



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
جامعة الإخوة منتوري قسنطينة -1-



N°ordre:10/D3C/2023
N° serie:01/Elec/2023

FRERES MENTOURI UNIVERSITY Constantine -1-
كلية علوم التكنولوجيا
Sciences and Technology Faculty
قسم الإلكترونيك
Electronics Department

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3ème Cycle
en Electronique

OPTION : Micro et Nanotechnologies

PAR:

Fatima Zohra AOUACHERIA

THÈME :

**Etude des propriétés électroniques et optiques des
matériaux à base d'oxyde de zinc et des composés III-N**

Soutenue le : 22/ 02/ 2023

Devant le jury :

Président : Mohamed BOUCHEMAT

Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur : Azzedine TELIA

Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

Examineurs:

Ramdane MAHAMDI

Prof. Univ. Mustapha Benboulaid Batna 2

Mohammed LEDRAH

Prof. Univ. Salah Boubnider Constantine 3

Lynda SACI

Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1

A mes parents,

A mon fils Anis

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire Microsystème et Instrumentation (LMI) de l'université des Frères Mentouri - Constantine 1, du département d'électronique, sous la direction du Professeur **TELIA Azzedine**. Je tiens à le remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Je remercie infiniment le Docteur **MEZIANI Abdelhakim**, enseignant à l'université des Frères Mentouri - Constantine 1 pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigué durant toute la période de réalisation de ce travail. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité que ce travail a été mené à bien.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mademoiselle **SEMRA Lemia**, enseignante à l'université des Frères Mentouri - Constantine 1, pour sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je remercie très sincèrement Monsieur **BOUCHEMAT Mohamed** professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine 1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse.

Je remercie vivement Madame **Saci Lynda**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine 1, d'avoir participé au jury de la soutenance.

Mes remerciements vont également aux messieurs **MAHAMDI Ramdane**; Professeur à l'université Mustapha Benboulaïd Batna 2 et **LEDRAH Mohammed** Professeur à l'université Salah Boubnider - Constantine 3, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de la thèse et examiner ce travail.

Enfin, Je voudrais de tout cœur remercier ma famille, qui a toujours été présente. Je pense tout particulièrement à mes parents qui m'ont appris tant de choses essentielles. Je remercie, mon collègue **Soudous Redha**, qui m'a aidé à la conception du montage expérimental de Dip-Coating. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

Table des matières

Remerciements	-i-
Listes d'abréviations	-vi-
Table des figures	-vii-
Liste des tableaux	-x-
Introduction générale.....	-xii-

CHAPITRE I: Généralités sur les nitrures d'éléments III et les oxydes métalliques

I.1. Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III.....	1
I.2. Propriétés électroniques.....	2
I.2.1. Structure cristalline.....	2
I.2.2. Structure de bande.....	6
I.3. Avantages et applications des éléments III.....	6
I.4. Généralités sur les oxydes métalliques.....	7
I.4.1 Propriétés générales sur le ZnO.....	9
I.4.1.1 Propriétés électroniques.....	9
I.4.1.2 Propriétés optiques.....	10
I.5. Applications de l'oxyde de zinc.....	11
I.6. Conclusion.....	12
I.6. Références bibliographiques du chapitre I.....	13

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	16
II.2. Equation de Schrödinger.....	16
II.2.1. Formulation générale	16
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
II.2.3. Approximation de Hartree Fock	18
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	19
II.3.2 Equations de Kohn et Sham.....	20

II.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	22
II.4.1. Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation).....	22
II.4.2. Approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation).....	23
II.4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	23
II.5. La Méthode FP-LAPW (Full Potential- Linearized Augmented Plane Wave)...	24
II.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
II.6. Le code Wien2k.....	26
II.7. Conclusion.....	29
II.8. Références bibliographiques du chapitre II.....	30

Chapitre III : Nos résultats sur les propriétés des nitrures III-V

III.1. Introduction.....	32
III.2. Détails et techniques de travail.....	32
III.3. Propriétés des composés binaires AlN et InN.....	32
III.3.1. Propriétés structurales de Nitrure d'aluminium.....	33
III.3.2. Propriétés électroniques de Nitrure d'aluminium.....	34
a. La structure de bande.....	34
b. Les densités d'états totales et partielles d'AlN.....	36
III.3.3. Propriétés structurales de Nitrure d'indium.....	36
III.3.4. Propriétés électroniques de Nitrure d'indium.....	37
a. La structure de bande.....	37
b. Les densités d'états totales et partielles d'InN.....	38
III.4. Etudes des alliages ternaires $Al_{1-x}In_xN$	39
III.4.1. Propriété structurales.....	39
III.4.2. Propriétés électroniques.....	41
III.5. Conclusion.....	46
III.6. Références bibliographiques du chapitre III.....	47

Chapitre IV : Nos résultats sur les propriétés des oxydes II-VI

IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Détails et techniques de travail.....	49
IV.3. Propriétés des composés binaires ZnO etMgO.....	49
IV.3.1. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc.....	50
IV.3.2. Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc.....	51
a. La structure de bande.....	51
b. Les densités d'états totales et partielles de ZnO.....	53
IV.3.3. Propriétés structurales de l'oxyde Magnésium.....	53
IV.3.4. Propriétés électroniques de l'oxyde Magnésium.....	54
a. La structure de bande.....	54
b. Les densités d'états totales et partielles de MgO.....	55
IV.4. Etudes des alliages ternaires Zn _{1-x} Mg _x O.....	56
IV.4.1. Propriété structurales.....	56
IV.4.2. Propriétés électroniques.....	59
IV.5. Conclusion.....	64
IV.6. Références bibliographiques du chapitre IV.....	65

Chapitre V : Nos résultats expérimentaux sur les couches minces Zn_{1-x}Mg_xO

V.1. Introduction.....	67
V.2. Techniques d'élaboration.....	67
V.3. Le principe de la technique sol-gel.....	68
V.4. Principes physico-chimiques.....	69
V.4.1 Voie inorganique ou colloïdale.....	69
V.4.2 Voie métalo-organique ou polymérique.....	70
V.5. La transition sol-gel.....	71
V.6. Les techniques de dépôts des couches minces.....	71
V.7. Elaboration des couches minces ZnO non dopée.....	72
V.8. Elaboration des couches minces ZnMgO.....	73
V.9. Techniques de caractérisation.....	73
V.9.1. Diffraction des rayons X.....	74

V.9.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	76
V.9.3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	77
V.10. Caractérisation structurale.....	79
V.11. Caractérisation morphologique.....	83
V.12. Caractérisations optiques.....	85
V.13. Analyse comparative des résultats théoriques et expérimentaux.....	87
V.14. Conclusion.....	89
V.15. Références bibliographiques du chapitre V.....	90
Conclusion générale.....	93
Résumé.....	95
Abstract.....	96
المخلص.....	97
Liste des travaux.....	98

Liste d'abréviations

NaCl	Structure Rocksalt
CFC	Structure cubique à face centrée
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
\vec{K}	Vecteur d'onde
UV	Ultraviolet
DFT	Density-functional theory
FP-LAPW	Full-potential linearized augmented plane wave (method)
KS	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation (in DFT)
GGA	Generalized gradient approximation (in DFT)
PBEsol	Perdew Burke Ernzerhof gradient-corrected functional for solids
TB	Tran-Blaha
mBJLDA	Modified Beck Johnson local density approximation
mBJGGA	Modified Beck Johnson generalized gradient approximation
APW	Augmented Plane Wave (method)
RMT	Radius of Muffin Tin
XC	Exchange-correlation (energy; potential)
TDOS	Total density of states
PDOS	Partial density of states
XRD	X-ray diffraction
TCO	Transparent Conductive Oxide
UV-vis	UV-visible spectrophotometry
AFM	Atomic force microscope

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Energies de bande interdite et paramètres de maille des solutions solides (AlGa) N, (InGa) N et (AlIn) N.	2
Figure I.2	Structure würtzite (a) du nitrure de Gallium (b) du nitrure d'aluminium	3
Figure I.3	Première zone de Brillouin de la structure würtzite	3
Figure I.4	Structure cubique zinc-blende (a) du nitrure de Gallium (b) du nitrure d'aluminium	4
Figure I.5	Première zone de Brillouin de la structure cubique zinc-blende.	4
Figure I.6	Structure Rocksalt (NaCl).	5
Figure I.7	Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt.	5
Figure I.8	Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.	6
Figure I.9	(a) Schéma des dispositifs d'une cellule solaire à hétérojonction $Al_xIn_{1-x}N$ sur Si. (b) Schéma des dispositifs LED III-V émettant dans l'UV (276 nm), à hétérojonction $Al_xGa_{1-x}N$.	7
Figure I.10	Nombre de publications sur ZnO publiées chaque année en relation avec SnO_2 (base de données ISI Knowledge).	8
Figure I.11	Représentation des mailles cristallines du ZnO, de gauche à droite : würtzite (hexagonale), zinc blende (cubique) et Rock Salt (cubique)	9
Figure I.12	Énergie de Gap du ZnO et de divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.	11
Figure I.13	(a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO. (b) Structure de la cellule solaire à base de ZnO dopé au Cr.	12
Figure II.1	Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle.	23
Figure II.2	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques Muffin-Tin (région (I)) et une région interstitielle (région (II)) pour 2 atomes A et B.	26
Figure II.3	Organigramme des programmes du code Wien2k.	29
Figure III.1	Maille élémentaire d'AlN et InN en phase würtzite.	34
Figure III.2	Structure de bande d'énergie de l'AlN dans la phase Würtzite calculée par mBJGGA.	36
Figure III.3	Courbes de (TDOS) et (PDOS) de l'AlN dans la phase würtzite par mBJGGA.	37
Figure III.4	Structure de bande d'énergie de l'InN dans la phase Würtzite calculée par mBJGGA.	38
Figure III.5	Courbes (TDOS) ET (PDOS) de l'InN dans la phase würtzite obtenues par mBJGGA.	39
Figure III.6	Super maille de $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase Würtzite (a) $x= Al_{0.75}In_{0.25}N$ (b) $x= Al_{0.5}In_{0.5}N$, (c) $x= Al_{0.25}In_{0.75}N$.	40
Figure III.7	Variation de paramètre de maille "a" et "c" en fonction de x(In) pour $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase würtzite.	42
Figure III.8	Structure de bande électronique de $Al_{1-x}In_xN$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x= 0.5$, (c) $x= 0.75$ dans la phase würtzite calculé par mBJGGA.	44

Figure III.9	(TDOS) et (PDOS) du l'alliage $Al_{1-x}In_xN$ dans les compositions: (a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.75$, calculé par mBJLGA.	46
Figure IV.1	ZnO ou MgO en phase würtzite.	51
Figure IV.2	Structure de bande d'énergie du ZnO dans la phase würtzite calculée par mBJLDA.	53
Figure IV.3	Densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de ZnO en phase würtzite.	54
Figure IV.4	Structure de bande d'énergie du MgO dans la phase würtzite calculée par mBJLDA.	55
Figure IV.5	Courbes (TDOS) ET (PDOS) du MgO dans la phase würtzite	56
Figure IV.6	Super Maille de $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase Würtzite (a) $x=0.0625$, (b) $x=0.1825$ (c) $x=0.3125$, (d) $x=0.375$.	57
Figure IV.7	Variation de paramètre de maille "a" en fonction de x(Mg) pour $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite.	59
Figure IV.8	Variation de paramètre de maille "c" en fonction de x(Mg) pour $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite.	59
Figure IV.9	Gap d'énergie du $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction de la composition de Mg.	60
Figure IV.10	Structure de bande électronique de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour (a) $x = 0.0625$, (b) $x= 0.125$, (c) $x= 0.1875$, (d) $x= 0.25$, (e) $x= 0.3125$ et (f) $x= 0.375$), dans la phase würtzite.	61
Figure IV.11	(TDOS) et (PDOS) du l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans les compositions: (a) $x=0.0625$, (b) $x=0.125$, (c) $x=0.1875$, (d) $x=0.25$, (e) $x=0.3125$ (f) $x=0.375$.	64
Figure V.1	Méthodes générales de dépôt de couches minces.	69
Figure V.2	Procédé sol-gel.	71
Figure V.3	Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un alcoxyde métallique.	71
Figure V.4	Les étapes du dépôt par dip-coating.	73
Figure V.5	Image du diffractomètre: ARL EQUINOX 100.	75
Figure V.6	Plans inter réticulaires.	76
Figure V.7.	Microscope de force atomique utilisé.	78
Figure V.8	Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630.	79
Figure V.9	Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	80
Figure V.10	Détermination du gap optique selon la première dérivée de transmittance.	81
Figure V.11	Spectres de diffraction des rayons X des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour les différents concentrations x de Mg ($x= 0\%$, 6.25% , 12.5% , 18.75% , 25% , 31.25% et 37.5%).	82
Figure V.12	Variation de FWHM et la taille des grains de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.	84
Figure V.13	Paramètres de mailles a, c, c/a et u de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.	84
Figure V.14.	Image AFM (2D et 3D) de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg : (a) ZnO non dopée, (b) Mg (12.5 %), (c) Mg	86

	(18.75 %), et (d) Mg (37.5 %).	
Figure V.15	Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.	87
Figure V.16	Spectre de premier dérivé de la transmittance en fonction de l'énergie de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.	88
Figure V.17	Variation des paramètres de maille "a" et "c" de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration x de Mg (x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125 et 0.375) dans la phase Würtzite.	90
Figure V.18	Variation des paramètres de maille "c/a" et "u" de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration x de Mg (x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125 et 0.375) dans la phase Würtzite.	90
Figure V.19	Variation du gap d'énergie du $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration x de Mg (x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125 et 0.375) dans la phase Würtzite.	91

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1	Nos paramètres calculés par GGA (PBEsol) de l'AlN dans la phase würtzite.	35
Tableau III.2	Gap d'énergie de l'AlN calculé par mBJGGA dans la phase würtzite	36
Tableau III.3	Nos paramètres optimisé par GGA(PBEsol) de l'InN dans la phase Würtzite.	38
Tableau III.4	Gap d'énergie de l'InN calculé par mBJGGA dans la phase würtzite.	39
Tableau III.5	Paramètres de maille optimisés du $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite.	41
Tableau III.6	Gap d'énergie d' $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase Würtzite calculé par mBJGGA.	42
Tableau IV.1	Paramètres du ZnO calculés dans la phase würtzite en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.	52
Tableau IV.2	Gap d'énergie du ZnO dans la phase würtzite calculé par mBJLDA et GGA (PBEsol).	53
Tableau IV.3	Paramètres structuraux optimisé du MgO dans la phase würtzite	55
Tableau IV.4	Gap d'énergie du MgO dans la phase würtzite calculé par mBJLDA et GGA (PBEsol).	56
Tableau IV.5	Paramètres de maille optimisés du $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite.	58
Tableau V.1	Données structurales obtenus à partir des spectres de DRX.	83
Tableau V.2	Paramètres structuraux de $Zn_{1-x}Mg_xO$ trouvés par l'AFM.	85
Tableau V.3	Gap d'énergie E_g de différentes concentrations de couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$.	88

Introduction Générale

Introduction générale

Les semi-conducteurs sont les matériaux de base pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Plus de 80% des applications sont basées sur le silicium [1]. Cependant, les propriétés du silicium sont insuffisantes (gap indirect, mobilités des porteurs relativement petites). Pour pallier cet inconvénient, une recherche très soutenue a été entreprise sur d'autres matériaux, notamment les semi-conducteurs (III-V et II-IV) [2]. Ces matériaux connaissent une expansion très large vue les récents progrès et la compréhension de leurs propriétés physiques et leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques à forte potentialité, notamment, les diodes électroluminescentes, les diodes lasers, les photodiodes et les capteurs [3]. En effet, l'utilisation des semi-conducteurs a amélioré la qualité des appareils électroniques et réduit leurs tailles. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir des longueurs d'ondes de plus en plus diverses émettant dans la gamme vert/bleu du spectre visible et dans le domaine de longueurs d'ondes plus courtes de la lumière, le violet/ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés [4].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux types de matériaux semi-conducteurs. La première catégorie est de type III-V de la famille de nitrures d'éléments III tel que les composés binaires AlN et InN et les ternaires $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Tant dis que la seconde catégorie, considérée de la famille des oxydes métalliques transparents, est de type II-VI en l'occurrence le ZnO et MgO et les alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ avec ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase würtzite. Ces matériaux sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine de l'éclairage et de l'électronique [5, 6]. Toutefois, la compréhension de la caractérisation des matériaux est la base de tout développement technologique. Elle nous permet de connaître les propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques et magnétiques) sans une connaissance expérimentale à priori des systèmes étudiées. Dans ce contexte, les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement de la puissance de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique. La description des propriétés physiques d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur les lois de la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie

de la fonctionnelle de la densité DFT qui permet de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière [7]. D'autre part, l'élaboration de matériau sous forme des couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les techniques d'élaboration ou de dépôt de couches minces de matériau sont nombreuses [8,9,10], pouvant être obtenues par un processus physique ou chimique dépendamment du domaine d'application, et influent différemment sur propriétés des couches. En effet, cette approche permet le développement pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de ses stabilités de phases et de ses diverses propriétés physiques.

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés structurales et électroniques d'une part des composés binaires AlN, InN et leurs alliages ternaires $Al_{1-x}In_xN$, et d'autre part des composés binaires ZnO, MgO et leurs alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans les différentes concentrations "x" de l'indium « In » et le magnésium « Mg » respectivement. Elle est basée sur une méthode théorique des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), et des méthodes expérimentales après une croissance basée par la méthode sol-gel. Cette thèse est structurée en cinq chapitres en plus d'une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre fait état des connaissances générales sur les matériaux nitrures d'éléments III et les oxydes métalliques, notamment l'oxyde de zinc, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre, expose la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT », utilisée au cours de ce travail, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour calculer les propriétés structurales et électroniques de notre matériau.

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude Ab-initio des propriétés des nitrures d'éléments III, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus concernant les propriétés électroniques, structurales des oxydes II-VI et leurs interprétations.

La description de différentes étapes d'élaboration des films minces de ZnMgO par le procédé sol-gel, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées durant cette étude, et la discussion des résultats expérimentaux obtenus comparés aux résultats théoriques font l'objet du dernier chapitre.

Références de l'introduction

- [1] Marc Wittmer ,'' High-temperature contact structures for silicon semiconductor devices''
Appl. Phys. Lett. **37**, 540 (1980).
- [2] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Physique du solide, EDP Sciences, France, (2002).
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5e édition,
Dunod, Paris, (2004).
- [4] J. wu, ''When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives'', J. Appl.
Phys. 106, 011101, (2009).
- [5] B.K. Sonawane, M.P. Bhole, D.S. Patil, '' Effect of magnesium incorporation in zinc oxide
films for optical waveguide applications'', Physica B 405. 1603(2010).
- [6] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, '' Investigation of the effect of Mg doping for
improvements of optical and electrical properties'', Phys B 485 6–13 (2016).
- [7] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, M. Ajmal Khan, H. Ziani, ' Crystal structure and
electronic properties of wurtzite $Mg_xZn_{1-x}O$: ab initio study', Result in Phys (2019).
- [8] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, ' A comparative study of structural,
surface morphology and optical properties of Na and Mg codoped ZnO nanocrystalline thin
films prepared using sol–gel spin coating technique', J. Mol. Struct. 1059 61 (2014).
- [9] M. Toshihiko, I. Nobuyasu, I. Hiroaki, S. Sasa, I. Masataka, ' Structural and optical
properties of ZnMgO thin films grown by pulsed laser deposition using ZnOMgO multiple
targets', J. Appl. Phys. 59. 670–673 (2007).
- [10] Chahra Boukaous, Azzedine Telia, David Horwat, Mohammed Salah Aida, Boubaker
Boudine, and Salah Ghanem, ' Influence of solvent on humidity sensing of sol-gel deposited
ZnO thin films', Eur. Phys. J. Appl. Phys. 65: 20302 (2014).

Chapitre I

*Généralités sur les nitrures d'éléments III et les oxydes
métalliques*

I.1 Généralités sur les matériaux nitrures d'éléments III

Les matériaux III-Nitrures entrent dans l'ensemble des matériaux semi-conducteurs III-V. Ils sont considérés parmi les semi-conducteurs les plus importants après le silicium (Si). Les nitrures d'éléments III sont composés d'azote et d'éléments de la colonne III du tableau de Mendeleïev, à savoir le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et le thallium (Tl).

Ces matériaux présentent des exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques et ont un intérêt fondamental pour les applications en électronique de hautes puissances et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs). Le potentiel des matériaux III-Nitrures est reconnu depuis les premières décennies du 20^{ème} siècle et l'AlN et l'InN ont été synthétisés pour la première fois entre la fin des années 1907 et le début des années 1910 par Fischer et al [1, 2], et le GaN en 1932 par Johnson et al. [3]. En raison de nombreuses difficultés technologiques le développement des dispositifs à base de nitrures n'a pas progressé qu'à partir de 1971 où Pankove et al [4, 5] ont pu obtenir des monocristaux de GaN de grande surface sur substrat saphir, ce qui a permis, entre autres, de mesurer la valeur de la bande interdite du GaN [6]. Quant à l'AlN, il a été synthétisé en 1975 par Yoshida et al. [7]. Une amélioration des propriétés électriques et luminescentes des films de GaN fut réalisée en croissance épitaxiale par faisceau moléculaire réactif sur des substrats en saphir revêtus d'AlN en 1983 par Yoshida et al [8]. Par la suite à la fin des années 90 jusqu'à ce jour, la qualité des nitrures fut grandement améliorée par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur à base de métallo-organiques (MOCVD) et par épitaxie par jet moléculaire (MBE) produisant des couches d'InGaN et d'AlInN avec une faible densité de porteurs libres [9, 10]. Aujourd'hui, les efforts de recherche se focalisent principalement sur les semi-conducteurs nitrures dans la technologie de l'éclairage, les diodes électroluminescentes et diodes lasers, émettant dans le visible (bleu et vert) (Figure I.1) [11, 12], pour la différence de paramètres de maille entre le matériau et le substrat, la ségrégation de phases dans les couches et les états de surfaces [13]. Dans ce chapitre, on étudiera les propriétés structurales et électroniques des cristaux binaires AlN et InN et le composé ternaires $Al_{1-x}In_xN$ en phase würtzite.

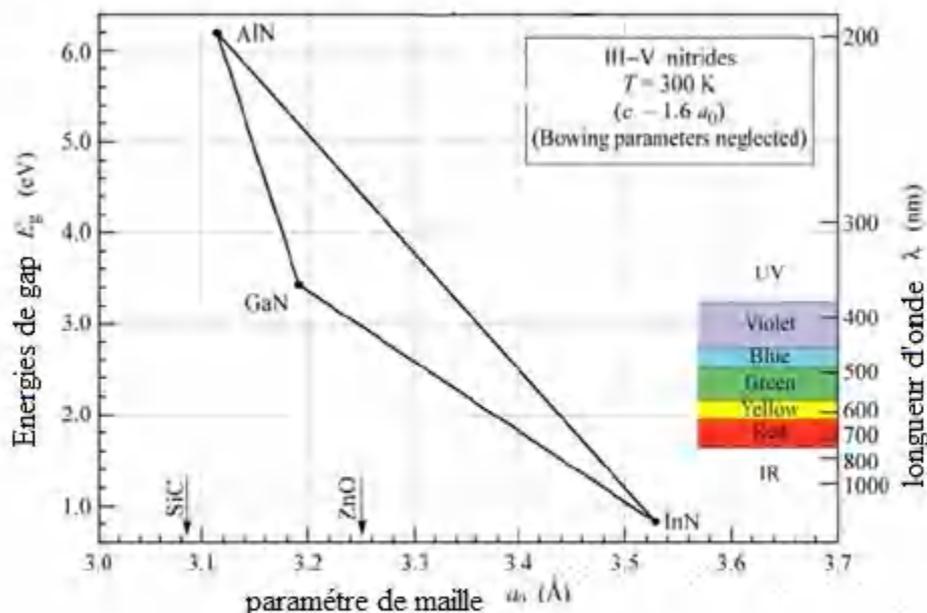


Figure I.1 Energies de bande interdite et paramètres de maille des solutions solides (AlGa)N, (InGa)N et (AlIn)N [14]

I.2 Propriétés électroniques

I.2.1 Structure cristalline

Les nitrures III-N à large bande interdite sont des composés binaires et ternaires formés d'élément III (B, Ga, Al, In) et de l'azote (N). Ils peuvent exister sous trois formes cristallines différentes (polytypes), la structure würtzite (hexagonale), la structure zinc-blende (cubique) et la structure Rocksalt (NaCl). Dans les conditions ambiantes, la structure des nitrures la plus stable est la würtzite. Cette structure est formée de deux réseaux hexagonaux compacts, l'un occupé par les atomes III et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalés suivant l'axe c . Les paramètres utilisés pour décrire la structure sont : le côté a de l'hexagone dans le plan (0001), et le paramètre c correspondant à la hauteur de la maille selon l'axe [0001] (Figure I.2). La structure würtzite appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$ (C_{6V}^4) [13]. Elle consiste en une alternance de plans biatomique (0001) de paires de cations et d'anions empilés selon la séquence ABABAB.... Le paramètre u est la distance de liaison entre les atomes d'azote et l'élément III (Al, Ga, In) selon l'axe c . Sa valeur pour la structure würtzite idéale est $(3/8) \times c$. Dans les structures réelles, sa valeur donne une indication de l'écart par rapport à la structure würtzite idéale.

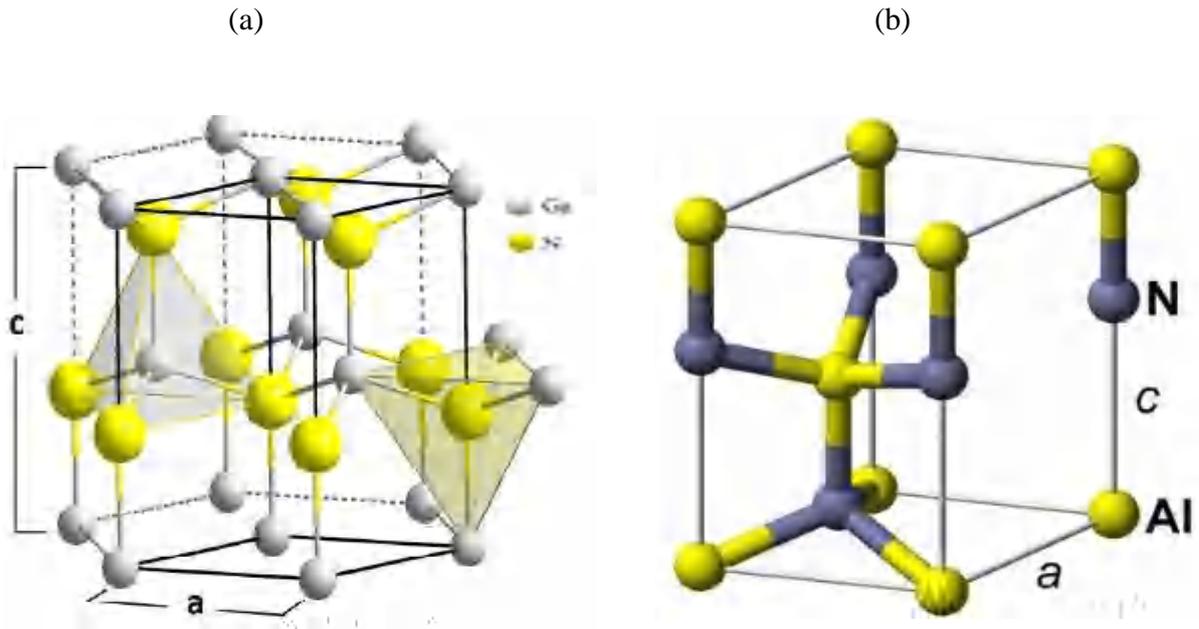


Figure I.2 Structure würtzite (a) du nitrure de Gallium (b) du nitrure d'aluminium [15].

La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs. Dans l'espace réciproque, la maille élémentaire de l'espace direct s'identifie à la première zone de Brillouin. Cette dernière peut être définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins. La figure (I.3) montre la zone de Brillouin pour une structure hexagonale, où le centre de la zone de Brillouin est appelé le point Γ .

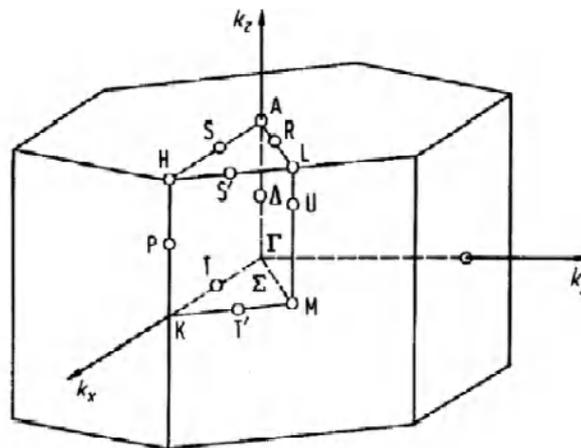


Figure I.3 Première zone de Brillouin de la structure würtzite [16].

Sous certaines conditions de pression et de température, les nitrures d'éléments III se cristallisent sous forme de zinc-blende, une structure constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupés l'un par les atomes de gallium et l'autre par les atomes d'azote et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille. Cette structure appartient au groupe de symétrie $F\bar{4}3m$. Sa séquence d'empilement pour le plan (111) est ABCABC. La Figure (I.4) représente la structure zinc-blende de l'AlN présentée dans selon différentes directions, où les grosses sphères représentent les atomes d'aluminium et les plus petites les atomes d'azote.

