



**UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE**

**Faculté des Sciences et Techniques**

**Béni-Mellal**

*Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques*

*Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquées (MPA)*



Présentée par

**KHUILI MOHAMED**

Pour l'obtention du grade de  
**DOCTEUR**

*Spécialité : Physique des Matériaux et Modélisation*

---

---

**Etude par la méthode DFT des oxydes conducteurs  
transparents n-ZnO, p-ZnO et nanostructures ZnO pour  
des applications en photovoltaïque**

---

---

Soutenue le 29/12/2017 à 09h devant la commission d'examen composée de :

Président	: Pr. El Houssine ATMANI	PES	FST -Mohammedia
Rapporteurs	: Pr. Youssef EL AMRAOUI	PES	FS- Rabat
	: Pr. Mohammed SAHLAOUI	PES	FST - Béni Mellal
	: Pr. Hassan GRIMECH	PH	FST - Béni Mellal
	: Pr. Ahmed LIBA	PES	FST - Béni Mellal
Examineurs	: Pr. Mimoun EL MARSSI	PES	Université de Picardie, Amiens, France
	: Pr. Nejma FAZOUAN	PES	FST - Mohammedia
Co-Directeur de thèse	: Pr. Hassna ABOU EL MAKARIM	PES	FS- Rabat

## Résumé

L'objectif de cette thèse est d'analyser les propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques du matériau ZnO massif et nanostructuré pur et dopé "type n" et "type p" pour obtenir un matériau fonctionnalisé offrant la possibilité de contribuer au développement de la filière solaire photovoltaïque (PV). L'étude a été menée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie du transport de Boltzmann. L'étude des propriétés des trois phases wurtzite, rocksalt et zinc blende de ZnO pur avec différentes approximations de fonctionnelles d'échange et corrélation GGA et mBJ a montré la bonne transparence de ces structures dans le visible et leur faible conductivité électrique. Le dopage de ZnO par les éléments du groupe III Al, Ga et In a montré une amélioration des propriétés optiques par dopage Al et électrique par dopage au Ga. Le codopage de ZnO avec l'Al et le Ga a permis pour des concentrations bien optimisées l'obtention de propriétés électriques et optiques adéquates répondant aux exigences de son application en photovoltaïque. Le dopage de ZnO par l'élément alcalino-terreux Mg a montré que l'insertion du Mg ne détériore pas la structure hexagonale de ZnO mais en revanche réduit la conductivité électrique avec une modulation du gap optique qui shift vers le bleu. Le codopage de ZnO par les éléments Mg et Al a montré une nette amélioration de la conductivité électrique mais aussi une modulation du gap avec un élargissement du spectre de transmission vers l'UV favorisant ce type de matériau pour des applications aussi bien en optoélectronique qu'en photovoltaïque. Le dopage de ZnO par le Li a été abordé pour essayer d'élucider et de comprendre la problématique majeure rencontrée expérimentalement pour obtenir un dopage de type p. Une étude de stabilité d'insertion du Li dans les sites substitutionnels ainsi que interstitiels (octaédrique ou tétraédrique) a été faite. Il a été montré que le site octaédrique est la position la plus favorable énergétiquement pour l'insertion du Li mais la configuration obtenue d'un point de vue structure électronique est de type n. Ce résultat pourra expliquer la difficulté rencontrée lors de l'élaboration de ZnO dopé Li qui se transforme rapidement du type p au type n. Aussi la structure de bande de la substitution du Zn par le Li a montré une conductivité de type p s'accompagnant d'une augmentation de l'énergie de formation et donc d'une instabilité du système. Cette instabilité a été remédié par le codopage (2Li,F) mais la conductivité électrique dans ce cas se trouve diminuée comparée à celle de ZnO dopé uniquement Li. Le calcul des propriétés électroniques des nanostructures 2D pures et dopées Mg montre un élargissement de la bande interdite d'environ 50% par rapport à celui de ZnO massif. L'absorption et la réflectivité de ces nanostructures se trouvent diminuer reflétant leur bonne transmittance. Ces propriétés constituent un atout pour ces nanostructures 2D de ZnO pour leurs utilisations dans les dispositifs pour l'optoélectronique et le photovoltaïque.

## *Abstract*

The aim of this thesis is to analyze the structural, electronic, optical and electrical properties of the bulk and nanostructured pure and doped ZnO material doped n-type and p-type to obtain a functionalized material offering the possibility to contribute to the development of the solar photovoltaic (PV) domain. The study was carried out in the framework of the density functional theory (DFT) and the Boltzmann transport theory. The study of the properties of the three wurtzite, rocksalt and zinc blende phases of pure ZnO with different functional and exchange correlations GGA and mBJ, showed the good transparency of these structures in the visible range and their low electrical conductivity. The doping of ZnO by the elements of group III Al, Ga and In showed an improvement of the optical properties by doping Al and electrical one by Ga doping. The coding of ZnO with Al and Ga allowed for well-optimized concentrations to obtain a suitable electrical and optical properties meeting the requirements of its application in photovoltaics. The doping of ZnO by the alkaline earth element Mg showed that the insertion of the Mg does not deteriorate the hexagonal structure of ZnO but on the other hand reduces its electrical conductivity with a modulation of the optical gap which blue shifted. The codoping of ZnO by the elements Mg and Al showed a remarkable improvement in the electrical conductivity and also a modulation of the gap with a widening of the spectrum of transmittance towards the UV range allowing this material for its application in optoelectronics as well as in photovoltaics domain. The Li doping of ZnO has been approached in an attempt to elucidate and understand the major problem encountered experimentally in order to obtain a p-type doping. A study of the stability of Li insertion in substitutional as well as interstitial (octahedral or tetrahedral) sites was made. It has been shown that the octahedral site is the most energetically favorable position for the insertion of Li but the configuration obtained from an electronic structure point of view is n-type. This result may explain the difficulty encountered in the production of Li-doped ZnO which rapidly changes from p-type to n-type. Therefore, the band strength of the Zn substitution by the Li has shown a p-type conductivity accompanied by an increase in the formation energy and therefore instability of the system. This instability was remedied by codoping (2Li, F) but the electrical conductivity in this case is decreased compared to that of ZnO doped only by Li atoms. The calculation of the electronic properties of pure and Mg doped 2D nanostructures shows an enlargement about 50% of the optical band gap compared to that of bulk ZnO. The absorption and reflectivity of these nanostructures are decreasing reflecting their good transmittance. These properties are an advantage for these ZnO 2D nanostructures for their applications in devices for optoelectronics and photovoltaics.

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents qui ont toujours été là pour moi tout au long de mes études.*

*A ma famille, qui m'a beaucoup aidé à devenir ce que je suis et pour sa présence à mes côtés.*

*A Nizar, Abdellatif, soufiane, Ayoub, Nadia, Hafsa, Noura, Youssra et Chaymae.*

*A mes professeurs, qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances en me donnant informations et conseils.*

*A Zidani Mohamed, Mekaoui Abdelhamid et à tous mes amis et tous ceux qui me sont chers.*

*A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux, de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame Nejma FAZOUAN, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant de me donner l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse. Ses compétences scientifiques, ses multiples conseils tout en me laissant l'initiative m'ont permis d'accomplir ce travail dans de très bonnes conditions. J'ai été aussi extrêmement sensible à ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail. Il est pour moi un privilège d'être son étudiant.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma co-directrice de thèse Madame Hassna ABOU EL MAKARIM, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Mohamed V, de Rabat. Merci pour toute la patience et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard. Ses conseils et remarques constructives m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux et de ce mémoire. Ses encouragements constants m'ont donné suffisamment de confiance en moi pour mener cette thèse à bout.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur El Houssine ATMANI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ma thèse. Je souhaite lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour les efforts qu'il a déployés afin de présenter mon travail dans des meilleures conditions.

Je remercie vivement Monsieur Youssef EL AMRAOUI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Messieurs Mohammed SAHLAOUI et Hassan GRIMECH, Professeurs de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés de rapporter ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ahmed LIBA, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal et à

Monsieur Mimoun EL MARSSI, Professeur à l'Université de Picardie à Amiens, France, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineurs.

Mes remerciements vont également au Professeur Mohammed Sajieddine, Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal de m'avoir accueilli au Laboratoire.

Je voudrais aussi remercier Dr. UI Bakhtiar de la Faculté des Sciences, Université de Technologie de Malaisie et aussi Dr. Roger Nadler de l'université de seville pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour utiliser les codes Wien2k et CP2K.

J'associe à ces remerciements tous les membres du Laboratoire de Physique des Matériaux en particulier Ghizlan El Hallani et Adil Es-Smairi avec qui j'ai eu de longues discussions autour de la thématique de ZnO.

Enfin j'ai une pensée particulière pour mes parents et toute la famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu, et qui m'ont appris la valeur du travail et du savoir, ce dont je leur en suis chaleureusement reconnaissant.

## Liste des figures

Figure I-1: Evolution du nombre de publications traitant le ZnO et le SnO <sub>2</sub> depuis 1993 à 2017 (Recherche effectuée sur ScienceDirect). .....	5
Figure I-2: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (gauche) et synthétisé (droite). 8	8
Figure I-3: Représentation des différentes structures cristallines du ZnO et paramètres de la maille élémentaire de la phase wurtzite. ....	8
Figure I-4: Structure de bande de ZnO calculée par la fonction hybride HSE . ....	11
Figure I-5: Transmittance de ZnO en fonction de la longueur d'onde des films minces de ZnO à différentes températures (a), Spectre de Photoluminescence d'une couche de ZnO obtenu à 4.2 K (b). ....	12
Figure I-6: Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts .....	13
Figure I-7 : LED à hétérojonction GZO(ZnO dopé Ga)/p-GaN . ....	15
Figure I-8: Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. ....	16
Figure I-9 : Schéma représentatif du capteur réalisé par Santra et al .(a) et image de microscopie optique du capteur (b). ....	17
Figure II-1 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn Sham. ....	26
Figure II-2 :Subdivision de l'espace en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.....	33
Figure II-3: Illustration schématique du remplacement du vrai potentiel $V(r)$ et la vraie fonction d'onde $\varphi$ par un pseudopotentiel $V_{ps}$ fictif et la pseudo-fonction d'onde $\varphi_{ps}$ respectivement. Pour $r > r_c$ , le pseudopotentiel et la fonction d'onde deviennent identiques. ....	37
Figure II-4 : La structure du programme Wien2k .....	40
Figure III-1: Cellules des trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt de ZnO.....	45
Figure III-2: Convergence du nombre de $K$ -points, la taille de la base et l'expansion de Fourier de la densité de charge.....	47
Figure III-3 : Energies totales des cellules unitaires en fonction des volumes des structures wurtzite, zinc blende et rocksalt. Les lignes en pointillées représentent l'énergie calculée et les lignes continues représentent l'ajustement par l'équation d'état de Murnaghan. ....	48
Figure III-4: Variation du paramètre interne $u$ en fonction du rapport $c/a$ . ....	50
Figure III-5: Spectre simulé de diffraction des rayons X des phases (B1), (B3) et (B4). ....	51
Figure III-6: Contours d'isodensité électronique dans le plan (110) des trois phases de ZnO.52	52
Figure III-7: Structures de bandes calculées pour les trois phases de ZnO.....	53
Figure III-8: Densités totale et partielle des états pour les phases wurtzite, rocksalt et zinc blende utilisant les deux approximations GGA (courbes remplies) et GGA-mBJ (courbes hachurées).....	55
Figure III-9: Fractionnement de la bande d des phases wurtzite (B4), zinc blende (B3) et rocksalt (B1). ....	57
Figure III-10: Fonction diélectrique des phases wurtzite (a), rocksalt (b) et zinc blende (c). Les lignes en pointillée représentent les parties réelles, les lignes continues correspondent aux parties imaginaires de la fonction diélectrique.....	60

Figure III-11: Perte d'énergie $L(\omega)$ , coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ , réflectivité $R(\omega)$ pour les phases B1, B3 et B4 de ZnO. ....	62
Figure III-12: Réflectivité (a), coefficient d'absorption (b), transmittance (c) et indice de réfraction (d) des phases B1, B3 et B4 de ZnO dans les régions UV et visible.....	63
Figure III-13: Conductivité électrique des électrons et des trous en fonction de leurs concentrations.....	66
Figure III-14: Concentration $n$ des électrons en fonction de la température.....	66
Figure III-15: Conductivité électrique par temps de relaxation calculée en fonction de la concentration des porteurs de charge $n$ . ....	67
Figure III-16: Coefficient de Seebeck calculé $S(T, n)$ pour ZnO en phase wurtzite, zinc blende et rocksalt.....	68
Figure III-17: Facteur de puissance calculé pour les différentes phases de ZnO.....	69
Figure III-18: Facteur de mérite $ZT$ des trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt en fonction des concentrations des porteurs de charge $n$ . ....	70
Figure IV-1 : Cellule unitaire et super-cellule de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.....	75
Figure IV-2: Spectres de diffraction des rayons X simulés de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125%.....	78
Figure IV-3: Structure de bande d'énergie de ZnO pur et dopé Al, Ga et In à 3.125%.....	79
Figure IV-4: Densités partielles et totales des états de ZnO pur (a), ZnO dopé Al (b), ZnO dopé Ga (c) et ZnO dopé In (d) à 3.125%. ....	80
Figure IV-5: Partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125%.....	81
Figure IV-6: Coefficient d'absorption (a), réflectivité (b) et transmittance (c) de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.....	82
Figure IV-7: Gap optique de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.....	83
Figure IV-8: Indice de réfraction de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125% ....	84
Figure IV-9: Conductivité électrique expérimentale et conductivité électrique calculée de ZnO pur et dopée par Al, Ga ou In à 3.125%.....	85
Figure IV-10: Structure de bande de ZnO dopé Al à différentes concentrations.....	88
Figure IV-11: Etats occupés (couleur bleue) près du bas de la bande de conduction de ZnO dopé Al avec différentes concentrations en Al.....	89
Figure IV-12: Evolution de l'énergie de gap et de la concentration des porteurs de charges en fonction de la concentration en Al. ....	89
Figure IV-13: Transmittance, coefficient d'absorption et réflectivité d'AZO pour diverses concentrations en Al.....	90
Figure IV-14: Evolution de la concentration et la mobilité des porteurs de charges ainsi que la conductivité électrique en fonction de la concentration en Al. ....	91
Figure IV-15: Supercellules de ZnO codopé pour différents sites de substitution Al et Ga. Les atomes Al et Ga: sont dans le même plan pour la configuration (a) alors qu'ils sont dans deux plans différent le long de l'axe $c$ pour les configurations (b) et (c). ....	93
Figure IV-16: Structure de bandes d'énergie de ZnO codopé à 3.125% Al avec 3.125% Ga (a) et ZnO codopé à 3.125% Al avec 6.25% Ga (b). ....	96
Figure IV-17: Densités d'états partielles et totales de ZnO codopé à 3.125% Al et 3.125% Ga (a) et 6.25% Ga (b). ....	96



Figure IV-18: Transmittance et l'absorption de ZnO dopé Al et codopé (Al,Ga).	97
Figure IV-19 : Paramètres structuraux a et c du ZnO pur et dopé à différentes concentrations en Mg.	101
Figure IV-20: Densité d'états partielle et totale de ZnO dopé Mg à 3.125%.	102
Figure IV-21: Structure de bandes d'énergies de ZnO dopé Mg.	103
Figure IV-22: Energie de gap en fonction de la concentration de ZnO dopé Mg.	104
Figure IV-23: Energie de gap de ZnO dopé Mg en fonction de la concentration en Mg et son fit polynomial.	107
Figure IV-24: Transmittance, absorption et réflectivité de ZnO pur et dopé Mg.	107
Figure IV-25: Gap optique et fonction diélectrique de ZnO dopé Mg (a). Indice de réfraction de ZnO pur et dopé (b).	108
Figure IV-26: Conductivité électrique de ZnO dopé Mg.	109
Figure IV-27: Supercellules de ZnO wurtzite (128 atomes) pour différents sites de substitution Mg et Al. Les atomes Al et Mg: sont dans le même plan pour les configurations (A) et (B) alors qu'ils sont dans un plan différent le long de l'axe c pour (C) et (D).	111
Figure IV-28: Variation des constantes de réseau en fonction de la concentration en Mg pour Zn <sub>1-x-y</sub> Mg <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> O (x = 3.125%, 6.25%, 12.5% et y = 3.125%).	112
Figure IV-29: Spectres de rayons X simulés de ZnO pur et codopé (Mg,Al).	113
Figure IV-30: Structure de bande de ZnO (a) pur (b) et codopé (Al: 3.125%, Mg: 3.125%).	113
Figure IV-31 : Densités partielle (PDOS) et totale (TDOS) des états de ZnO dopé Al (a), dopé Mg (b) et codopé (c) (Mg: 3.125% Al: 3.125%).	114
Figure IV-32: Variation de la transmittance (a), du coefficient d'absorption (b) et de la réflectivité (c) pour ZnO pur et codopé (Mg, Al)	116
Figure IV-33: Tracé de $(\alpha hv)^2$ versus $(hv)$ de ZnO codopé pour une concentration en Al de 3.125% et différentes concentrations de Mg (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%).	116
Figure IV-34 : Conductivité électrique du ZnO codopé (Mg, Al) pour diverses concentrations de Mg (Al: 3.125%).	118
Figure V-1: ZnO dopé Li dans différents sites substitutionnels et interstitiels : ZnO pur (a), site substitutionnel de Zn (b), site substitutionnel de l'O (c), site interstitiel octaédrique (d), site interstitiel tétraédrique (e) et le complexe site interstitiel octaédrique et substitutionnel de Zn (f).	122
Figure V-2: Li substitué dans un site de Zn avant (a) et après (b) l'optimisation de la géométrie.	123
Figure V-3: Li substitué dans un site d'O avant (a) et après (b) l'optimisation de la géométrie.	124
Figure V-4: Li <sub>i(oct)</sub> dans un site octaédrique avant (a) et après (b) optimisation de la géométrie. (c) et (d) Li <sub>i(tet)</sub> dans un site tétraédrique avant (c) et après (d) optimisation de la géométrie.	125
Figure V-5: Complexe Li <sub>oct</sub> -Li <sub>Zn</sub> avant (a) et après (b) optimisation de la géométrie.	126
Figure V-6: ZnO dopé Li en présence d'atomes d'hydrogène : structure non optimisée (a), structure optimisée (b).	127
Figure V-7: (a) structure de ZnO dopé Li <sub>Zn</sub> , (b) structure de ZnO codopé Li <sub>oct</sub> -F, (c) structure de ZnO codopé Li <sub>Zn</sub> -F et (d) structure de ZnO codopé 2Li <sub>Zn</sub> -F.	128

Figure V-8: l'énergie de formation en fonction du potentiel chimique de l'oxygène des structures de ZnO dopées $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$ et $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .	129
Figure V-9: Structures de bandes d'énergie de ZnO dopé Li dans différents sites.	131
Figure V-10: Structures de bandes d'énergie de ZnO ZnO codopé $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , $\text{Li}_i\text{-F}$ et $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .	132
Figure V-11: Densités partielle et totale de ZnO dopé Li (a) et codopé $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ (b), $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ (c).	133
Figure V-12: Transmittance, absorption et réflectivité de ZnO pur, dopé Li et codopé $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ et $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .	134
Figure V-13: Conductivité électrique et concentration des trous en fonction de la température pour ZnO dopé Li et codopé $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ et $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .	135
Figure V-14: Conductivité électrique en fonction de la concentration des trous de ZnO dopé Li et codopé $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ et $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .	136
Figure V-15: Conductivité électrique de ZnO dopé $\text{N}_\text{O}$ et codopé $\text{N}_\text{O}\text{-Al}$ et $2\text{N}_\text{O}\text{-Al}$ (a), densité d'états totale de ZnO dopé $\text{N}_\text{O}$ et codopé $\text{N}_\text{O}\text{-Al}$ et $2\text{N}_\text{O}\text{-Al}$ (b)	137
Figure VI-1: Une supercellule de ZnO pur coupée selon le plan (0001) du massif (3D) (a), structure optimisée de la supercellule (b). monofeuillet de ZnO dopé Mg (c).	140
Figure VI-2: deux plans ZnO séparés par une distance d selon l'axe c.	141
Figure VI-3: Contours d'isodensité de charge de ZnO-2D pur (a) et dopé Mg à 25% (b).	143
Figure VI-4: Structure des bandes d'énergie de ZnO-2D pur et dopé Mg à différentes concentrations.	144
Figure VI-5: Densités d'états partielle et totale de ZnO pur monofeuillet et massif.	145
Figure VI-6: TDOS et PDOS du monofeuillet de ZnO dopé à 12.5% Mg (a) Bande de valence (b) et bande de conduction (c) du monofeuillet de ZnO dopé à différentes concentrations en Mg.	146
Figure VI-7: Coefficients d'absorption (a), réflectivité (b), transmittance (c) et gap optique de ZnO-2D et 3D pur et dopés Mg (12.5%, 25% et 50%) (d).	148
Figure VI-8: la conductivité électrique en fonction de la concentration des électrons (a) et coefficient de Seebeck (b) de ZnO-2D pur et dopé Mg.	149

## Liste des tableaux

Tableau I.1: propriétés électriques et optiques des matériaux TCO pour des applications particulières .....	7
Tableau I.2: Principales caractéristiques des structures B1, B3 et B4. ....	10
Tableau I.3: Liste des dopants pour le ZnO reportés dans la littérature.....	18
Tableau III.1: Valeurs calculées et expérimentales des paramètres de maille de l'état fondamental, du module de compressibilité et sa dérivée pour les structures wurtzite, zinc blende et rocksalt.....	49
Tableau III.2: Largeur de la bande d calculée, énergie de fraction de champ de cristal ( $\Delta_{CF}$ ) relevée et différence d'énergie $\Delta_{p-d}$ pour les trois phases de ZnO. Toutes les énergies calculées sont en eV.....	55
Tableau III.3: Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs. ....	58
Tableau IV.1: Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In.....	77
Tableau IV.2: Données expérimentales comparées aux gaps optiques calculés pour ZnO dopé Al, Ga, ou In. ....	84
Tableau IV.3: Energies de formation d'AZO à diverses concentrations en Al substitué dans des sites de zinc et d'oxygène. ....	87
Tableau IV.4: Energies totales des configurations (a), (b) et (c). ....	94
Tableau IV.5: Paramètres structuraux et longueurs des liaisons de ZnO pur et codopé (Al,Ga). ....	94
Tableau IV.6: Analyse de la charge de Mulliken de ZnO pur, dopé et codopé Al et Ga.....	95
Tableau IV.7: Conductivité électrique de ZnO pur, dopé Al, Ga et codopé (Al,Ga).....	98
Tableau IV.8: Longueurs de liaisons entre les atomes d'oxygène, de Zn et du dopant Mg. ..	101
Tableau IV.9: Paramètres structuraux expérimentaux de ZnO dopé Mg.....	101
Tableau IV.10: Position des bords des états constituants de ZnO dopé Mg en fonction de la concentration du dopant. ....	103
Tableau IV.11: Gap expérimental de ZnO dopé Mg à diverses concentrations.....	104
Tableau IV.12: Décomposition du paramètre de désordre de gap comparée à celle obtenue par interpolation quadratique.....	106
Tableau IV.13: Energies correspondantes pour différents sites de substitution des atomes Mg et Al. ....	111
Tableau IV.14: Concentrations des porteurs de charge et énergies de gap de ZnO pur et codopé. ....	117
Tableau V.1: Énergie de formation de ZnO dopé Li à différents sites. ....	123
Tableau V.2: Energie de formation (eV) de ZnO dopé Li et codopé (Li,F). ....	129
Tableau VI.1 : Energie totale et énergie de gap en fonction de l'espacement (d) entre monofeuillets de ZnO.....	141
Tableau VI.2: Energie de gap de ZnO- monofeuillet et massif dopé Mg à différentes concentrations.....	147

# Table des matières

Introduction générale .....	1
I. Généralités sur ZnO .....	5
Introduction .....	5
I.1 Les oxydes transparents conducteurs .....	6
I.2 Contexte historique.....	6
I.3 Critères de choix d'un TCO.....	6
I.4 Propriétés générales de ZnO.....	7
I.4.1 Propriétés structurales de ZnO .....	8
I.4.2 Propriétés électroniques .....	10
I.4.3 Propriétés optiques .....	11
I.4.4 Propriétés électriques .....	12
I.5 Le dopage de ZnO .....	13
I.6 Applications.....	15
I.6.1 Les diodes électroluminescentes (LED).....	15
I.6.2 Cellules solaires à colorant.....	16
I.6.3 Les capteurs de gaz .....	16
Conclusion.....	18
II. Méthodes de calcul.....	19
Introduction .....	19
II.1 Résolution de l'équation de Schrödinger.....	19
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	20
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	21
II.3.1 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	22
II.3.2 Premier théorème de Hohenberg –Kohn .....	22
II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg –Kohn .....	23
II.3.4 Approche de Kohn-Sham .....	24
II.3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
II.3.6 Energie d'échange et de corrélation .....	26
II.4 Application de la DFT au cas des solides cristallins .....	31
II.4.1 Méthodes des ondes planes .....	32
II.4.2 Méthode des pseudopotentiels .....	35

II.5	Les codes .....	38
II.5.1	Le code WIEN2K.....	38
II.5.2	Le code CP2K .....	41
	Conclusion.....	42
III.	Etude des Phases de ZnO pur par la Méthode DFT et son Hybride FP-LAPW .....	43
	Introduction .....	43
III.1	Tests de convergence et optimisation.....	45
III.1.1	Convergence du nombre de K-points.....	45
III.1.2	Taille de la base.....	46
III.1.3	Expansion de Fourier de la densité de charge .....	46
III.2	Etude Structurale des phases de ZnO .....	47
III.2.1	Etude de la stabilité .....	47
III.2.2	Paramètres structuraux .....	48
III.3	Propriétés électroniques des phases de ZnO.....	51
III.3.1	Densité électronique.....	51
III.3.2	Structure de bande et densité d'états .....	52
III.3.3	Energie de gap.....	57
III.3.4	Propriétés optiques des phases de ZnO .....	58
III.4	Propriétés électriques.....	63
III.4.1	Concentration des porteurs de charge .....	65
III.4.2	Coefficient de Seebeck.....	67
III.4.3	Facteur de puissance.....	68
III.4.4	Facteur de mérite ZT .....	69
	Conclusion.....	70
IV.	Etude DFT de ZnO dopé type n .....	72
	Introduction .....	72
IV.1	Etude comparative des propriétés physiques du dopage de ZnO par les éléments du groupe III.....	74
IV.1.1	Paramètres structuraux .....	75
IV.1.2	Structure électronique .....	78
IV.1.3	Propriétés optiques .....	80
IV.1.4	Propriétés électriques: .....	85
IV.2	Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et électriques de ZnO dopé Al .....	86
IV.2.1	Énergie de formation.....	86

IV.2.2	Propriétés structurales et structure électronique.....	87
IV.2.3	Propriétés optiques .....	90
IV.2.4	Conductivité électrique .....	91
IV.3	Etude du codopage $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ .....	92
IV.3.1	Propriétés structurales .....	93
IV.3.2	Propriétés électroniques .....	94
IV.3.3	Propriétés optiques .....	96
IV.3.4	Propriétés électriques .....	97
	Conclusion .....	98
IV.4	Dopage de ZnO par les alcalino-terreux .....	100
IV.4.1	Propriétés structurales .....	100
IV.4.2	Propriétés électroniques .....	102
IV.4.3	Energie de gap .....	104
IV.4.4	Propriétés optiques .....	107
IV.4.5	Propriétés électriques .....	109
IV.5	Etude des propriétés physiques de ZnO codopé par l'aluminium et le magnésium 110	
IV.5.1	Propriétés structurales .....	110
IV.5.2	Structure électronique .....	113
IV.5.3	Propriétés optiques .....	115
IV.5.4	Propriétés électriques .....	117
	Conclusion .....	118
V.	Etude par DFT de ZnO dopé type p au Li .....	119
	Introduction .....	119
V.1	Propriétés structurales et stabilité de ZnO dopé Li.....	121
V.1.1	Li dans un site substitutionnel $Li_{Zn}$ et $Li_O$ de ZnO.....	123
V.1.2	Li dans un site interstitiel $Li_{i(oct)}$ et $Li_{i(tet)}$ .....	124
V.1.3	Complexe $Li_{oct} - Li_{Zn}$ .....	125
V.1.4	Complexe $Li_{Zn} - H$ .....	126
V.2	ZnO codopé ( $Li_{Zn}, F$ ) .....	127
V.2.1	Propriétés électroniques de ZnO dopé Li et codopé (Li,F) .....	130
V.2.2	Propriétés optiques .....	134
V.2.3	Propriétés électriques .....	135
	Conclusion .....	137

VI. Etude par DFT de nanostructures 2D de ZnO.....	139
Introduction .....	139
VI.1 Propriétés structurales.....	140
VI.2 Propriétés électroniques.....	142
VI.2.1 Densité de charge .....	142
VI.2.2 Structure de bandes d'énergie .....	143
VI.2.3 Densités d'états partielle et totale.....	144
VI.3 Propriétés optiques .....	147
VI.4 Propriétés électriques.....	148
Conclusion .....	149
Conclusion générale .....	150

## Introduction générale

Compte tenu de l'énorme potentiel en énergies renouvelables dont dispose le Maroc, la construction d'un bouquet énergétique diversifié avantageant ces énergies est prévue, pour satisfaire la demande croissante en électricité, préserver l'environnement et réduire notre dépendance énergétique vis-à-vis de l'extérieur. Pour relever ces défis, le Maroc a lancé un programme intégré de très grande envergure de production de l'électricité à partir des énergies renouvelables. Il s'agit de l'un des plus grands projets à l'échelle mondiale, visant une puissance totale de 4000 MW à l'horizon 2020 [1], grâce à l'édification de nouveaux parcs éoliens et à la construction de cinq centrales électriques solaires. La première centrale solaire marocaine « Noor I » s'inscrit dans le cadre du plan national des énergies renouvelables, et la politique énergétique nationale qui s'est fixée l'objectif de fournir 42 % de la puissance électrique à partir de sources renouvelables (dont 2 GW de sources solaires) en 2020. Au complexe Noor II, III, et IV en construction à Ouarzazate s'ajouteront quatre autres centrales solaires actuellement en projet dans le pays [2].

L'un des enjeux majeurs dans le domaine du photovoltaïque est l'amélioration des rendements des cellules solaires. Le rendement de conversion le plus élevé qui est de 24.7% a été relevé pour des cellules solaires de première génération à base de silicium (Si) monocristallin [3,4] avec une limite théorique de 33.7% donnée par le modèle de Shockley-Queisser [5]. L'inconvénient de la technologie de la première génération de cellules photovoltaïques est qu'elle nécessite l'utilisation d'un matériau en Si très pur dont l'épaisseur est d'environ 200  $\mu\text{m}$ , ce qui entraîne des coûts de matière première et de fabrication élevés. Une approche alternative basée sur le dépôt de nanostructures de ZnO dopées Mg à la surface des cellules solaires suivi d'une couche de ZnO dopée Al en tant qu'électrode d'oxyde transparent conducteur TCO, a été récemment proposée par R. Pietruszka et. al [6] formant ainsi une hétérojonction n-ZnO/p-Si. Cette alternative a permis d'atteindre un rendement de 14%, avec un rendement théorique maximal de 21% [7].

Ce verrou a poussé les chercheurs à développer une seconde génération de cellules, basées sur des matériaux en couches minces nécessitant peu ou pas de silicium. L'idée principale visée par ces technologies est d'utiliser moins de matière pour la fabrication des cellules solaires tout en maintenant l'efficacité des technologies de premières générations. Le principe des cellules en couches minces de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (100 fois moins que le Si cristallin) est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par



rapport au Si cristallin. Parmi les matériaux ayant cette caractéristique, nous citons le silicium amorphe (a-Si) et le silicium micro-cristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), le tellure de cadmium (CdTe), l'arséniure de gallium GaAs et les cellules au CIGS de type « hétérojonction »  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ . Les rendements photovoltaïques records obtenus avec des couches minces de ces matériaux sont respectivement de 10.1, 18.3, 28.8 et 21.7% [<sup>8,9</sup>].

Les cellules de la deuxième génération telles que les cellules CIGS, renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est dopée p et recouverte d'une fine couche tampon (moins de 50 nm) de sulfure de cadmium (CdS) de type n. Cependant, à cause de la toxicité du Cd, le CdS peut être remplacé par Zn(O,S) ou (Zn,Mg)O. Cette couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre d'oxyde transparent conducteur (TCO) de 0.5 à 1  $\mu\text{m}$ . Le TCO le plus utilisé est le ZnO dopé aluminium qui forme une couche transparente au rayonnement solaire, dégénérée de type n ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) et permettant d'atteindre une conductivité élevée avoisinant  $10^4 \Omega.\text{cm}^{-1}$ . Le ZnO est aussi souvent employé dans les cellules solaires de la troisième génération telle que les cellules de Grätzel [<sup>10</sup>] en tant qu'électrodes agissant comme éponge sur la seconde électrode à base de Platine. Lorsque la cellule est exposée aux rayonnements du soleil ceci enclenche une excitation du colorant entre les deux électrodes qui libère des électrons qui seront captés par le ZnO [<sup>11</sup>].

En raison de sa forte utilisation dans l'élaboration des cellules photovoltaïques dans les trois générations, le nombre de publications sur ce cristal iono-covalent n'a cessé d'augmenter. Les chercheurs se sont, entre autre, intéressés à ses propriétés optiques et électroniques. Cependant, bien que la littérature soit nombreuse, très peu d'études, des fois mêmes controversées, ont été menées théoriquement sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques de ZnO dopé type n et encore moins sur ZnO dopé type p et nanostructuré.

Ce projet de thèse de doctorat s'inscrit dans cette optique et s'intéressera à l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des propriétés structurales et physiques des structures n-ZnO et p-ZnO en vue de créer des jonctions et des hétérojonctions destinées à des applications en photovoltaïque. Une étude de structures en monofeuillets de ZnO sera aussi menée en vue de déterminer leurs intérêts dans l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques. Pour ce faire, notre travail sera subdivisé en six chapitres distincts mais complémentaires.

Le premier chapitre sera consacré à l'état de l'art où on exposera les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques de l'oxyde de zinc, les travaux de dopage

réalisés sur ce matériau durant la dernière décennie ainsi que ses différents domaines d'applications.

Le deuxième chapitre détaillera les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les fondements de la DFT ainsi que la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle seront abordées. Nous décrirons aussi les méthodes de calcul GPW (Gaussian Plane Waves) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) implémentées dans les codes CP2K et Wien2k respectivement.

Le troisième chapitre présentera les résultats de l'étude de stabilité des trois phases de ZnO pur à savoir la rocksalt, la zinc blende et la wurtzite. L'optimisation des paramètres structuraux des trois phases par l'introduction de la nouvelle fonctionnelle PBEsol au lieu de la PBE traditionnelle qui surestime ces paramètres sera présentée. Les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de ces trois phases seront déterminées.

Dans le quatrième chapitre, le dopage et le codopage de type n de ZnO seront abordés. Ce chapitre comportera deux parties : la première sera consacrée au dopage et au codopage de ZnO par les dopants (Al, Ga et In) du groupe III alors que la deuxième partie du chapitre commencera par une étude du dopage de ZnO par le Mg qui est un élément alcalino-terreux et se terminera par un codopage de ZnO par cet élément et un élément du groupe III (Al). Les travaux expérimentaux se consacrent le plus souvent à de faibles concentrations en dopants, puisque les grandes concentrations dans certains cas, détruisent la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Cependant les travaux théoriques utilisant des approximations à potentiel complet ont été réalisés pour des concentrations en dopant supérieures à 6.25%. La particularité de l'étude que nous mènerons sur le dopage et le codopage de ZnO sera effectivement les faibles concentrations en dopants permettant de confronter nos résultats aux données expérimentales. Le dopage par les éléments Al, Ga et In du groupe III sont intensivement étudiés expérimentalement grâce à leur importance. Toutefois les résultats apparaissent parfois controversés. Cette étude théorique comparative vient à point pour élucider et permettre de déterminer le meilleur dopant répondant aux exigences optoélectriques en vue d'une application de ZnO en photovoltaïque. Les résultats de cette étude nous conduiront à l'étude du codopage de ZnO par l'Al et le Ga qui est rarement réalisé expérimentalement et qui à notre connaissance n'a pas encore été abordé théoriquement. Le but de la deuxième partie consacrée au dopage de ZnO par le Mg est de moduler son gap optique pour une émission laser dans l'UV. Le codopage de ZnO par les éléments Al et Mg,

non abordé théoriquement auparavant, a permis de combiner l'ingénierie de gap offerte par le Mg aux propriétés électriques et optiques offertes par l'Al en vue de son application en tant que fenêtres optiques pour les cellules photovoltaïques.

A la lumière des résultats obtenus sur le dopage de type n, nous aborderons dans le cinquième chapitre le dopage de type p de ZnO. Pour notre étude, le dopant choisi est le Lithium, vu son utilisation potentielle pour l'obtention d'un dopage p de ZnO [12]. Nous relèverons à travers nos calculs, les difficultés limitant la réalisation expérimentale d'un dopage de type p de ZnO qui soit fiable et stable. Nous étudierons ensuite la stabilité du codopage de ZnO par le couple (Lithium (Li), Fluor (F)) ainsi que ses propriétés électronique, optique et électrique par le biais d'une démarche originale se basant sur l'approche de T. Yamamoto et H.K. Yoshida [13].

Le dernier chapitre constituera une initiation à l'étude de ZnO dans sa forme nanostructurée. On y présentera une étude comparative des propriétés physiques de ZnO pur et dopé Mg sous forme de monofeuillets (2D) par rapport au massif (3D). Les résultats montreront que les nanostructures (2D) se caractérisent par des propriétés optiques et électriques améliorées par rapport à celles relevées dans le cas de ZnO massif (3D) laissant suggérer que la nanostructuration pourra effectivement améliorer le rendement photovoltaïque des cellules solaires et que ZnO nanostructuré présentera un candidat potentiel pour la dite application.

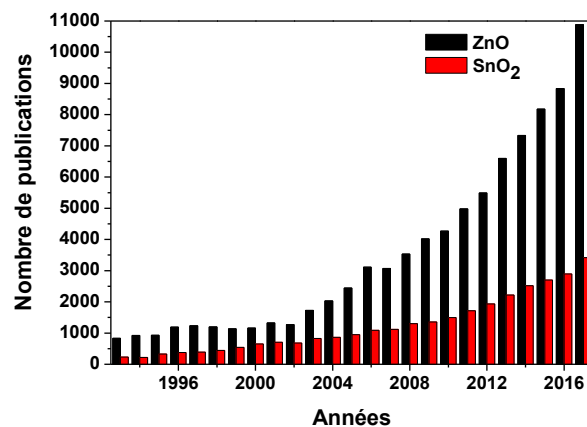
Nous donnerons enfin une conclusion générale à notre travail de thèse qui mettra en évidence les idées principales qui ressortent de cette étude et les perspectives envisagées en vue de continuer ce travail de recherche.

# Chapitre I

## Généralités sur ZnO

### Introduction

Au cours des dernières décennies, l'oxyde conducteur transparent (TCO) le plus répandu a été l'oxyde d'indium dopé étain  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{In}$  (ITO). Il a été largement utilisé comme matériau TCO en raison de ses bonnes propriétés électriques et optiques. Toutefois, l'ITO a une toxicité élevée, une faible stabilité et il est très coûteux. Plus tard, l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopés et non dopés ont été une alternative prometteuse pour remplacer l'ITO. Le nombre d'articles publiés par année depuis les années 90 jusqu'à 2017 portant sur ZnO et  $\text{SnO}_2$  témoignent que ZnO est le TCO le plus étudié, car il possède des propriétés optiques et électriques intéressantes et il est utilisé dans plusieurs applications optoélectroniques telles que les diodes LASER et comme électrodes pour les cellules solaires.



**Figure I-1:** Evolution du nombre de publications traitant le ZnO et le  $\text{SnO}_2$  depuis 1993 à 2017 (Recherche effectuée sur ScienceDirect).

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'intérêt des TCOs et plus particulièrement celui de ZnO non dopé et dopé pour lequel on présentera les propriétés de base à savoir les propriétés structurales, optoélectroniques et électriques et nous terminerons par répertorier ses applications potentielles.

## **I.1 Les oxydes transparents conducteurs**

Les oxydes conducteurs transparents (TCO Transparent Conducting Oxide) ont la caractéristique de combiner deux propriétés à la fois : une transmittance optique dans le domaine du visible élevée et une bonne conductivité électrique. Les TCOs sont généralement des semi-conducteurs dopés avec un ou plusieurs types d'impuretés. Ces dopants ainsi que les défauts intrinsèques ou extrinsèques dans ces systèmes, qui sont déjà optiquement transparent, jouent un rôle important dans le contrôle de leur conductivité électrique.

## **I.2 Contexte historique**

Les premiers films TCOs, préparés par oxydation thermique du cadmium (CdO), ont été rapportés par Bädeker et al. en 1907 [14]. Due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible limitant ainsi son utilisation dans des applications pratiques. Depuis 1954 et avec la découverte de l'oxyde d'indium dopé étain ( $\text{In}_2\text{O}_3$  :Sn ou ITO) par G. Rupprecht [15], des applications nouvelles dans le domaine optoélectronique ont vu le jour. Toutefois l'ITO est peu stable et son coût de fabrication est élevé en raison de la disponibilité limitée de l'indium. Plus tard, les couches minces de composés binaires tels que ZnO et  $\text{SnO}_2$  ont été identifiées comme nouvelle alternative à l'ITO. En particulier l'abondance du Zinc et sa non toxicité place l'oxyde de Zinc comme l'un des TCO les plus étudiés dans les dernières années comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés par année (Figure I-1) traduisant l'intérêt grandissant de ce type de matériau. En plus de ces oxydes binaires, les TCOs à base d'oxydes ternaires ont également été mis au point dans les années 1980 tels que  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ , et d'autres. [16, 17]. Cependant, la composition chimique des composés binaires dans les dépôts de films est plus facile à contrôler que celle du ternaire.

## **I.3 Critères de choix d'un TCO**

En fonction des applications visées et des techniques d'élaboration, différentes propriétés pourront être privilégiées et seront déterminantes dans le choix du matériau TCO à utiliser. Pour des applications en optoélectronique, un TCO doit présenter principalement, une bonne transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée mais doit aussi présenter une stabilité thermique à température ambiante et doit être non toxique et moins cher.

Pour comparer les TCOs, Haacke [18] a défini un rapport entre la transmittance optique (T) et la résistance électrique surfacique ( $R_s$ ), appelé le facteur de mérite ( $F_{TC}$ ) s'exprimant en  $\Omega^{-1}$  et donné par la relation :

$$F_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad \text{I.1}$$

avec  $R_s = \frac{\rho}{d}$ , où d est l'épaisseur de la couche mince du TCO.

Les bons TCOs possèdent une résistivité électrique  $\rho \sim 1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  ou inférieure, avec un coefficient d'absorption  $\alpha$  plus petit que  $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le proche-UV et le visible, et avec une bande interdite (gap) d'énergie ( $E_g > 3.1 \text{ eV}$ ). Avec 100 nm d'épaisseur et pour les valeurs de  $\alpha$  et  $\rho$  ci-dessus, la transmission optique (T) sera de l'ordre de 90% et la résistance surfacique ( $R_s$ ) de  $10\Omega$  (voir le Tableau I.1).

Paramètre	TCOs
Résistivité ( $\rho$ )	$> 1.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$
Résistance surfacique ( $R_s$ )	$10\Omega$
Mobilité ( $\mu$ )	$50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Densité de porteurs ( $n_v$ )	$> 1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	$< 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Gap ( $E_g$ )	$> 3.1 \text{ eV}$
Transmission optique (T)	$> 90\%$

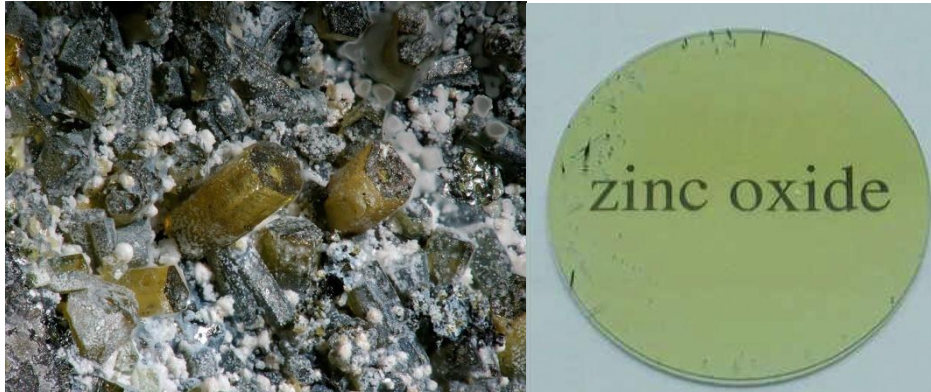
**Tableau I.1:** propriétés électriques et optiques des matériaux TCO pour des applications particulières [19].

Le ZnO en tant que matériau TCO répond à un grand nombre de ces critères à savoir un gap direct élevé (3.4 eV), une bonne transmittance optique dans le visible et une faible absorption dans le proche UV [20]. Le ZnO dopé de façon adéquate, présente une forte concentration en porteurs de charge et une conductivité électrique élevée [21].

## I.4 Propriétés générales de ZnO

L'activité "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. L'étude de ce matériau a réapparue depuis une vingtaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n au type p.

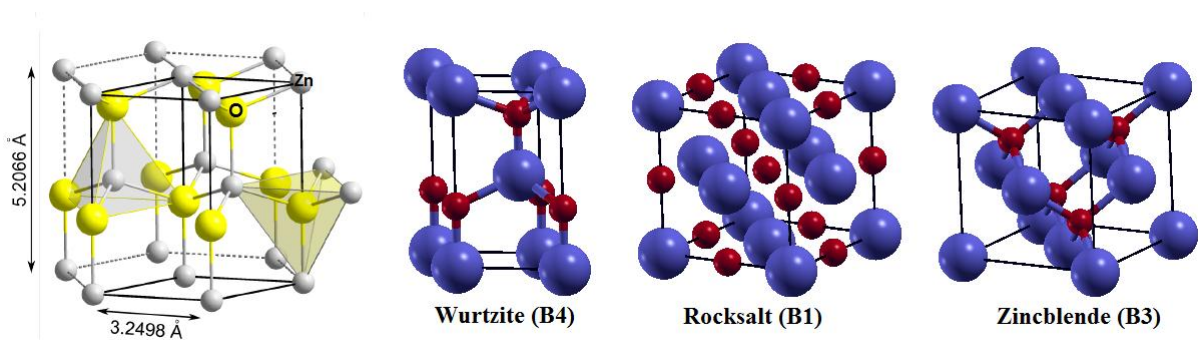
Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (Figure I-2). C'est un semi-conducteur II-VI dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stoechiométrie.



**Figure I-2:** Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (gauche) et synthétisé (droite)<sup>[22]</sup>.

### I.4.1 Propriétés structurales de ZnO

ZnO comme la plupart des composés semi-conducteurs binaires II-VI, cristallise dans deux structures : la structure cubique rocksalt ou zinc blende et la structure hexagonale compacte de type wurtzite (WZ) de groupe de symétrie (P63mc).



**Figure I-3:** Représentation des différentes structures cristallines du ZnO et paramètres de la maille élémentaire de la phase wurtzite.

#### I.4.1.1 Structure wurtzite (B4)

La structure wurtzite (Figure I-3) possède une cellule unitaire hexagonale avec des paramètres de maille  $a=b \neq c$  avec un rapport  $c/a=1.633$  dans le cas d'une structure wurtzite idéale. Le troisième paramètre appelé paramètre interne  $u$  est défini comme étant le ratio séparant les plans alternés constitués d'ions  $O^{2-}$  et de  $Zn^{2+}$  en coordination tétraédrique le long de l'axe  $c$ . Chaque sous-réseau de cette structure comprend quatre atomes par maille où

chaque anion  $O^{2-}$  est entouré de quatre cations  $Zn^{2+}$  au niveau des sommets d'un tétraèdre et vis versa et dont les positions sont  $Zn^{2+}$ :  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ ;  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  et  $O^{2-}$ :  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$ ;  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2})$ .

Dans le cristal réel de ZnO, la structure wurtzite dévie de l'arrangement idéal par changement du rapport  $c/a$  qui devient plus petit ou par la valeur du paramètre  $u$ . Il convient de souligner qu'une forte corrélation existe entre le rapport  $c/a$  et le paramètre  $u$  par le fait que lorsque le rapport  $c/a$  diminue, le paramètre  $u$  augmente et engendre une déformation des angles tétraédriques.

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad \text{I.2}$$

Nous notons aussi que cette asymétrie tétraédrique est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO.

#### I.4.1.2 Structure Zinc Blende (B3)

La structure Zinc Blende de ZnO appartient au groupe d'espace  $F43m$  et est représentée par deux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille conventionnelle est cubique avec un motif de deux atomes de coordonnées  $Zn^{2+}$   $(0,0,0)$  et  $O^{2-}$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Autour de chaque atome  $Zn^{2+}$ , on trouve 4 atomes  $O^{2-}$  équidistants et disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier et vis versa.

#### I.4.1.3 Structure Rocksalt (B1)

Cette structure appelée aussi la structure NaCl appartient au groupe d'espace  $Fm3m$ , correspond à deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un demi selon l'une des directions côtés de la maille. Dans cette structure, le Zinc occupe le site  $(0,0,0)$  et l'oxygène occupe un site octaédrique local  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Chaque anions  $O^{2-}$  est au centre d'un octaèdre formé de 6 anions  $Zn^{2+}$  et vis versa.

<b>Structure wurtzite (B4)</b>			
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (voisin)		Suivant l'axe c d=1.96 Å Les trois autres d=1.98 Å	
Rayon atomique de Zn	Rayon atomique d'O	Zn neutre=1.31 Å	O neutre=0.66 Å
Rayon ionique de Zn	Rayon ionique d'O	$Zn^{2+}$ =0.70 Å $Zn^{2+}$ =0.78 Å $Zn^{2+}$ =0.60 Å	$O^{2-}$ =1.32 Å (Pauling) <sup>[23]</sup> $O^{2-}$ =1.24 Å (Goldsmith) <sup>[24]</sup> $O^{2-}$ =1.38 Å (Shannon) <sup>[25]</sup>
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+}$ =0.74 Å $O^{2-}$ =1.24 Å	
Paramètre de réseau		a=3.25 Å	

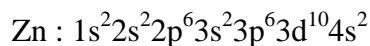
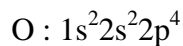


		$c=5.20 \text{ \AA} [^{26}]$ $c/a=1.604$	
Coordination		2	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )		5.6	
Groupe spatial		P63mc	
Condition d'apparition (kbar)		Pression atmosphérique	
<b>Structure zinc blende (B3)</b>			
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (voisin)		$d_{\text{Zn-O}}=1.99 \text{ \AA} [^{27}]$	
Paramètre de réseau		$a=4.62 \text{ \AA} [^{27}]$	
Coordination		4	
Groupe spatial		F43m	
<b>Structure rocksalt (B1)</b>			
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (voisin)		$d_{\text{Zn-O}}=2.14 \text{ \AA} [^{28}]$	
Paramètre de réseau		$a=4.270 \text{ \AA} [^{26}]$	
Rayon atomique de Zn	Rayon atomique d'O	Zn neutre=1.37 \AA	O neutre=0.74 \AA
Rayon ionique de Zn	Rayon ionique d'O	Zn <sup>2+</sup> =0.74 \AA	O <sup>2-</sup> =1.40 \AA
Coordination		4	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )		6.9	
Groupe spatial		Fm3m	
Condition d'apparition (kbar)		Haute pression $p \geq 100$	

**Tableau I.2:** Principales caractéristiques des structures B1, B3 et B4.

## I.4.2 Propriétés électroniques

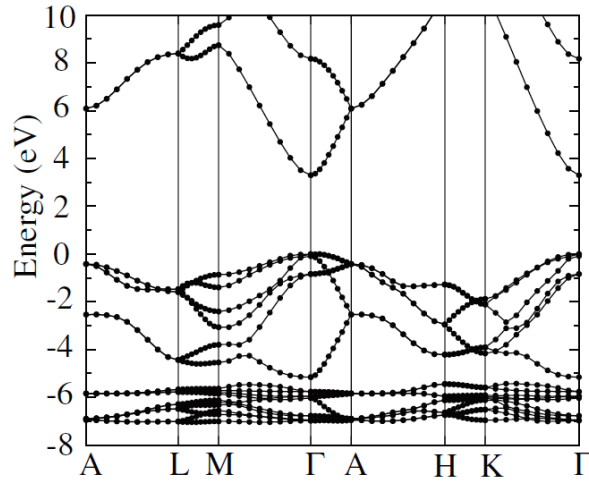
On rappelle que les configurations électroniques fondamentales de l'oxygène et du zinc sont :



La largeur de la bande interdite située entre les bandes de valence et de conduction de ZnO est d'environ 3.37 eV à 300K [29], faisant de lui un matériau semi-conducteur à large gap direct (Figure I-4). Cette caractéristique permet son utilisation dans des applications en optoélectronique dans la région bleue/UV, notamment dans les diodes électroluminescentes, les diodes LASER et les photodétecteurs. Cette largeur de bande varie en fonction de la température mais aussi en fonction du dopage et en présence de défauts.

En effet l'énergie de gap de ZnO suit la relation semi-empirique de Varshni [30] qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température. Aussi les défauts et les dopants peuvent modifier considérablement les propriétés de ZnO dans le but d'obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour des applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [14].

Le ZnO est aussi caractérisé par une énergie de liaison des excitons qui est de 60 meV, valeur plus grande que celle de GaN qui est de 25 meV. Cette énergie indique que l'émission excitonique efficace de ZnO peut persister même au delà de la température ambiante. [31].

