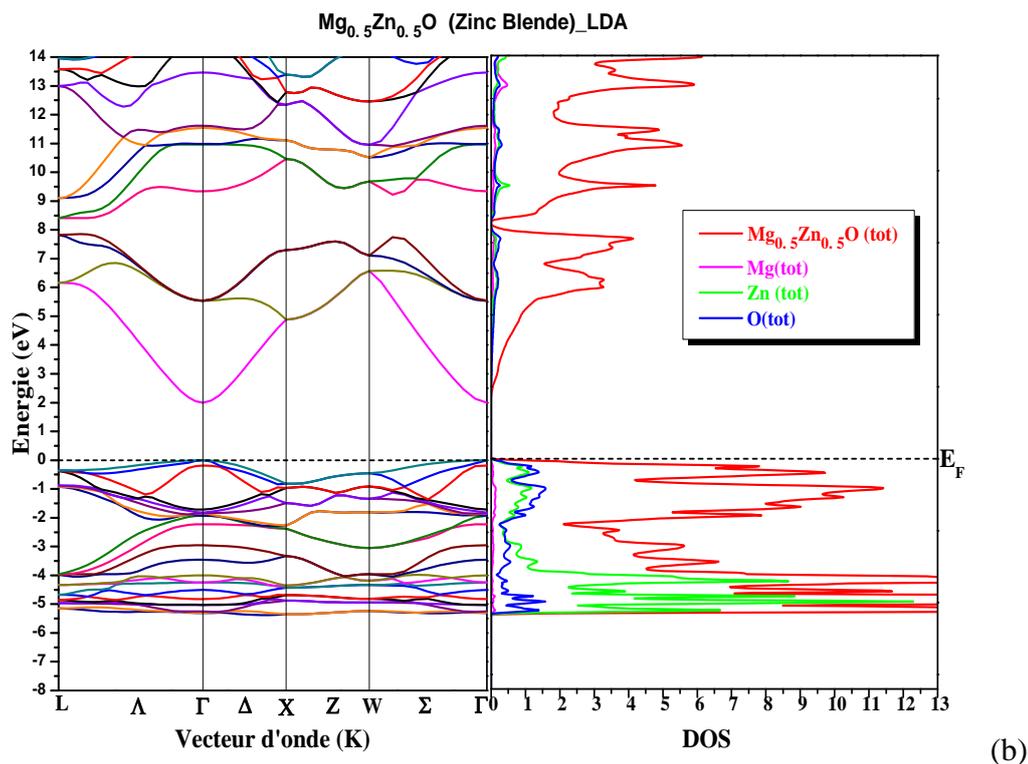
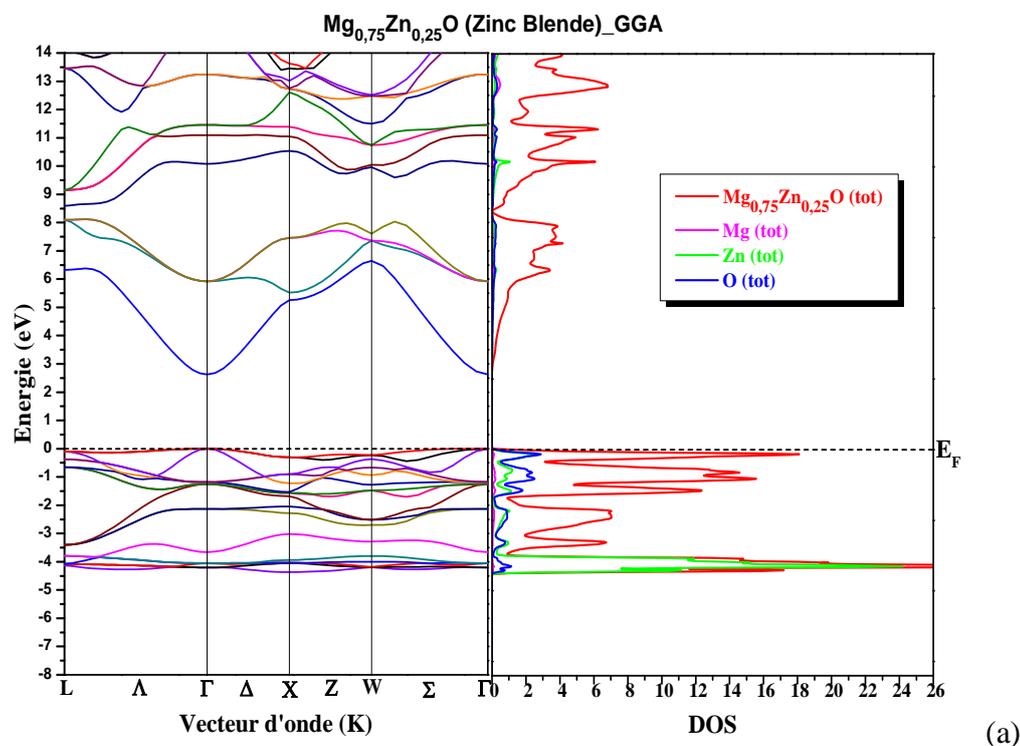


Figure III-22 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



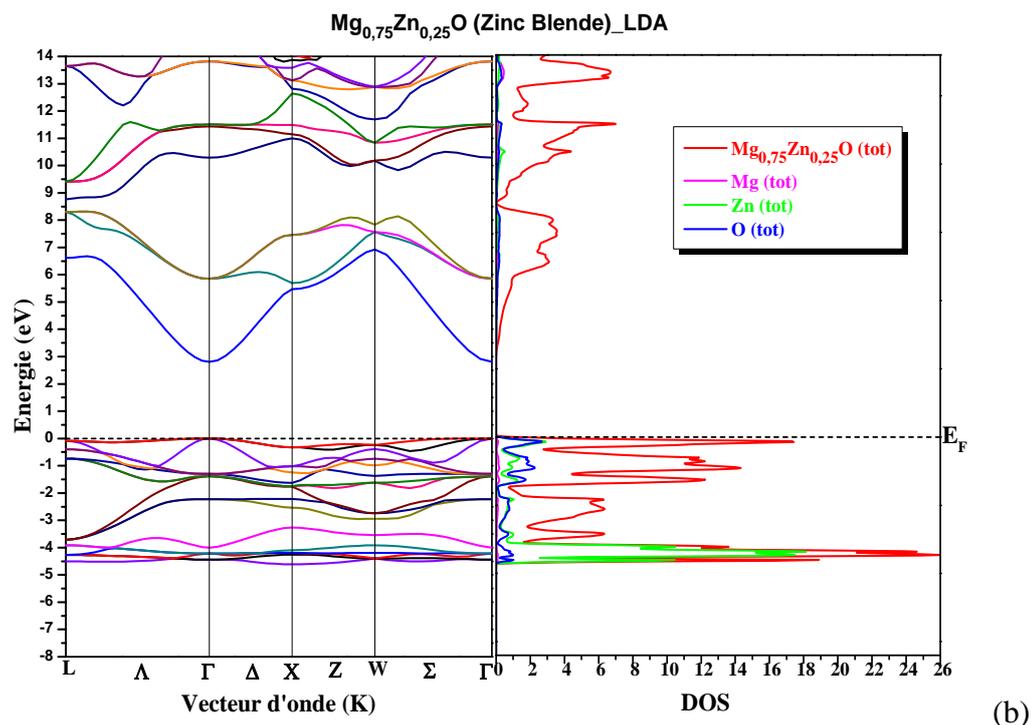


Figure III-23 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.75}Zn_{0.25}O$  Zinc Blende obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

Comme nous montrent ces figures, l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  dans la phase Zinc Blende a un gap direct pour les trois compositions d'alliages  $x$  (Mg) où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident au point  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ), le centre de la première Zone de Brillouin.

Nous remarquons d'après la densité d'état de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende que les états de la bande de conduction sont construits par les états de Zn, Mg et O au même temps, cependant les états de la partie supérieure de la bande de valence sont dominés par les états de Zn et O et celle de la partie inférieure sont dominés par les états Zn.