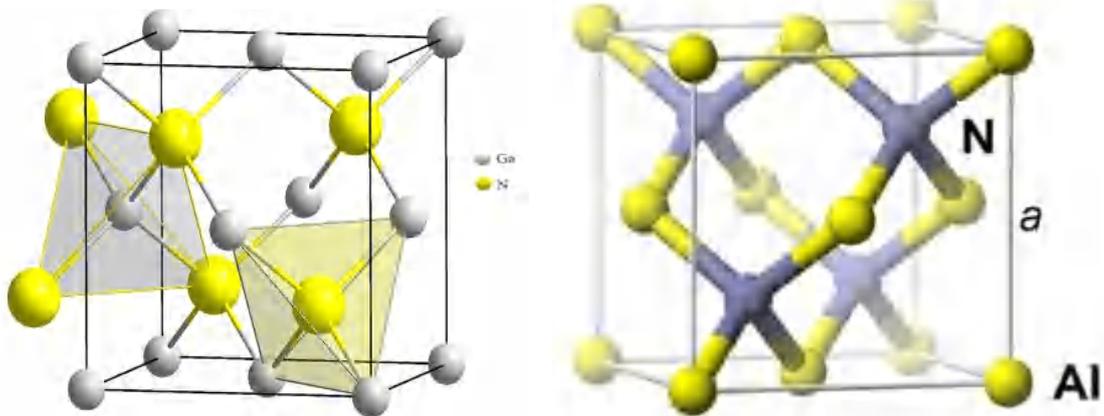


Figure I.4 Structure cubique zinc-blende (a) du nitrure de Gallium (b) du nitrure d'aluminium [15].

Le réseau réciproque est associé à la structure cubique zinc-blende. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure (I.5)

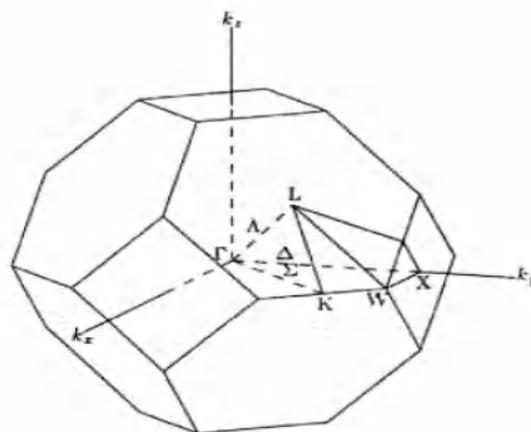


Figure I.5 Première zone de Brillouin de la structure cubique zinc-blende [16].

La troisième structure cristalline pour les nitrures-III, la structure Rocksalt (NaCl) est possible uniquement à très haute pression. C'est une structure cubique à face centrée (CFC), constituée par un atome à chaque sommet du cube, plus un atome au centre de chacune des 6 faces. Elle appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Cette structure ne peut être produite que par croissance épitaxiale. Les Figures (I.6) et (I.7) représentent la structure Rocksalt (NaCl) et sa première zone de Brillouin respectivement.

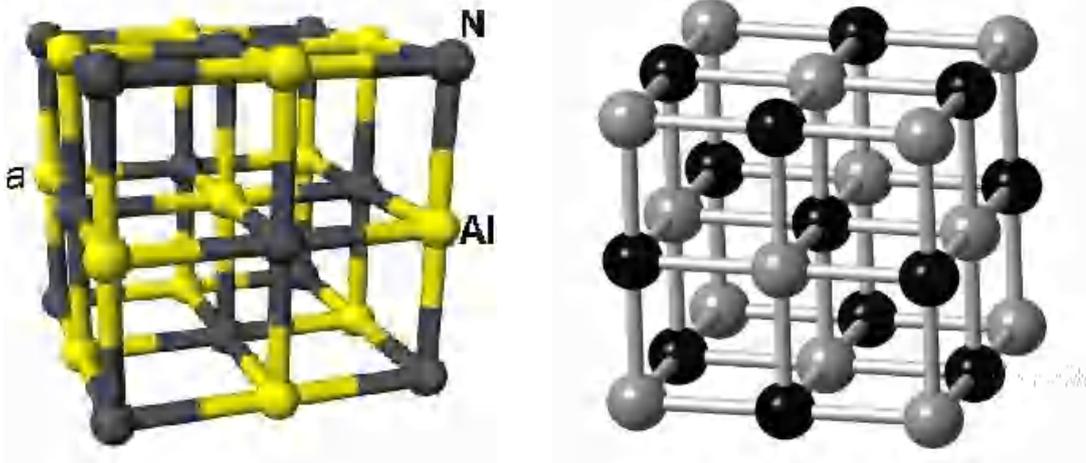


Figure I.6 Structure Rocksalt (NaCl) [15].

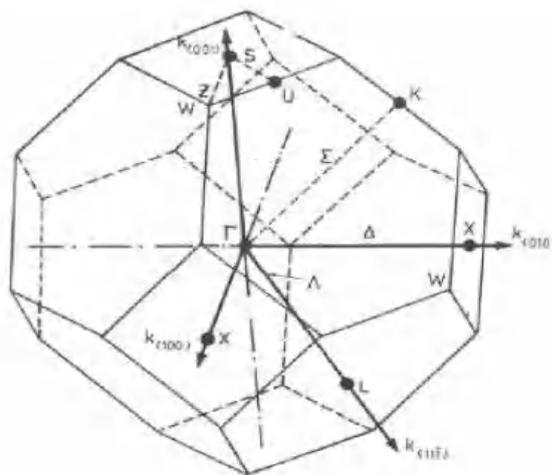


Figure I.7 Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt [16].

I.2.2 Structure de bande

La structure de bande d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et pour des différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} . Les semi-conducteurs ont une bande de valence (BV) contenant tous les électrons et ne peuvent donc pas transporter de courant et une bande de conduction (BC) ne contient aucun électron.

Dans l'espace réciproque, si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Par contre, si ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes: on dit que le semi-conducteur est à gap indirect. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes pour les matériaux à gap direct peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde \vec{k} , ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence permet d'avoir de meilleurs rendements de conversion ou d'émission de lumière, pour le photovoltaïque ou pour les LEDs. De plus, leurs alliages permettent de couvrir quasiment tout le spectre solaire, de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV).

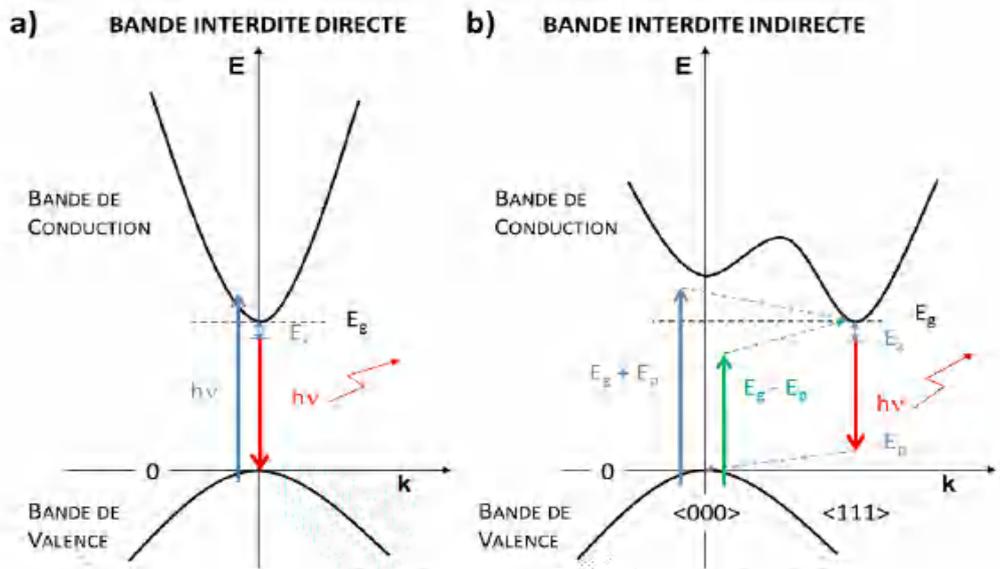


Figure I.8 Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

I.3 Avantages et applications des éléments III

Les nitrures d'éléments III et leurs alliages à grand gap présentent un intérêt très particulier pour la réalisation des applications optoélectroniques. Cela est dû au fait que le bleu était la couleur qui manquait sur le marché des diodes électroluminescentes (LED). Avant que les LEDs à base de GaN ne deviennent disponibles, le SiC a été utilisé, mais sa bande interdite

indirecte conduisait à une efficacité de recombinaison radiative plutôt faible. En utilisant le système d'alliages de nitrure InGaAlN, des LEDs de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (UV) au bleu/vert peuvent être réalisées avec une très bonne efficacité [17]. Le système d'alliages de nitrure AlInN ternaire a un grand potentiel pour les applications dans les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser (LD), les transistors à haute mobilité électronique (HEMT), les réflecteurs de Bragg distribués (DBR), les lasers à semi-conducteurs à puits quantique ou comme couche active dans les LED à courte longueur d'onde (ultraviolet) et les cellules solaires à haut rendement.

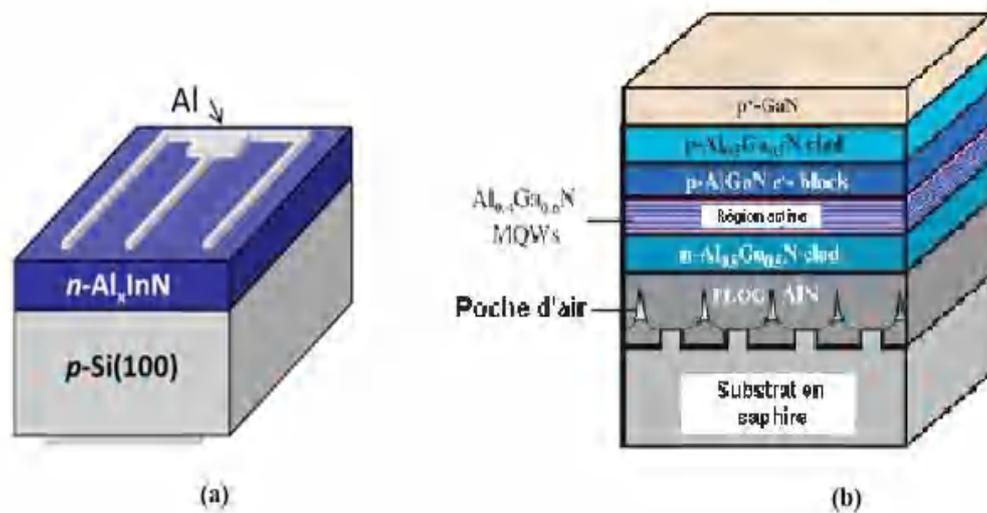


Figure I.9 (a) Schéma des dispositifs d'une cellule solaire à hétérojonction $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ sur Si [18]. (b) Schéma des dispositifs LED III-V émettant dans l'UV (276 nm), à hétérojonction $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [19].

I.4 Généralités sur les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques bénéficient de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines (énergie, industrie, sécurité, médecine, etc...) et surtout dans le domaine de l'optoélectronique, car ils jouent un rôle de plus en plus important du fait de leurs propriétés intrinsèques (électriques, optiques, magnétiques, etc..). Ils ont un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène à savoir le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde de Cuivre (CuO), l'oxyde de Fer (Fe_2O_3). Ils peuvent aussi être constitués par deux ou plusieurs métaux à savoir le BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 Les oxydes métalliques se présentent sous deux grandes familles, l'une relativement instable à cause de l'échange facile des oxygènes de leur réseau avec l'air, est de type p (dans lesquels les porteurs majoritaires sont des trous) tel que (NiO , PdO , La_2O_3 ...),

l'autre est la plus stable est de type n (dans lesquels les porteurs majoritaires sont des électrons) tel que (SnO_2 , TiO_2 , ZnO , ...). Ils ont un comportement semi-conducteur et ils sont très utilisés pour les capteurs de gaz. En raison de l'intérêt des oxydes métalliques transparents, beaucoup de travaux de recherche sont consacrées à l'étude et la synthèse de ces matériaux et précisément ceux II-VI. Ils font partie des semi-conducteurs les plus intéressants pour les dispositifs électroniques et optoélectroniques de haute performance tels que les diodes laser, les diodes organiques électroluminescentes et les cellules photovoltaïques, fonctionnant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicité élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique [20, 21]. Ils se présentent comme des concurrents directs et potentiels de la famille de Nitrures d'éléments III. Les composés qui appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des composés à base de zinc [(ZnS), (ZnSe), (ZnTe), (ZnO)], et à base de Cadmium [(CdS), (CdSe), (CdTe)].

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO, car l'utilisation de ce matériau dans les nanotechnologies est relativement récente. Le nombre de publications scientifiques faisant référence à la recherche d'expressions "oxyde de zinc" et "nano oxyde de zinc" publiées au cours de la période 2011-2020 (figure I.10) [22].

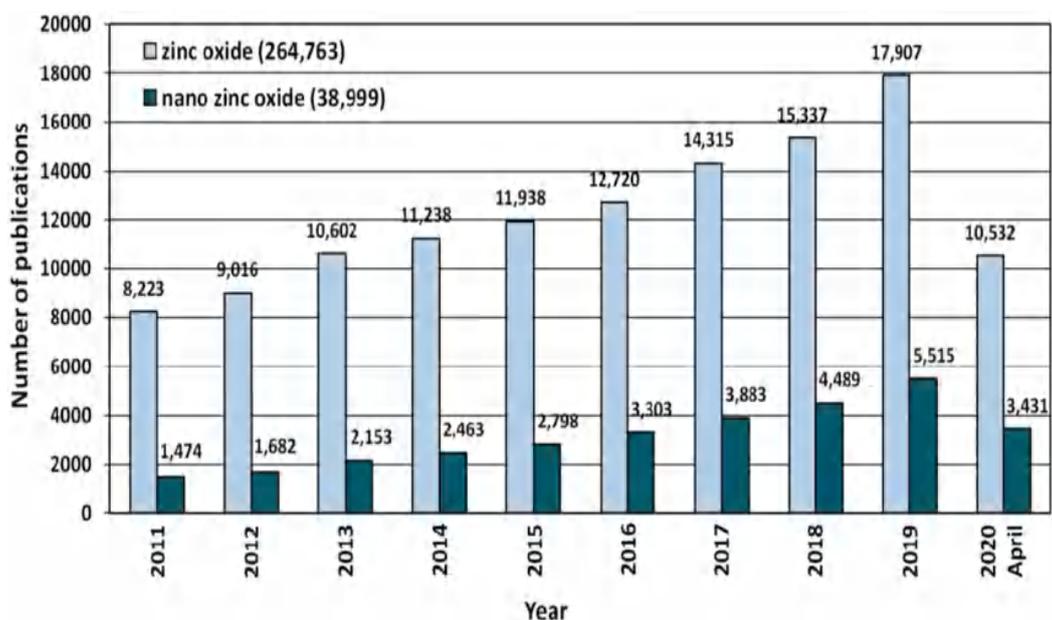


Figure I.10 Nombre de publications sur ZnO publiées chaque année en relation avec SnO_2 (base de données ISI Knowledge) [23]

I.4.1 Propriétés générales sur le ZnO

I.4.1.1 Propriétés électroniques

L'oxyde de zinc (ZnO) s'impose comme un concurrent direct de GaN en raison de ses propriétés importantes, sa très grande énergie de liaison excitonique (60 meV) en fait théoriquement un meilleur émetteur UV, sa large bande interdite (de l'ordre de 3.3eV à température ambiante). Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO, et possède une conductivité thermique élevée $0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$. C'est aussi un matériau piézoélectrique, transparent dans le visible, possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à température ambiante [24]. Dans la nature, l'oxyde zinc (ZnO) est plus connu sous le nom de zincite. Il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure würtzite la plus stable, la structure zinc blende et la structure Rock Salt qui se forme à haute pression (10-15 GPa). (Figure I.11)

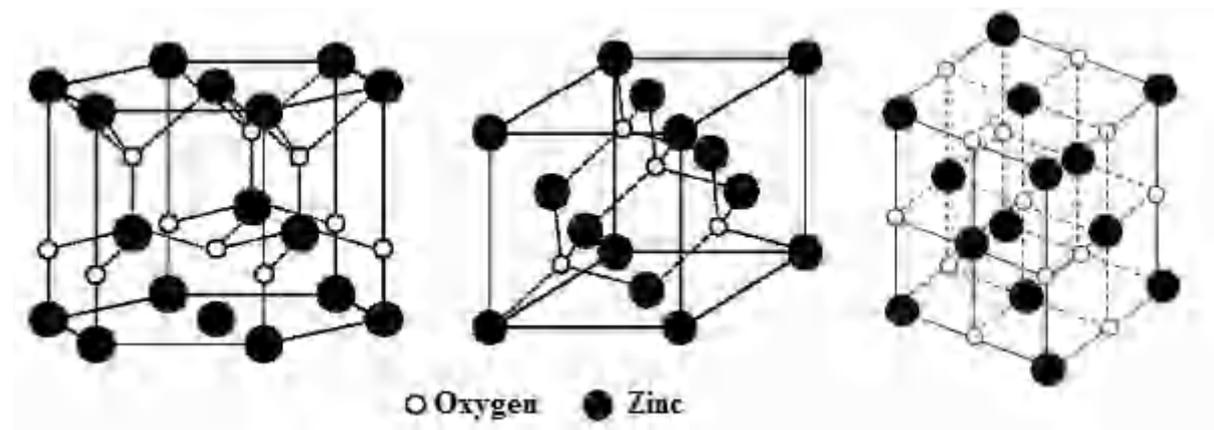


Figure I.11 Représentation des mailles cristallines du ZnO, de gauche à droite : würtzite (hexagonale), zinc blende (cubique) et Rock Salt (cubique).

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV [25,26], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. Ces propriétés électroniques peuvent être modifiées largement grâce aux défauts structuraux qui peuvent créer des bandes permises dans la bande interdite, soit en s'écartant de la stœchiométrie, principalement par la présence d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou de lacunes d'oxygène (les centres se comportent comme des donneurs d'électrons) [27], soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (les éléments

de la colonne III remplaçant Zn ou ceux de la colonne IV remplaçant O se comportent comme donneurs d'électrons) [27]. Le magnésium (Mg) est un élément très important utilisé comme dopant pour augmenter le band gap de ZnO. Le ZnMgO est un semi-conducteur ternaire et composé par insertion des atomes de Mg dans la matrice ZnO. Ce dernier ainsi que le (ZnO), ont été considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications futures dans l'optique et les dispositifs optoélectroniques dans la région spectrale du bleu. C'est un matériau modèle des cristaux ioniques car la faible électronégativité du magnésium, et la forte électronégativité de l'oxygène fait que la structure de l'oxyde de magnésium peut s'expliquer quasi uniquement grâce à des interactions entre des particules ponctuelles chargées. Le ZnMgO a été largement étudié comme candidat important des matériaux avec un large band gap qui peut être facilement contrôlé sur une large gamme de température, car les rayons ioniques de Mg^{2+} et Zn^{2+} sont semblables. L'amélioration de la technologie dopante ZnMgO a conduit à de nombreuses nouvelles applications dans l'électronique et l'optoélectronique [28].

I.4.1.2 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxide) dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 [29]. Du fait de son grand gap, ce matériau peut laisser passer jusqu'à 80 % de la lumière visible lorsqu'il est de bonne qualité cristalline. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron-trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée. De plus, on peut constater sur la (figure I.12) l'existence d'alliages de gap plus grand $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZnMgO) ou plus petits $Zn_{1-x}Cd_xO$ (ZnCdO). L'existence de ces alliages permet d'envisager des structures LED à base de puits quantiques, dites hétérostructures, avec par exemple une barrière de ZnMgO et un puits de ZnO, qui permettent d'augmenter les recombinaisons radiatives par confinement des porteurs et donc d'améliorer le rendement lumineux du dispositif.

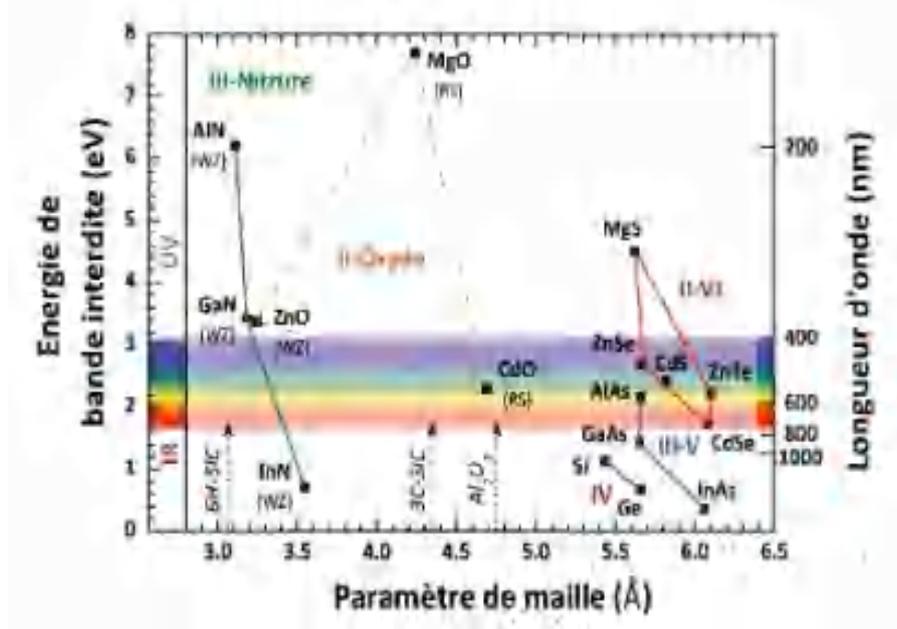


Figure I.12 Énergie de Gap du ZnO et de divers semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille [30].

Il faut noter cependant que le paramètre de maille de ces alliages varie avec leur composition, ce qui risque de se manifester par l'apparition de dislocations lors de la réalisation des hétérostructures, qui pourraient fortement en dégrader l'efficacité radiative [31].

I.5 Applications de l'oxyde de zinc

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans les domaines technologiques (électronique, optique, chimie, mécanique...). Il attire l'attention pour son application dans les domaines de photovoltaïque et piézoélectrique, et est utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin (figure (a) I.13). Il peut être aussi utilisé dans les hétérostructures en optoélectronique pour la fabrication des diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser (LD). Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi, les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN (figure (b) I.13).

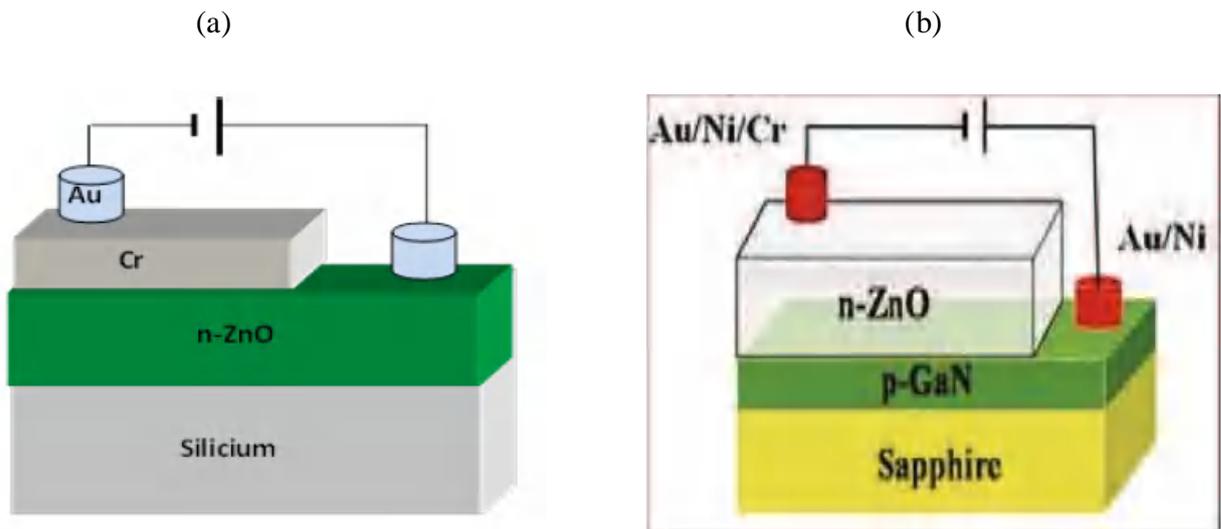


Figure I.13 (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [32].
 (b) Structure de la cellule solaire à base de ZnO dopé au Cr [33].

De plus, grâce à ses autres propriétés (piézoélectriques, ferroélectriques, magnétoélectriques et physico-chimiques) qui permettent d'autres applications, dans les filtres électroniques et les résonateurs des systèmes de communication [34, 35], et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface.

I.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les nitrures d'éléments III, les oxydes métalliques et leurs applications. Nous avons présenté les propriétés électroniques, la structure cristalline et la structure de bande des nitrures d'élément III précisément nitrure d'indium et nitrure d'aluminium.

Puis nous avons présenté les propriétés importantes des oxydes métalliques, et nous avons insisté sur l'oxyde de zinc. Nous avons particulièrement mis l'accent sur les propriétés structurales et optiques et leurs applications.

Référence

- [1] F. Fichter, " Über Aluminiumnitrid", Z. Anorg. Chem. 54, 322 (1907).
- [2] F. Fischer and F. Schroter, " Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1465, (1910).
- [3] W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, " Nitrogen Compounds of Gallium. III", J. Phys. Chem. 36, 2651, (1932).
- [4] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyhe. "Electroluminescence in GaN", J. Luminescence, 4, 63, (1971).
- [5] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman and J. E. Berkeyheiser, " GaN blue light-emitting diodes", Journal of Luminescence, 5, 84, (1972).
- [6] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, M. Ilegems, " Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers", Phys. Rev. B, 4, 1211, (1971).
- [7] S. Yoshida, S. Misawa et A. Itoh, " Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation", Appl. Phys. Lett. 26, 461, (1975).
- [8] S. Yoshida, S. Misawa et S. Gonda, " Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates" Appl. Phys. Lett. 42, 427, (1983).
- [9] Lu, H., et al. "Effect of an AlN buffer layer on the epitaxial growth of InN by molecular-beam epitaxy". Applied Physics Letters. Vol. 79, 1489, (2001).
- [10] Nanishi, Y., Saito, Y. and Yamaguchi, T. "RF-Molecular beam epitaxy growth and properties of InN and related alloys". Jpn. J. App, Phys. Vol. 42, 2549, (2003).
- [11] L. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka et M. Koike, " Stimulated Emission by Current Injection from an AlGaIn/GaN/GaInN Quantum Well Device" Jpn. J. Appl. Phys. 34, L1517 (1995).
- [12] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada , T. Matsushita, H. Kiyoku et Y. Sugimoto, " InGaIn Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes with Cleaved Mirror Cavity Facets" Jpn. J. Appl. Phys. 35, L217 (1996).
- [13] Wu, J. When, " group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives". J. Appl. Phys. Vol. 106, 011101, (2009).
- [14] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, A. Kadri, Superlatt. Microstruct. 109 (2017).
- [15] Liu, L. and Edgar, J.H. "Substrates for gallium nitride epitaxy". Materials Science and Engineering R, Vol. 37, 61, (2002).

- [16] Ioffe Physico-Technical Institute. GaN-Gallium nitride. Electronic archive. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. (2011).
- [17] Mostefaoui Mohammed, "Caractérisation et simulation des dispositifs à base de matériaux appartenant à la filière des nitrures de l'élément III", Thèse de doctorat, Université Djillali LIABES De Sidi Bel Abbes, (2017).
- [18] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell. Vol 92, 217-1223, (2008).
- [19] S. Hwang, D. Morgan, A. Kesler, M. Lachab, B. Zhang, A. Heidari, H. Nazir, I. Ahmad, J. Dion, Q. Fareed et others, "276 nm substrate-free flip-chip AlGaIn light-emitting diodes", Appl. Phys. Express, vol. 4, pp. 32102-1, (2011).
- [20] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [21] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [22] Jacek Wojnarowicz , Tadeusz Chudoba, Witold Lojowski, " A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies", Nanomaterials, 10, 1086; doi:10.3390/nano10061086(2020).
- [23] D. C. Schnitzler and A. J. G. Zarbin, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 15, No. 3, 378-384 (2004).
- [24] V. Srikant, D. R. Clarke, " On the optical band gap of zinc oxide", J. App. Phys., 83, 5447, (1998).
- [25] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, " Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition", App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002).
- [26] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, " First-principles study of native point defects in ZnO", Phys. Rev.B., 61. 15019–15024 (2000).
- [27] Noua Bouhssira, " Elaboration des films minces d'oxyde de zinc pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2013).
- [28] D.K. Hwang, M.C. Jeong et J.M. Myoung, " Effects of deposition temperature on the properties of Zn_{1-x}Mg_xO thin films", Appl. Surf. Sci. 225, 217, (2004).
- [29] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [30] A. Janotti et C. G. Van de Walle. "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ", Reports on Progress in Physics 72.12, p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110–111), (2009).
- [31] Stéphane Brochen , "Propriétés électriques du ZnO monocristallin", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006).

- [32] J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, "A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructureLED", *Thin Solid Films*, 517, pp. 5157-5160, (2009).
- [33] Boumezoued Amal, 'Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications', thèse de doctorat, université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2020).
- [34] S. Krishnamoorthy, A.A. Iliadis, "Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO₂/(100) Si substrates", *Solid-State Electronics* 52, pp. 1710-1716 (2008).
- [35] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators, *Appl. Surf. Sci.*, (2007).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction

La compréhension de la caractérisation des matériaux est la base de tout développement technologique. Elle nous permet de connaître les propriétés physiques (structurales, électroniques, optiques et magnétiques) utilisant les lois de la mécanique quantique sans aucune connaissance expérimentale à priori des systèmes étudiés. Le problème est de savoir comment ces propriétés peuvent être dérivées de la mécanique moderne.

Il existe plusieurs types de méthodes de calculs quantiques se basant sur divers moyens théoriques bien spécifiées et adaptées selon les objectifs tracés pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, nous mentionnons :

- ✓ Méthodes empiriques qui nécessitent des données expérimentales.
- ✓ Méthodes semi-empiriques axées sur les informations des paramètres atomiques et les résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes “ Ab-initio” qui ne nécessitent que la constante atomique.