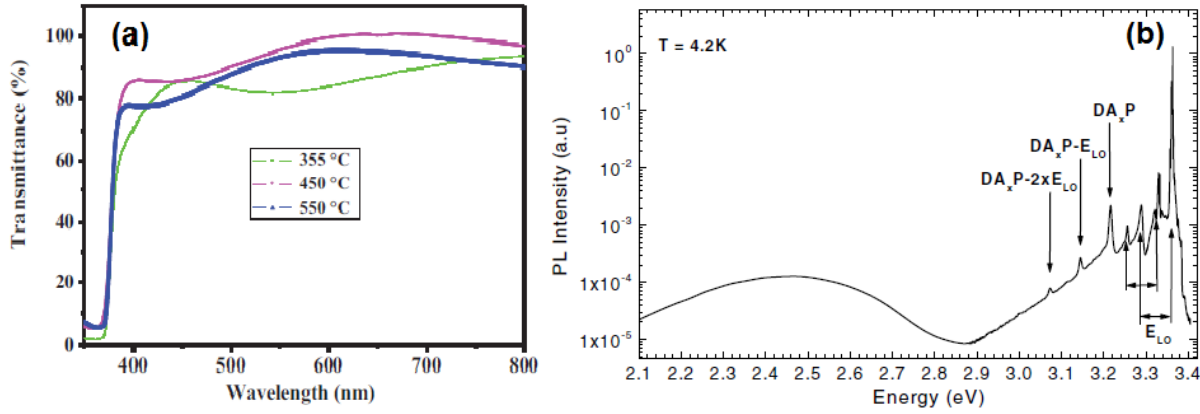


**Figure I-4:** Structure de bande de ZnO calculée par la fonction hybride HSE [32].

### I.4.3 Propriétés optiques

Grâce à sa large bande interdite directe, le ZnO est caractérisé par des propriétés optiques intéressantes dans les deux domaines : proche ultra-violet (UV) et visible. Ces propriétés sont liées à la qualité de cristallinité. Ainsi, sa transmittance de la lumière peut atteindre plus que 80% dans le domaine visible (Figure I-5), ce qui le rend un matériau dans sa structure massif transparent avec un indice de réfraction proche de 2 [33]. La température influence cette transmittance qui peut aller au-delà de 90% dans le visible dans le cas de couches minces déposées à haute température [34]. Le ZnO présente un coefficient d'absorption important ( $\sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le domaine de l'UV (autour de son énergie de gap du gap) et qui devient très faible ( $< 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le visible [35].

La photoluminescence des couches minces de ZnO dans le domaine visible permet d'avoir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. La luminescence de ZnO qui dépend des conditions d'élaboration est observée entre le proche UV et le visible. La partie à haute énergie (UV), appelée aussi 'bord de bande', concerne les excitons (environ à 3.36 eV – 369 nm). Tandis que la luminescence visible est relevée dans la région à basse énergie (visible), nommée 'bande verte', correspondant aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [36, 30].



**Figure I-5:** Transmittance de ZnO en fonction de la longueur d'onde des films minces de ZnO à différentes températures [37] (a), Spectre de Photoluminescence d'une couche de ZnO obtenu à 4.2 K [38] (b).

#### I.4.4 Propriétés électriques

Le ZnO est naturellement un semi-conducteur de type n, due à la présence d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou à la présence de lacunes d'oxygène. Ces défauts intrinsèques créent des états donneurs ou accepteurs dans la bande interdite de ZnO comme montré sur la Figure I-6 conduisant généralement à une diminution de la résistivité électrique du matériau. La figure présente un certain nombre de défauts intrinsèques avec différentes énergies d'ionisation adoptant la notation de Kröger Vink [39] avec les abréviations suivantes V (lacune), l'indice i (interstitiel) l'exposant désigne la charge électrique relative de l'espèce telle que '' (deux charges positives), ' (une charge positive), <sup>x</sup> (une charge nulle), ' (une charge négative) et '' (deux charges négatives). Ces défauts ont différents niveaux d'ionisation variant de 0.05 eV (niveaux peu profonds) à 2.8 eV (niveaux profonds). On distingue deux types de défauts : le premier est de type donneurs introduits par  $Zn_i$ ,  $Zn_i^x$ ,  $V_O$ ,  $V_O'$  et  $V_O^x$ . Le deuxième type de défauts est de type accepteurs introduits par  $V_{Zn}''$  et  $V_{Zn}'$ . A température ambiante, les niveaux donneurs sont ionisés :  $D \leftrightarrow D^+ + e^-$ . Il apparaît des électrons libres ( $e^-$ ) dans la BC et des impuretés ionisés ( $D^+$ ) sur les niveaux donneurs. De même, à température ambiante, les électrons de la BV peuvent se fixer sur les niveaux accepteurs :  $A \leftrightarrow A^- + h^+$ . Ainsi, il apparaît des trous libres ( $h^+$ ) dans la BV et des impuretés ionisées  $A^-$  sur les niveaux accepteurs. Généralement, la concentration en défauts de type donneurs est supérieure à la concentration en défauts de type accepteurs. Ainsi, le ZnO est un semi-conducteur de type n. La concentration n des électrons libres de ZnO non dopés dépendent des techniques d'élaboration de ces couches. La concentration n relevée par T. E. Murphy et al [40] est de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Cette concentration peut être

plus faible, de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , pour des couches ayant des épaisseurs comprises entre 0.1 et 1 mm [41, 42]. Comme elle peut être très élevée et atteindre des valeurs comprises entre  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [43, 40].

Suivant la qualité cristalline de ZnO, sa résistivité varie de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [44]. Généralement, les couches épaisses sont très résistives ( $\rho = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [32] alors que la résistivité des couches minces s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs. Selon la technique d'élaboration utilisée, on aura des couches très conductrices ( $\rho \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [45, 46] ou peu conductrices ( $\rho \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [47].

La mobilité  $\mu_e$  des électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type n est reliée à la conductivité électrique et à la résistivité par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu_e n \quad \text{I.3}$$

ou  $q = 1.607 \times 10^{-19} \text{ C}$  est la charge de l'électron. Cette propriété électrique dépend aussi des conditions de croissances et peut varier entre 30 à  $150 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [40].

La même relation (I.3) régit la mobilité des trous dans le cas d'un semi-conducteur de type p en considérant cette fois-ci la concentration p en trous.

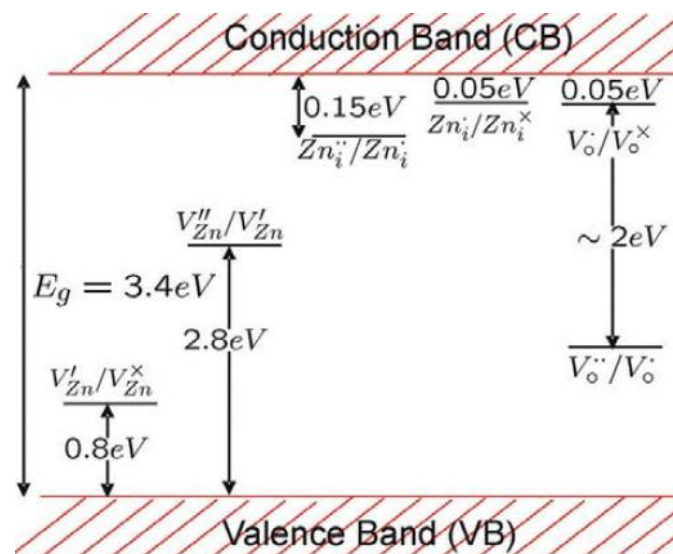


Figure I-6: Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts [48].

## I.5 Le dopage de ZnO

L'utilisation de ZnO dans la fabrication de plusieurs dispositifs électroniques a connu une croissance exponentielle dans les dernières années due à ses meilleures propriétés et son abondance. Le défi majeur dans la filière ZnO est d'obtenir un dopage de type p qui soit

stable pour la conception de jonction p/n. Le ZnO est un semi-conducteur de type n dans son état naturel, dû à la présence de défauts ponctuels intrinsèques comme les lacunes, les interstitiels et les anti-sites [49]. Dans la littérature, le dopage de type n est bien établi aussi, par introduction d'impuretés résiduelles du groupe III tels que l'aluminium, le gallium ou l'indium permettant d'augmenter jusqu'à un ordre de  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  [50] la concentration en porteurs de charge. Ce type de dopage permettra d'améliorer la conductivité électrique de ZnO pour son application en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires et constituera une alternative moins coûteuse que les deux autres TCO :  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ . L'incorporation du magnésium ou du cadmium dans le ZnO montre une grande solubilité de ces deux éléments et permettent l'élaboration d'hétéro-structures à puits quantiques à gap modulé de bonne qualité optique et structurale [51, 52,]. Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont des sujets de recherche d'actualité s'intéressant aux propriétés magnétiques de ZnO pour l'élaboration de matériaux appelés « Semi-conducteurs magnétiques dilués ». Il a été trouvé que la solubilité de la plupart des métaux de transition peut atteindre 5 à 40 % suivant l'ion à insérer. En particulier l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice de ZnO a montré un faible couplage ferromagnétique avec une température de Curie proche de l'ambiante [53], alors que pour des couches ZnO dopées Manganèse (Mn), un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence. La liste des éléments n'est pas exhaustive et il existe de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopant et de techniques de dopage et de codopage.

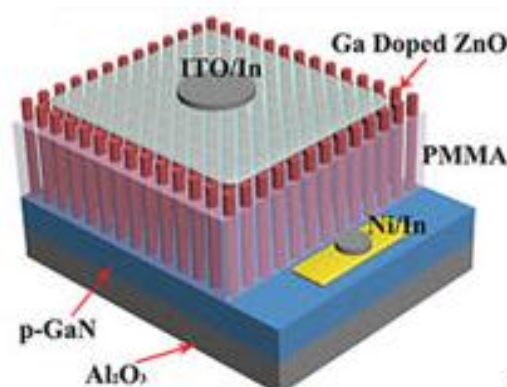
Par ailleurs, le dopage p des semi-conducteurs ayant une grande énergie de gap, est souvent difficile à réaliser à l'exception de GaN [54] que les chercheurs sont arrivés à doper p pour son utilisation en optoélectronique. L'obtention du dopage type p de ZnO présente un défi. Plusieurs tentatives ont été menées par dopage par des éléments de la colonne I comme le lithium (Li) [55], le sodium (Na) [56] et le potassium (K) [57] mais malheureusement ces tentatives ont échoué. A cause de la compensation, la présence de donneurs dans le ZnO, reliés aux défauts intrinsèques ou extrinsèques complexifie les essais de dopage de type p [58]. La faible solubilité des dopants et leur grande énergie d'ionisation limitent aussi l'obtention d'une conductivité de type p de ZnO [59]. A ces facteurs s'ajoute la présence de niveaux profonds empêchant la formation de niveaux accepteurs de surface. En revanche des travaux expérimentaux, montrent qu'il y a un espoir de doper le ZnO par les éléments du groupe V tel que l'azote (N) et d'autre part des calculs théoriques proposés par T. Yamamoto et H.K. Yoshida [13] ont montré que le codopage de ZnO par le complexe N-X-N, avec X un élément du groupe III donnent des résultats prometteurs et permet d'obtenir un ZnO type p stable.

## I.6 Applications

Grâce aux propriétés optiques, électriques et thermiques spécifiques que possède le ZnO et qui le distinguent des autres semi-conducteurs ou des autres oxydes, ce matériau attire de plus en plus l'attention des chercheurs au cours des dernières années pour son application dans divers domaines tels que l'optoélectronique, le photovoltaïque, la catalyse ....

### I.6.1 Les diodes électroluminescentes (LED)

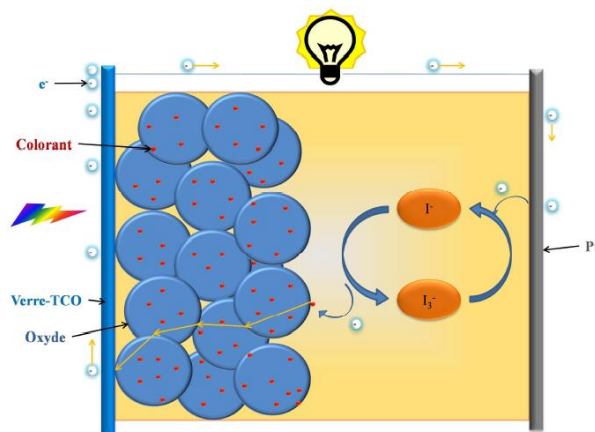
Le ZnO est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs dans la production de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED) émettant à la température ambiante, les diodes laser et les photodiodes. Le ZnO est un semi-conducteur de type n. Cependant, l'obtention d'un matériau ZnO de type p stable et de bonne qualité est difficile, ce qui limite le développement de LED homojonctions p-n à base de ZnO. Pour contourner ce problème, certains semi-conducteurs de type p, tels que GaN sont utilisés pour la construction de LED à hétérojonction à base de ZnO [60, 61] compte tenu de la similitude des propriétés physiques de ZnO et de GaN disponible en haute qualité de type p et ayant une énergie de gap de (3.40 eV) similaire à celle de ZnO (3.37 eV). De plus, le GaN et le ZnO ont la même structure cristalline de type wurtzite et même empilement des plans cristallographiques, et ils possèdent également un faible désaccord de maille (1.9%). Ainsi, le GaN de type p est approprié pour avoir des LED à hétérojonction (Figure I-7) à base de ZnO pur ou dopé.



**Figure I-7** : LED à hétérojonction GZO(ZnO dopé Ga)/p-GaN [62].

## I.6.2 Cellules solaires à colorant

Dans les cellules Grätzel on n'a pas besoin d'un semi-conducteur de type p. La cellule se compose de deux électrodes, l'une des deux est composée d'un semi-conducteur TCO à large gap ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...) dont les propriétés semi-conductrices lui permettent de conduire les électrons, en agissant comme éponge sur la seconde électrode à base de Platine. Lorsque la cellule est exposée aux rayonnements du soleil ceci enclenche une excitation du colorant entre les deux électrodes qui libère des électrons qui seront captés par le ZnO [10]. Le flux d'électrons passe à travers le circuit externe à la cathode platine (Pt), puis dans l'électrolyte iodure/triiodure ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ), qui à son tour transporte les électrons de nouveau aux molécules colorant. Dans cette cellule, le colorant est oxydé (perd un électron) et reçoit un électron d'un ion iodure, ce qui réduit le colorant dans sa forme originale. Lors de ce processus, aucune espèce n'est consommée ou formée dans la cellule. Seuls les électrons sont mis en mouvement, du semi-conducteur à la contre électrode sous l'action de la lumière. Il y a donc apparition d'un photocourant (Figure I-8).



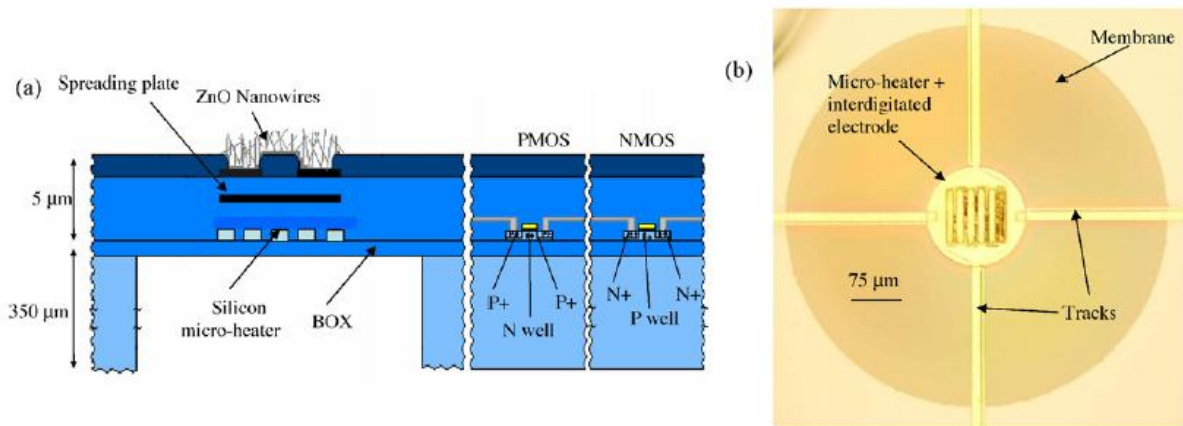
**Figure I-8:** Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants.

## I.6.3 Les capteurs de gaz

Il y a un grand intérêt pour le développement des capteurs de gaz, qui sont employés dans de nombreuses applications parmi lesquels nous citons : la détection de fuite de monoxyde de carbone et de méthane des chaudières à gaz, la détection du niveau de pollution en zone urbaine, dans les lieux publics à forte fréquentation, dans le domaine du militaire pour la détection de gaz mortels tels que : le monoxyde de carbone et le phosgène. Ces capteurs réagissent avec leurs environnement et par conséquent, ils permettent de nous avertir de la présence ou non d'un gaz, grâce au changement d'une ou plusieurs de ses propriétés

mesurables telles que la conductivité, l'absorption spectroscopique, ...etc. Pour ce but de nombreux oxydes métalliques dont ZnO sont utilisés dans la fabrication de ces capteurs de gaz qui sont constitués généralement de (Figure I-9) :

- une couche sensible de ZnO, qui va interagir directement avec le gaz cible.
- des électrodes permettant des mesures électriques afin de suivre le processus d'interaction Gaz/couche sensible.
- un système de chauffage pour contrôler la température de la couche sensible.



**Figure I-9 :** Schéma représentatif du capteur réalisé par Santra et al [63].(a) et image de microscopie optique du capteur (b).

la détection de gaz se base généralement sur un changement de conductivité de l'oxyde de zinc lors de l'adsorption d'une espèce gazeuse polaire. Les capteurs de gaz miniatures à base de nanofils de ZnO ont une grande sensibilité pour une variété de molécules de gaz et les biomolécules, à savoir :  $\text{NO}_2$  [64],  $\text{NH}_3$  [65],  $\text{CO}$  [66],  $\text{H}_2$  [67],  $\text{NH}_3$  [69],  $\text{H}_2\text{S}$  [73]. Les sites vacants d'oxygène dans le ZnO se comporte en tant que donneurs de type n sur des surfaces d'oxyde et sont électriquement et chimiquement actifs. Lorsque le gaz arrive sur la couche sensible, il cède ou il absorbe des électrons. S'il arrache des électrons, la quantité des électrons dans le circuit de mesure diminue et donc la résistance du circuit équivalent augmente, et on est en présence d'un gaz dit oxydant comme le  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ . Dans le cas contraire, s'il cède des électrons, la résistance du circuit équivalent diminue, on est cette fois en présence d'un gaz dit réducteur comme le  $\text{CH}_4$  ou le  $\text{C}_3\text{H}_8$ . La sélectivité est l'un des défis de ce type de capteurs, le dopage de ZnO est employé pour améliorer cette sélectivité. Il est à noter aussi que le dopage a un double effet l'augmentation de la sensibilité pour un gaz donné, mais possible aussi la diminution de la sensibilité pour les autres gaz. Le tableau ci-dessous illustre quelques dopants utilisés et le gaz ciblé.



ZnO-dopants	Gaz cibles	Références
ZnO-Sn	EtOH	[ <sup>68</sup> ]
ZnO-Pd	NH <sub>3</sub>	[ <sup>69</sup> ]
ZnO-Cd	NO <sub>2</sub>	[ <sup>70</sup> ]
ZnO-In	Acétone	[ <sup>71</sup> ]
ZnO-Al	CO	[ <sup>72</sup> ]
ZnO-Cu	H <sub>2</sub> S	[ <sup>73</sup> ]

**Tableau I.3:** Liste des dopants pour le ZnO reportés dans la littérature.

## Conclusion

L'oxyde de zinc comme on vient de le voir, se cristallise sous plusieurs structures. Les principales caractéristiques des trois structures wurtzite, zinc blende et rocksalt de ZnO ont été présentées dans ce chapitre ; leurs structures cristallines, ainsi leurs propriétés optiques, électroniques et électriques et leur applications ont été exposées. Nous avons aussi cité quelques dopants de ZnO de type n et quelques travaux des essais de dopage de type p de ZnO. D'après cette étude bibliographique on a remarqué que le ZnO a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, peu conducteur, bon absorbant, transparent, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans de vastes domaines. Son importance a poussé à poursuivre les études sur ce matériau pour l'amélioration des nouvelles technologies.

# Chapitre II

## Méthodes de calcul

### Introduction

Les matériaux sont tous constitués d'atomes et l'étude de leurs propriétés revient dès lors à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir. Cette démarche est envisageable sur la base des lois fondamentales de la mécanique quantique reposant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cet intérêt est motivé par la particularité à ce que cette démarche ne dépend d'aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prend en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,..) des éléments considérés. Les progrès considérables à la fois dans le domaine de la théorie et des outils et des méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent « raisonnables ».

Dans ce chapitre, nous présentons les cadres théoriques qui est utilisé dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la résolution de l'équation de Schrödinger, tels que l'approximation de Born-Oppenheimer et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les fondements de la DFT ainsi que la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle sont abordées, y compris les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). Les méthodes GPW (Gaussian Plane Waves) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) implémentées dans les codes CP2K [74] et Wien2k [75] respectivement sont décrites. Ces deux codes seront employés pour étudier les propriétés de ZnO dopé et non dopé.

### II.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Un solide est constitué d'un ensemble d'atomes en interaction et peut rigoureusement être décrit en fonction de la position des particules élémentaires (noyaux et électrons) qui sont en interactions (répulsion ou attraction) via des forces coulombiennes électrostatiques. Avoir une idée sur l'organisation de ces particules dans un solide permet de déterminer ses

propriétés, ce qui est difficile en mécanique classique. Pour cela, on fait appel à la mécanique quantique qui se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\mathbf{H}\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad \text{II.1}$$

où  $\psi$  est la fonction d'onde du système, dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales  $\{r_i\}$  et des  $N$  coordonnées de spin  $\{s_i\}$  des  $N$  électrons et des  $3P$  coordonnées spatiales des noyaux  $\{R_i\}$ ,  $E$  est l'énergie du système et  $\mathbf{H}$  l'opérateur Hamiltonien de ce système qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\mathbf{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,J} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_J|} \quad \text{II.2}$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck,  $r_i$  ( $i = 1, N$ ) et  $R_I$  ( $I = 1, P$ ) sont les positions des électrons et des ions, respectivement.  $M_I$  et  $Z_I$  sont la masse et la charge du noyau, et  $e$  est la charge de l'électron. Dans l'équation ci-dessus, les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons ( $T_e$ ) et des noyaux ( $T_N$ ), respectivement. Les troisième et quatrième termes indiquent l'interaction de Coulomb entre électrons ( $V_{int}$  potentiel interne) et entre noyaux ( $V_{N-N}$ ), respectivement, et le dernier terme correspond aux interactions coulombiennes électrons-noyaux (potentiel externe  $V_{ext}$ ). Ainsi, l'Hamiltonien fondamental peut être écrit comme suit :

$$H = T_e + T_N + V_{int} + V_{N-N} + V_{ext} \quad \text{II.3}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (II.1) ne peut être faite de manière exacte que dans le cas des petits systèmes (hydrogène ou hydrogénoïdes). Par contre dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être faite est l'approximation de Born-Oppenheimer [76].

## II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, est une approche pour simplifier l'équation de Schrödinger du système noyau-électron couplés. Elle est basée sur le fait que la masse d'un noyau est presque infini alors que sa vitesse est très inférieure comparées à celle d'un électron, de sorte que son énergie cinétique peut être ignorée dans l'Hamiltonien du système. Par conséquent, les électrons se déplacent dans un réseau de noyaux fixes avec une énergie

potentielle noyau constante ( $V_{N-N}$ ) qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Le découplage du mouvement des électrons de celui des noyaux est appelé aussi « l'approximation adiabatique ». Le terme « adiabatique » signifie que les mouvements des noyaux sont considérés lents pour ne pas induire de transitions électroniques; par conséquent les « électrons » et les « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans cette approximation. En tenant compte de cette approximation, l'Hamiltonien de l'équation (II.3), devient ce que l'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$H_{elec} = T_e + V_{int} + V_{ext} \quad \text{II.4}$$

$$H_{elec}\psi_{elec}(r_1, r_2, \dots) = (T_e + V_{int} + V_{ext})\psi_{elec}(r_1, r_2, \dots) \quad \text{II.5}$$

On peut ainsi découpler les mouvements de sorte que l'on peut séparer les variables électroniques et nucléaires et nous omettons explicitement la dépendance paramétrique de  $\psi_{elec}$  des positions  $R_I$ . L'énergie totale est communément appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système, elle est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle externe.

$$H_{elec}\psi_{elec} = (T_e + V_{int})\psi_{elec} + V_{ext}\psi_{elec} = E\psi_{elec} \quad \text{II.6}$$

$$E = E_{elec} + E_{ext} \quad \text{II.7}$$

Le problème se simplifie et devient à  $n$  électrons mais reste cependant encore difficile à résoudre et des approximations supplémentaires sont nécessaires. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour simplifier encore l'expression de l'Hamiltonien électronique. Parmi celles-ci, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de Hartree-Fock (HF). Cette dernière méthode est un modèle historique et très efficace dans le cas d'étude d'atomes ou de molécules mais elle se montre moins précise pour la description de solides cristallins en raison du temps de calcul énorme.

### II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un outil puissant et moderne pour traiter le problème à  $N$ -corps. Elle décrit un système en considérant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme grandeur de base et a l'avantage d'être appliquée à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines à un niveau suffisamment élevé de précision.

### II.3.1 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est une méthode de calcul la plus utilisée dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie permettant l'étude de la structure électronique des systèmes. Elle se distingue des méthodes de Hartree [77] et Hartree-Fock [78] par l'utilisation de la densité électronique du système et non de sa fonction d'onde multiélectronique. Le principe initial de la DFT trouve ses origines du modèle de Thomas-Fermi élaboré en 1927. Selon ce modèle, l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interagissant s'exprime en fonction de la densité électronique. Il a été ensuite complété par Dirac [79], qui y ajouta une énergie d'échange ne dépendant elle aussi que de la densité électronique du système.

La DFT consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps, décrit par une fonction d'onde  $\Psi$ , dépendante des  $3N$  coordonnées cartésiennes en un problème monocorps avec la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , comme variable, qui ne dépend que de 3 coordonnées. Cette densité électronique exprime la probabilité de présence d'un électron à l'intérieur d'un élément de volume  $d\mathbf{r}$ , qui s'annule à l'infini et vaut  $N$  - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. En 1964, elle a été formulée et démontrée de manière exacte par Hohenberg et Kohn [80] sous la forme de deux théorèmes.

### II.3.2 Premier théorème de Hohenberg –Kohn

Hohenberg et Kohn ont énoncé leur premier théorème en 1964, qui justifie l'utilisation de la densité électronique dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

**Théorème 1 :** *L'énergie totale d'un système à plusieurs électrons, dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  engendré par l'interaction avec les noyaux, est entièrement déterminée par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  [80].*

Rappelons que pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}$  fixe complètement l'hamiltonien  $H_{elec}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}$ , nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Alors que ce nombre d'électrons et le potentiel externe sont déterminés selon Hohenberg–Kohn par la connaissance de la densité électronique du système. Ce qui a permis d'utiliser cette densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

### II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg –Kohn

Le deuxième théorème proposé par Hohenberg –Kohn est un principe variationnel appliqué à la fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  tel que :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_0(\mathbf{r})} = 0$$

où  $\rho_0(\mathbf{r})$  est la densité électronique de l'état fondamental du système.

**Théorème 2 :** *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . La densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  [81].*

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental du système  $E_0$  s'exprime selon l'expression suivante :

$$E_0 = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.8}$$

où  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle de l'énergie du système dans un potentiel externe  $V_{ext}$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_{cin}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{II.9}$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = E_{cin}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.10}$$

Dont  $F$  est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe, valable quel que soit le système étudié, elle comprend deux termes, le premier est l'énergie cinétique des électrons du système et le deuxième exprime leurs énergies potentielle d'interaction. La minimisation de cette fonctionnelle sous condition de préservation du nombre d'électrons permet d'accéder à l'énergie totale et la densité de charge correspondante à l'état fondamental du système. Toutefois l'expression analytique pour la fonctionnelle de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de la fonctionnelle  $F$  restent inconnues.

Par contre, nous pouvons extraire de la partie classique,  $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  de l'énergie de Hartree

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad \text{II.11}$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F$ , par conséquent, nous sommes loin d'une méthode pratique pour évaluer exactement cette fonctionnelle. Donc il faut faire appel à d'autres approximations telles que celle de Kohn-Sham qui offre les fondements nécessaires pour exploiter d'une manière effective les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### II.3.4 Approche de Kohn-Sham

Comme nous l'avons vu précédemment, il est impossible de déterminer d'une façon exacte le terme de l'énergie cinétique des électrons du système. Kohn et Sham dans leur approche ont considéré un système formé par des électrons fictifs indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif, et de même densité que celle d'un système réel, dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $n$  orbitales  $\varphi_i$  des électrons.

L'énergie cinétique des électrons indépendants dans le système fictif est :

$$E_{cin}^{ind}(\rho(r)) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) \quad \text{II.12}$$

Cette expression de l'énergie cinétique ne reflète pas exactement l'énergie cinétique réelle du système. Pour remédier à ce problème, Kohn et Sham ont séparé la fonctionnelle exacte d'énergie cinétique :

$$\begin{aligned} E_{cin}[\rho(r)] &= E_{cin}^{ind}[\rho(r)] + (E_{cin}[\rho(r)] - E_{cin}^{ind}[\rho(r)]) \\ &= E_{cin}^{ind}[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \end{aligned} \quad \text{II.13}$$

où  $E_C$  est appelé l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle de l'énergie potentielle réelle s'exprime par :

$$\begin{aligned} E_{ee}[\rho(r)] &= E_H[\rho(r)] + (E_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \\ &= E_H[\rho(r)] + E_X[\rho(r)] \end{aligned} \quad \text{II.14}$$

où  $E_X$  est l'énergie d'échange.

La fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(r)] &= E_{cin}^{ind}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \\ &= E_{cin}^{ind}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \end{aligned} \quad \text{II.15}$$

L'énergie totale du système devient donc :

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r) \nabla^2 \varphi_i(r) + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(r)] \end{aligned} \quad \text{II.16}$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons indépendants, le deuxième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , le troisième est le terme de Hartree qui exprime l'interaction coulombienne entre les électrons décrite par leur densité de charge,

le dernier terme  $E_{XC}$  exprime une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique qui n'est pas exprimé dans un système fictif appelé aussi fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, et qui reste inconnue.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham permet de transformer un problème poly-électronique en un problème auxiliaire de particules indépendantes soumis à un potentiel effectif, et décrit par  $n$  équations de Schrödinger appelées équations de Kohn-Sham.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right) |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = E_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, i = 1, \dots, n \quad \text{II.17}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{KS} &= E_{cin}^{ind}(r) + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \end{aligned} \quad \text{II.18}$$

où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}\rho(r)}{\partial \rho(r)} \quad \text{II.19}$$

et  $E_i$  sont les valeurs propres de l'Hamiltonien  $\mathbf{H}_{KS}$  qui représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\varphi_i$  de Kohn Sham. La sommation  $V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  considéré local. Cette méthode est exacte, mais pour un calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, comme nous l'avons vu est une fonctionnelle de la densité électronique, ce qui nécessite l'introduction de certaines approximations.

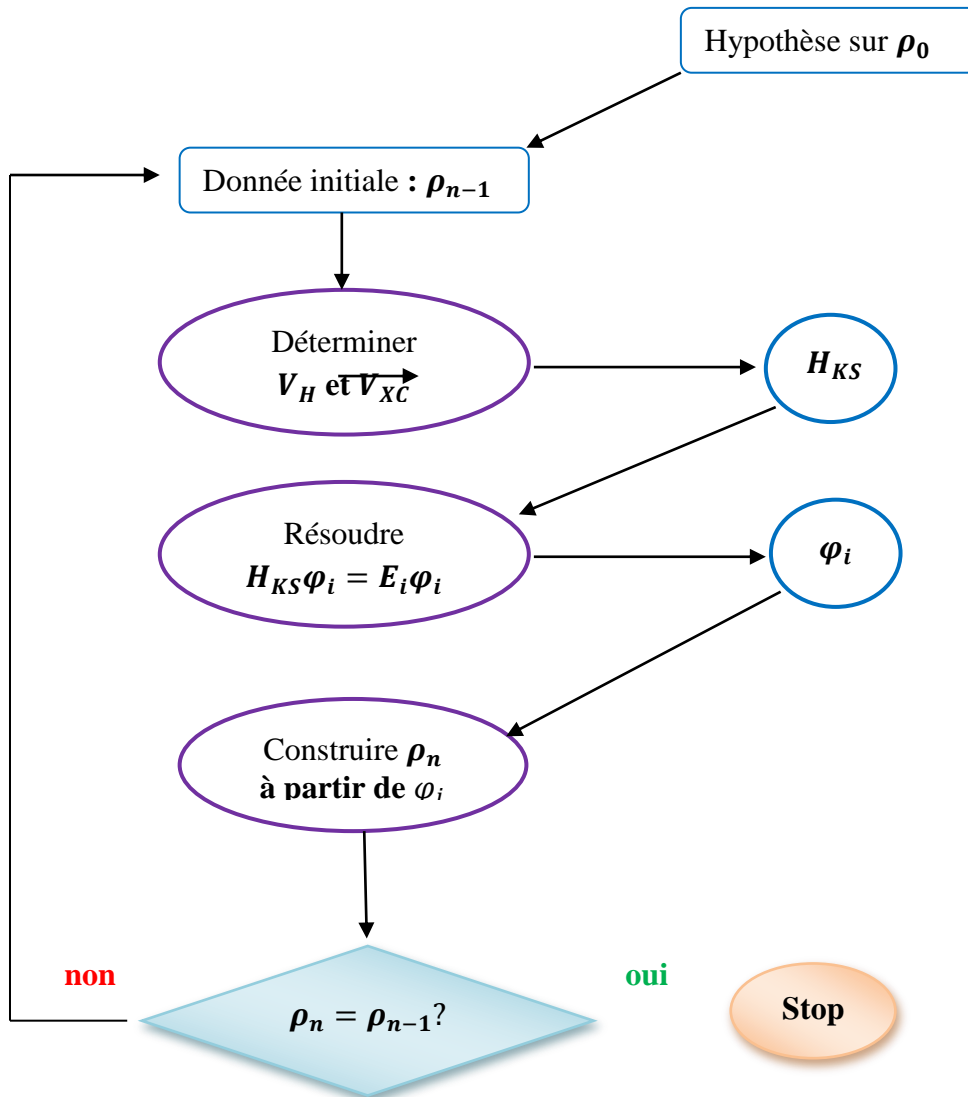
### II.3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham sont un ensemble d'équations du type Schrödinger à particules indépendantes qui doivent être résolues sous la contrainte de la cohérence entre la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et le potentiel  $V_{eff}(\mathbf{r})$ . Le cycle auto-cohérent SCF de résolution de ces équations commence tout d'abord par une densité électronique initiale qui est considérée comme une perturbation de densités atomiques. Ensuite, les équations de Kohn-Sham sont résolues, et les fonctions d'ondes  $\varphi_i(\mathbf{r})$  donnent la nouvelle densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.20}$$



La densité résultante est comparée à l'estimation initiale. Si la différence est plus grande qu'un critère prédéfini, la nouvelle densité est utilisée pour résoudre à nouveau les équations de Kohn-Sham, et le cycle se répète jusqu'à ce que les itérations ne modifient plus les solutions et l'auto-cohérence est atteinte (Figure II.1).



**Figure II-1** : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn Sham.

### II.3.6 Energie d'échange et de corrélation

Bien que la méthode de Kohn-Sham fournisse une expression exacte pour l'énergie totale, il n'est cependant toujours pas possible de résoudre les équations de Kohn-Sham, puisque la

fonctionnelle d'échange et corrélation n'est pas connue. Dans cette section, nous présentons quelques expressions approximatives pour cette fonctionnelle.

### II.3.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA) introduite par Kohn-Sham en 1965 [81]. L'idée de base de cette approximation découle d'un gaz d'électrons uniforme. Dans cette approximation on suppose que l'énergie d'échange et de corrélation dépend de la densité électronique locale  $\rho(\mathbf{r})$ , qui varie lentement dans l'espace. Ainsi le terme de  $E_{XC}$  peut être obtenu par la sommation de différents termes d'énergie des portions du gaz non uniforme qui sont considérées localement uniforme.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) d\mathbf{r} \quad \text{II.21}$$

où  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  représente l'énergie d'un système de gaz d'électrons uniforme ayant une densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie  $E_{XC}^{LDA}(\rho)$  peut être séparée en deux termes, le premier  $\varepsilon_x^{hom}$  qui désigne l'énergie d'échange et le second qui exprime l'énergie de corrélation  $\varepsilon_c^{hom}$ .

$$\varepsilon_{xc}^{hom} = \varepsilon_x^{hom} + \varepsilon_c^{hom} \quad \text{II.22}$$

L'énergie d'échange est obtenue à partir de la formule de Dirac [82] :

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.23}$$

Tant qu'il n'y a pas d'expression explicite pour la corrélation, plusieurs approches ont été proposées pour exprimer l'énergie  $\varepsilon_c^{hom}$ . Par exemple, Ceperly et Alder en 1980 ont utilisé des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène afin de trouver une solution numérique pour le terme  $\varepsilon_c^{hom}$  [83], Aussi Perdew et Wang, ont présenté une autre approximation précise pour  $\varepsilon_c^{hom}$  en 1992 [84].

L'approximation LDA est basée sur la nature locale du potentiel d'échange-corrélation en supposant que la distribution de densité varie peu ou lentement. Cette approximation donne des résultats avec une précision satisfaisante à première vue. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène. En particulier, certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de maille, longueur de liaison et l'énergie de gap sont sous-estimées [85]. Cette précision modérée fournit par l'approximation LDA est insuffisante pour de nombreuses applications. Donc, l'expression des énergies d'échange-corrélation doit donc prendre en

compte les variations locales de la densité, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que l'approximation du gradient généralisé GGA.

### II.3.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA pour l'énergie d'échange-corrélation a amélioré en général la description de la densité locale LDA des atomes, des molécules et des solides. Elle va au-delà de la LDA en utilisant non seulement des informations sur la densité à un point particulier  $\rho(\mathbf{r})$ , mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Au sein de cette approximation, la non-homogénéité de la densité électronique réelle est prise en compte. Ainsi, l'énergie d'échange et corrélation est écrite comme suit :

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

En principe, l'approximation GGA comparée à l'approximation LDA, fournit de meilleurs résultats pour les longueurs de liaison, les énergies de liaison, les énergies de gap et les énergies totales [86], mais dans la pratique, elle présente aussi quelques lacunes. Plusieurs études ont été faites en comparant les avantages ou les inconvénients de la LDA par rapport à la méthode GGA ([87], [88], [89]). Par exemple, les constantes de réseau calculées à l'aide de la LDA sont en général de 2% plus petits que ceux obtenues expérimentalement, tandis que la GGA permet d'avoir des constantes de réseau proche des valeurs expérimentales et parfois les surestime légèrement. Ce qui permet d'allonger les liaisons et de corriger le résultat obtenu au niveau de la LDA, et fournir une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des matériaux. Cependant, à cause de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter d'une manière correcte les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée. Il existe de nombreuses formes de fonctionnelle GGA qui sont utilisées dans différents calculs. Il est possible de paramétrer une fonctionnelle GGA, soit par interpolation des résultats expérimentaux testés sur plusieurs systèmes atomiques ou moléculaires telle que celle développée par Becke B88 [90], Lee-Yang-Parr (LYP) [91]. Soit par construction de fonctionnelles basées sur des calculs quantiques, comme celles de (Perdew (86) [92] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [93].

### II.3.6.3 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles antérieurement mentionnées sont basées uniquement sur la DFT. Les fonctionnelles hybrides ont été introduites pour surmonter le problème des approximations

faites sur le terme d'échange. Ces fonctionnelles sont basées sur un mélange entre les fonctionnelles DFT d'échange et de corrélation et les fonctionnelles d'échange Hartree-Fock [94]. L'idée vient du fait que, pour plusieurs propriétés des matériaux, les quantités et les valeurs expérimentales se situent entre les valeurs calculées par la DFT et par Hartree-Fock (HF). Les fonctionnelles LDA et GGA dans la DFT sous-estiment souvent l'énergie de la bande interdite, tandis que les fonctionnelles dans les calculs HF la surestiment d'un facteur de 2 [95]. Par conséquent, si on procède à une hybridation entre les deux types de fonctionnelles on peut obtenir un gap d'énergie proche de l'expérimental. Dans ce modèle, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation utilise à la fois des termes provenant de la méthode de Hartree-Fock et d'autres part de la DFT (LDA ou GGA), d'où leur appellation de fonctionnelles hybrides. L'énergie dans la fonctionnelle hybride a la forme suivante (énergie selon Becke [96]):

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_{XC}^{HF}(\varphi_i) + (1 - \alpha) E_C^{DFT}(\rho(r)) \quad \text{II.25}$$

avec  $\alpha$  paramètre de mélange qui décrit dans quelle mesure les différentes fonctionnelles sont pondérées. Les fonctionnelles d'énergie HF sont des fonctionnelles en fonction de la fonction d'onde, tandis que les fonctionnelles DFT sont fonctionnelles de la densité électronique. Nous citons des exemples de certaines fonctionnelles hybrides: B3LYP [97], PBE0 [98] et TPSSh [99].

Les fonctionnelles hybrides ont eu un grand succès ces dernières années grâce à la précision des valeurs calculées comparées aux valeurs expérimentales et cela dans une large gamme de propriétés moléculaires. L'un des principaux inconvénients de ces fonctionnelles hybrides est l'énorme temps de calcul. Cela est dû au terme d'échange de Hartree-Fock qui demande un temps de calcul énorme plus particulièrement pour les systèmes périodiques. Cependant, certaines nouvelles fonctionnelles hybrides, tels que HSE03 [100] évaluent les échanges Hartree-Fock dans l'espace réel, plutôt que dans l'espace réciproque pour surmonter le problème lié aux valeurs denses de la zone de Brillouin.

Les fonctionnelles hybrides utilisent des données expérimentales pour régler le paramètre de mélange afin d'obtenir la valeur expérimentale. Ces fonctionnelles présentent un problème au niveau de la détermination du paramètre de mélange  $\alpha$  qui doit être déterminé précisément pour chaque système pour qu'il soit reproductible.

### II.3.6.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La méthode DFT+U [101] où U est le terme d'Hubbard traite l'interaction forte de Coulomb sur un site d'électrons localisés, qui n'est pas correctement décrit par la LDA ou la GGA. Cette méthode n'est pas couteuse en temps de calcul, mais elle ne peut être appliquée qu'à des électrons localisés (par exemple 3d ou 4f). L'approximation GW (G fonction de Green et W l'interaction Coulombienne écrantée) constitue une méthode pratique pour calculer la self-énergie, dont les résultats sont en bon accord avec l'expérience comparé aux calculs DFT utilisant la LDA ou la GGA. Aussi la GW et la LDA combinée à la théorie du champ moyen dynamique (LDA+ DMFT) sont des méthodes très efficaces [102], mais conduisent à des temps de calculs très coûteux.

En 2007 Tran et Blaha [103], ont utilisé le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ) [104] pour reproduire exactement le potentiel effectif d'échange. Ils ont montré que l'utilisation de ce potentiel avec la corrélation des approximations LDA et GGA (PBE) permet de mieux décrire l'énergie de gap de semi-conducteurs, mais qui reste néanmoins toujours sous-estimée. En 2009, ils ont apporté une modification simple et originale au potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ) qui estime mieux l'énergie de gap en comparaison avec celle obtenue en utilisant les fonctionnelles hybrides. Le potentiel BJ modifié (mBJ) est proposé comme suit:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{II.26}$$

où :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i,\sigma}|^2$  est la densité électronique ;

$t_\sigma(r) = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla\varphi_{i,\sigma}^*(r) \cdot \nabla\varphi_{i,\sigma}(r)$  est la densité de l'énergie cinétique ;

$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}\right)$  est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [105] qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Le terme  $x_\sigma$  est déterminé à partir de  $\rho_\sigma$ ,  $\nabla\rho_\sigma$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma$  et  $t_\sigma$ , alors que  $b_\sigma$  est calculé à partir de la relation suivante:

$$b_\sigma(r) = [x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}/(8\pi\rho_\sigma(r))]^{1/3} \quad \text{II.27}$$

Le paramètre  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$  [106]:

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r'} \quad \text{II.28}$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres à ajuster et  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire. Après minimisation par ces auteurs de l'erreur relative moyenne de l'énergie de gap calculée en utilisant le potentiel MBJ d'un ensemble de semi-conducteurs avec les données expérimentales, les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  ont été ajustées et sont prises égales à  $\alpha = -0.012$  et  $\beta=1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ .

Pour  $c = 1$  le potentiel BJ original est retrouvé. La variation du paramètre  $c$  pour différents matériaux, permet de remarquer que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de  $c$ . Pour les solides à faible énergie de gaps, le paramètre  $c$  optimal varie de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides ayant des énergies de gap élevées, le paramètre  $c$  varie de 1.4 à 1.7. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides Tran et Blaha ont utilisé l'équation (II.26) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à sa valeur optimale. Le potentiel MBJ peut être donc considérée comme un potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par le paramètre  $c$ .

## II.4 Application de la DFT au cas des solides cristallins

Un solide cristallin est caractérisé par une symétrie de translation, les atomes sont arrangés de telle sorte qu'une maille primitive apparait comme reproduite infiniment dans l'espace dans toutes les directions. Dans le cas où le cristal est considéré comme parfait et infini, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal. Les ondes employées pour décrire ce système sont celles de Bloch permettant la description des états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique. Si  $\mathbf{R}$  est le vecteur de translation du réseau, les fonctions d'ondes et le potentiel  $V_{eff}$  obéissent à :

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{II.29}$$

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad \text{II.30}$$

L'application de ces conditions aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'avoir les fonctions d'ondes sous cette forme [<sup>107,108</sup>] :

$$\varphi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad \text{II.31}$$

Ayant la forme d'un produit d'ondes planes par une fonction  $u_{nk}$  ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de la première zone de Brillouin. La fonction

périodique  $u_{nk}(\mathbf{r})$  peut par conséquent être décomposée par transformée de Fourier sur une base discrète d'ondes planes de vecteurs d'ondes  $\mathbf{K}$  du réseau réciproque.

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,k} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad \text{II.32}$$

avec  $\mathbf{K}$  un vecteur de translation du réseau réciproque tel que  $\mathbf{K}\cdot\mathbf{R} = 2\pi p$  avec  $p$  un entier, et  $\Omega$  le volume de la cellule de simulation.

Par combinaison des équations (II.31) et (II.32) on exprime chaque fonction d'onde  $\varphi_{nk}(\mathbf{r})$  par :

$$\varphi_{nk}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}^{n,k} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad \text{II.33}$$

A partir de l'équation (II.33), les coefficients inconnus  $c_{\mathbf{K}}^{n,k}$  sont les seules termes à déterminer. Théoriquement, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Alors, en pratique, il est irréalisable et la base utilisée doit être finie. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure  $E_{cut}$ , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2 < E_{cut} \quad \text{II.34}$$

où  $m_e$  est la masse de l'électron. Plus la valeur de  $E_{cut}$  est grande, plus la base d'ondes planes permettant de décrire les états propres est étendue. Ceci permet d'augmenter la précision du calcul mais le rend plus coûteux en terme de ressources informatiques.

Selon le théorème de Bloch le problème de l'infinité des électrons a été transformé en un problème d'une infinité de  $\mathbf{k}$ -points à l'intérieur de la première zone de Brillouin. En général, il suffit de résoudre l'équation Kohn-Sham, en utilisant seulement un nombre fini de  $\mathbf{k}$  points dans une cellule unitaire du cristal et calculer la partie électronique de l'énergie totale avec une bonne approximation. Donc, le choix d'un maillage suffisamment dense de points d'intégration est crucial pour la convergence des résultats.

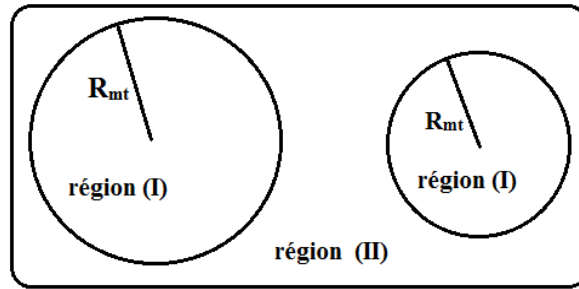
## II.4.1 Méthodes des ondes planes

### II.4.1.1 Méthode APW

La méthode des ondes planes augmentées (APW) [109,110] est basée sur le fait que les électrons qui se trouvent loin des noyaux, se comportent comme s'ils sont libres, et donc les ondes planes peuvent être utilisées pour les décrire. Alors que les électrons situés autour du noyau,

se comportent comme s'ils étaient dans un atome isolé. Cette méthode (APW) divise l'espace en deux régions (Figure II-2):

- (i) la région I : à proximité des noyaux, représentée par des sphères atomiques S (muffin-tin sphere) qui ne se chevauchent pas ayant des rayons  $R_{MT}$ . Le potentiel et les fonctions d'onde varient fortement mais selon une symétrie sphérique. Les fonctions d'ondes sont sous forme de fonction radiale multipliées par des harmoniques sphériques.
- (ii) la région II : appelée région interstitielle se situe entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.



**Figure II-2** :Subdivision de l'espace en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.

Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont écrites sous cette forme :

$$\varphi_{k,K}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_K c_K^{n,k} e^{i(k+K)r} & \text{pour } r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l(r, E) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.35}$$

où  $Y_{lm}(r)$ ,  $A_{lm}$  et  $R_{MT}$  sont l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère MT respectivement. La fonction radiale  $u_l(r, E)$ , est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r u_l(r, E_l) = 0 \quad \text{II.36}$$

où  $V(r)$  représente le potentiel muffin-tin, et  $E_l$  l'énergie de linéarisation.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde, la fonction d'onde  $\varphi_{k,K}(\mathbf{r}, E_l)$  sur les limites des sphères doit garantir la double représentation définie dans l'équation (II.35). Ce qui mène à la condition suivante :



$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(R_{MT})} \sum_K C_K j_l(|k+K|R_{MT}) Y_{lm}^*(k+K) \quad \text{II.37}$$

Les difficultés rencontrées lors de l'utilisation de la méthode APW réside dans la détermination des coefficients  $A_{lm}$ , à cause de la présence du terme  $u_l$  au dénominateur. Pour surmonter ce problème plusieurs modifications ont été introduites sur cette méthode, tel que celle proposée par Andersen (1975) appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

#### II.4.1.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'amélioration des méthodes APW a conduit aux méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [111] qui reprennent la partition de l'espace en deux régions. Les mêmes ondes planes de la méthode (APW) ont été utilisées dans la région interstitielle. Cependant dans la région à l'intérieur des sphères muffin-tin la fonction d'onde est exprimée en fonction des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r, E)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $u_l^\alpha$ , multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et doit satisfaire la condition suivante :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad \text{II.38}$$

Ainsi la fonction d'onde devient :

$$\varphi_{k,K}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_K C_K e^{i(k+K)r} & \text{pour } r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.39}$$

Notons que les coefficients  $B_{lm}$  correspondant à la fonction  $\dot{u}_l$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

Un avantage de la méthode de LAPW est que la fonction d'onde et sa dérivé sont continues à la surface muffin-tin. Cela implique plus d'ondes planes et une énergie de coupure plus grande doit être utilisée. Dans la région interstitielle, APW et LAPW sont similaires.

#### II.4.1.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW

Les potentiels à symétrie sphérique dans l'approximation des sphères muffin-tin ont été utilisés. Cette méthode conduit à des résultats raisonnables pour des systèmes ayant des liaisons de type métalliques en particulier ceux ayant une structure cubique à faces centrées (CFC). Cependant, pour les solides ayant des liaisons covalentes, ce modèle devient beaucoup

moins fiable. La méthode LAPW dans sa version de potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La FP-LAPW [112,113] est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir une précision extrême sur les électrons de cœur et l'énergie. En effet, dans le cas des systèmes contenant des électrons d, les contributions non-sphériques deviennent importantes. Dans la méthode FP-LAPW, une représentation similaire est utilisée pour le potentiel et la densité en ce qui concerne la fonction d'onde. Cela permet d'ajouter des contributions non-sphériques aux termes du potentiel dans la région interstitielle. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i(Kr)} & \text{pour } r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.40}$$

où le potentiel à l'intérieur des sphères est développé en harmoniques sphériques. La méthode FP-LAPW est une approche à tout-électron, où les deux états de cœurs et de valence sont explicitement pris en compte. L'équation de Schrödinger des électrons du cœur est résolue pour un potentiel à symétrie sphérique, ce qui en fait d'elle l'une des méthodes avec la plus grande précision, bien qu'elle est très lourde à manipuler. Un moyen d'alléger le traitement de telles fonctions est de distinguer les électrons de cœur et de valence, et de ne traiter que ceux qui participent effectivement aux liaisons. Cette idée a donné naissance aux pseudopotentiels.

## II.4.2 Méthode des pseudopotentiels

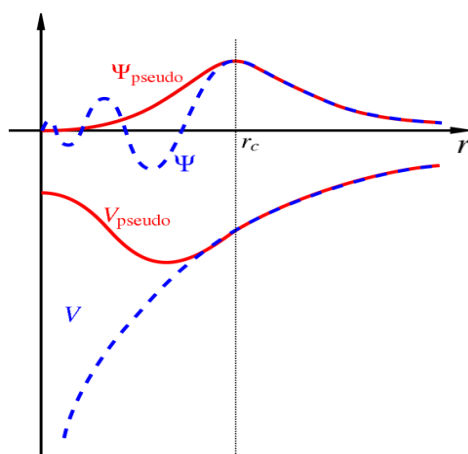
Cette méthode repose sur l'hypothèse, qu'au sein d'un solide ou d'une molécule, seuls les électrons les plus externes (les électrons de valence) participent à la liaison chimique et donc aux propriétés physiques et chimiques qui en découlent. Ces électrons sont en mouvement dans un potentiel externe effectif appelé « pseudopotentiel » généré par le noyau et par les électrons de cœurs considérés extrêmement localisés ou « gelés ». Cette méthode a été introduite pour la première fois par Hans Hellmann en 1935. Le pseudopotentiel est employé pour remplacer l'effet du vrai potentiel sur les électrons de valence sans les inclure dans le

calcul. Ceci permet de simplifier le problème et de réduire considérablement les temps de calcul – un gain d’autant plus profitable lorsque le système contient des atomes lourds.

Dans les équations de Kohn-Sham, le potentiel effectif est remplacé par le pseudopotentiel de chaque espèce et inclut les interactions {électrons de cœur-noyau}, {électrons de cœur-électrons de cœur}, l’échange-corrélation due à l’interaction entre électrons de cœur et de valence et les effets relativistes.