La variation du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende en fonction de la composition d'alliage obtenue par les deux approximations GGA et LDA, est donnée sur la figure (III-24):

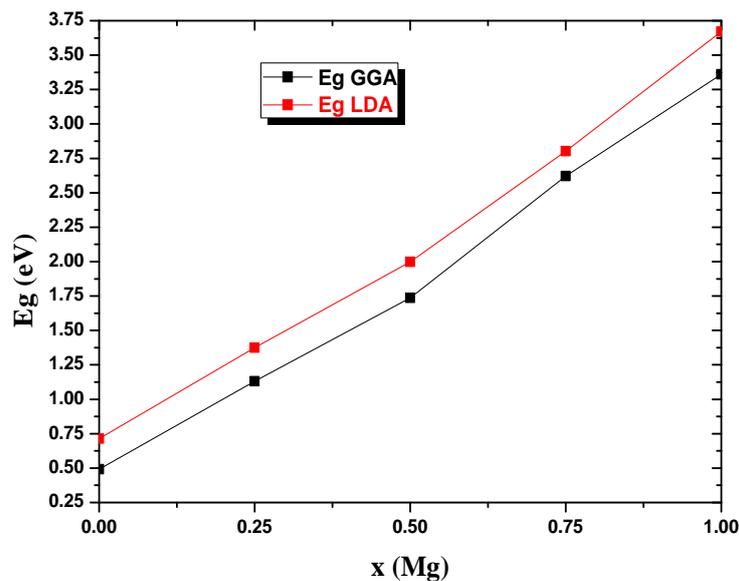


Figure III-24 : variation du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg)

Il est clair sur la figure III-24 que le gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende augmente en augmentant la composition d'alliage  $x$  (Mg) pour les deux approximations, et les valeurs du gap obtenus par l'approximation LDA sont supérieures à celle obtenue par l'approximation GGA, ces valeurs du gap sont listés sur le tableau suivant :

Tableau III-16 : Energie du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Zinc Blende dans chaque composition d'alliage

$x$ (Mg)	Eg ( $\Gamma - \Gamma$ ) (eV)		
	25%	50%	75%
GGA	1.13043	1.73636	2.62127
LDA	1.375	1.99793	2.8024

### 5.3. Alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$ dans la phase Rocksalt :

#### a. Propriétés structurales de $Mg_xZn_{1-x}O$ Rocksalt :

Les rayons Muffin Tin ( $R_{mt}$ ) que nous avons choisi pour le calcul des propriétés structurales de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt sont : 1.79, 1.76, 1.74 u.a. pour  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  respectivement.

Après le calcul des propriétés structurales avec les deux approximations GGA et LDA, nous avons tracé le paramètre de maille  $a$  et le volume de la maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt, cette variation est donnée sur les deux figures III-25 et III-26 :

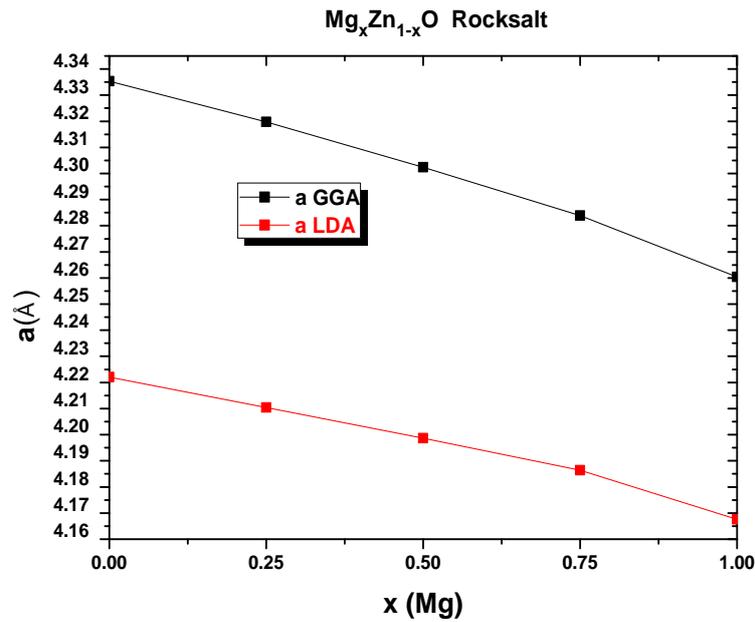


Figure III-25 : Variation de paramètre de maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt en fonction de la composition d'alliage *x* (Mg)

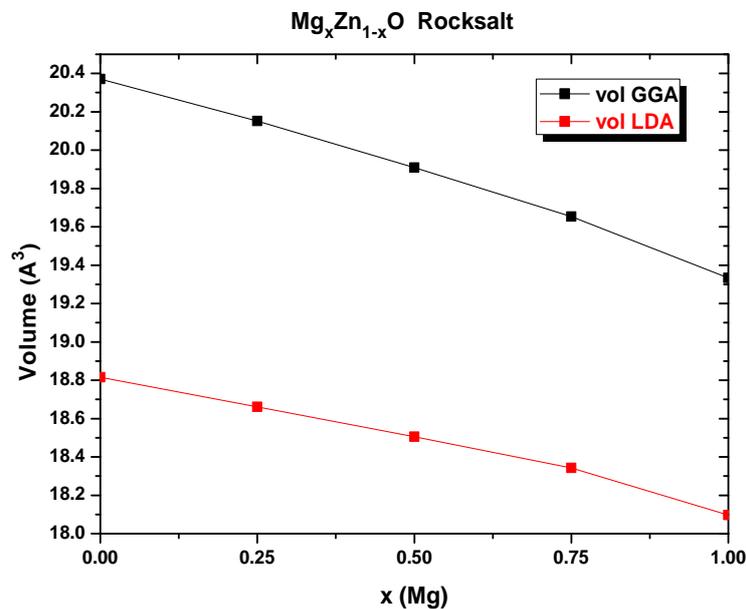


Figure III-26 : Variation de volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt en fonction de la composition d'alliage *x* (Mg)

Il est clair sur la figure (III-25) que le paramètre de maille de  $Mg_xZn_{1-x}O$  diminue en augmentant la concentration de la composition *x* (Mg), par conséquent le volume de la maille diminue aussi comme nous montre la figure (III-26), sur les deux figures nous remarquons aussi que les

résultats obtenue par l'approximation GGA sont supérieurs aux résultats obtenue par l'approximation LDA.

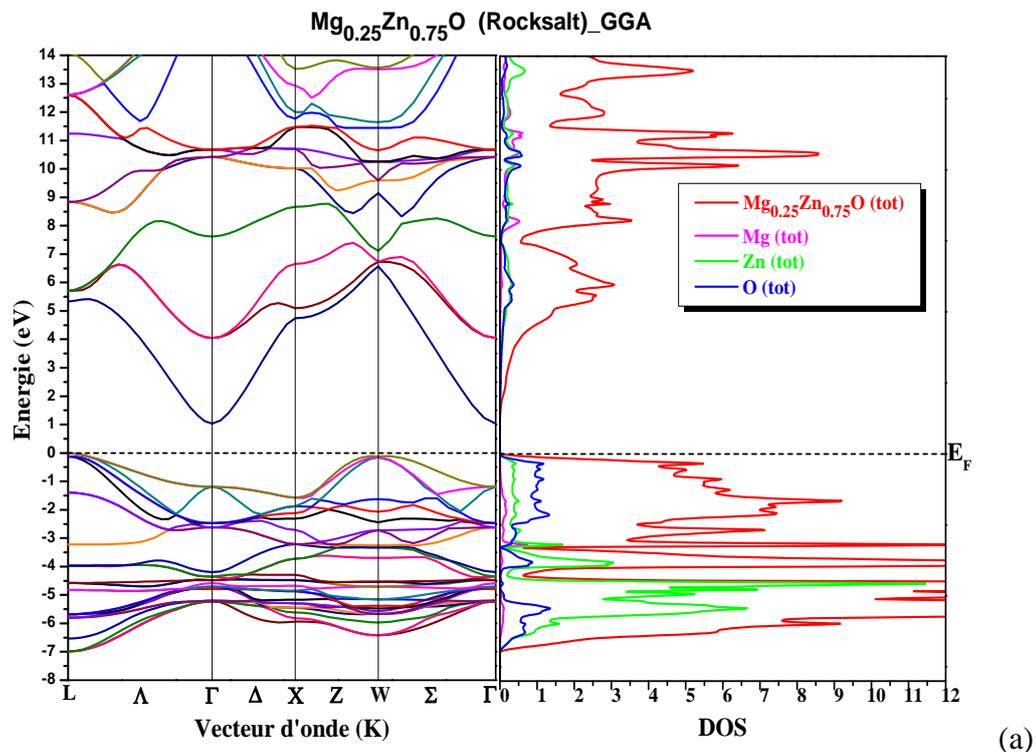
Le tableau suivant regroupe nos valeurs de paramètre de maille et le volume calculés par les deux approximations :