Les méthodes “Ab-initio” ou “premiers principes” qui reposent sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ont été utilisés dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique. La détermination des propriétés physiques et quantiques d'un système et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons nécessite la résolution des équations de mécanique quantique sans l'application de variables ajustés par l'expérience. Le point de départ de tous les développements est l'équation de Schrödinger.

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les bases de la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des ondes planes (FP-LAPW) seront décrits.

II.2 Equation de Schrödinger

II.2.1 Formulation générale

L'avènement d'une approche scientifique au début du 21^{ème} siècle appelée "physique quantique" a facilité l'étude des propriétés physiques et chimiques des particules selon des lois et des théories basées sur le principe de la fonction d'onde associée [1]. L'étude quantique des systèmes atomiques et moléculaires soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la solution d'une équation stationnaire appelée équation de Schrödinger [2].

Pour un système de n électrons et m noyaux l'équation de Schrödinger indépendante du temps est décrite sous la forme:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (\text{II.1})$$

Où Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie totale du système, \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_i représentent les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement, \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système s'écrit par:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (\text{II.2})$$

Les différents opérateurs concernés représentent :

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$ l'énergie cinétique des électrons et m_e la masse de l'électron.

$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^n \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$ l'énergie cinétique des noyaux de masse M_α .

$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ l'énergie potentielle de l'interaction entre électrons-électrons.

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n_\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$ l'énergie potentielle de l'interaction entre noyaux-noyaux, Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β , respectivement.

$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{\alpha=1}^{n_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}$ l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons- noyaux.

La résolution de l'équation (II.1) est difficile, car elle nécessite la séparation des coordonnées (n_e : nombres des électrons et n_α : des noyaux). Pour cela, plusieurs approches peuvent être utilisées, soit en faisant une approximation du type champ moyen sur l'Hamiltonien en permettant de considérer le problème d'un électron dans le champ moyen des (N-1) autres électrons, soit en restreignant la forme fonctionnelle de la fonction d'onde à N corps, comme dans l'approche de Hartree-Fock présentée dans la section suivante.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première approximation faite en 1927 [3], dite adiabatique, considère que l'on peut découpler le mouvement électronique des noyaux de celui des électrons (les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux). Ainsi que peut être considérée l'énergie cinétique des noyaux comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. De ce fait, il est possible

d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{nucl}(\vec{R}) \quad (\text{II.3})$$

Où $\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec des noyaux fixés dans la position \vec{R} et $\psi_{nucl}(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux. Ainsi, l'énergie totale du système peut se réduire à la somme d'une contribution électronique et nucléaire, On l'écrit sous la forme :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit par :

$$H\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{nucl}(\vec{R}) = E \psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})\psi_{nucl}(\vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$H_{elec}\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.6})$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{en}(\vec{r}, \vec{R})]\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.7})$$

Cet Hamiltonien correspond à un système de N électrons, en interaction dans le potentiel externe produit par les noyaux. Par un choix convenable de l'origine des énergies, l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient nulle. L'Hamiltonien résultant peut être écrit comme un Hamiltonien électronique:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (\text{II.8})$$

Cependant, cette approximation ne suffit pas à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger. Le problème est difficile à résoudre, à moins de le réduire à un problème à une seule particule. Deux approximations possibles permettent de réduire le problème à n électrons sous une forme effective à un électron : l'approximation de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT).

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [4, 5] permet donc de réduire le problème à n corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif $V_{Hartree}(\vec{r})$ qui est créé par les autres électrons, défini par :

$$V_H(\mathbf{r}_i) = 2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (\text{II.9})$$

La fonction d'onde d'un système électronique à n électrons ψ_{elec} est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques $\varphi_i(\vec{r}_i)$ sous la forme :

$$\psi_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

L'équation de Hartree d'un système mono-électronique est donnée par :

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{Hartree}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.11})$$

Où $\varepsilon_i(\vec{R})$ est la densité d'électrons de Hartree, et $V_{Hartree}(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons. $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ est le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux.

$$V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{nn} + V_{en} \quad (\text{II.12})$$

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait par une procédure itérative dite : procédure du champ auto-cohérent ou SCF « Self Consistent Field ». On ne satisfait plus le principe de Pauli [6], (c'est-à-dire les interactions entre les électrons et les états de spins). Pour tenir compte de ce principe, Hartree et Fock ont supposé que la fonction d'onde puisse s'écrire comme un déterminant de Slater [7]. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique lorsque le nombre des électrons augmente. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui simplifie étonnamment les calculs est souvent utilisée.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [8, 9] est basée sur le concept fondamental des travaux de L.H. Thomas (1927) [10], E. Fermi (1927, 1928) [11], et P.A Dirac (1930) [12], selon lequel l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Le but des méthodes DFT est de quantifier l'énergie à l'état fondamental par l'identification de fonctions qui donnent lieu à une corrélation entre la densité des électrons et l'énergie. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964 [13].

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. Premier Théorème : « La densité électronique $\rho(\vec{r})$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel ».

Selon ce théorème, toutes les quantités physiques du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho(\vec{r})$.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

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

La démonstration fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique et a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ dans un potentiel externe donné $V_{ext}(\vec{r})$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

On peut donc définir la partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ comme la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

b. Deuxième Théorème : "Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ ".

Selon le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho_0(\vec{r})]$, sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre total de particules.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

Il est à noter que, la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Mais malheureusement, ce théorème ne fournit aucune indication de la forme $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, qui a besoin d'aller à d'autres approximations.

III.3.2 Equations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham (KS) en 1965 [14] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, est de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif

(système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + V_{eff}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

Avec :

V_H : Le potentiel de Hartree

V_{ext} : Le potentiel externe.

V_{xc} : Le potentiel de l'échange corrélation s'écrit par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

L'avantage de la reformulation proposée par Kohn et Sham est que nous pouvons maintenant décrire un Hamiltonien nanoélectronique et utiliser ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les $\varphi_i(\vec{r})$.

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.21})$$

La densité des états électroniques est donnée par une somme sur toutes les orbitales occupées.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

La résolution des équations de Kohn et de Sham (KS) données par des équations (II.19) et (II.21) effectuée de manière auto-cohérente. C'est-à-dire, à partir d'une densité électronique initiale pour laquelle un potentiel effectif est déterminé de l'équation (II.19), une nouvelle densité électronique est obtenue. A partir de cette dernière, un nouveau potentiel effectif sera déterminé (Figure II.1) et ainsi de suite.

On note que cette approche est formellement correcte mais que la forme exacte de l'énergie d'échange-corrélation du système réel est inconnue $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, nécessite quelques approximations à ajouter pour le calcul pratique.

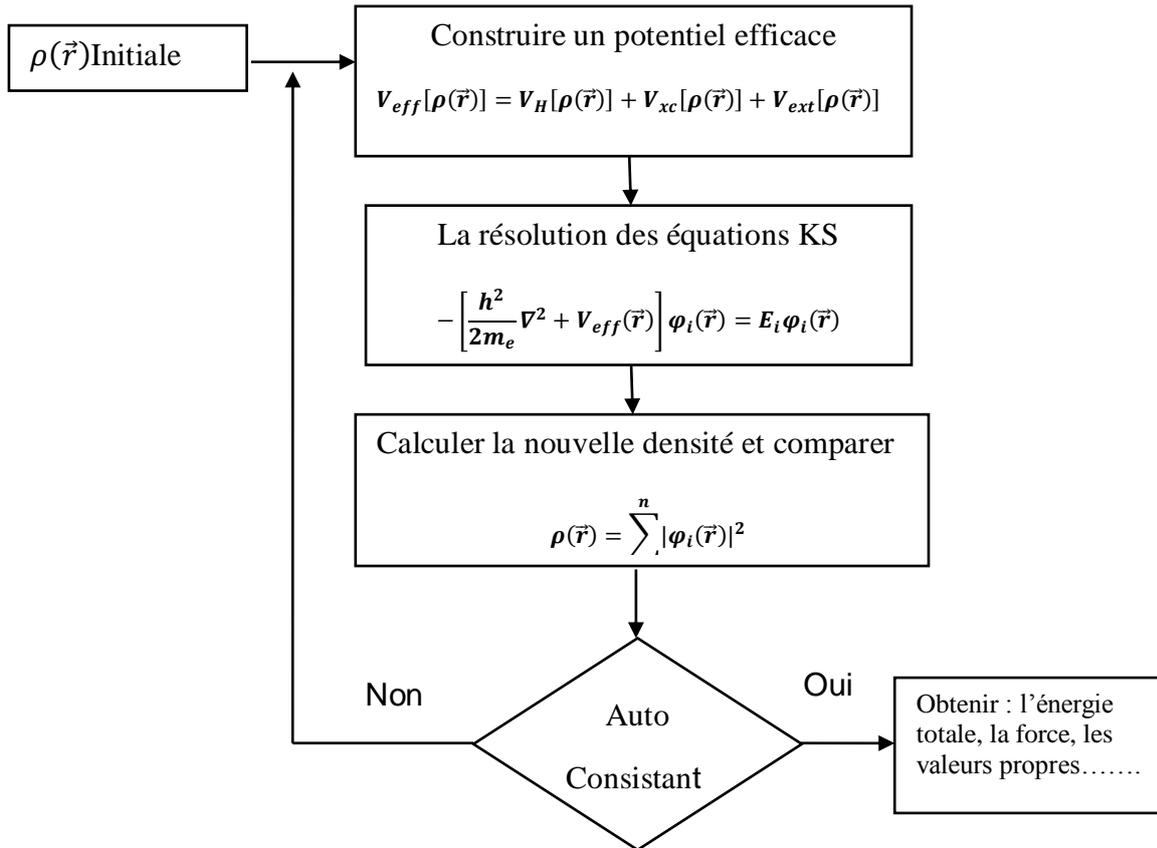


Figure II.1 Diagramme de l'algorithme de la théorie de la densité fonctionnelle.

II.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation

II.4.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est la plus importante et la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation [15]. L'hypothèse de base de cette approche est que la densité est lentement variable. Le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} . L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.23})$$

II.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. L'approximation par gradient généralisé (GGA) a été élaborée en tenant compte de cette variation spatiale de la densité des électrons [16]. Par conséquent, la fonction correspondante d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.24})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA, dans ce travail nous avons utilisé la version Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17,18]. L'approximation LDA ou GGA prédit les propriétés structurales telles que les paramètres de mailles avec une bonne précision. Cependant, les résultats LDA ou GGA pour les propriétés électroniques telles que le gap sont de qualité beaucoup plus faible. Les énergies des gaps sont généralement sous-estimées de 50 à 100%.

II.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La lacune majeure des deux approximations (GGA et LDA) est la sous estimation de la valeur de l'énergie de gap, qui est essentiellement due au terme de corrélation. Pour corriger cette lacune une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson [19], a été publiée par Tran et Blaha [20]. Il s'agit du potentiel mBJ (mBJ : modified Becke Johnson Potentiel) dit aussi le potentiel TB (TB : Tran-Blaha). Le potentiel BJ modifié a été implémenté de manière cohérente ou auto-cohérente dans le code ab-initio Wien2K et ce présente comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.25})$$

D'où:

L'indice σ est la notion de spin.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \text{est la densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{est la densité d'énergie cinétique.}$$

Le terme c est donnée par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|^2}{\rho(\mathbf{r}')} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.26})$$

α et β sont des paramètres libres ($\alpha=0.012$ et $\beta=1.023$ Bohr) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

$$V_{x,\sigma}^{BR} = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.27})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [21] et le terme $b_{\sigma}(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.28})$$

Le seul inconvénient du potentiel TB-mBJ est que la dérivée d'une fonctionnelle d'échange-corrélation ne peut pas être obtenue. Par conséquent, ce potentiel ne peut pas être utilisé pour le calcul des forces qui agissent sur les noyaux, ce qui est nécessaire pour l'optimisation de la géométrie.

II.5 La méthode FP-LAPW (Full Potential- Linearized Augmented Plane Wave)

Il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans les solides pour comprendre les différentes propriétés de ces derniers. Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono électroniques de Kohn et Sham. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes la plus précises de calculs de structures électroniques à l'heure actuelle. Cette méthode développée par Andersen [22], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW développée par Slater [23], alors il suffit de revoir les différents aspects de la méthode APW avant d'exposer le principe de LAPW.

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [23] expose la méthode des fonctions d'ondes planes augmentées (APW Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions

d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle.

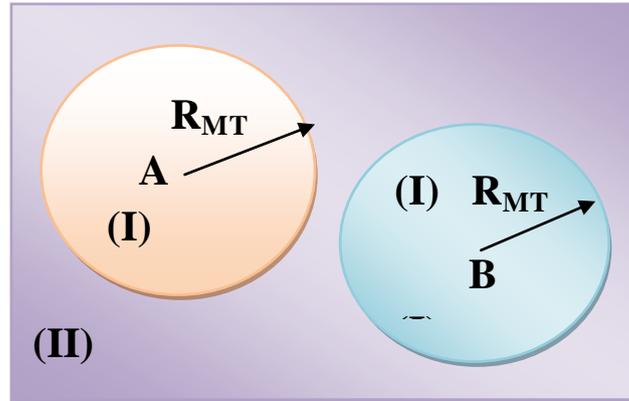


Figure II. 2 Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques Muffin-Tin (région (I)) et une région interstitielle (région (II)) pour 2 atomes A et B.

L'intérieur de la sphère atomique : le potentiel et les fonctions d'ondes sont caractérisées par des rayons Muffin-tin (R_{MT}). En utilisant des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Dans la région sphérique, près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La région interstitielle : le potentiel est constant et les fonctions d'ondes sont planes. La méthode FP-LAPW (la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total) proposée par Andersen (1976) [22], constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins. Dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée par rapport à l'énergie.

La fonction d'onde s'écrit sous la forme:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}} + \vec{\mathbf{K}}) \cdot \mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} U_l(r)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II) (Figure II.2).

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential*. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et se développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{MT} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{MT} \\ \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Avec :

R_{MT} : Représente le rayon de la sphère MT.

Ω : Le volume de la maille élémentaire.

\mathbf{r} : La position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

\mathbf{k} : Le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

\mathbf{G} : Le vecteur de l'espace réciproque.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: Les harmoniques sphériques.

$U_l(\mathbf{r})$: La solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$: les coefficients d'expansion.

II.6 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé le code Wien2k, la méthode FP-LAPW est implémentée dans ce code [24]. Ce programme a été développé par Blaha et Schwarz et lui-même depuis 1990 [25]. Le code Wien2k exécute une série de sous programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le C-Shell script qu'on décrit ci-dessous :

1. L'initialisation :

Au départ, il faut générer les données d'un matériau étudié (le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc). Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF.

NN : liste des distances entre proches voisins et aide à la détermination du rayon des sphères muffin-tin.

LSTART : permet de générer les densités atomiques et de déterminer également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes. (États de cœur ou de valence).

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du

réseau contrôlé par le rayon de coupure $R_{MT.K_{max}}$ (en général entre 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par **LSTART**.

2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc ...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé, constitué des différentes étapes suivantes :

LAPW0: génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des valeurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

3-Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcul la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**.

OPTIC : Calcule les propriétés optiques.

XSPECTRE : Calcule les structures des spectres d'absorption et émissions des rayons X.

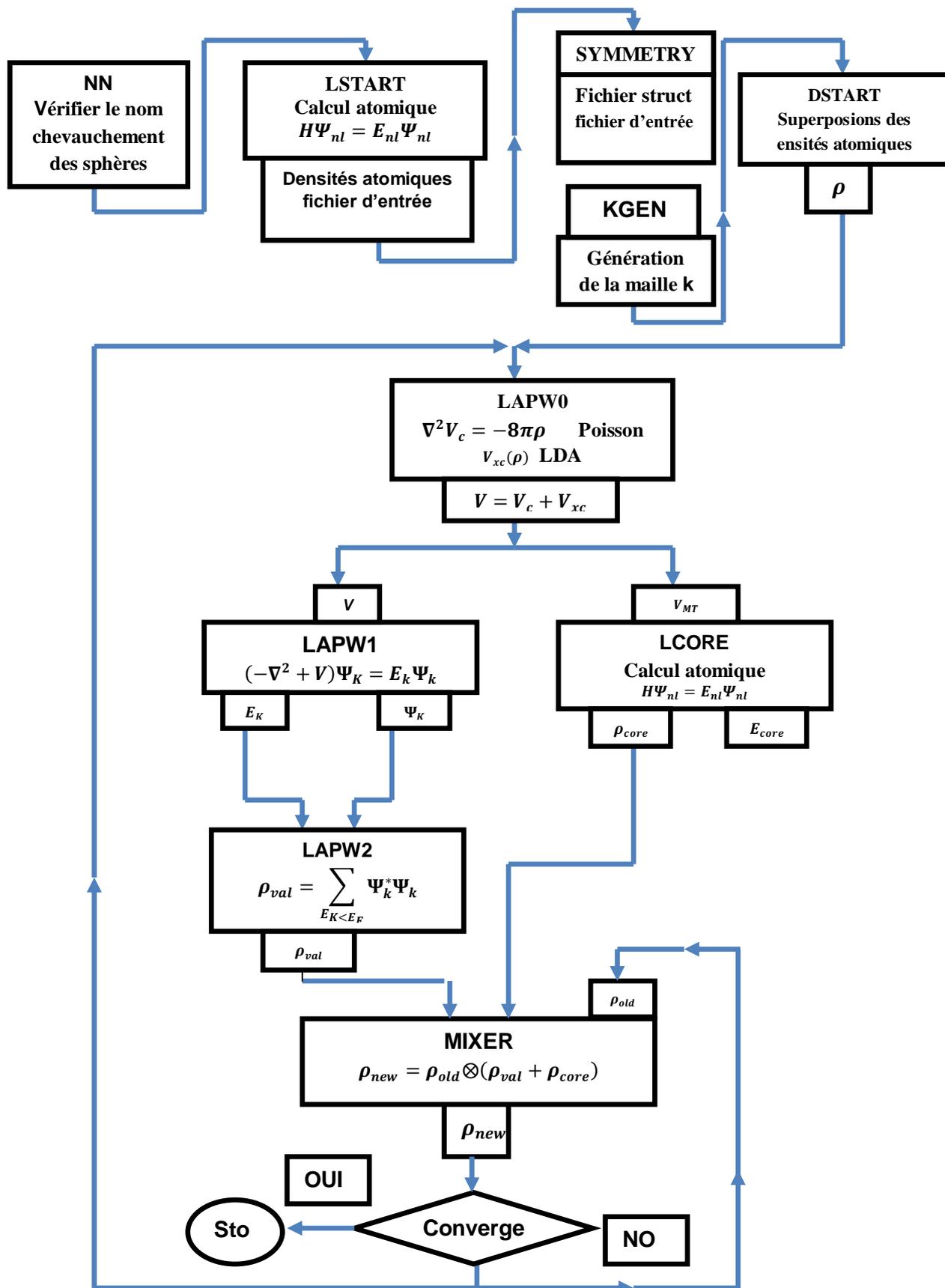


Figure II.3 Organigramme des programmes du code Wien2k.

II.7 Conclusion

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type FP-LAPW. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code WIEN2K qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

Références

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927).
- [2] Schrödinger, *E. Quantisierung*, *Ann. d. Physik.* 79, 361-376, (1926).
- [3] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84, 457(1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc.*24, (1928) 28.
- [5] V. Fock, *Z. Physik.* 61 (1930)126; 62, (1930) 795.
- [6] W. Pauli. *Z.Physik*, 31,756, (1925).
- [7] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [8] W. Kohn, *Rev of Mod Phys*, vol. 71, p. 1253, 1999.
- [9] D. J. Singh and L. Springer *Sc & Bus Media*, 2006.
- [10] L. H. Thomas. *The calculations of Atomic fields*, *Proc. Cam.Phil. Soc*, 23, p 542 (1927).
- [11] E. Fermi. *Rend. Accad.Lincei*, 6, p 602 (1927).
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc*, Vol 26, 376 (1930).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas" *Phys. Rev.* 136, B864(1964).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation». *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [15] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, and K. Schwarz," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 1321, 1992.
- [16] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation MadeSimple", *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 (1996).
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation MadeSimple", *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Erratum: Generalized gradient approximationmade simple". *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [19] Becke, A. D., and Johnson, E. R., *A simple effective potential for exchange*, *Chem.Phys.*, 124, 221101, (2006).
- [20] Tran, F., and Blaha, P., *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with aSemilocal Exchange-Correlation Potential*, *PRL*, 102, 226401 (2009).
- [21] Becke, A. D., and Rousell, M. R., *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [22] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [24] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., and Luitz, J., *WIEN2k*, Vienna University of Technology, Austria (2008).

[25] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calc

Chapitre III

Nos résultats sur les propriétés des nitrures d'éléments III

III.1 Introduction

Nous avons présenté dans ce chapitre, nos résultats des propriétés structurales et électroniques des composés binaires : Nitrure d'aluminium « AlN », nitrure d'indium « InN » et leurs alliages ternaires $Al_{1-x}In_xN$ pour différentes concentrations "x" d'Indium.

Les résultats sont obtenus par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol) pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation (mBJ modified Becke-Jonson) pour le calcul des propriétés électroniques.

III.2 Détails et techniques de calcul

Pour l'étude des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol) développée par Perdew et al [1,2]. Cependant, pour le calcul des propriétés électroniques, on a appliqué l'approximation modifiée et développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson)[3]. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités.

Dans la méthode FP-LAPW, la maille unitaire est divisé en deux régions : une région constituée des sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle située entre les sphères.

Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max}=10$, par contre dans la deuxième région, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{MT}.K_{max}=7$ où R_{MT} est le plus petit rayon Muffin Tin dans la cellule unitaire. Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin k (K_{pt}) est 1000 pour les binaires et 32 pour les alliages. Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de $10^{-5}Ry$. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry.

III.3 Propriétés des composés binaires AlN et InN

Les composés à base de nitrure, Nitrure d'aluminium « AlN » et Nitrure d'indium « InN » appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V.

Dans ce travail on s'intéresse à l'étude des composés binaire AlN et InN et leurs alliages $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase würtzite la plus stable thermodynamiquement. Le groupe spatial de la würtzite est (P63mc N°186). Il possède quatre atomes dans la maille primitive en position réduites: (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les anions, et (0,0,u), (2/3,1/3,1/2+u) pour les cations, avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c avec ($u = \frac{3}{8} = 0.375$) idéalement. La figure (III.1) représente la maille élémentaire d'AlN et InN en phase würtzite.

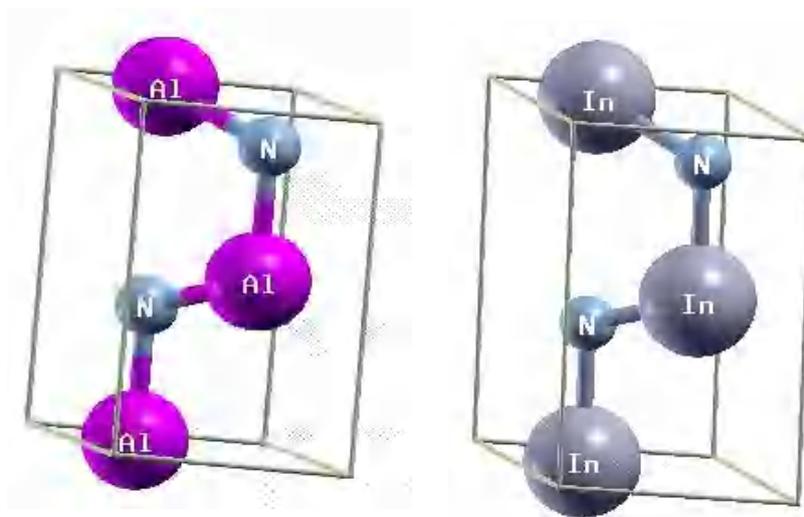


Figure III.1 Maille élémentaire d'AlN et InN en phase würtzite

III.3.1 Propriétés structurales de Nitrure d'aluminium

Tout d'abord, l'étude structurale du matériau est la première étape importante dans un calcul ab-initio. Par la suite, la connaissance de paramètres de maille et les positions atomiques, nous permet d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, optiques, élastiques...). Nous avons effectuée l'optimisation structurale d'AlN en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume. L'optimisation de cette étape se fait en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres optimaux. Ces paramètres sont ajustés à l'aide de l'équation d'état Birch-Murnaghan [4] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Avec :

E_0 l'énergie totale, V_0 le volume à l'équilibre, B_0 coefficient de compressibilité et B_0' la dérivée première de B_0 , le module de compressibilité est donnée par : $B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

Le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol). Nos résultats optimisés sont comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature et sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 Nos paramètres calculés de l'AlN dans la phase würtzite

Résultats par	a (Å)	c(Å)	c/a ratio	u
GGA(PBEsol)	3.131	5.022	1.6039	0.3795
[5]	3.127 ^a	5.021 ^a	1.6057	0.3812 ^a
[6]	3.113 ^b	4.982 ^b	1.6004	0.3768 ^b
[7]	3.112 ^c	4.982 ^c	1.6009	0.3800
[8]	3.111 ^d	4.978 ^d	1.6001	0.3801

Nous avons obtenu les paramètres de maille $a=3.131$ Å et $c=5.022$ Å, un rapport $c/a = 1.6039$, et pour le paramètre interne $u=1.107$. La comparaison de nos valeurs avec les valeurs théoriques [5, 6] et expérimentales [7, 8] révèle que la DFT- GGA(PBEsol) surestime légèrement de (0.1 %) et de (0.6 %) respectivement. la surestimation du paramètre de maille fourni par l'approximation GGA(PBEsol) est justifiée par le fait que cette dernière constitue une amélioration (en introduisant le gradient de la densité).

III.3.2 Propriétés électroniques de Nitrure d'aluminium

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de savoir le type de matériau, d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes du matériau. La structure de bande, la densité de charges et les densités d'états totales et partielles ont été calculées par la méthode FP-LAPW.

a. La structure de bande

Le calcul du gap d'énergie de l'AlN dans la phase würtzite est consigné dans le tableau (III.2). Ces calculs ont été effectués, avec les paramètres de maille optimisés obtenus par l'approximation GGA (PBEsol). De même, nous présentons la structure de bandes de l'AlN dans la phase würtzite selon les directions de points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin par l'utilisation de l'approximation mBJGGA.

Le tableau (III.2) comporte nos résultats du gap d'énergie de l'AlN comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. On remarque un sous estimation de nos valeurs calculées par mBJGGA par rapport à celles mesurées expérimentalement [9,10].

Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT concernant les semi-conducteurs. Par contre, on note un très bon accord avec ceux obtenue par Meziani et al. [6], qui ont employé la méthode des ondes planes augmentées par projecteur (The projector-augmented-wave (PAW), implantée dans le code VASP.

Tableau III.2 Gap d'énergie de l'AlN calculé par mBJGGA dans la phase würtzite

Résultats par	E_g (eV)
mBJGGA	5.645
[6]	5.347 ^a
[9], [10]	6.23 ^b ; 6.28 ^c

La figure (III.2) montre la structure de bande d'énergie du Nitrure d'aluminium (AlN) dans la phase würtzite calculée par l'approximation mBJGGA. Nous remarquons que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ . Ce composé est un semi conducteur à large gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

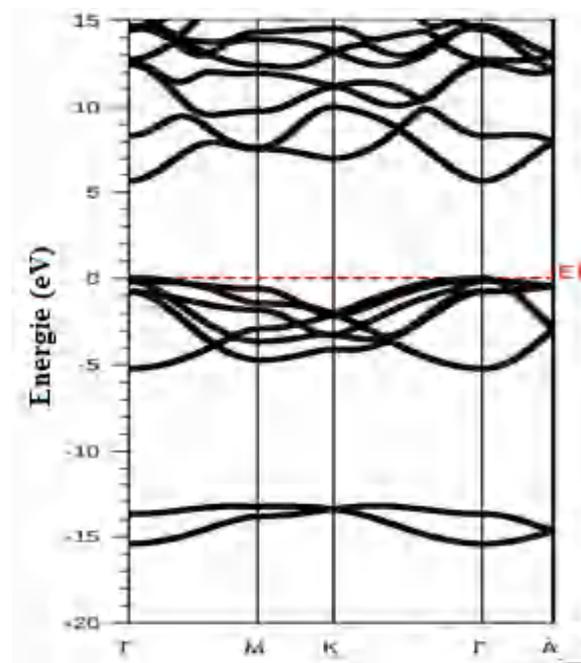


Figure III.2 Structure de bande d'énergie de l'AlN dans la phase Würtzite calculée par mBJGGA.

b. Les densités d'états totales et partielles d'AlN

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître les états responsables de la liaison. La figure (III.3) montre le profil des densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de l'AlN en phase würtzite calculé par l'approximation mBJGGA dans la région d'énergie électronique concentrée (de -10 à +15 eV). Nous constatons que nos résultats concordent bien avec ceux de Meziani et al [6] et Bakhtatou et al [11].

La partie la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie (-5 eV à 0 eV) et la majeure contribution provient des états N-p et les états Al-p. La bande de conduction est constituée principalement par les états Al-p. Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semiconducteur de la structure.