Dans la région des électrons de cœur, les oscillations des fonctions d’onde sont importantes dues à leur orthogonalisation [<sup>114</sup>], ce qui rend leur description par des ondes planes difficile à cause du grand nombre de vecteurs  $\mathbf{K}$  qui doivent être utilisés. Pour pallier ce problème, les fonctions d’ondes  $\varphi(\mathbf{r})$  représentant les électrons de valence sont substitués par des pseudo-fonctions  $\varphi_{ps}(\mathbf{r})$  (Figure II-3). Au-delà de cette région du cœur, délimitée par un rayon  $r_c$  autour de l’atome ( $r > r_c$ ), les pseudo-fonctions d’onde doivent être identiques aux vraies fonctions d’onde de valence. Dans la région du cœur ( $r < r_c$ ), les pseudo-fonctions d’ondes utilisées font de telle sorte à supprimer les oscillations. Par conséquent les pseudo-fonctions dans cette région, sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d’onde et peuvent être obtenues avec un nombre moins important d’ondes planes.

Le même traitement est apporté au potentiel, où le vrai potentiel « dur » est remplacé par un pseudopotentiel « doux ». Ce dernier est ajusté de telle manière que l’intégrale entre 0 et  $r_c$  de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence. Dans ce cas, le pseudopotentiel est dit à norme conservée (conservation de la charge dans la région du cœur), ce qui permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe [<sup>115, 116</sup>]. Dans le cas contraire, le pseudopotentiel est à norme non conservée ou relaxée plus lisse, caractérisé par un grand rayon de coupure, nécessitant un plus petit nombre de fonctions d’onde plane, ce qui permet de réduire énormément le temps de calcul avec perte d’exactitude. Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, citons ceux de Goedecker-Teter-Hutter [<sup>117, 118</sup>], Stuttgart [<sup>119</sup>] et de Los Alamos [<sup>120</sup>].



**Figure II-3:** Illustration schématique du remplacement du vrai potentiel  $V(r)$  et la vraie fonction d'onde  $\psi$  par un pseudopotentiel  $V_{\text{ps}}$  fictif et la pseudo-fonction d'onde  $\psi^{\text{ps}}$  respectivement. Pour  $r > r_c$ , le pseudopotentiel et la fonction d'onde deviennent identiques.

#### II.4.2.1 Pseudopotentiels de Goedecker-Teter-Hutter

Les fonctions d'onde peuvent être décrites par des bases, qui sont sous forme d'une combinaison linéaire d'un nombre d'ondes non localisées comme les ondes planes ou localisées comme celle de Slater [121] ou gaussiennes [122]. Ce nombre doit être fini et suffisant. Plus la base est petite, plus la représentation de la fonction d'onde est pauvre. Inversement, le dépassement d'un certain nombre, n'apporte pas plus de précision et alourdit les calculs. Donc, le choix de ce nombre est judicieux. Les pseudopotentiels de Goedecker-Teter-Hutter (GTH) s'utilisent à la fois avec des bases gaussiennes et planes, ils sont précis et transférables et conservent la norme. On distingue entre deux termes, le premier est local et le deuxième est non-local. Leur expression analytique a été optimisée pour une intégration dans l'espace réel permettant une évaluation plus efficace du terme non local. La dualité de ce type de pseudopotentiel permet un traitement efficace de tous les termes de l'énergie totale du système étudié par la DFT dans le cadre de la méthode GPW [123].

#### II.4.2.2 Approche GPW (Gaussian and Plane Waves method)

Cette méthode à base hybride (gaussiennes/ondes planes) est utilisée pour les grands systèmes (une centaine d'atomes). Grâce à l'utilisation de transformées rapides de Fourier (FFT) au cours du traitement des interactions électrostatiques, l'évaluation avec précision du terme de Coulomb et l'orthogonalisation des fonctions d'onde est devenue facile, alors que ces deux étapes de calcul limitaient bien longtemps les approches calculatoires usuelles de la DFT [124]. Cette méthode utilise les pseudopotentiels afin d'intégrer les électrons de cœur et les noyaux dans les calculs. Les électrons de valence sont décrits par des pseudo-fonctions d'onde

développées sur des orbitales de type gaussiennes centrées sur les atomes, et la densité électronique est représentée sur une base auxiliaire des ondes planes.

Les pseudopotentiels de Goedecker-Teter-Hutter sont les plus adaptés pour la méthode GPW, due à leur caractère dual. Par ailleurs, les bases gaussiennes qui sont les plus adaptées pour les simulations des grands systèmes, ont aussi été construites et mises au point pour leur utilisation avec les pseudopotentiels GTH et paramétrisées pour différentes fonctionnelles (PBE, LYP,...) comme la famille de base double-zêta DZBP [<sup>125</sup>].

## II.5 Les codes

Au cours de ce travail nous avons utilisé deux codes Wien2k [Réf] et CP2K [Réf] basés sur la démarche DFT, pour étudier les propriétés physiques de ZnO pur et dopé. Ces deux codes diffèrent du côté approche utilisé pour résoudre les équations de Cohn-Sham.

### II.5.1 Le code WIEN2K

WIEN2k est un code contenant des programmes informatiques écrits en Fortran et liés par un script C-SHELL. Il permet d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Ce code utilise la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total (FP-LAPW). L'organigramme de la figure II.5 présente la procédure de calcul du code wien2k. Elle est divisée essentiellement en deux étapes :

- La première est sous forme d'initialisation des calculs, par exécution d'une série de programmes auxiliaires qui commencent par la génération d'un fichier de structure (.struct) contenant des informations sur la configuration atomique du système: paramètres de maille, positions atomiques, rayons muffin-tin, ...etc. La génération de la densité électronique de départ se fait grâce aux sous-programmes suivants :
  - **NN**: sous-programme qui permet de vérifier les distances entre plus proches voisins de chaque atome, et fournit les positions équivalentes des atomes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
  - **SGROUP** : détermine le groupe d'espace de la structure définie dans le fichier (.struct).
  - **LSTART** : il génère les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).

- **SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, aussi il génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
  - **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
  - **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.
- Dans la deuxième étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent SCF (self-consistent). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence sur l'énergie, la densité de charge et les forces, soit vérifié. Pour ce but, une nouvelle série de programmes est utilisée :
- **LAPW0** calcule le potentiel total  $V_{\text{tot}}$  en tant que somme du potentiel coulombien  $V_C$  (Hartree) et le potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  utilisant la densité totale des électrons.
  - **LAPW1** résout l'équation séculaire pour tous les k-valeurs et trouve par diagonalisation de l'équation de Kohn-Sham, les valeurs et fonctions propres des états de valence.
  - **LAPW2** détermine l'énergie de Fermi qui sépare les états occupés et ceux vacants. Une fois que cette énergie est connue, les fonctions propres résultant de LAPW1 peuvent être utilisés pour construire une densité de valence  $\rho_{\text{val}}$ .
  - **LCORE** calcule les états et les densités de cœur  $\rho_{\text{core}}$ .
  - **MIXER** effectue le mélange des densités  $\rho_{\text{val}}$  et  $\rho_{\text{core}}$  ( $\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{val}} + \rho_{\text{core}}$ ). Puisque cette densité diffère souvent beaucoup de l'ancienne densité  $\rho_{\text{old}}$ , ils sont mélangés par MIXER pour éviter des fluctuations importantes entre les itérations qui conduirait à une divergence:  $\rho_{\text{new}} = \rho_{\text{old}} \times (\rho_{\text{val}} + \rho_{\text{core}})$ . Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin. Une fois la fin du cycle est atteinte, wien2k contrôle la convergence entre l'ancienne et la nouvelle densité. Si elles diffèrent les unes des autres, une nouvelle itération commence avec la nouvelle densité comme densité d'entrée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'ancienne et la nouvelle densité soient cohérentes, dans ce cas, le cycle d'auto-cohérence se termine et la solution d'auto-cohérence de l'équation est égale à  $\rho_{\text{new}}$ . Les programmes correspondent à la trajectoire en traits pleins représentés sur l'organigramme. Les sous-programmes conclus par les lignes en pointillés sont

optionnels. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale,...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes, . . .

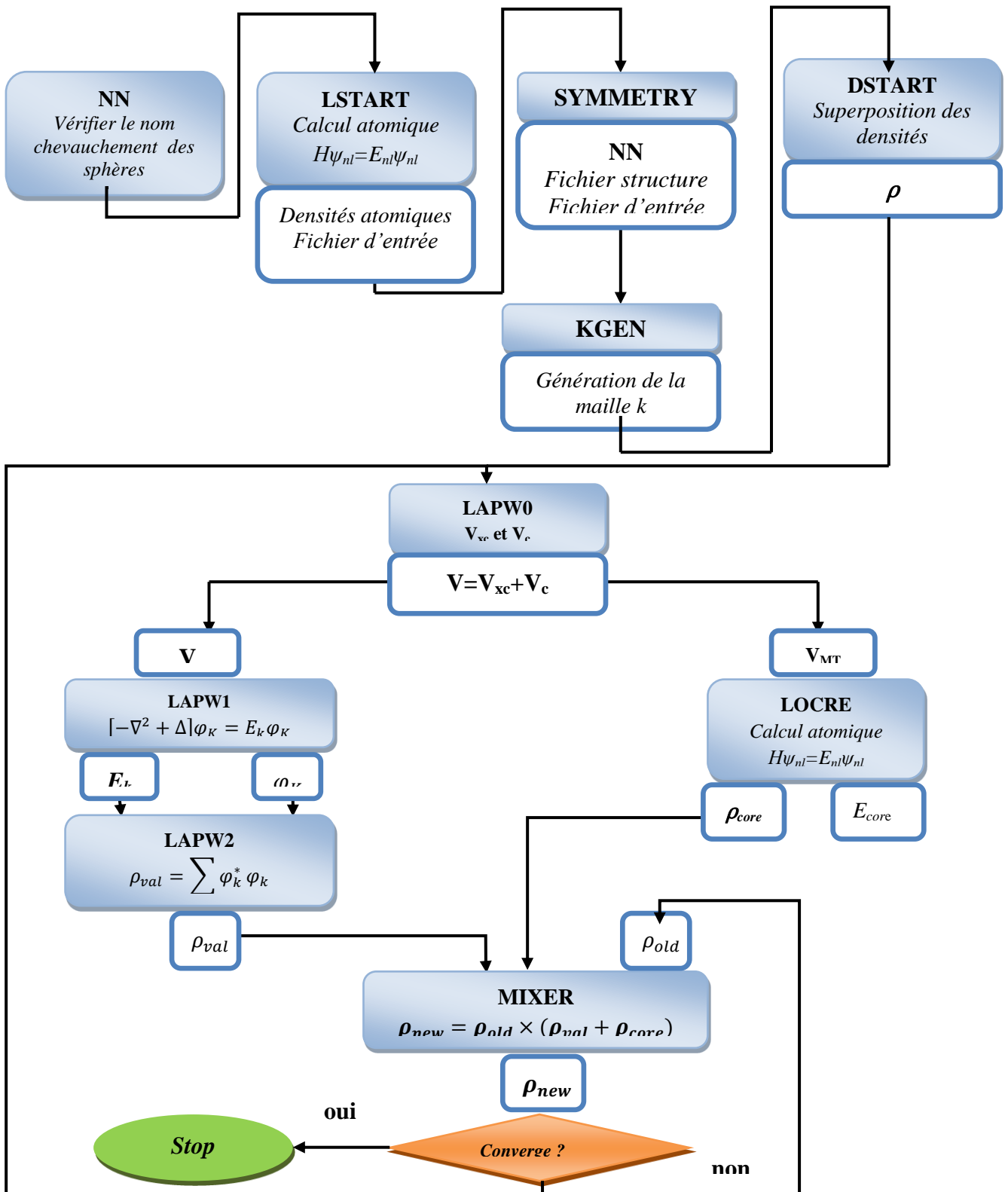


Figure II-4 : La structure du programme Wien2k

## II.5.2 Le code CP2K

CP2K est un code contenant des programmes écrits en Fortran, qui permettent d'effectuer des simulations atomistiques et moléculaires de l'état solide, liquide, moléculaire et des systèmes biologiques. CP2K fournit un cadre général pour les différentes méthodes de modélisation telles que DFT utilisant l'approches GPW et GPAW (Gaussian and augmented plane wave approach). Les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, PM6, RM1, MNDO, ...), et des champs de force classique (AMBER, CHARMM, ...) sont pris en charge. Le code CP2K peut aussi faire des simulations de dynamique moléculaire, Métadynamiques, Monte Carlo, la dynamique Ehrenfest, analyse vibratoire, quelques spectroscopies, la minimisation de l'énergie, et l'optimisation de la transition d'état. Dans ce qui suit nous présenterons la structure de base du fichier d'entrée :

La version actuelle du code CP2K n'a pas d'interface graphique. Elle nécessite trois fichiers, le premier (.inp) appelé le fichier d'entrée qu'il faut le paramétrer et qui fait appel à deux autres fichiers contenant les pseudopotentiels et les bases. Le fichier d'entrée comprend essentiellement trois sections **GLOBAL**, **FORCE\_EVAL** et **MOTION** et chacun contient des sous sections.

La section **GLOBAL** permet de définir les paramètres de base et globaux (par exemple, le nom du projet et le type d'exécution qui peut être une optimisation de géométrie ou de cellule, calcul des forces, calcul d'énergie, ...).

La section la plus importante est celle de **FORCE\_EVAL**, c'est à travers elle qu'on précise la méthode de calcul utilisée (ab initio DFT, champ de force empirique, **QM / MM** ...), car cela sélectionne la façon avec laquelle les énergies et les forces sont évaluées. Dans le cas où nous souhaitons utiliser la DFT, alors l'introduction des sous sections **QS** et **DFT** est obligatoire. Dans cette dernière, on déclare les pseudopotentiels, les bases utilisées, et la valeur de l'énergie de coupure des ondes planes. Les bases de CP2k peuvent être des SZV (single zêta), DZVP (double zêta), TZV2P (triple zêta), QZV3P (quadruple zêta). Dans le calcul SCF, pour trouver l'état fondamental, il existe deux méthodes principales: la méthode traditionnelle DIIS, et la méthode OT. Dans cette section aussi, on choisit la fonctionnelle d'échange et corrélation à partir de la sous-section **XC**. La sous-section **SUBSYS** permet de définir le système (atomes, éléments, positions, supercellule ...).

Dans le cas où le système étudié contient des atomes qui se déplacent pendant le calcul (par exemple l'optimisation de la géométrie ou de la dynamique moléculaire), nous pouvons définir les paramètres correspondants dans la section **MOTION**.



## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, le formalisme de la DFT à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon-Sham ainsi que les approximations LDA, GGA, et le potentiel TB-mBJ servant pour la détermination des énergies d'échange et de corrélation. En fonction des caractéristiques du système étudié et de la précision requise, ces approximations peuvent s'avérer plus ou moins valables. Les méthodes GPW (Gaussian Plane Waves) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) implémentées dans les codes CP2K [74] et Wien2k [75] respectivement sont décrites. Ces deux codes seront employés pour étudier les propriétés de ZnO dopé et non dopé.

L'évolution des outils de calcul combinée au développement des méthodes de calcul permettront de décrire les systèmes, de prévoir leurs propriétés et prédire leurs comportements afin d'expliquer des résultats expérimentaux ou encore comme des fondements pour réaliser de nouveaux matériaux avec des propriétés jusque-là inexplorées.

# Chapitre III

## Etude des Phases de ZnO pur par la Méthode DFT et son Hybride FP-LAPW

### Introduction

Le ZnO cristallise sous de nombreuses phases dont les plus courantes sont: la phase würtzite (B4) obtenue expérimentalement dans les conditions ambiantes, la phase zinc blende (B3) qui peut être synthétisée par croissance sur des substrats cubiques, et la phase rocksalt (B1) qui peut être obtenue à haute pression par transformation de la phase hexagonale (B4) en phase cubique (B1) [126]. Les propriétés physiques de ZnO ont été étudiées expérimentalement depuis longtemps [127]. Théoriquement, des études comparatives des trois phases citées ont été faites avec toutefois une difficulté à représenter correctement les propriétés structurales, électroniques et plus particulièrement l'énergie de gap du matériau et de là toutes les propriétés connexes qui en découlent à savoir les propriétés optiques et électriques.

De nombreuses études théoriques ont été réalisées pour mieux comprendre la structure de ZnO et ses propriétés. En effet, H.Y. Wu et al.[128] ont étudié les propriétés structurales et thermodynamiques de ZnO dans les phases wurtzite et rocksalt sous des pressions élevées en utilisant la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) et l'approximation LDA. U..H. Bakhtiar et al.[129,130] ont étudié les propriétés structurales et optoélectronique en utilisant la PBE et la GGA-EV . S. Limpijumnong et S. Jungthawan [131] ont étudié la transformation homogène de la phase wurtzite à la phase rocksalt en employant la méthode des pseudo-potentiels combinée à l'approximation de la densité locale LDA. X.B. Chen et al. [132] ont étudié la structure électronique et les propriétés optiques des phases wurtzite et rocksalt de ZnO en utilisant la méthode GGA. Les propriétés élastiques et la transition entre les différentes phases de ZnO sous haute pression ont été étudiées par M. Kalay et al. [133].

Il faudra noter que la qualité des résultats de la méthode DFT dépend du choix approprié de l'approximation (GGA/LDA) employée lors du calcul et de la fonctionnelle permettant le calcul de l'énergie d'échange et corrélation et du pseudo-potentiel correspondant. Les calculs DFT standard utilisant LDA et GGA sont bien connus par leur simplicité et par leur bonne description des propriétés de l'état fondamental de nombreux systèmes électroniques. Toutefois, ces approximations s'avèrent limitées vu qu'elles sous estiment l'énergie de gap et décrivent mal les propriétés électroniques de certains semi-conducteurs et isolants en raison

de l'énergie de corrélation-échange mal décrite dans ces approximations [84]. Cette sous-estimation du gap est encore plus visible dans les semi-conducteurs à base d'éléments II-VI tel que le ZnO pour lesquels existe une forte corrélation et échange entre les électrons des orbitales d du groupe II et ceux des orbitales p du groupe VI. Pour surmonter cette limitation de la DFT, plusieurs efforts ont été déployés et différentes approximations ont été mises en place telles que celle d'Engel Vosko GGA-EV, la LDA+U et GGA+U, où U est le terme d'Hubbard, la théorie du champ moyen dynamique LDA+DMFT [134, 135, 136] et les fonctionnelles hybrides [137].

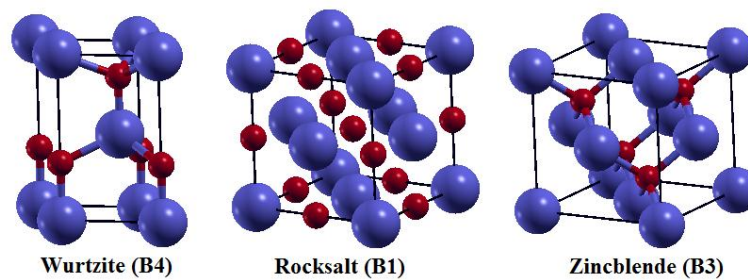
Dans notre étude des trois phases de ZnO et en s'inspirant des travaux théoriques antérieures, nous avons utilisé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) combinée à la méthode hybride récente FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). Cette méthode permet d'utiliser de nouvelles fonctionnelles comme la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof révisé PBEsol [138] qui a été testée sur d'autres solides dans de travaux antérieurs [139] et qui a donné une bonne satisfaction et un bon accord avec les données expérimentales. La stabilité des phases de ZnO et leurs propriétés structurales ont été calculées en utilisant cette fonctionnelle. Cette fonctionnelle a été introduite comme une alternative de la fonctionnelle PBE employée auparavant dans des études comparatives des phases de ZnO cités précédemment. Pour mieux décrire les propriétés électroniques, optiques et électriques, nous avons utilisé des corrections apportées à la DFT telle que la DFT+U, où U est le terme de corrélation d'Hubbard et la GGA-TB-mBJ. L'approche GGA + U (ou LDA + U) vise à porter une correction au potentiel d'échange et de corrélation en ajoutant un terme dépendant de l'orbitale à traiter. Cette correction s'applique aux électrons localisés et aux systèmes fortement corrélés, tels que TiO<sub>2</sub> et ZnO. La correction apportée par le potentiel proposé récemment par Tran et Blaha TB-mBJ [140] et intégré dans le code Wien2k, a été utilisée pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [106] et a permis dans un temps de calcul raisonnable d'avoir des résultats qui sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement et ceux calculés théoriquement par des fonctionnelles hybrides plus complexes [137].

Tous nos résultats ont été confrontés et comparés aux données expérimentales ainsi qu'aux résultats d'autres travaux théoriques.

### III.1 Tests de convergence et optimisation

Dans le but d'optimiser le temps de calcul tout en ayant pour objectifs d'obtenir des résultats plus précis, significatifs et comparables aux résultats expérimentaux essentiellement, des tests de convergence et d'optimisation des paramètres d'entrée gouvernant le calcul ont été effectués. Ces tests ont porté sur le choix du nombre de points  $k$  définissant l'échantillonnage de la zone de Brillouin, sur la taille de la base (nombre d'ondes planes) par le choix du paramètre de coupure  $cutoff = R_{MT} \cdot K_{MAX}$  ( $K_{MAX}$  est le module du plus grand vecteur  $K$  du réseau réciproque et  $R_{MT}$  le rayon moyen des sphères muffin-tin) qui permet une approximation correcte des fonctions d'ondes propres ainsi que sur le paramètre  $G_{MAX}$  définissant l'expansion de Fourier de la densité de charge. Les tests de convergence ont été réalisés pour un processus d'itération sur l'énergie totale du système jusqu'à ce que celle-ci converge à moins de  $10^{-5}$  Ry.

Pour l'étude des trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt de ZnO, nous avons utilisé la fonctionnelle PBEsol appliquée aux cellules unitaires de ces trois phases comme montré sur la Figure III-1 et reportés dans le chapitre I avec les coordonnées des atomes. Dans nos calculs, les valeurs des rayons muffin-tin des atomes de zinc et d'oxygène ont été choisies de telle sorte à éviter un chevauchement possible entre les sphères muffin-tin. Ces valeurs sont de 1.93 et 1.66 u.a pour le zinc et l'oxygène respectivement.



**Figure III-1:** Cellules des trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt de ZnO.

#### III.1.1 Convergence du nombre de K-points

Le premier paramètre que nous avons optimisé est le nombre de  $k$  points. Par conséquent, un nombre de calculs DFT a été effectué en utilisant un nombre croissant de points  $k$ . Une taille de base  $R_{MT}K_{MAX} = 7$  a été maintenue constante. Le paramètre d'expansion de Fourier  $G_{MAX}$  a été maintenu à  $12 \text{ u.a}^{-1}$ . La détermination du bon maillage en  $k$  repose sur la convergence de l'énergie totale de la structure. D'après la Figure III-2 on remarque que pour une même

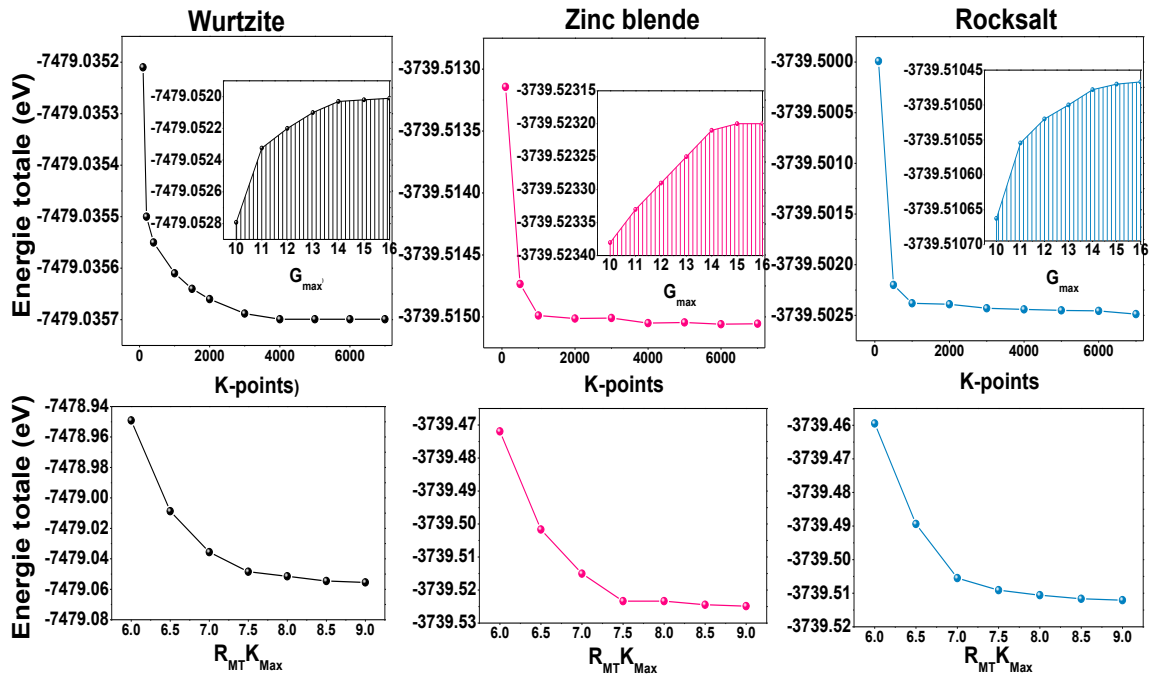
structure, l'énergie totale varie très peu et converge pour demeurer constante pour un nombre de  $k$  points égale à 4000 pour la phase würtzite et 2000 pour les phases zinc blende et rocksalt.

### **III.1.2 Taille de la base**

Le deuxième paramètre optimisé est la taille de la base qui est déterminée par la valeur  $R_{MT}K_{MAX}$ . Cette valeur a été variée de 5.5 à 9.0 avec un pas de 0.5. Contrairement au test de convergence de  $k$  points, les conditions de convergence DFT ont été augmentées à une charge de  $10^{-5}C$  et une énergie  $10^{-5}$  Ry. La valeur par défaut dans le code Wien2k de la taille de la base est  $R_{MT}K_{MAX} = 7.0$ . D'après la Figure III-2, le critère de convergence de l'énergie totale du système donne une valeur de  $R_{MT}K_{MAX}=8$  pour les trois phases. Cette valeur de la taille de la base sera prise en compte dans tous nos calculs DFT de ZnO. Pour des systèmes plus denses, cette valeur peut ne pas être abordable en raison de la forte croissance du temps de calcul.

### **III.1.3 Expansion de Fourier de la densité de charge**

La précision de l'expansion de Fourier de la densité de charge est déterminée par  $G_{MAX}$  où la valeur par défaut dans le code Wien2K est de  $12 \text{ u.a}^{-1}$ . Nous avons effectué des calculs DFT pour plusieurs valeurs  $G_{MAX}$  allant de 10 à  $16 \text{ u.a}^{-1}$  avec un pas de  $1 \text{ u.a}^{-1}$ . Tous les calculs ont été effectués avec le nombre de  $k$ -points optimisé pour chaque phase et une taille de base  $R_{MT}K_{MAX} = 8$ . Les critères de convergence sur la charge et sur l'énergie sont de  $10^{-5} C$  et  $10^{-5}$  Ry respectivement. La Figure III-2, montre que la convergence de l'énergie est atteinte pour une valeur de  $G_{MAX}=16 \text{ u.a}^{-1}$ .



**Figure III-2:** Convergence du nombre de  $K$ -points, la taille de la base et l'expansion de Fourier de la densité de charge.

## III.2 Etude Structurale des phases de ZnO

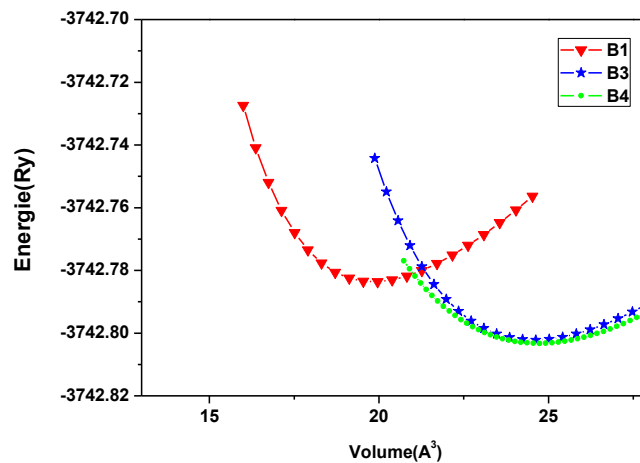
### III.2.1 Etude de la stabilité

Pour déterminer la phase la plus stable parmi les trois phases de ZnO : wurtzite, zinc blende et rocksalt, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour chacune des trois structures. L'état fondamental d'une structure donnée est ainsi obtenu en minimisant l'énergie totale de la structure par rapport au volume de la cellule primitive. La structure wurtzite est caractérisée par trois paramètres : le paramètre de maille  $a$ , le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$ . Cette structure a été optimisée en utilisant le paquet « 2D-optimiser » implémenté dans le code Wien2k [141]. Cette méthode se base sur l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan [142] pour optimiser simultanément le volume et le rapport  $c/a$  en variant le paramètre interne  $u$ . Les structures cubiques zinc blende et rocksalt sont caractérisées par un paramètre de maille  $a$ , que nous avons optimisé par variation du volume de leurs cellules unitaires. Les courbes des énergies totales calculées en fonction des volumes de la cellule unitaire  $E(V)$  pour les trois structures sont représentées sur la Figure III-3. Les paramètres de maille de l'état fondamental, le module de compressibilité, et sa dérivé par rapport à la pression d'équilibre ont été obtenus en ajustant l'énergie calculée  $E(V)$  au troisième ordre de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [142]:

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

où  $E_0$ ,  $V_0$ , et  $B_0$  sont respectivement l'énergie totale, le volume et le module de compressibilité à une pression nulle.  $B_0'$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre. Dans ce calcul  $E_0$  représente la somme des énergies totales isolées des atomes neutres Zn et O. La valeur absolue de l'énergie au minimum de chaque courbe a été considérée comme une estimation approximative de l'équilibre énergétique de la phase ZnO correspondante

A partir de ces courbes, l'énergie minimale est relevée dans le cas de la phase wurtzite, signifiant qu'elle est la phase la plus stable énergétiquement. En calculant  $\Delta E/\Delta V$ , une transition à 9 GPa de la phase wurtzite à la phase rocksalt peut être observée avec une diminution du volume d'environ 19%. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux reportés par C.H. Bates et al. [126]. Nos calculs montrent une faible différence d'énergie d'environ 2 meV entre la phase wurtzite et la phase zinc blende. Cette différence est due à leur environnement local tétraédrique similaire qui se distingue seulement par une différence d'empilement des atomes et donc une différence entre leurs seconds atomes plus proches voisins [143].



**Figure III-3 :** Energies totales des cellules unitaires en fonction des volumes des structures wurtzite, zinc blende et rocksalt. Les lignes en pointillées représentent l'énergie calculée et les lignes continues représentent l'ajustement par l'équation d'état de Murnaghan.

### III.2.2 Paramètres structuraux

Les paramètres structuraux du Tableau III.1, sont déduits du volume de l'état fondamental correspondant au minimum d'énergie de la structure. Dans ce Tableau, nous avons présenté

les paramètres de mailles calculés, le module de compressibilité et sa dérivée calculée par les deux approximations LDA et GGA ainsi que d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Au cours du calcul avec la fonctionnelle GGA, nous avons employé premièrement la fonctionnelle PBE de Perdew-Burke-Ernzerhof qui est la plus couramment utilisée dans les calculs de matériaux à l'état solide [87]. Cette fonctionnelle emploie à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace. Dans le deuxième chapitre nous avons mentionné qu'à partir des travaux théoriques antérieurs que la GGA et en particulier la fonctionnelle PBE surestime les paramètres structuraux, tandis que l'approximation LDA les sous-estime. En effet, le Tableau I.1 montre que les paramètres structuraux d'équilibre obtenus par la PBE sont plus grands que ceux obtenus expérimentalement, par conséquent elle ne sera pas l'objectif de notre comparaison.

Phase	Notre calcul			Expérimental	Autre calcul
	GGA-PBEsol	GGA-PBE	LDA		
<b>Wurtzite</b>					
a(Å)	3.248	3.280	3.193	3.250 <sup>144</sup> , 3.25 <sup>26</sup>	3.238 <sup>145</sup> , 3.183 <sup>131</sup>
c(Å)	5.222	5.315	5.169	5.204 <sup>26</sup> , 5.207 <sup>145</sup>	5.232 <sup>131</sup> , 5.124 <sup>146</sup>
c/a	1.616	1.620	1.618	1.6018 <sup>144</sup>	1.619 <sup>147</sup>
u	0.3796	0.3777	0.3781	0.3832 <sup>145</sup>	0.38 <sup>131</sup> , 0.38 <sup>146</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	146.649	132.17	166.17	183 <sup>26</sup> , 142.6 <sup>145</sup>	154 <sup>131</sup> , 162 <sup>146</sup>
B <sub>0</sub> '	5.00	4.22	4.69	4 <sup>26</sup> , 3.6 <sup>145</sup>	
<b>Rocksalt</b>					
a(Å)	4.266	4.33	4.21	4.271 <sup>26</sup> , 4.283 <sup>145</sup>	4.272 <sup>131</sup> , 4.213 <sup>146</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	191.868	196.97	209.04	228 <sup>26</sup> , 202.5 <sup>145</sup>	198 <sup>131</sup> , 210 <sup>21</sup>
B <sub>0</sub> '	5.305		4.82	4 <sup>26</sup> , 3.5 <sup>145</sup>	4.6 <sup>131</sup>
<b>Zinc blende</b>					
a(Å)	4.552	4.620	4.49	4.580 <sup>146</sup> , 4.400 <sup>148</sup>	4.627 <sup>149</sup>
B <sub>0</sub> (GPa)	151.238	126.001	175.92		131.6 <sup>149</sup>
B <sub>0</sub> '	3.618	5.91	5.94		3.3 <sup>149</sup>

**Tableau III.1:** Valeurs calculées et expérimentales des paramètres de maille de l'état fondamental, du module de compressibilité et sa dérivée pour les structures wurtzite, zinc blende et rocksalt.

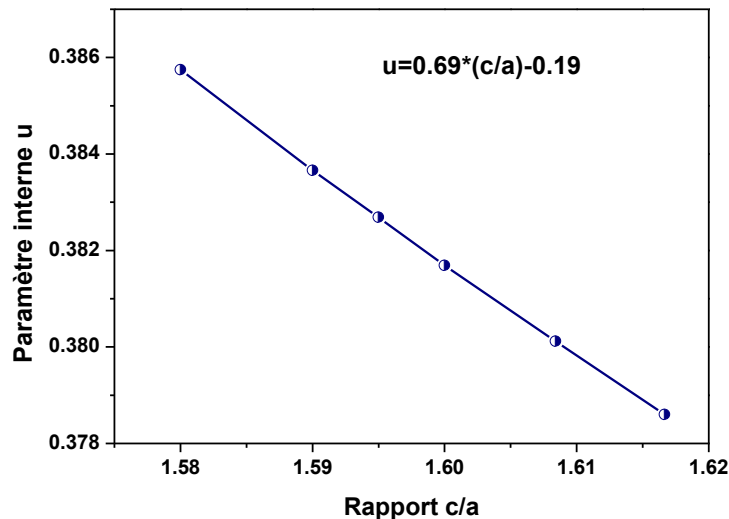
Le **Tableau I.1** montre que le paramètre de maille  $a$  de la phase wurtzite calculé par les fonctionnelles GGA-PBEsol et LDA sont respectivement plus faibles de 0.06% et 1.75% que celui mesuré expérimentalement. Aussi, le paramètre de maille  $c$  calculé en utilisant la GGA-



PBEsol excède de 0.35% la valeur expérimentale et de 1.07% la valeur calculée avec la LDA. Le rapport  $c/a$  calculé par la GGA-PBEsol et la LDA est dans une proportionnalité proche (0.1%) de celle reportée expérimentalement. Le paramètre interne  $u$  calculé par les deux fonctionnelles est plus petit de 1.3% de sa valeur expérimentale, mais il est en excellent accord avec la valeur idéale qui est de 0.375. Quant au module de compressibilité  $B_0$  calculé, il est supérieur à sa valeur expérimentale de 15.85% et de 8.32% pour respectivement les fonctionnelles GGA et LDA.

Pour la phase zinc blende, le paramètre de maille  $a$  calculé avec la LDA est plus petit de 1.97% de sa valeur expérimentale mais une nette amélioration de ce paramètre est à noter en utilisant la GGA-PBEsol dont la valeur ne diffère de la valeur expérimentale que de 0.6%. Dans le cas de la phase rocksalt, le paramètre de maille  $a$  expérimental dépasse celui calculé par la LDA de 1.4% et demeure très proche (0.12%) de celui calculé par la GGA-PBEsol.

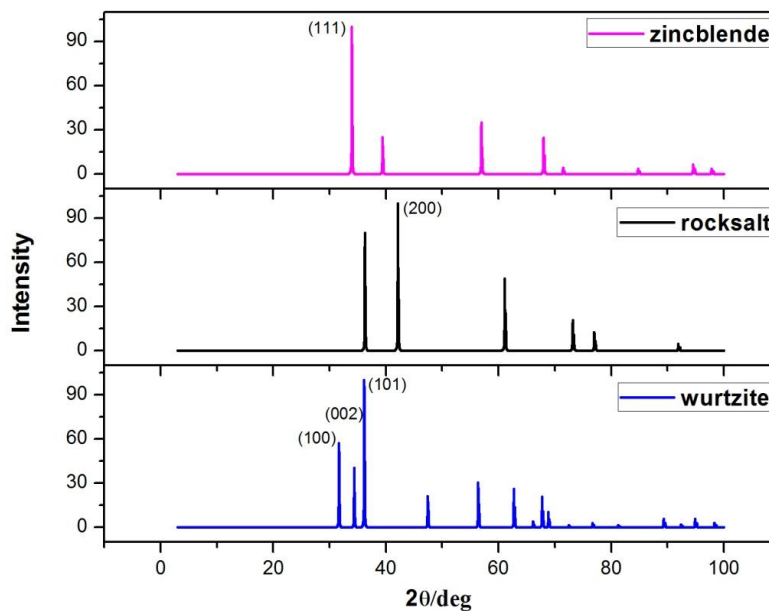
Bien que le ZnO soit stable en phase wurtzite, il présente tout de même une déviation par rapport à la structure idéale où  $u.c/a = (3/8)^{1/2}$ . Les deux paramètres sont fortement corrélés de telle sorte qu'à toute diminution du rapport  $c/a$  correspond une augmentation du paramètre interne  $u$ . En d'autres termes, aucun changement ne se produit au niveau des distances tétraédriques malgré une distorsion dans les angles tétraédriques [150]. La relation inverse entre le rapport  $c/a$  et  $u$  est illustré sur la Figure III-4.



**Figure III-4:** Variation du paramètre interne  $u$  en fonction du rapport  $c/a$ .

Pour déterminer la direction préférentielle de croissance des trois phases de ZnO, nous avons simulé leurs spectres de diffraction des rayons X (DRX). Les spectres DRX simulés sont basés sur les géométries optimisées des trois phases de ZnO et sont obtenus à l'aide du logiciel

VESTA [151]. Sur la Figure III-5, sont représentés les spectres DRX simulés. A partir du spectre simulé de la phase wurtzite (B4), on constate clairement que les trois pics les plus intenses correspondent aux pics (101), (002) et (100) avec une orientation préférentielle le long de la direction [101]. Notre spectre simulé de ZnO wurtzite est en bonne concordance avec les résultats expérimentaux de Z. Wang et al. [152]. Pour la phase zinc blende (B3), le spectre simulé montre que la direction [111] est la direction préférentielle de la croissance de cette phase, ce qui est en accord avec les données expérimentales de S.M. Zhou et al. [146]. Le spectre DRX simulé pour la phase rocksalt (B1) indique qu'elle présente une orientation préférentielle le long de la direction [200]. Cette orientation préférentielle est en bon accord avec les résultats expérimentaux reportés de H. Liu et al. [153].



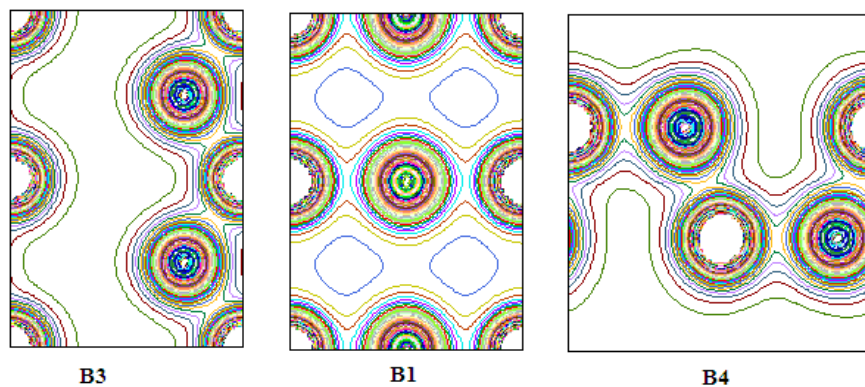
**Figure III-5:** Spectre simulé de diffraction des rayons X des phases (B1), (B3) et (B4).

### III.3 Propriétés électroniques des phases de ZnO

#### III.3.1 Densité électronique

Afin de comprendre la nature des interactions liant les atomes au sein des structures des phases de ZnO, nous avons calculé les distributions de la densité de charge électronique des structures optimisées. La Figure III-6 montre une projection 2D dans le plan (110) de la densité électronique calculée, autour des deux noyaux des atomes de zinc et d'oxygène pour les trois phases rocksalt, zinc blende et wurtzite. Les contours de densité de charge donnent

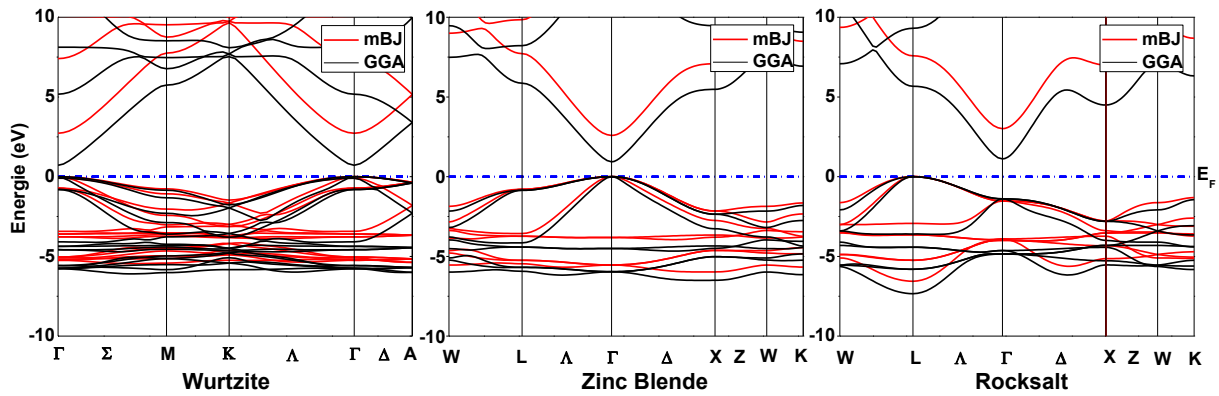
des informations sur le type de liaison entre les atomes. Les résultats montrent qu'il existe une grande différence d'électronégativité entre le zinc et l'oxygène, en raison d'un transfert de charge des atomes de zinc vers ceux d'oxygène. En comparant les densités électroniques des trois phases, nous avons remarqué que la phase rocksalt présente des courbes d'isodensité de charge sphériques localisées sur chacun des atomes de zinc et d'oxygène indiquant un caractère de liaison ionique. Dans le cas des phases würtzite et zinc blende, les contours d'isodensité du zinc et de l'oxygène se recouvrent indiquant que les deux atomes partagent des électrons et que ZnO dans ces phases présente un type de liaison à caractère covalent.



**Figure III-6:** Contours d'isodensité électronique dans le plan (110) des trois phases de ZnO.

### III.3.2 Structure de bande et densité d'états

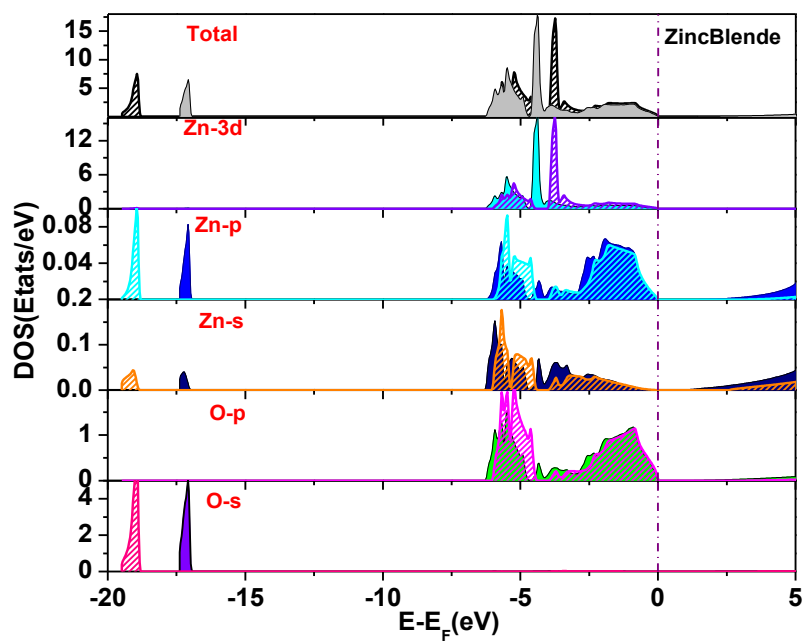
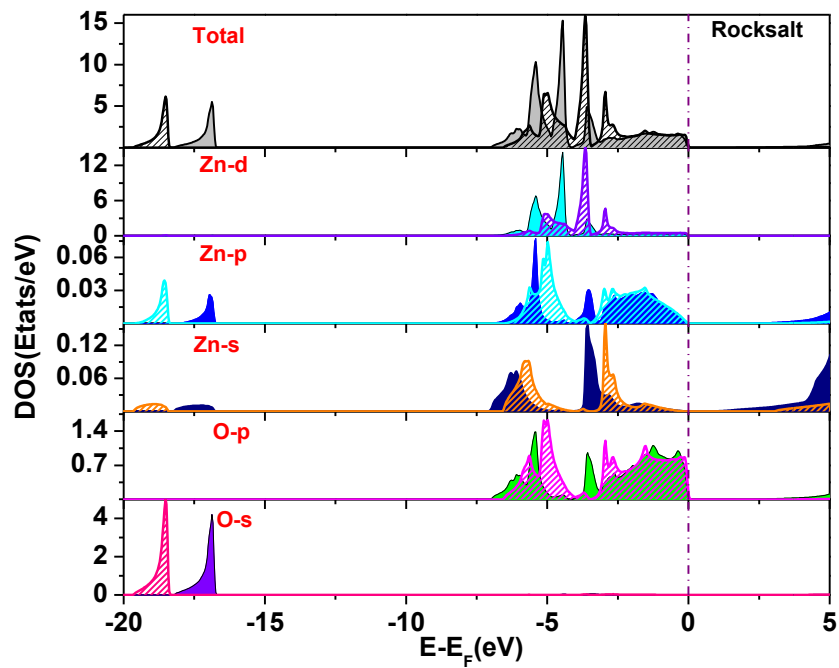
Les structures de bande calculées pour les trois phases de ZnO avec les potentiels d'échange et de corrélation GGA et mBJ sont illustrées sur la Figure III-7. Pour le calcul des structures électroniques des phases de ZnO, nous nous sommes basés sur les structures géométriques optimisées de ces phases. Il ressort de la Figure III-7 que les phases würtzite et zinc blende présentent un gap direct mesuré entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) qui se situent au même point  $\Gamma$  au centre de la zone de Brillouin. Néanmoins, pour la phase rocksalt, le maximum de la bande de valence est relevé au point L et le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  indiquant que la phase rocksalt présente un gap indirect.

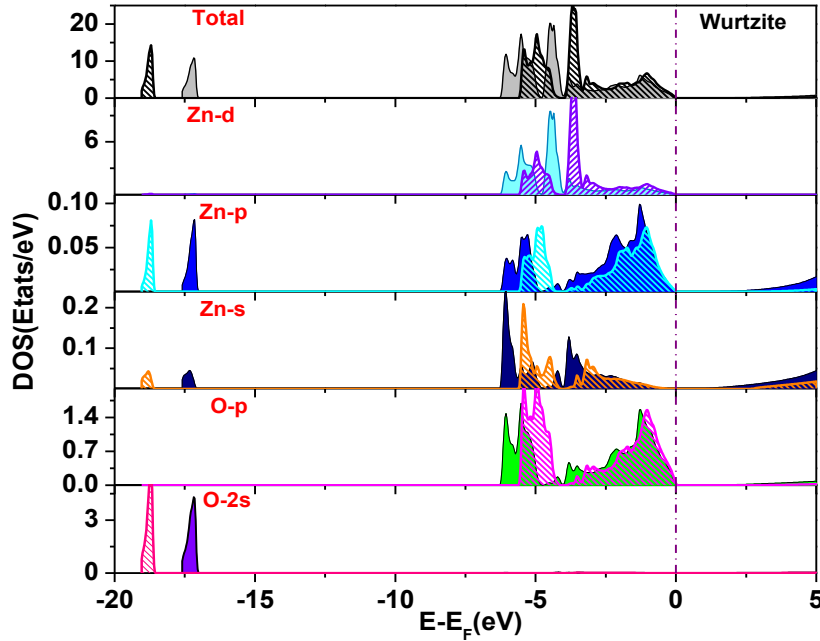


**Figure III-7:** Structures de bandes calculées pour les trois phases de ZnO.

Pour déterminer les orbitales constituant la structure de bandes des trois phases de ZnO, nous avons calculé leurs densités d'états totale et partielle (DOS et PDOS) en utilisant les deux approximations GGA et GGA-mBJ. Les résultats sont illustrés sur la Figure III-8. Les courbes de DOS, dans les deux cas, montrent que les états profonds de la bande de valence sont formés par les états O-2s et que le haut de cette bande est principalement composé d'états Zn-3d et O-2p. Le bas de la bande de conduction est dominé par les états de Zn-4s pour les trois phases.

On remarque aussi que les densités partielles des phases wurtzite et zinc blende sont analogues, en comparaison avec celle de la phase rocksalt. Ceci peut être expliqué par la coordination tétraédrique des atomes de Zn dans les deux phases wurtzite et zinc blende, contrairement à la phase rocksalt où les atomes de Zn ont une coordination octaédrique. En outre, la phase rocksalt de ZnO présente un centre d'inversion dans la première zone de Brillouin au point  $\Gamma$ .





**Figure III-8:** Densités totale et partielle des états pour les phases wurtzite, rocksalt et zinc blende utilisant les deux approximations GGA (courbes remplies) et GGA-mBJ (courbes hachurées).

La Figure III-8 montre aussi un élargissement de la bande d calculée avec l'approximation GGA comparé à celle utilisant l'approximation GGA-mBJ. En effet, en utilisant la GGA, la bande d s'étend de 0 eV à 6.27 eV pour la phase wurtzite, de 0 eV à 6.26 eV pour la phase zinc blende et de 0 à 6.97 eV pour la phase rocksalt. En utilisant l'approximation GGA-mBJ, la dispersion de la bande d est réduite par rapport à la GGA, de 0.67 eV, 0.24 eV et 0.44 eV pour les phases wurtzite, zinc blende et rocksalt respectivement.

Les valeurs évaluées de la largeur de la bande d à partir des DOS selon l'approche utilisée par L. Shulenburg et al. [154] et H. Dixit et al. [155] sont regroupées dans le Tableau III.2.

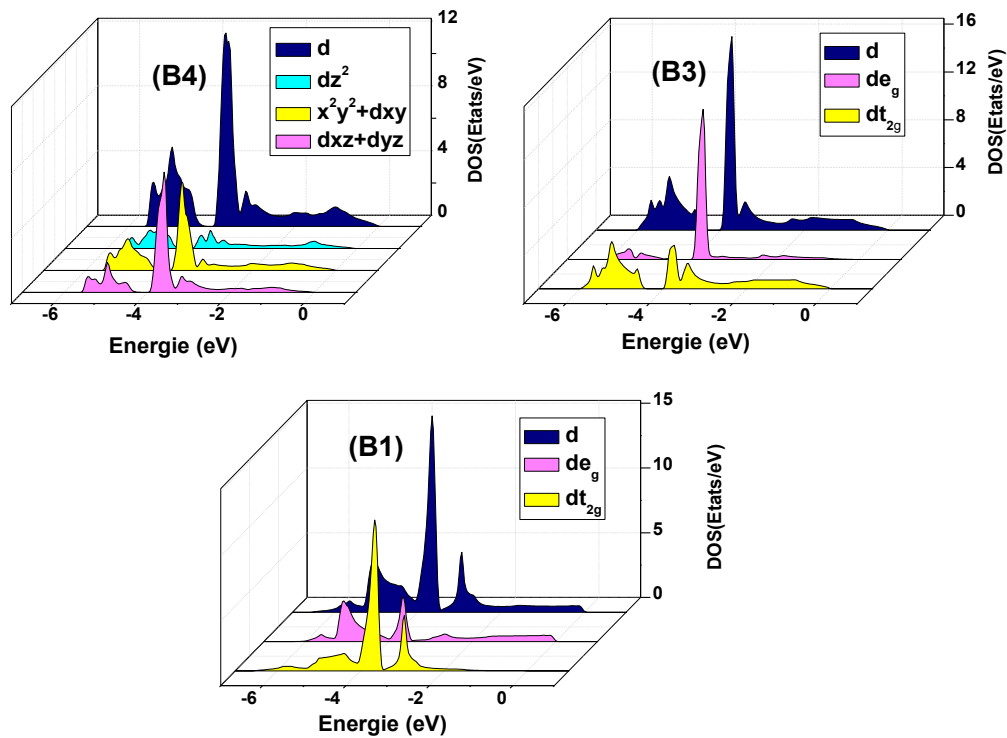
Phases	Elargissement de la bande d (eV)			$\Delta_{CF}$ (eV)			$\Delta_{p-d}$ (eV)		
	(B4)	(B3)	(B1)	(B4)	(B3)	(B1)	(B4)	(B3)	(B1)
<b>GGA</b>	6.27	6.26	6.97	1.04	0.95	1.09	1.06	1.08	1.27
<b>mBJ</b>	5.60	6.02	6.53	1.21	1.41	1.45	1.54	1.50	1.83

**Tableau III.2:** Largeur de la bande d calculée, énergie de fraction de champ de cristal ( $\Delta_{CF}$ ) relevée et différence d'énergie  $\Delta_{p-d}$  pour les trois phases de ZnO. Toutes les énergies calculées sont en eV.