**Tableau III-17** : Paramètre de maille et le volume de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt dans chaque composition obtenus par les deux approximations.

	x (Mg)					
	25%		50%		75%	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
<b>a (Å)</b>	4.31973	4.21045	4.30238	4.19871	4.28384	4.18636
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	20.15163	18.66063	19.90974	18.50496	19.65345	18.34215

### b. Propriétés de bande de $Mg_xZn_{1-x}O$ Rocksalt:

Nous représentons sur les figures (III-27), (III-28) et (III-29) la structure de bande et la densité d'état totale de  $Mg_xZn_{1-x}O$ , Mg, Zn et O dans la phase Rocksalt pour = (25%, 50%, 75%) respectivement, calculés par les deux approximations GGA et LDA :



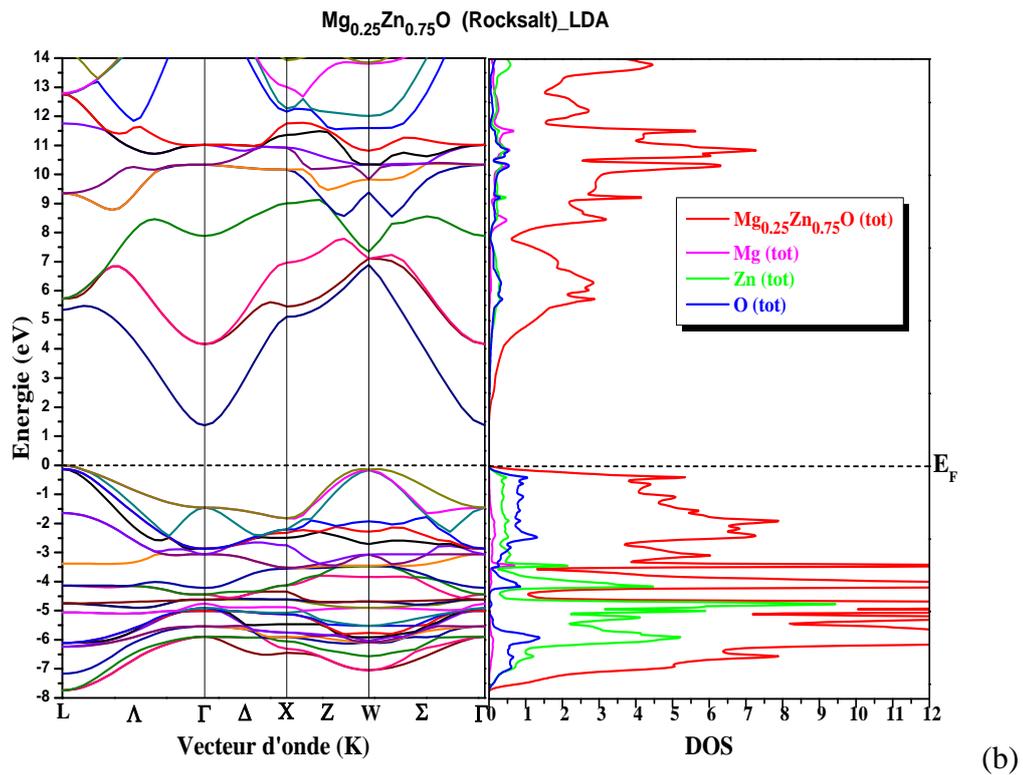
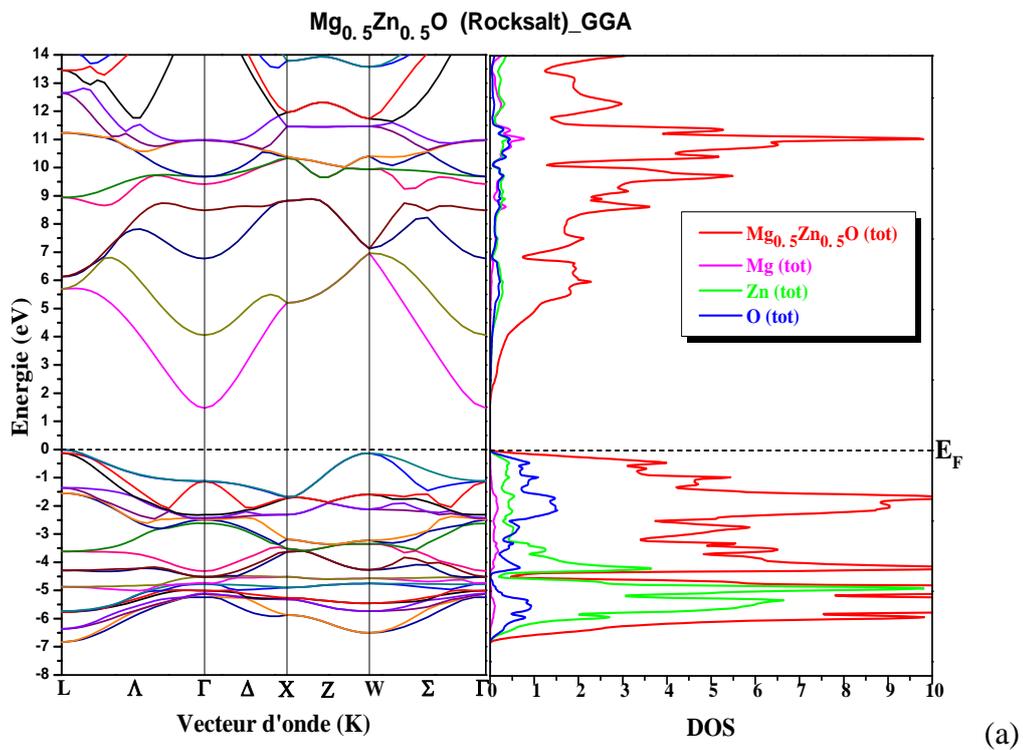


Figure III-27 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$  Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



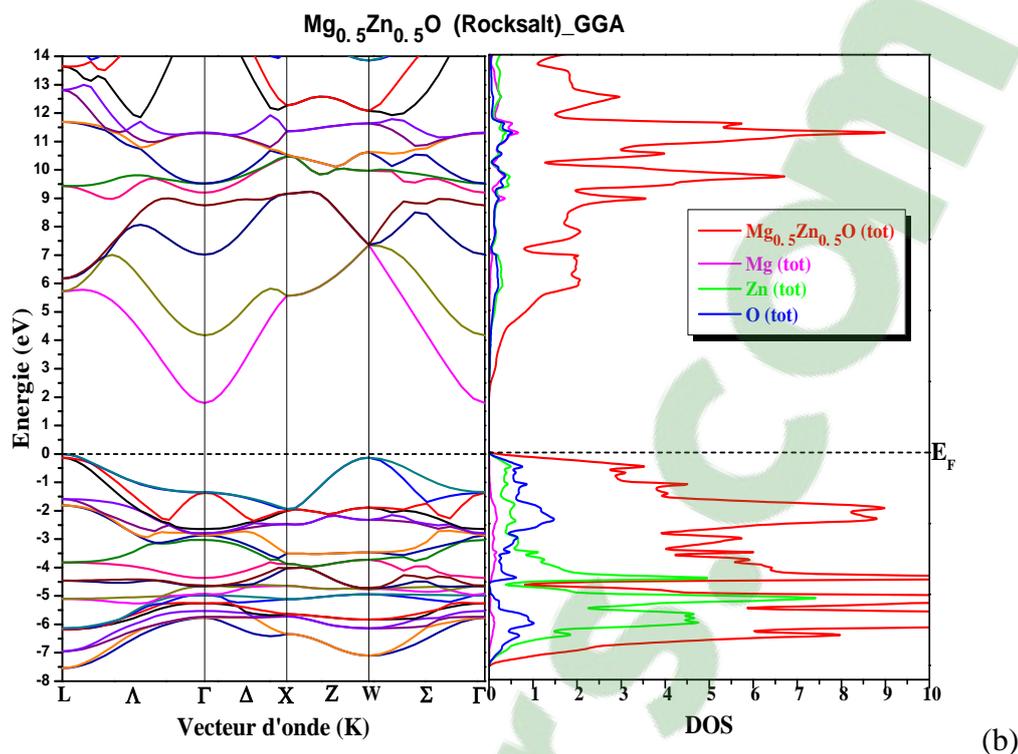
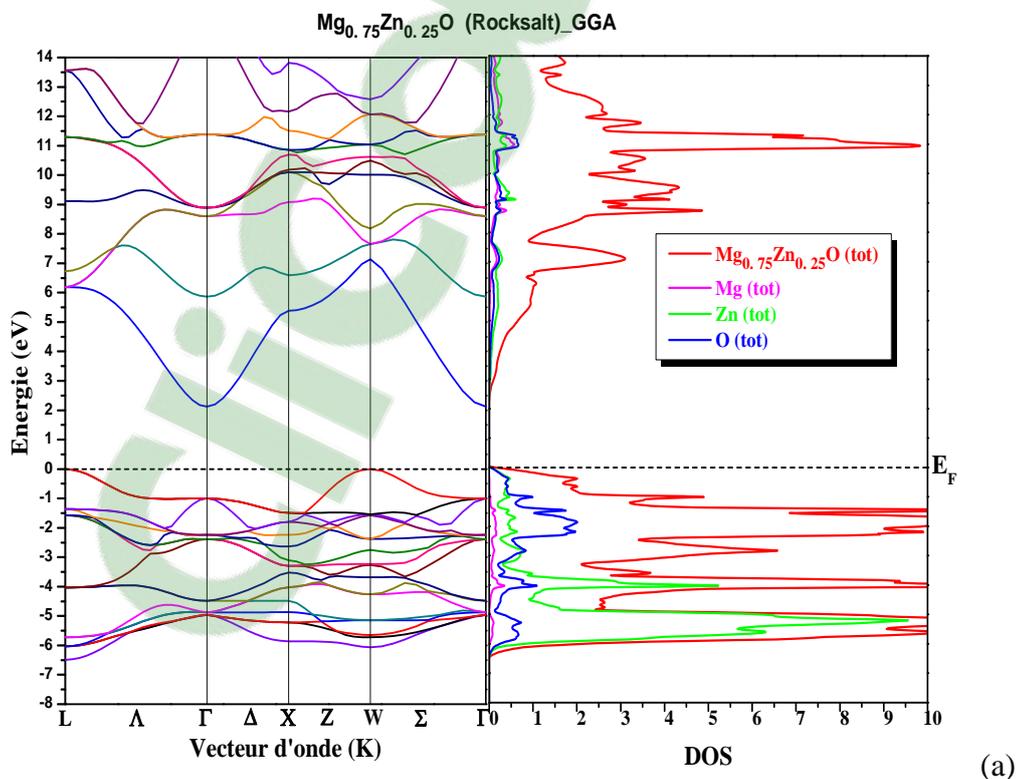