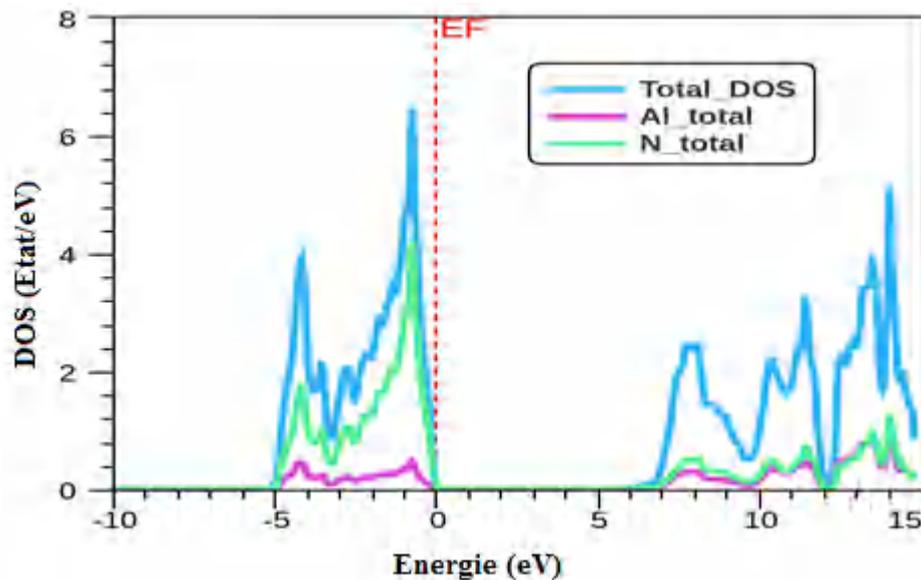


Figure III.3 Courbes de (TDOS) et (PDOS) de l'AlN dans la phase würtzite par mBJGGA.

III.3.3 Propriétés structurales de Nitrure d'indium

Afin de déterminer les propriétés structurales, nous avons eu recours à la même méthode que pour le nitrure d'aluminium (équation de Murnaghan). Les résultats obtenus pour l'InN dans le cadre de l'approximation GGA (PBEsol) sont comparés à ceux déduites des mesures expérimentales et d'autres résultats théoriques représentés dans le tableau (III.3).

Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques [6,7, 12], avec une erreur relatifs de 0.04% par rapport au paramètre de maille expérimental et de 1.36% par rapport au paramètre de maille théorique.

Tableau III.3 Nos paramètres optimisé de l'InN dans la phaseWürtzite

Résultats par	a (Å)	c(Å)	c/a ratio	u
GGA(PBEsol)	3.538	5.694	1.6093	1.113
[6]	3.587 ^a	5.775 ^a	1.6099	–
[7]	3.548 ^b	5.760 ^b	1.6234	–
[12]	3.5365 ^c	5.7037 ^c	1.6128	–

III.3.4 Propriétés électroniques de Nitrure d'indium

Les propriétés électroniques de l'InN ont été étudiées dans la phase würtzite. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation mBJGGA.

a. La structure de bande

Le tableau (III.4) contient le gap énergétique de l'InN calculé et comparé à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentaux. La valeur du gap énergétique calculée par l'approximation mBJGGA est $E_g=1.100$ eV, on remarque un sous estimation de 22% par rapport à celles mesurées expérimentalement [9], et de 41% par rapport a celles mesurées théoriquement [13]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT concernant les semi-conducteurs.

Tableau III.4 Gap d'énergie de l'InN dans la phase würtzite

Résultats par	E_g (eV)
mBJGGA	1.100
[6]	0.782 ^a
[13], [9]	0.900 ^b ; 0.780 ^c

La structure de bande de l'InN est illustrée sur la figure (III.4). Nous remarquons que le composé InN possède un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ .

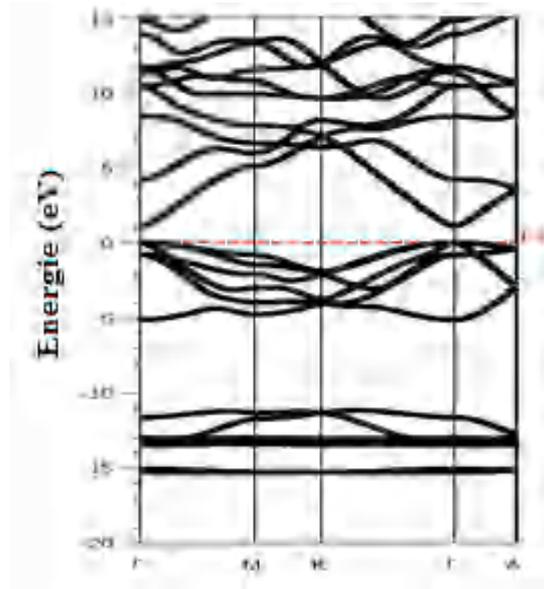


Figure III.4 Structure de bande d'énergie de l'InN dans la phase Würtzite calculée par mBJGGA

b. Les densités d'états totales et partielles d'InN

La figure (II.5) montre les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de l'InN en phase würtzite calculé par l'approximation mBJLGGGA dans la région d'énergie électronique concentrée (de -10 à +15 eV). Nous constatons que nos résultats concordent bien avec ceux de Seyyed Ali Hashemizadeh et al [14]. La partie la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie (-5 eV à 0 eV) et la majeure contribution provient des états N-p et les états In-d. La bande de conduction est constituée principalement par les états N-d. Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semiconducteur de la structure.

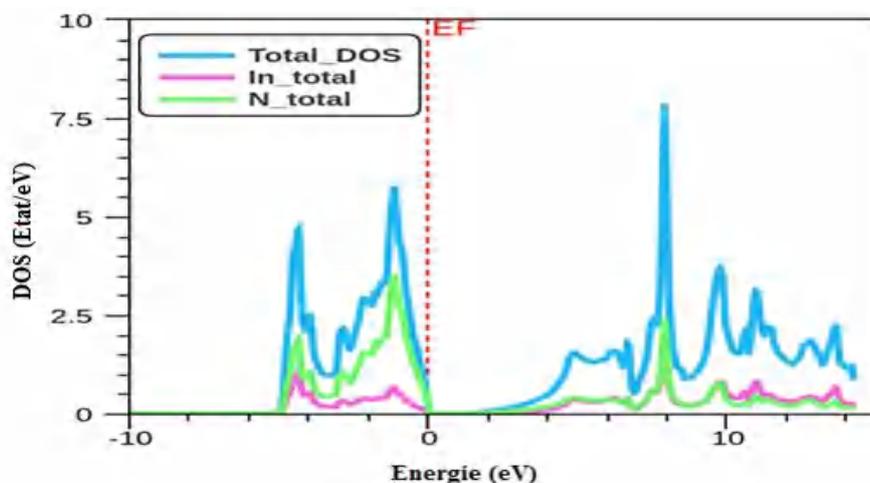


Figure III.5 Courbes (TDOS) ET (PDOS) de l'InN dans la phase würtzite obtenues par mBJGGA.

III.4 Etude des alliages ternaires $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$

Les calculs présentés dans cette partie de ce travail, consistent en une étude de premier principes des ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de l'indium « In » ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75). Ils sont effectués en utilisant la méthode FP-LPAW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en conjonction avec l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol).

III.4.1 Propriété structurales

Afin d'étudier les propriétés structurales des ternaires $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ avec ($x=0.25, 0.5, 0.75$), les paramètres de maille à l'équilibre sont déterminés en optimisant l'énergie totale du cristal calculée pour plusieurs valeurs de la constante du réseau en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [7]. Les mailles d' $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ dans la phase würtzite sont représentées sur la figure (III.6). Pour la configuration $\text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ deux atomes d'In sont substitués à 25% par deux atomes d'Al. Pour une concentration de 50 %, quatre atomes d'In sont remplacés par quatre atomes d'Al, ce qui convient à la configuration $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$. Enfin, pour une concentration de 75 %, six atomes d'In sont remplacés par deux atomes d'Al qui conviennent à la configuration $\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$.

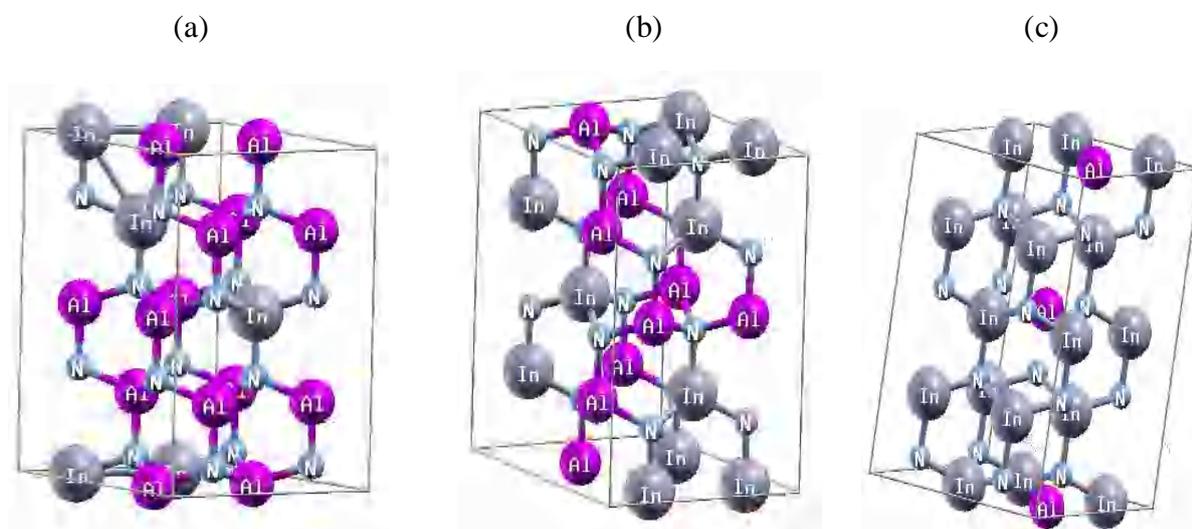


Figure III.6 Super maille de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ dans la phase Würtzite (a) $x= \text{Al}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$ (b) $x= \text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$, (c) $x= \text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$

Les résultats obtenus pour les paramètres de maille a , c , c/a et u pour différentes concentrations "x" de l'indium « In » sont illustrées dans le tableau (III.5). Nous avons aussi inclus dans ce tableau les valeurs théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison.

Nous pouvons voir que nos résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs théoriques trouvés par la Ref [6].

Tableau III.5 Paramètres de maille optimisés d'Al_{1-x}In_xN dans la phase würtzite

In	Théorique				
		a (Å)	c (Å)	c/a ratio	u
0.25	GGA(PBEsol)	3.227	5.270	1.6330	1.1390
	[6]	3.227 ^a	5.199 ^a		
0.5	GGA(PBEsol)	3.330	5.483	1.6465	1.1537
	[6]	3.345 ^a	5.400 ^a		
0.75	GGA(PBEsol)	3.445	5.611	1.6287	1.1342
	[6]	3.463 ^a	5.584 ^a		

La variation de paramètre de maille "a" en fonction de concentrations "x" de l'indium « In » dans Al_{1-x}In_xN est donnée :

$$a_{Al_{1-x}In_xN}(x) = (1 - x)a_{AlN} + xa_{InN} + bx(1 - x)$$

Avec : b représente le paramètre de désordre (ou Bowing parameter).

Les figures (III.7) représente la variation des paramètres de maille calculés "a" et "c" de l'alliage Al_{1-x}In_xN en fonction des différentes compositions "x" de l'indium comparés avec celle obtenue par la Ref [6] et les résultats expérimentaux.

Nous avons remarqué que les paramètres de maille "a" et "c" varient linéairement avec la composition "x" de l'alliage avec un faible paramètre de désordre (b = -0.03).

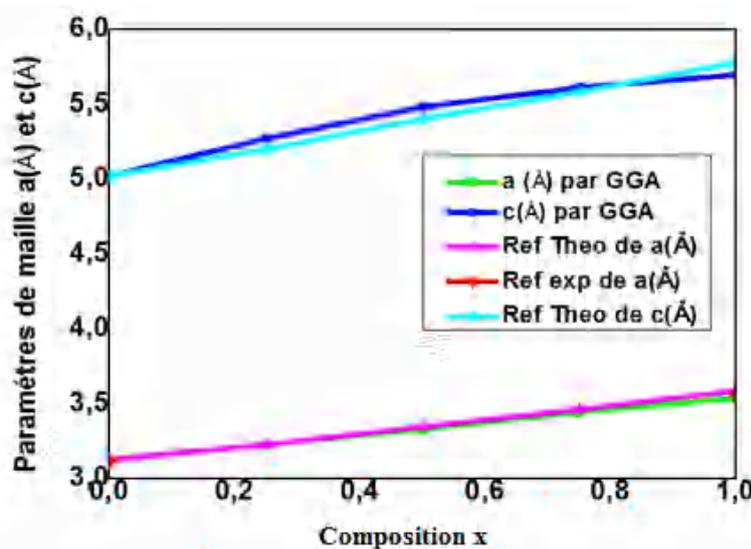


Figure III.7 Variation de paramètre de maille "a" et "c" en fonction de x(In) pour Al_{1-x}In_xN dans la phase würtzite.

III.4.2 Propriétés électroniques

Dans ce contexte, nous avons étudié la variation des gaps énergétiques et les densités de charges totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, dans la phase würtzite en fonction de la concentration "x" de l'indium « In » ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75). Les courbes donnant l'énergie en fonction de k ont été obtenues suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille hexagonale. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation mBJGGA. Nos résultats du gap d'énergie sont illustrés dans le tableau (III-6).

Tableau III.6 Gap d'énergie d' $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ dans la phase Würtzite calculé par mBJGGA

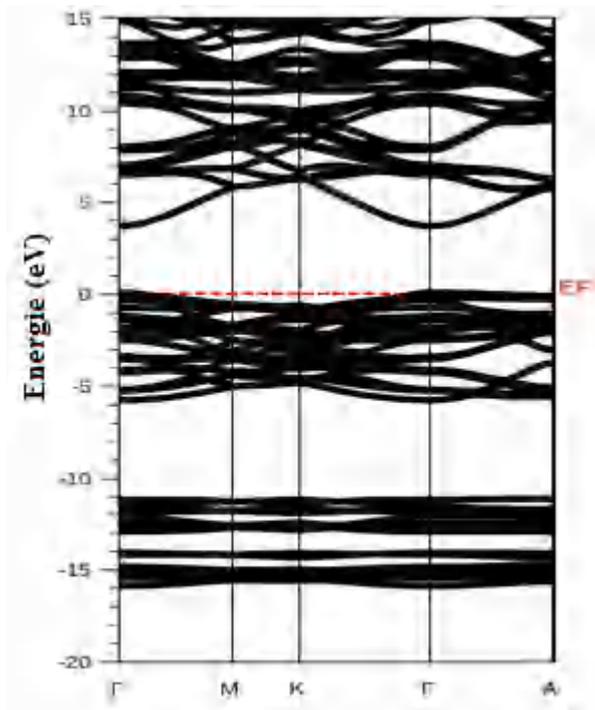
x	$E_g(\text{eV})$ par mBJGGA
0.25	4.480
[6]	0.924 ^a
0.5	3.496
[6]	1.794 ^a
0.75	2.645
[6]	1.203 ^a

On constate que les résultats du gap d'énergie obtenus, dans l'approximation mBJGGA, pour l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ varient de 4.480 à 2.645 eV quand la concentration de l'indium augmente.

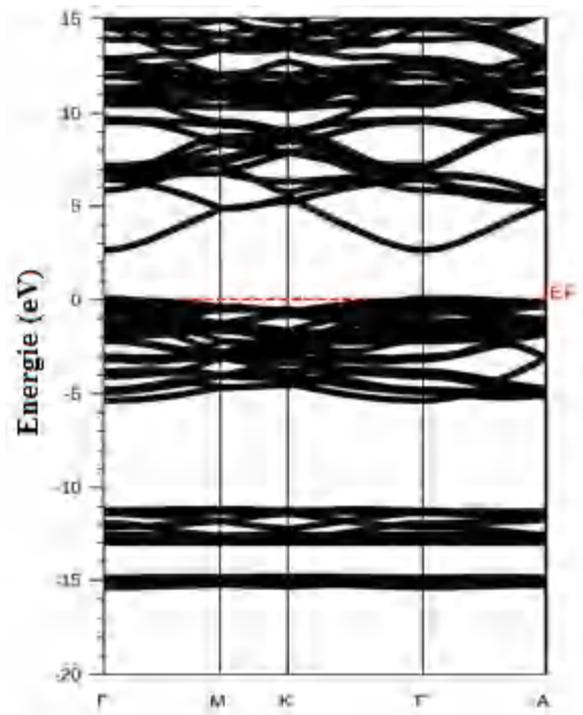
On remarque que nos résultats ne concordent pas avec ceux obtenus théoriquement par DFT-LDA et vu l'indisponibilité de d'autres travaux dans la littérature concernant les gaps pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats sont prédictifs et servent de références pour de futurs travaux expérimentaux et théoriques.

La figure (III.8), montre la variation de gap en fonction de la concentration "x" en utilisant l'approximation mBJGGA. La structure de bande d'énergie montre que l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ est un semi-conducteur à gap direct avec un minimum de la bande de conduction au point Γ et un maximum de la bande de valence au point Γ .

(a)



(b)



(c)

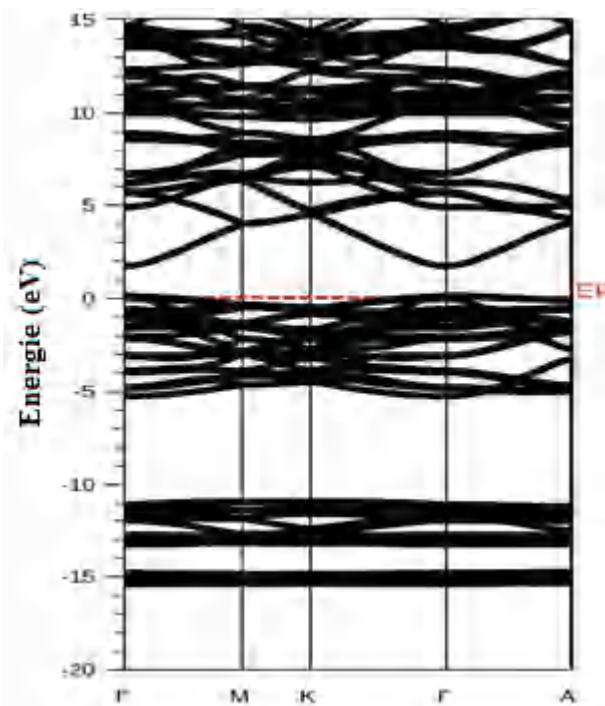


Figure III.8 Structure de bande électronique de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.5$, (c) $x = 0.75$ dans la phase würtzite calculé par mBJGGA.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison. Dans la figure (III.9), nous avons représenté la densité de charge totales (TDOS) et partielles (PDOS) aux alliages $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de l'indium, (a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.75$, calculés par mBJGGA.

Nous remarquons que dans les régions d'énergie électronique, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par le niveau de Fermi et sont concentrées (de - 10 à +15 eV). La partie la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie (-5 eV à 0 eV) et la majeure contribution provient des états N-p, Al-p et d-In. La bande de conduction est constituée principalement par les états Al-s, Al-p, In-d. Les résultats pour le DOS montrent qu' $Al_{1-x}In_xN$ est un semi-conducteur avec une large bande interdite.

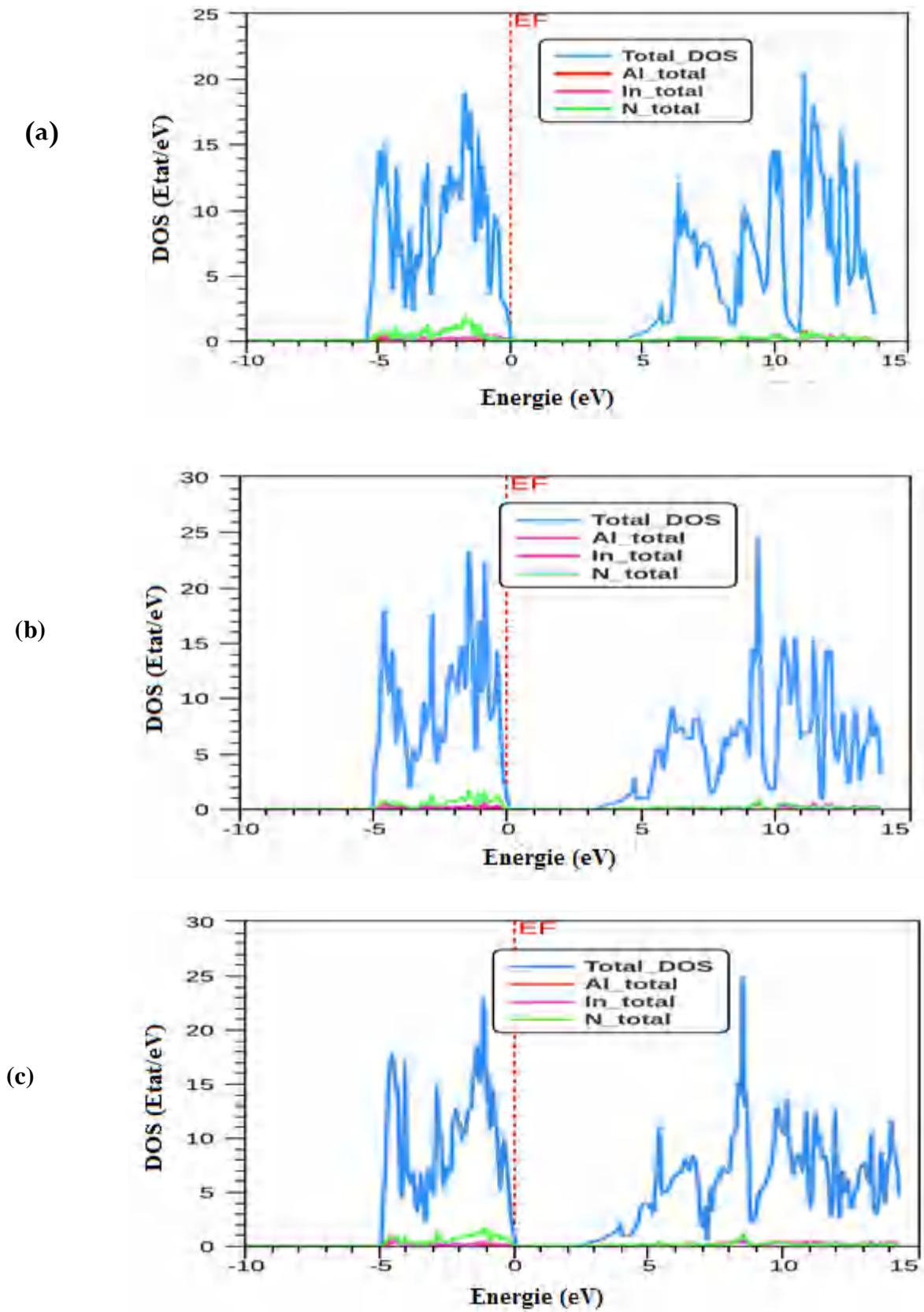


Figure III.9 (TDOS) et (PDOS) du l'alliage Al_{1-x}In_xN dans les compositions: (a) x=0.25, (b) x=0.5, (c) x=0.75, calculé par mBJLGA.

III.5 Conclusion

Le présent chapitre a été consacré à l'analyse des propriétés structurales, électroniques des composés binaires AlN et InN et leurs alliages $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ dans la phase wurtzite, pour les différentes concentrations "x" de l'indium ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75). Nos résultats de la structure électronique des deux composés binaires l'AlN et l'InN indiquent correctement la présence d'un gap direct au point Γ . Notre étude pour l'alliage $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ donne de nouveaux résultats concernant les paramètres structuraux et électroniques.

Références

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77. 3865-3868 (1996).
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Erratum: Generalized gradient approximation made simple". Phys. Rev. Lett. 78. 1396-1397 (1997).
- [3] Becke, A. D., and Johnson, E. R., "A simple effective potential for exchange", Chem. Phys, 124, 221101, (2006).
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 30 244–247 (1944).
- [5] Qimin Yan, Patrick Rinke, Matthias Scheffler, and Chris G. Van de Walle," Strain effects in group-III nitrides: deformation potentials for AlN, GaN, and InN", Appl. Phys. Lett, 95. 121111 (2009).
- [6] A. Meziani, L. Semra, A. Telia, H. Ünlü and A. Allouche "Structural and electronic properties of würtzite, zinblende and rocksalt $Al_{1-x}In_xN$ ternary alloys at ambient and high pressure", Phase transitions Vol. 91, n° 12, 1232–1245 (2018).
- [7] S. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications (2005).
- [8] R. Nunez-Gonzalez, A. Reyes-Serrato, A. Posada-Amarillas and D. H. Galvan, "First principles calculation of the band gap of $Al_xGa_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$ ", Revista Mexicana De Fisica S54 (2), pp. 111-118, (2008).
- [9] I. Vurgaftman and J.R. Meyer, "Band parameters for nitrogen containing semiconductors", J. Appl. Phys. 36, 3675 (2003).
- [10] J. Wu, "When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives" J. Appl. Phys. vol. 106 N°1, 011101 (2009).
- [11] Bakhtatou Ali, "Calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'aluminium AlN", thèse de doctorat. Université 8 mai 1945 Guelma (2016).
- [12] V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V.V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller, "Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys", Phys.stat. sol. (b) 234, N°3, 787-795 (2002).
- [13] P. Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer and M. Scheffler, "Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN and InN", Phys. Rev.B 77, 075202 (2008).

- [14] Seyyed Ali Hashemizadeh, and Vahid Mohammadi Siavashi, "First-Principles Investigation of Density of States and Electron Density in Würtzite In_{0.5}Ga_{0.5}N Alloys with GGA-PBEsol Method", J Nanostruct 6(4): 273-277, (2016).

Chapitre IV

Nos résultats sur les propriétés des oxydes métalliques II-VI

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et leurs alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes concentrations "x" de Mg. Les résultats sont obtenus par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons utilisés des fonctionnelles pour effectuer ce calcul en l'occurrence, les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé GGA(PBEsol) pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation (mBJ : modified Becke-Jonson) pour le calcul des propriétés électroniques.

IV.2 Détails et techniques de travail

Les calculs effectués dans ce chapitre sont basés sur deux approximations: l'approximation de la densité locale LDA développée par Wang et al. [1] et l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol) développée par Perdew et al. [2, 3]. D'autre part, pour le calcul des propriétés électroniques, on a utilisé le potentiel développée par (mBJ : modified Becke-Jonson)[4], et cela dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code «Wien2k». [6,7].

Dans la région des sphères centrées, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max}=10$, par contre, dans l'espace interstitiel, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{MT}K_{\max}=7$ où (R_{MT} est le plus petit rayon Muffin-Tin dans la cellule unitaire). Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin k (K_{pt}) est 1000 pour les binaires et 32 pour les alliages. Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de 10^{-4} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry.

IV.3 Propriétés des composés binaires ZnO et MgO

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude des propriétés des composés binaires ZnO et MgO ainsi que le ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite de groupe d'espace (P63mc N°186). L'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de magnésium MgO cristallisent dans trois phases différentes : la phase Rocksalt (NaCl), la phase zinc-blende et la phase würtzite. Dans les conditions normales de température et de pression, les structures stables pour le ZnO et le

MgO sont respectivement les phases würtzite et Rocksalt. La structure würtzite est constituée d'un empilement de type AB.AB.AB.....La maille élémentaire (**a,b,c**) dont les côtés $a=b \neq c$ séparés par des angles de 90° , 90° , 120° . L'axe **c** est perpendiculaire au plan de **a** et **b**. La maille primitive contient 4 atomes positionnés à $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ pour les deux (2) atomes de type (Zn) ou (Mg) et $(0, 0, u)$, $(2/3, 1/3, 1/2+u)$ pour les deux (2) atomes de type (O), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe **c** ($u = \frac{3}{8} = 0.375$) idéalement. Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), O ($1s^2 2p^2$) comme étant des états de cœur, et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$) et O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

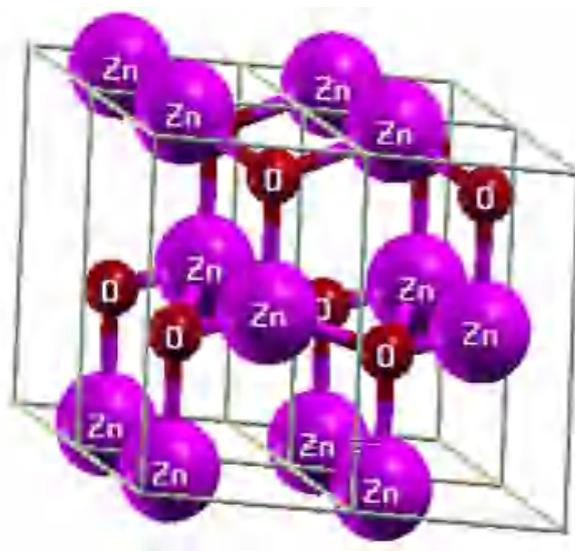


Figure IV.1 ZnO ou MgO en phase würtzite

IV.3.1 Propriétés structurales de l'oxyde de Zinc

Nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan[8], qui permet d'obtenir l'optimisation structurale de ZnO.

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

Avec :

E_0 l'énergie totale, V_0 le volume à l'équilibre, B_0 coefficient de compressibilité et B'_0 la dérivée première de B_0 . Le module de compressibilité est donnée par: $B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

Les résultats de calcul optimisés tel que les paramètres de maille (a , c , c/a , u) du ZnO dans la phase würtzite, obtenus par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol) sont regroupés dans le tableau (IV.1).

Ces résultats sont comparés à ceux trouvés dans les références [9,10] et ceux obtenus à partir des données expérimentales dans [11,12].

La comparaison de nos valeurs avec les valeurs théoriques [9, 10] et expérimentales [11, 12] révèle que la DFT- LDA sous estime de (0.3 %) alors que la GGA (PBEsol) surestime légèrement de (0.6%). la surestimation du paramètre de maille fourni par l'approximation GGA(PBEsol) est justifiée par le fait que cette dernière constitue une amélioration de la LDA (en introduisant le gradient de la densité).