En raison de l'existence de ligands  $O^{2-}$ , la bande d de  $Zn^{2+}$  se scinde en deux ensembles d'orbitales nommés les bandes  $Zn-e_g$  et  $Zn-t_{2g}$ . Ceci est le résultat d'un fractionnement du champ cristallin. Le phénomène de fractionnement de la bande d dépend de l'environnement entourant les anions. Nous illustrons sur la Figure III-9, le fractionnement de la bande d de  $Zn^{2+}$  pour les trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt.

Dans les phases wurtzite et zinc blende, l'ion  $Zn^{2+}$  ayant une coordinence tétraédrique fait que les ligands des ions  $O^{2-}$  ne s'approchent pas directement des orbitales d du Zn, mais ils viennent plus près des orbitales déstabilisées  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) du Zn que des orbitales stabilisées  $e_g$  ( $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) du Zn. Ceci provoque un fractionnement tétraédrique du champ cristallin, où les états Zn- $e_g$  ont une énergie plus faible que les états Zn- $t_{2g}$ . Dans la phase rocksalt, chaque ion  $Zn^{2+}$  occupe un site octaédrique entouré par des ions  $O^{2-}$ . Les orbitales  $t_{2g}$  sont stabilisées et pointent vers les ligands. Chaque électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands et l'énergie de ces orbitales se trouve abaissée. Les orbitales  $e_g$  sont déstabilisées et les électrons de ces orbitales subissent une répulsion plus forte des ligands et l'énergie de ces orbitales se trouve augmentée. Par conséquent un fractionnement du champ cristallin octaédrique a lieu. Il résulte de ce fait une diminution de l'énergie des états Zn- $t_{2g}$  et une augmentation de l'énergie des états Zn- $e_g$ .

L'éclatement en énergie ( $\Delta_{CF}$ ) du champ cristallin qui exprime la séparation d'énergie entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  relevé entre le centre de leurs deux bandes les plus intenses, ainsi que la différence d'énergie ( $\Delta_{p-d}$ ) entre les états O-p et Zn-d sont illustrés dans le Tableau III.2. Les valeurs calculées de  $\Delta_{CF}$  sont significativement surestimées en comparaison avec les valeurs expérimentales ( $\sim 43$  meV) telle que reportée par D.C. Reynolds et al. [<sup>156</sup>]. Cette surestimation de l'énergie  $\Delta_{CF}$  est due aux fortes corrélations coulombiennes dans la bande de valence entre les états de la bande Zn-d et les états O-p. L'évaluation de la valeur de  $\Delta_{p-d}$  est plus faible dans le cas de la GGA en comparaison avec celle calculée par le potentiel mBJ. La plus petite valeur de  $\Delta_{p-d}$  est reliée à la plus forte hybridation p-d et par conséquent à un rétrécissement de la bande interdite.



**Figure III-9:** Fractionnement de la bande d des phases wurtzite (B4), zinc blende (B3) et rocksalt (B1).

### III.3.3 Energie de gap

Les valeurs de l'énergie de gap calculées pour les trois phases de ZnO en utilisant les approximations LDA, GGA et mBJ sont rassemblées dans le Tableau III.3 et sont comparées aux valeurs du gap calculées par d'autres auteurs utilisant des corrections apportées à la DFT ainsi qu'aux valeurs mesurés expérimentalement. Les valeurs obtenues par les deux approximations LDA et GGA montrent une sous-estimation de l'énergie de gap d'environ 76.36% à 79.18% pour la phase wurtzite en comparaison aux valeurs expérimentales. Cette forte sous-estimation de l'énergie de gap est principalement due au problème d'auto-interaction des fonctionnelles standards dans la DFT. En raison de cette auto-interaction, les états Zn (3d) se trouvent déplacés vers des énergies plus élevées par rapport aux mesures expérimentales [<sup>157</sup>, <sup>158</sup>] générant ainsi une interaction avec les états O-2p et donc une hybridation p-d. Cette interaction p-d conduit à une répulsion coulombienne forte qui pousse le maximum de la bande de valence près du niveau de Fermi, et mène à une réduction de l'énergie de gap [<sup>159</sup>]. Les états O-2p et Zn-3d sont donc fortement hybridés dans les phases wurtzite et zinc blende. Cependant, dans la phase rocksalt aucune hybridation p-d n'a lieu au point  $\Gamma$ . Ceci peut conduire à une augmentation de l'énergie de gap de ZnO en phase



rocksalt. Mais, en d'autres points de symétrie inférieure de la zone de Brillouin, l'hybridation p-d peut se produire. Cependant, les valeurs calculées, avec le potentiel GGA-mBJ, de l'énergie de gap de ZnO wurtzite, zinc blende et rocksalt sont améliorées respectivement de 73.71%, 75.94% et 70.63% en comparaison avec les énergies de gap déterminées par l'approximation GGA.

Phase	Notre calcul				Autre calcul		Exp
	GGA-PBEsol	GGA-PBE	LDA	TB-mBJ	DFT	GW	
<b>B4</b>	0.71	0.74	0.813	2.79	0.81 <sup>143</sup>	3.20 <sup>160</sup>	3.44 <sup>29</sup>
<b>B3</b>	0.62	0.65	0.730	2.58	0.65 <sup>161</sup>	2.53 <sup>155</sup>	3.27 <sup>162</sup>
<b>B1</b>	0.88	0.77	1.143	3.01	1.29 <sup>163</sup>	4.27 <sup>155</sup>	2.45 <sup>164</sup>

**Tableau III.3:** Energies de gap en (eV) calculées comparées aux valeurs expérimentales et à d'autres calculs théoriques antérieurs.

Le Tableau III.3 montre que nos calculs utilisant l'approximation TB-mBJ sont en bon accord avec les prédictions théoriques précédentes et sont bien comparables aux résultats expérimentaux. Cette amélioration remarquée est due à la compression de la largeur de la bande d avec la TB-mBJ comme reporté dans d'autres travaux théoriques [<sup>165</sup>, <sup>166</sup>].

### III.3.4 Propriétés optiques des phases de ZnO

Le calcul des propriétés optiques joue un rôle essentiel dans la compréhension profonde de la nature de la matière. Il donne une idée sur l'utilisation de ce matériau dans des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïques ou autres. Ainsi, une étude comparative des propriétés optiques des trois phases de ZnO est nécessaire. Les propriétés optiques de la matière sont déterminées à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence  $\varepsilon(\omega)$ . Elle reflète principalement la réponse du matériau au champ électrique du photon et elle est définie comme étant  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ; où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires.  $\varepsilon_2(\omega)$  est liée directement à la structure des bandes électroniques [<sup>167</sup>]. Elle peut être obtenue à partir des éléments de la matrice moment dipolaire déterminée entre les états électroniques occupés et inoccupés selon l'équation :

$$\varepsilon_2(\omega) = (4\pi e^2 / \omega^2 m^2) \sum_{i,j} \int \langle i | M_{cv} | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) * \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad \text{III.2}$$

$M_{cv}(\mathbf{k})$  sont les éléments de transition de la matrice moment dipolaire entre les états électroniques  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ ,  $f_i$  est la fonction de distribution des électrons de Fermi-Dirac.

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la transformation de Kramer-Kronig [168].

$$\varepsilon_1(\omega) = Re(\varepsilon(\omega)) = 1 + (2/\pi)P \int_0^{\infty} \omega' \varepsilon_2(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) d\omega' \quad \text{III.3}$$

où  $P$  dénote la valeur principale de l'intégrale

$\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont ensuite utilisées pour calculer d'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la fonction électronique de pertes d'énergie  $L(\omega)$  en utilisant les expressions suivantes [169, 163].

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad \text{III.4}$$

$$L(\omega) = -Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right) \quad \text{III.5}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad \text{III.6}$$

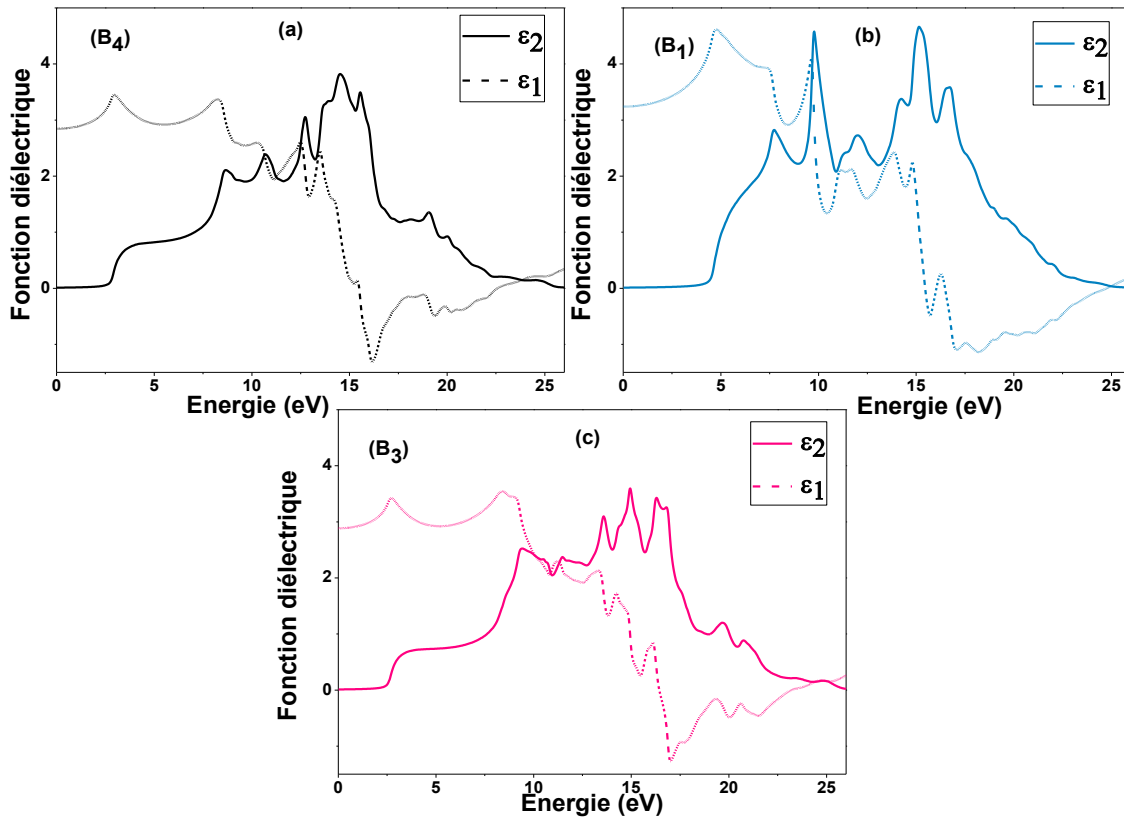
$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{III.7}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière

La partie dispersive  $\varepsilon_1(\omega)$  et dissipative  $\varepsilon_2(\omega)$  des trois phases de ZnO (wurtzite, zinc blende et rocksalt) ont été calculées en utilisant le potentiel TB-mBJ vu que cette approximation estime bien le gap optique. Les résultats sont représentés dans la Figure III-10. Pour qu'une transition photo-électronique se produise entre les états occupés et inoccupés, le seuil d'une absorption optique doit être au moins supérieure à l'énergie de la bande interdite de la structure électronique [170]. Comme le montre clairement la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  sur la Figure III-10 et en se basant sur l'analyse du DOS décrite ci-dessus, on constate que le premier pic d'énergie environ 2.8 eV de la phase wurtzite correspond à la valeur de la bande interdite. Ce pic correspond à la transition optique entre le maximum de la bande de valence (VBM) formée par les états O-2p et le minimum de la bande de conduction (CBM) constituée par les états de Zn-4s. Le deuxième pic situé à 6.9 eV peut être attribué à des transitions optiques entre les états Zn-3d et O-2p; le pic relevé à 10.44 eV dérive principalement de la transition entre les orbitales Zn-3d et O-2s ce qui est cohérent avec le résultat du DOS. Ces résultats sont en accord avec le travail de J. Sun et al. [163]. En comparant les spectres des deux phases wurtzite et zinc blende, on constate qu'ils présentent presque la même allure de

$\epsilon_2(\omega)$  avec un déplacement vers les basses énergies de la phase cubique. Contrairement, la phase rocksalt présente un déplacement du seuil d'absorption vers les énergies supérieures, ce qui indique l'influence de la coordination atomique. Les pics pour la phase rocksalt peuvent principalement être attribués à la transition électronique entre les états O-2p et Zn-3d [58].

La ligne en pointillés dans la Figure III-10 représente la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , qui a quatre pics majeurs pour la phase wurtzite: 2.93 eV, 8.27 eV, 12.48 eV et 13.53 eV. L'intensité de  $\epsilon_1(\omega)$  diminue fortement après le quatrième pic et atteint des valeurs minimales négatives entre [15.50, 22.56] eV. Au-delà de ces valeurs d'énergie, l'intensité de  $\epsilon_1(\omega)$  regagne sa valeur positive et augmente de nouveau. Le même comportement est observé pour les autres phases. On remarque que les pics pour  $\epsilon_1(\omega)$  correspondent à des creux pour  $\epsilon_2(\omega)$ .



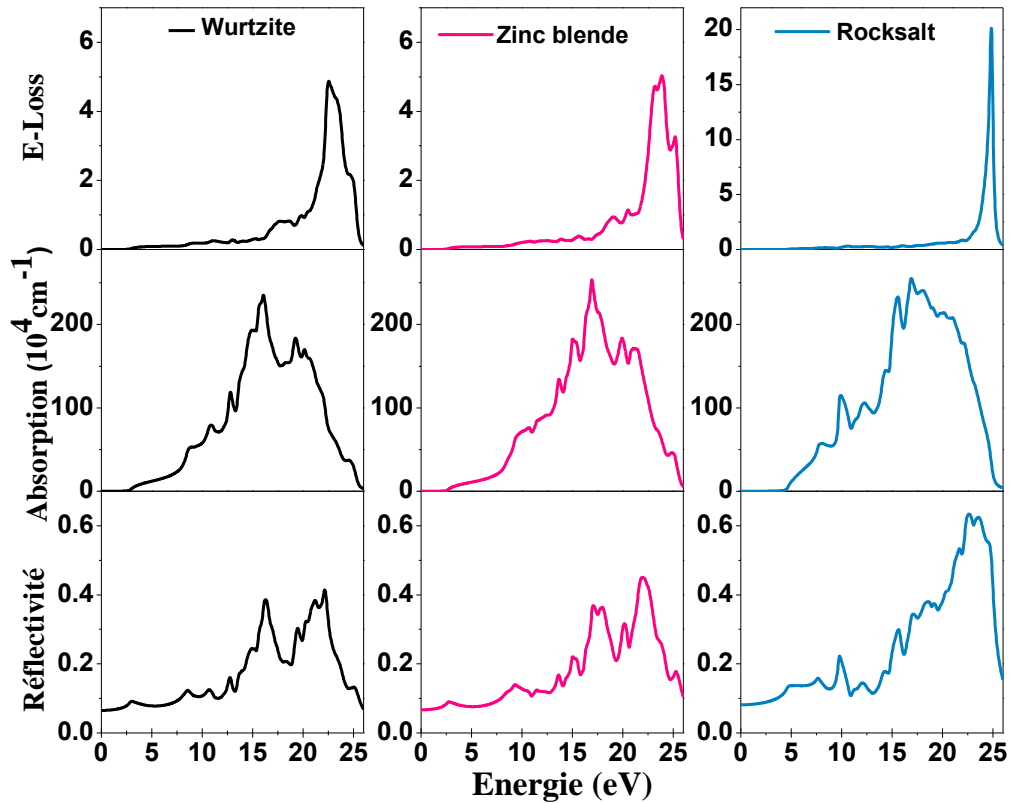
**Figure III-10:** Fonction diélectrique des phases wurtzite (a), rocksalt (b) et zinc blende (c). Les lignes en pointillée représentent les parties réelles, les lignes continues correspondent aux parties imaginaires de la fonction diélectrique.

Pour étudier les propriétés optiques de ZnO plus en détail, nous avons calculé la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la fonction de pertes d'énergie d'électrons  $L(\omega)$ . Cette dernière fonction, reflète l'énergie perdue par un électron lors de la traversée d'un matériau. Certains de ces électrons subissent des interactions inélastiques avec l'échantillon ;

ils perdront donc de l'énergie et leurs trajectoires subissent une déflexion faible et aléatoire. Les interactions mettent en jeu l'excitation de phonons, les transitions entre couches électroniques et l'excitation de plasmons. Le spectre de perte d'énergie pour les trois phases de ZnO (Figure III-11) présente plusieurs pics caractéristiques liés à la résonance du plasma correspondant à la fréquence plasmonique. En dessous de cette fréquence le matériau est caractérisé comme étant métallique et au-dessus comme étant diélectrique [163]. Le spectre présente des pics de faible intensité à des faibles énergies correspondant aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic de plus haute énergie est défini comme étant l'énergie des plasmons massifs qui se produit, généralement lorsque la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  est inférieure à 1 et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est nulle [171]. Le pic relevé à 22.52 eV de la phase wurtzite dans le spectre de perte constitue le point de transition entre le comportement métallique et diélectrique. Ceci est en accord avec la valeur expérimentale de J. G. Lu et al [172]. Pour les phases zinc blende et rocksalt, l'énergie du pic le plus intense est de 23.5 et 24.80 eV respectivement.

Le pic principal dans le spectre d'absorption de la phase wurtzite est à 16.04 eV (Figure III-11). Cependant, le passage de la phase wurtzite à la phase rocksalt a un impact important sur le spectre d'absorption. Le pic d'absorption le plus intense est observé cette fois à 16.93 eV pour la phase rocksalt et à 16.91 eV pour la zinc blende.

Les spectres de réflectivité pour les trois phases représentés sur la Figure III-11 montrent une forte influence de la fonction de perte d'énergie sur la réflectivité du matériau. En effet, une diminution brutale de la réflectivité  $R(\omega)$ , est observée pour le pic le plus intense de la fonction de perte d'énergie (Figure III-10) plus précisément à la fréquence plasmon de la phase de ZnO considérée. Par exemple, pour la phase wurtzite, la réflectivité  $R(\omega)$  diminue pour une fréquence plasmonique de 22.52 eV. La même tendance est observée pour les deux autres phases de ZnO aux fréquences plasmoniques de 23.5 et 24.80 eV respectivement pour les phases zinc blende et rocksalt.



**Figure III-11:** Perte d'énergie  $L(\omega)$ , coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , réflectivité  $R(\omega)$  pour les phases B1, B3 et B4 de ZnO.

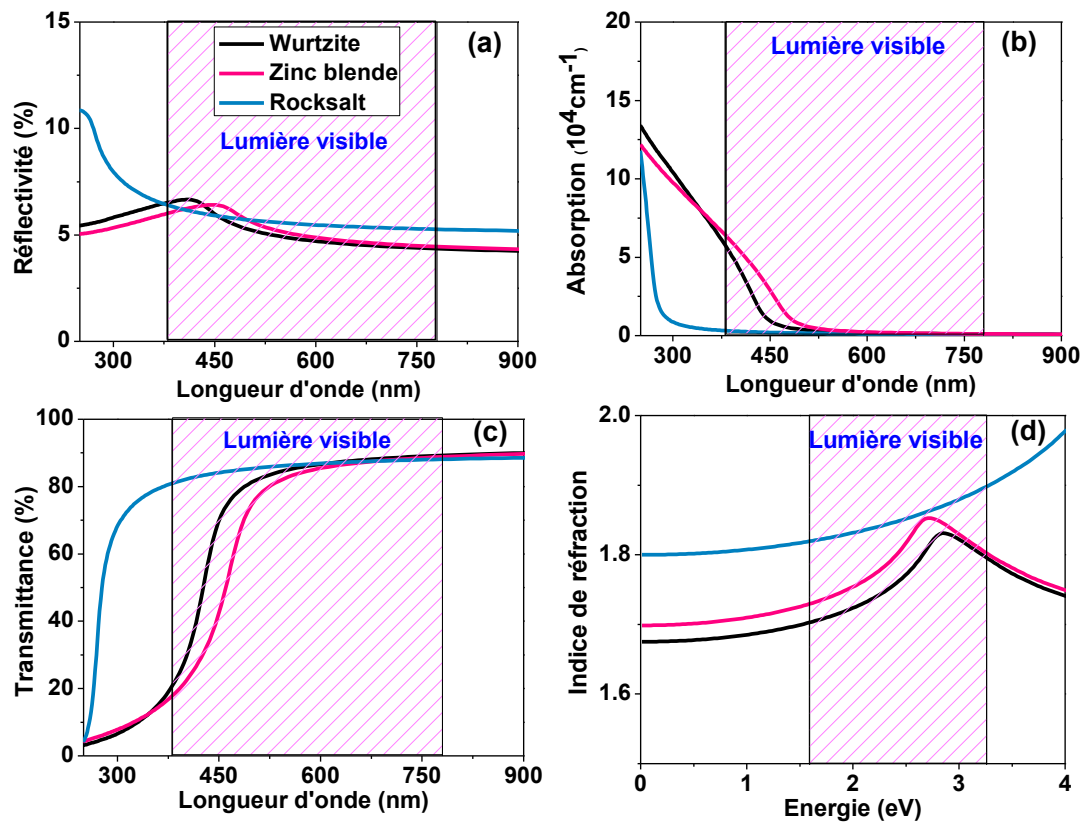
Dans cette dernière partie, nous avons focalisé notre étude au spectre visible et proche UV pour déduire les propriétés de ZnO dans cette gamme de longueurs d'onde en vu de son utilisation dans des applications en photovoltaïque. Les spectres d'absorption, de réflectivité et de transmittance  $T$  des trois phases de ZnO dans la gamme précitée sont représentés dans la Figure III-12.

$$T(\%) = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad \text{III.8}$$

où  $d$  est l'épaisseur des couches,  $R$  et  $\alpha$  sont la réflectivité et le coefficient d'absorption, respectivement.

Les phases wurtzite et zinc blende présentent une absorption intense pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm et 500 nm respectivement. Il est clair aussi que ces deux phases de ZnO ont une réflectivité inférieure à 7% dans les régions du visible et proche IR. La transmittance montre un comportement inversement proportionnel à l'absorption. Il ressort de cette figure que la transmittance moyenne des deux phases wurtzite et zinc blende est  $\geq 80\%$  dans la région du visible. La phase rocksalt présente une faible absorption et une transmittance élevée s'étalant jusqu'au domaine UV avec une réflectivité aussi prononcée par rapport aux phases wurtzite et zinc blende. En comparant l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de toutes ces phases, en particulier ceux statique  $n(0)$ , on remarque que la phase wurtzite présente un

indice de réfraction plus faible que les autres phases dans les trois régions de la lumière, alors que la phase rocksalt présente l'indice le plus élevé.



**Figure III-12:** Réflectivité (a), coefficient d'absorption (b), transmittance (c) et indice de réfraction (d) des phases B1, B3 et B4 de ZnO dans les régions UV et visible.

### III.4 Propriétés électriques

Les matériaux thermoélectriques à la température ambiante et à des hautes températures en particulier présentent un intérêt majeur pour des applications spatiales telles que les générateurs thermoélectriques et plus récemment pour la production d'énergie électrique à base du solaire thermique. Dans les deux applications, l'efficacité dépend de la température de fonctionnement. Une température élevée conduit à une grande efficacité, mais celle-ci est surtout reliée à la performance thermoélectrique du matériau, qui se caractérise par une figure de mérite  $ZT$  [173]:

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa \quad \text{III.9}$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $S$  est le coefficient Seebeck,  $T$  est la température et  $\kappa$  est la conductivité thermique. La conductivité  $\kappa$  est la somme des contributions électroniques  $\kappa_e$  qui sont assurées par le mouvement des porteurs de charge et de la contribution du réseau  $\kappa_r$  qui est assuré par les vibrations du réseau (phonons), avec  $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$ . L'équation (III.9) montre

qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un grand coefficient Seebeck (S), une faible résistivité électrique ( $\rho=1/\sigma$ ) et conductivité thermique ( $\kappa$ ). Ces trois paramètres sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique.

Le ZnO a un intérêt particulier dans ce domaine vu sa conductivité intrinsèque de type n, sa non-toxicité et sa stabilité dans l'air jusqu'à des températures supérieures à 1300 °C. Il existe de nombreux travaux expérimentaux [174, 175] sur les propriétés de ZnO pur et dopé à des températures ambiantes montrant l'intérêt récent de ce matériau dans des applications thermoélectriques. Dans notre étude, nous avons utilisé une combinaison de calcul DFT avec les données expérimentales existantes pour élucider le caractère thermoélectrique de ZnO pur dans les trois phases étudiées précédemment.

Les coefficients thermoélectriques, tels que : le coefficient de Hall, coefficient de Seebeck, conductivités électrique et thermique et d'autres dépendent de la température et de la concentration des porteurs de charges. Ces coefficients thermoélectriques nous les avons déterminés en se servant de la structure électronique de ZnO déjà calculée pour chaque phase et en utilisant la théorie de transport de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP développé par G. Madsen et D. Singh [176].

La théorie décrit l'évolution d'une fonction de répartition  $f(n,k)$ , influencée par un champ électrique externe  $\vec{E}$  et un gradient de température  $\vec{\nabla}T$ . Cette fonction de distribution  $f(n,k)$  fournit la probabilité de trouver un électron dans la bande n avec le vecteur d'onde k. L'évolution de cette fonction de répartition sous l'effet des champs externes appliqués et après des intégrations sur la première zone de Brillouin, nous permet de déduire la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

Des données de la structure de bande par un calcul DFT, on peut déduire deux grandeurs qui sont la vitesse de groupe et l'inverse du tenseur de masse données par :

$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{\partial \varepsilon(i, k)}{\hbar \partial k_{\alpha}} \quad \text{III.10}$$

$$M_{\beta u}^{-1}(i, k) = \frac{\partial^2 \varepsilon(i, k)}{\hbar^2 \partial k_{\beta} \partial k_{\mu}} \quad \text{III.11}$$

L'équation (III.10) est liée à la pente des bandes d'énergie et l'équation (III.11) est liée à la dispersion de bande d'énergie.

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \quad \text{III.12}$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^3 \tau_{i,k}^2 \epsilon_{\gamma uv} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) M_{\beta u}^{-1} \quad \text{III.13}$$

Dans l'équation III.12,  $e$  est la charge d'un électron,  $\tau$  est le temps de relaxation des porteurs de charge et  $\epsilon_{\gamma uv}$  est le symbole de Levi-Civita [176]. Le symbole de Levi-Civita est tel que, si deux des indices ( $\gamma, u, v$ ) sont égaux,  $\epsilon_{\gamma uv}$  est égal à zéro, sinon  $\pm 1$  selon la direction de la permutation. Les tenseurs de transport sont ensuite calculés à partir des fonctions de répartition  $f_{\mu}(T, \epsilon)$  déterminées par l'équation de transport de Boltzmann:

$$v_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{III.14}$$

$$k_{\alpha\beta}^{elec} = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{III.15}$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{III.16}$$

Où  $k^{elec}$  est la partie électronique de la conductivité thermique,  $\mu$  est le potentiel chimique,  $\Omega$  est l'élément de volume, et  $f_{\mu}$  est la fonction de distribution. Le coefficient de Seebeck peut alors facilement être calculé.

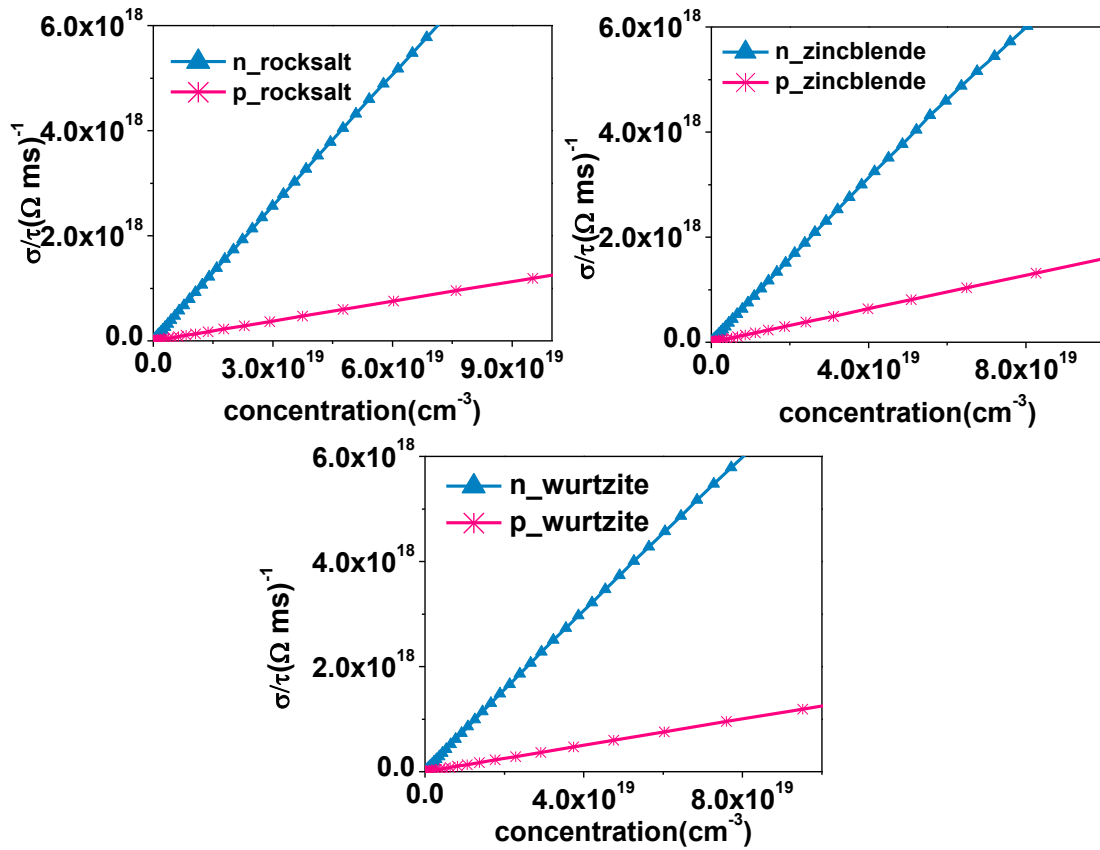
$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad \text{III.17}$$

### III.4.1 Concentration des porteurs de charge

Les meilleures propriétés thermoélectriques sont données pour une combinaison d'une mobilité ( $\mu$ ) élevée et une concentration ( $n$ ) de porteurs de charge raisonnable. Pour les métaux, la concentration de porteurs est essentiellement indépendante de la température, alors que ( $\mu$ ) en dépend. En revanche, pour les semi-conducteurs la concentration  $n$  dépend fortement de la température dans le régime intrinsèque, alors que la mobilité  $\mu$  en dépend relativement. La concentration des porteurs de charge pour les trois phases de ZnO pur wurtzite, zinc blende et rocksalt relevée à un potentiel chimique autour du niveau de Fermi est presque constante et est de l'ordre de  $\sim 10^{14}$  e/cm<sup>3</sup>.

Sur la Figure III-13, nous avons représenté pour ZnO pur, la conductivité électrique relative aux électrons et aux trous en fonction de leurs concentrations respectives. D'après cette figure, on remarque que la structure électronique montre une forte asymétrie entre les électrons et les trous comme il a été déjà reporté par U. Ozgur et al.[150]. En effet on note une contribution significative des électrons par rapport aux trous à la conductivité électrique ce qui reflète surtout l'aspect semi-conducteur type n de ZnO intrinsèque. Ainsi dans la suite nous nous restreindrons aux porteurs de charge négative pour déterminer les propriétés thermoélectriques de ZnO pur.

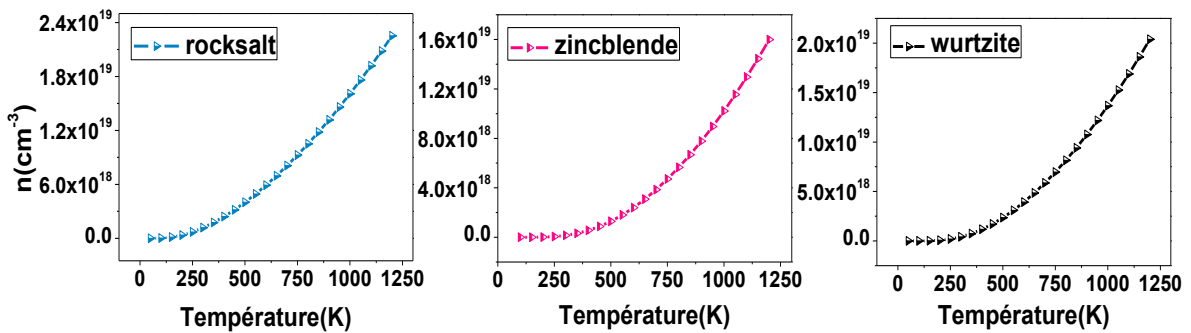




**Figure III-13:** Conductivité électrique des électrons et des trous en fonction de leurs concentrations.

Pour évaluer l'effet de la température sur la concentration  $n(\text{e}/\text{cm}^3)$  des électrons, nous l'avons calculée à un potentiel chimique donné. La Figure III-14 montre la variation de la concentration des électrons à une température  $T$  variant de 50 K jusqu'à 1200 K. Les résultats montrent que la concentration des électrons augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température comme le prédit la formule ci-dessous dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque [177].

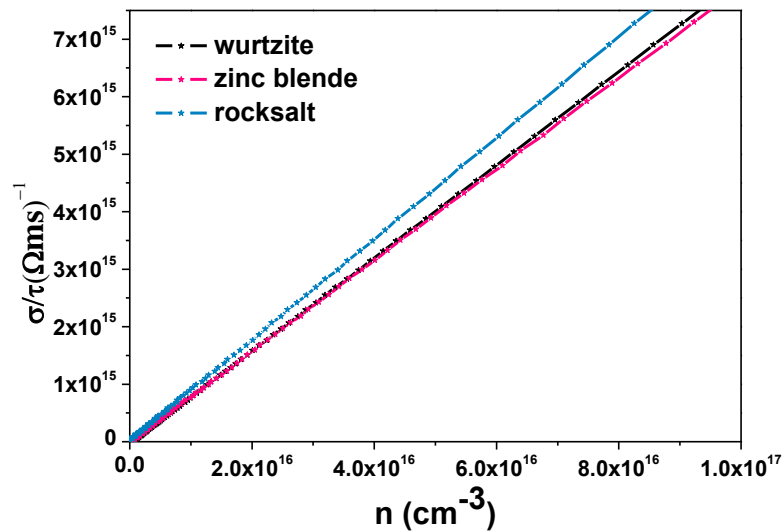
$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2} \exp(-E_g / 2k_B T) \quad \text{III.18}$$



**Figure III-14:** Concentration  $n$  des électrons en fonction de la température.

La conductivité électrique  $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_t \sim ne\mu_e$  est liée à la densité  $n$  des électrons et à leur mobilité  $\mu_e = e\tau_e/m_e^*$ . Donc, pour avoir de meilleures propriétés thermoélectriques, nous devrions parvenir à une bonne combinaison de mobilité élevée et de concentration raisonnable des électrons. Par conséquent, pour concevoir un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée pour réduire l'échauffement par effet Joule [178]. La Figure III-15 présente la conductivité électrique par relaxation de temps ( $\sigma/\tau$ ) calculée en fonction de la concentration des électrons à une température de 300 K. Nous remarquons que les phases étudiées présentent dans leur état pur, une conductivité électrique faible avec un avantage pour la phase rocksalt. Cette conductivité varie linéairement avec la concentration des porteurs de charge comme prédit par la formule donnant la conductivité en fonction de  $n$ :

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{e^2}{m^*} n \quad \text{III.19}$$

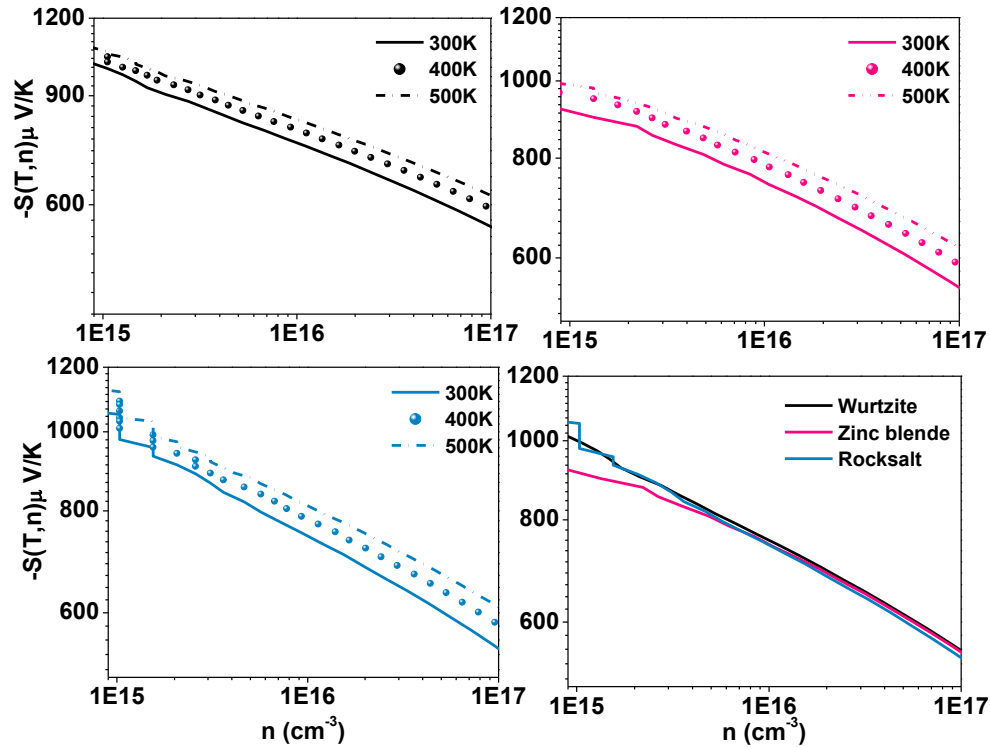


**Figure III-15:** Conductivité électrique par temps de relaxation calculée en fonction de la concentration des porteurs de charge  $n$ .

### III.4.2 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck ( $S$ ) appelé également pouvoir thermoélectrique absolu, qui est habituellement utilisé pour déterminer le type de porteurs majoritaires, est inversement proportionnel à la conductivité électrique  $\sigma$ . Ce facteur est représenté pour les trois phases sur la Figure III-16. Les valeurs du coefficient de Seebeck ( $S$ ) pour les trois phases de ZnO sont négatives indiquant la conduction de type n de ce matériau. De plus, les coefficients de

Seebeck élevés sont obtenus à des niveaux de dopage raisonnables lorsque l'on passe à haute température. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales existantes, qui montrent que le coefficient de Seebeck dans des échantillons fortement dopés [179, 175, 180] et à des températures élevées, présente des valeurs significatives. D'autre part la phase rocksalt présente un coefficient de Seebeck inférieur à celui des autres phases.



**Figure III-16:** Coefficient de Seebeck calculé  $S(T, n)$  pour ZnO en phase wurtzite, zinc blende et rocksalt.

### III.4.3 Facteur de puissance

La Figure III-17 montre le facteur de puissance  $\sigma S^2$ . Ce facteur est obtenu à partir des coefficients de Seebeck  $S(T, n)$  et de la conductivité électrique  $\sigma$  calculés précédemment. Le facteur de puissance dépend très faiblement de la température  $T$ ; sa valeur maximale est de  $(\sigma S^2)_{\max} \sim 0.00095 \text{ W/mK}^2$  pour toutes les phases étudiées. Pour des concentrations en porteurs de charge allant de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  comme c'est le cas des phases pures étudiées, ce facteur de puissance tend vers des valeurs très faibles. Le maximum de ce facteur est atteint à des concentrations très élevées et se déplace à des niveaux de dopage plus élevés avec la température. Nous citons par exemple que dans le cas de la phase wurtzite ce pic shift de  $n = 4.40 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K à  $n = 9.20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à 500 K. Ainsi pour exploiter les propriétés thermoélectriques de ZnO, nous sommes amenés à procéder à son dopage pour permettre

d'atteindre des concentrations en porteurs de charge importantes pour permettre ainsi à ZnO de se comparer à d'autres bons composants thermoélectriques [179, 181].

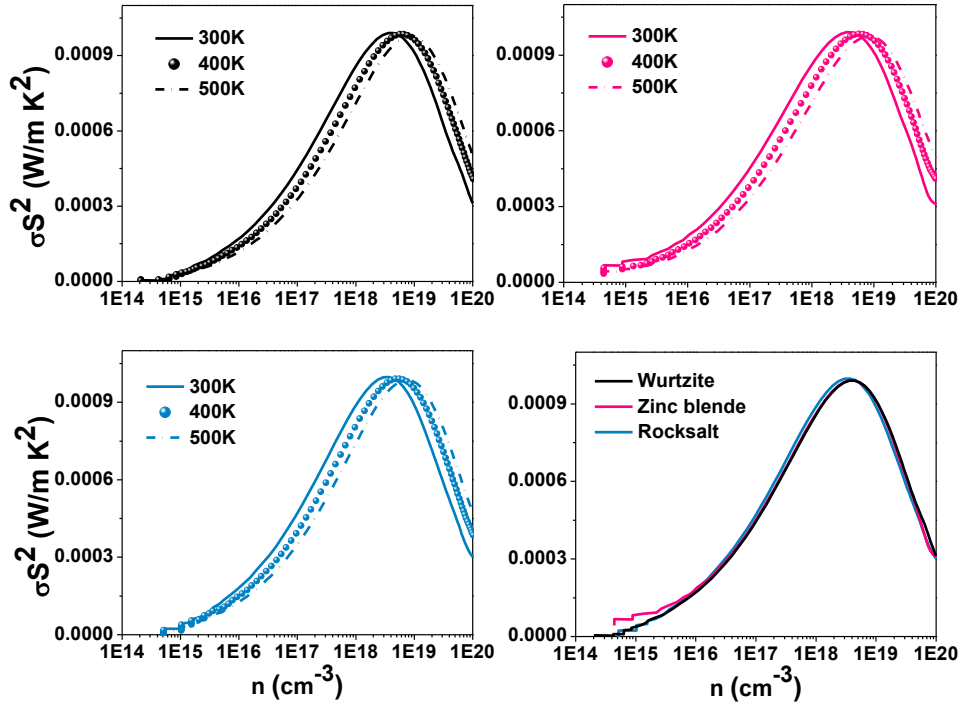


Figure III-17: Facteur de puissance calculé pour les différentes phases de ZnO.

### III.4.4 Facteur de mérite ZT

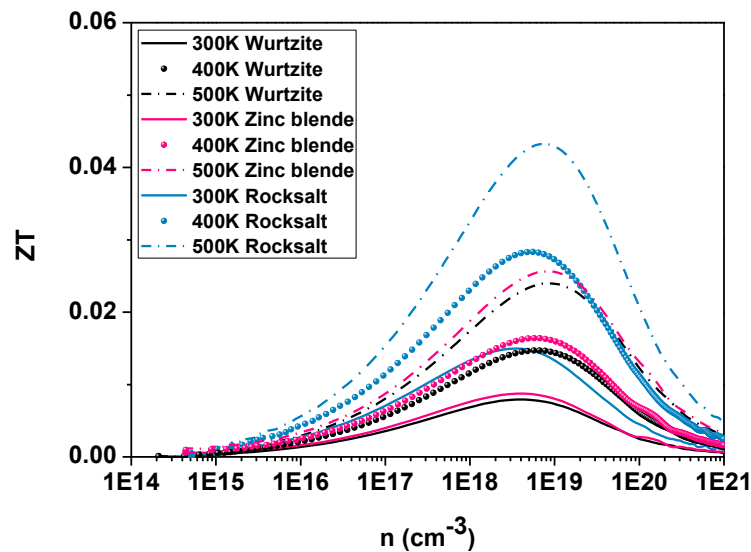
Pour calculer le facteur de mérite ZT de chaque phase nous avons tout d'abord calculé le temps de relaxation ( $\tau$ ) qui représente le temps entre deux collisions d'électrons dans chaque composé. Selon K.P. Ong et al. [182]. Cette constante dépend de la température (T) et la concentration de porteurs de charge (n).

$$\tau = 2.53 \times 10^{-5} T^{-1} n^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.20}$$

Ensuite, nous devons passer par le calcul de la conductivité thermique  $\kappa$ . Comme nous l'avons vu, la conductivité thermique se compose d'une somme de contributions électroniques et de réseau  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ . Il faut noter que chacune de ces parties dépend différemment de la température : tandis que la contribution électronique  $\kappa_e$  augmente avec la température la contribution  $\kappa_l$  du réseau diminue rapidement avec celle-ci. La partie électronique est obtenue à partir du code BoltzTraP en utilisant la relation de Wiedemann-Franz,  $\kappa_e = L\sigma T$ , avec la valeur standard,  $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ . La conductivité du réseau peut être obtenue en ajustant les données expérimentales [183] ou à partir du calcul théorique [184]. Dans tous les

cas, cet ajustement complète le modèle pour permettre de calculer le facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température  $T$  et de la concentration des porteurs de charge.

La Figure III-18 montre le calcul du facteur  $ZT$  à différentes températures et concentrations pour les trois phases de ZnO. Comme on peut le voir,  $ZT$  est une fonction fortement croissante avec  $T$  jusqu'aux températures les plus élevées. Ceci est dû à deux effets : le premier est lié au coefficient de Seebeck qui augmente avec la température dans les trois phases de ZnO et le second est attribué à la conductivité thermique  $\kappa_c$  qui présente une faible dépendance de la température alors que la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  diminue fortement avec la température. Le niveau optimal de dopage à  $T$  élevé se situe dans la plage de  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ce facteur de mérite comme on peut le voir est insignifiant pour le ZnO pur vu que les concentrations considérées dans ce cas sont très faibles. Et donc pour augmenter ce facteur de mérite il est nécessaire de le doper par différents dopants de type n ou p. Cette étude du dopage de ZnO sera entreprise dans les chapitres qui vont suivre.



**Figure III-18:** Facteur de mérite  $ZT$  des trois phases wurtzite, zinc blende et rocksalt en fonction des concentrations des porteurs de charge  $n$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des trois phases wurtzite, rocksalt et zinc blende de ZnO non dopé en utilisant la méthode DFT avec différentes approximations des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Nous avons constaté que la fonctionnelle PBE-sol décrit bien les propriétés structurales et par conséquent les paramètres structuraux d'équilibre du réseau, le module de

compressibilité et sa dérivée qui après comparaison s'avèrent cohérents aux résultats expérimentaux. Nous avons ensuite étudié la stabilité des trois phases et nous avons constaté que la phase wurtzite est la phase la plus stable énergétiquement. Le calcul de la densité électronique des trois phases de ZnO présente deux types de liaisons, ioniques et covalentes. Pour améliorer la description des propriétés électroniques et surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap, nous avons introduit l'approximation GGA combinée au potentiel de Tran et Blaha mBJ. Nos calculs montrent que l'approximation GGA réduit l'écart d'énergie  $\Delta_{p-d}$  entre les orbitales O-2p et Zn-3d comparé à l'approximation utilisant le potentiel mBJ, provoquant ainsi une forte hybridation p-d qui se traduit par un gap plus étroit. Les propriétés optiques de ZnO montrent une transmittance élevée et une faible absorption dans la région du visible. Les propriétés thermoélectriques des trois phases ont été étudiées. Toutes ces phases sont caractérisées par une faible conductivité électrique avec des faibles concentrations de porteurs de charges. Ces dernières augmentent avec l'augmentation de la température permettant d'améliorer la conductivité électrique. Le facteur de mérite calculé est influencé par la conductivité électrique et thermique. Nous avons montré l'existence d'une plage optimale de concentration de porteurs de charge ainsi qu'une amélioration de ce facteur avec la température. En plus de la conductivité électrique, la conductivité thermique joue un rôle clé dans la détermination des bonnes performances thermoélectriques des trois phases en vue de leur application dans des dispositifs pour le photovoltaïque. Notre proposition pour améliorer le facteur de mérite de ZnO réside dans l'amélioration de sa conductivité électrique par le dopage de type (n) ou encore (p) et voir même par sa nanostructuration. Ces différentes propositions feront l'objet des chapitres qui vont suivre.

# Chapitre IV

## Etude DFT de ZnO dopé type n

### Introduction

L'oxyde de zinc est connu être intrinsèquement comme semi-conducteur type n suite aux lacunes d'oxygène et au positionnement d'atomes de zinc en sites interstitiels. Afin d'améliorer les propriétés opto-électriques de ZnO, l'insertion de dopants dans sa matrice qui peuvent être classés en de types donneurs ou accepteurs est réalisée. Ainsi le contrôle et la connaissance des processus fondamentaux gouvernant le dopage de ZnO est nécessaire. Plusieurs travaux de recherche aussi bien théoriques qu'expérimentaux ont été publiés [<sup>185</sup>, <sup>186</sup>]. Les résultats de ces travaux ont montré qu'il est plus facile de doper ZnO de type n que de type p. Les premiers travaux expérimentaux sur le dopage de ZnO ont été réalisés par l'insertion d'éléments du groupe III, d'éléments de la colonne IV (Si, Ge et Sn) et de la colonne VII du tableau périodique comme le Chlore et le Fluor. Ces dopants occupent souvent un site substitutionnel dans la structure cristalline de ZnO. Ils peuvent se substituer à un atome de Zn dans le cas du dopage par Al, Ga, ou se substituer à un atome O dans le cas du dopage par le Cl ou F. Expérimentalement, ces dopants ont montré une amélioration des propriétés optiques et électriques de ZnO. Il a été reporté [<sup>187</sup>] que le dopage par les alcalino-terreux tel que le magnésium a permis de moduler le gap optique de ZnO et d'obtenir une meilleure transmittance optique dans le visible.

Dans ce chapitre, on se propose de faire l'étude par la méthode DFT du dopage et du codopage de ZnO par les éléments Al, Ga, In et Mg tout en se référant et comparant nos résultats à ceux obtenus expérimentalement.

**ZnO dopé et codopé éléments  
du groupe III (Al, Ga, In)**



## IV.1 Etude comparative des propriétés physiques du dopage de ZnO par les éléments du groupe III

Malgré les propriétés optiques caractérisant le ZnO pur qui se manifeste par une transparence élevée dans la région du visible, il se caractérise en revanche par sa faible conductivité électrique, rendant difficile son utilisation dans le domaine du photovoltaïque. Le dopage de ZnO par différents dopants, soit par substitution d'atomes de zinc ou d'oxygène, a été abordé par plusieurs auteurs [<sup>150,188</sup>], et a montré une amélioration des propriétés électriques de ZnO tout en conservant ses bonnes propriétés optiques.

Des études de dopage de ZnO par des éléments du groupe III ont été discutées intensivement dans des travaux théoriques et expérimentaux. H. Agura et al. [<sup>189</sup>] ont étudié une série de couches minces de ZnO dopées Al en utilisant la technique de dépôt par ablation LASER pulsé. Les auteurs ont trouvé une résistivité de  $8.54 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  et une transmittance dans le domaine visible d'environ 88%. Par la même méthode de dépôt, S.M. Park et al. [<sup>190</sup>] ont étudié les propriétés optiques et électriques de ZnO dopé Ga. Ils ont déterminé une résistivité de l'ordre de  $8.12 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  et une transmittance moyenne d'environ 88% dans le visible. Z.N. Ng et al. [<sup>191</sup>] ont utilisé la technique de dépôt sol-gel pour préparer le ZnO dopé Al et Ga et la résistivité trouvée qui est entre 10 et 25  $\Omega\text{cm}$  était élevée par rapport aux résultats postérieurs mais la transparence des couches obtenues était autour de 90% dans un intervalle de longueur d'onde de 370 nm à 800 nm. Ces résultats dépendent de la technique utilisée pour élaborer les couches dopées de ZnO.

Expérimentalement, des études comparatives entre les dopants des éléments du groupe III ont été menées par B. Paul et al. [<sup>192</sup>] et aussi par K.U. Sim et al. [<sup>193</sup>]. Leurs études de ZnO pur et dopé Al, Ga et In élaboré par la technique de pulvérisation RF montrent une amélioration des propriétés électriques de ZnO dopé Ga par rapport aux autres dopants. Le même résultat est rapporté par L.S. Hsu et al. [<sup>194</sup>] en utilisant la méthode de dépôt par ablation laser. Pourtant, une controverse apparaît dans la détermination de l'énergie de gap entre les trois études. K.U. Sim et al. [<sup>193</sup>] ont montré une variation de l'énergie de gap pour les trois dopants allant de 3.25 eV pour le dopage par l'In à 3.75 eV dans le cas du dopage par le Ga B. Paul et al. [<sup>192</sup>] ont constaté une augmentation progressive de l'énergie de gap pour le dopage de ZnO à différentes concentrations par l'Al ou le Ga et une variation monotone dans le cas de ZnO dopé In. L.S. Hsu et al. [<sup>194</sup>] ont noté une augmentation de l'énergie de gap après dopage par le Ga et l'In, mais une diminution de cette énergie est relevée dans le cas de ZnO dopé Al.

Théoriquement, il existe quelques travaux sur le dopage de ZnO avec des éléments du groupe III. A. Abbassi et al. [195] et H. Chung et al. [196] ont étudié respectivement le ZnO dopé Al et Ga, et ils ont constaté que ces éléments améliorent l'énergie de gap et la transparence. Toutefois très peu d'études comparatives entre les trois dopants Al, Ga et In ont été effectuées. La seule à notre connaissance faite par la méthode DFT est celle menée par R. Saniz et al. [197] et dans laquelle la comparaison a porté sur la détermination de l'énergie de formation de ZnO dopé Al, Ga et In insérés dans les deux sites interstitiels et substitutionnels. L'étude a montré que l'insertion de ces éléments dans des sites substitutionnels est la plus favorable énergétiquement avec une stabilité du dopage de ZnO par l'aluminium et le gallium comparé au dopage à l'indium.

Suite à ces résultats théoriques et expérimentaux et pour lever ou approuver la controverse, nous nous focalisons dans ce paragraphe à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques de ZnO non dopé et dopé par Al, Ga ou In à de faibles concentrations afin de déterminer le(s) meilleur(s) dopant(s) pour une application en photovoltaïque.

#### IV.1.1 Paramètres structuraux

Pour étudier l'effet du dopage de ZnO par Al, Ga ou In sur les paramètres structuraux, nous avons créé une super-cellule (2x2x4), obtenue à partir d'une cellule unitaire wurtzite formée par quatre atomes où les atomes de Zn occupent les positions  $(1/3, 2/3, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$ , alors que les atomes d'oxygène O occupent les sites  $(1/3, 2/3, u)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2+u)$ . Le ZnO dopé par les éléments du groupe III (Al, Ga et In) à une concentration de 3.125% est obtenu en substituant un atome de Zn par un atome du groupe III dans la super-cellule.