Figure III-28 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.



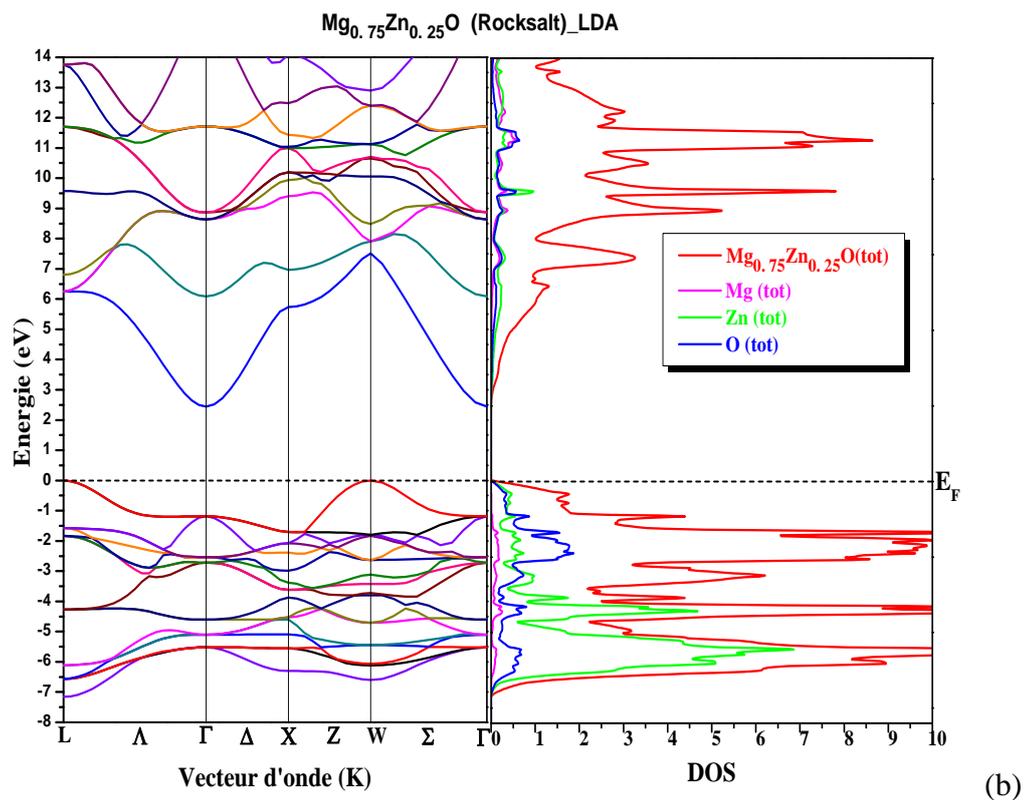


Figure III-29 : Structure de bande et densité d'état de  $Mg_{0.75}Zn_{0.25}O$  Rocksalt obtenue par l'approximation : (a) GGA et (b) LDA.

A partir de ces figures nous remarquons que  $Mg_xZn_{1-x}O$  dans la phase Rocksalt a un gap indirect pour les trois compositions d'alliages x (Mg) où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent dans deux points différents  $\Gamma$  et L.

D'après la variation de la densité d'état nous remarquons que les états de la bande de conduction de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt sont dominés par les états des trois atomes Mg, Zn et O, Cependant les états de la partie supérieure de la bande de valence sont construits par les états de Zn et O et celle de la partie inférieure sont construits par les états de l'atome de Zn.

Nous avons tracé sur la figure III-30 la variation du gap indirect ( $L - \Gamma$ ) de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt en fonction de la composition d'alliage x (Mg) :

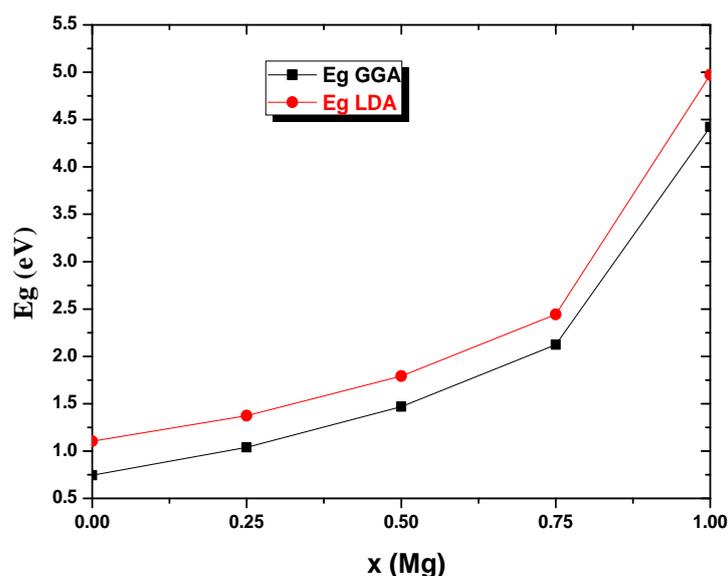


Figure III-30 : Variation du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt en fonction de la composition d'alliage  $x$  (Mg)

Il est clair sur cette figure que le gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt augmente en augmentant la concentration de la composition  $x$  (Mg), cette variation nous montre aussi que les valeurs du gap obtenu par l'approximation LDA sont supérieures à celle obtenu par l'approximation GGA.

Nos résultats du gap indirect de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau III-18 : Energie du gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  Rocksalt dans chaque composition d'alliage

x (Mg)	Eg (L - $\Gamma$ ) (eV)		
	25%	50%	75%
GGA	1.038	1.46748	2.12307
LDA	1.37297	1.79133	2.44057

## 6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté nos résultats de calcul des propriétés structurales et propriétés de bande des Oxydes ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  effectués par le code WIEN2k pour les deux approximations GGA et LDA.

Après la synthèse de nos résultats on peut conclure que :

- La méthode FP LAPW donne de bon résultats des paramètres structurales proches des valeurs expérimentaux par les deux approximations GGA et LDA, cependant cette méthode elle sous estime le gap expérimentale.
- Les paramètres de maille obtenue par l'approximation GGA sont supérieurs à celle obtenus par la LDA, par contre le gap calculé par la LDA est supérieurs au gap calculé par la GGA.