Tableau IV.1 Paramètres du ZnO calculés dans la phase würtzite en comparaison avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Résultats obtenus par	a (Å)	c(Å)	c/a ratio	u
LDA	3.1840	5.1837	1.6280	0.3758
GGA(PBEsol)	3.2144	5.2391	1.6298	0.3755
[9]	3.1967 ^a	5.1718 ^a	1.60167 ^a	0.3781 ^a
[10]	3.2187 ^b	5.1801 ^b	1.603 ^b	0.3797 ^b
[11]	3.249 ^c	5.204 ^c	1.601 ^c	0.381 ^c
[12]	3.258 ^d	5.22 ^d	–	0.382 ^d

IV.3.2 Propriétés électroniques de l'oxyde de Zinc

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'état partielle (PDOS) et totale (TDOS) qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation électroniques d'un matériau.

a. La structure de bande

En utilisant les paramètres optimisés obtenus, les courbes de bandes d'énergie du ZnO sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible par l'utilisation de l'approximation mBJLDA et PBEsol.

Tableau IV.2 Gap d'énergie du ZnO dans la phase würtzite

Résultats par	E _g (eV)
mBJLDA	2.74
GGA (PBEsol)	0.19
[13], [14]	2.683 ^a , 2.77 ^b
[15], [16]	3.249 ^c ; 3.23 ^d

Le tableau (IV.2) résume les résultats de gap d'énergie du ZnO, obtenu dans la phase würtzite, calculés par les approximations mBJLDA et GGA (PBEsol) comparés avec d'autres résultats théoriques [13,14] et expérimentaux [15,16]. D'après ce tableau, on remarque un sous estimation de nos valeurs calculées par GGA (PBEsol) par rapport à celles mesurées expérimentalement et théoriquement. Alors que, mBJLDA surestime. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT- GGA-PBEsol concernant les semi-conducteurs. D'autre part, en utilisant l'approximation mBJLDA (mBJ modified Becke-Jonson) qui donne de meilleurs résultats.

D'après la figure (IV.2), on peut définir le gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Nous remarquons que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui veut dire qu'il appartient aux semi-conducteurs à gap direct au point Γ .

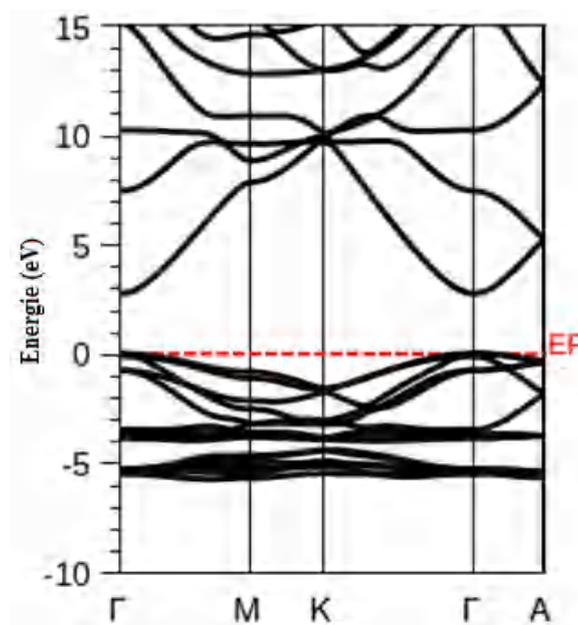


Figure IV.2 Structure de bande d'énergie du ZnO dans la phase würtzite calculée par mBJLDA.

b. Les densités d'états totales et partielles de ZnO

La densité de charge électronique est utilisée pour étudier les liaisons chimiques des matériaux [17]. La figure (IV-3) montre le profil des densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de ZnO en phase würtzite par l'approximation mBJLDA.

La région d'énergie électronique est concentrée (de -10 à +15 eV). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Dans les bandes de valence, la contribution provient

principalement des états Zn-d et O-p, dans la bande de conduction sont apportés par l'état O-p, tandis que l'état Zn-d a montré très peu d'effet. Les résultats pour le DOS montrent que ZnO est un oxyde métallique semi-conducteur avec une large bande interdite direct.

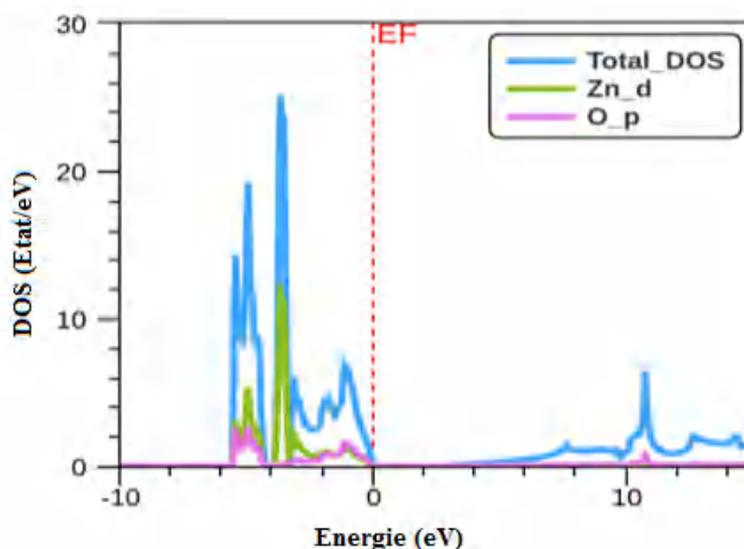


Figure IV.3 Densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de ZnO en phase wurtzite.

IV.3.3 Propriétés structurales de l'oxyde de Magnésium

Les résultats obtenus pour le MgO dans le cadre des approximations LDA et GGA(PBEsol) avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques sont présentés dans le tableau (IV.3).

Les paramètres de maille "a" et "c" sont égaux à 3.2229 Å et à 5.1187 respectivement par LDA, et égaux 3.2620 Å et à 5.1794 Å respectivement par GGA(PBEsol). Nous remarquons que les résultats obtenus par l'approximation GGA(PBEsol) sur-estiment par rapport à celle mesurées expérimentalement et théoriquement [14,18]. Alors que, les résultats trouvés par l'approximation LDA sont sous-estime.

Tableau IV.3 Paramètres structuraux optimisé du MgO dans la phase wurtzite

Résultats par	a (Å)	c(Å)	c/a ratio	u
LDA	3.2229	5.1187	1.5882	0.3821
GGA(PBEsol)	3.2620	5.1794	1.5877	0.3822
[14]	3.28 ^a	5.0315 ^a	1.534 ^a	0.3750 ^a
[18]	3.283 ^b	5.095 ^b	—	0.388 ^b

IV.3.4 Propriétés électroniques de l'oxyde de Magnésium

Les propriétés électroniques du MgO ont été étudiées dans la phase würtzite. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations mBJLDA et GGA (PBEsol).

a. La structure de bande

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite pour le MgO sont regroupées dans le tableau (IV.4) avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Il est clair que les valeurs du gap d'énergie trouvées par l'approximation mBJLDA sont en bon accord avec les valeurs théoriques, alors que, les valeurs trouvées par GGA (PBEsol) sont différents.

Tableau IV. 4 Gap d'énergie du MgO dans la phase würtzite calculé par mBJLDA et GGA (PBEsol).

Résultats obtenus par	E_g (eV)
mBJLDA	6.56
[9]	6.395 ^a , 6.37 ^a
[19]	7.52 ^b

La figure (IV.4) représente la structure de bande de MgO calculée par mBJLDA, et a montré que le MgO est un semi-conducteur à gap direct au point Γ .

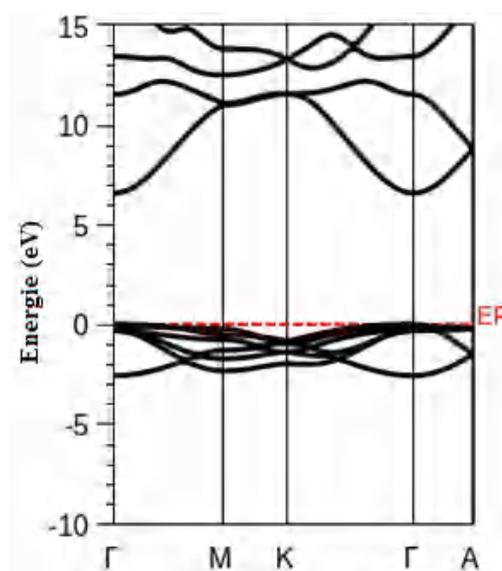


Figure IV.4 Structure de bande d'énergie du MgO dans la phase würtzite calculée par mBJLDA.

b. Les densités d'états totales et partielles de MgO

Pour élucider la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) de MgO dans la phase würtzite. La densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) projetées, entre (-10 et +15 eV) calculées par l'approximation mBJLDA est illustrée sur la figure (IV-5) où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On remarque que la bande de valence est dominée par les états Mg-s et O-p et la bande de conduction est constituée principalement par des états Mg-s. Les résultats pour le DOS confirment que le MgO est un semi-conducteur ayant une large bande interdite directe.

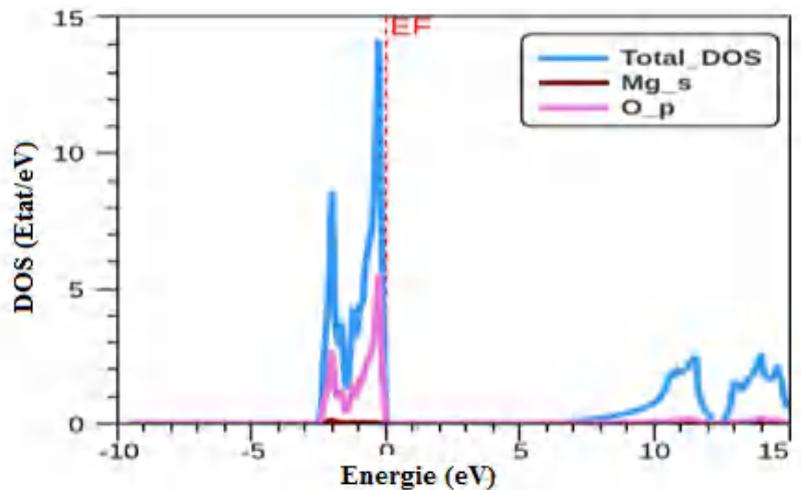


Figure IV.5 Courbes (TDOS) ET (PDOS) du MgO dans la phase würtzite.

IV.4 Etudes des alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$

IV.4.1 Propriété structurales

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés structurales dans la phase würtzite du ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$ constitué d'une fraction molaire "(1-x)" de Zn et d'une fraction "x" pour Mg, pour les différentes concentrations "x" de Mg ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) en utilisant l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA (PBEsol).

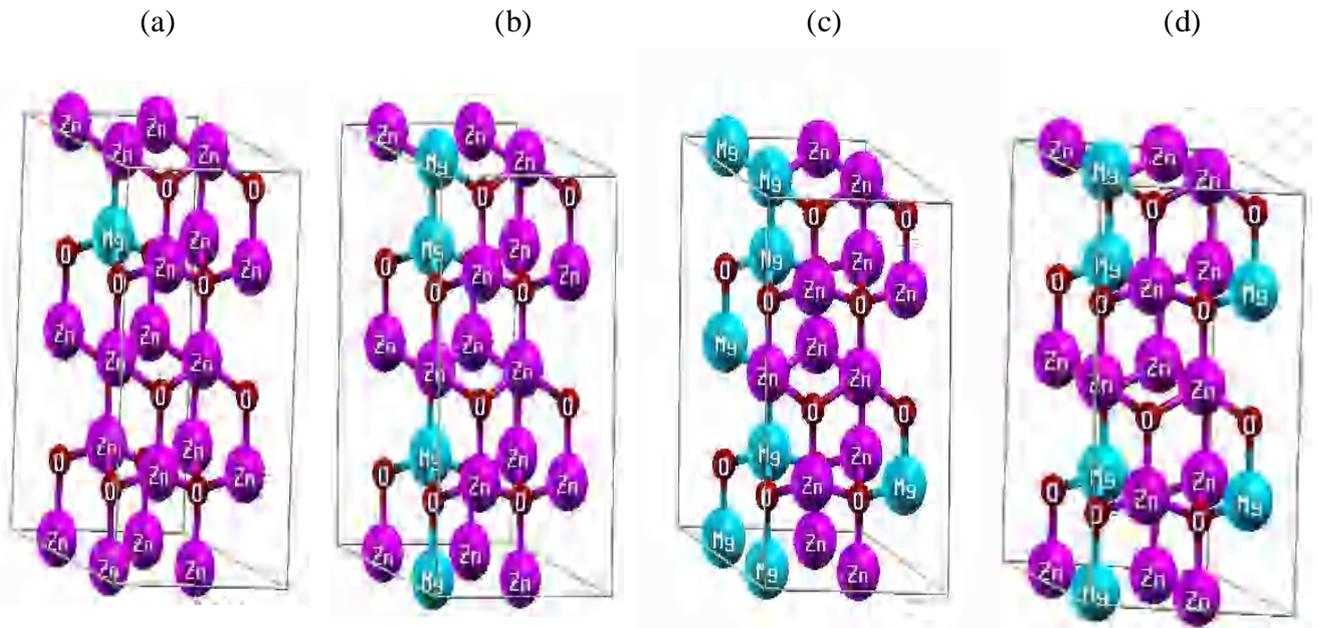


Figure IV.6 Super Maille de $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase Würtzite (a) $x=0.0625$, (b) $x=0.1825$ (c) $x=0.3125$, (d) $x=0.375$.

Les paramètres structuraux d'équilibre des alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été calculés en ajustant l'énergie totale de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Les résultats de nos calculs sont présentés dans le tableau (IV.5).

On peut remarquer que les résultats obtenus pour $x=0.25$ sont en très bon accord avec les valeurs théoriques trouvés par la Ref [9] et la Ref [14]. Notre contribution est d'étudier l'effet de la concentration de Mg sur les paramètres de maille du ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$.

La variation de paramètre de maille "a" en fonction de concentrations "x" de Mg de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ est donnée :

$$a_{Zn_{1-x}Mg_xO}(x) = (1 - x)a_{ZnO} + xa_{MgO} + bx(1 - x)$$

Avec : b représente le paramètre de désordre (ou Bowing parameter).

Tableau IV.5 Paramètres de maille optimisés du $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite

Mg	Théorique				
		a (Å)	c(Å)	c/a ratio	u
0.0625	LDA	3.1852	5.182	1.6269	0.37594
	GGA(PBEsol)	3.2225	5.2384	1.62557	0.37614
0.125	LDA	3.1867	5.1810	1.62582	0.37611
	GGA(PBEsol)	3.2239	5.2375	1.62459	0.3763
0.1875	LDA	3.1874	5.180	1.62515	0.37621
	GGA(PBEsol)	3.2251	5.2361	1.62355	0.37646
0.25	LDA	3.1885	5.1790	1.62427	0.37635
	GGA(PBEsol)	3.2277	5.2350	1.6219	0.37672
	[9]	3.29052 ^a	5.27194 ^a	1.60217 ^a	0.3818 ^a
	[14]	3.20537 ^a	5.13893 ^a	1.60232 ^a	0.38160 ^a
		3.251 ^b	5.18 ^b	1.602 ^b	–
0.3125	LDA	3.1908	5.1780	1.62279	0.37658
	GGA(PBEsol)	3.2323	5.2322	1.61872	0.37721
0.375	LDA	3.1914	5.1765	1.62202	0.3767
	GGA(PBEsol)	3.2337	5.2310	1.61765	0.37738

Les figures (IV.7) et (IV.8) représentent respectivement les paramètres de maille calculés "a" et "c" de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction des différentes compositions x de Mg.

On peut remarquer que les résultats trouvés par l'approximation PBEsol sont plus élevés que LDA. Nous avons constaté que le paramètre de maille "a" varie linéairement avec la composition x de l'alliage, avec un faible paramètre de désordre ($b = -0.02$). Ce même comportement a été observé dans la variation de paramètre de maille "c" trouvé par les approximations LDA et GGA(PBEsol).

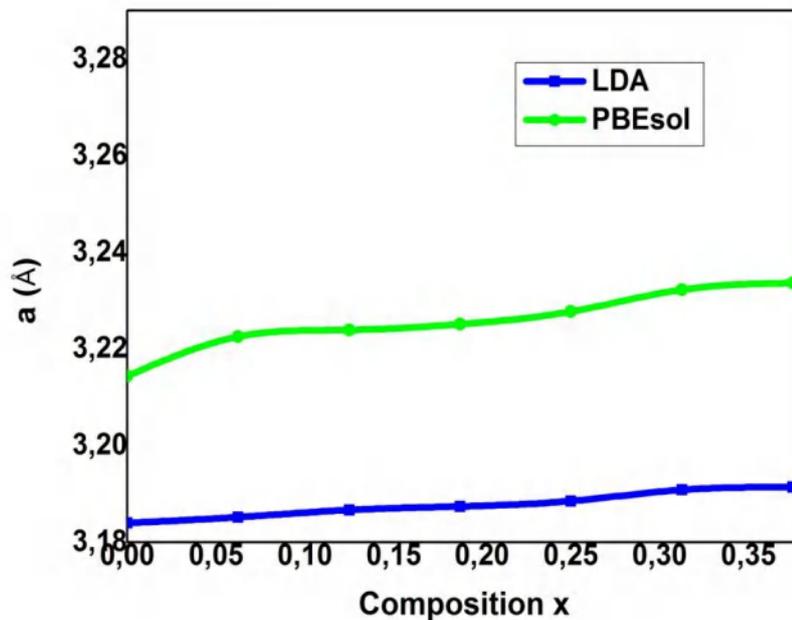


Figure IV.7 Variation de paramètre de maille "a" en fonction de composition de x pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase wurtzite.

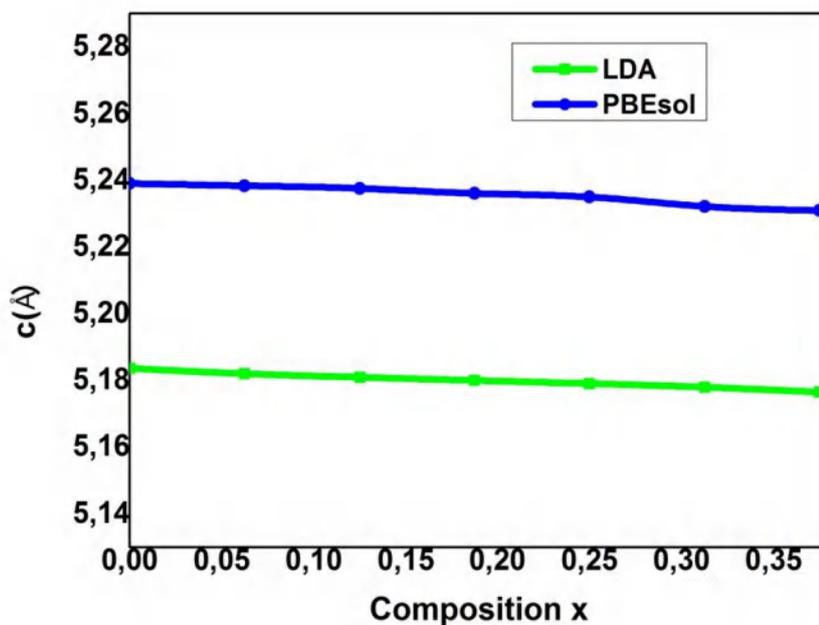


Figure IV.8 Variation de paramètre de maille "c" en fonction de composition de x pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase wurtzite.

IV.4.2 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bande d'énergie et la densité de charges totales (TDOS) et partielles (PDOS) aux alliages $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de Mg ($x= 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375), en considérant les paramètres du réseau optimisés.

Dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux, les calculs ont été réalisés dans la structure de bande d'énergie le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant les approximations PBEsol et mBJLDA, cette dernière est surtout adoptée pour améliorer les gaps énergétiques les rendant compatibles avec ceux de l'expérience. Dans la figure (IV.9), nous présenterons les résultats du gap d'énergie calculés par les deux approximations PBEsol et mBJLDA du ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de Mg ($x= 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375).

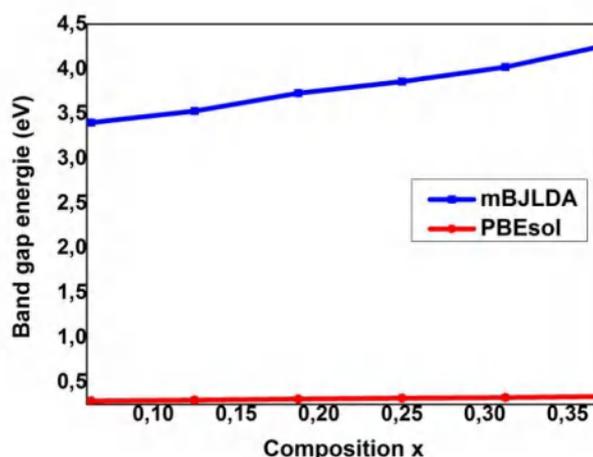


Figure IV.9 Gap d'énergie du $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction de la composition de Mg

On constate sur la figure (IV.9) que les résultats du gap énergétique calculés utilisant l'approximation mBJLDA sont supérieurs à celles calculés par l'approximation PBEsol. Il est clair que le gap énergétique des composés du $Zn_{1-x}Mg_xO$ trouvés par mBJLDA augmente avec l'augmentation de la concentration x de Mg. Vu l'indisponibilité de travaux dans la littérature concernant les gaps énergétiques pour les concentrations ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375), nous ne pouvons pas comparer nos résultats donc on peut considérer que nos résultats sont intéressants et peuvent servir de référence.

La figure (IV.10) montre la structure de bande de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite calculé par mBJLDA. D'après cette figure, nous remarquons que l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$

possède un gap direct observé où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au point Γ .

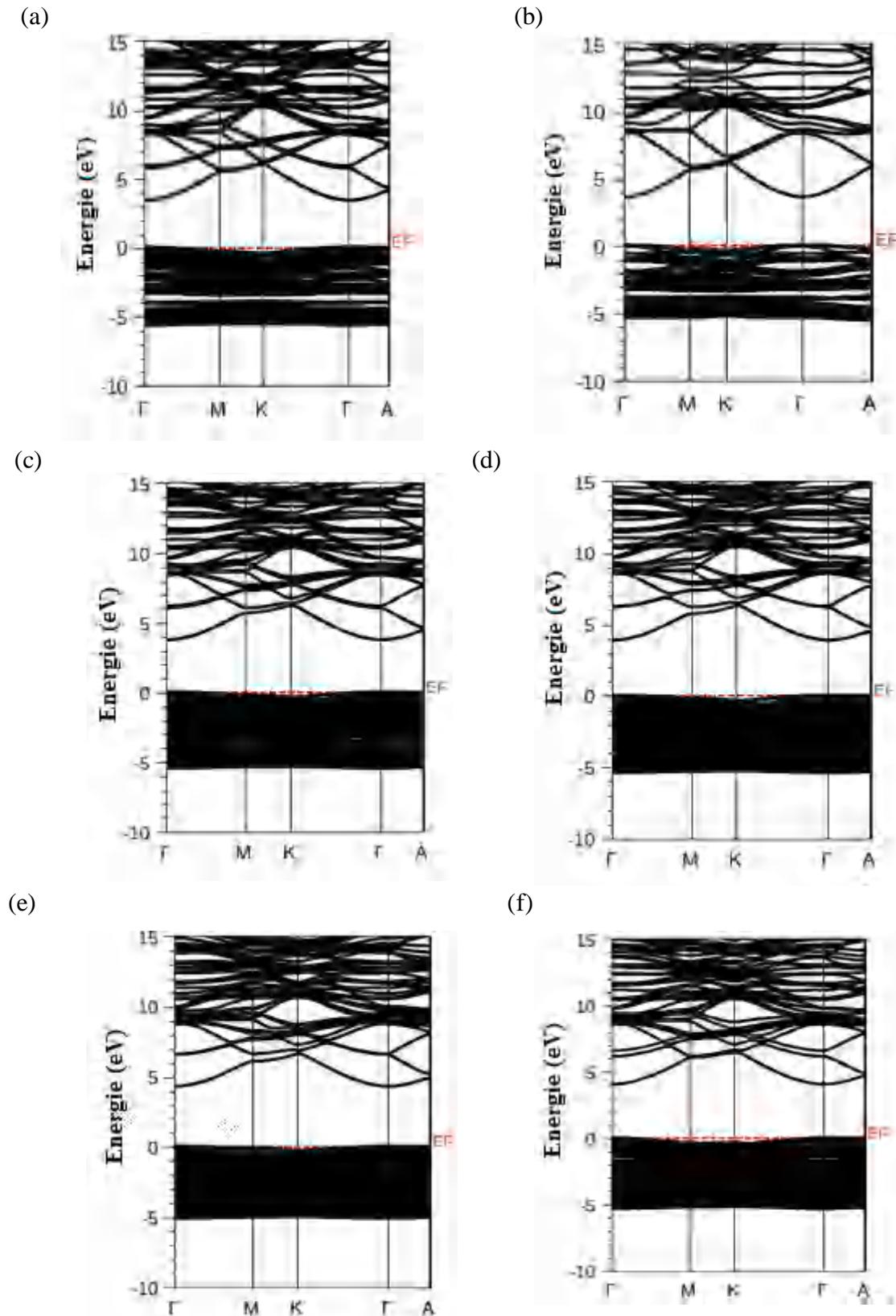
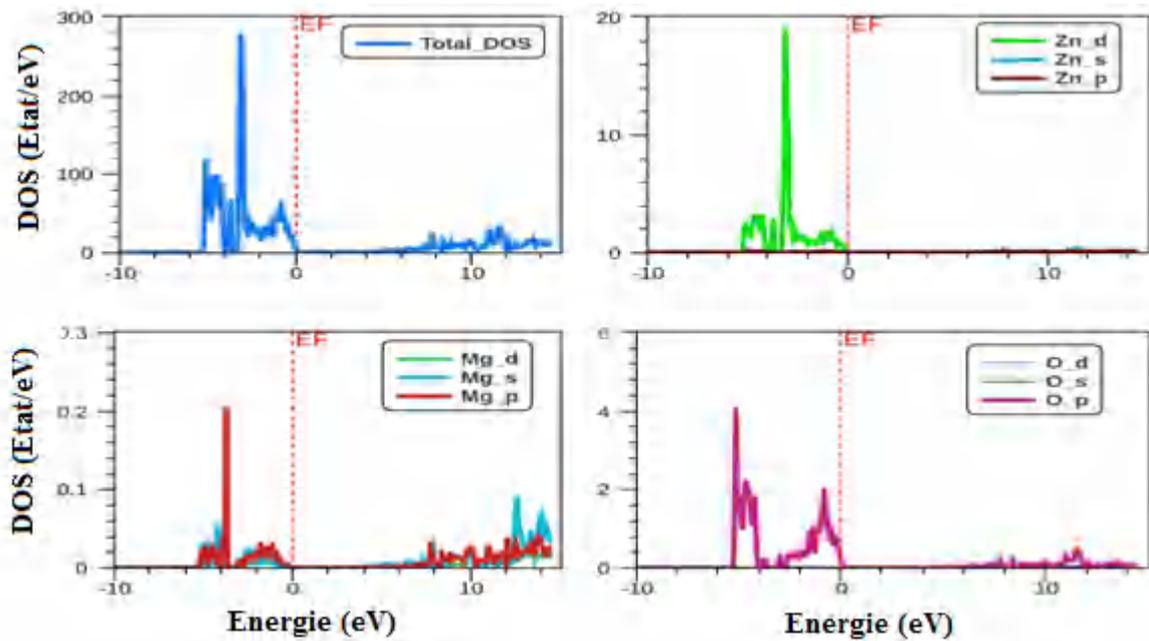


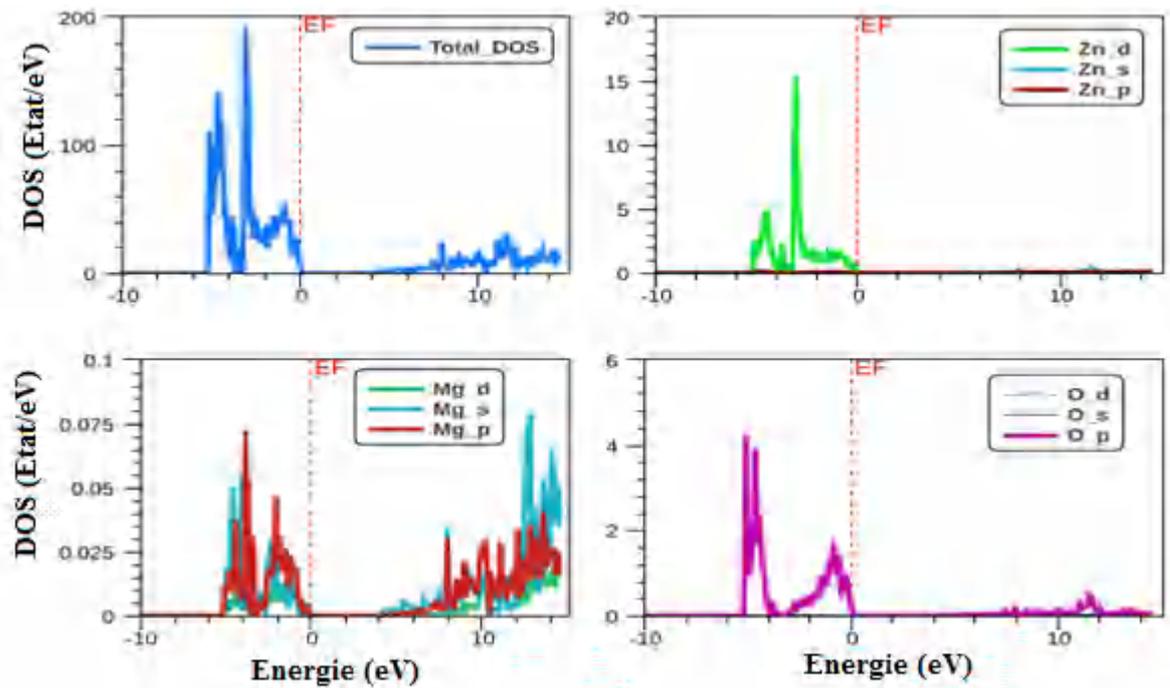
Figure IV.10 Structure de bande électronique de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour (a) $x = 0.0625$, (b) $x = 0.125$, (c) $x = 0.1875$, (d) $x = 0.25$, (e) $x = 0.3125$ et (f) $x = 0.375$, dans la phase wurtzite.