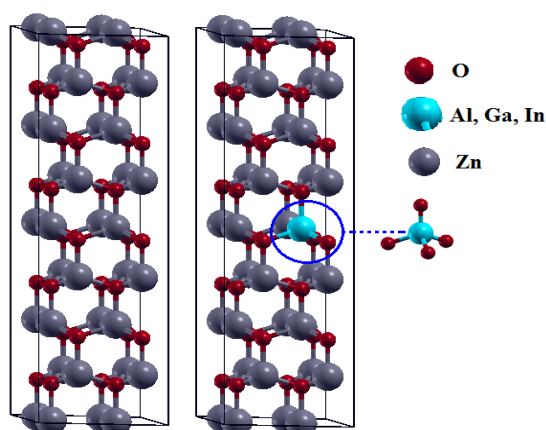


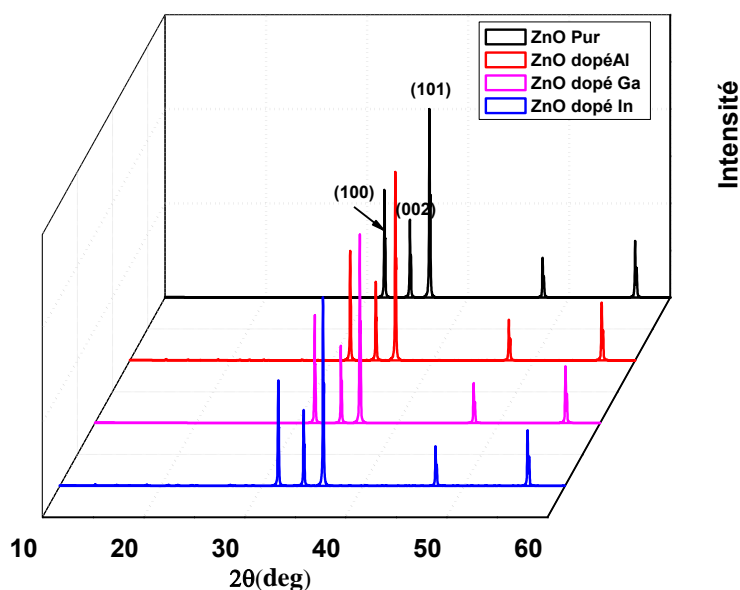
Figure IV-1 : Cellule unitaire et super-cellule de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.

La Figure VI-1 montre des super-cellules de ZnO pur et dopé que nous avons utilisées dans cette étude. Nous avons utilisé l'application 2D-Optimizer développé par Morteza et al. [141] pour effectuer une optimisation structurales des super-cellules. Nos paramètres structuraux  $a$  et  $c$  calculés sont regroupés dans le Tableau IV.1 et comparés à d'autres données expérimentales. Dans le cas du dopage Al ou Ga, le paramètre  $a$  ne subit pas un changement important comparé au paramètre  $c$  qui diminue après le dopage en comparaison à ceux de la maille de ZnO pur. Ce résultat peut être expliqué par le remplacement des ions  $Zn^{2+}$  qui ont un rayon ionique de 0.74 Å par les ions  $Al^{3+}$  ou  $Ga^{3+}$  ayant des rayons plus petits qui sont de 0.54 Å et 0.62 Å respectivement. Cette hypothèse est confirmée par l'optimisation du paramètre interne  $u$  qui diminue de 0.3798 pour ZnO pur à 0.3786 et 0.3793 pour ZnO dopé par Al et Ga respectivement. On constate aussi dans le cas de ZnO dopé que, les longueurs de liaisons Al-O (1.80 Å) et Ga-O (1.88 Å) sont réduites par rapport à la longueur de la liaison Zn-O (1.98 Å) dans le ZnO pur. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés expérimentalement par la technique de pulvérisation chimique [198] pour le ZnO dopé Ga et en accord avec ceux trouvés par D.B. Zhang [199] et M.M. Hassan et al. [200]. Ces derniers ont étudié le ZnO dopé Fe par la technique de dépôt sol-gel. Ils ont constaté que les paramètres structuraux ( $a$  et  $c$ ) et la longueur de liaison Fe-O ont diminué, en raison du remplacement de  $Zn^{2+}$  par  $Fe^{3+}$  ayant un plus petit rayon ionique de 0.68 Å. Cependant, dans le cas de ZnO dopé In, nous avons trouvé une augmentation des paramètres  $a$  et  $c$ . La longueur de liaison est passée à 2.09 Å et le tétraèdre contenant l'indium s'est aplati en raison du paramètre interne qui est devenu plus grand ( $u = 0.3802$ ). Cette modification de la coordination tétraédrique dans la structure de ZnO dopé a été causée par la substitution de l'ion  $Zn^{2+}$  par l'ion  $In^{3+}$  qui a un rayon ionique de 0.80 Å qui est plus grand que celui de  $Zn^{2+}$ . Le même résultat a été trouvé expérimentalement par A. Escobedo-Morals [201], comme indiqué dans le Tableau IV.1. Une tendance similaire a été trouvée par des études théoriques et expérimentales dans le cas de la substitution des atomes de Zn par d'autres atomes ayant un grand rayon ionique, tel que  $Eu^{3+}$  (0.97 Å) [202] et  $Cd^{2+}$  (0.95 Å) [203]. En effet, L.N. Bai et al. [203], ont étudié l'effet du dopage de ZnO par le cadmium en utilisant la méthode DFT et des dépôts par ablation laser. Ils ont montré que le paramètre de maille  $c$  augmente et que le paramètre interne  $u$  est de  $0.385 \pm 0.007$  lorsque la concentration du Cd passe de 0% à 37.5% indiquant l'expansion anormale ou asymétrique du réseau le long de l'axe  $c$ . Lorsque la concentration dépasse 50%, le paramètre interne devient égal à 0.409, la maille wurtzite est déformée et des phases secondaires apparaissent.

Composé	Concentrations	Méthode	Paramètres structuraux		2 $\theta$ (deg)			Référence
			a (Å)	c(Å)	(101)	(002)	(100)	
Pur	0%	ce travail	3.248	5.222	36.17	34.24	31.71	
		exp	3.249	5.206	***	***	***	A. E. Morales [201]
		exp	3.259	5.216	***	***	***	D.B. Zhang [199]
		exp	***	***	36.20	34.37	31.66	I. Ghiloufi [39]
		exp	***	***	35.6	33.80	31.20	K. Djessas [208]
		exp	***	***	36.66	34.80	32.33	Y. Zhang et al [204]
Al	3.125%	ce travail	3.240	5.210	36.27	34.33	31.79	
	3%		***	***	36.75	34.90	32.30	Y. Zhang et al
	4%	exp	3.257	5.209	***	***	***	D.B. Zhang
Ga	3.125%	ce travail	3.244	5.217	36.21	34.36	31.73	
	2%	exp	3.249	5.205	***	***	***	A.E. Morales
	3%	exp	***	***	36.25	34.38	31.87	I. Ghiloufi
In	3.125%	ce travail	3.260	5.242	36.02	34.11	31.60	
	2%	exp	3.255	5.21	***	***	***	A.E. Morales
	3%	***	***	***	35.20	33.50	30.80	K. Djessas

**Tableau IV.1:** Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In.

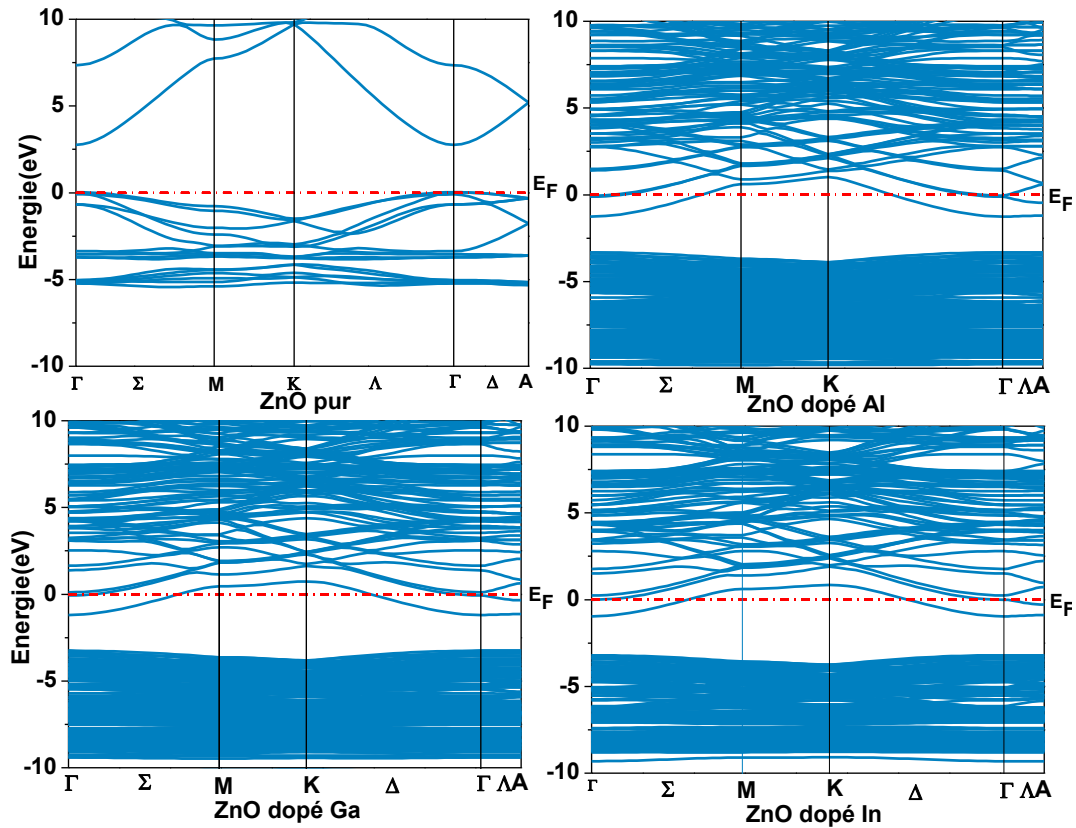
Pour déterminer la direction de croissance du ZnO massif non dopé et dopé à 3.125% d'Al, Ga ou In, nous avons simulé les spectres de diffraction des rayons X en utilisant le code VESTA [151]. Les spectres de la Figure IV-2 montrent que tous les composés sont polycristallins, ayant une structure hexagonale et présentent des pics (100), (002) et (101). Le pic le plus intense est celui de (101) indiquant l'orientation préférée de la croissance dans le ZnO massif. Ce résultat est en bon accord avec les mesures (DRX) de Y. Zong et al. [205]. Cependant cette direction de croissance est différente de celle relevée dans le cas des couches minces de ZnO où (002) est la direction de croissance préférée [206]. Comme l'indique le Tableau IV.1 et selon la relation de Bragg, si on dope le ZnO par des atomes ayant un rayon ionique supérieur à celui du Zn<sup>2+</sup>, les pics de diffraction sont décalés vers des angles inférieurs. Cela apparaît clairement dans le cas du ZnO dopé par In. Contrairement à ZnO dopé Al et Ga, où les pics de diffraction sont déplacés légèrement vers les grands angles. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux [207, 208, 204].



**Figure IV-2:** Spectres de diffraction des rayons X simulés de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125%.

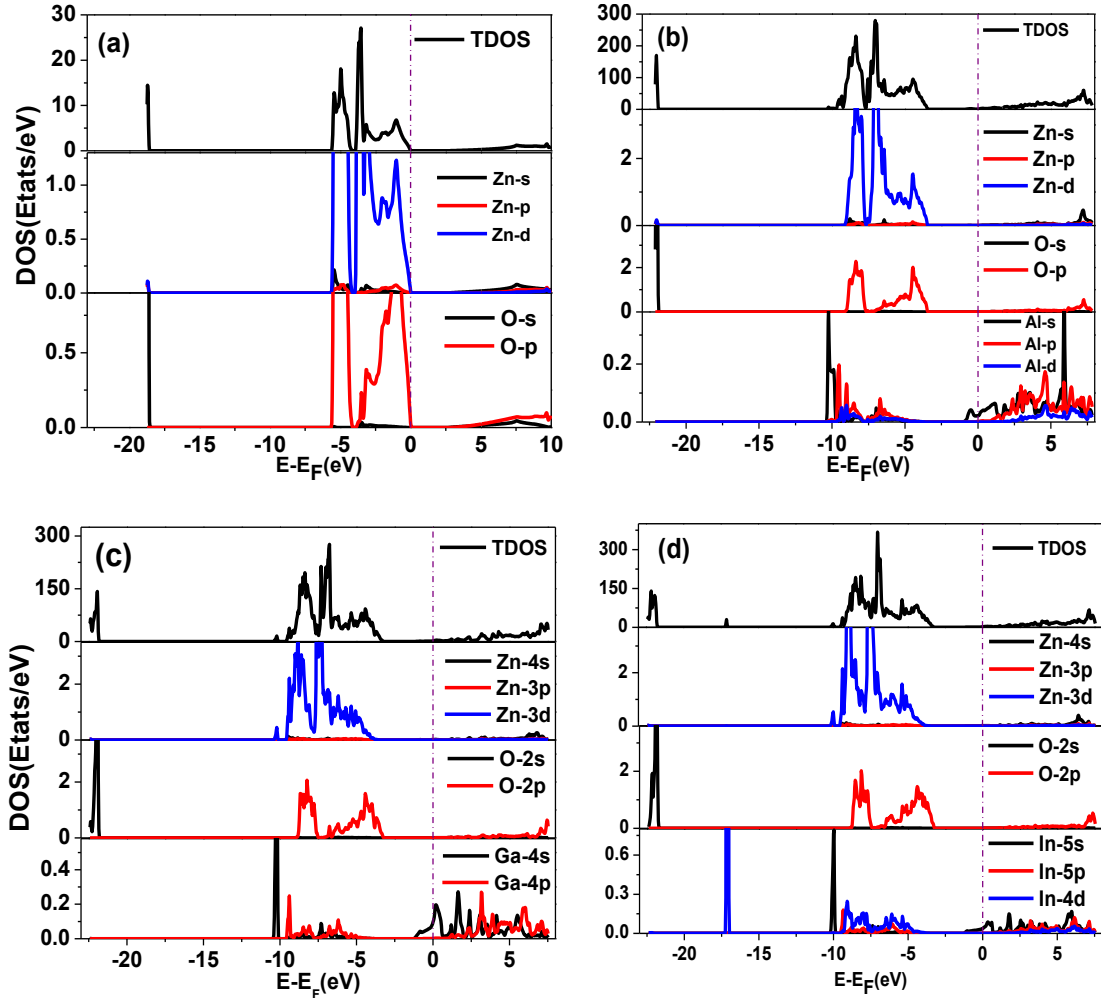
### IV.1.2 Structure électronique

Pour étudier l'effet de l'incorporation des atomes Al, Ga ou In dans le réseau ZnO sur ses propriétés électroniques, nous avons comparé la structure de bandes d'énergie calculée de ces composés. La Figure IV-3 montre la structure de bandes calculée pour laquelle le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. L'énergie de gap mesurée de ZnO pur entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est de 2.79 eV. Dans le cas du ZnO dopé Al, Ga ou In, tous les composés présentent un gap direct et large, mesuré entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence [209]. Les valeurs calculées du gap sont de 3.31, 3.23 et 3.18 eV pour respectivement ZnO dopé Al, Ga et In. Cet élargissement du gap est connu par l'effet Moss-Burstein [210, 211]. Dans ce type de dopage, les électrons occupant le niveau le plus bas de la bande de conduction font déplacer le niveau de Fermi vers le haut de cette bande et les états qui occupent le fond de celle-ci deviennent comme une barrière supplémentaire qui s'ajoute au gap du matériau.



**Figure IV-3:** Structure de bande d'énergie de ZnO pur et dopé Al, Ga et In à 3.125%.

Les densités partielles et totales des états (PDOS et TDOS) de ZnO pur et dopé sont calculées en utilisant le potentiel TB-mBJ et sont présentées sur la Figure IV-4. Il apparaît que la bande de valence de ZnO pur et dopé est représentée par deux régions. La première correspondant aux états profonds d'énergie ( $E-E_F$ ) inférieure à -10 eV et elle est dominée par les états O-2s alors que la seconde région correspondant au bas de bande d'énergie ( $E-E_F$ ) comprise entre 0 et -10 eV et elle est formée par les états O-2p et Zn-3d. Les orbitales 4s du zinc contribuent à la bande de conduction. Dans le cas du ZnO dopé, nous avons trouvé un léger déplacement de tous les pics vers des énergies inférieures. De plus, nous avons noté la présence des orbitales Al-3s, Ga-4s et In-5s dans la bande de conduction comme des états donneurs entre -1 et 4 eV près du niveau de Fermi. Dans cette région, nous pouvons aussi prédire l'hybridation entre les orbitales Al-3s et 3p comme illustré dans la densité partielle des états de l'aluminium. Nous avons observé le même phénomène pour les états Ga-4s et In-5s. Ces états donneurs peuvent être une origine pour améliorer la conductivité électrique de ZnO dopé Al, Ga et In comme on le verra plus loin et comme reporté expérimentalement.



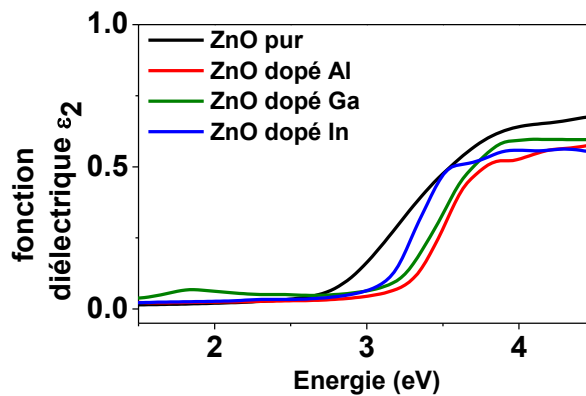
**Figure IV-4:** Densités partielles et totales des états de ZnO pur (a), ZnO dopé Al (b), ZnO dopé Ga (c) et ZnO dopé In (d) à 3.125%.

### IV.1.3 Propriétés optiques

#### IV.1.3.1 Partie imaginaire de la fonction diélectrique

Dans cette section, nous présentons et nous comparons les propriétés optiques calculées de ZnO pur et dopé par Al, Ga ou In à une concentration de 3.125%. Dans le code Wien2k, la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la transmittance peuvent être calculés à partir de la fonction diélectrique comme cité précédemment dans le chapitre III. La partie imaginaire de cette fonction permet de déterminer les transitions optiques entre la bande de conduction et la bande de valence telle que présentée sur la Figure IV-5 pour ZnO pur et dopé. Dans le domaine du visible, le seuil pour lequel la partie imaginaire devient non nulle correspond à la première transition qui se produit à 2.8 eV pour ZnO non dopé. Elle correspond à l'énergie de la bande interdite et peut être attribuée selon le PDOS à la transition entre les états O-2p situés au sommet de la bande de valence et les états Zn-4s et Zn-3p situés

au niveau du minimum de la bande de conduction. Dans le cas de ZnO dopé Al, le seuil de la partie imaginaire apparaît autour de 3.31 eV. Elle peut être attribuée à la transition entre les états Al-3s et les états inoccupés de la bande de conduction formée par Zn-4s et Zn-3p. Dans les autres cas de ZnO dopé Ga ou In, nous avons noté la présence de seuils à 3.23 et 3.18 eV, respectivement. Ces phénomènes correspondent à la transition directe entre Ga-4s, In-5s et les états inoccupés Zn-4s et Zn-3p.



**Figure IV-5:** Partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125%.

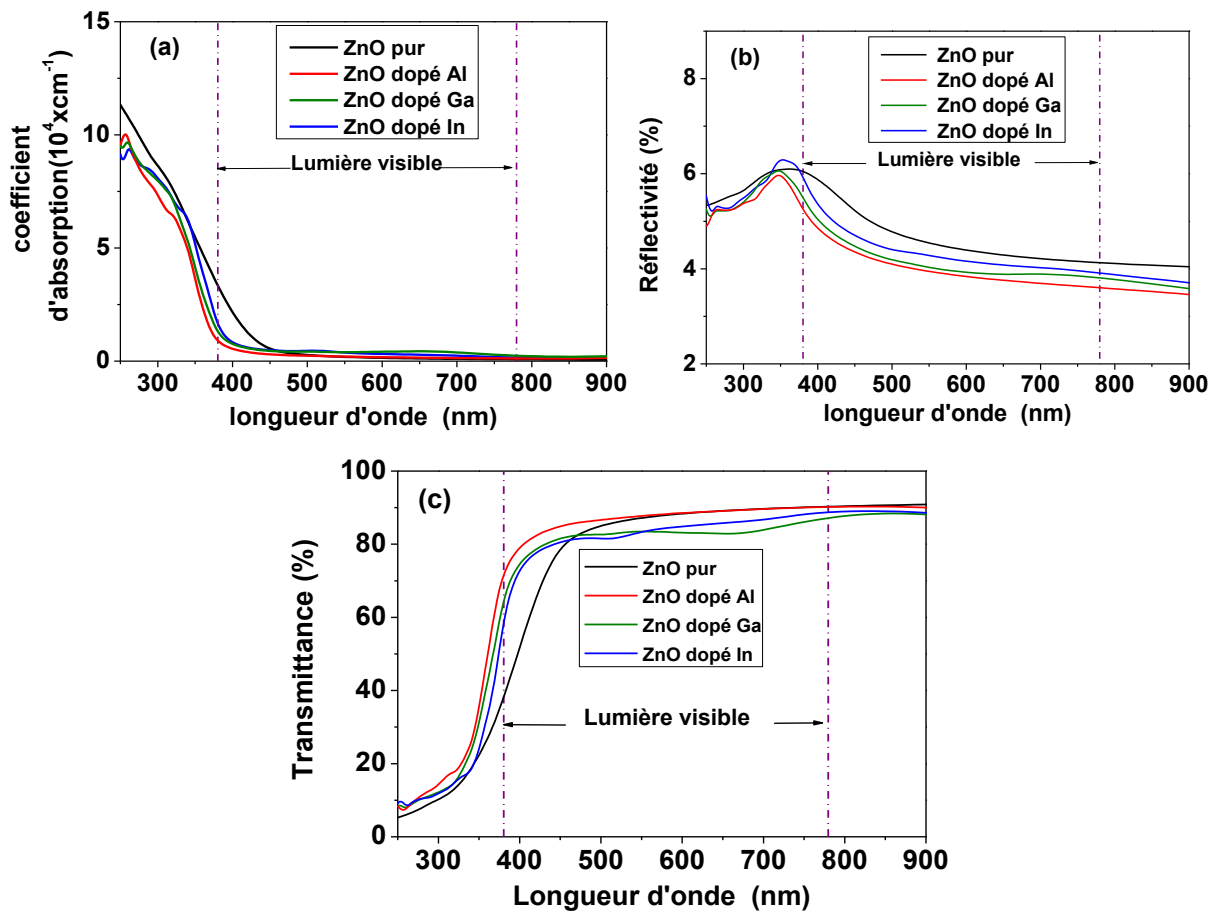
#### IV.1.3.2 Coefficient d'absorption, réflectivité et transmittance

L'absorption du rayonnement par la matière est le processus dans lequel l'énergie d'un photon est absorbée par celle-ci, par l'intermédiaire d'électrons ou d'atomes. Le ZnO pur est connu pour sa faible absorption dans la région du visible et le proche infrarouge. Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'effet du dopage par Al, In ou Ga sur l'absorption de ZnO. Figure IV-6a montre le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour ZnO pur et dopé. Les résultats du ZnO dopé montrent une diminution du niveau d'absorption dans la gamme du visible et du proche UV avec un déplacement du seuil d'absorption vers les petites longueurs d'onde. Ce déplacement du seuil d'absorption peut être lié à l'augmentation de l'énergie de gap due au dopage. Cependant, le coefficient d'absorption dans la région UV est important pour les trois dopants et reste tout de même inférieur à celui de ZnO pur.

La réflectivité en fonction de la longueur d'onde est présentée dans la Figure IV-6b. Il en ressort que tous les composés présentent une faible réflectivité inférieure à 6.5% dans toute la gamme proche UV, visible et proche IR. Dans la région UV, la réflectivité du ZnO dopé Al, Ga ou In présente des oscillations qui augmentent moyennement jusqu'à la région du visible. Dans cette région, la réflectivité de ZnO dopé commence à diminuer et reste inférieure à celle de ZnO pur. Nous notons aussi la faible réflectivité dans la région du visible de ZnO dopé Al comparé aux deux autres dopants. La réflectivité de ZnO pur et dopé continue à diminuer



même dans la région IR. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement par M. Mazilu et al. [212]. Ces auteurs ont comparé les propriétés optiques des nanostructures de ZnO pur et dopé aluminium préparées en utilisant une méthode hydrothermale et ont constaté qu'une variation de la concentration en Al de 0% à 4% réduit efficacement la réflectivité de la lumière incidente sur la surface des nanostructures de 7.70% à 4.80%.



**Figure IV-6:** Coefficient d'absorption (a), réflectivité (b) et transmittance (c) de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.

Les couches d'oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que le ZnO sont caractérisés par une forte transmittance dans la gamme du visible et qui s'annule dans les régions des proches UV et IR. Pour comparer la transparence des composés ZnO dopé Al, Ga et In, nous avons calculé et représenté sur la Figure IV-6c la transmittance optique de ces composés dans les gammes de lumière: UV, visible et proche IR. A partir de ces spectres, il apparaît que le ZnO dopé et pur montre une faible transmittance dans la région UV. Aussi les structures ZnO dopées Ga et In manifestent une faible transmittance dans la région du visible et du proche IR comparés à ZnO dopé Al. Nous notons aussi un élargissement vers l'UV du spectre de transmission avec un seuil de transmittance de 315, 322 et 334 nm pour ZnO dopé

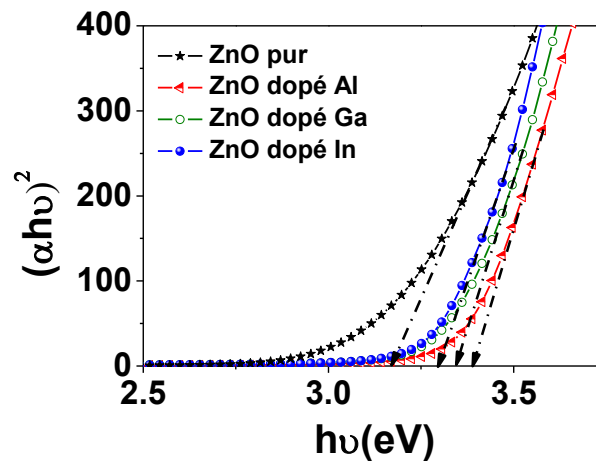
respectivement Al, In et Ga signifiant la transparence de ces composés sur une large plage de longueurs d'ondes. Cette augmentation de transparence est liée au décalage vers le proche UV du gap optique après dopage. Le meilleur niveau de transmittance et la large transparence ont été trouvées pour le ZnO dopé Al qui peut en fait être considéré comme le meilleur dopant. La même tendance a été observée par M. Mazilu et al. [212], où la transmission optique s'est améliorée de 75% à 85% en augmentant la concentration en Al.

Le calcul du gap direct de ZnO dopé a été fait en utilisant la formule de Tauc [213] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{IV.1}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption de chaque composé,  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $A$  une constante indépendante de l'énergie et  $E_g$  est l'énergie de gap. La relation linéaire entre l'énergie des photons et le carré du coefficient d'absorption, indique que ces composés sont des semi-conducteurs avec des transitions directes entre les bandes de conduction et les bandes de valence ou celles des donneurs (voir Figure IV-7).

L'extrapolation de la région linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  et l'intersection de cette partie linéaire avec l'axe des énergies comme montré sur la Figure IV-7, permettent de déterminer et d'estimer l'énergie de gap du composé considéré.



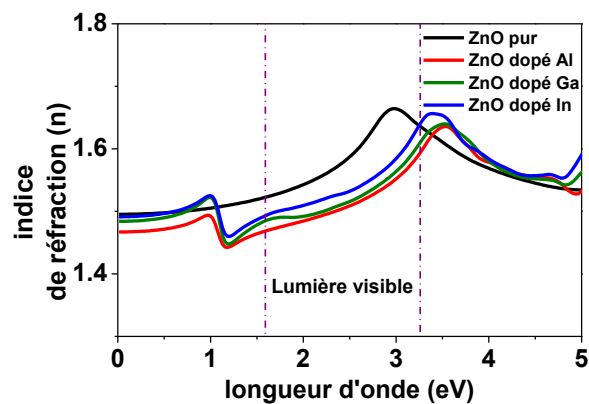
**Figure IV-7:** Gap optique de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125%.

Les valeurs calculées des énergies de gap sont regroupées dans le Tableau IV.2 et comparées à d'autres valeurs expérimentales de P. Barnita et al.[8] qui ont utilisé la technique de pulvérisation par magnétron RF pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopées Al, Ga et In. Nous notons que l'effet du dopage s'aperçoit à travers l'augmentation de l'énergie de gap. En effet ce gap va de 3.16 eV pour le ZnO pur pour atteindre les valeurs 3.29, 3.34 et 3.40 eV pour ZnO dopé In, Ga et Al respectivement.

Dopant	Concentration du dopant	gap optique (eV)	technique	référence
Al	3.125%	3.40	théorique	Ce travail
	4%	3.35	pulvérisation magnétron-RF	B. Paul <sup>[192]</sup>
	3%	3.32		
	2%	3.29		
Ga	3.125%	3.34	théorique	Ce travail
	4%	3.32	pulvérisation magnétron-RF	B. Paul <sup>[192]</sup>
	3%	3.29		
	2%	3.28		
In	3.125%	3.29	théorique	Ce travail
	4%	3.17	pulvérisation magnétron-RF	B. Paul <sup>[192]</sup>
	3%	3.19		
	2%	3.20		

**Tableau IV.2:** Données expérimentales comparées aux gaps optiques calculés pour ZnO dopé Al, Ga, ou In.

L'indice de réfraction noté  $n$  est une propriété caractéristique d'un milieu, qui est dans notre cas le ZnO pur et dopé. Il nous aide à décrire le cheminement de la lumière dans les matériaux. Dans la Figure IV-8, nous avons distingué trois régions de longueurs d'onde: visible, UV et proche IR. Dans l'intervalle visible, l'indice de réfraction diminue après le dopage de ZnO avec le plus bas indice pour le ZnO dopé Al comparé aux deux autres dopants Ga et In. Nous notons également l'augmentation de l'indice de réfraction lorsque l'énergie du photon passe de 1.59 à 3.26 eV dans le visible et continu à augmenter dans le domaine UV jusqu'à une énergie de 3.5 eV pour ensuite décroître. Ceci explique la forte et la faible absorption de ZnO dopé respectivement dans l'UV et dans le visible. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par Q. Hua Li et al. <sup>[214]</sup> qui ont caractérisé des couches minces de ZnO dopées Al en utilisant la technique d'ellipsométrie.

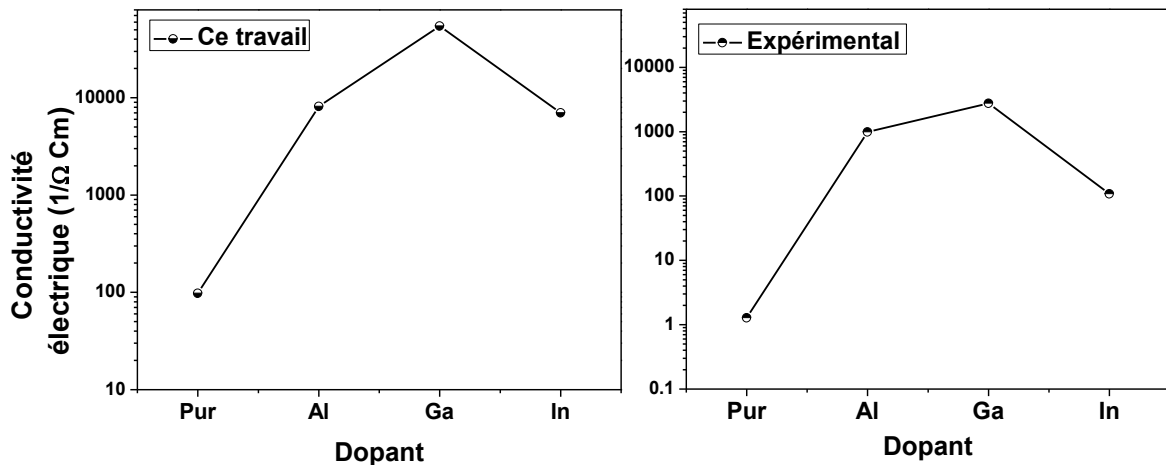


**Figure IV-8:** Indice de réfraction de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125%

#### IV.1.4 Propriétés électriques:

Le ZnO pur est caractérisé par ses bonnes propriétés optiques confirmées expérimentalement et montré aussi à travers nos calculs. Toutefois, sa conductivité électrique est faible et nécessite d'être améliorée pour permettre l'application de ZnO en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires. Pour se faire, de nombreuses études ont utilisé les éléments du groupe III comme dopants. Dans notre étude des propriétés électriques de ZnO dopé Al, Ga et In, nous avons utilisé le code BoltzTraP.

Sur la Figure IV-9 nous avons présenté la conductivité électrique calculée pour les trois dopants comparée aux données expérimentales de ZnO pur et dopé par Al, Ga ou In à une concentration de 3%. Cette étude a été réalisée par K.U. Sim et al. [193] en utilisant la technique de pulvérisation par magnétron RF. Il ressort de nos résultats que la conductivité électrique est améliorée pour le ZnO dopé par rapport au ZnO pur. Le ZnO dopé Ga a une conductivité électrique plus élevée en comparaison avec les autres dopants Al et In. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales obtenues par K.U. Sim et al. [193] et présenté sur la Figure IV-9. L'amélioration de la conductivité électrique dans nos composés est due à la concentration croissante des porteurs de charges dans la bande de conduction causée par la substitution des ions  $Zn^{2+}$  par les ions  $X^{3+}$ , où  $X = Al, Ga$  ou  $In$ .



**Figure IV-9:** Conductivité électrique expérimentale [193] et conductivité électrique calculée de ZnO pur et dopée par Al, Ga ou In à 3.125%

## IV.2 Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et électriques de ZnO dopé Al

Les oxydes transparents conducteurs comme l' $\text{In}_2\text{O}_3$ , le  $\text{SnO}_2$ , le ZnO et l'AZO (ZnO dopé Al) sont considérés comme des composants fondamentaux dans de nombreux dispositifs optoélectroniques en raison de leur non toxicité et leur large énergie de gap. En particulier le AZO est caractérisé par une stabilité thermique élevée et un faible coût de fabrication [215]. De plus, il a une faible résistivité électrique de  $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$  et une transparence élevée, qui est d'environ 85% dans les longueurs d'onde visibles [216]. Il permet le développement de dispositifs optoélectroniques incluant des transistors à couches minces, des fenêtres pour cellules solaires et des capteurs tactiles [217]. Pour élaborer les couches minces AZO de haute qualité, divers procédés de croissance, y compris l'évaporation par faisceau d'électrons, l'évaporation par LASER, la pulvérisation, sol-gel [218], le dépôt chimique en phase vapeur CVD [219] ont été employées.

Dans la partie précédente nous avons montré que le ZnO cristallisé dans sa structure wurtzite et dopé par l'aluminium à 3.125% présente de meilleures propriétés optiques. Dans cette partie, nous présenterons une étude DFT faites avec les mêmes méthodes de calcul pour prédire l'effet du dopage en Al à diverses concentrations sur les propriétés physiques de ZnO et déterminer le pourcentage optimal à utiliser pour obtenir une bonne conductivité électrique ainsi qu'une transparence optimale.

### IV.2.1 Énergie de formation

L'énergie nécessaire pour remplacer les atomes de Zn ou O par les atomes d'aluminium dans la super-cellule de ZnO est appelée énergie de formation. La formule suivante permet d'obtenir cette énergie:

$$E_f = E_{AZO} - [E_{ZnO \text{ intrinsèque}} - n\mu_{Zn,O} + n\mu_{Al}] \quad \text{IV.2}$$

où  $E_{ZnO \text{ intrinsèque}}$  est l'énergie totale de ZnO pur,  $E_{AZO}$  est l'énergie de ZnO dopée par l'Al,  $n$  représente le nombre d'atomes de Zn substitués par le même nombre d'atomes d'Al dans la super-cellule,  $\mu_{Zn,O}$  et  $\mu_{Al}$  sont respectivement les potentiels chimiques de l'oxygène ou du zinc et le potentiel chimique de l'aluminium. Ces derniers dépendent des conditions expérimentales de croissance. Pour cela, nous pouvons prédire deux cas, le premier cas où la super-cellule est extrêmement riche en O et le potentiel chimique de l'O est déterminé à partir

de l'énergie de l'oxygène dans l'état gazeux  $O_2$  ( $\mu_O = \mu_{O(O_2)} = \frac{1}{2}E_{(O_2)}$ ). Le potentiel chimique du Zn est calculé à partir de la relation suivante [220, 197] :

$$E_{ZnO} = \mu_{Zn(massif)} + \mu_{O(O_2)} + \Delta H_f(ZnO) = \mu_{Zn} + \mu_O \quad \text{IV.3}$$

où  $\Delta H_f(ZnO)$  est l'enthalpie de formation de ZnO pur.

Le second cas correspond à des conditions de croissance riche en Zn. Le potentiel chimique de Zn correspond à l'énergie de Zn par atome cristallisés dans ses états de référence (massif) et  $\mu_O$  est déterminé à partir de cette relation  $\mu_O = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn(massif)}$ . Le potentiel chimique de l'aluminium  $\mu_{Al}$  dans les deux conditions est calculé à partir de la formule  $\mu_{Al} = (\mu_{Al_2O_3} - 3\mu_O)/2$ .

Nous avons calculé les énergies de formation de AZO en substituant les atomes de Zn ou d'O par le même nombre d'atomes d'Al. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.3. On constate que les énergies de formation de AZO en substituant les atomes de Zn par l'Al sont inférieures à celles obtenues par substitution de l'Al dans les sites d'oxygène. Ceci signifie que l'insertion des atomes d'Al dans les sites de Zn est énergétiquement plus favorable et la structure AZO dans ce cas est plus stable. Nous avons également soulevé que l'énergie de formation augmente avec la concentration en Al dans les deux cas étudiés, ce qui rend l'insertion de l'Al dans la structure de ZnO de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration en aluminium.

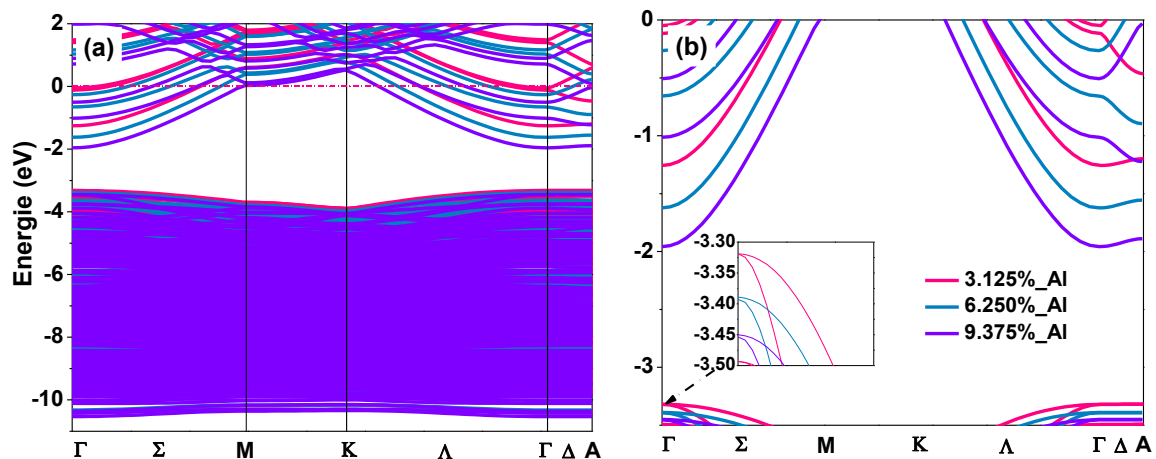
Concentration d'Al (%)	Energies de formation (eV)	
	site de Zn	site d' O
3.125	1.27	5.70
6.250	2.64	9.07
9.375	4.77	12.20

**Tableau IV.3:** Energies de formation d'AZO à diverses concentrations en Al substitué dans des sites de zinc et d'oxygène.

## IV.2.2 Propriétés structurales et structure électronique

Avant de calculer les propriétés électroniques des trois structures de ZnO dopé Al à 3.125, 6.25 et 9.375%, nous avons tout d'abord procédé à l'optimisation de ces structures. Le paramètre  $a$  optimisé a très faiblement changé est reste de l'ordre de 3.24 Å. Quant au paramètre  $c$  optimisé, on note une diminution de celui-ci avec la concentration en Al comparé au ZnO pur et les valeurs obtenues sont respectivement de 5.21, 5.208 et 5.193Å.

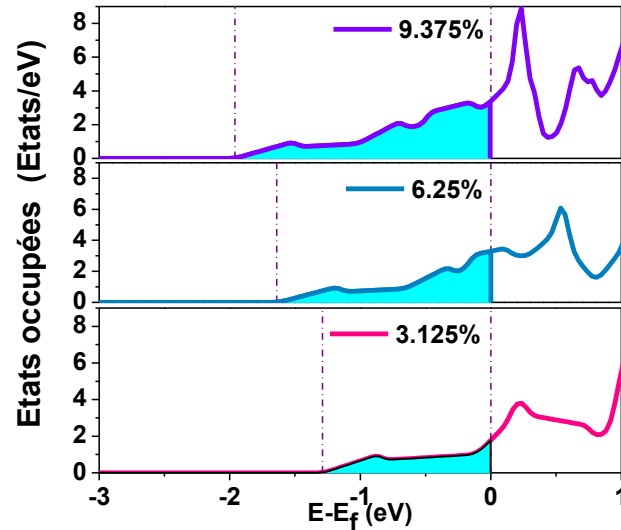
Sachant que les propriétés physiques telle que la conductivité électrique de nombreux matériaux dépendent de leurs états électroniques autour du niveau de Fermi, on a calculé la structure de bandes des trois structures AZO étudiés en utilisant le potentiel TB-mBJ. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur la Figure IV-10. La Figure IV-10a montre les structures de bandes de AZO à différentes concentrations et montre le gap direct après dopage. La Figure IV-10b est un zoom fait entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de valence pour mieux élucider la variation de l'énergie de gap avec la concentration en Al. Après le dopage de ZnO, le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction et sa position devient plus profonde avec l'augmentation de la concentration en Al. De nouvelles bandes apparaissent près de ce niveau pour toutes les concentrations en Al en raison de l'insertion de l'impureté Al dans le ZnO intrinsèque. Par conséquent, on prédit que la conductivité électrique augmentera avec l'augmentation de la concentration en Al. De plus, on remarque que la bande de valence est déplacée, après le dopage, vers les faibles énergies et que l'énergie de gap électronique relevé entre le maximum de cette bande et le niveau de Fermi est de 3.31, 3.38, 3.45 eV pour respectivement les concentration 3.125%, 6.25% et 9.375%. Nous notons que l'énergie de gap est améliorée avec l'augmentation de la concentration en aluminium qui est liée à l'effet Moss-Burstein.



**Figure IV-10:** Structure de bande de ZnO dopé Al à différentes concentrations.

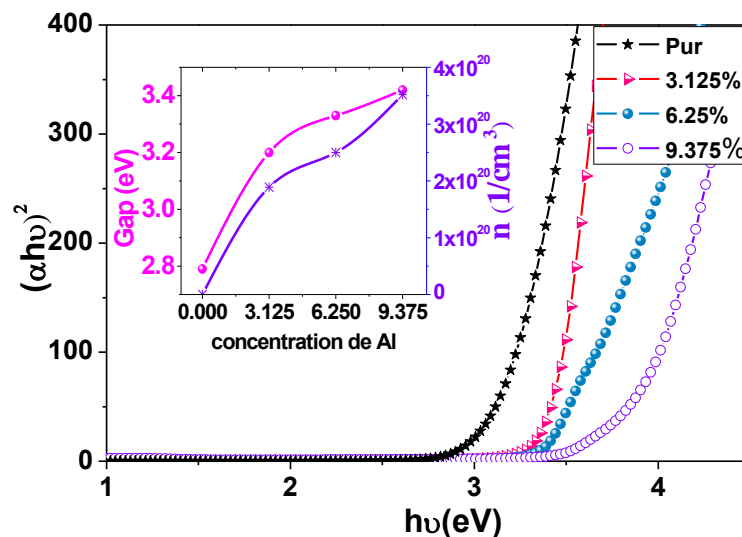
Sur la Figure IV-11 nous avons représenté la densité d'états totale autour du niveau de Fermi pris comme référence et dans laquelle la surface colorée en bleu représente les états occupés entre -3eV et 1 eV. Il apparaît que ces zones deviennent plus larges avec l'augmentation de la concentration en aluminium. L'origine de ces états occupés est l'orbitale Al-3s comme le montre le PDOS de ZnO dopé Al à 3.125% calculé précédemment. L'élargissement des états occupés entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers les hautes énergies induisant ainsi

une augmentation du gap électronique. Cette différence de bandes occupées fait que le nombre d'électrons qui transitera vers la bande de conduction n'est pas le même et résulterait ainsi dans une différence de conductivité électrique avec la variation de la concentration en dopant Al.



**Figure IV-11:** Etats occupées (couleur bleue) près du bas de la bande de conduction de ZnO dopé Al avec différentes concentrations en Al.

Pour appuyer notre hypothèse, nous avons représenté sur la Figure IV-12 le gap et la concentration des porteurs de charges en fonction du dopage en Al. Les courbes montrent la similarité d'évolution en fonction du dopage justifiant que l'élargissement des états occupés fait déplacer le niveau de Fermi vers les états supérieurs de la bande de conduction entraînant l'augmentation du gap.



**Figure IV-12:** Evolution de l'énergie de gap et de la concentration des porteurs de charges en fonction de la concentration en Al.

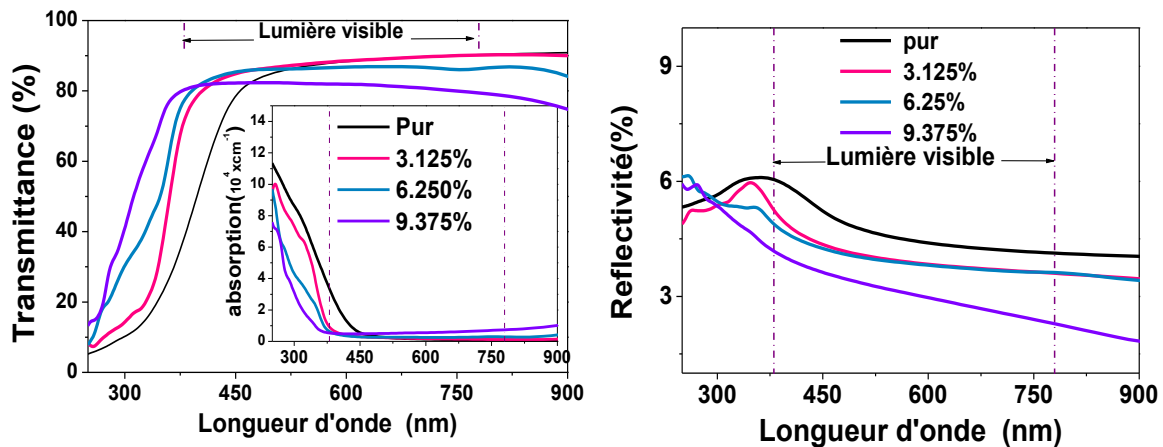


### IV.2.3 Propriétés optiques

Pour étudier l'effet du dopage de ZnO par l'Al sur les propriétés optiques, nous avons calculé la transmittance (Figure IV-13) de AZO à différentes concentrations en Al en fonction de la longueur d'onde en utilisant la formule suivante:

$$T(\%) = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad \text{IV.4}$$

où  $d$  est l'épaisseur,  $\alpha$  et  $R$  sont la réflectivité et le coefficient d'absorption, respectivement.



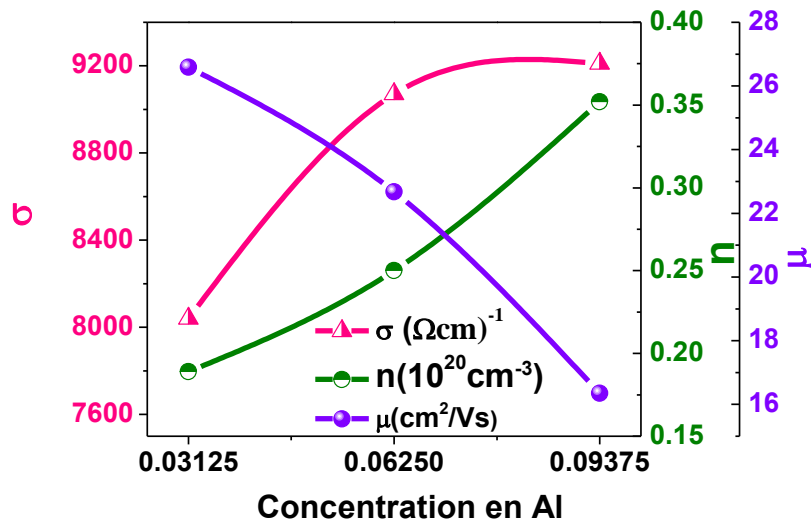
**Figure IV-13:** Transmittance, coefficient d'absorption et réflectivité d'AZO pour diverses concentrations en Al.

Dans la gamme de l'ultraviolet (UV), AZO présente une légère transmittance qui augmente avec la longueur d'onde et la concentration en Al (0% à 9.375%), en raison de l'absorption significative et de la réflectivité dans cette région. La Figure IV-13 montre que le seuil du coefficient d'absorption est décalé vers les courtes longueurs d'onde. Par conséquent on observe une augmentation de l'énergie de gap en fonction de l'accroissement de la concentration croissante d'Al ce qui pousse le seuil de la transmittance vers le bleu. Dans la région de la lumière visible, la transmittance moyenne de ZnO pur est de 80.58%, tandis que la transmittance moyenne de ZnO dopé par l'Al à 3.125, 6.25 et 9.375% est de 84.45, 83.89 et 79.84%, respectivement.

A partir de ces résultats, on peut dire que le ZnO dopé Al présente généralement une meilleure transmittance que le ZnO non dopé et plus particulièrement à faible concentration en Al. La faible transmittance dans le cas des hautes concentrations est liée à une légère absorption de AZO dans ce cas. Dans l'infrarouge (IR), la transmittance dans le cas des hautes concentrations (6.25 et 9.375%) continue à décroître en raison de leur absorption dans ce domaine alors que ZnO dopé à 3.125% Al garde une bonne transmittance dans le proche IR.

#### IV.2.4 Conductivité électrique

La Figure IV-14 illustre la conductivité électrique, la concentration et la mobilité des porteurs de charges à différentes concentrations en Al. On remarque qu'après le dopage, la concentration des porteurs de charge ainsi que la conductivité électrique augmentent alors que la mobilité diminue en fonction du dopage en Al. Ainsi, la conductivité électrique de AZO est bien gouvernée par la concentration en porteurs de charges reflétant le caractère semi-conducteur de AZO. Nous notons aussi qu'au-delà de la concentration 6.25%, la conductivité électrique atteint un niveau où elle devient presque constante. Ce résultat peut être expliqué par la présence d'états localisés qui se forment autour du niveau de Fermi comme le montre la Figure IV-11 pour la concentration en Al de 9.375%. Expérimentalement, la saturation de la conductivité électrique de AZO à fort dopage en Al est liée aux nouvelles phases formées telle la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [221]. Le désordre du cristal peut aussi provoquer une dispersion et une diffusion d'impuretés ionisées, ce qui entraîne une diminution de la mobilité des électrons.



**Figure IV-14:** Evolution de la concentration et la mobilité des porteurs de charges ainsi que la conductivité électrique en fonction de la concentration en Al.

### IV.3 Etude du codopage $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}$

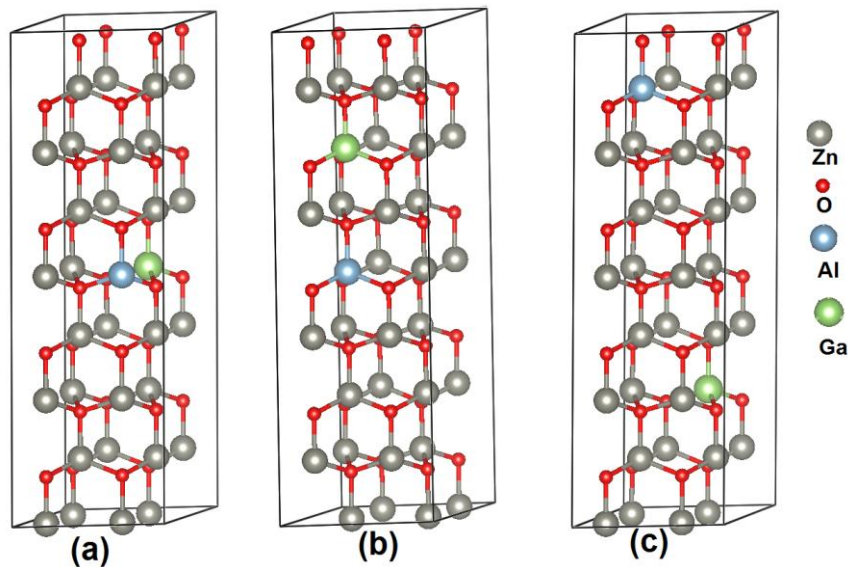
Nous avons comparés les propriétés physiques de ZnO dopé par les éléments du groupe III du tableau périodique au début de ce chapitre et nous avons conclu que ZnO dopé Al présente une meilleure transmittance optique dans le visible alors que le ZnO dopé Ga a montré une meilleure conductivité électrique comparé à l'aluminium et l'indium. Dans ce paragraphe nous allons étudier le codopage de ZnO par ces deux éléments Al et Ga afin d'essayer de regrouper les deux caractéristiques optique et électrique caractérisant respectivement AZO et GZO. L'étude DFT que nous proposons portera sur l'effet de ce codopage sur les propriétés structurales, optoélectroniques et électriques de ZnO.