## **7. Références :**

[1] : P. Blaha, k. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. kvasnicka, J. LUITZ : WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-950131-1-2.

[2]: R. J. Guerrero-Moreno et N. Takeuchi, Phys. Rev. B 66, 205205 (2002).

## **Chapitre IV:**

### **Etude ab-initio des effets de polarisation de ZnO, MgO, CdO et l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}O$**

<b>1. Introduction</b>	<b>79</b>
<b>2. Modèles ab-initio de calcul de la polarisation</b>	<b>79</b>
<b>2.1. Phases de Berry</b>	<b>80</b>
<b>2.2. Fonctions de Wannier</b>	<b>80</b>
<b>3. Polarisation dans les cristaux à structure Würtzite</b>	<b>81</b>
<b>3.1. Polarisation spontanée</b>	<b>81</b>
<b>3.2. Polarisation piézoélectrique (induite)</b>	<b>82</b>
<b>4. Effets de polarisation dans le système <math>ZnO/Mg_xZn_{1-x}O</math></b>	<b>85</b>
<b>5. Conclusion</b>	<b>89</b>
<b>6. Références</b>	<b>90</b>

## 1. Introduction :

Ce chapitre est une étude théorique de la polarisation dans les cristaux à structure Würtzite, prenant le cas de ZnO qui cristallise dans cette structure à l'équilibre thermodynamique.

La première partie de ce chapitre est consacré aux différents modèles ab initio utilisés pour le calcul de la polarisation interne spontanée et piézoélectrique microscopiques des matériaux à structure Würtzite, et dans une deuxième partie nous présentons nos résultats de calcul des effets de polarisation macroscopique dans le système  $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ .

Clicours.COM

## 2. Modèles ab-initio de calcul de la polarisation :

La polarisation d'un solide peut être exprimée comme une somme de la contribution ionique et électronique : [1]

- La contribution électronique provient du déplacement des électrons dans un atome par rapport au noyau.
- La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions.

$$\vec{P} = \vec{P}_{ion} + \vec{P}_{el} = \frac{q}{V_{\text{échant.}}} \left[ \sum_l Z_l \vec{b}_l - \int_{\text{échant.}} \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (IV - 1)$$

Où  $Z_l$  et  $\vec{b}_l$  sont la charge ionique et la position de la  $l^{\text{ème}}$  atome dans le solide,  $\rho(\vec{r})$  est la densité d'électrons et  $V_{\text{échant.}}$  est le volume de l'échantillon.

La partie ionique  $\vec{P}_{ion}$  peut être obtenue par une somme sur les charges ponctuelles des noyaux mais le calcul de la polarisation électronique  $\vec{P}_{el}$  sur la base de cette définition n'a jamais effectuées, [1]

King-Smith et Vanderbilt [2] ont introduit une méthode pour résoudre le problème de calcul de la partie électronique de la polarisation, cette méthode permet de calculer la différence de polarisation ( $\Delta P$ ) entre n'importe quels deux états d'un même cristal, elle est basée sur les concepts de la mécanique quantique, où toutes les informations nécessaires pour un calcul de polarisation sont contenues dans les fonctions d'ondes du système, et la densité d'électrons qui est le module carré de la fonction d'onde, donc la polarisation est fondamentalement liée à la phase de la fonction d'onde[1].

## 2.1. Phases de Berry :

La phase géométrique ou la phase de Berry est une technique qui fournit une solution au problème de calcul de polarisation dans un système périodique.

La polarisation électronique par maille élémentaire peut être obtenue à partir des parties périodiques des fonctions d'onde occupée du solide,  $\psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$  comme suit : [1]

$$\vec{P}_{el} = -\frac{2iq}{(2\pi)^3} \sum_{n_{occ}} \int_{BZ} d\vec{k} \langle u_{nk} | \vec{\nabla}_k | u_{nk} \rangle \quad (IV - 2)$$

Où la différence de la polarisation électronique ( $\Delta P$ ) est définie par l'intégrale sur une maille élémentaire réciproque.

Appelons  $\lambda$  un paramètre du cristal, le terme électronique de la différence de polarisation est défini par l'équation suivante :

$$P(\lambda) - P(\lambda = 0) = \frac{-2e}{(2\pi)^3} \left[ \int dK \frac{\partial}{\partial K_3} \varphi_\lambda(K - \hat{K}) \Big|_{\hat{K}-K} - \int dK \frac{\partial}{\partial K_3} \varphi_{\lambda=0}(K - \hat{K}) \Big|_{\hat{K}-K} \right] \quad (IV - 3)$$

Où  $\varphi(K - \hat{K})$  sont les phases de Berry [3].

Les deux domaines d'intégrale sont des mailles élémentaires réciproques.

## 2.2. Fonctions de Wannier :

On peut transformer les fonctions d'onde périodique en fonction de « liaison », ce sont les fonctions de Wannier, qui forme une base orthonormée définit comme suit [1] :

$$W_n(\vec{r}) = V_{cell}/(2\pi)^3 \int \psi_{nk}(\vec{r}) d\vec{k} \quad (IV - 4)$$

Où l'intégrale est sur la zone de Brillouin (ZB), et la densité électronique est facile à exprimée en terme de fonction de Wannier :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n_{occ}} \int |\psi_{nk}(\vec{r})|^2 d\vec{k} = \sum_{n_{occ}} |W_n(\vec{r})|^2 \quad (IV - 5)$$

Les fonctions de Wannier conduisent à une expression simple de la partie électronique de la polarisation :

$$\vec{P}_{el} = -q \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = -2q \sum_{n_{occ}} \langle W_n | \vec{r} | W_n \rangle = -2q \sum_{n_{occ}} \vec{r}_n \quad (IV - 6)$$

Cette expression ne comporte que les centres des fonctions de Wannier  $\vec{r}_n = \langle W_n | \vec{r} | W_n \rangle$

La différence de la polarisation ( $\Delta P$ ) est obtenue par un simple traitement de ces centres comme des charges ponctuelles [1].

### 3. Polarisation dans les cristaux à structure Würtzite :

#### 3.1. Polarisation spontanée :

La polarisation spontanée existe dans certain matériau en absence de toute influence externe à cause de la dissymétrie de distribution des charges positives est négatives du matériau (voir chapitre I).

En termes de fonctions de Wannier la contribution électronique de la polarisation spontanée  $\vec{P}_{el}$  a une forme très simple [4]:

$$\vec{P}_{el} = \frac{-2e}{V} \sum_{t=1}^N (\vec{r}_t^{(1)} - \vec{r}_t^{(0)}) \quad (IV - 7)$$

Avec  $\vec{r}_t^{(\xi)}$  est le centre de la  $t^{ème}$  fonction de Wannier dans la configuration cellulaire et nucléaire  $\xi$ .

Et la contribution ionique est donnée par l'équation suivante :

$$P_{ion} = \frac{e}{V} \sum_{A=1}^P (\vec{r}_A^{(1)} - \vec{r}_A^{(0)}) Z_A \quad (IV - 8)$$

Avec  $\vec{r}_A^{(\xi)}$  est la position du noyau A dans la configuration  $\xi$ , P est le nombre de noyau et  $Z_A$  est le nombre atomique.

Nous reportons au tableau suivant quelques valeurs de la polarisation spontanée du monoxyde de Zinc (ZnO) dans la phase Würtzite obtenue par les deux modèles ab initio (les phases de Berry (BF) et les fonctions de Wannier (WF)) :

**Tableau IV-1 : Polarisation spontanée de ZnO dans la phase Würtzite.**

	Méthode ab initio	
	BF	WF
$P_{sp} (C/m^2)$	-0.057 <sup>(1)</sup> -0.05 <sup>(2)</sup>	-0.05691 <sup>(1)</sup>

(1) Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, et R. Dovesi. Phys. Rev.B, Vol 65, 014111, (2001).

(2) A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. Phys. Rev.B, Vol 50, N°15, (1994).

Nous remarquons que les résultats obtenues par les deux méthodes sont proches.

### 3.2. Polarisation piézoélectrique (induite):

La piézoélectricité est définie comme l'apparition d'une polarisation dans un matériau piézoélectrique sous l'effet d'une contrainte, qui induit une déformation de la structure du matériau donc un décalage des sous réseaux de la structure Würtzite, par conséquent un décalage des barycentres des charges positives et négatives, qui entraîne l'apparition d'un dipôle au niveau de chaque maille élémentaire (voir Chapitre I).