Dans la Figure (IV.11), nous avons représenté la densité de charges totales (TDOS) et partielles (PDOS), calculés par mBJLDA, aux alliages $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de Mg (a) $x= 0.0625$, (b) $x=0.125$, (c) $x=0.1875$, (d) $x=0.25$, (e) $x= 0.3125$ et (f) $x=0.375$).

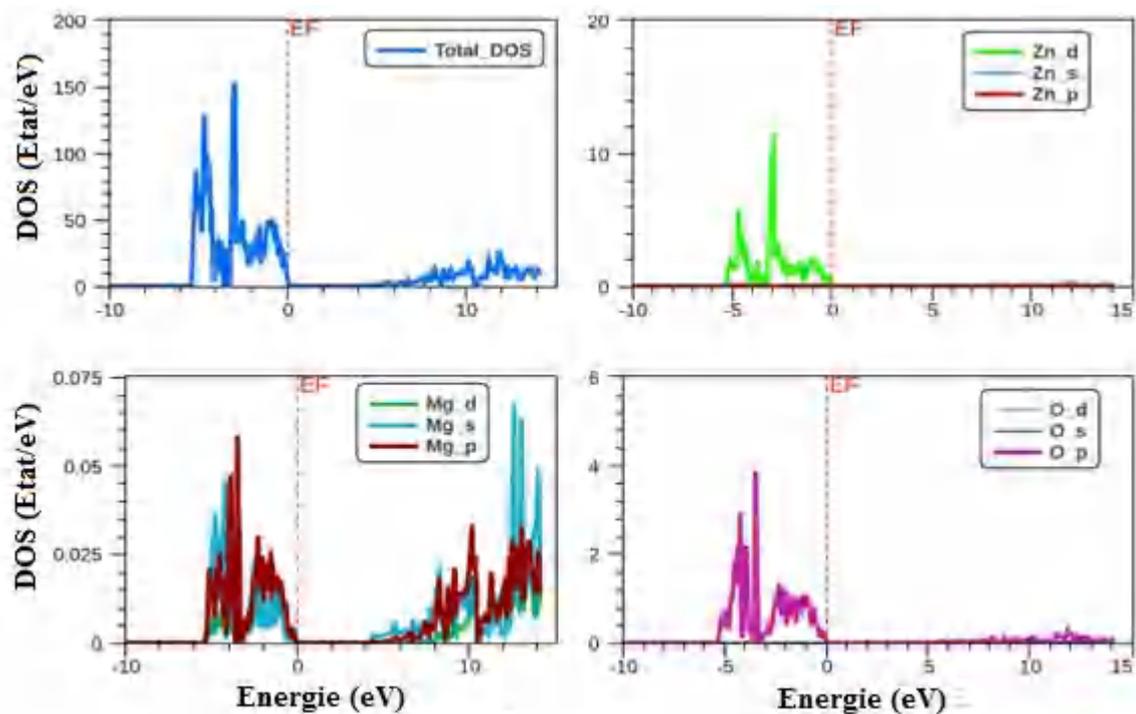
(a)



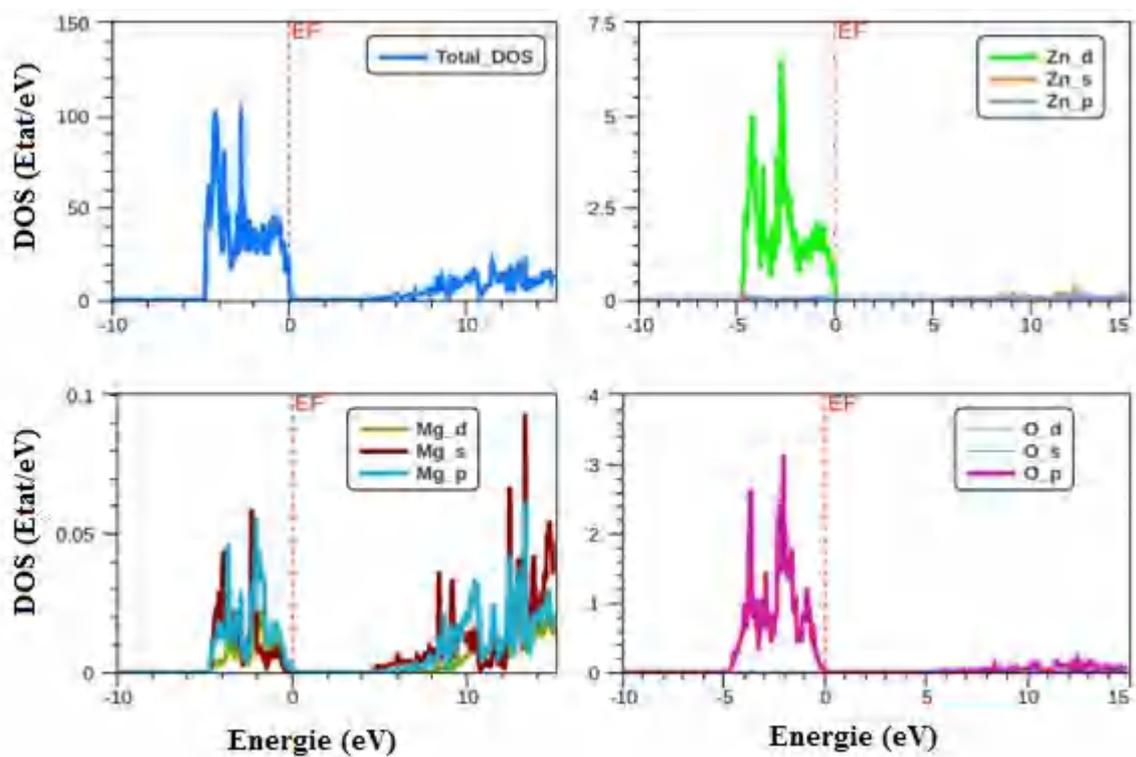
(b)



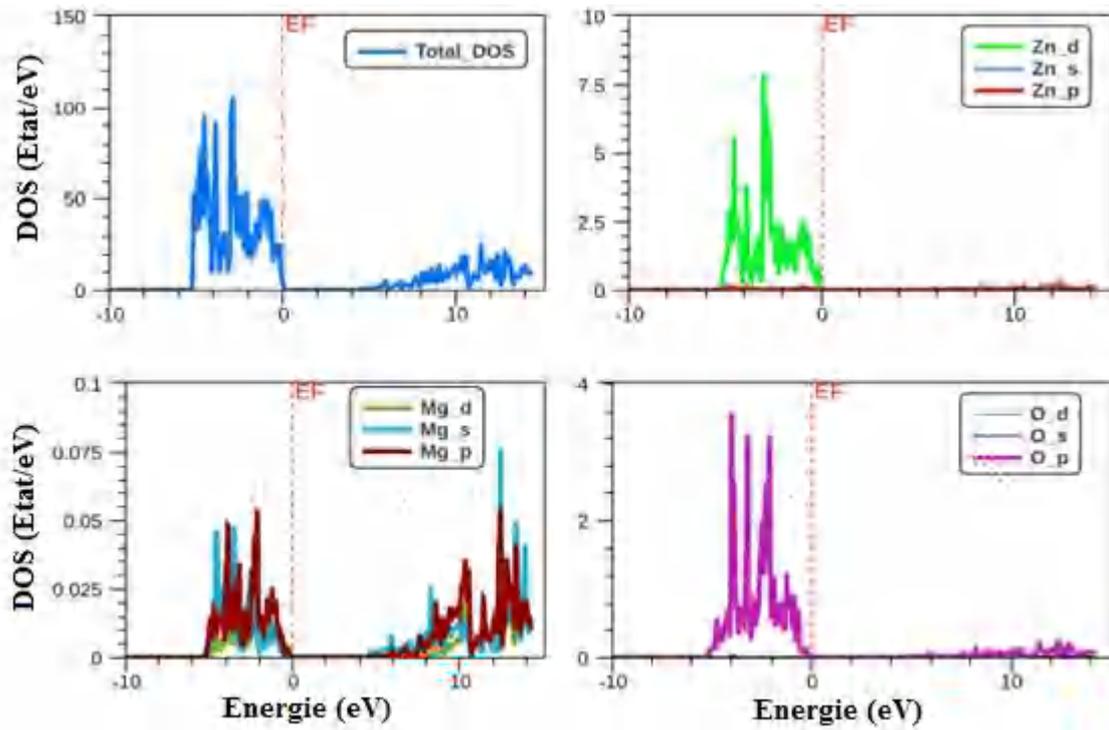
(c)



(d)



(e)



(f)

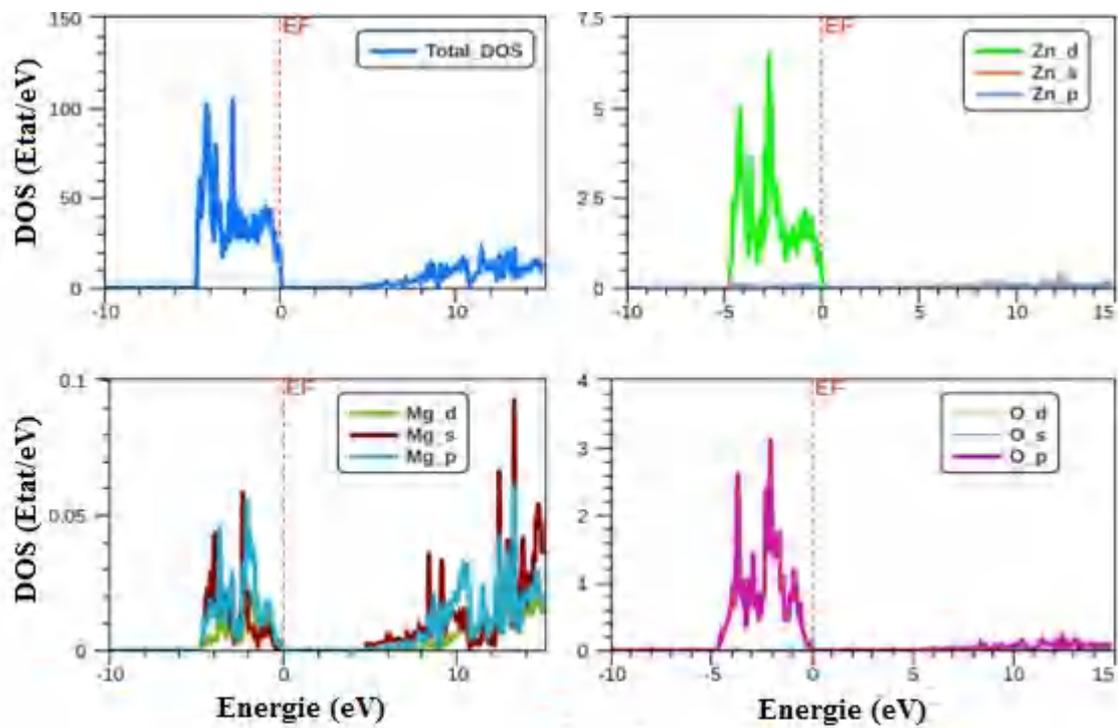


Figure IV.11 (TDOS) et (PDOS) du l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans les compositions: (a) $x=0.0625$, (b) $x=0.125$, (c) $x=0.1875$, (d) $x=0.25$, (e) $x=0.3125$ (f) $x=0.375$.

On peut distinguer deux régions projetées entre (-10 et +15 eV), séparés par le niveau de Fermi dont l'une est dans la bande de valence et l'autre dans la bande de conduction. On remarque que les bandes de valence sont dominées par les états Zn-d, O-p et Mg-p, alors que les bandes de conduction, elles sont plus dominées par les états O-p et Mg-p. Les résultats pour le DOS montrent que $Zn_{1-x}Mg_xO$ est un semi-conducteur à large bande interdite.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les résultats obtenus des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO et MgO et leurs alliages $Zn_{1-x}Mg_xO$ dans la phase wurtzite, pour les différentes concentrations x de Mg ($x= 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375).

Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les approximations LDA et GGA(PBEsol) pour les propriétés structurales et mBJLDA et PBEsol pour les propriétés électroniques. Nos résultats obtenus concernant le ZnO et le MgO montrent clairement que ces matériaux sont des semi conducteurs à gap direct. Cependant, concernant l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$, qui est l'objectif principal de notre travail, nos résultats obtenus montrent que les composés du $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour les concentrations ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) sont des semi conducteurs à gap direct dans la phase wurtzite. Et on peut considérer que nos résultats sont intéressants et peuvent servir de référence.

Références

- [1] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, and K. Schwarz, "Phys. Rev. B, vol. 46, p. 1321, (1992).
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett. 77 3865-3868 (1996).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Erratum: Generalized gradient approximation made simple". Phys. Rev. Lett. 78, 1396-1397 (1997).
- [4] Becke, A. D., and Johnson, E. R., A simple effective potential for exchange, Chem. Phys, 124, 221101, (2006).
- [5] W. Kohn, Rev of Mod Phys, vol. 71, p. 1253, (1999).
- [6] WIEN2k_14.2 (release 10/15/2014) revised edition of original version by peter blaha, karlheinz schwarz, georg madsen, dieter kvasnicka, joachim luitz: "WIEN2k" an augmented plane wave þ local orbitals program for calculating crystal properties, vienna university of technology, inst. Of physical and theoretical chemistry, getreidemarkt 9/156, A-1060 vienna/Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2014).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 30 244–247 (1944).
- [9] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, A. Kadri, Superlattices Microstruct. 109 (2017).
- [10] Markus Heinemann, Marcel Giar, Christian Heiliger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).
- [11] Karzel, H., Potzel, W., Kufferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G.M., Mitchell, D.W., Das, T.P., Blaha, P., Schwarz, K. and Pasternak, M.P. Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in ZnO and ZnSe at High External Pressures. Phys. Rev. B, 53, 11425-11438 (1996).
- [12] F. S. Decrep, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. DiCiccio, P. Iti. e. J, F. Baudelet, Phys. Rev. B 68 104101 (2003).
- [13] S. Rita John, Padmavathi, Cryst. Struct.Theor.Appl. 5, 24 (2016).
- [14] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, M. Ajmal Khan, H. Ziani, Results Phys. 102694 (2019).
- [15] H. Karzel, W. Potzel, M. Kufferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Phys. Rev. B 53 11425–11438 (1996).

- [16] S.K. Neogi, R. Karmakar, A.K. Misra, A. Banerjee, D. Das, S. Bandyopadhyay, J. Magn. Matter. 346 130 (2013).
- [17] N. Bouarissa, Matter. Chem. Phys. 73, 51 (2002).
- [18] M. Toporkov, D. O. Demchenko, Z. Zolnai, J. Volk, V. Avrutin, H. Morkoç, Ü. Özgür, J. Appl. Phys. 119 095311 (2016).
- [19] C. Robert, CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC. Press: Inc.: 1978) (1978).

Chapitre V

*Nos résultats expérimentaux sur les couches minces
 $Zn_{1-x}Mg_xO$*

V.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la manière de préparation des matériaux employés dans l'étude théorique présenté dans le chapitre précédent. Il s'agit donc de l'oxyde de zinc « ZnO » non dopé et dopé par le Magnésium $Zn_{1-x}Mg_xO$. La méthode sol-gel est utilisée pour préparer ces matériaux. Les différentes étapes utilisées de la technique dip coating sont décrites. Ensuite nous présentons les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les différentes couches. Il s'agit des méthodes de caractérisation structurales DRX et AFM et la spectroscopie UV-visible. En dernière partie, les résultats d'analyse obtenus sur ces matériaux sont comparés aux résultats théoriques obtenus précédemment.

V.2 Techniques d'élaboration

Comme présenté dans le chapitre précédent, l'oxyde de zinc (ZnO) ayant des propriétés physiques intéressantes qui présentent de grands intérêts dans plusieurs domaines d'applications comme la piézoélectricité, l'effet photovoltaïque, l'optoélectronique et la détection de gaz. Il fait partie des semi-conducteurs d'Oxydes Transparent Conducteur (TCO : Transparent Conductive Oxide). L'ajout d'autres éléments à la couche ZnO consiste à contrôler les propriétés physiques de celle-ci et son étude nous permet afin de mieux maîtriser ses propriétés qui sont intimement liées aux modes de préparation.

Le ternaire $Zn_{1-x}Mg_xO$ est un semi-conducteur obtenu en insérant le magnésium dans la matrice de l'oxyde de zinc, dont la synthétisation peut être facilement contrôlée sur une large gamme de température, car les rayons ioniques de Mg^{2+} et Zn^{2+} sont semblables.

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de $Zn_{1-x}Mg_xO$ qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques comme: Ablation Laser Pulsé (PLD : pulsed laser deposition) [1], Epitaxy par jet moléculaire (plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE) [2], Pulvérisation magnétron RF (Rf magnetron sputtering) [3], évaporation réactive par faisceau d'électrons (reactive electron beam evaporation) [4], et le procédé sol-gel [5]. La classification de ces méthodes est présentée dans la figure (V.1).

Le sol-gel est une technique simple et performante, en plus du faible coût de fabrication des matériaux en couche mince, cette technique est contrôlable pour déposer des films semi-conducteurs de bonne qualité sur une grande surface. Sa mise en œuvre est localement réalisable, avec l'avantage d'élaborer plusieurs échantillons en une seule opération. À cause de ces avantages nous l'avons adopté pour élaborer nos couches.

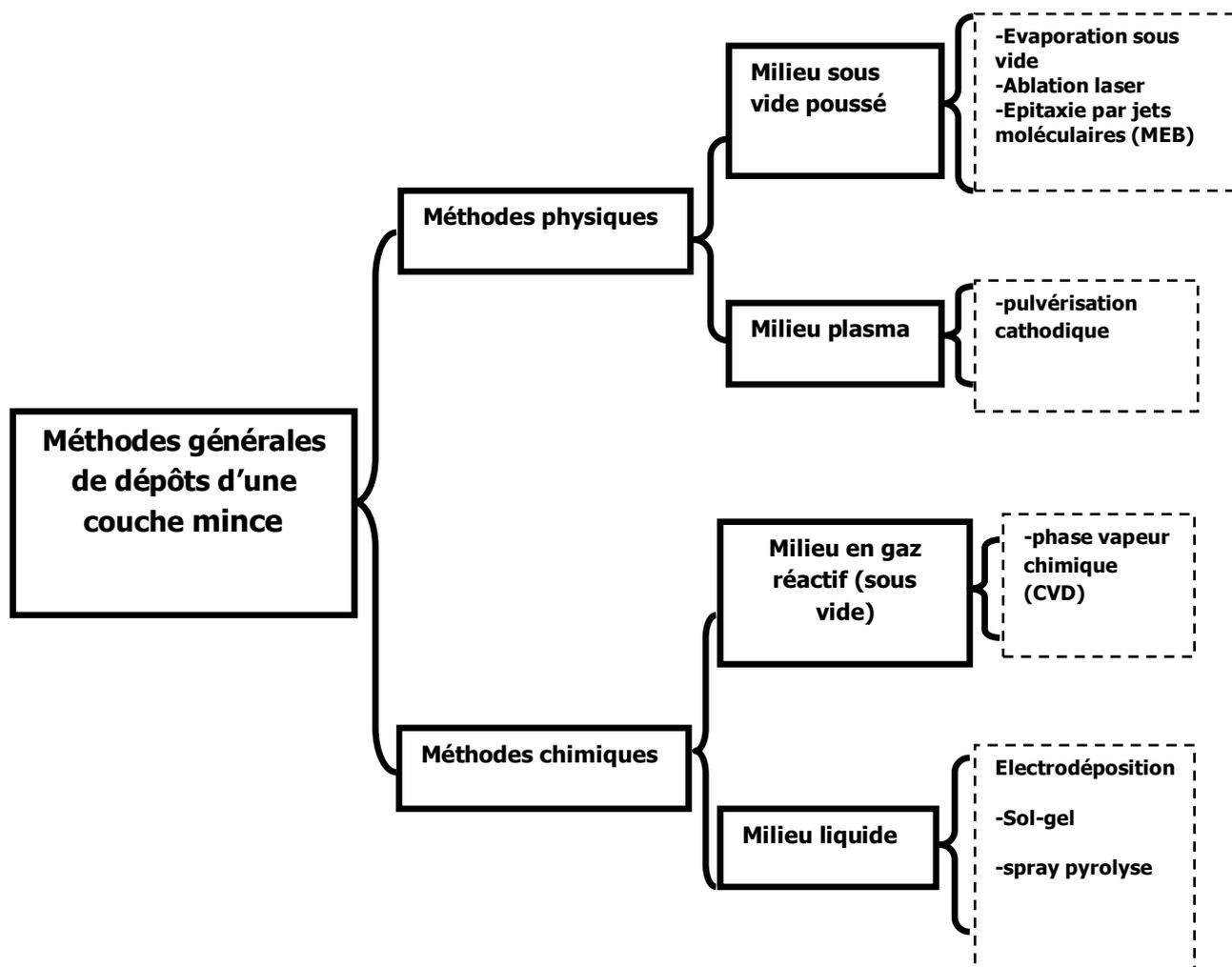


Figure V.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces.

V.3 Le principe de la technique sol-gel

La technique (solution–gélification) est une méthode d’élaboration sur une large gamme de matériaux avec différentes configurations (poudres, monolithes, films minces, ...), à partir de précurseurs en solution [6]. Elle permet de travailler dans des conditions dites de la chimie douce, en raison des synthèses réalisées à basse température, à des matériaux très purs et stœchiométriques [7]. Le principe du procédé sol-gel repose sur la polymérisation de précurseurs métalliques via des réactions d’hydrolyse-condensation à des températures relativement basses par rapport à celles rencontrées lors des synthèses classiques. Un prétraitement thermique de séchage et un recuit thermique à une certaine température appropriée sont nécessaires pour la densification du gel à un matériau solide. Le procédé sol-gel permet d’apporter des modifications sur les propriétés des matériaux en agissant sur les paramètres d’élaboration qui influent directement sur sa structure tel que : le taux d’humidité

et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt ... etc. Le processus sol-gel se réalise en quatre étapes :

1. Etape physico-chimique : étape de préparation de la solution.
2. Etape de dépôt des couches minces: à cette étape se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental.
4. Etape de densification ou traitements thermiques, où le matériau cristallin se forme et acquiert ses propriétés finales.

V.4 Principes physico-chimiques

Pour préparer la solution de départ on a besoin d'un précurseur, d'un solvant (en général un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau distillée. Les propriétés du gel dépendent de façon très précise du choix des produits et la dose de chaque composé. On définit le sol comme étant la dispersion stable de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant pour former un ensemble volumique plus important. La stabilité de cette dispersion est assurée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques et physiques [8]. Les précurseurs existent en deux types, soit des alcoxydes métalliques, soit des sels inorganiques. Les alcoxydes métalliques sont la classe de précurseurs la plus utilisée, ayant une formule générale de type $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alkyl (C_nH_{2n+1}). Ce sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs stabilisant le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendant très réactif aux groupements nucléophiles. Les réactions chimiques mettant en jeu les alcoxydes dans le procédé sol-gel sont dites de substitution nucléophile. Ils doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Donc, en fonction du type de précurseurs, on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux (ou inorganique) et voie polymérique (ou métallo-organique) [9,10].

V.4.1 Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir des sels métalliques dans des solutions aqueuses. Cette voie est peu chère et difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

V.4.2 Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la réaction. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure (V.2).

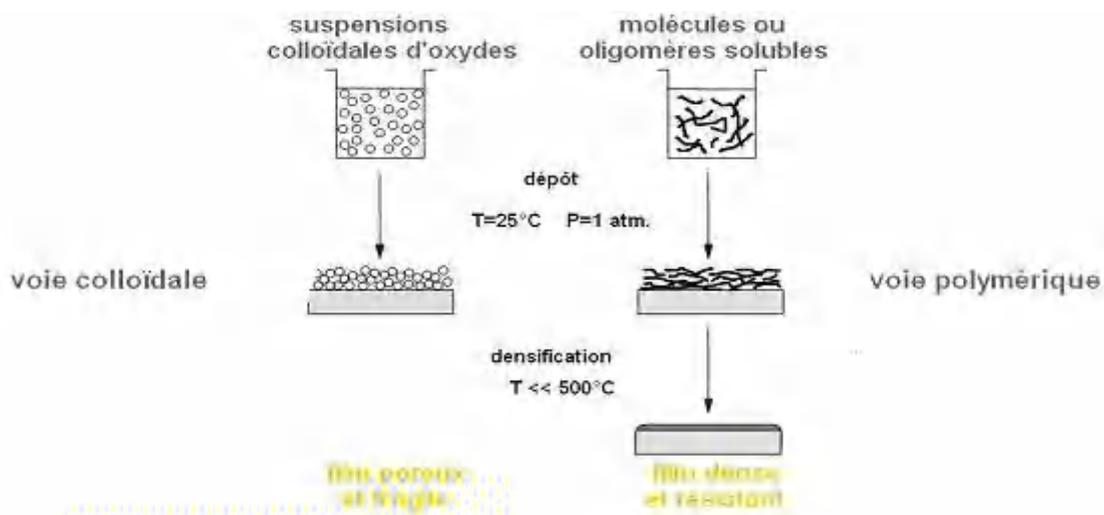


Figure V.2 Procédé sol-gel.

Seule la voie polymérique sera considérée dans le cadre de cette thèse et chaque fois que le mot procédé sol-gel est cité, il lui fera référence. La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation [6, 11].

L'hydrolyse est une substitution nucléophile sur l'atome M. Les nucléophiles habituels sont les atomes d'oxygène de l'eau, les groupements (-OH) ou (O-R) ou encore les alcools solvants. Dans la première étape, l'hydrolyse du précurseur s'amorce dès l'ajout d'eau suivant la réaction suivante :



À l'aide d'une attaque nucléophile, des monomères possédant quatre groupes fonctionnels réactifs comme le montre la figure (V.3).

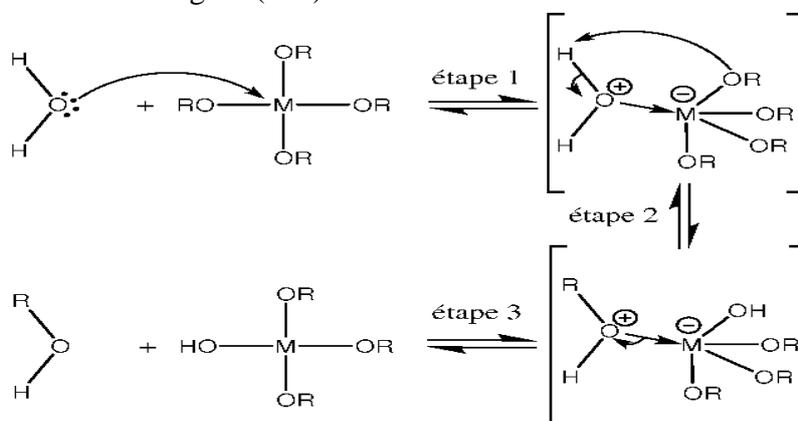


Figure V.3 Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse d'un alcoxyde métallique [15].

La seconde étape consiste à substituer un des groupes fonctionnels par un proton. Enfin la troisième étape est réalisée par le départ du groupe fonctionnel [12]. La polymérisation est complexe et peut se dérouler selon quatre mécanismes : l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation [13]. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il va se former un pont « métalloxane » (M-OM) dans le cas du Zinc appelées les « Zincoxanes » [14], avec une augmentation provisoire de la coordinance du métal, donc la construction progressive d'un réseau tridimensionnel de l'oxyde métallique. Cette réaction appelée condensation.

V.5 La transition sol-gel

Le procédé sol-gel est la transformation d'une phase liquide en une phase solide à travers des différentes étapes. Cette transformation commence par une première étape, la dissolution d'une solution homogène d'alcoxyde dans un solvant. Suite à l'hydrolyse de ces derniers en présence d'eau et d'un catalyseur se forme le "sol". Ces entités réagissent entre elles par réaction de condensation pour former un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant qu'on appelle le "gel". Ce dernier peut continuer à diffuser et à réagir par condensation, et donner un gel plus dense. Pour terminer la formation du solide une étape de séchage permettant d'éliminer les dernières traces de solvant suivis d'une étape de recuit pour faire diminuer la taille des pores dans le solide. Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

V.6 Les techniques de dépôts des couches minces

L'élaboration des couches minces sur un substrat par la voie sol-gel est réalisée par deux techniques :

- le trempage-tirage (dip-coating)
- le revêtement par centrifugation (spin coating).

La technique utilisée dans ce travail est celle appelée dip-coating. Son principe est schématisé sur la figure (V.4).

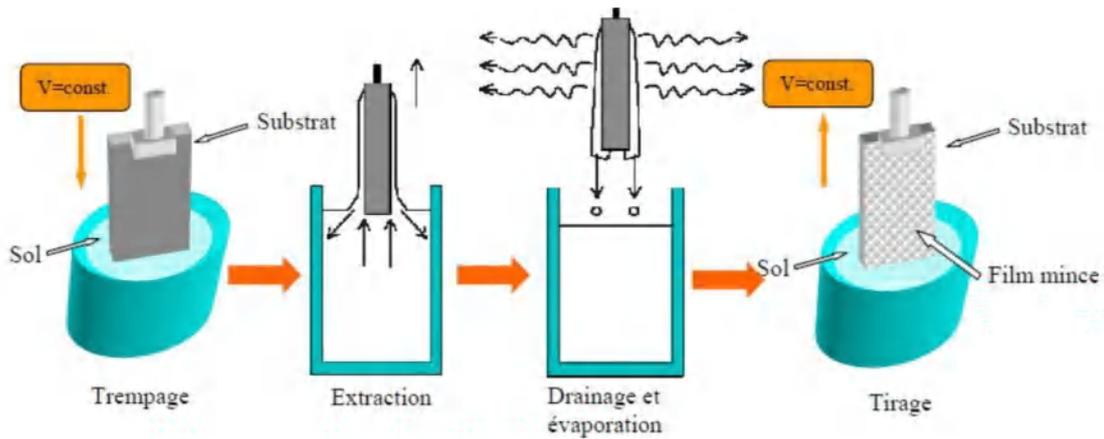


Figure V.4 Les étapes du dépôt par dip-coating.