Dans notre étude du dopage en Al, nous avons montré que le dopage de ZnO à 3.125% présente une bonne transmittance optique et aussi une conductivité électrique améliorée. Nous avons aussi signalé qu'expérimentalement l'excès en Al détériore la structure cristalline de ZnO par la formation d'autres phases secondaires telle que la phase alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ainsi on va se limiter dans notre étude à cette concentration en Al et feront l'étude du codopage en variant la concentration en Ga de 3.125% à 6.25%. A notre connaissance, aucun travail théorique traitant ce type de codopage n'a été effectué. Par contre, expérimentalement quelques travaux ont été publiés dans ce sens et feront objet de comparaison avec nos résultats. Nous citons par exemple le travail de R. Ebrahimifard et al. [<sup>222</sup>] qui ont comparé la conductivité électrique et la transmittance de couches minces de ZnO dopées et codopées Al ou/et Ga élaborées en utilisant la méthode de dépôt sol-gel. Ils ont trouvé que les couches dopées et codopées sont plus transparentes et sont caractérisées par une énergie de gap plus grande que celle de ZnO non dopé. Néanmoins, pour des concentrations élevées en dopants, une diminution de la cristallinité et une réduction de la taille des particules sont observées. Ils ont aussi soulevé que le dopage et le codopage des couches minces de ZnO à de petites concentrations en Al ou/et en Ga réduisent la formation de phases interstitielles en oxydes ainsi que l'accumulation des éléments dopants dans les couches. Aussi les couches codopées à une concentration telle que  $(\text{Al} + \text{Ga}) = 2\%$  soient donc les configurations en concentrations en Al et en Ga (1.5% Al + 0.5% Ga, 1%Al + 1%Ga, 0.5% Al + 1.5% Ga) ont montré la plus faible résistivité électrique. Une autre étude a été faite par W. Lee et al. [<sup>223</sup>], en utilisant la méthode d'oxydation thermique pour étudier l'effet du codopage de ZnO avec 1.5% en Al et 2.7% en Ga. La caractérisation de ce codopage préparé à 450°C a montré une résistivité plus faible que celle de ZnO non dopé ainsi qu'un décalage vers le bleu de 0.3 eV du gap optique.

### IV.3.1 Propriétés structurales

Pour faire l'étude structurale, nous étions amenés à construire la super-cellule  $Zn_{1-y}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$  que nous optimiserons afin de déterminer les nouvelles positions des atomes de Zn, O, Al et Ga et de là les paramètres structuraux de cette structure. Les super-cellules utilisées sont d'une taille (2x2x4) et sont obtenues à partir de la cellule unitaire de ZnO wurtzite optimisée. Dans ces super-cellules, un atome de zinc est substitué par un atome d'Al pour fixer la concentration en Al à 3.125% alors qu'un atome ou deux atomes de Zn sont remplacés par le Ga pour obtenir les concentrations de 3.125% et 6.25% respectivement. Les structures construites sont ensuite relaxées pour déterminer les nouveaux paramètres structuraux optimisés.

L'insertion des atomes de Ga dans la structure a nécessité une étude d'optimisation en énergie afin de déterminer la stabilité de la structure après codopage. La Figure IV-15 montre les configurations étudiées et le Tableau IV.4 regroupe leurs énergies correspondantes.



**Figure IV-15:** Supercellules de ZnO codopé pour différents sites de substitution Al et Ga. Les atomes Al et Ga: sont dans le même plan pour la configuration (a) alors qu'ils sont dans deux plans différents le long de l'axe c pour les configurations (b) et (c).

Les résultats de calcul des énergies totales des supercellules de ZnO codopé Al et Ga pour différents sites de substitution Al et Ga montrent que le système devient plus stable énergétiquement lorsque les atomes Al et Ga sont plus éloignés. Pour cela on va adopter la structure (c) pour l'étude de ce codopage de ZnO.

Configuration	Energie totale (Ha)
(a)	-2400.30950
(b)	-2400.32885
(c)	-2400.33185

**Tableau IV.4:** Energies totales des configurations (a), (b) et (c).

Les résultats des paramètres structuraux ainsi que les longueurs de liaisons des structures codopées sont présentés dans le Tableau IV.5. En comparant les paramètres  $a$  et  $c$  à ceux de ZnO pur, on remarque que le paramètre  $a$  ne subit pas un changement notable ( $\sim 3.24$  Å) comparé au paramètre  $c$  qui diminue avec l'augmentation de la concentration en dopant Ga. La diminution du paramètre  $c$  est liée essentiellement à la diminution des liaisons Al-O et Ga-O le long de l'axe  $z$  par rapport à la liaison Zn-O (1.98 Å) dans ZnO pur. D'autre part ces paramètres montrent un faible changement avec l'augmentation de la concentration en Ga, qui reste faible à ceux obtenus dans le cas de dopage de ZnO par l'Al à 3.125%. Ceci peut être justifié par le rayon ionique de  $\text{Ga}^{3+}$  qui est plus proche de  $\text{Zn}^{2+}$  que ceux de l' $\text{Al}^{3+}$ . La variation des paramètres structuraux calculés a la même tendance avec ceux relevés expérimentalement par O. Makuku et al. [224].

Concentration		Liaisons			Paramètres structuraux
Ga(%)	Al(%)	$d_{\text{Zn-O}}$ (Å)	$d_{\text{Al-O}}$ (Å)	$d_{\text{Ga-O}}$ (Å)	$c$ (Å)
3.125	0	1.97	***	1.88	5.217
0	3.125	1.97	1.80	***	5.210
3.125	3.125	1.96	1.83	1.86	5.209
6.25	3.125	1.95	1.82	1.85	5.203

**Tableau IV.5:** Paramètres structuraux et longueurs des liaisons de ZnO pur et codopé (Al,Ga).

## IV.3.2 Propriétés électroniques

### IV.3.2.1 Densité de charge

Le Tableau IV.6 présente les résultats d'analyse de charge de Mulliken de ZnO pur, dopé et codopé par le code CP2K. Cette charge va nous permettre d'expliquer le transfert de charge et le type de liaisons entre les différents constituants. Dans le cas de ZnO pur, les valeurs moyennes de population de charge autour des atomes Zn et O sont de +0.55 et -0.55, montrant que les atomes de Zn ont tendance à perdre des électrons et que les atomes d'O ont tendance à gagner des électrons.

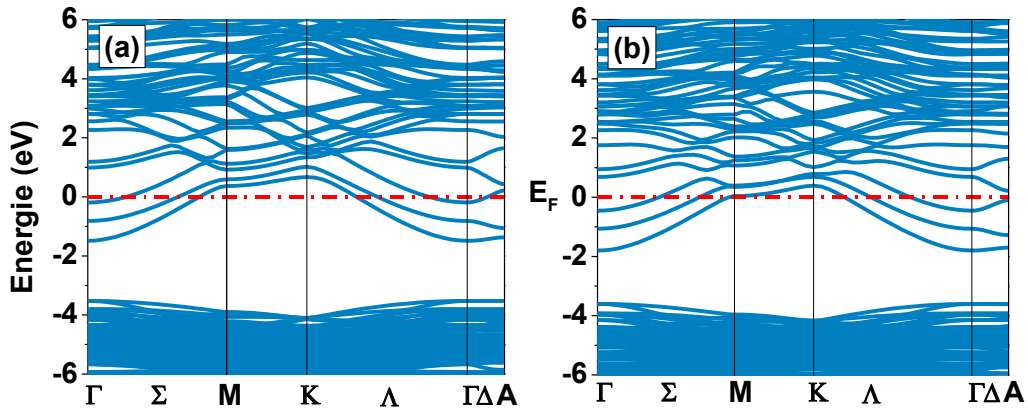
Concentration		Charge nette			
Ga(%)	Al(%)	Al	Ga	Zn	O
0	0	***	***	0.556	-0.556
3.125	0	***	0.747	0.5713	-0.547
0	3.125	1.153	***	0.549	-0.545
3.125	3.125	1.123	0.701	0.532	-0.533
6.25	3.125	1.101	0.698	0.523	-0.508

**Tableau IV.6:** Analyse de la charge de Mulliken de ZnO pur, dopé et codopé Al et Ga.

Dans le cas de ZnO dopé Al ou Ga, la densité de charge autour de l'atome d'Al est de 1.15 |e| et autour de l'atome de Ga elle est de 0.7 |e|. Ces densités sont plus élevées par rapport à celle de Zn qui est de 0.53 |e|. Cette différence de densité de charge entre l'Al et le Ga est liée à la différence d'électronégativité entre l'aluminium (1.61) et le gallium (1.81). Dans le cas de ZnO codopé, les populations de charge autour des atomes Al et Ga étaient légèrement plus petites que celles dans le cas de ZnO dopé uniquement Al ou Ga. Nous notons aussi que dans le cas de AZO, la densité de charge est plus importante autour de l'atome d'Al qu' autour de l'atome de Ga dans le cas de GZO. En outre, les populations de charge autour des liaisons Al-O et Ga-O sont plus importantes que celles autour de la liaison Zn-O dans le cas de AZO, GZO et ZnO codopé expliquant le fort caractère covalent des liaisons dans le cas de ZnO dopé et codopé comparé à ZnO pur.

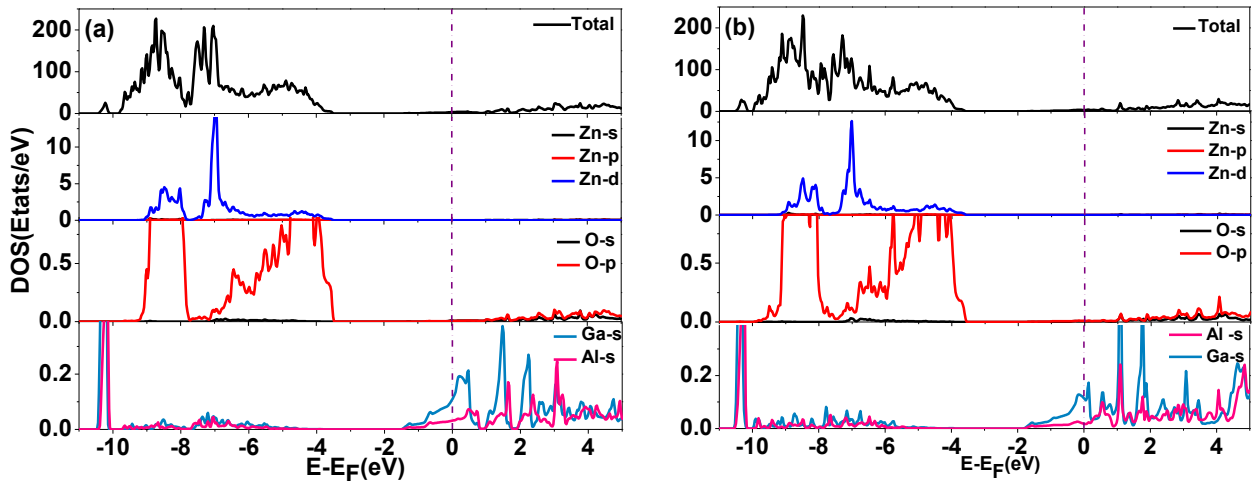
#### IV.3.2.2 Structure électronique

La Figure IV-16 montre les structures de bandes calculées de ZnO pur et codopé (Al,Ga). Le ZnO codopé montre des états donneurs au bas de la bande de conduction justifiant la conduction de type n du codopage. Suite à l'effet Burstein-Moss, le gap optique de ZnO codopé (3.47 eV) a connu un shift d'environ 0.68 eV comparé au ZnO pur et d'environ 0.1 eV comparé au ZnO dopé à 6.25% en Al.



**Figure IV-16:** Structure de bandes d'énergie de ZnO codopé à 3.125% Al avec 3.125% Ga (a) et ZnO codopé à 3.125% Al avec 6.25% Ga (b).

La Figure IV-17 montre les densités d'états partielles et totales (PDOS et TDOS) pour le ZnO codopé. On déduit de cette figure que la bande de conduction de ZnO codopé est constituée principalement des contributions des orbitales s de Zn, Al et Ga ainsi que de l'orbitale p de l'oxygène. Il est bien clair que les états donneurs autour du niveau de Fermi sont bien attribués aux états Al-3s et Ga-4s et reflètent le caractère semi-conducteur type n. Le même décalage en énergie dans la bande de valence comparé au ZnO dopé uniquement Al ou Ga a été aussi relevé.



**Figure IV-17:** Densités d'états partielles et totales de ZnO codopé à 3.125% Al et 3.125% Ga (a) et 6.25% Ga (b).

### IV.3.3 Propriétés optiques

Les spectres de transmission optique de ZnO dopé Al et codopé (Al,Ga) sont représentés sur la Figure IV-18a. La remarque soulevée est que le codopage de ZnO par l'Al et le Ga fait diminuer le niveau de transmittance dans le visible avec toutefois un élargissement de cette

bande de transmittance comparé au ZnO pur et dopé Al. On note aussi une diminution significative dans le visible et le proche IR du niveau de transmittance quand la concentration en dopant Ga augmente. Cette diminution est liée à une absorption dans le visible de ZnO codopé fortement en Ga comme il est montré sur la Figure IV-18b. On peut donc suggérer que pour atteindre un niveau de transparence qui soit comparable à celui de ZnO dopé uniquement Al, de procéder à un codopage avec de faibles concentrations en Ga. Nous rappelons qu'expérimentalement le codopage de ZnO avec de fortes concentrations en Al et Ga conduit à une distorsion du réseau ZnO ce qui détruit aussi bien les propriétés optiques qu'électriques de ZnO codopé.

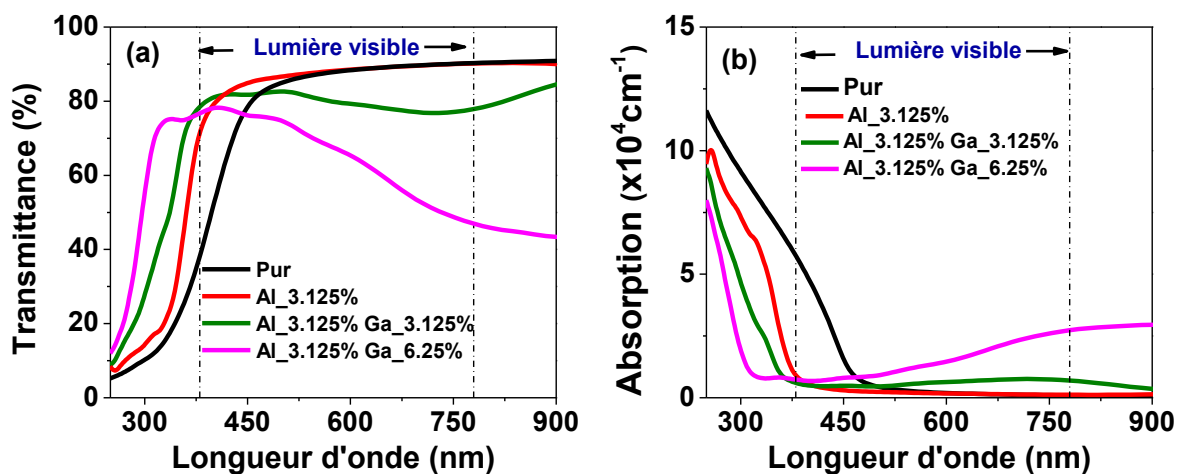


Figure IV-18: Transmittance et l'absorption de ZnO dopé Al et codopé (Al,Ga).

### IV.3.4 Propriétés électriques

La conductivité électrique de ZnO codopé comparée à celles de ZnO pur et dopé soit Al ou Ga est reportée dans le Tableau IV.7. On remarque que la conductivité électrique de ZnO codopé à 3.125% Ga est plus élevée que celle de ZnO dopé uniquement Al à 3.125% et 6.25%. En analysant les courbes du DOS partiel de ZnO codopé, l'insertion des atomes d'Al et Ga dans la maille de ZnO crée des états donneurs d'électrons autour du niveau de Fermi qui sont originaires des orbitales Ga-4s et Al-3s. Les électrons provenant de ces états et plus particulièrement des états Ga-4s vont contribuer à l'amélioration de la conductivité électrique de ZnO codopé. L'augmentation de la concentration en Ga affecte très peu la conductivité électrique de ZnO codopé qui en fait a tendance à se stabiliser. Cet effet peut être lié à l'apparition d'états localisés des orbitales Ga-4s près du niveau de Fermi jouant le rôle de piégeage d'électrons. Nous notons que la conductivité de ZnO codopé reste néanmoins inférieure à celle de ZnO dopé uniquement Ga.



L'intérêt majeur du codopage de ZnO par l'Al et le Ga est d'obtenir un matériau ZnO qui est transparent avec une résistivité inférieure à celle de ZnO dopé uniquement Al à faible coût comparé à ZnO dopé uniquement Ga qui est très coûteux.

	pur	3.125% Al	6.25% Al	3.125% Ga	3.125% Al, 3.125% Ga	3.125% Al, 6.25% Ga
$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$9.8\times 10^1$	$8.10\times 10^3$	$9.07\times 10^3$	$5.40\times 10^4$	$6.01\times 10^4$	$6.53\times 10^4$

**Tableau IV.7:** Conductivité électrique de ZnO pur, dopé Al, Ga et codopé (Al,Ga).

## Conclusion

Dans cette partie du chapitre nous avons étudié le dopage et le codopage de type n de ZnO par les éléments du groupe III qui sont l'Al, le Ga et l'In. Il ressort de l'étude comparative entre ces trois dopants que le dopage de ZnO par l'Al améliore nettement les propriétés optiques comparées aux deux autres dopants alors que le dopage au Ga permet d'améliorer la conductivité électrique. L'étude a ensuite été enchaînée sur le dopage de ZnO à différentes concentrations en dopant Al afin de déterminer la concentration optimale permettant de donner la meilleure transmittance optique et conductivité électrique pour son application en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires. Les résultats de cette étude ont montré que l'énergie de formation de ZnO à des concentrations élevées en Al est élevée rendant difficile sa synthèse. Aussi, nous avons noté qu'au-delà d'une concentration de 3.125% en Al, les propriétés optiques ont été réduites dans les régions du visible et du proche UV. Un léger shift de l'énergie de gap a été observé avec l'augmentation de la concentration en Al. A de faibles concentrations ( $\leq 6.25\%$ ), la conductivité électrique augmente pour se stabiliser à haute concentration suite aux états localisés au niveau de Fermi. Afin de tirer profit des caractéristiques optiques et électriques qu'offrent respectivement l'Al et le Ga en tant que dopants, nous avons procédé au codopage de ZnO par ces deux éléments. Ce codopage a été effectué en fixant la concentration en Al à sa concentration optimale qui est dans notre cas de 3.125% et en faisant varier la concentration en dopant Ga. Nous avons remarqué que l'excès en Ga réduit la transmittance dans le domaine du visible. Par contre la conductivité électrique par insertion du Ga augmente par rapport au ZnO dopé uniquement Al mais reste néanmoins inférieure à celle de ZnO dopé uniquement Ga. L'intérêt de ce codopage est d'avoir un ZnO qui est transparent et moins résistif à faible coût par rapport à ZnO dopé uniquement Ga.

## **ZnO dopé Mg et codopé (Al,Mg)**

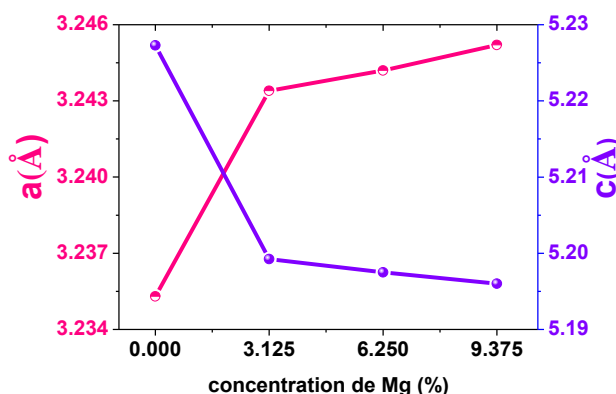
## IV.4 Dopage de ZnO par les alcalino-terreux

Le MgO cristallise dans la phase rocksalt et il est caractérisé par une énergie de gap importante qui est de 7.8 eV [225]. Le rayon ionique de  $Mg^{2+}$  (0.72Å) est proche de celui de  $Zn^{2+}$  (0.74Å) et la substitution de Zn par Mg ne devrait en principe pas provoquer une distorsion du réseau wurtzite de ZnO. Selon le diagramme de phase du système ternaire ZnO-MgO, la solubilité thermodynamique de MgO dans le ZnO selon Z.Y. Jiang et al. [226] est de 8%, alors que A. Ohtomo et al ont trouvé qu'elle peut atteindre 33% [227]. Cependant, la grande différence de structure cristalline entre la wurtzite-hexagonale de ZnO ( $a = 3.25 \text{ \AA}$  et  $c = 5.22 \text{ \AA}$ ) et la rocksalt-cubique de MgO ( $a = 4.21 \text{ \AA}$ ) limite les applications faisant intervenir les hauts dopages de ZnO par le Mg suite à sa solubilité faible qui peut provoquer un mélange de phases instables. Pour cela, il est important de comprendre les caractéristiques structurales de  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la fraction  $x$  en Mg. Théoriquement, le dopage de ZnO cristallisé dans une phase rocksalt par de grandes concentrations ( $\geq 12.5\%$ ) en Mg a été étudié par M. Hadjab et al. [228]. Ils ont trouvé que ce dopage réduit l'indice de réfraction et augmente l'énergie de gap de ZnO. Les propriétés structurales de ZnO dans ses phases hexagonale et cubique dopé par le Mg à des concentrations importantes ont été abordées par X. Chen et al.[229]. Leurs résultats sur ZnO wurtzite, montrent qu'une augmentation de la concentration en Mg réduit le rapport  $c/a$  du dopage  $Mg_xZn_{1-x}O$  et la structure s'écarte graduellement de sa phase wurtzite. A notre connaissance toutes ces études théoriques ont été faites à de grandes concentrations en Mg ( $\geq 12\%$ ). L'objectif de notre étude dans cette partie est d'analyser à des concentrations en Mg  $\leq 12\%$ , la stabilité structurale, les propriétés thermodynamiques et optiques et aussi la conductivité électrique de  $Mg_xZn_{1-x}O$ .

### IV.4.1 Propriétés structurales

Pour étudier l'effet du dopage de ZnO à différentes concentrations en Mg sur ses paramètres structuraux, nous avons procédé comme dans le cas de ZnO dopé Al et avec les même concentrations (0%, 3.125%, 6.25% et 9.375%). Après l'optimisation géométrique des structures, on a déterminé les nouveaux paramètres structuraux. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-19 . Nous notons que le paramètre  $a$  augmente alors que le paramètre  $c$  diminue après le dopage de ZnO avec Mg. Ces paramètres connaissent une très faible variation avec la concentration en dopant Mg comme il est montré à travers les coefficients directeurs des droites ajustant leurs courbes de variation.

$$\begin{cases} a(x) = 0.0288x + 3.2424 \\ c(x) = -0.052x + 5.2008 \end{cases}$$



**Figure IV-19 :** Paramètres structuraux  $a$  et  $c$  du ZnO pur et dopé à différentes concentrations en Mg.

Pour mieux comprendre la modification de ces paramètres suite au dopage, nous avons déterminé les longueurs de liaisons X-O avec  $X = \text{Zn}$  ou  $\text{Mg}$  autour des dopants qui occupent le centre du tétraèdre formé par les atomes d'oxygène (Tableau IV.8). Nous distinguons deux types de longueurs de liaison X-O; la première lie les atomes X et O le long de l'axe  $c$  et la deuxième correspond aux trois liaisons liants l'oxygène O aux atomes X formant la base du tétraèdre. Nous avons trouvé que les longueurs de liaison liant le Mg aux atomes O de la base du tétraèdre sont plus longues que celles liant le Zn à l'O de la base dans la structure de ZnO pur. Cette élongation de liaison explique en quelque sorte l'augmentation du paramètre  $a$  dans le cas de ZnO dopé. Néanmoins, la longueur de liaison Mg-O le long de l'axe  $z$  décroît ce qui explique la diminution du paramètre  $c$ .

	X-O le long de l'axe $z$	X-O dans le plan $xy$
ZnO pur ( $X=\text{Zn}$ )	1.986 Å	1.985 Å
ZnO dopé Mg ( $X=\text{Mg}$ )	1.971 Å	1.990 Å
ZnO dopé Mg ( $X=\text{Zn}$ )	1.980 Å	1.987 Å

**Tableau IV.8:** Longueurs de liaisons entre les atomes d'oxygène, de Zn et du dopant Mg.

Le Tableau IV.9 illustre les paramètres structuraux obtenus expérimentalement pour ZnO dopé Mg élaboré par la technique de spin coating. Ce tableau montre le bon accord entre la tendance de variation expérimentale de ces paramètres et celle trouvée par nos calculs.

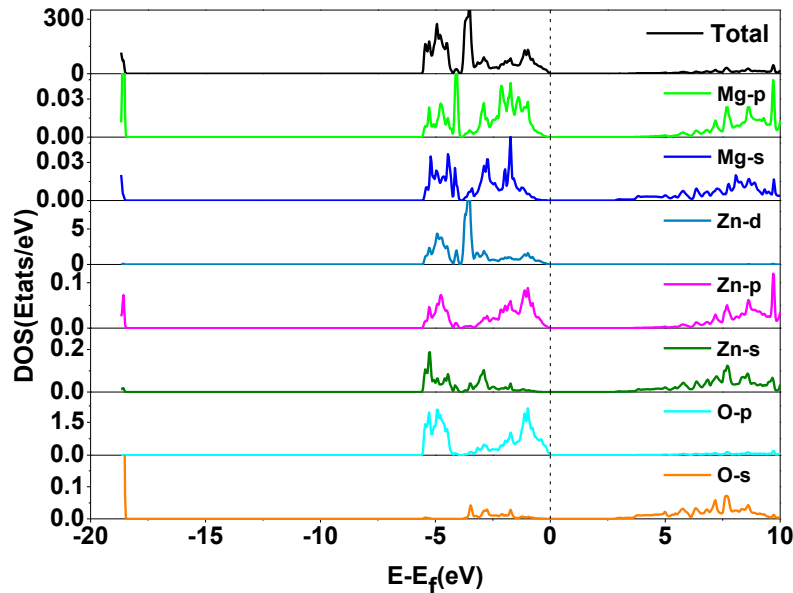
	Concentrations	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Technique	Références
ZnO dopé Mg	0%	3.247	5.200	sol-gel	Z.Y. Jiang [ <sup>226</sup> ]
	4%	3.248	5.197		
	8%	3.249	5.194		

**Tableau IV.9:** Paramètres structuraux expérimentaux de ZnO dopé Mg.

## IV.4.2 Propriétés électroniques

### IV.4.2.1 Densité d'états et structure des bandes

La Figure IV-20 présente les densités partielle et totale des états (PDOS et TDOS) des composés  $Zn_{1-x}Mg_xO$ . Sur cette figure, on constate que la répartition des états est presque identique à celle de ZnO pur. La bande de valence est constituée principalement des états O-2p et Zn-3d. La contribution des états Mg-2p et Mg-3s dans cette bande reste très faible par rapport aux états des atomes de Zn et d'O. Tandis que le bas de la bande de conduction est formé en majorité par les états Zn-4s, Mg-3s et O-2s. Il est intéressant de noter que les états de Mg-2p sont situés à des énergies plus élevées que ceux des états de Zn-4s.



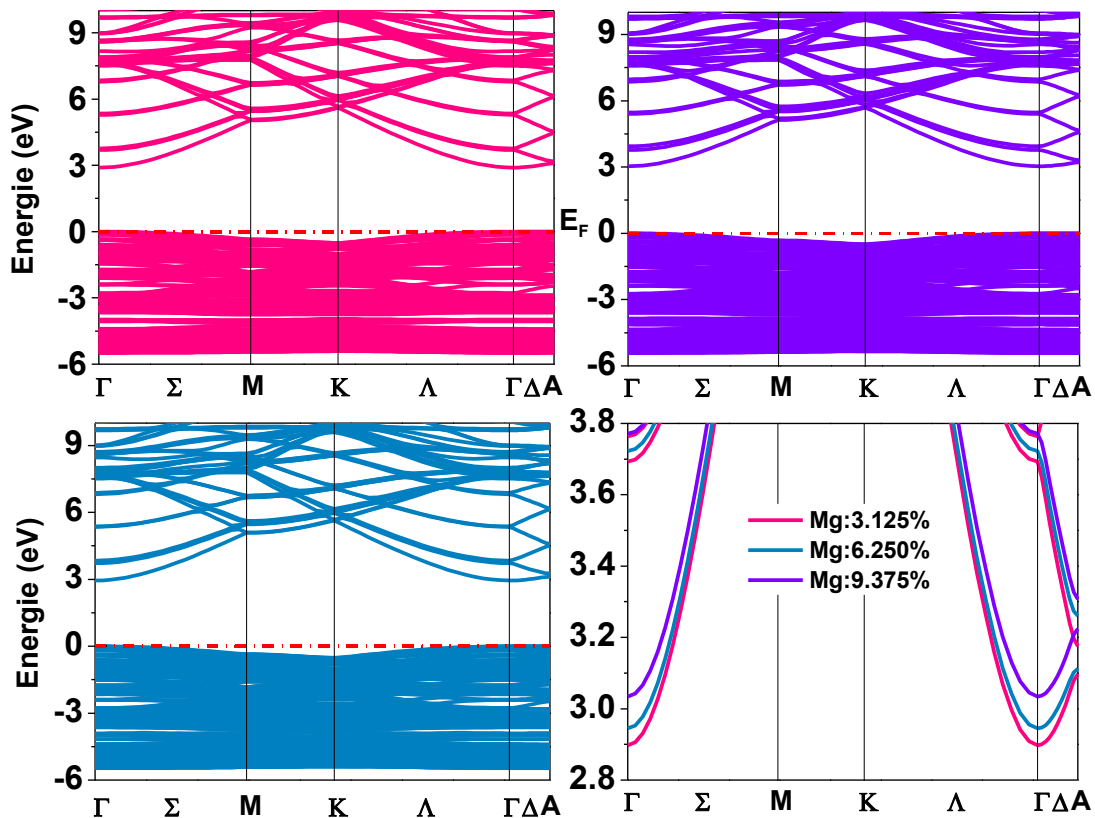
**Figure IV-20:** Densité d'états partielle et totale de ZnO dopé Mg à 3.125%.

Avec une concentration croissante de Mg, le minimum de la bande de conduction (CBM) déterminé par les états Zn-4s et Mg-3s se déplace vers les énergies élevées comme illustré sur le Tableau IV.10. Néanmoins, le maximum de la bande de valence (VBM) déterminé par les états O-2p reste presque inchangé et fixe à la valeur 0 eV. Ces deux effets font que la bande interdite s'élargit avec la concentration en dopant Mg. Il est bien connu que le Mg n'a pas d'orbitale d occupée, ainsi l'introduction du magnésium diminue l'hybridation entre les états Zn-3d et O-2p et peut contribuer aussi à cet élargissement de la bande interdite.

Concentration de Mg	$Mg_xZn_{1-x}O$ (CBM)	
	Zn-4s	Mg-3s
3.125%	2.87	2.89
6.250%	2.92	2.94
9.375%	3.02	3.04

**Tableau IV.10:** Position des bords des états constituants de ZnO dopé Mg en fonction de la concentration du dopant.

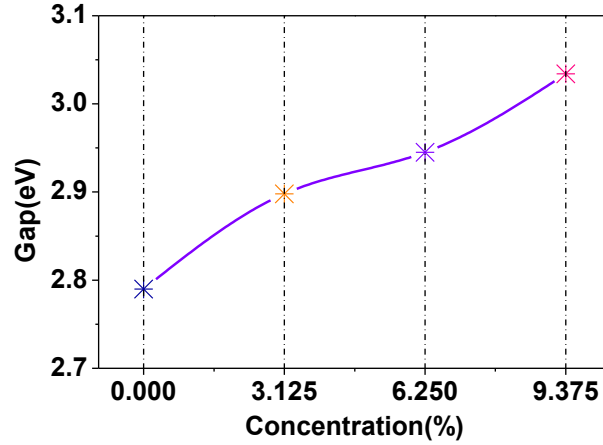
La Figure IV-21 ci-dessous représente la structure de bandes de  $Mg_xZn_{1-x}O$  pour différentes concentrations en Mg. Cette figure montre que le maximum et le minimum des bandes de valence et de conduction respectivement se situent au même point  $\Gamma$  signifiant que le gap de  $Mg_xZn_{1-x}O$  reste direct après dopage en Mg. Les structures de bande montrent une similarité avec la structure de ZnO pur à la différence du décalage vers les hautes énergies de la bande de conduction quand la concentration en Mg augmente. Aucun niveau supplémentaire donneur ou accepteur n'apparaît dans la structure de bande montrant l'insertion de l'impureté Mg dans la matrice de ZnO comme est le cas pour les impuretés Al, Ga ou encore l'In. Il apparaît donc que l'insertion du Mg aura pour simple effet de moduler le gap optique du composé  $Mg_xZn_{1-x}O$  sans toutefois améliorer sa conductivité électrique comme on le soulèvera dans les propriétés électriques.



**Figure IV-21:** Structure de bandes d'énergies de ZnO dopé Mg.

### IV.4.3 Energie de gap

L'énergie de gap de toutes les structures de ZnO dopées Mg a été calculée en utilisant le potentiel TB-mBJ qui permet de bien reproduire cette énergie. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV-22 qui montre que l'énergie de gap augmente avec la concentration en Mg.



**Figure IV-22:** Energie de gap en fonction de la concentration de ZnO dopé Mg.

Un comportement similaire a été observé expérimentalement en utilisant la méthode de dépôt par spin coating à différentes concentrations en Mg lors du dopage de ZnO [230] (Tableau IV.11).

	Concentrations	Energie de gap (eV)	Technique	Références
ZnO dopé Mg	0%	3.28	Spin Coating	G. El Hallani et al. [230]
	5%	3.38		
	10%	3.48		
	15%	3.63		

**Tableau IV.11:** Gap expérimental de ZnO dopé Mg à diverses concentrations.

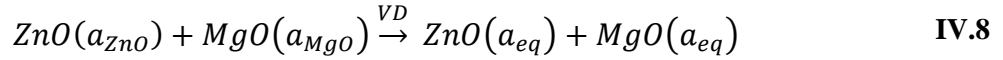
Afin de mieux comprendre l'origine physique du changement de gap dans les composés  $Mg_xZn_{1-x}O$ , nous avons suivi la procédure de Bernard et Zunger [231]. Pour chaque cas de dopage, la variation du gap peut être ajustée par l'équation quadratique suivante:

$$E_g(Zn_{1-x}Mg_xO) = xE_g(MgO) + (1-x)E_g(ZnO) - bx(1-x) \quad \text{IV.6}$$

où  $b$  est le paramètre de désordre. Ce paramètre peut se décomposer en contributions physiquement distinctes.

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad \text{IV.7}$$

- La première contribution mesure l'effet de déformation volumique (VD) sur le désordre. La contribution de désordre  $b_{vd}$  représente le changement des constantes de réseau d'équilibre individuelles de ZnO et MgO par rapport à une valeur intermédiaire d'équilibre qui est égale à celle du composé  $Mg_xZn_{1-x}O$  dans son état fondamental  $a_{eq} = a(x)$  indiquant la dilatation de ZnO et la compression de MgO.

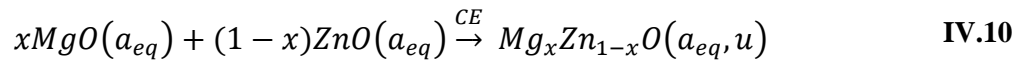


où  $a_{ZnO}$  et  $a_{MgO}$  sont les constantes de réseau d'équilibre des composés parents ZnO et MgO, respectivement;  $a_{eq}$  est la constante de réseau d'équilibre du composé  $Mg_xZn_{1-x}O$ .

La valeur de  $b_{VD}$  qui en résulte est la suivante :

$$b_{VD} = \frac{E_{g\_ZnO}(a_{ZnO}) - E_{g\_ZnO}(a_{eq})}{x} + \frac{E_{g\_MgO}(a_{MgO}) - E_{g\_MgO}(a_{eq})}{1-x} \quad \text{IV.9}$$

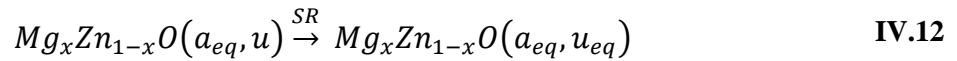
- La deuxième contribution, est la contribution d'échange de charge (CE)  $b_{CE}$ , elle reflète un effet de transfert de charge entre les deux composés ZnO et MgO qui est dû à la différence de comportement de leurs liaisons différent à la constante d'équilibre  $a_{eq}$  de réseau  $Mg_xZn_{1-x}O$ .



La contribution de cet effet au paramètre de désordre est donnée par la formule suivante :

$$b_{CE} = \frac{E_{g\_ZnO}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{g\_MgO}(a_{eq})}{x} - \frac{E_{g\_MgZnO}(a_{eq}, u)}{x(1-x)} \quad \text{IV.11}$$

- L'étape finale mesure les changements  $b_{SR}$  dus à la relaxation structurale (SR) en passant du composé non optimisé (relaxé) au composé optimisé (détendu). Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :



où  $u_{eq}$  est le paramètre interne d'équilibre du composé  $Mg_xZn_{1-x}O$ .

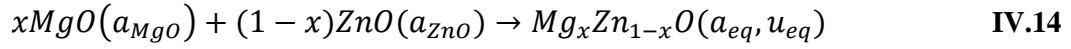
La valeur de  $b_{SR}$  qui en résulte est la suivante:

$$b_{SR} = \frac{E_{g\_MgZnO}(a_{eq}, u) - E_{g\_MgZnO}(a_{eq}, u_{eq})}{x(1-x)} \quad \text{IV.13}$$

où  $E_g$  est l'énergie de gap qui a été calculée séparément pour les structures atomiques et les constantes de réseau indiquées.



Le coefficient global  $b$  de désordre du gap à une concentration  $x$  mesure la variation de l'énergie de gap selon la réaction:



Le paramètre de désordre de gap et les trois composantes,  $b_{VD}$ ,  $b_{CE}$  et  $b_{SR}$  de  $Mg_xZn_{1-x}O$  ont été calculés et sont rassemblés dans le Tableau IV.12 ci-dessous.

<b>Approche de Zunger</b>		
	x=0.0625	x=0.5
$b_{VD}$	-0.378	-0.172
$b_{CE}$	0.862	2.098
$b_{SR}$	-0.058	0.028
$b$	0.735	1.954
Ajustement Quadratique	*****	1.975

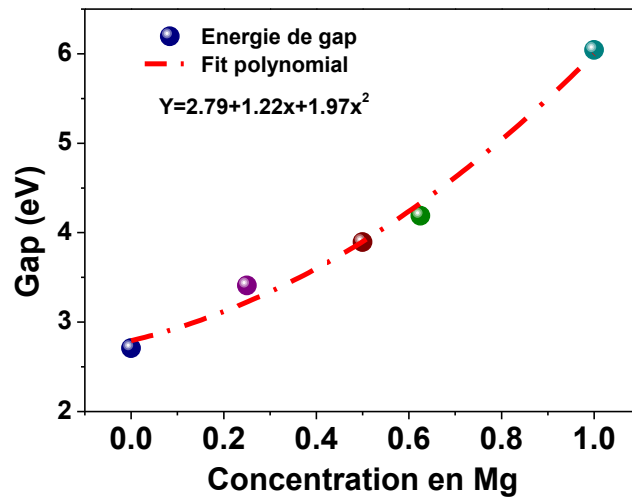
**Tableau IV.12:** Décomposition du paramètre de désordre de gap comparée à celle obtenue par interpolation quadratique.

A partir du Tableau IV.12 on déduit que:

- ✓ Le terme de déformation volumique  $b_{VD}$  est le plus faible, ce qui peut être expliqué par la petite différence de paramètres de maille entre ZnO et MgO en phase wurtzite.
- ✓ Le terme d'échange de charge  $b_{CE}$  représente la contribution la plus importante dans le paramètre désordre de gap dans les deux cas de dopage. Le  $b_{CE}$  dépend d'une part de la différence d'électronégativité entre les atomes Zn (1.5) et Mg (1.2) et d'autre part au changement dans la nature de liaison Zn-O qui est de type covalente à la liaison Mg-O qui elle est de type ionique. Ainsi dans le cas de  $Mg_xZn_{1-x}O$ , l'échange de charge domine le paramètre de désordre et joue un rôle primordial dans le désordre du gap et par conséquent dans le décalage de la bande de conduction vers les énergies élevées dans la structure de bande.
- ✓ Le terme de relaxation structurelle  $b_{SR}$  contribue très peu au désordre du gap dans les deux cas de dopage, ce qui signifie que la relaxation de la structure n'a pas une grande influence sur le paramètre de désordre.

Les résultats trouvés par nos calculs et utilisant l'approche de Zunger sont en bon accord avec ceux obtenus par l'ajustement quadratique déduit de la Figure IV-23 représentant l'énergie de gap du composé  $Mg_xZn_{1-x}O$  en fonction de la concentration  $x$  en Mg. Cet ajustement est comparé au paramètre de désordre  $b$  pour une concentration  $x=50\%$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par B. Amrani et al. qui ont étudié avec cette approche le désordre

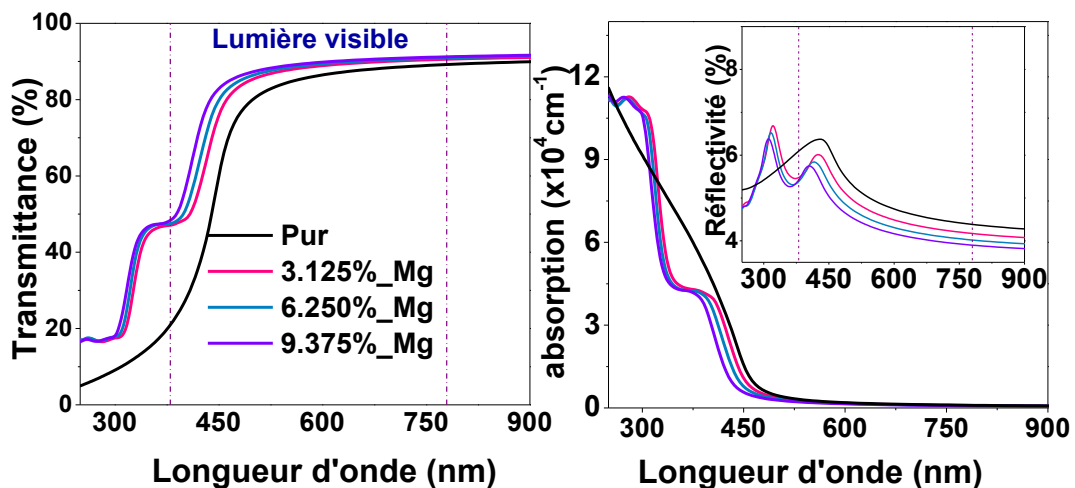
de gap de la phase rocksalt de ZnO dopé Mg [232]. Ils ont aussi trouvé que le terme d'échange de charge représente la contribution la plus importante.



**Figure IV-23:** Energie de gap de ZnO dopé Mg en fonction de la concentration en Mg et son fit polynomial.

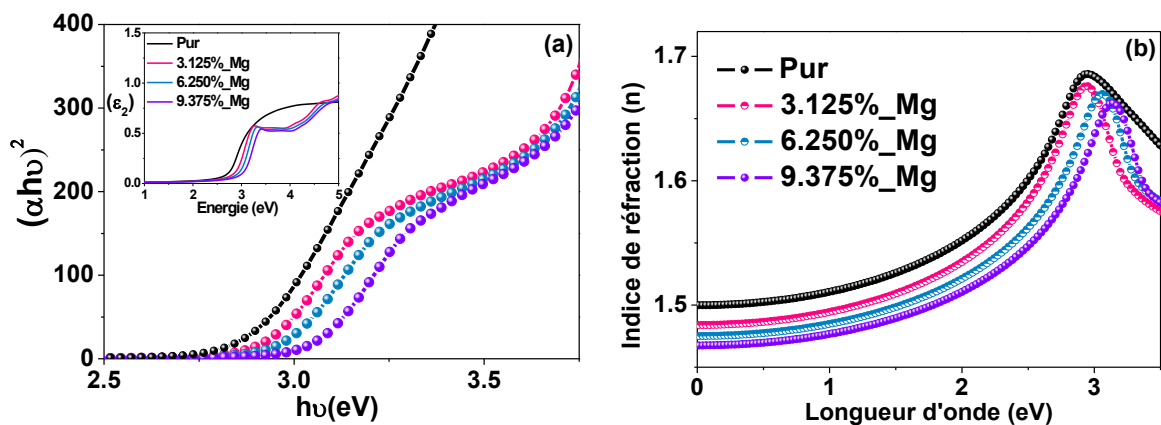
#### IV.4.4 Propriétés optiques

La Figure IV-24 montre les spectres de transmittance obtenus pour ZnO dopé Mg. Les résultats de calcul de transmittance révèlent que les composés sont transparents dans la région du visible. La transmittance de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  s'améliore avec l'augmentation de la concentration en Mg. La variation de la transmittance est liée à la variation de l'absorption et de la réflectivité. On a observé aussi que le seuil d'absorption présente un décalage vers le bleu dans le cas de ZnO dopé Mg confirmant l'augmentation du gap avec l'augmentation de la concentration en Mg. D'autre part, on remarque que la réflectivité diminue avec la concentration croissante de Mg.



**Figure IV-24:** Transmittance, absorption et réflectivité de ZnO pur et dopé Mg.

Les valeurs de la bande interdite de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  peuvent être déterminées en utilisant les résultats de calcul des propriétés optiques, en particulier celle de l'absorption en employant la relation de Tauc. La linéarité dans le diagramme de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à  $h\nu$  indique que  $Zn_{1-x}Mg_xO$  possède des transitions directes inter-bandes entre O-2p et Zn-4s ou encore Mg-3s. La Figure IV-25a montre que l'extrapolation de la portion linéaire du graphique à l'axe des énergies permet de déterminer l'énergie de gap du matériau. Elle montre aussi à travers les pics de la fonction diélectrique que les transitions optiques entre les états O-2p et Zn-4s ou Mg-3s sont affectées par l'incorporation du Mg dans le réseau de ZnO. En effet, on a trouvé que les transitions optiques sont de 2.85, 2.98 et 3.08 eV aux concentrations 3.125, 6.25 et 9.375% respectivement. Ces valeurs ont été aussi obtenues par la méthode d'extrapolation de  $(\alpha h\nu)^2$ . Le décalage de la transition optique par rapport au ZnO pur justifie le changement de gap et il est en bon accord avec le résultat du DOS concernant le décalage de la bande Mg-3s dans la bande de conduction.



**Figure IV-25:** Gap optique et fonction diélectrique de ZnO dopé Mg (a). Indice de réfraction de ZnO pur et dopé (b).

L'indice de réfraction permet de mesurer la transparence d'un matériau et joue un rôle important dans l'étude de ses propriétés optoélectroniques. Sur la Figure IV-25b, nous avons présenté l'indice de réfraction de ZnO dopé Mg à différentes concentrations. L'indice de réfraction à une fréquence nulle  $n(0)$  appelé indice de réfraction statique est de 1.5 pour ZnO pur et il diminue avec la concentration en Mg. Cet indice en fonction de l'énergie pour  $Zn_{1-x}Mg_xO$  demeure inférieure à celui de ZnO pur et diminue avec l'augmentation de la concentration en Mg due à l'augmentation de l'énergie de gap et confirmant l'amélioration de la transmittance après le dopage. En particulier, le maximum de l'indice de réfraction de ZnO pur dans la gamme du visible est de 1.68, valeur qui est proche de la valeur expérimentale qui est de 2 [233]. Le pic le plus intense dans la figure est étroitement lié à la transition optique des

états O-2p situés au maximum de la bande de valence vers les états Zn-4s et Mg-3s situés au bas de la bande de conduction. On note aussi le décalage du maximum de l'indice de réfraction vers les hautes énergies avec l'augmentation de la concentration en Mg. Ce décalage est dû au décalage des états Zn-4s et Mg-3s dans la bande de conduction vers les hautes énergies suite à l'incorporation d'atomes Mg.

#### IV.4.5 Propriétés électriques

Dans ce qui suit, nous présentons les propriétés électriques de ZnO dopé Mg en fonction de la concentration de l'impureté introduite. Pour cela nous avons employé le code BoltzTraP combiné avec les résultats de structure de bandes des composés  $Zn_{1-x}Mg_xO$  étudiés précédemment. La Figure IV-26 montre l'évolution de la conductivité électrique  $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$  des composés en fonction de la concentration du dopant à la température de 300K. D'après ces résultats on remarque que la conductivité électrique des composés  $Zn_{1-x}Mg_xO$  diminue avec l'augmentation de la concentration en Mg. En effet, d'après la structure des bandes d'énergie de ZnO dopé Mg, le rayon de courbure du minimum de la bande de conduction s'élargit en passant de ZnO pur au ZnO dopé Mg à 9.375%. Il est bien connu dans la physique des solides, que la conductivité est inversement proportionnelle à la masse effective des porteurs de charge libres et celle-ci est inversement proportionnelle à la courbure de bande. Effectivement, La masse effective des électrons calculée pour ZnO par la méthode GW0 est de  $0.29m_e$  [234], où  $m_e$  est la masse de l'électron libre alors que celles de MgO est de  $0.36m_e$ . L'augmentation de la masse effective dans le cas de ZnO dopé Mg est due à la localisation des états Mg-3s et Zn-4s. D'autre part et en plus de la masse effective, la concentration des porteurs de charge diminue avec l'augmentation de la concentration en Mg. Cet effet a été déjà mentionné dans la section de la structure de bande et confirme l'hypothèse déjà énoncée.

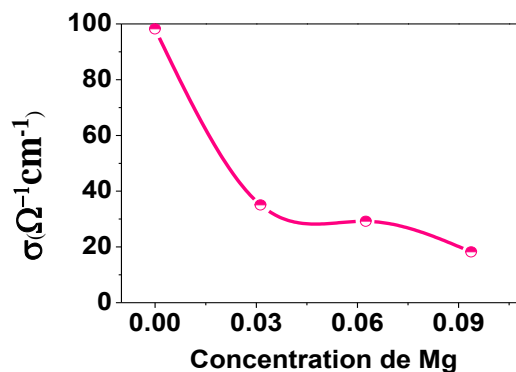


Figure IV-26: Conductivité électrique de ZnO dopé Mg.

## IV.5 Etude des propriétés physiques de ZnO codopé par l'aluminium et le magnésium

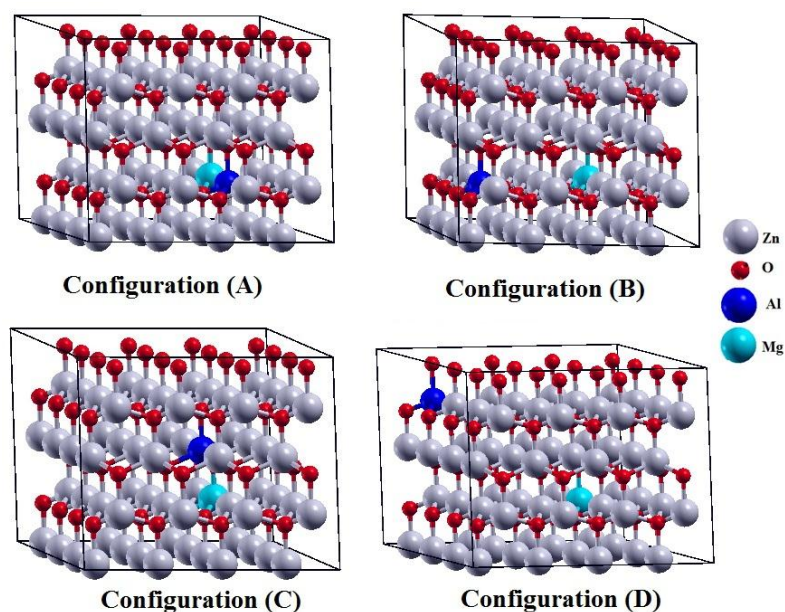
Précédemment, nous avons trouvé que le dopage de ZnO par le magnésium (Mg) à de faibles concentrations ne modifie pas de façon significative les constantes du réseau, de plus la transmittance de ZnO est de plus en plus améliorée avec l'augmentation de la concentration en Mg même à de grandes concentrations en Mg ( $\geq 50\%$ ). Le dopage conduit également à une augmentation de l'énergie de gap qui rend ce composé comme matériau transparent actif dans la région ultraviolette (UV). En outre, il peut être exploité comme barrière dans les structures à puits quantiques (QW) dans les dispositifs optoélectroniques [235]. Cependant, la conductivité électrique diminue en augmentant la concentration de Mg. Ce résultat a été montré aussi expérimentalement par N. Kılınç et al. [236] et par G. El Hallani et al. [230] qui ont préparé respectivement des poudres et des couches minces de ZnO dopé Mg par la méthode de dépôt sol-gel à température ambiante. Ils ont montré que la conductivité électrique diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Mg. Par conséquent le dopage de ZnO par le Mg est insuffisant pour des applications en photovoltaïque. En se basant sur les résultats obtenus précédemment et aussi sur les nombreuses études expérimentales, l'aluminium est l'un des candidats les plus prometteurs pour des applications en photovoltaïque pour en premier lieu sa stabilité comparé aux autres dopants. De plus, les travaux expérimentaux antérieurs montrent que l'insertion d'une faible concentration en Al dans la structure de ZnO améliore la mobilité des électrons et sa conductivité électrique [237]. L'idée dans ce paragraphe rejoint celle du paragraphe traitant le codopage de ZnO par l'Al et le Ga pour étudier les possibilités offertes par le codopage de ZnO par l'Al et le Mg dans le but de son application en photovoltaïque.

Dans notre travail, nous avons codopé le ZnO par l'Al à une concentration de 3.125% en faisant varier la concentration en Mg. Les atomes d'Al et de Mg sont placés dans les sites substitutionnels occupés par le Zn dans la super-cellule de ZnO. Une étude de configurations de positions d'atomes d'Al et de Mg énergétiquement stables et favorables sera menée et fera l'objet de l'étude de toutes les propriétés physiques du composé  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$ .