Dans le cas des matériaux tétraédriquement liés, l'effet piézoélectrique résulte de deux termes différents de signe opposé, elles sont désignées comme : *l'Attraction des ions* qui est purement électronique, elle est évaluée à disparaître la déformation microscopique à cause de déplacement relatif des sous-réseaux, *la relaxation interne* qui représente l'effet de la détente de  $u$ . [3]

D'après le changement de la maille d'un matériau à structure Würtzite, sous l'effet de la contrainte, on peut définir la polarisation piézoélectrique sur deux niveaux, macroscopique et microscopique :

#### a. Macroscopiquement :

Nous avons défini au chapitre (I) la polarisation d'un matériau piézoélectrique de structure Würtzite par l'équation suivante :

$$P_z = e_{31}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + e_{33}\varepsilon_3 \quad (IV - 9)$$

Où :  $e_{31}, e_{33}$  représentent la polarisation induite le long de l'axe  $c$  sous l'effet d'une contrainte uniforme suivant le même axe  $c$  ou suivant le plan de base  $(x,y)$  à un champ électrique nul, et  $\varepsilon_3 = \frac{c-c_0}{c_0}$  et  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{a-a_0}{a_0}$  sont respectivement la déformation le long de l'axe  $c$  et la déformation dans le plan de base  $(x,y)$ .

Cette équation est phénoménologique macroscopique, valable en régime linéaire pour des faibles déformations, elle définit le tenseur piézoélectrique à travers la variation de la polarisation induite par le changement des paramètres de maille  $a$  et  $c$  seulement [3].

### b. Microscopiquement :

D'un point de vue microscopique d'après l'approximation de Born-Oppenheimer, dans une structure Würtzite la déformation macroscopique est liée à la déformation microscopique interne c'est-à-dire à un déplacement relatif des sous réseaux cationiques et anioniques, donc une variation de paramètre  $u$  [3].

D'après cette définition on peut séparer par analogie les deux termes d'attraction des ions et le terme en raison de la relaxation interne du tenseur piézoélectrique comme suit :

$$e_{33} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_3} \right|_u + \left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\varepsilon_3} \frac{du}{d\varepsilon_3} \quad (IV - 10)$$

Et :

$$e_{31} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right|_u + \left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{du}{d(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \quad (IV - 11)$$

Avec :

$$e_{33}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_3} \right|_u \quad (IV - 12)$$

Et :

$$e_{31}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right|_u \quad (IV - 13)$$

Dans ce qui suit on va étudier le tenseur piézoélectrique  $e_{33}$ .

$e_{33}^{(0)}$  Représente le terme d'attraction des ions ;

$\left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\varepsilon_3}$  c'est le changement de polarisation linéaire induite par un déplacement des sous réseaux (variation de  $u$ ) qu'il peut être mesuré par charge effective  $Z^*$  comme suit :

$$\left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\varepsilon_3} = \frac{4e}{\sqrt{3}a_0^2} Z^* \quad (IV - 14)$$

Il est utile de réécrire les équations avec des grandeurs sans dimension avec  $\bar{e}_{33} = 2a_0^2 e_{33} / e \sqrt{3}$  donc :

$$\bar{e}_{33} = \bar{e}_{33}^{(0)} + \frac{8}{3} Z^* \frac{du}{d\varepsilon_3} \quad (IV - 15)$$

Donc le calcul du tenseur piézoélectrique nécessite l'évaluation de trois quantités :

- $\frac{du}{d\varepsilon_3}$  : cette dérivée peut être évalué à partir d'un calcul simple, connaissant la valeur d'équilibre, de  $u$  en fonction du paramètre structurale  $c$ .
- Les deux autres quantités  $\left. \frac{\partial P_3}{\partial \varepsilon_3} \right|_u$  et  $\left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\varepsilon_3}$  nécessitent un calcul de variation de la polarisation induite par un changement de  $u$  ou  $c$ .

Cette variation de la polarisation électronique ( $\Delta P$ ) peut être obtenue en termes de phase de Berry par l'équation (IV - 3) où le paramètre  $\lambda$  représente dans ce cas les paramètres de maille  $c$  et  $u$ .

Les résultats de calcul de ces trois quantités et les deux tenseurs piézoélectriques  $\bar{e}_{33}$  et  $\bar{e}_{31}$  de ZnO dans la phase Würtzite, obtenues par les deux méthodes ab initio (BF et WF) sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Valeurs de  $(\frac{du}{d\varepsilon_3}, \frac{du}{d(\varepsilon_1+\varepsilon_2)})$ ,  $(\bar{e}_{33}^{(0)}, \bar{e}_{31}^{(0)})$  et  $Z^*$  des tenseur piézoélectrique  $\bar{e}_{33}$  et  $\bar{e}_{31}$ .

	$Z^* (e)$	$\frac{du}{d\varepsilon_3}$	$\frac{du}{d(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$	$\bar{e}_{33}^{(0)}$ (C/m <sup>2</sup> )	$\bar{e}_{31}^{(0)}$ (C/m <sup>2</sup> )	$\bar{e}_{33}$ (C/m <sup>2</sup> )	$\bar{e}_{31}$ (C/m <sup>2</sup> )
<b>BF</b>	-2.0711 <sup>(1)</sup>	-0.25 <sup>(2)</sup>	0.24 <sup>(2)</sup>	-0.4459 <sup>(1)</sup>	0.2210 <sup>(1)</sup>	1.1998 <sup>(1)</sup>	-0.5534 <sup>(1)</sup>
	-2.05 <sup>(2)</sup>			-0.44 <sup>(2)</sup>	0.28 <sup>(2)</sup>	0.92 <sup>(2)</sup>	-0.39 <sup>(2)</sup>
<b>WF</b>	-2.0627 <sup>(1)</sup>	-0.23 <sup>(1)</sup>	0.11 <sup>(1)</sup>	-0.4447 <sup>(1)</sup>	0.2214 <sup>(1)</sup>	1.1943 <sup>(1)</sup>	-0.530 <sup>(1)</sup>

(1) Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, et R. Dovesi. Phys. Rev.B, Vol 65, 014111, (2001).

(2) A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. Phys. Rev.B, Vol 50, N°15, (1994).

Nous remarquons que le terme de la relaxation interne est la partie la plus grande du tenseur piézoélectrique, donc l'annulation entre les deux termes (attraction des ions et la relaxation interne) dans ZnO est moins efficace, par contre dans les matériaux à structure Zinc Blende, les deux termes subissent une annulation importante, pour cette raison ZnO a un tenseur piézoélectrique important par rapport aux autres matériaux II-VI [3].

Cette remarque est valable pour BeO étudié dans les deux papiers (1) et (2) avec les mêmes méthodes ab-initio, donc on peut dire que la relaxation interne est la partie la plus majeure du tenseur piézoélectrique des Oxydes, qui ont une liaison ionique [3].

#### 4. Effets de polarisation dans le système ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O :

Nous avons vu précédemment (Chapitre 1) que le puits ZnO dans une hétérostructure à puits quantique ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O est sous contrainte bi axiale ; dans ce cas la polarisation piézoélectrique macroscopique en fonction de la contrainte est donnée par [5]:

$$P_z^{pz} = \varepsilon_{\perp} \left( e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) = 2\varepsilon_{xx} \left( e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) \quad (IV - 16)$$

Où : la contrainte dans le plan (x,y) est :  $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} = 2\varepsilon_{xx} = 2 \frac{a-a_0}{a_0}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  sont les constantes d'élasticité, et  $e_{31}$ ,  $e_{33}$  sont les tenseurs piézoélectrique.

Le calcul suivant représente une étude analytique macroscopique des effets de polarisation interne, spontanée et piézoélectrique en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg de la barrière Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, dans le système ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, où la polarisation spontanée de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O est donnée par la loi de Végard suivante :

$$P_{sp}(Mg_xZn_{1-x}O) = P_{sp}(ZnO)(1 - x) + P_{sp}(MgO)x \quad (IV - 17)$$

Pour cela, nous avons utilisé les paramètres de l'hétérostructure ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O suivant :

**Tableau IV-1 :** Différents paramètres de l'hétérostructure ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O pour le calcul de la polarisation.