Le dépôt des couches minces par dip-coating s'effectue en trois étapes :

- 1- la préparation des substrats.
- 2- le dépôt du film par "dip-coating".
- 3- le séchage et le traitement thermique.

Dans la première étape, les substrats sont trempés verticalement dans le "sol" avec une vitesse constante, ils sont maintenus quelques instants au repos pour réaliser des dépôts complets et réguliers sur les deux faces de l'échantillon en une seule opération. À la seconde étape et lors de la remontée, la solution va s'écouler et le solvant s'évapore sur la partie émergée. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. L'épaisseur des couches minces dépend des paramètres liés à la solution utilisée (la viscosité et densité) et à des paramètres extérieurs (la force de tirage et de gravitation).

Dans ce travail, les couches minces de « ZnO » et « $Zn_{1-x}Mg_xO$ » ont été élaborées utilisant l'appareillage (*Double speed Dip Coater du type KSV-DCX2*) pilotée par un ordinateur avec un logiciel "*KSV NIMA DC*".

V.7 Elaboration des couches minces ZnO non dopée

La solution de ZnO est préparée en utilisant de l'acétate de zinc dihydraté [Zn $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$], l'éthanol et Diéthanolamine (DEA) en tant que produit source, solvant et stabilisateur, respectivement, pour une concentration molaire de 0,5 M en dissolvant l'acétate de zinc dihydraté [Zn $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dans l'éthanol absolu. La solution résultante a été agitée par un agitateur magnétique à 50°C pendant 2 heures. On ajoute quelques gouttes de DEA pour augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dans le solvant et obtenir une solution transparente. Ce mélange est agité thermiquement encore une fois à 50°C pendant 2h et on le laisse se stabiliser pendant 24 h.

Les substrats utilisés dans le cadre de ce travail sont des lames en verre rectangulaires d'épaisseur 1mm et de surface $3.7 \times 1.3 \text{ cm}^2$. Avant de les tremper dans la solution, ils sont rincés à l'éthanol et nettoyés par l'eau distillée et bien séchés. La vitesse de revêtement par immersion était constante et le temps d'immersion était de quelques secondes. Après chaque revêtement, l'échantillon a été séché à 300°C pendant 10 minutes. Ce processus a été répété dix fois et à la fin de la séquence, la couche réalisée a été recuite à 500°C pendant 2 heures.

V.8 Elaboration des couches minces ZnMgO

Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont obtenues à partir d'un mélange : l'acétate de zinc dihydraté [$Zn(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] est utilisé en tant que matériau de départ et l'acétate de magnésium tétra hydraté [$Mg(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], en tant que source de dopant, l'éthanol et Diéthanolamine (DEA) ont été utilisés en tant que solvant et stabilisateur respectivement pour une concentration molaire de 0,5 M en dissolvant une masse d'acétate de zinc dihydraté dans un volume d'éthanol absolu. Différent taux de dopages de Mg dans la solution de ZnO ont été utilisés : 6.25%, 12.5%, 18.75%, 25%, 31.25% et 37.5%. La solution résultante a été agitée par un agitateur magnétique à 50°C pendant 2 heures. On ajoute quelques gouttes de DEA jusqu'à ce que le solvant et conduit à une solution transparente. Ce mélange est agité thermiquement encore une fois à 50°C pendant 2h et on le laisse se stabiliser pendant 24 h. Nos échantillons de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été élaborés sur un substrat de verre par le dip coating. La vitesse de revêtement par immersion était constante et le temps d'immersion était de 10 secondes. Après chaque revêtement, chaque échantillon a été séché à 300°C pendant 10 minutes. Ce processus a été répété dix fois et à la fin de la séquence, les couches réalisées ont été recuite à 500°C pendant 2 heures.

V.9 Techniques de caractérisation

Nous avons caractérisé les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ par des méthodes variées: la Diffraction de Rayons X (DRX) pour l'étude structurale et la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques. Ces mesures ont été réalisées au « Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux » de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi. Quant à la Microscopie à Force Atomique (AFM) pour l'observation de la microstructure, les analyses ont été effectuées au sein du « Laboratoire d'Etudes des Matériaux d'Electronique pour Applications Médicales (LEMEAMed), Département d'électronique, Faculté des Sciences de la Technologie, Université Frères Mentouri Constantine 1 ».

V.9.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, poly-cristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

Dans ce travail, les spectres de diffraction X des échantillons sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre ARL EQUINOX 100. La source de radiation en $CuK_{\alpha 1}$ a une longueur d'onde de 0,15406 nm en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA (Figure V.5).



Figure V.5 Image du diffractomètre: ARL EQUINOX 100.

Le principe de cette technique consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ . La diffraction se fait par les N plans réticulaires (hkl) des cristaux du matériau étudié, qui sont équidistants d'une distance d. On enregistre l'intensité détectée de ces rayons en fonction de l'angle de déviation θ du faisceau (Figure V.6).

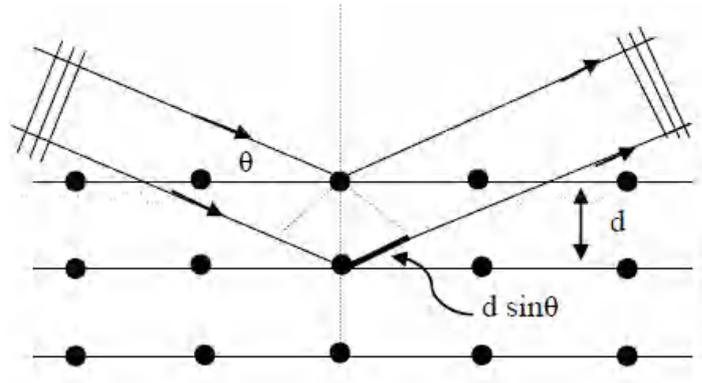


Figure V.6 Plans inter réticulaires [16].

Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg [16]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{V.1})$$

Où : $n=1,2,\dots$ Ordre de la diffraction.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- ✓ La ou les phases cristallites (position des pics).
- ✓ Les contraintes dans les grains.
- ✓ La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- ✓ Les défauts d'empilement (forme des pics).
- ✓ L'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

Les spectres de diffraction des rayons X ou (diffractogramme) montrant les pics de diffraction relative au matériau étudié et fournissent des informations importantes sur les principales propriétés :

- ✓ Identifier des phases cristallines par comparaison de nos spectres avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données JCPDS.
- ✓ calculer les paramètres de mailles (a et c) en connaissant les positions des pics et en utilisant l'équation suivante :

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

Selon la loi de Bragg on a:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (\text{V.3})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{V.4})$$

- ✓ Trouver la taille des cristallites D , en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur β ou

FWHM (FWHM: Full Width at Half Maximum) par la formule de Scherrer [17]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{V.5})$$

Où :

λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents en (nm) et θ est l'angle de Bragg en radian.

V.9.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique est une méthode d'étudier la morphologie des surfaces des couches à l'échelle atomique. Les analyses ont été réalisées avec un microscope de type A100-AFM dont les principales caractéristiques sont : XY résolution (high voltage): 2nm Z résolution (high voltage): 0.16nm et le logiciel SPM Imager program Version 4.7.

Le principe de la microscopie AFM repose sur l'analyse de la topographie d'un échantillon donné en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la pointe d'un levier et la surface de l'échantillon. Ces forces changent en fonction de la distance entre la surface et la pointe qui fait balayer la surface à analyser. L'AFM opère selon trois modes : Contact, non contact et Tapping. Nous n'utiliserons que le mode contact, c'est-à-dire la pointe reste de façon permanente en contact avec la surface analysée de façon à n'observer que l'effet des interactions faibles. L'obtention de l'image topographique AFM permet de déterminer la valeur moyenne de l'écart-type de la rugosité R_{MS} (Root Mean Square) de surface de ces couches ainsi que la taille des grains du matériau étudié. La valeur R_{MS} est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La Figure (V.7) montre le dispositif du microscope à force atomique utilisé dans notre travail.



Figure V.7. Microscope de force atomique utilisé.

V.9.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique, qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine spectral de proche l'UV-visible (200-400 nm) et proche infrarouge (200-800 nm). Cette technique permet la mesure de la transmittance et l'absorbance optique du matériau, l'estimation du gap optique (E_g) de la couche mince et des tailles des cristallites.

Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis à balayage de type JASCO V-630 (Figure V.8) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 à 1100 nm.



Figure V.8 Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630.

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). L'exploitation de ces spectres nous permet de déterminer le coefficient d'absorption α du matériau en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [18] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{V.6})$$

Où d désigne l'épaisseur du film.

Ainsi le coefficient d'absorption s'exprime par la transmittance T en (%) par la formule :

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right) \quad (\text{V.7})$$

Pour déterminer la largeur de la bande interdite (gap optique) d'un matériau semi-conducteur, il existe deux approches : l'approche graphique et la dérivée de la transmission par rapport à l'énergie.

✓ L'approche graphique

Cette approche est basée sur le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption [19] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{V.8})$$

Où :

A : une constante qui dépend de la mobilité des électrons.

α : le coefficient d'absorption

E_g : l'énergie de gap.

$h\nu$: l'énergie d'un photon sachant que :

$$E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{V.9})$$

On trace α^2 en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ et en prolongeant la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses ($\alpha^2 = 0$, on obtient la valeur de E_g (Figure V.9).

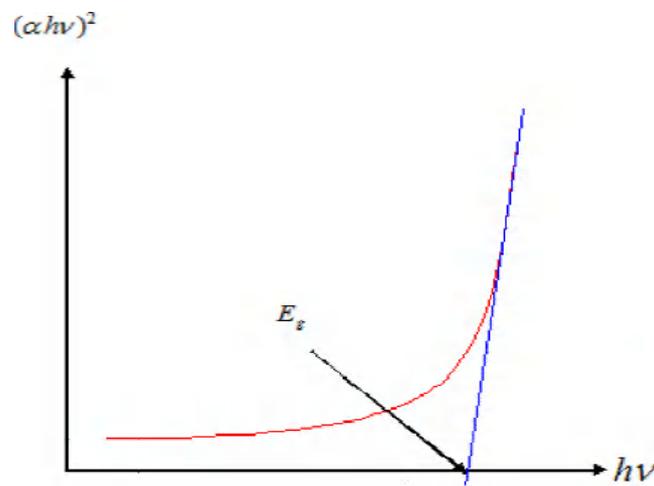


Figure V.9 Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.

✓ la première dérivée de transmission

L'approche de Tauc donne des résultats non précis à cause du traçage de la tangente, qui peut varier d'une personne à une autre. Il existe une méthode en l'estimant précise, c'est la dérivée de transmission (T) par rapport à l'énergie (E), où le pic donnant la valeur du gap optique est bien indiqué dans la référence [20]. Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode. Les spectres des dérivées sont obtenus à partir des spectres de la transmission. Nous avons pu donc déterminer l'énergie du gap optique de chaque matériau (Figure V.10).

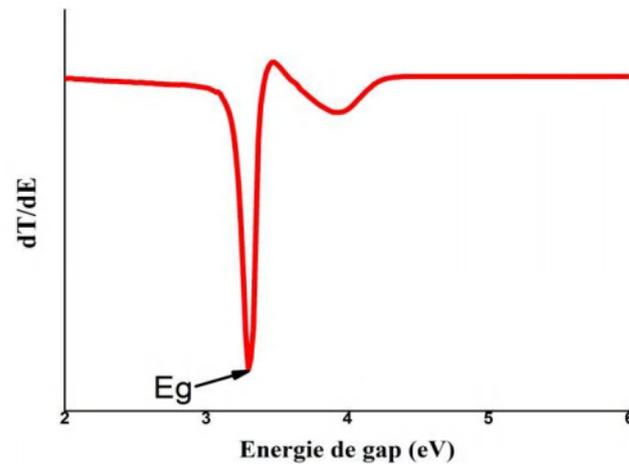


Figure V.10 Détermination du gap optique selon la première dérivée de transmittance.

Nous présentons nos résultats portant sur l'élaboration et les caractérisations structurale et optique des couches minces de ZnO et $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour les différentes concentrations "x" de Mg ($x=6.25\%$, 12.5% , 18.75% , 25% , 31.25% et 37.5%), en rappelant que ces couches ont été élaborées avec la méthode sol gel et déposées utilisant la technique dip coating.

V.10 Caractérisation structurale

La Figure V.11 représente les spectres DRX des échantillons des couches minces non dopée de ZnO et de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour les différents concentrations "x" de Mg ($x= 6.25\%$, 12.5% , 18.75% , 25% , 31.25% et 37.5%).

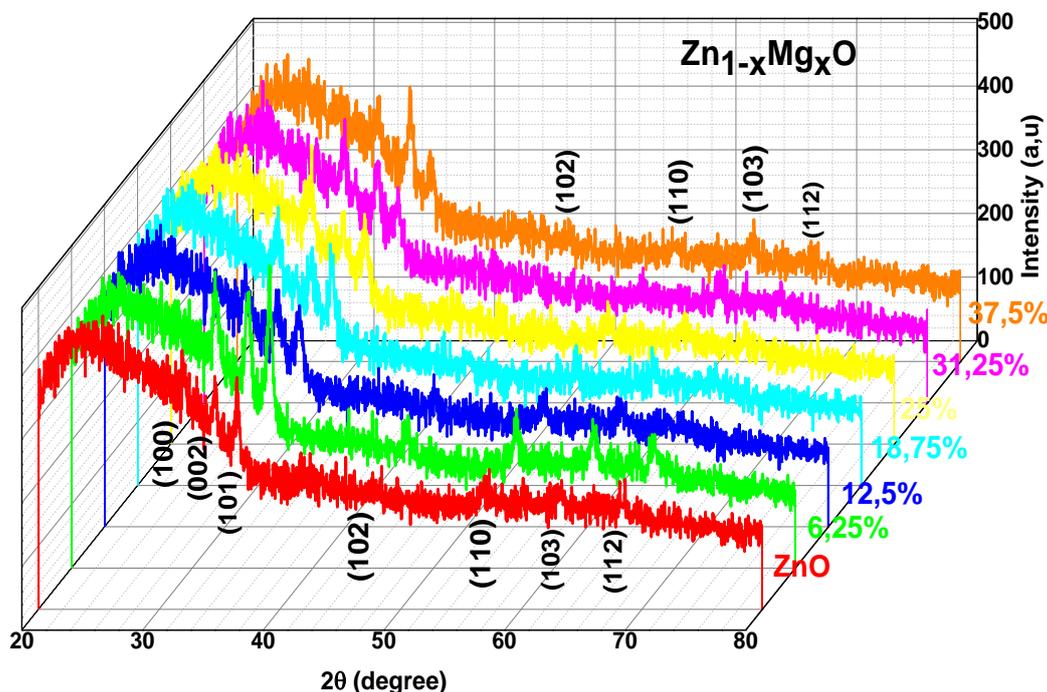


Figure V.11 Spectres de diffraction des rayons X des films $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour les différents concentrations x de Mg ($x=0\%$, 6.25% , 12.5% , 18.75% , 25% , 31.25% et 37.5%).

On constate que, les spectres de diffraction des échantillons sont composés de huit pics (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201), dont le principal (101) pour l'oxyde de zinc (ZnO) se situe à l'angle $2\theta=36.44^\circ$, et qui correspond de la structure hexagonale (Card. JCPDS N°36-1451).

Pour les pics enregistrés de $Zn_{1-x}Mg_xO$, on remarque que l'amplitude des pics est différente et leur intensité relative change avec la concentration de Mg, tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces pics augmente. En plus, les spectres de DRX ne montrent pas de pic secondaire d'oxyde de Magnésium. Les atomes de Mg se mettent en substitution dans la maille de ZnO, cela veut dire que les atomes Mg remplacent certains atomes de Zn. Par conséquent, le comportement de la substitution Mg n'a pas altéré la structure wurtzite de ZnO pour toute concentration $x < 37.5\%$. Ce qui implique que le matériau est bien cristallisé et la formation d'une structure hexagonale de wurtzite est confirmée. D'après Chebil et al. [21] la phase cubique de MgO n'était pas détectée lorsque la concentration de Mg est inférieure à 15% dans les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ développées par la méthode de dépôt thermique en phase vapeur.

À partir du spectre de DRX, nous avons estimé la taille des cristallites par la formule de Scherrer à partir au pic (002). La taille moyenne des cristallites (D) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ , avec les résultats regroupés dans le tableau (V.1).

Tableau V.1 Données structurales obtenus à partir des spectres de DRX.

Mg at.%	$2\theta(^{\circ})$ (002)	FWHM $\beta(^{\circ})$	Taille de cristallite D (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a ratio	u
0%	34,64	0,3944	22.032	3,2108	5,1749	1,6117	0,3783
6.25%	34,64	0.5704	15.237	3,2399	5,1754	1,5974	0,3806
12.5%	34,37	0.5862	14.817	3,2625	5,2147	1,5984	0,3805
18.75%	34,49	0.5943	14.619	3,2625	5,1967	1,5928	0,3814
25%	34,37	0.6138	14.149	3,2563	5,2136	1,6011	0,3800
31.25%	34,45	0.6796	12.783	3,2563	5,2021	1,5975	0,3806
37.5%	34.86	0.6856	12.686	3,2512	5,1425	1,5817	0,3832

La Figure (V.12) montre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des grains de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec la concentration de Mg. On peut remarquer qu'avec l'augmentation de la concentration de Mg, la valeur FWHM augmente progressivement tandis que la taille des cristallites D diminue, les valeurs varient de 22.032 à 12.686 nm. Ce comportement peut s'expliquer par la déformation du réseau de cristaux anisotropiques des structures des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$. Toutefois, la valeur des paramètres a , c et u des couches minces de ZnO est inférieure à celle déduite pour les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ (Figure V.13), ce qui peut être dû au remplacement des ions Zn^{+2} (0.60 Å) par des ions Mg^{+2} (0.57 Å), car en plus, le rapport c/a suit le comportement inverse.

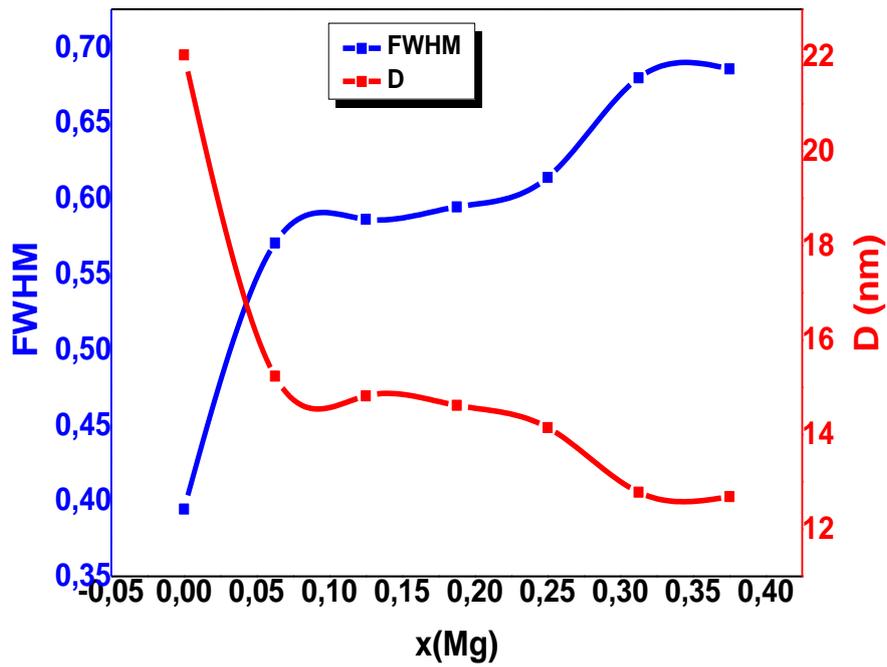


Figure V.12 Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des grains de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction des concentrations x de Mg.

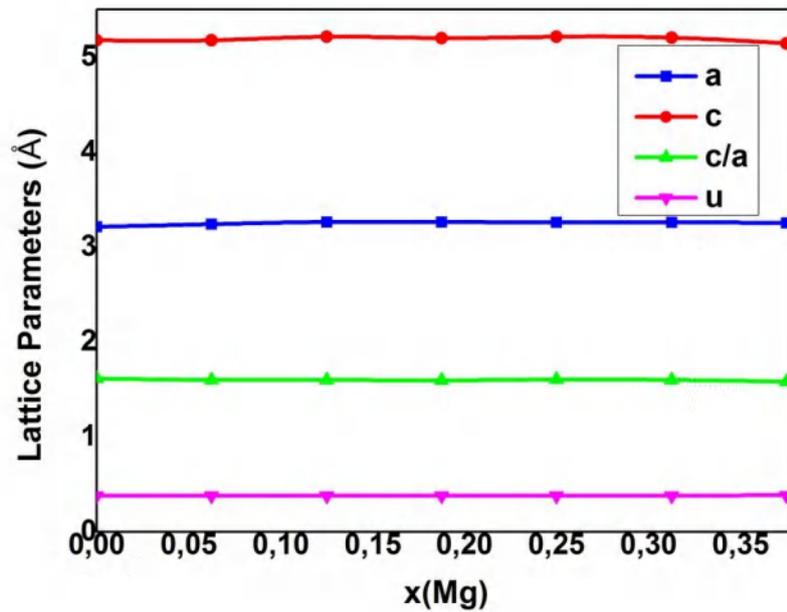


Figure V.13 Paramètres de mailles a, c, c/a et u de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.

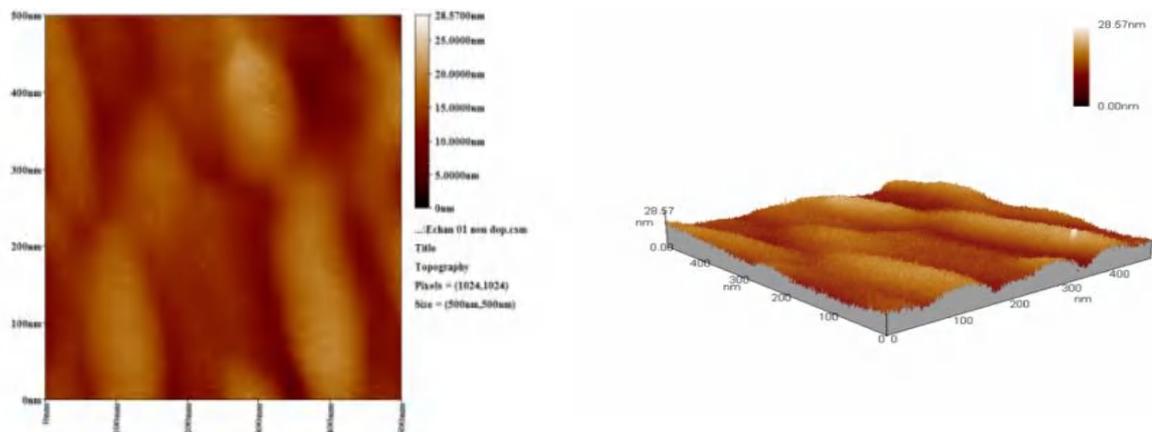
V.11 Caractérisation morphologique

Afin d'étudier la morphologie de surface des couches minces ZnO et $Zn_{1-x}Mg_xO$, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée. La Figure (V.14) montre les images 2D et 3D de morphologie de surface AFM pour la zone de balayage $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ des couches minces ZnO non dopée et $Zn_{1-x}Mg_xO$. Les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont déposées sur des substrats de verre et élaborés par dip coating avec la concentration de Mg (12,5%, 18,75% et 37,5%). La rugosité moyenne (R_a) et la moyenne quadratique (R_{ms}) ont été déterminées par l'analyse AFM. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (V.2). On peut observer que la surface de la couche mince de tous les échantillons a des grains bien arrondis, uniformes et gardant la même forme. Les images de l'AFM indiquent qu'en modifiant la concentration de Mg, la taille du grain et la rugosité de surface changent. Les résultats de la rugosité (R_a) et de la moyenne quadratique (R_{ms}) montrent que les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ fabriquées avec une concentration plus élevée de Mg présentent une rugosité de surface plus élevée.

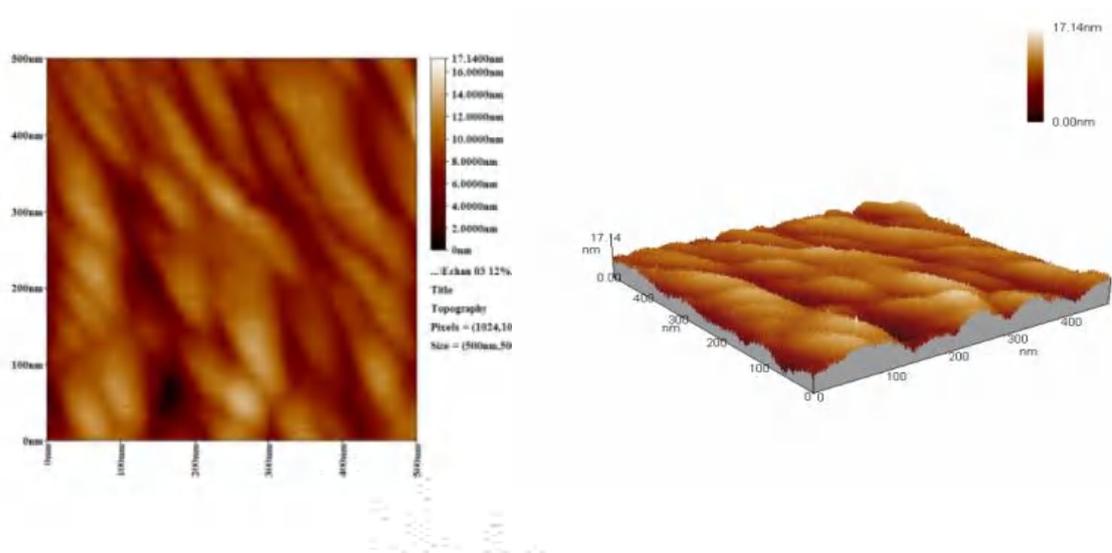
Tableau V.2 Paramètres structuraux de $Zn_{1-x}Mg_xO$ trouvés par l'AFM.

Mg at. %	0%	12.5%	18.75%	37.5%
R_a (nm)	2.34	1.66	3.55	6.02
R_{ms} (nm)	2.88	2.09	4.6	7.23

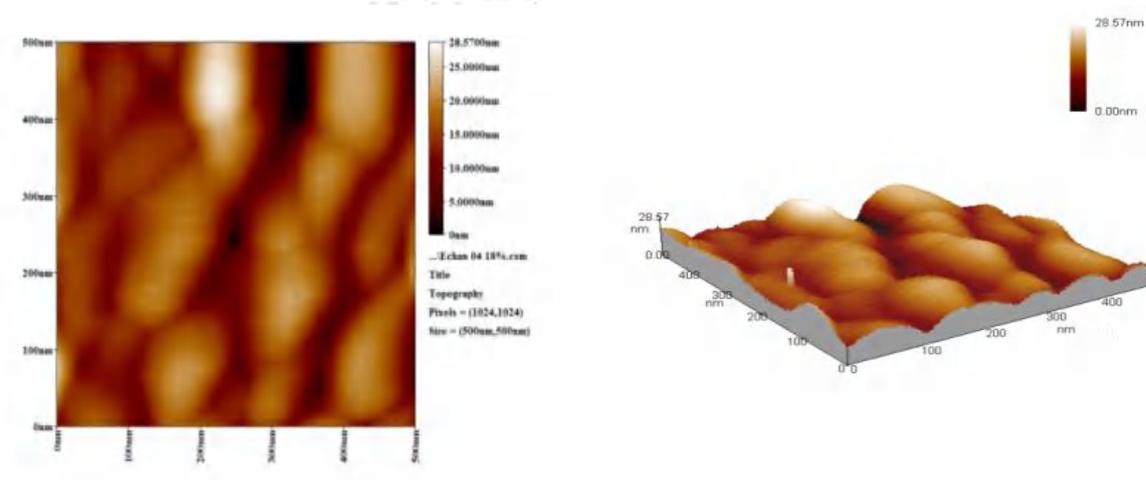
(a)



(b)



(c)



(d)

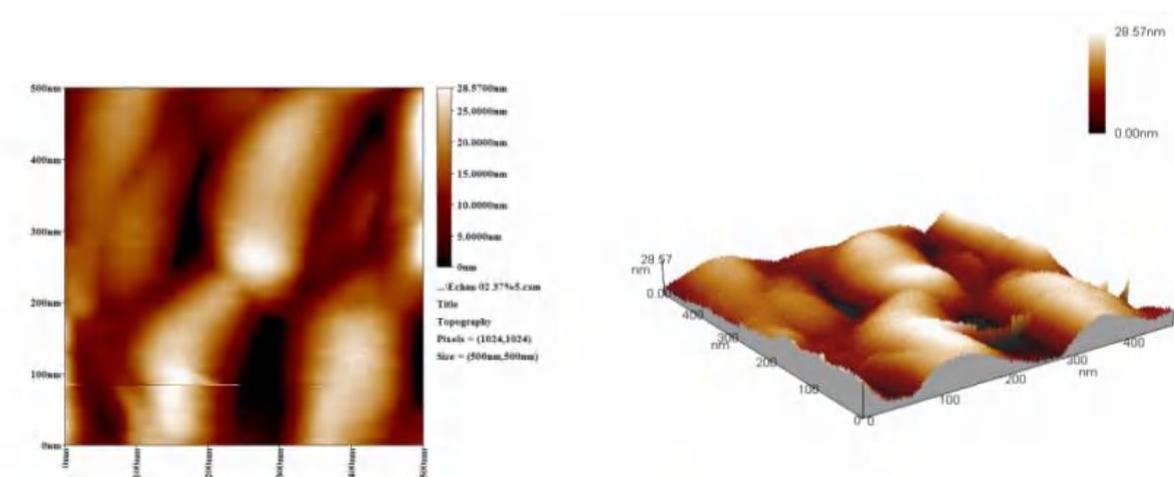


Figure V.14 Image AFM (2D et 3D) de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg : (a) ZnO non dopée, (b) Mg (12.5 %), (c) Mg (18.75 %), et (d) Mg (37.5 %).