### IV.5.1 Propriétés structurales

Avant d'aborder les propriétés structurales des composés ternaires  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$  nous avons étudié l'effet du positionnement des atomes de Mg et Al sur la stabilité de ces structures. Nous avons fixé la position de Mg et nous avons fait varier la position de l'atome

d'Al dans les différents sites substitutionnels de Zn. Les structures optimisées ont été obtenues en utilisant la méthode de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shenno (BFGS) mis en œuvre dans le code CP2K. Cette méthode itérative permet d'obtenir rapidement la structure la plus stable énergétiquement. La Figure IV-27 montre quelques structures parmi plusieurs étudiées montrant les différents sites de substitution des atomes d'Al et de Mg dans le même plan et dans des plans différents le long de l'axe c. Les configurations (A) et (B) montrent une insertion des atomes d'Al et de Mg dans le même plan mais à différentes positions dans le plan, tandis que les configurations (C) et (D) illustrent l'effet de positionnement des atomes d'Al et de Mg le long de l'axe c.



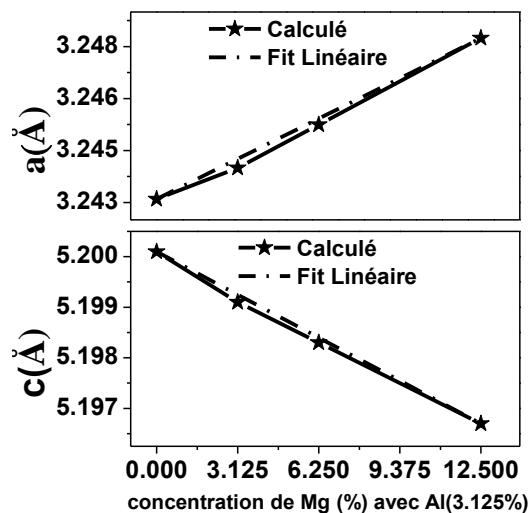
**Figure IV-27:** Supercellules de ZnO wurtzite (128 atomes) pour différents sites de substitution Mg et Al. Les atomes Al et Mg: sont dans le même plan pour les configurations (A) et (B) alors qu'ils sont dans un plan différent le long de l'axe c pour (C) et (D).

Dans le Tableau IV.13, nous avons rassemblé les énergies des configurations (A), (B), (C) et (D) calculées avec le code CP2K. Nous avons constaté qu'il y a une légère différence entre les énergies totales de l'état fondamental de ces structures. La structure que nous avons considérée et d'énergie relativement la plus basse correspond à la configuration (D) dans laquelle les atomes Al et Mg occupent des sites Zn de substitution situés dans des plans distants le long de l'axe c montrant une faible interaction entre les deux atomes dopants.

Configuration	Energie(Ha)
(A)	-4834.4332874
(B)	-4834.4336735
(C)	-4834.4333305
(D)	-4834.4336948

**Tableau IV.13:** Energies correspondantes pour différents sites de substitution des atomes Mg et Al.

Une fois la configuration énergétiquement stable est déterminée, nous avons utilisé ensuite le code Wien2k pour calculer les paramètres structuraux correspondant aux super-cellules  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$  pour différentes concentrations en dopant Mg. La Figure IV-28 montre que le paramètre  $a$  augmente légèrement alors que le paramètre  $c$  présente une légère diminution en fonction de la concentration en Mg.



**Figure IV-28:** Variation des constantes de réseau en fonction de la concentration en Mg pour  $Zn_{1-x-y}Mg_xAl_yO$  ( $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$ ,  $12.5\%$  et  $y = 3.125\%$ ).

Pour étudier l'influence du codopage de ZnO par le Mg et l'Al sur les directions de croissance des couches de ZnO, nous avons utilisé le code VESTA afin de simuler les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des structures optimisées. Les spectres DRX simulés ont été recueillis de  $10^\circ$  à  $60^\circ$  pour le ZnO pur et codopé. Les spectres représentés sur la Figure IV-29 montrent l'existence des pics (100), (002) et (101) caractérisant la phase wurtzite de ZnO. En plus d'autres pics de très faible intensité apparaissent signifiant l'apparition d'une nouvelle phase telle que la phase cubique de MgO (un pic à  $2\theta = 42.5^\circ$  pour une concentration de 12.5% de Mg). Ces résultats reflètent que le réseau de ZnO codopé est très faiblement influencé par l'augmentation de la concentration en Mg expliquant les faibles variations des paramètres  $a$  et  $c$ . Nos calculs sont en accord avec les données expérimentales relevées par L. Duan et al. [238] qui ont étudié l'effet du codopage de nanoparticules de ZnO par les atomes de Mg et d'Al synthétisé par la méthode d'auto-combustion.

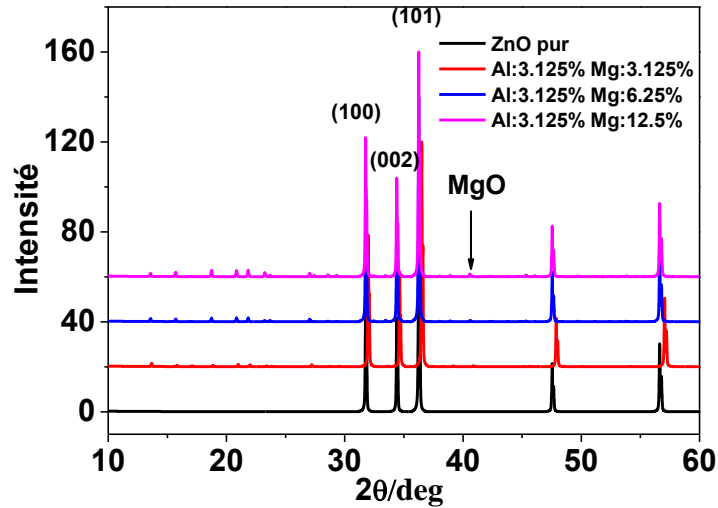


Figure IV-29: Spectres de rayons X simulés de ZnO pur et codopé (Mg,Al).

### IV.5.2 Structure électronique

Nous avons calculé la structure des bandes d'énergie de ZnO codopé à 3.125% d'Al et 3.125% de Mg. Les résultats sont montrés sur la Figure IV-30 dans laquelle le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Cette figure indique que le ZnO pur et codopé sont des semi-conducteurs à gap direct. Dans le cas de ZnO codopé, l'énergie de gap est obtenu entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi comme cité précédemment pour le ZnO dopé Al, Ga et In [239]. L'énergie de gap relevé est de 3.48 eV signifiant un décalage du seuil de transparence vers le bleu.

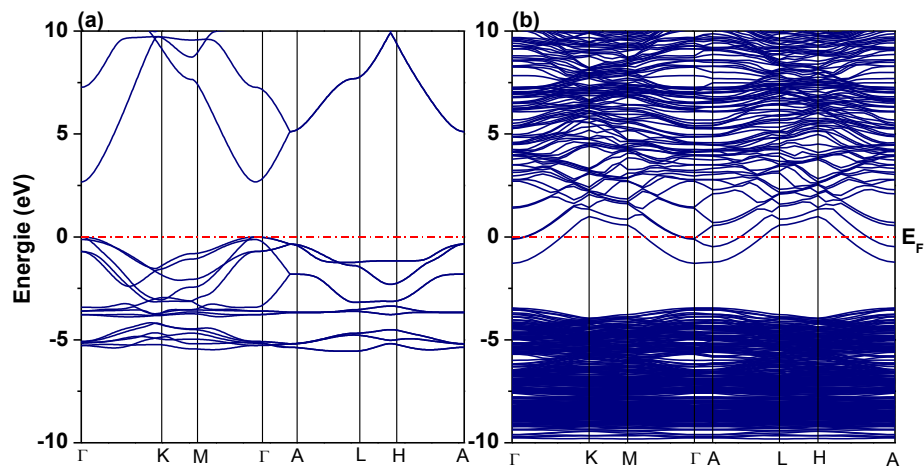
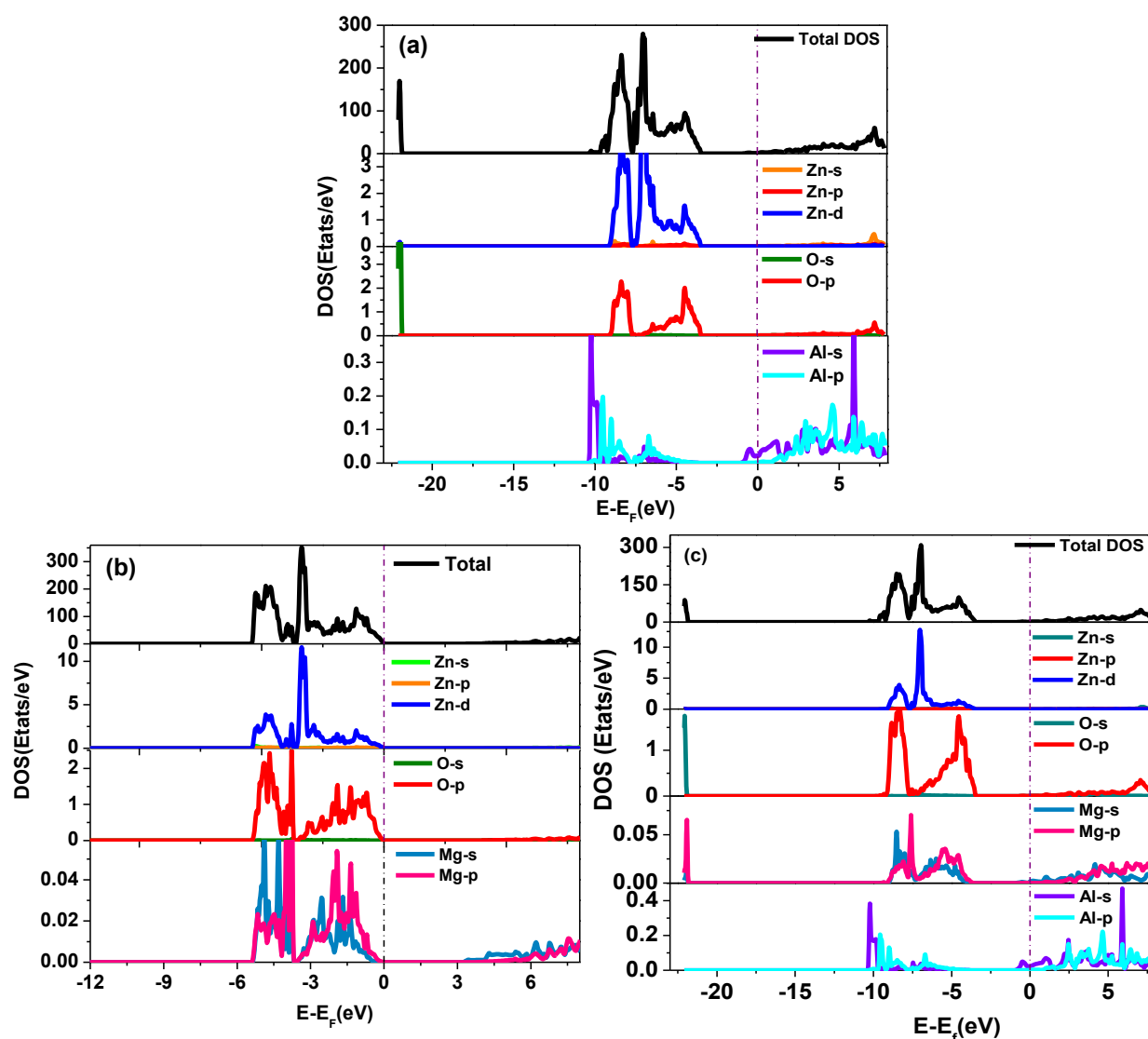


Figure IV-30: Structure de bande de ZnO (a) pur (b) et codopé (Al: 3.125%, Mg: 3.125%).

Les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des états sont présentées dans la Figure IV.31 Après le codopage de ZnO à 3.125% Al et 3.125% Mg, on constate que les états les



plus dominants dans le cas de ZnO pur sont présents dans le TDOS de ZnO codopé et que ces états sont déplacés vers les faibles énergies dans la bande de valence. De plus on note la présence des états Al-3s, Al-2p, Mg-3s et Mg-2p dans cette bande. En comparant la position des états Al-3s, Al-2p avec leurs positions dans le cas de ZnO dopé uniquement Al, on remarque que ces positions n'ont pas été affectées par l'insertion de Mg dans le ZnO. Par contre les états Mg-2p et Mg-3s se sont décalés vers les faibles énergies en comparaison à leurs positions dans ZnO dopé uniquement Mg. Les bandes d'énergies qui apparaissent autour du niveau de Fermi proviennent principalement des contributions des états Al-3s comme dans le cas de ZnO dopé Al. Le bas la bande de conduction est formé des états Al-2p, Mg-3s et Mg-2p .

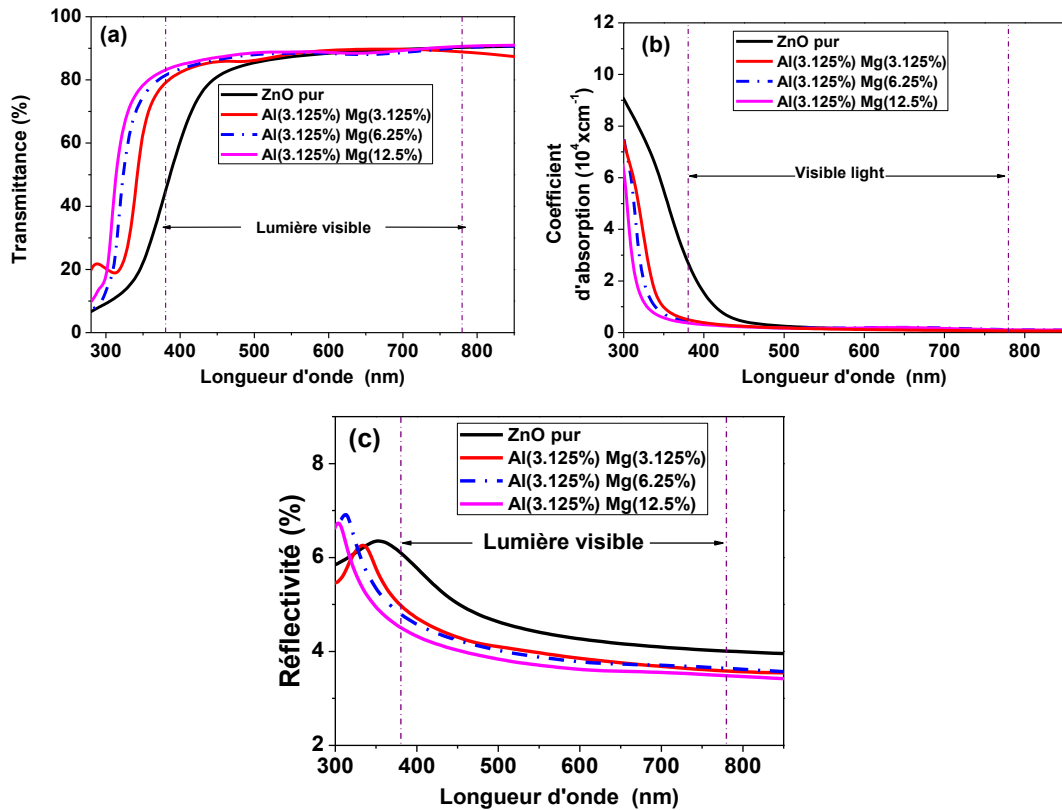


**Figure IV-31 :** Densités partielle (PDOS) et totale (TDOS) des états de ZnO dopé Al (a), dopé Mg (b) et codopé (c) (Mg: 3.125% Al: 3.125%).

### **IV.5.3 Propriétés optiques**

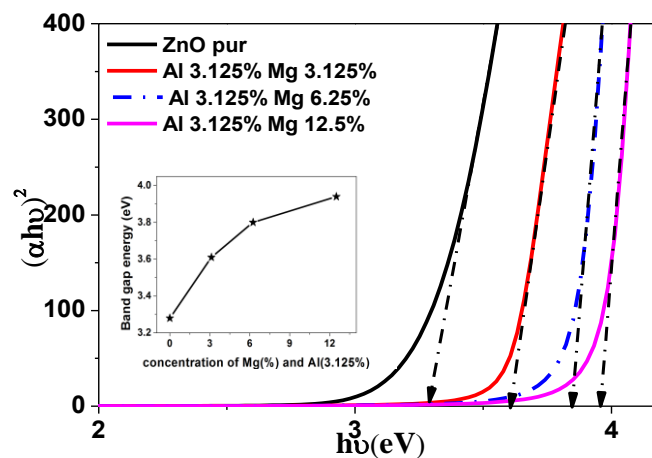
Nos études antérieures et d'autres études théoriques et expérimentales [212] ont montré que l'insertion de l'Al dans le ZnO à de faibles concentrations  $\leq 4\%$  améliore la transmittance et le gap optique, tandis que la réflectivité et l'absorption diminuent dans le domaine du visible. Le dopage de ZnO avec le Mg montre le même comportement même à des concentrations élevées. Ceci est dû à la solubilité du Mg dans la phase wurtzite de ZnO qui peut atteindre 40% [227]. Dans cette partie nous avons calculé les propriétés optiques en présence de ces deux éléments Mg et Al dans le réseau de ZnO à une concentration constante de 3.125% en Al et à diverses concentrations en Mg. Les spectres de transmission sont illustrés sur la Figure IV-32.a. Tous les composés présentent une transmission supérieure à 85% dans la région du visible qui est supérieure à celle trouvée pour le ZnO dopé Al relevé à 3.125% d'Al. Cette transmittance optique devient de plus en plus améliorée avec l'augmentation de la concentration en Mg, en particulier dans la gamme du visible et proche UV entre 300 et 450 nm en raison de la diminution de l'absorption dans ce domaine comme illustré sur la Figure IV-32b. La même constatation est faite concernant le shift vers le bleu du seuil d'absorption avec l'augmentation de la concentration en Mg.

L'effet du codopage de ZnO par (Al, Mg) sur la réflectivité est montré sur la Figure IV-32c. Cette figure montre que le ZnO codopé présente une faible réflectivité inférieure à 7% dans la région du visible et décroît avec la concentration en Mg.



**Figure IV-32:** Variation de la transmittance (a), du coefficient d'absorption (b) et de la réflectivité (c) pour ZnO pur et codopé (Mg, Al)

La variation de l'énergie de gap optique en fonction de la concentration en Mg a été calculée à partir de la relation de Tauc, les résultats sont illustrés sur la Figure IV-33. D'après les résultats, on observe une augmentation de l'énergie de gap optique avec l'insertion des atomes d'aluminium et de magnésium, cette variation de l'énergie de gap est en bon accord avec les résultats électroniques.



**Figure IV-33:** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  de ZnO codopé pour une concentration en Al de 3.125% et différentes concentrations de Mg ( $x = 3.125\%$ ,  $6.25\%$  et  $12.5\%$ ).

Dans le Tableau IV.14 nous avons rassemblé la concentration des porteurs de charge et les valeurs des énergies de gap optique  $E_g$  en fonction de la concentration en Mg. Les résultats montrent une corrélation entre le gap optique et la concentration des porteurs de charge. En effet, une concentration élevée des porteurs de charge déplace le niveau de Fermi vers la bande de conduction comme discuté précédemment induisant ainsi une augmentation de la valeur de  $E_g$ .

Composés	Concentration des porteurs de charges ( $\text{cm}^{-3}$ )	Energie de gap ( $E_g$ ) (eV)
ZnO non dopé	$2.1 \times 10^{14}$	2.79
(Al:3.125%; Mg:3.125%)	$4.81 \times 10^{18}$	3.48
(Al:3.125%; Mg:6.25%)	$1.06 \times 10^{19}$	3.51
(Al:3.125%; Mg:12.5%)	$8.51 \times 10^{19}$	3.61

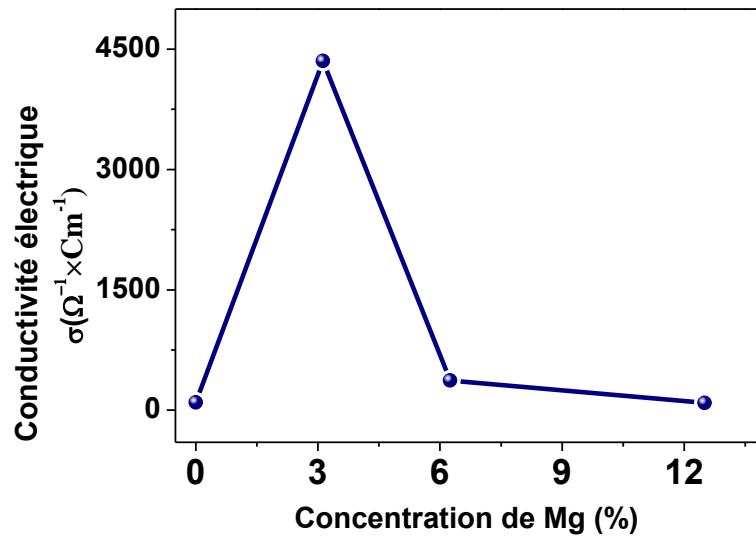
**Tableau IV.14:** Concentrations des porteurs de charge et énergies de gap de ZnO pur et codopé.

#### IV.5.4 Propriétés électriques

Les résultats obtenus de ZnO dopé Al ou Mg avec diverses méthodes expérimentales ont montré que le dopage de ZnO avec l'Al améliore la conductivité électrique aux faibles concentrations [74]. Cependant, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation du dopage en Mg [73]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux que nous avons trouvé par nos calculs sur ZnO dopé Al ou Mg. Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la coexistence de ces deux éléments (Al,Mg) dans un réseau de ZnO sur sa conductivité électrique. Pour cela, nous avons calculé les propriétés de transport tel que la conductivité électrique en utilisant la théorie de Boltzmann mise en œuvre dans le code de BoltztraP.

La Figure IV-34 montre la conductivité électrique calculée en fonction de la concentration en Mg variant de 3.125 à 12.5% et à 3.125% d'Al. On constate que la conductivité électrique augmente plus rapidement à partir de la concentration de 0% Mg et 0% Al qui correspond au ZnO pur pour atteindre un maximum  $\sigma = 4352.48 (\Omega\text{cm})^{-1}$  pour des concentrations de 3.125% Mg et 3.125% Al. Cette augmentation est due à la substitution de Zn par des atomes Al qui créent un nombre abondant d'électrons libres dans le matériau. Par conséquent, la concentration des porteurs de charge et donc la conductivité électrique augmentent. Cependant, cette conductivité électrique diminue au-delà de 3.125% en Mg. Cette diminution s'explique par le fait qu'une forte concentration de dopage dans les semi-

conducteurs entraîne une augmentation de la résistivité du matériau suite à la diminution de la mobilité des porteurs de charge.



**Figure IV-34 :** Conductivité électrique du ZnO codopé (Mg, Al) pour diverses concentrations de Mg (Al: 3.125%).

## Conclusion

L'étude de ZnO dopé par l'alcalino-terreux Magnésium (Mg) a été discutée dans cette deuxième partie du chapitre. L'analyse structurale a montré que le dopage de ZnO à de faibles concentrations en Mg, ne détériore pas sa structure hexagonale. De plus, un décalage de l'énergie de gap vers les grandes longueurs d'onde a été observé avec l'augmentation de la concentration en Mg. L'origine physique de ce décalage a été attribuée à un effet de transfert de charge entre les deux liaisons Zn-O et Mg-O. Aussi, nous avons soulevé une nette amélioration du niveau de transmittance optique avec l'augmentation de la concentration en Mg, rendant le ZnO dopé Mg très attractif pour des applications en optoélectronique. Toutefois, ZnO dopé Mg a montré une conductivité électrique plus faible que celle de ZnO pur. Ceci nous a conduit à mener une étude sur le codopage de ZnO par les éléments Mg et Al. Les résultats de cette étude ont montré que pour une même concentration en Al et en Mg de 3.125%, le matériau ZnO présente une bonne conductivité électrique avec un niveau de transmittance élevée lui permettant d'être un bon candidat dans le domaine du photovoltaïque.

# Chapitre V

## Etude par DFT de ZnO dopé type p au Li

### Introduction

Il est bien connu qu'il est facile de synthétiser un TCO à base de ZnO dopé n, alors que le défi majeur qui doit être surmonté est la réalisation des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement basées sur le ZnO dopé de type p. Les difficultés d'élaboration des couches de ZnO de conductivité p sont liées principalement à :

- L'auto-compensation des accepteurs par des défauts natifs de ZnO qui peuvent être des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc interstitiels. Ces défauts sont de type n et ont des énergies de formation faibles [<sup>240</sup>, <sup>241</sup>].
- Les niveaux donneurs se situent proche de la bande de conduction d'origine des atomes d'hydrogène contaminants qui proviennent des techniques d'élaboration des couches de ZnO et de la métallurgie du zinc [<sup>242</sup>].
- La limite de solubilité des dopants de type p tel que le lithium et l'azote dans ZnO rend insuffisant la concentration d'accepteurs qui permettra d'obtenir une conductivité de type p [<sup>59</sup>].
- Les dopants de type p ont une énergie d'ionisation importante ce qui limite la concentration des trous et par suite la conductivité électrique de type p [<sup>58</sup>].
- Les échantillons de ZnO dopé p sont caractérisés par une instabilité qui se manifeste par une courte durée de vie de ce type de dopage qui se transforme rapidement en un dopage de type n [<sup>243</sup>].

Expérimentalement, de nombreux travaux ont été reporté autour de l'élaboration des couches minces de ZnO dopé p. Malheureusement dans de nombreux cas les résultats semblent différents et parfois controversés. Théoriquement, il est possible de créer des niveaux accepteurs dans la bande interdite de ZnO. Dans cet objectif, des méthodes ont été conçues et adoptées pour étudier cette possibilité. On cite par exemple celle de T. Yamamoto et H.K. Yoshida [<sup>13</sup>] qui ont développé une méthode de codopage basée sur la formation des complexes ADA (Accepteur-Donneur-Accepteur). Dans un rapport A:D de 2:1, leurs résultats montrent des configurations plus stables avec un caractère de semi-conducteur de type p. Généralement, pour créer des niveaux accepteurs dans la bande interdite de ZnO, il faut remplacer l'ion  $Zn^{2+}$  de la colonne IIB par un autre de la colonne IA, ou substituer l'ion  $O^{2-}$

de la colonne VIA par un autre élément de colonne VA. Par conséquent, pour obtenir un dopage de type p de ZnO, il faudra opérer par l'insertion d'un atome ayant un électron de moins par rapport à l'atome auquel il se substitue dans ZnO. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d'un trou autour de cet atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence.

Le lithium est l'un des dopants les plus étudié pour avoir un ZnO de type p. Ce dopant apparaît comme candidat potentiel grâce à son rayon qui est de 0.76Å, proche de celui de Zn<sup>2+</sup> qui est de 0.74Å. De plus ce type de dopage ne permet pas de détruire le réseau de ZnO et sa bonne cristallisation. B. Wang et al. [12], ont préparé des poudres de ZnO dopées au Li en utilisant une méthode de synthèse de combustion à différentes concentrations en Li. Leurs résultats montrent qu'à environ 3% de Li celui-ci est incorporé dans le ZnO et présente une phase wurtzite. Cependant, le Li ne montre pas toujours un comportement d'accepteur. Le ZnO dopé Li selon les derniers auteurs a montré à la fois les deux comportements donneur et accepteur, en fonction de la configuration atomique et des défauts natifs de ZnO. L'un des principaux problèmes pour parvenir au dopage de type p provient d'effets limitant en raison de l'auto-compensation dans le ZnO dopé Li. En outre, le Li est un léger élément mobile qui peut facilement occuper un site interstitiel, compensant les accepteurs substitutifs. De plus, la présence de donneurs d'hydrogène, qui est une impureté active dans ZnO augmente la conductivité n de ZnO. L'hydrogène est présent dans la plupart des environnements. Il peut être incorporé dans le ZnO pendant la croissance hydrothermale de la matière ou à partir d'autres sources. Donc les atomes Li<sub>i</sub> et H<sub>i</sub> insérés dans des sites interstitiels doivent être éliminés afin d'avoir un ZnO de type p qui soit stable.

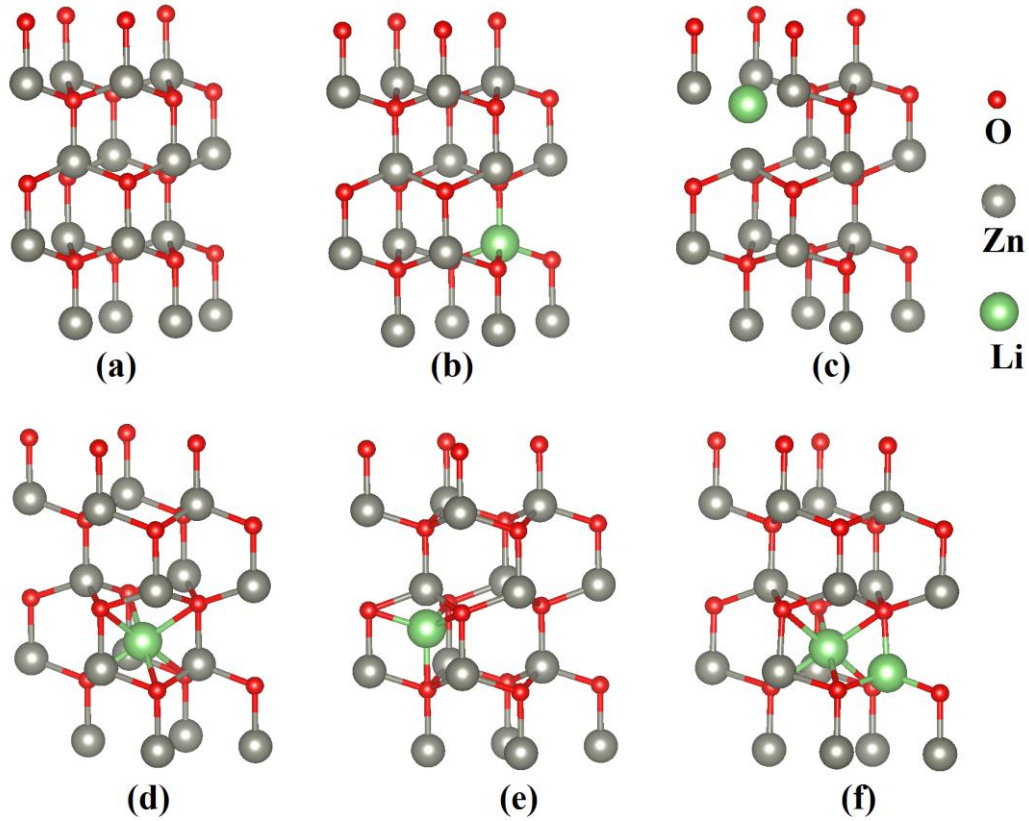
Dans la première partie de ce chapitre, on va étudier la stabilité et les propriétés structurales de ZnO dopé Li en s'intéressant à l'insertion du Li dans différents sites substitutionnels et interstitiels du réseau wurtzite de ZnO. Dans ce travail nous avons employé la méthode DFT mise en œuvre dans les deux codes Wien2k et CP2K. Les résultats de calcul de la structure électronique combinée à la théorie de Boltzmann sont utilisés pour calculer la conductivité électrique de ZnO dopé Li. Dans la deuxième partie nous présenterons les résultats de stabilité et les nouvelles propriétés de codopage de ZnO par les atomes Li et F. D'après la littérature [244] pour obtenir un ZnO dopé Li stable, il faut travailler dans des conditions de concentrations élevées en dopant Li. Ainsi dans notre étude, nous avons utilisé des concentrations en dopant Li supérieure à 6%.

## V.1 Propriétés structurales et stabilité de ZnO dopé Li

A partir des résultats expérimentaux, l'auto-compensation dans le ZnO est la raison principale pour laquelle le dopage de type p stable est tellement difficile à obtenir. Une connaissance claire de la mobilité du  $\text{Li}_i$  et la possibilité de le piéger dans ZnO est donc très intéressante pour limiter l'auto-compensation et améliorer le dopage de type p de ZnO. Pour cette raison nous avons étudié la géométrie des super-cellules contenant le Li dans différents sites substitutionnels et interstitiels en présence et en absence de défauts extrinsèques tel que l'hydrogène, qui est très souvent trouvé dans les solutions de préparation des couches de ZnO dopé Li. Les énergies de formations en combinaison avec les résultats de libérations des super-cellules vont nous aider à identifier le site le plus énergétiquement favorable pour l'insertion du Li dans le ZnO. Ce site fera l'objet de l'étude des propriétés physiques de ZnO dopé Li.

Afin d'étudier la stabilité des structures de ZnO dopées Li en l'absence d'atomes d'hydrogène, nous avons calculé l'énergie de formation de cinq composés où les atomes de Li occupent des sites substitutionnels ou interstitiels comme indiqué sur la Figure V-1. Ainsi, on s'est servi d'une super-cellule  $2 \times 2 \times 2$  obtenue à partir d'une structure optimisée de ZnO pur cristallisé dans la phase wurtzite. Nous avons généré cinq composés obtenus par: (1) substitution d'un atome de Zn par Li ( $\text{Li}_{\text{s}(\text{Zn})}$ ), (2) substitution d'un atome de O par un atome de Li ( $\text{Li}_{\text{s}(\text{O})}$ ), (3) introduction d'un atome de Li dans un site interstitiel octaédrique ( $\text{Li}_{\text{i}(\text{oct})}$ ), (4) introduction d'un atome de Li dans le site interstitiel tétraédrique ( $\text{Li}_{\text{i}(\text{tet})}$ ), (5) insertion de deux atomes de Li, l'un dans un site interstitiel octaédrique et l'autre dans un site substitutionnel de zinc ( $\text{Li}_{\text{s}(\text{Zn})\text{-i}(\text{oct})}$ ).





**Figure V-1:** ZnO dopé Li dans différents sites substitutionnels et interstitiels : ZnO pur (a) , site substitutionnel de Zn (b), site substitutionnel de l'O (c), site interstitiel octaédrique (d) , site interstitiel tétraédrique (e) et le complexe site interstitiel octaédrique et substitutionnel de Zn (f).

Dans le cas où le Li occupe des sites substitutionnels dans le ZnO, l'énergie de formation est basée sur la formule suivante <sup>[209]</sup>:

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{dopé}}(\text{Li}_{\text{s}(\text{Zn},\text{O})}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) - \mu(\text{Zn},\text{O}) + \mu(\text{Li})] \quad \text{V.1}$$

Dans le cas de l'insertion du Li dans un site interstitiel, l'énergie de formation est donnée par <sup>[245]</sup> :

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{dopé}}(\text{Li}_{\text{i}(\text{tet},\text{oct})}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) + \mu(\text{Li})] \quad \text{V.2}$$

L'énergie de formation du composé complexe  $\text{Li}_{\text{s}(\text{Zn})-\text{i}(\text{oct})}$  est donnée par:

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{dopé}}(\text{Li}_{\text{Zn-oct}}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) - \mu(\text{Zn}) + 2\mu(\text{Li})] \quad \text{V.3}$$

où  $E_{\text{dopé}}$  et  $E_{\text{pur}}$  sont les énergies totales de ZnO dopé au Li et de ZnO pur respectivement.  $\mu(\text{Li})$  et  $\mu(\text{Zn},\text{O})$  sont respectivement les potentiels chimiques du Li, du zinc ou de l'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.1.

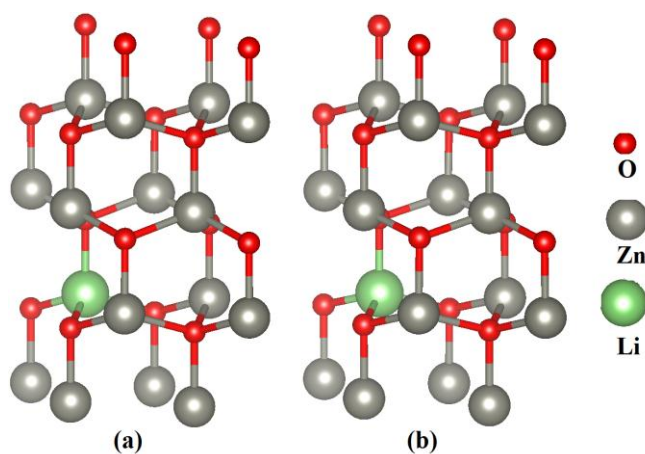
Structures	Energie de formation (eV)
Li <sub>oct</sub>	0.05
Li <sub>tet</sub>	6.32
Li <sub>Zn</sub>	0.68
Li <sub>O</sub>	5.93

**Tableau V.1:** Énergie de formation de ZnO dopé Li à différents sites.

La première constatation à faire est que l'énergie de formation du Li la plus faible dans les quatre configurations considérées correspond au cas où le Li s'insère en site interstitiel octaédrique. Une discussion cas par cas des configurations précitées est menée ci-dessous.

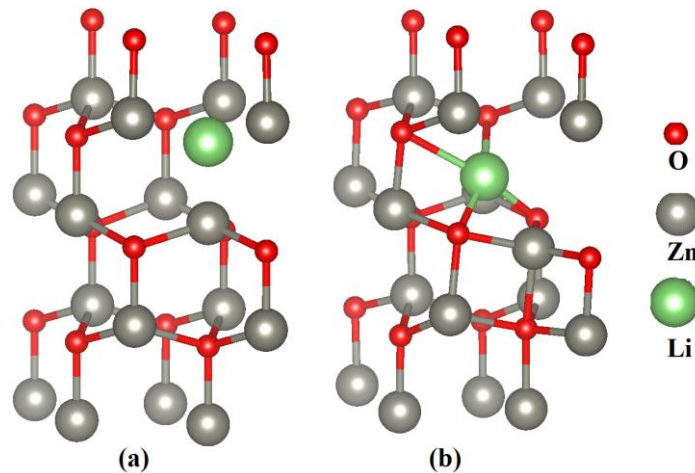
### V.1.1 Li dans un site substitutionnel Li<sub>Zn</sub> et Li<sub>O</sub> de ZnO

La relaxation de la super-cellule contenant Li<sub>s(Zn)</sub> substitutif au site de zinc a entraîné un faible changement des longueurs de liaisons Li<sub>s(Zn)</sub>-O par rapport aux longueurs des liaisons Zn-O dans la structure de ZnO pur (Figure V-2). Nous avons trouvé que les atomes d'oxygène dans le ZnO pur et dopé Li sont presque à la même distance du Zn et du Li avec des longueurs de liaison Zn-O=1.98Å et Li<sub>s(Zn)</sub>-O=1.97Å. De plus, les angles de liaison O- Li<sub>s(Zn)</sub>-O sont de 108.95° et différent très peu de ceux des angles tétraédriques O-Zn-O qui sont de 108.94° dans ZnO pur. Cette non déformation du réseau de ZnO pur est due au fait que les rayons ioniques du Li (0.76Å) et du Zn (0.74Å) sont presque similaires. D'autre part, le Li substitué à un site Zn générera une lacune d'électron ce qui permettra la formation de niveaux accepteurs et donc une conduction de type p comme on le verra dans la section traitant les propriétés électroniques.



**Figure V-2:** Li substitué dans un site de Zn avant (a) et après (b) l'optimisation de la géométrie.

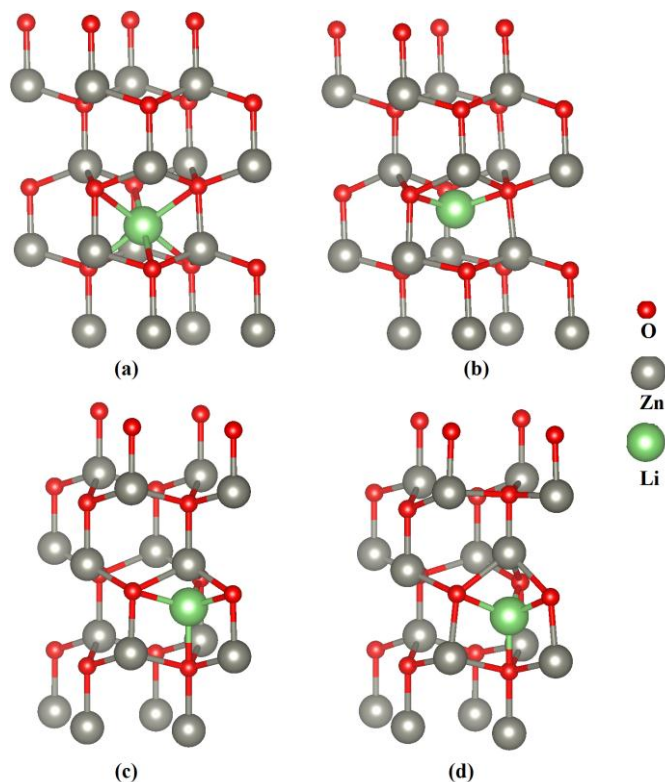
Nous avons également étudié le cas de la substitution de l'atome d'oxygène par le Li (Figure V-3). Après l'optimisation de la géométrie de la super-cellule et contrairement au cas du  $\text{Li}_{\text{s}(\text{Zn})}$ , l'insertion du Li dans ce site entraîne une importante déformation de la structure qui peut être décrite par des lacunes d'oxygène. Le lithium se trouve diffusé et déplacé loin du site de substitution. Il se dirige vers le site interstitiel octaédrique le plus proche. Ce comportement reflète que l'énergie de formation du  $\text{Li}_{\text{s}(\text{O})}$  est plus élevée que celle de la substitution du Li dans un site Zn. La probabilité d'insertion du Li dans un site d'oxygène est très faible voire nulle même à des concentrations élevées en Li.



**Figure V-3:** Li substitué dans un site d'O avant (a) et après (b) l'optimisation de la géométrie.

### V.1.2 Li dans un site interstitiel $\text{Li}_{\text{i}(\text{oct})}$ et $\text{Li}_{\text{i}(\text{tet})}$

En analysant les énergies de formation et les géométries optimisées des différents sites interstitiels d'insertion du Li y compris le site octaédrique et tétraédrique dans le réseau de ZnO, nous remarquons que le site octaédrique est le plus favorable énergétiquement. Dans le site octaédrique, le Li occupe le centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène avec des liaisons  $\text{Li}_{\text{i}(\text{oct})}$ -O de longueur 2.14 Å, tandis que dans le site tétraédrique, le Li occupe le centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène voisins (Figure V-4) de longueur 1.97 Å. Après la libération des atomes des super-cellules lors de l'optimisation de la structure où le Li occupe le site octaédrique, on a remarqué que l'atome de Li a quitté le centre de l'octaèdre et l'angle O- $\text{Li}_{\text{i}(\text{oct})}$ -O est devenu égal à 150° au lieu de 180°. De plus, dans cette configuration et au voisinage du  $\text{Li}_{\text{i}(\text{oct})}$ , un léger déplacement des atomes Zn et O avec une liaison Zn-O de 2.03 Å par rapport à leurs positions dans le ZnO pur où la liaison Zn-O est de 1.98 Å, a été observé.



**Figure V-4:**  $\text{Li}_{i(\text{oct})}$  dans un site octaédrique avant (a) et après (b) optimisation de la géométrie. (c) et (d)  $\text{Li}_{i(\text{tet})}$  dans un site tétraédrique avant (c) et après (d) optimisation de la géométrie.

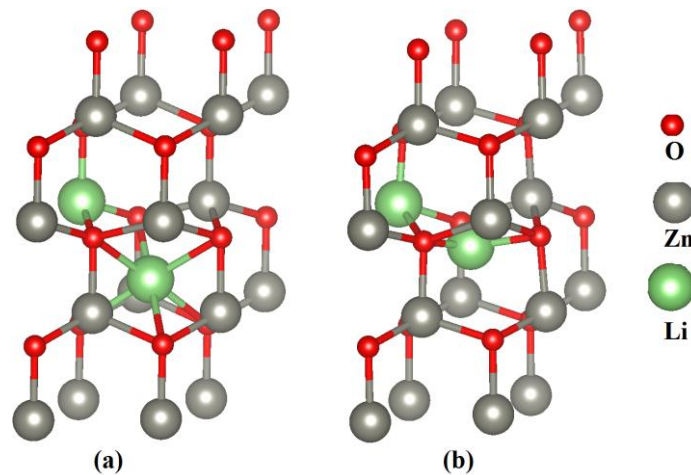
Concernant le site interstitiel tétraédrique dans lequel le Li forme des liaisons de longueur 1.97 Å avec les atomes d'oxygène se trouve déformé après libération des atomes de la super-cellule. En effet, la longueur de liaison  $\text{Li}_{i(\text{tet})}$ -O selon l'axe c s'est réduite de 1.97 Å à 1.79 Å. Cette réduction de longueur de liaison a induit une déformation du réseau de ZnO. En effet la liaison Zn-O passe de 1.98 Å dans le cas de ZnO pur à 2.16 Å au voisinage du  $\text{Li}_{i(\text{tet})}$  dans la super-cellule de ZnO dopé Li.

La faible déformation du réseau de ZnO après l'insertion du  $\text{Li}_{i(\text{oct})}$  par rapport au  $\text{Li}_{i(\text{tet})}$ , pourrait expliquer la faible énergie de formation du Li dans la configuration octaédrique comparée à la configuration tétraédrique.

### V.1.3 Complexe $\text{Li}_{\text{oct}}$ - $\text{Li}_{\text{Zn}}$

On a vu d'une part que l'insertion du  $\text{Li}_i$  dans un site octaédrique est énergétiquement le plus favorable et d'autre part le site préféré de substitution du Li est le Zn. Pour cette raison nous avons examiné la possibilité de former un complexe  $\text{Li}_{i(\text{oct})} + \text{Li}_{s(\text{Zn})}$  dans un réseau de ZnO. A notre avis, il existe une priorité pour que de tels complexes auto-compensateurs donneurs-accepteurs soient formés. De nombreuses études ont révélé que la probabilité de former des paires de Li augmente avec la concentration du Li dans ZnO. Nous avons effectué des calculs

pour des paires de  $\text{Li}_{i(\text{oct})}+\text{Li}_{s(\text{Zn})}$  afin de comprendre leurs stabilités et leurs rôles dans les propriétés électroniques de ZnO. Pour cela nous avons placé un atome de Li dans un site interstitiel octaédrique et un deuxième sur les différents sites de substitution de Zn. En particulier nous avons choisi ceux qui sont proches du  $\text{Li}_{\text{oct}}$ . Toutes les structures non optimisées au départ ont abouti à la même géométrie planaire  $\text{Li}_{i(\text{oct})}\text{-O-Li}_{s(\text{Zn})}$  après optimisation. Les deux atomes de Li sont étroitement liés aux oxygènes voisins situés dans le même plan comme le montre la Figure V-5. Le complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{Li}_{\text{oct}}$  présente une énergie de formation de 0.22 eV qui est située entre les énergies de formation  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et  $\text{Li}_{\text{oct}}$ . Il est instructif de comparer la géométrie relaxée avec celle de la cellule unitaire de  $\text{Li}_2\text{O}$ : les distances Li-Li et Li-O dans le complexe  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-Li}_{\text{Zn}}$  sont de 2.22Å et 1.84Å respectivement et dans la cellule  $\text{Li}_2\text{O}$ , elles de 2.34Å et 2.03Å respectivement. En outre, les angles de liaison Li-O-Li dans  $\text{Li}_2\text{O}$  et dans le complexe  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-Li}_{\text{Zn}}$  sont de  $70.5^\circ$  et  $67^\circ$  respectivement. Nous concluons que le complexe  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-Li}_{\text{Zn}}$  peut être considéré comme une cellule unité de  $\text{Li}_2\text{O}$  déformée encapsulée dans le ZnO hexagonal wurtzite. Comme le complexe  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-Li}_{\text{Zn}}$  formant la cellule unité de  $\text{Li}_2\text{O}$  est électriquement inactif, la structure de bandes de la configuration contenant ce complexe au voisinage de la bande interdite est indiscernable de celle de ZnO pur. Ce résultat a été attendu vu que  $\text{Li}_2\text{O}$  est un isolant à grand gap [<sup>246</sup>].

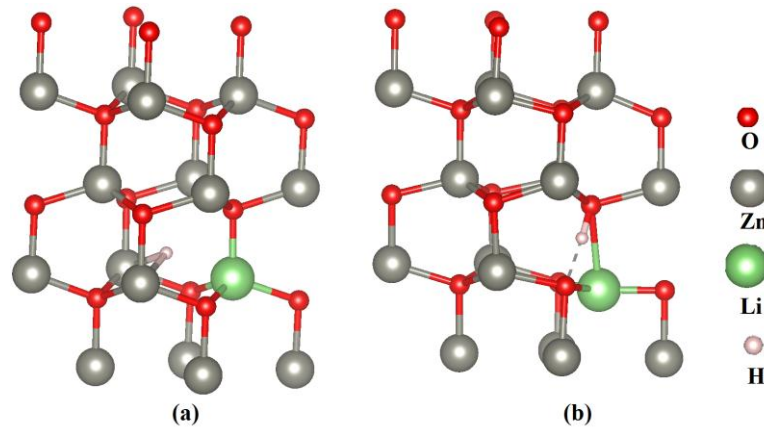


**Figure V-5:** Complexe  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-Li}_{\text{Zn}}$  avant (a) et après (b) optimisation de la géométrie.

#### V.1.4 Complexe $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}$

Les caractéristiques structurales du complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-H}$  ont été étudiées, en plaçant l'atome d'hydrogène dans un site interstitiel aléatoire, puisque l'insertion dans un site substitutionnel est impossible à cause de son petit rayon ionique. La Figure V-6 montre le site d'insertion de l'hydrogène avant et après la libération de la super-cellule en présence du Li dans un site

substitué de Zn. On s'aperçoit que l'atome H diffuse facilement dans le matériau et se dirige spontanément vers l'oxygène lié au  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  pour former un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$ , avec une longueur de liaison de 1.027Å proche de la valeur 1.006 Å trouvée par E.V. Lavrov et al. lors de l'étude expérimentale par la technique de spectroscopie infrarouge des défauts d'atomes d'hydrogène dans ZnO [247]. De plus, l'hydrogène est positivement chargé et agit comme un donneur peu profond dans le ZnO. Ce comportement de type-n ajouté à celui de ZnO pur réduit la probabilité d'avoir un ZnO de type-p stable.



**Figure V-6:** ZnO dopé Li en présence d'atomes d'hydrogène : structure non optimisée (a), structure optimisée (b).

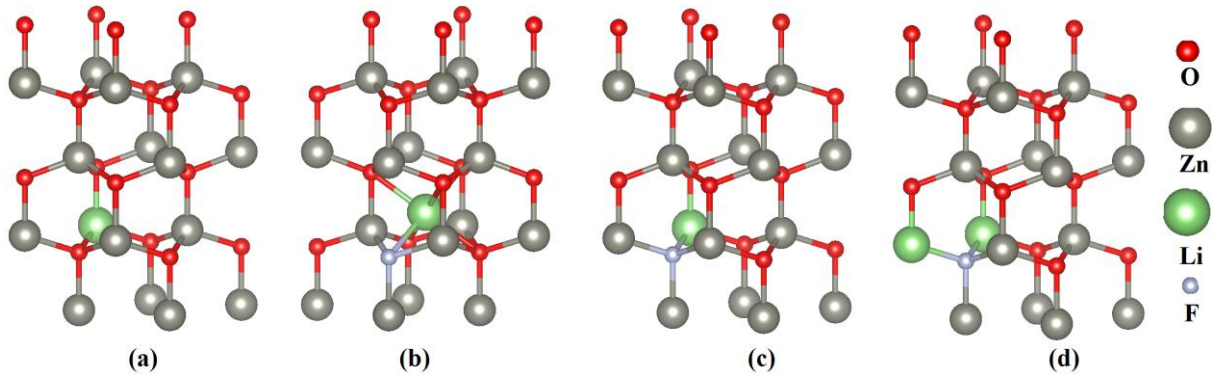
## V.2 ZnO codopé ( $\text{Li}_{\text{Zn}}$ , F)

L'une des méthodes proposées pour répondre aux besoins cités précédemment est celle de T. Yamamoto et H.K. Yoshida [248,249,13,250] basée sur des calculs DFT. Ces auteurs ont proposé une méthode de codopage à l'aide des réactifs accepteurs et donneurs simultanément pour la conception et la fabrication de matériaux semi-conducteurs à large gap de type p tels que GaN [248], ZnSe [249], ZnO [13] et AlN [250] caractérisés par une faible résistivité. Dans le cas de ZnO, ils ont utilisé deux paires de codopants (N, Ga ou Al) avec un rapport de 2:1, respectivement pour résoudre le problème de « l'Unipolarité » de ZnO en terme de dopage, et la limite de solubilité des dopants de type p dans le réseau de ZnO. Dans ce cas de codopage l'amélioration de la solubilité des dopants type p a été expliquée par la formation de paires d'ions entre donneurs et accepteurs et la réduction de l'énergie de Madelung [13]. Ce travail théorique a été vérifié expérimentalement par M. Joseph et al [251], qui ont préparé des couches minces de ZnO dopé (N, Ga) par pulsation LASER.

En se basant sur cette méthode nous avons utilisé pour le codopage, deux paires de codopants (Li,F) dans des rapports respectifs 1:1 et 2:1. Deux configurations ont été étudiées dans chaque cas (Figure V-7). Pour un rapport 1:1, nous avons substitué le F à l'oxygène et nous



avons considéré le cas où le Li est premier voisin du F occupant un site substitutionnel de Zn et le cas où le Li occupe un site octaédrique. Pour un rapport 2:1, la première configuration suppose un atome de Li premier voisin du F et l'autre Li son second voisin, et la seconde configuration considère les deux Li comme premiers voisins du F. Ce choix repose sur le fait que le dopage type p de ZnO a été obtenu lorsque le Li s'est substitué au Zn sauf que cette substitution était énergétiquement peu favorable comparée à l'insertion du Li en site octaédrique. Le codopage est considéré ici pour renforcer la stabilité de la position substitutionnelle du Li et du dopage type p de ZnO. Le choix du fluor est basé d'une part sur le fait que les atomes de fluor et d'oxygène ont des rayons ioniques voisins et d'autre part sur le fait que l'ion  $\text{Li}^+$  est un acide fort caractérisé par sa faible électronégativité agissant sur la polarisation des électrons de valence de l'anion  $\text{F}^-$  qui est une base forte.



**Figure V-7:** (a) structure de ZnO dopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}$ , (b) structure de ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{oct}}-\text{F}$ , (c) structure de ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}$  et (d) structure de ZnO codopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}$ .