<b>ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O</b>	
$e_{31}(ZnO)$	-0.62 <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$e_{33}(ZnO)$	0.96 <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$C_{31}(ZnO)$	106.1 <sup>(1)</sup> GPa
$C_{33}(ZnO)$	209.5 <sup>(1)</sup> GPa
$P_{sp}(ZnO)$	-0.057 <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$P_{sp}(MgO)$ Wurtzite	-0.060 <sup>(2)</sup> C/m <sup>2</sup>
$P_{sp}(Mg_xZn_{1-x}O)$	(-0.057-0.066x) <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$P_{sp}(ZnO) - P_{sp}(Mg_xZn_{1-x}O)$	0.066x <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$P_{pz}(ZnO)$	-0.034x <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$a(ZnO)$	0.3250 <sup>(3)</sup> nm
$a(Mg_xZn_{1-x}O)$	0.3250+0.005x <sup>(1)</sup> C/m <sup>2</sup>
$\Delta a/a$	0.0154x

(1)M. Yano, K. hashimoto, K. Fujimoto, K. Koike, S. Sasa, MM. Inoue, Y. Uetsuji, T. Ohnishi, K. Inaba. Journal of Cristal Growth 301-302 (2007) 353-357.

(2) P. Gopal, et N. A. Spaldin. Journal of Electronis Materials, Vol 35, N°4 (2006)

(3) Ü.Özгур, Ya. I. Aliov, C.Liu, A. Teke, M. A. Rechicov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. cho, et H. Morkoç.J. Appl. Phys. Rev. 98, 041301 (2005).

La variation de la polarisation piézoélectrique et la différence de la polarisation spontanée entre ZnO et Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ainsi que la Variation de la polarisation totale de ZnO en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg sont représentés sur les figures IV-1 et IV-2 respectivement.

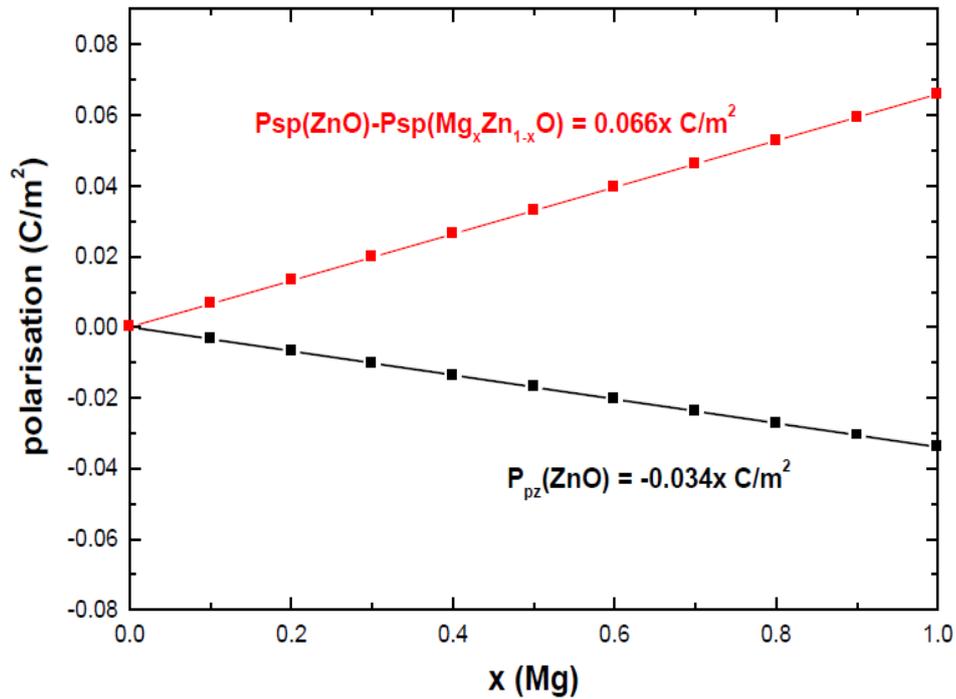


Figure IV-1 : Variation de la polarisation piézoélectrique de ZnO et la différence des polarisations spontanées entre ZnO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la composition x en Mg.

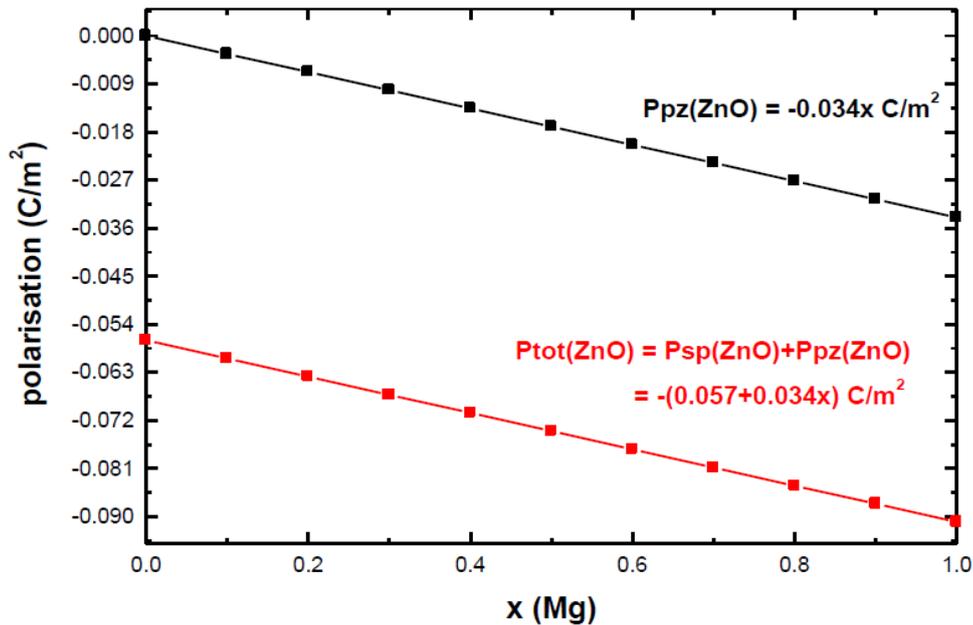
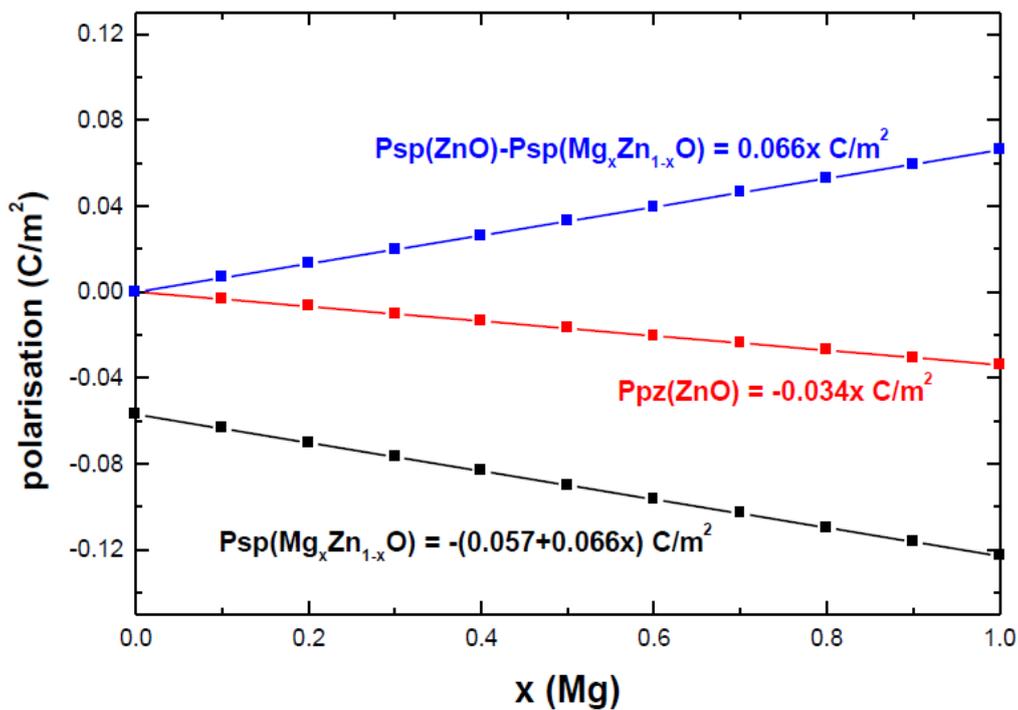


Figure IV- 2 : Variation de la polarisation piézoélectrique et la polarisation totale de ZnO en fonction de la composition x en Mg.