V.12 Caractérisations optiques

La figure (V.15) représente la variation de la transmission optique des couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour différentes concentrations "x" de Mg en fonction de la longueur d'onde. Les mesures de la transmittance ont été enregistrées dans la gamme des longueurs d'onde 280 à 800 nm. Les couches minces $Zn_{1-x}Mg_xO$ présentent une transmission optique moyenne différente allant de 31 à 89 % dans la région visible. Alors que la transmission augmente, avec l'augmentation de la concentration de Mg de 6,25% à 25% et elle diminue pour "x" variant de 31,25 % à 37,5%. En effet, cette augmentation est due à l'amélioration de la cristallinité des films ainsi que des changements morphologiques dans les films $Zn_{1-x}Mg_xO$.

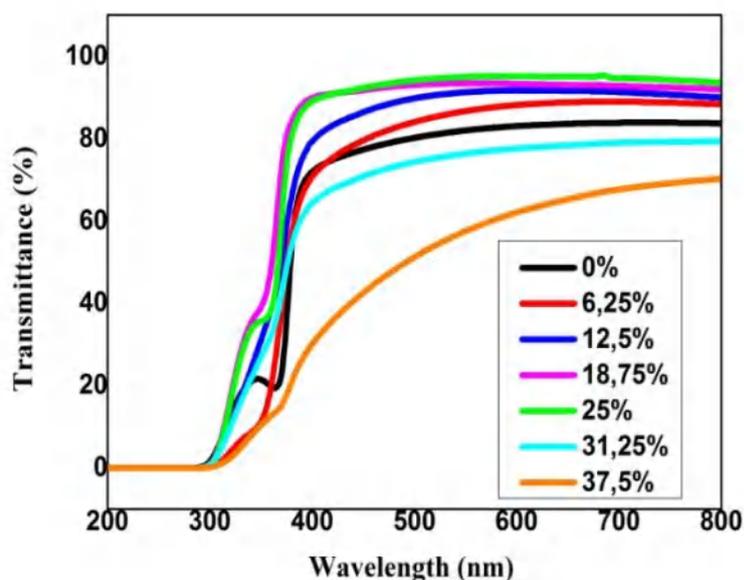


Figure V.15 Variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction des concentrations x de Mg.

Pour la détermination du gap optique nous avons utilisé la méthode de la première dérivée de la transmittance en fonction de l'énergie (Figure V.16). Le gap optique E_g des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour des différentes concentrations "x" de Mg a été déterminé à partir du minimum de la dérivée du spectre de transmission $\frac{dT}{dE}$. La variation du gap optique de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction de la concentration de Mg est résumée dans le tableau (V.3). On remarque que la valeur du gap optique est de 3.30 eV pour le ZnO non dopée, ce qui montre qu'il est un semi-conducteur avec une large bande interdite. Les résultats du gap optique pour le cas de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes concentrations du Mg montrent qu'ils sont légèrement supérieurs à celui du ZnO et ces films possèdent un gap direct dans la phase würtzite.

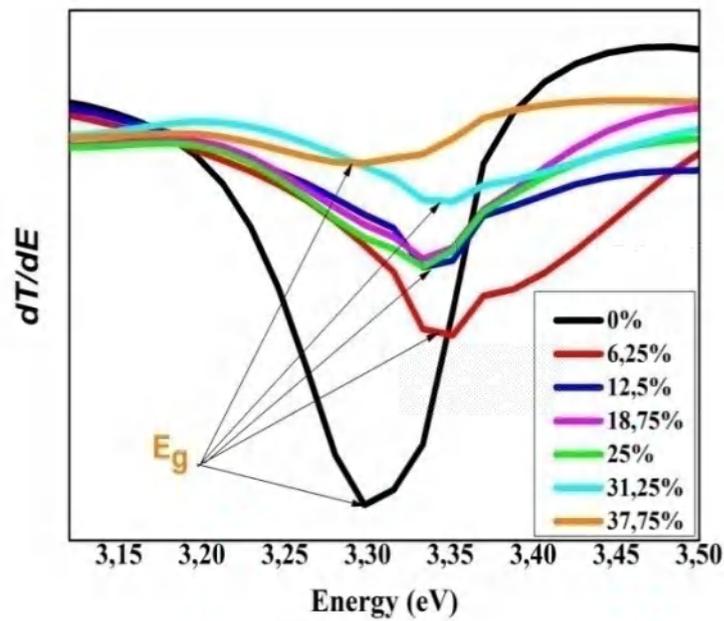


Figure V.16 Spectre de la dérivée de la transmittance en fonction de l'énergie de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des différentes concentrations x de Mg.

Tableau V.3 Gap d'énergie E_g à différentes concentrations de Mg dans les couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$

Mg at. %	Band gap energy E_g (eV)	
	Expérimentale	Référence expérimentale
0%	3.30	3.249 ^a ; 3.23 ^b
6.25%	3.35	-
12.5%	3.34	-
18.75%	3.33	-
25%	3.33	-
31.25%	3.34	-
37.5%	3.29	-

^aRef[22], ^bRef [23]

V.13 Analyse comparative des résultats théoriques et expérimentaux

L'intérêt de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et leurs alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour des différentes concentrations x de Mg. Une étude théorique et expérimentale des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à différentes concentrations " x " de Mg ($x= 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375).

En première étape, nous avons procédé à une étude théorique utilisant la méthode ab-initio FP-LAPW pour étudier ces propriétés, avec l'approximation LDA et GGA (PBEsol) pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation (mBJLDA) pour le calcul des propriétés électroniques.

En seconde étape, et afin d'étudier expérimentalement les propriétés structurales et électroniques, des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été synthétisées par la technique de Sol-gel. Ces couches sont ensuite caractérisées dans le but d'étudier les propriétés structurale, morphologique et optique.

Les paramètres essentiels déduits sont les paramètres de maille " a " et " c " et le gap d'énergie E_g .

La Figure (V.17) représente la variation des paramètres de maille " a " et " c " en fonction de la concentration " x " de Mg de $Zn_{1-x}Mg_xO$. On remarque un comportement non linéaire pour les résultats expérimentaux. On constate aussi que les résultats expérimentaux sont légèrement supérieurs à ceux correspondant aux données GGA (PBEsol) et LDA. Alors que les résultats présentés sont relativement plus proches de ceux rapportés par A. Djelal et al [24] et S. Rita John et al [25]. Les résultats des paramètres de maille " c/a " et " u " sont présentés dans la Figure (V.18). On remarque que les valeurs expérimentales présentent un comportement non linéaire en fonction de la concentration " x " et sont inférieures à celles déduites par l'approximation GGA (PBEsol) et LDA pour le paramètre " c/a " et supérieure à celles correspondant au paramètre " u ".

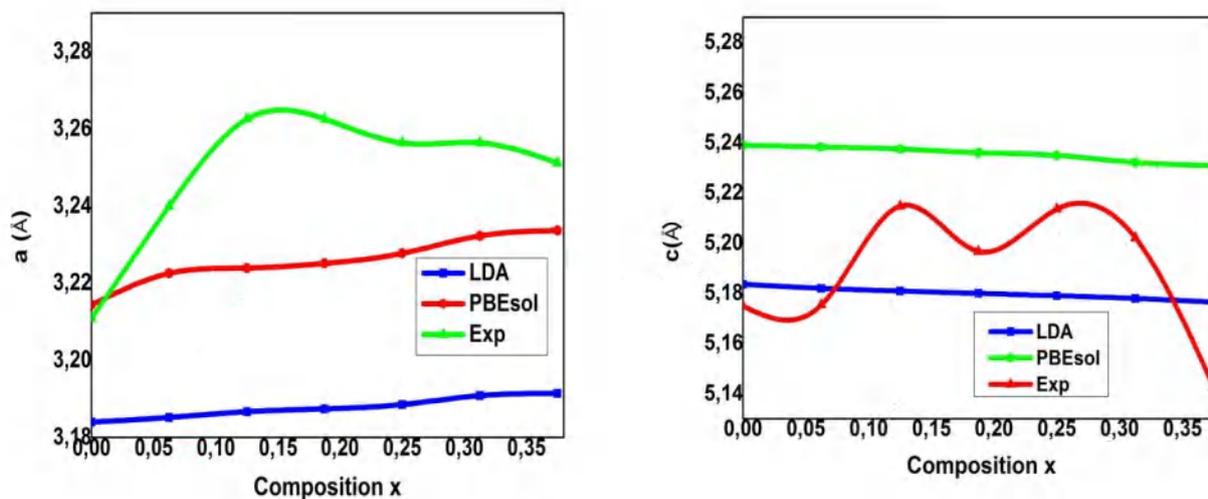


Figure V.17 Variation des paramètres de maille "a" et "c" de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration "x" de Mg ($x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase Würtzite.

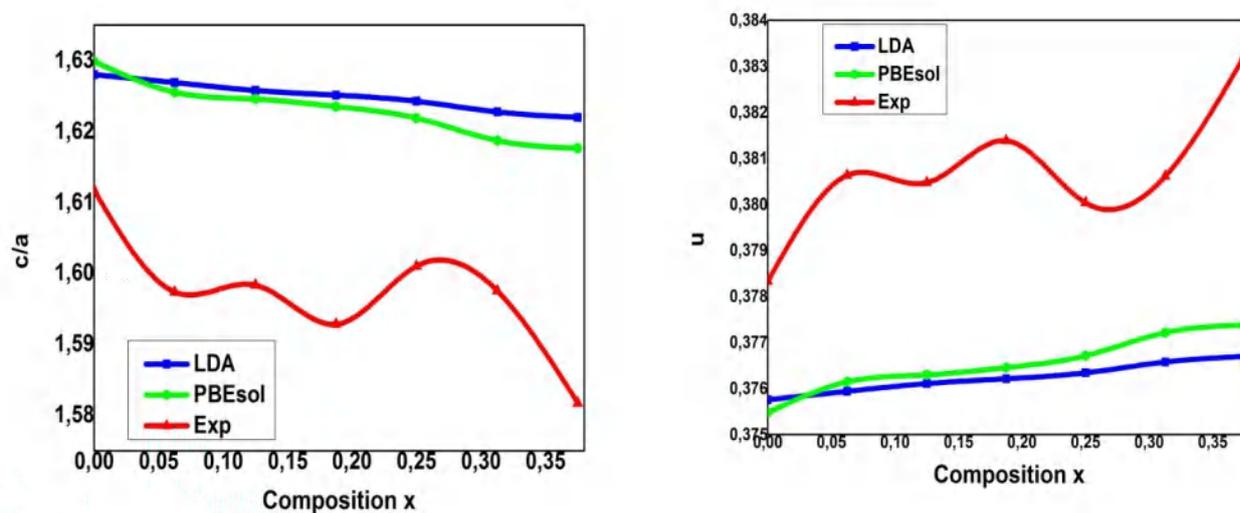


Figure V.18 Variation des paramètres de maille "c/a" et "u" de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration "x" de Mg ($x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase Würtzite.

Les résultats du gap d'énergie déduits par la méthode expérimentale et théorique (mbJLDA et PBEsol) sont présentés sur la Figure (V.19). On peut observer que le gap obtenu

à partir des méthodes mbJLDA et PBEsol augmente avec les concentrations "x" de Mg. De plus, le gap calculé expérimentalement varie faiblement avec les concentrations de Mg.

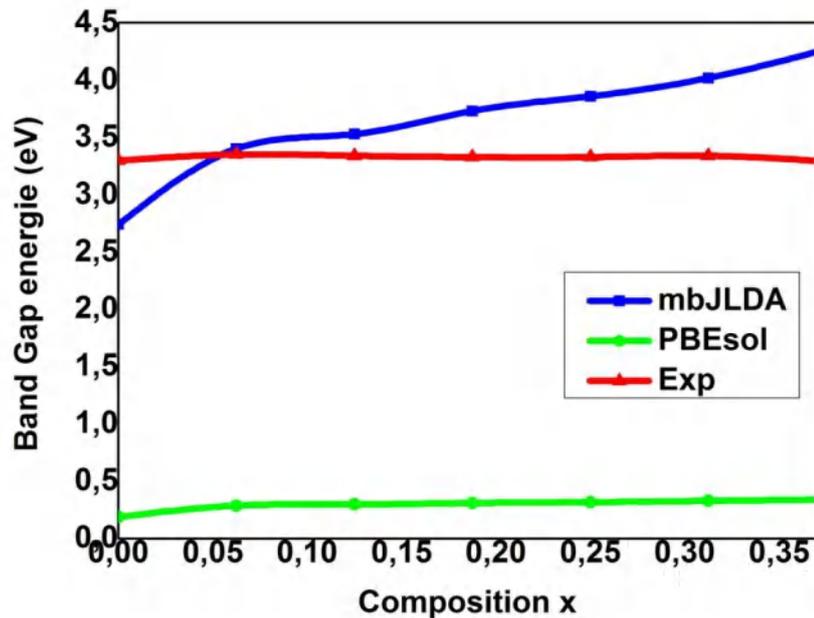


Figure V.19 Variation du gap d'énergie du $Zn_{1-x}Mg_xO$ en fonction la concentration x de Mg ($x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase Würtzite.

V.14 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur la méthode de synthèse (sol-gel) des matériaux employés dans notre étude et les différentes étapes nécessaires utilisées de la technique dip coating.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons synthétisé : l'oxyde de zinc « ZnO » non dopé et dopé par le Magnésium $Zn_{1-x}Mg_xO$ et nous avons détaillé les techniques de caractérisation utilisées pour l'accomplissement de cette étude dans le but de déterminer les différents paramètres structuraux et morphologiques de nos matériaux.

En dernière partie, les résultats d'analyse obtenus sur ces matériaux sont comparés aux résultats théoriques obtenus précédemment.

Références

- [1] M. Toshihiko, I. Nobuyasu, I. Hiroaki, S. Sasa, and I. Masataka, 'Structural and optical properties of ZnMgO thin films grown by pulsed laser deposition using ZnO-MgO multiple targets', *J. Appl. Phys.* 59, 670-673 (2007).
- [2] Thomas A. Wassner, B. Laumer, S. Maier, A. Laufer, Bruno K. Meyer, M. Stutzmann, M. Eichkoff, 'Optical properties and structural characteristics of ZnMgO grown by plasma assisted molecular beam epitaxy', *Appl. Phys.* 105, 023505 (2009).
- [3] II. Soo Kim, Byung, Teak Lee, 'Structural and optical properties of single-crystal ZnMgO thin films grown on sapphire and ZnO substrates by RF magnetron sputtering', *J. Cryst Grow*, 311 (14), 3618-3621 (2009).
- [4] J. Chen, W. Z. Shen, N. B. Chen, D. J. Qiu, and H. Z. Wu, 'The study of composition non-uniformity in ternary $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films', *J. Phys. Condens. Matter* 15.L475 (2003).
- [5] Chahra Boukaous, Azzedine Telia, David Horwat, Mohammed Salah Aida, Boubaker Boudine, Salah Ghanem, 'Influence of solvent on humidity sensing of sol-gel deposited ZnO thin films', *Phys. J. Appl. Phys.* 65: 20302(2014).
- [6] T.Kacel, "Couches minces de SnO_2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations", Thèse de magistère, université Ferhat Abbas Sétif (2007).
- [7] A. C. PIERRE; Introduction au procédé sol gel (Septima). Paris, (1992).
- [8] Céline Viazzi, "Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique", thèse de doctorat, université de Toulouse III – PAUL SABATIER (2007).
- [9] Turner Carl-W, 'Sol-gel process principales and applications', *Ceramic Bulletin*, Vol. 70.N°9, pp. 1487-1490 (1991).
- [10] D.E. Charles L.David, A. Payne, "Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics", *Mat Chem. Phys* 38, 305-324 (1994).
- [11] Boumezoued Amal, 'Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications', thèse de doctorat, université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi (2020).
- [12] Bruno PATTIER, 'Étude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques', thèse de doctorat, université du Maine (2010).
- [13] T. Jaccon, Thèse de doctorat, 'Poudres ultrafines de zircone: synthèse par voie chimique en solution', Limoges, France (1990).

- [14] D. Prochowicz, K. Sokołowski, J. Lewinski, 'Zinc hydroxides and oxides supported by organic ligands: Synthesis and structural diversity', *Coord. Chem. Rev.* 270–271, 112–126 (2014).
- [15] S. Sallard, 'Études électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels'. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan, Cachan, (2004).
- [16] Site-Web : http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg, Consulté le 19 juillet 2022.
- [17] P. SCHERRER, 'Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen', *Göttinger Nachr.*, pp 387–409 (1918).
- [18] A. Louiza, 'Elaboration par Sol-gel et études structurale et optique de poudres nanocristallines de ZnO pures et dopées à l'Aluminium', Thèse de Doctorat de université de Mentouri-Constantine, (2012).
- [19] Tauc. J., Grigorovici. R. and Vancu, 'Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium', *Physica Status Solidi (b)*, 15, 627-637, (1966).
- [20] Tahar Touam, Mohamed Atoui, Ilhem Hadjoub, Azeddine Chelouche, Boubekeur Boudine, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Abdellaziz Doghmane, 'Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO₂ thin films', *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 67: 30302 (2014).
- [21] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, 'Structural, optical and NO₂ gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method', *J. Phys. Condens. Matter*, 526 (16) 30487-2 (2016).
- [22] Karzel, H., Potzel, W. Kufferlein, M., Schiessl, W, Steiner, M., Hiller, U, Kalvius, G.M, Mitchell, D.W, Das, T.P, Blaha, P., Schwarz, K. Pasternak, M.P, 'Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures', *Phy. Rev B*, 53,11425-11438 (1996).
- [23] S. K. Neogi, R. Karmakar, A. K. Misra, A. Banerjee, D. Das, S. Bandyopadhyay, 'Physical properties of antiferromagnetic Mn doped ZnO samples: Role of impurity phase', *J. Magn. Magn. Matter.* 346-130 (2013).
- [24] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, A. Kadri, 'Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of Mg_xZn_{1-x}O alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases', *Super. Microstruct.* 109 (2017).

- [25] S. Rita John, Padmavathi, ' Ab Initio Calculations on Structural, Electronic and Optical Properties of ZnO in Würtzite Phase', Cryst. Struct.Theor.Appl. 5, 24 (2016).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales et électroniques de deux catégories de matériaux semi-conducteurs. La première catégorie est de type III-V de la famille de nitrures d'éléments III tel que les binaires AlN et InN et les ternaires $Al_{1-x}In_xN$. Tant disque la seconde catégorie, considérée de la famille des oxydes métalliques, est de type II-VI en l'occurrence le ZnO et MgO et les alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase würtzite. Les propriétés structurales et électroniques des nitrures d'éléments III ont été étudiées théoriquement et celles des oxydes métalliques ont été étudiées théoriquement et expérimentalement. L'étude théorique des propriétés structurales et électroniques a été réalisée par une méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés structurales ont été réalisées par les fonctionnelles LDA et GGA-PBEsol, tandis que les propriétés électroniques ont été analysées avec le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJLDA).

L'étude expérimentale est basée sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopé et de $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec différents taux de dopages de Mg (6.25%, 12.5%, 18.75%, 25%, 31.25% et 37.5%).

L'analyse des propriétés structurales, électroniques des composés binaires AlN et InN et leurs alliages $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase würtzite pour les différentes concentrations "x" de l'indium « In » ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), indiquent la présence d'un gap direct au point Γ . L'étude des composés binaires a révélé une parfaite concordance de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales publiées.

Concernant les alliages ternaires $Al_{1-x}In_xN$, nous avons montré que le paramètre de maille varie linéairement avec la composition "x" de l'indium « In », avec un faible paramètre de désordre ($b = -0.03$). Vu l'indisponibilité de travaux dans la littérature concernant les gaps pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats sont prédictifs et servent de références pour de futurs travaux expérimentaux et théoriques. Ensuite, nous avons calculé les densités de charges totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages $Al_{1-x}In_xN$ dans la phase würtzite, pour les différentes concentrations "x" de l'indium « In », pour nous renseigner sur la nature des liaisons chimiques de nos composés où le caractère ionique est plus prononcé.

Pour l'étude des alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ avec des concentrations "x" de Mg ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375) dans la phase würtzite où nous avons

constaté que le paramètre de maille varie linéairement avec la composition "x" de l'alliage, avec un faible paramètre de désordre ($b = -0.02$).

Notre étude sur les propriétés électroniques, le gap d'énergie et les densités de charges totales (TDOS) et partielles (PDOS) est prédictive en raison de l'indisponibilité de travaux dans la littérature concernant le ZnMgO pour les concentrations ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375). Nos résultats seront pris pour référence pour futurs travaux expérimentaux et théoriques. Nous avons calculé les structures de bandes d'énergie et la densité de charge totale (TDOS) et partielles (PDOS) où nous sommes arrivés à conclure que l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ est un semi-conducteur direct au point Γ avec une large bande interdite.

Nous sommes passés, par la suite, à élaborer des couches minces de ZnO non dopé et de ZnMgO avec des différents taux de dopages de Mg (6.25%, 12.5%, 18.75%, 25%, 31.25% et 37.5%). Les couches préparées étaient déposées sur un substrat du verre par le procédé sol-gel en utilisant la technique dip-coating.

La caractérisation de couches minces utilisées dans ce travail a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques: la Diffraction des Rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM) et spectrophotométrie UV-Visible.

La Diffraction des Rayons X a montré que tous les échantillons cristallisent dans une structure hexagonale würtzite, sans ségrégation de phase d'impureté Mg. La valeur FWHM augmente progressivement tandis que la taille cristalline D diminue avec l'augmentation de la concentration de Mg. Nous avons trouvé que le paramètre de maille "a" augmente et "c" diminue avec la concentration de Mg, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques.

L'observation de la surface des couches déposées par microscopie à force atomique (AFM), montre que tous les échantillons présentent des grains bien arrondis, uniformes gardant la même forme et dépendent de la concentration de Mg.

La spectrophotométrie UV visible a montré que tous les films présentent une transmission optique moyenne différente allant de 31 à 89 % dans la région visible. Les résultats montrent aussi que les propriétés optiques étudiées révèlent une bande interdite allant de 3.30 eV pour ($x = 0$) à 3.29 eV pour ($x = 0.375$).

L'intérêt de ce travail est l'étude théorique et expérimentale des propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnO, MgO et leurs alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ pour des différentes concentrations "x" de Mg ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ et 0.375).

En première étape, nous avons procédé à une étude théorique utilisant la méthode ab-initio FP-LAPW pour étudier ces propriétés, avec l'approximation LDA et GGA (PBEsol)

pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation (mBJLDA) pour le calcul des propriétés électroniques.

En seconde étape, et afin d'étudier expérimentalement les propriétés structurales et électroniques, des couches minces de $Zn_{1-x}Mg_xO$ ont été synthétisées par voie sol-gel utilisant la technique dip coating. Ces couches sont ensuite caractérisées dans le but d'étudier les propriétés structurale, morphologique et optique. Les paramètres essentiels déduits sont les paramètres de maille "a" et "c" et le gap d'énergie E_g .

On remarque à la fin que nos résultats expérimentaux des paramètres de maille présentent un comportement non linéaire, par rapport aux résultats théoriques. De plus, le gap obtenu théoriquement augmente tandis que le gap expérimental varie faiblement avec les concentrations "x" de Mg.

Résumé

La méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques des nitrures d'éléments III et des oxydes métalliques II-VI. Les alliages ternaires étudiés dans la phase wurtzite $Al_{1-x}In_xN$ et $Zn_{1-x}Mg_xO$ à base des composés binaires (AlN, InN) de $0 < x < 1$ et (ZnO, MgO) aux compositions de ($x = 0,0625, 0,125, 0,1875, 0,25, 0,3125$ et $0,375$) respectivement. Les propriétés structurales ont été réalisées par LDA et PBEsol-GGA, tandis que les propriétés électroniques ont été analysées avec le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJLDA) afin de vérifier la précision des bandes interdites calculées. Nous avons également élaborées des couches minces de ZnO et de ZnMgO par le procédé sol-gel en utilisant la technique de dip-coating. L'analyse XRD a confirmé que les couches minces non dopées de ZnO et de $Zn_{1-x}Mg_xO$ sont indexées sur une structure de wurtzite hexagonale sans ségrégation de phase d'impureté Mg. Nous avons trouvé que le paramètre de maille "a" augmente et "c" diminue avec la concentration de Mg, les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques. Les résultats montrent aussi que les propriétés optiques étudiées par un spectrophotomètre UV-Visible ont révélé une bande interdite allant de 3.30 eV pour ($x = 0$) à 3.29 eV pour ($x = 0.375$).

MOTS CLÉS : $Al_{1-x}In_xN$, $Zn_{1-x}Mg_xO$, DFT, Sol-gel, couches minces, Propriétés structurales, Propriétés électroniques.

Abstract

The linearized augmented plane wave (FP-LAPW) ab-initio method implemented by the Wien2k code within the framework of the density functional theory (DFT) was applied to study the structural, electronic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ based on the binary compounds AlN, InN, ZnO and MgO with compositions of $0 < x < 1$ for $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ and of ($x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.3125$ and 0.375) for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ in the würtzite phase. The structural properties were performed by LDA and PBEsol-GGA, while electronic properties were calculated with the modified Becke-Johnson (mBJLDA) potential for a better band gap accuracy of the calculated band gaps. ZnO and ZnMgO thin films were synthesized by a sol-gel process using dip coating technique. The XRD analysis has confirmed that $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films conserve the hexagonal würtzite structure throughout the whole studied concentrations. The lattice parameter "a" increases and "c" decreases with Mg content, which are in agreement with the theoretical results. The optical properties studied by a dual-beam UV-vis spectrophotometer revealed a band gap ranging from 3.30 eV for $x=0$ to 3.29 eV for $x=0.375$. The results show agreement with all the calculated lattice parameters and the band gap energy E_g . The results found may be useful for photoelectric devices.

Keywords: $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, DFT, Thin films, Sol-gel, Structural properties, Electronic properties.

الملخص

تم تطبيق طريقة ab-initio للموجات المستوية المعززة الخطية (FP-LAPW) المنفذة بواسطة كود Wien2k في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية الإلكترونية للسبائك الثلاثية $Al_{1-x}In_xN$ و $Zn_{1-x}Mg_xO$ بناءً على المركبات الثنائية AlN , InN , ZnO و MgO بتركيبات $0 < x < 1$ لـ $Al_{1-x}In_xN$ و 0.125 و 0.1875 و 0.25 و 0.3125 و 0.0625 لـ $Zn_{1-x}Mg_xO$ في مرحلة würtzite. تم إجراء الخصائص الهيكلية بواسطة LDA و PBEsol-GGA ، بينما تم تحليل الخصائص الإلكترونية باستخدام إمكانات Becke-Johnson المعدلة (mBJLDA) للتحقق من دقة فجوات النطاق المحسوبة. لقد طورنا أيضًا طبقات رقيقة من ZnO و $ZnMgO$ من خلال عملية sol-gel باستخدام تقنية الطلاء بالغمس. أكد تحليل XRD أن الأفلام الرقيقة ZnO و $Zn_{1-x}Mg_xO$ غير المغطاة مجهزة إلى هيكل würtzite سداسي بدون فصل طور الشوائب MgO . وجدنا أن المعامل الشبكي "a" يزداد و "c" يتناقص مع تركيز المغنيسيوم ، والنتائج التي تم الحصول عليها في توافق جيد مع النتائج النظرية. أظهرت النتائج أيضًا أن الخواص البصرية التي تمت دراستها بواسطة مقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي كشفت عن فجوة نطاق تتراوح من 3.30 eV من أجل $(x = 0)$ إلى 3.29 eV لـ $(x = 0.375)$. أظهرت النتائج توافقًا مع جميع معاملات الشبكة المحسوبة وطاقة فجوة الحزمة على سبيل المثال. قد تكون النتائج التي تم العثور عليها مفيدة للأجهزة الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية : الخواص الهيكلية و الإلكترونية ، $Al_{1-x}In_xN$, $Zn_{1-x}Mg_xO$, DFT, Sol-gel,

Liste des travaux

Listes des publications et communications

Publications Internationales

1- F.Z. Aouacheria , A. Teli, R. Soudous, A. Meziani, L. Semra, “ Experimental and theoretical study on structural and electronic properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ from ($x=0$ to 0.375) in wurtzite phase”, Journal of Micro and Nanostructures., Volume 164, 107155 (13 pages), April 2022, ISSN : 2773-0123

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2022.107155>

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0749603622000088?dgcid=rss_sd_all

Communications Internationales

1- F.Z. Aouacheria , A. Teli, A. Meziani, “ Investigation on Structural and Electronic Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ in Wurtzite Phase Using First Principal calculations,” International Conference on Design & Test of Integrated Micro & Nano-Systems (DTS), IEEE, 07-10 June 2020, Hammamet, Tunisia.

ISBN: 978-1-7281-5429-9 (978-1-7281-5428-2)

DOI: [10.1109/DTS48731.2020.9196142](https://doi.org/10.1109/DTS48731.2020.9196142)

URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9196142>

2- F.Z. Aouacheria , A. Teli, , “Electronic structural and optical properties for $Zn_{1-x}Mg_xO$ using Ab-initio study”, The 1st international conference on renewable materials and energies (ICRME), October 26-27, 2022, Ouargla, Algeria.

URL: <https://icrme2022.sciencesconf.org/>