Nous remarquons sur ces deux figures que la polarisation piézoélectrique ainsi que la polarisation totale du puits ZnO sont négatives, elles diminuent linéairement en augmentant la concentration de la composition d'alliage x en Mg, par contre la différence des polarisations spontanées entre ZnO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  elle est négative et elle augmente.

Nous remarquons aussi sur la figure IV-2 que la polarisation totale du puits ZnO est négative, elle décroît linéairement en augmentant la concentration de la composition d'alliage x en Mg.

Nous avons calculé aussi la polarisation spontanée de la barrière  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la composition d'alliage x (Mg) le résultat est montré sur la figure suivante :



**Figure IV-3 :** Variation de la polarisation piézoélectrique de ZnO, de la polarisation spontanée de  $Mg_xZn_{1-x}O$  et la différence des polarisations spontanées entre ZnO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la composition x(Mg).

Nous constatons d'après cette figure que la polarisation de la barrière  $Mg_xZn_{1-x}O$  est négative, elle décroît linéairement en augmentant la concentration de la composition d'alliage x en Mg

## **5. Conclusion :**

Nous avons étudié dans ce chapitre les deux phénomènes de la polarisation interne spontanée et piézoélectrique dans les cristaux à structure Würtzite particulièrement ZnO à l'aide des modèles ab initio tel que les fonctions de Wannier et les phases de Berry qui permet de comprendre l'origine de ces effets au niveau microscopique

D'après cette étude nous avons pu conclure que :

- L'effet piézoélectrique dans les cristaux à structure tétraédrique tel que ZnO résulte de deux termes de signe opposés : l'attraction des ions et la relaxation interne
- L'annulation entre ces deux termes est faible dans ZnO ce qui explique la valeur importante des tenseurs piézoélectrique de ce matériau.

Nous avons ensuite procédé à un calcul analytique macroscopique de l'effet d'alliage de la barrière  $Mg_xZn_{1-x}O$  sur le puits ZnO dans une hétérostructure à simple puits quantique ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ , ce calcul nous montre que les effets de polarisation dans le puits et la barrière varient en fonction de la concentration de la composition d'alliage x en Mg à cause de la contrainte bi axial.

## **6. Références :**

- [1] Colin Wood, Debdeep Jena. Polarization effects in Semiconductors from An initio Theory to Device Applications, Springer (2008).
- [2] R. D. King-Smith et D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, Vol 47, N° 3, (1992).
- [3] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta et A. Baldereschi. Phys. Rev.B, Vol 50, N°15, (1994).
- [4] Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, P. D'Arco, et R. Dovesi. Phys. Rev.B, Vol 65, 014111, (2001).
- [5] Morkoc, H, Cingolani R, Bernard Gil. Mater Res Innovat 3,97 (1999)

## Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales des composés binaires ZnO, MgO et CdO dans les trois phases Würtzite ( $P6_3mc$ ), Zinc Blende ( $F-43m$ ) et Rocksalt ( $Fm-3m$ ), en utilisant la méthode FP LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les deux approximations, GGA du gradient généralisée et LDA de la densité locale, par le code de calcul Wien2K.

D'après ce calcul nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité  $B$ , et l'énergie totale de la maille élémentaire  $E_{tot}$ , nous avons également étudié les propriétés électroniques de ces composés binaires en déterminant la structure de bande et la densité d'états dans chaque phase.

Par la suite nous avons étudié les mêmes propriétés en effectuant le même calcul sur l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour les compositions  $x = (25\%, 50\%, 75\%)$  en Mg, les résultats obtenus des différents paramètres structurale et électronique sont présentés en fonction la composition d'alliage  $x$  en Mg.

D'après la comparaison de nos résultats avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques calculé par la même méthode nous avons conclu que :

Nos résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et d'autres résultats théoriques obtenus par la même méthode, où les paramètres de maille sont légèrement surestimés par l'approximation GGA et sous estimé par l'approximation LDA.

Le calcul de largeur de la bande interdite par la méthode FP LAPW avec les deux approximations GGA et LDA sous estime le gap expérimentale par contre nos résultats du gap sont en bon accord avec d'autre résultats théoriques obtenus par la même méthode.

Nous avons pu examiner les effets de polarisation interne spontanée et piézoélectriques en particulier dans les cristaux à structure Würtzite.

Ces phénomènes de polarisations ont des effets utiles pour certaines applications particulières en optique non linéaire ou en photonique,

Par contre pour d'autres applications ces effets se traduisent par une réduction des performances pour plusieurs composants électronique et optoélectroniques, donc il est important de les évaluer et les quantifier.

L'évaluation de ces effets peut se fait en deux niveaux microscopique, en utilisant des modèles de calcul ab initio telle que la méthode des phases de Berry et les fonctions de Wannier qui donne de bons résultats pour le calcul de polarisation dans les cristaux à structure Würtzite, et macroscopique à l'aide des équations phénoménologique

A set effet nous avons procédé à un calcul analytique macroscopique des effets de polarisation spontanée et piézoélectrique en utilisant des équations phénoménologique de la polarisation, dans une hétérostructure à puits quantique ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O en fonction de la composition d'alliage x en Mg.

D'après ce calcul nous avons pu déterminer l'effet de la contrainte bi-axiale de la barrière Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O sur le puits ZnO qui est due à la variation de concentration de la composition d'alliage x en Mg

*Université d'Oran -Faculté des Sciences Exactes et Appliquées -Dpt de Physique - juin 2014*

**BOUCHAREB Fatima Zohra**

**Magister de Physique,**

*Option: Ecole Doctorale Nanosciences des Matériaux,  
Nanotechnologie, Nano-métrie*

*Intitulé:*

***Etude ab-initio des propriétés électroniques de ZnO/MgO/CdO : Effets de polarisation***

**Résumé :**

Dans ce travail, nous procédons à une étude théorique ab-initio des propriétés électroniques et des effets de polarisation internes, spontanée et piézoélectrique des oxydes II-VI à large bande interdite ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ces matériaux ont des propriétés de polarisation très intéressantes pour certaines applications particulières.

***Au chapitre I,*** Nous présentons les propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO, CdO, et l'alliage ternaire  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ainsi que la théorie de la polarisation.

***Au chapitre II,*** Nous présentons la théorie ab-initio de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP LAPW).

***Au chapitre III,*** Nous montrons nos résultats de calculs ab-initio que nous avons effectué au sein de notre Laboratoire L.E.M.O.P. sur les oxydes ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  avec le code WIEN2k basé sur la théorie DFT-FP LAPW, dans les deux approximations du code, GGA du gradient généralisées et LDA de la densité locale.

***Au chapitre IV,*** Nous présentons les modèles de calcul ab-initio de la polarisation. Ensuite nous étudions les effets de polarisation dans le système ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ .

**Mots clés:** Ab-initio, ZnO, MgO, CdO, Polarisation.

***Ecole Doctorale Nanosciences des Matériaux, Nanotechnologie, Nano-métrie***

***Directeur de Thèse :***

***Professeur Karima ZITOUNI,***

***Laboratoire d'Etude des Matériaux, Optoélectronique et Polymères, LEMOP,***

***Faculté des Sciences Exactes et Appliquée Département de Physique Université d'Oran***

## Résumé

Dans ce travail, nous procédons à une étude théorique ab-initio des propriétés électroniques et des effets de polarisation internes, spontanée et piézoélectrique des oxydes II-VI à large bande interdite ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ces matériaux ont des propriétés de polarisation très intéressantes pour certaines applications particulières. *Au chapitre I*, Nous présentons les propriétés structurales et électroniques de ZnO, MgO, CdO, et  $Mg_xZn_{1-x}O$ , ainsi que la théorie de la polarisation. *Au chapitre II*, Nous présentons la théorie ab-initio de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP LAPW) *Au chapitre III*, Nous montrons nos résultats de calculs ab-initio que nous avons effectué au sein de notre Laboratoire L.E.M.O.P. sur les oxydes ZnO, MgO, CdO et  $Mg_xZn_{1-x}O$  avec le code WIEN2k basé sur la théorie DFT-FP LAPW, dans les deux approximations du code, GGA du gradient généralisées et LDA de la densité locale. *Au chapitre IV*, Nous présentons les modèles de calcul ab-initio de la polarisation. Ensuite nous étudions les effets de polarisation dans le système ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ .

## Mots clés:

Ab-initio; DFT; WIEN2k; ZnO; MgO; CdO;  $Mg_xZn_{1-x}O$ ; Würtzite; Polarisation; piézoélectricité.