Pour étudier la stabilité de ces structures nous avons calculé l'énergie de formation du Li dans les deux cas de codopage qui est donnée par :

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{codopé}}(\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) - \mu(\text{Zn}) - \mu(\text{O}) + \mu(\text{Li}) + \mu(\text{F})] \quad \text{V.4}$$

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{codopé}}(\text{Li}_{\text{oct}}-\text{F}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) - \mu(\text{O}) + \mu(\text{Li}) + \mu(\text{F})] \quad \text{V.5}$$

$$E_f(\text{Li}) = E_{\text{codopé}}(2\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}) - [E_{\text{pur}}(\text{ZnO}) - 2\mu(\text{Zn}) - \mu(\text{O}) + 2\mu(\text{Li}) + \mu(\text{F})] \quad \text{V.6}$$

où  $E_{\text{codopé}}(\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F})$ ,  $E_{\text{codopé}}(\text{Li}_{\text{oct}}-\text{F})$  et  $E_{\text{codopé}}(2\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F})$  sont les énergies totales de ZnO dopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}$ ,  $\text{Li}_{\text{oct}}-\text{F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{F}$  respectivement.  $\mu(\text{Zn})$  et  $\mu(\text{O})$  obéissent à l'état d'équilibre  $\Delta\mu(\text{Zn}) + \Delta\mu(\text{O}) = \Delta H_f(\text{ZnO}) = -3.59 \text{ eV}$  proche de celle trouvée expérimentalement qui est de  $3.60 \text{ eV}$  [252] et celle trouvée théoriquement par X. Tang et al. [253] qui est de  $-3.51 \text{ eV}$ . La gamme autorisée pour le potentiel chimique  $\Delta\mu(\text{O})$  est donnée par:  $\Delta H_f(\text{ZnO}) \leq \Delta\mu(\text{O}) \leq 0$ .

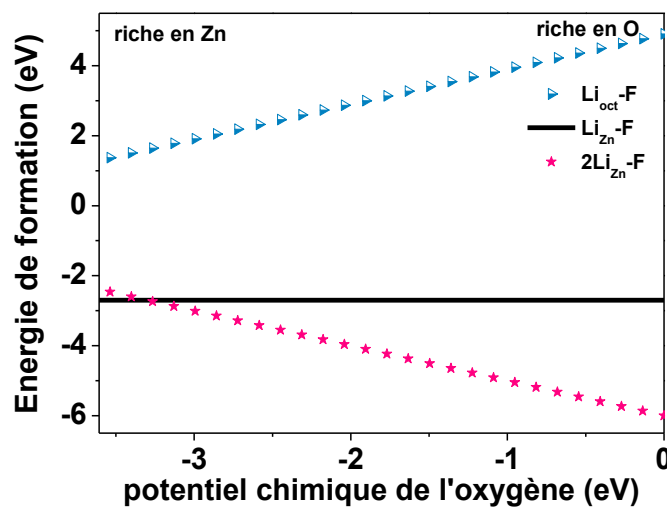
Les calculs des énergies de formation du Li et du F dans les 4 configurations sont regroupés dans le Tableau V.2. Ces calculs montrent que l'énergie de formation du Li dans la

configuration où les trois atomes Li et F sont positionnés en tant que premiers voisins est la plus faible en conformité avec les résultats reportés par les auteurs T. Yamamoto et H.K. Yoshida. Cette énergie aussi inférieure à celle de ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$ , suggère que le codopage avec un atome F et deux atomes de Li supprimera la formation de Li interstitiel et favorisera la réalisation et la stabilité du dopage type p de ZnO.

Structures	$E_f(\text{eV})$ riche en O	$E_f(\text{eV})$ riche en Zn
$\text{Li}_{\text{Zn}}$	0.68	2.92
$\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$	4.90	1.30
$\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$	-2.69	-2.69
$2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$	-6.01	-2.39

**Tableau V.2:** Energie de formation (eV) de ZnO dopé Li et codopé (Li,F).

La variation de l'énergie de formation en fonction du potentiel chimique de l'oxygène de ces trois structures a été calculée. Les résultats de cette étude (Figure V-8) montre que ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  présente une faible énergie de formation dans des conditions riches en Zinc exprimant la difficulté d'obtenir dans ces conditions un ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$ ,  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ . Toutefois, l'énergie de formation de la structure  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , continue à diminuer avec l'augmentation de la concentration en oxygène et devient la plus stable énergétiquement dans des conditions riches en oxygène. Quant à la structure  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$ , son énergie de formation ne fait qu'augmenter avec la concentration en oxygène entraînant son instabilité dans ces conditions. On conclut ainsi que pour obtenir le codopage  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  recherché, il faudra opérer dans des conditions qui soient riches en oxygène.



**Figure V-8:** l'énergie de formation en fonction du potentiel chimique de l'oxygène des structures de ZnO dopées  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ ,  $\text{Li}_{\text{oct}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

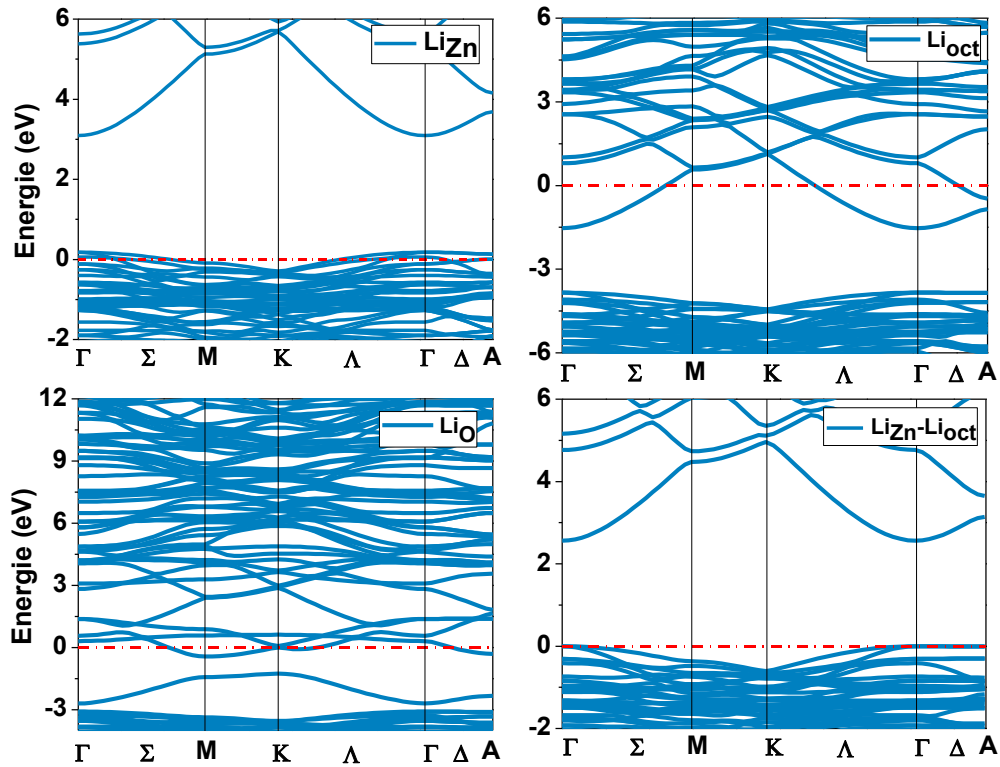


## V.2.1 Propriétés électroniques de ZnO dopé Li et codopé (Li,F)

### V.2.1.1 Structure de bandes de ZnO dopé Li et codopé (Li,F)

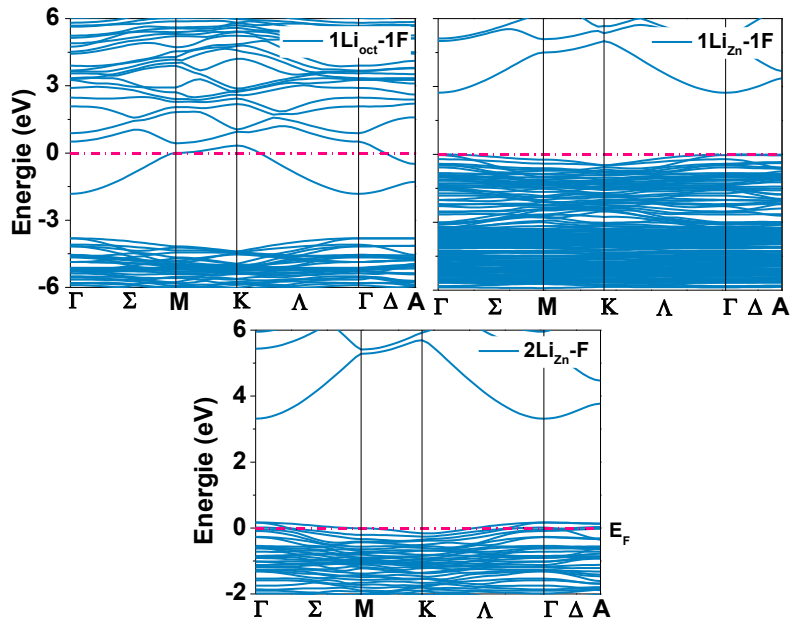
Pour étudier les propriétés électroniques de ZnO dopé Li en considérant les configurations étudiées ci-dessous, nous avons calculé puis comparé la structure de bandes d'énergie de ces différentes structures. La Figure V-9 illustre les structures de bandes calculées pour lesquelles le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. La première remarque à soulever est que toutes les structures à l'exception de ZnO dopé  $\text{Li}_\text{O}$ , présentent un gap direct dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point  $\Gamma$ . Pour le ZnO dopé  $\text{Li}_\text{O}$ , le maximum se situe au point K et le minimum au point M reflétant le caractère de semi-conducteur à gap indirect. Comme déjà cité dans la partie structurale, le ZnO dopé avec le complexe  $\text{Li}_\text{oct}\text{-Li}_\text{Zn}$  présente une similarité avec la structure de bande de ZnO pur avec toutefois un gap de 2.54eV inférieur à celui de ZnO pur. Comme on peut le voir sur ces structures de bandes, le ZnO dopé  $\text{Li}_\text{oct}$  et  $\text{Li}_\text{O}$  présente un caractère de semi-conducteur type n vu l'existence d'états donneurs autour du minimum de la bande de conduction. Quant au ZnO dopé  $\text{Li}_\text{Zn}$  on remarque l'existence d'états accepteurs peu profonds situés à 0.22 eV du maximum de la bande de valence en accord avec des études antérieures [254, 255] et reflétant le caractère type p de celui-ci. Le gap mesuré entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence [209] des autres structures est de 3.10 eV, 3.85 eV et 2.69 eV pour respectivement ZnO dopé  $\text{Li}_\text{Zn}$ ,  $\text{Li}_\text{oct}$  et  $\text{Li}_\text{O}$ .

Comme discuté ci-haut, le Li inséré dans le réseau de ZnO préfère occuper le site octaédrique que le site substitutionnel de Zn et explique en quelque sorte la difficulté d'obtenir une conductivité de type p de ZnO.



**Figure V-9:** Structures de bandes d'énergie de ZnO dopé Li dans différents sites.

L'alternative de codopage proposée par T. Yamamoto et H.K. Yoshida et pour laquelle nous avons étudié la stabilité vient à point pour surmonter cette difficulté de dopage p de ZnO. La stabilité offerte par ce codopage par rapport au dopage simple au Li va permettre d'augmenter la probabilité d'insertion du Li dans les sites substitutionnels de Zn et permettre ainsi l'obtention du dopage type p recherché. Comme on peut le voir sur la Figure V.10, la structure de bande du codopage  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , n'a pas subi de changement comparée à celle de ZnO pur indiquant que ce type de dopage n'est pas adéquat pour obtenir un dopage de type p. La structure de bande de ZnO codopé par le complexe  $\text{Li}_i\text{-F}$  montre un shift du niveau de Fermi vers la bande de conduction ce qui montre que ce type de complexe n'est pas valable pour réaliser le dopage type p de ZnO. Pour le codopage par le complexe  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , la structure de bande (Figure V-10) illustre bien l'existence d'états accepteurs peu profonds au-dessus de la bande de valence et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence est observé.



**Figure V-10:** Structures de bandes d'énergie de ZnO ZnO codopé  $Li_{Zn}-F$ ,  $Li_i-F$  et  $2Li_{Zn}-F$ .

### V.2.1.2 Densités d'états de ZnO dopé Li et codopé (Li,F)

Pour mieux élucider les résultats de la structure de bande, nous avons calculé les densités d'état totale et partielle des configurations optimisées du dopage et codopage de ZnO par  $Li_{Zn}$ ,  $Li_{Zn}-F$ ,  $Li_i-F$  et  $2Li_{Zn}-F$  comme montré sur la Figure V.11. Pour le ZnO dopé  $Li_{Zn}$  (Figure V.11 (a)), on constate d'après le DOS partiel que le haut de la bande de valence est dominé par les états O-2s, Li-2s et Li-2p alors que le bas de la bande est formé essentiellement des contributions des états O-2p et Zn-3d. Au sommet de la bande de valence, de nouvelles bandes occupées provenant des orbitales Li-2s et d'autres bandes constituant des niveaux accepteurs peu profonds originaires des orbitales Li-2p sont générées. La transition des électrons vers ces états accepteurs peu profonds fera augmenter la concentration des trous dans la bande de valence impliquant ainsi une conductivité de type p dans ZnO. D'autre part, la position des états Li-2p entraîne également une forte interaction entre les Li-2p et O-2p, ce qui conduit à un décalage des états O-2p vers les hautes énergies. Ensuite, nous avons étudié l'effet du codopage Li-F sur le dopage p de ZnO. Les PDOS du complexe  $Li_{Zn}-F$  et le complexe  $Li_i-F$  sont présentés sur la Figure V.11 (b) et (c) respectivement. On remarque que le complexe  $Li_{Zn}-F$  présente un PDOS similaire à celui de ZnO pur, car le codage F- $Li_{Zn}$  forme un complexe complètement passif ce qui ne favorise pas la conduction de type p de ZnO. Toutefois le complexe  $Li_{Zn}-F$  est susceptible de supprimer la formation de Li interstitiel en raison de sa faible énergie de formation. La Figure V.11(c) montre un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction et l'apparition de niveaux donneurs autour de  $E_F$ . Les niveaux donneurs sont principalement introduits par les états Zn-3s et O-2p. Ainsi ce

complexe favorisera plus la conduction type n de ZnO au lieu de type p. En revanche, le PDOS du codopage de ZnO par le complexe  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , montre un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de valence et apparition de niveaux accepteurs délocalisés et peu profonds situés à 0.17 eV à proximité du haut de la bande de valence facilitant le transfert de porteurs de charges et création de trous caractérisant la conduction de type p. On remarque aussi qu'entre -0.5 à 0.2 eV, il existe un fort couplage entre les états Li-2p et les états F-2p. L'énergie d'attraction entre les accepteurs (Li) et le donneur (F) est beaucoup plus forte que l'interaction répulsive entre les deux accepteurs Li. Par conséquent, les états Li-2p se déplacent vers une valeur d'énergie inférieure et le niveau d'énergie des accepteurs devient moins profond. Ce décalage des niveaux accepteurs est bien perçu dans la Figure V.11(d) entre le ZnO dopé uniquement Li et le ZnO codopé par le complexe  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

On pourrait ainsi conclure que la conductivité de type p est plus facile à réaliser avec le codopage de ZnO par le complexe  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  qui non seulement assure la stabilité mais aussi permet de créer des niveaux accepteurs peu profonds favorables pour générer une concentration importante en trous et de là une conduction type p de ZnO.

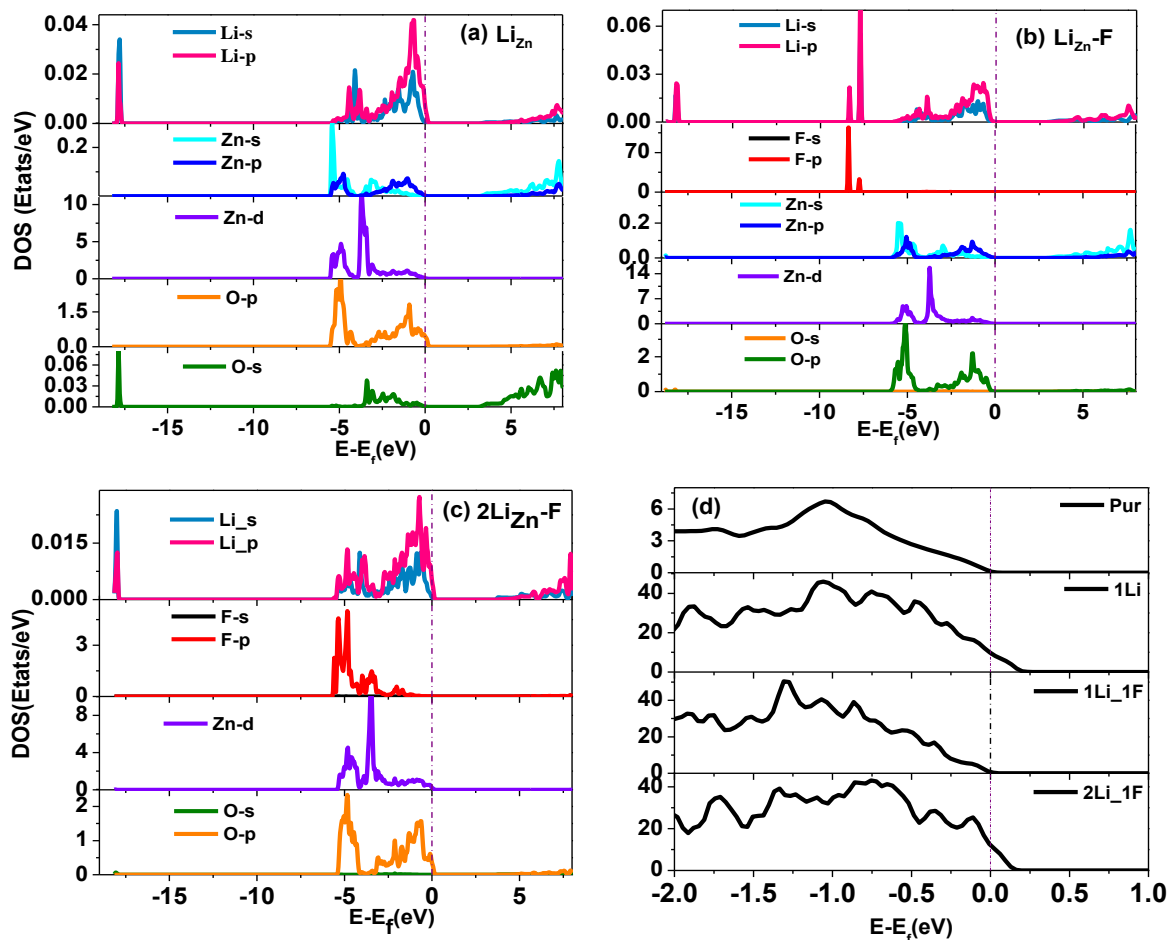
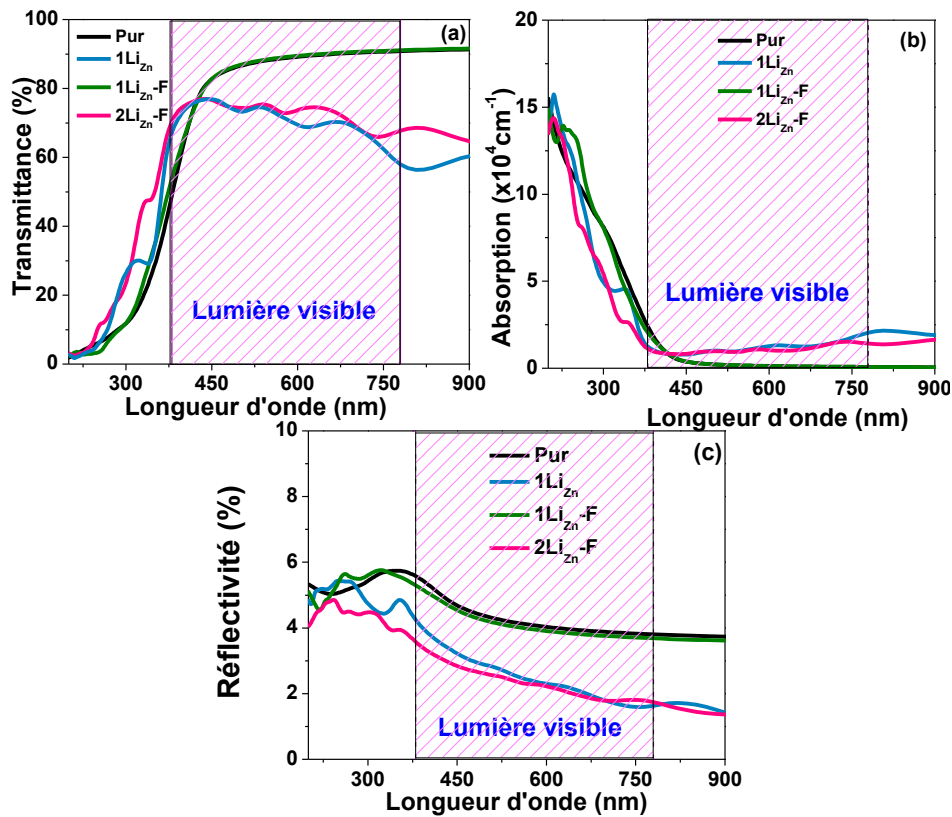


Figure V-11: Densités partielles et totales de ZnO dopé Li (a) et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  (b),  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  (c).

## V.2.2 Propriétés optiques

La Figure V-12.a montre les spectres de transmittance calculés pour ZnO pur dopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et codopé par les complexes  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ . Dans le domaine du visible et proche infrarouge, ZnO dopé Li et codopés  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  présentent un niveau de transmittance moins important que celui de ZnO pur et ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ . Cette diminution est attribuée à l'absorption de ZnO dopé Li et codopés  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  dans le domaine du visible comme montré sur la Figure V-12(b). Une amélioration du niveau de transmittance pour ZnO codopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  par rapport à celui de ZnO dopé uniquement Li est observée et elle est liée principalement à la faible réflectivité de ZnO codopé comparé au ZnO dopé. On remarque aussi un spectre de transmittance de ZnO codopé par le complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  similaire à celui de ZnO pur avec un élargissement de la bande de transmittance traduisant l'augmentation de l'énergie de gap dans ce cas. Cette similitude optique peut être expliquée par le comportement électronique de ce composé qui comme nous l'avons montré ci-dessus avoisine celui de ZnO pur suite au fait que le Li-F forme un complexe inactif électriquement. La Figure V-12(c) montre que ZnO dopé ou codopé est moins réfléchissant que le ZnO pur dans tout le spectre.

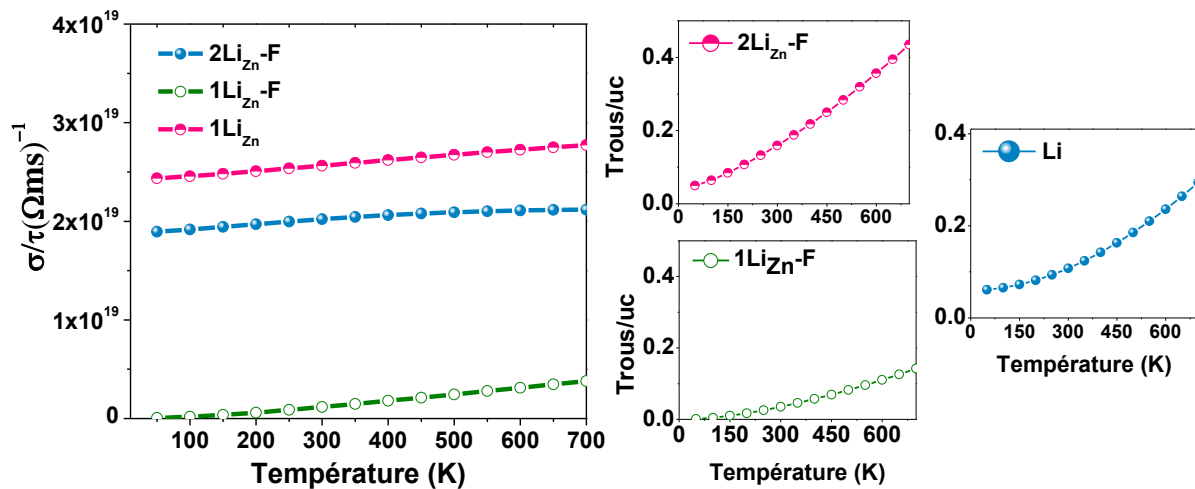


**Figure V-12:** Transmittance, absorption et réflectivité de ZnO pur, dopé Li et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

Dans la région ultraviolet entre 200 et 380 nm, on remarque que le dopage ou le codopage de ZnO améliore le niveau de transmittance et élargit sa bande indiquant le shift vers le bleu du gap optique. En effet, le calcul de cette énergie par la relation de Tauc  $(\alpha h\nu)^2$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $h\nu$  l'énergie du photon, a montré une amélioration de l'énergie de gap optique après le codopage de 3.16 eV dans le cas de ZnO pur à 3.28, 3.18 et 3.32 eV dans le cas de ZnO dopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et codopé respectivement  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

### V.2.3 Propriétés électriques

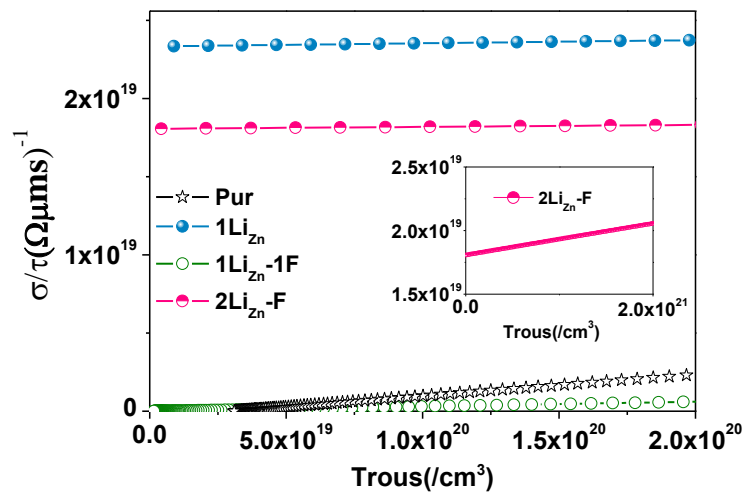
Les propriétés électriques comme la concentration des trous et la conductivité électrique ont été calculées en utilisant le code BoltzTraP en se servant de la structure de bandes électroniques de ZnO dopé Li et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  calculées par le code Wien2k. La Figure V-13 présente le résultat de calcul de la conductivité électrique par temps de relaxation du  $(\sigma/\tau)$  en fonction de la température. On remarque que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température dans tous les cas de dopage et codopage. Cette amélioration est due à l'augmentation de la concentration des trous avec la température.



**Figure V-13:** Conductivité électrique et concentration des trous en fonction de la température pour ZnO dopé Li et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

Sur la Figure V-14 nous représentons la conductivité électrique par temps de relaxation  $\tau$  de ZnO dopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  en fonction de la concentration des trous. On remarque que la conductivité électrique est bien améliorée pour les deux composés ZnO dopé Li et codopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  avec l'augmentation de la concentration des trous justifiant l'intérêt de ces deux complexes et en particulier le complexe le plus stable  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  pour la réalisation du dopage type p de ZnO.

En comparant la conductivité électrique des composés étudiés, on remarque que celle-ci dépend fortement du type de dopage. En effet, la conductivité du composé ZnO codopé par le complexe  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  est comparable à celle de ZnO dopé Li mais supérieure à celle du ZnO codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ . Le complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  présente une faible conductivité électrique avoisinant celle relevée dans le cas de ZnO pur. Ceci peut être dû à la compensation des trous générés par l'insertion de l'ion accepteur  $\text{Li}^+$  par les électrons libérés par l'ion donneur  $\text{F}^-$ . Aussi ce comportement peu conducteur du complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  est bien illustré dans sa structure de bande qui comme discuté au paravent est similaire à celle de ZnO pur. L'amélioration de la conductivité électrique de ZnO dopé Li et codopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , est associée aux niveaux accepteurs générés par les complexes Li et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  qui sont situés au-dessus du niveau de Fermi avec des niveaux plus profonds pour ZnO dopé Li comparés à ceux de ZnO codopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

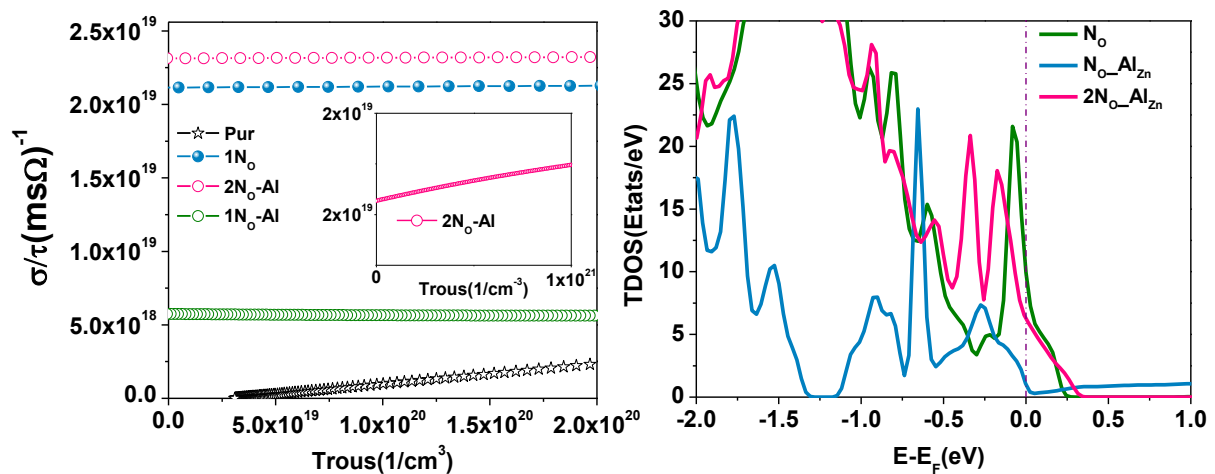


**Figure V-14:** Conductivité électrique en fonction de la concentration des trous de ZnO dopé Li et codopé  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ .

Par la même méthode DFT, P. Li et al. [256], M.A. Lahmer et al. [257] et X.M. Duan [258] ont étudié le cas du codopage de ZnO par l'azote en tant qu'élément accepteur et par l'aluminium en tant qu'élément donneur. Ces études ont montré que le codopage de ZnO par substitution de deux atomes d'oxygène par deux atomes d'azote liés au même atome d'Al permet d'avoir un ZnO de type p stable.

Nous avons mené cette même étude sur les propriétés électriques de ZnO dopé N et codopé  $\text{N}_{\text{O}}\text{-Al}$  et  $2\text{N}_{\text{O}}\text{-Al}$ . En se basant sur les résultats de stabilité des travaux antérieurs [256, 257, 258] de ce codopage nous avons calculé et représenté sur la Figure V-15, les densités totales et la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la concentration des trous. Comme illustré, on remarque que les deux composés de ZnO dopé N et codopé  $2\text{N}_{\text{O}}\text{-Al}$

présentent une bonne conductivité électrique avec un léger avantage pour ZnO codopé  $2N_O$ -Al. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats du DOS qui montrent que le niveau de Fermi dans le cas de ZnO dopé N et codopé  $2N_O$ -Al est déplacé vers le bas de la bande de valence montrant le caractère type p de ces composés. Cependant, l'état localisé près du niveau de Fermi dans le cas du dopage N explique la légère diminution de la conductivité dans ce cas par rapport à celle de ZnO codopé  $2N_O$ -Al. Dans le cas de ZnO dopé  $N_O$ -Al, le niveau de Fermi est très légèrement déplacé vers le bas de la bande de valence et la conductivité électrique dans ce cas est très faible comparée aux deux autres composés. On peut associer ceci à une compensation des trous générés par l'atome accepteur N et les électrons générés par l'atome donneur Al. D'après la courbe du DOS (Figure V-15), on peut postuler que pour obtenir un ZnO dopé p qui soit stable avec une meilleure conductivité on doit opérer dans des conditions de concentration en trous qui soient inférieure à  $1/uc$ . Quant au dopage au Li, on relève que le ZnO dopé  $Li_{Zn}$  manifeste une meilleure conductivité comparé au ZnO codopé  $2Li_{Zn}$ -F mais à la seule différence que ce dernier présente la meilleure stabilité de dopage type p.



**Figure V-15:** Conductivité électrique de ZnO dopé  $N_O$  et codopé  $N_O$ -Al et  $2N_O$ -Al (a), densité d'états totale de ZnO dopé  $N_O$  et codopé  $N_O$ -Al et  $2N_O$ -Al(b)

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les problèmes majeurs rencontrés lors de la synthèse de ZnO dopé de type p. Dans notre travail, nous avons focalisé notre étude sur l'effet de l'insertion de Li dans les différents sites substitutionnels ou interstitiels ou sous forme de complexe, sur les propriétés structurales de ZnO. Les résultats des énergies de formation ont montré que l'insertion de Li dans un site interstitiel octaédrique est la configuration la plus



favorable et la plus stable énergétiquement. Cependant les résultats de calcul de sa structure électronique ont montré un comportement de type n de ZnO et appuient les données expérimentales reportant que les couches de ZnO dopé Li se transforment facilement du type p au type n. La substitution de Zn par le Li permet d'avoir des états occupés autour de niveau du Fermi, permettant d'obtenir un ZnO dopé p. Toutefois ce type de dopage est instable énergétiquement. L'alternative adoptée dans notre étude pour stabiliser le dopage type p était de codoper ZnO en insérant un atome de Fluor en tant que donneur et un ou deux atomes de Li en tant qu'accepteurs. L'étude du codopage  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  a révélé une stabilité par rapport au dopage au Li. Dans le cas du codopage par le complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , nous avons montré que le couple ( $\text{Li}^+$ , F) était complètement inactif et aucun changement n'a été observé sur la structure de bande de ce codopage comparé à celle de ZnO pur. Quant au codopage par  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , l'étude des propriétés électroniques a montré l'existence de niveaux accepteurs peu profonds avec une amélioration de la transmittance ainsi que de la conductivité électrique par rapport au dopage au Li.

Des résultats obtenus, on peut suggérer que le codopage par un atome donneur et un atome accepteur dans un rapport 1:2, permettra d'obtenir un dopage type p de ZnO plus stable et ayant des propriétés optiques et électriques requises pour son application dans le domaine du photovoltaïque.

# Chapitre VI

## Etude par DFT de nanostructures 2D de ZnO

### Introduction

L'oxyde de zinc cristallisé dans des structures 3D est l'un des oxydes transparents les plus intensivement étudiés expérimentalement et théoriquement au cours des dernières années, en raison de leurs applications dans divers dispositifs optoélectroniques. Récemment, l'élaboration réussie de nanostructures bidimensionnelles (2D), en particulier les nanofeuillets de ZnO (ZnONS) [259] ainsi que celles de nitrure de bore BN et du graphène [260], ont une grande importance pour la construction de dispositifs à l'échelle nanométrique. Ces nanomatériaux peuvent être utilisés dans le stockage ou la conversion d'énergie [261], la photocatalyse [262, 263, 264], le stockage de données et l'optoélectronique [265] en raison des effets de leur faible épaisseur de l'ordre du nanomètre et de leur rapport surface/volume élevé. Différentes méthodes ont été utilisées pour fabriquer quelques couches de ZnO nanostructurées à 2D de type graphène telles que le procédé de réduction carbothermique [266], la pulvérisation magnétron [267], le transport physique par vapeur (PVT) [268] et l'ablation laser pulsé [269].

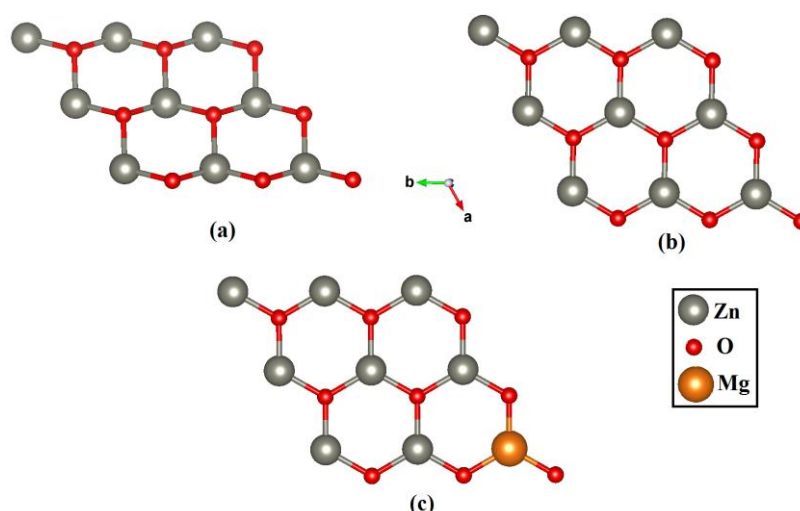
Récemment, des feuillets de ZnO ont été élaborés sur un substrat de Pd (111) confirmant la possibilité d'obtenir des nanofeuillets de ZnO de type graphène alors que la synthèse d'un monofeuillet ayant des atomes dans un même plan comme c'est le cas du graphène n'a pas été réalisée expérimentalement. L'étude d'une telle structure facilitera l'étude des autres structures telles que les nanotubes de ZnO (1D) par enroulement, le fullerène de ZnO (0D) par enveloppement et le massif ZnO (3D) par empilement [270].

Les propriétés optiques, magnétiques, mécaniques et électriques du massif sont très différentes de celles des nanomatériaux 2D, 1D et 0D en raison du confinement quantique résultant de la réduction de leurs dimensions. Des travaux sur les propriétés physiques de ZnO-2D effectués par K.Thanayut et al. [271] en utilisant des méthodes ab-initio, montrent que l'énergie de gap de ZnO-2D pur diminue par application de contraintes de traction ou de pression. Z. Chang-Wen et al. [272], ont calculé la structure électronique et les propriétés magnétiques des nanofeuillets de ZnO-2D dopés de type p par des atomes de Bore (B), Carbone (C), Azote (N) et Fluor (F) ont montré que ces nanofeuillets présentent un comportement magnétique.

Dans ce chapitre, on présentera les calculs des propriétés structurales, optoélectroniques et électriques de ZnO sous forme d'un monofeuillet pur et dopé Mg en les comparant à celles du ZnO massif que nous avons étudié auparavant. Nous soulignons que l'étude sur le ZnO monofeuillet nécessite un ordinateur très puissant. Cette contrainte de mémoire de calcul nous exige à nous limiter à des concentrations de dopage relativement importantes. La méthodologie de calcul entreprise est la même que celle adoptée dans l'étude de ZnO massif à l'exception de l'approximation mBJ que nous n'avons pas utilisé vu qu'elle ne prend pas en considération le traitement des surfaces et des molécules et nous nous sommes limités à l'approximation GGA.

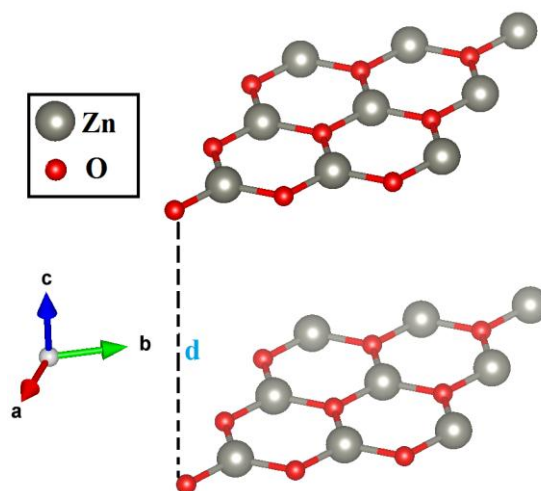
## VI.1 Propriétés structurales

La configuration stable du cristal ZnO pur est la structure wurtzite, qui est constituée de plans de Zn et d'O empilés alternativement le long de l'axe  $c$ . Pour obtenir la structure 2D de ZnO, nous nous sommes servis de la structure optimisée du massif pour laquelle nous avons effectué une coupe selon le plan (0001) comme représenté sur la Figure VI-1. La structure 2D obtenue est ensuite optimisée pour obtenir le monofeuillet de ZnO. On remarque qu'après une relaxation totale de la structure 2D, la configuration initiale wurtzite (2D non optimisée) se transforme en une structure en nid d'abeilles plane de type graphène comme le montre la géométrie optimisée d'un monofeuillet de ZnO pur et d'un monofeuillet de ZnO dopé Mg sur la Figure VI-1.



**Figure VI-1:** Une supercellule de ZnO pur coupée selon le plan (0001) du massif (3D) (a), structure optimisée de la supercellule (b). monofeuillet de ZnO dopé Mg (c).

Pour examiner l'interaction entre les monofeuillets de ZnO optimisés en fonction de l'espaceur  $d$  (Figure VI-2), nous avons calculé l'énergie totale ainsi que l'énergie de gap de plusieurs structures de monofeuillets ayant des espacesurs variant entre 5 Å et 15 Å.



**Figure VI-2:** deux plans ZnO séparés par une distance  $d$  selon l'axe  $c$ .

Les résultats sont regroupés dans le Tableau VI.1 qui montre qu'au-delà de 10 Å, l'énergie totale ainsi que le gap deviennent constants traduisant que pour un espaceur supérieur à 10Å, l'interaction entre monofeuillets devient très négligeable et on peut considérer que le monofeuillet est isolé. Ainsi, pour tous nos calculs ultérieurs nous avons adopté un espaceur entre monofeuillets de 10 Å.

$d$ (Å)	Energie totale (eV)	Gap (eV)
5	-50878,15961	1.041
8	-50878,11471	1.642
10	-50878,11335	1.691
12	-50878,09974	1.690
15	-50878,10110	1.690

**Tableau VI.1 :** Energie totale et énergie de gap en fonction de l'espaceur ( $d$ ) entre monofeuillets de ZnO.

Pour le monofeuillet isolé, la longueur de liaison Zn-O après relaxation de la structure est de 1.876 Å. Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale qui est de 1.9 Å [273] et avec d'autres valeurs théoriques qui sont de 1.86 Å comme reportée par Z.C. Tu et al. [274] et de 1.9 Å trouvée par M. Topsakal et al. [275]. Il convient de noter que cette longueur de liaison est plus courte que celle de ZnO dans le massif wurtzite qui est de 1.98 Å. Aussi les angles formés par les atomes d'oxygène et de zinc dans la structure monofeuillet sont coplanaires et égaux à 120° montrant le cas d'une hybridation  $sp^2$ . Cette hybridation  $sp^2$  de la liaison Zn-O dans le monofeuillet plus forte que la liaison  $sp^3$  caractérisant la liaison tétraédrique dans la

structure wurtzite de ZnO peut expliquer le rétrécissement de la liaison Zn-O dans le monofeuillet. Une tendance similaire est observée également dans les structures en nid d'abeilles du graphène, du nitrure de bore et du carbone de silicium (SiC) [276].

Les grandeurs des vecteurs du réseau de Bravais hexagonal 2D du monofeuillet sont d'une valeur  $a = b = 3.25 \text{ \AA}$  supérieures à celles du réseau hexagonal wurtzite du massif qui ont pour valeur  $a=b=3.248 \text{ \AA}$ . Les paramètres structuraux du monofeuillet calculés sont significativement plus grands que ceux du graphène et de la structure en nid d'abeilles du nitrure de bore (BN), du fait que le Zn a un rayon plus grand que celui des atomes de bore, carbone, azote et oxygène [276].

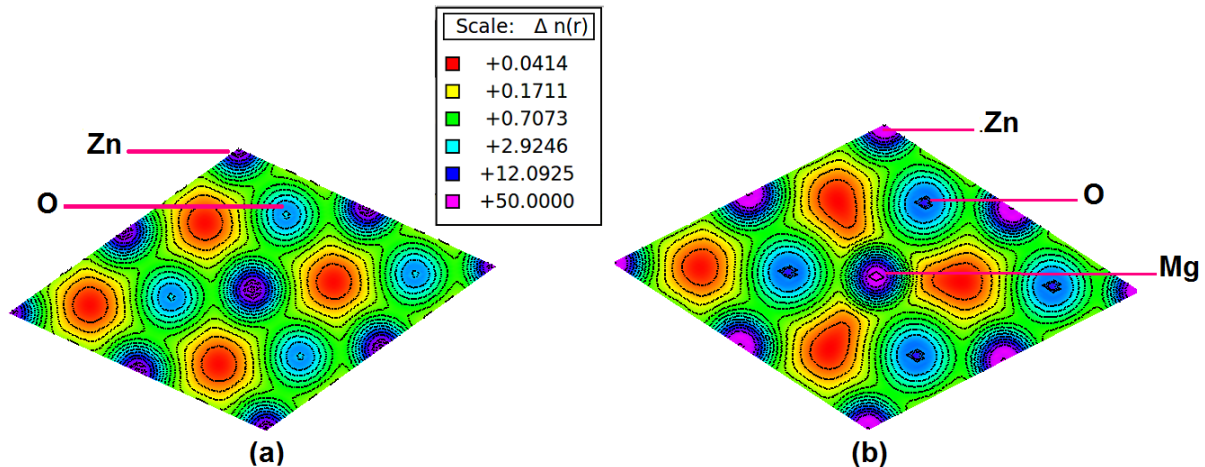
Après le dopage du monofeuillet de ZnO par le Mg on a constaté que les paramètres structuraux ont très peu changé vu que les rayons ioniques du Zn et du Mg sont pratiquement similaires. Par exemple pour un dopage en Mg de 12.5% les paramètres de maille passent de  $a = b = 3.250 \text{ \AA}$  à la valeur de  $3.255 \text{ \AA}$ .

## VI.2 Propriétés électroniques

### VI.2.1 Densité de charge

Les contours d'isodensité de charge des monofeuillets de ZnO pur et dopé Mg présentés sur la Figure VI-3 indiquent une densité élevée en charges positives autour des atomes de zinc avec des contours bien sphériques et sans chevauchement indiquant le caractère ionique de la liaison Zn-O dans le cas du monofeuillet. Le transfert de charge du zinc à l'oxygène a été étudié en utilisant l'analyse de population de charge de Mulliken et les résultats ont montré que la charge est de  $0.49|e|$  autour du Zn et de  $-0.49|e|$  autour de l'oxygène. Cette charge est inférieure à celle relevée dans le cas du ZnO massif pour lequel nous avons trouvé la charge autour du Zn et de l'oxygène égale respectivement à  $0.55|e|$  et  $-0.55|e|$ . Ceci montre que le transfert de charge entre cation ( $\text{Zn}^{2+}$ ) et anion ( $\text{O}^{2-}$ ) se trouve légèrement diminué suite au passage de l'hybridation  $sp^3$  dans la structure wurtzite du ZnO massif à l'hybridation  $sp^2$  dans la structure en nid d'abeilles du ZnO monofeuillet. Dans le cas du monofeuillet dopé Mg à 25%, l'analyse de population de Mulliken montre que le Mg porte une charge positive de l'ordre de  $1.58|e|$  plus grande que celle autour du Zn qui est de l'ordre de  $0.50|e|$ . Cette différence est due à la différence d'électronégativité entre le Mg et le Zn. Nous notons aussi que la charge autour de l'oxygène dans la structure monofeuillet dopée est de l'ordre de  $-0.84|e|$  qui est une charge plus importante par rapport au monofeuillet de ZnO pur. Nous

notons plus particulièrement que l'insertion du Mg dans le monofeuillet de ZnO fait perdre la forme en nid d'abeilles des contours d'isodensité qui se trouvent plus proches de l'ion  $Mg^{2+}$  alors que ceux de l'oxygène deviennent plus intenses et occupent une surface plus étendue.



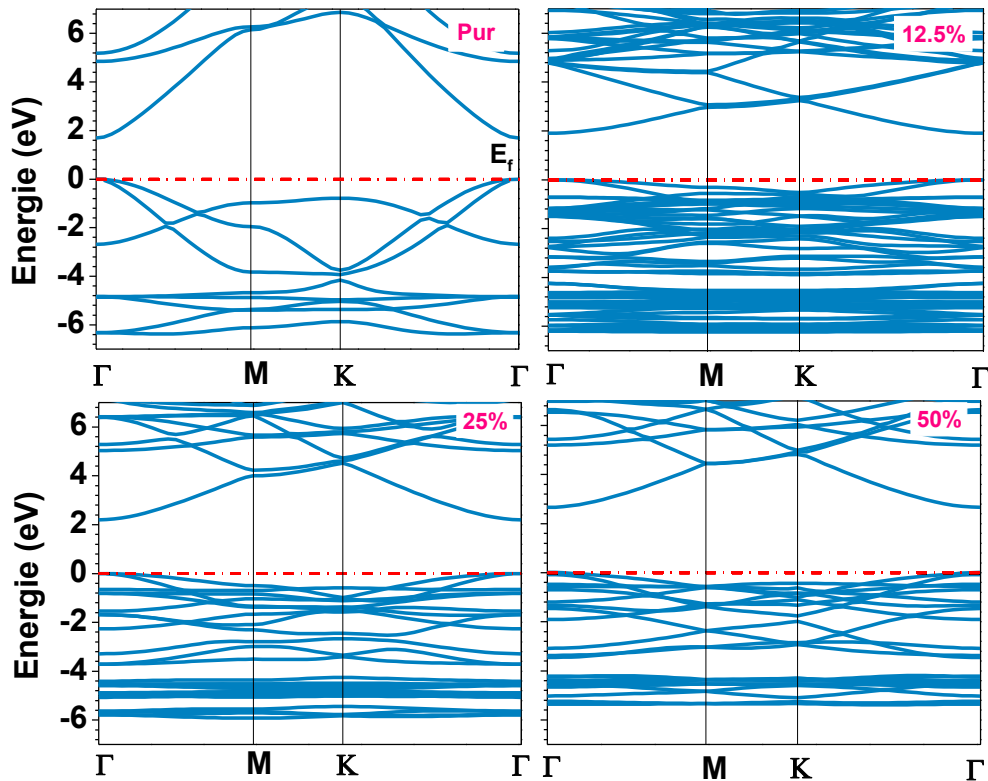
**Figure VI-3:** Contours d'isodensité de charge de ZnO-2D pur (a) et dopé Mg à 25% (b).

## VI.2.2 Structure de bandes d'énergie

La structure de bandes calculée le long des directions de haute symétrie  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  dans l'espace réciproque relatif au réseau de Bravais hexagonal à 2D est représentée sur la Figure VI-4. Cette structure montre que le monofeuillet de ZnO présente un gap direct mesuré au point  $\Gamma$  entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Avec l'augmentation de la concentration en Mg, on constate un rétrécissement de la bande de valence avec un niveau maximum situé toujours au niveau de Fermi pris comme origine des énergies. Quant à la bande de conduction, elle se déplace vers les hautes énergies induisant ainsi une augmentation de l'énergie de gap avec l'augmentation de la concentration en dopant Mg. D'autre part, l'analyse de la courbure des bandes de conduction du monofeuillet dopé Mg montre une diminution de cette courbure par rapport à celle du monofeuillet pur. Comme cette courbure est inversement proportionnelle à la masse effective des électrons, on déduit que la masse effective des électrons dans le monofeuillet dopé est plus importante que dans le cas du pur. Cette masse effective elle-même inversement proportionnelle à la conductivité électrique permettra d'avancer que le dopage Mg du monofeuillet de ZnO n'améliorera pas sa conductivité électrique comme nous l'avons déjà montré dans le cas du ZnO massif. La

courbure des bandes d'énergie ne montre pas de variation significative avec l'augmentation de la concentration en Mg et par conséquent la conductivité électrique ne changera pas significativement.

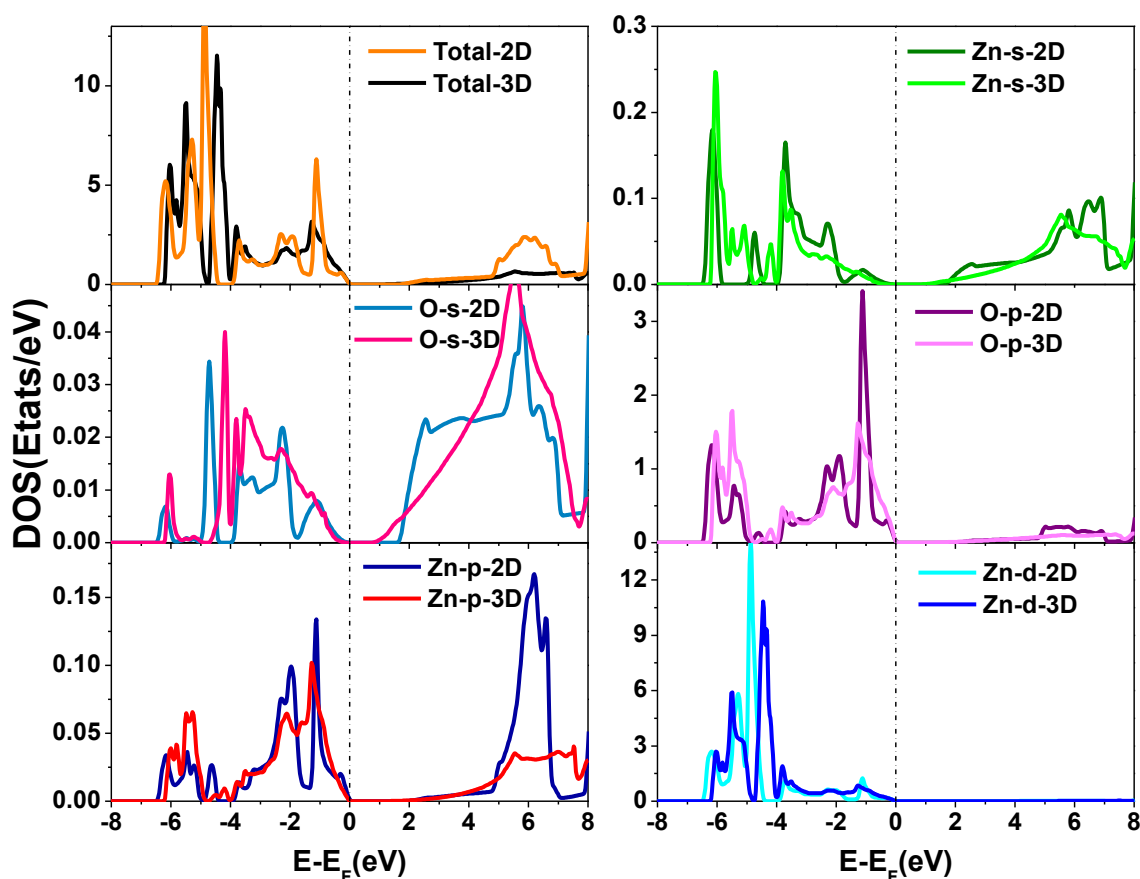


**Figure VI-4:** Structure des bandes d'énergie de ZnO-2D pur et dopé Mg à différentes concentrations

### VI.2.3 Densités d'états partielle et totale

Dans cette partie on s'intéresse à déterminer les orbitales atomiques contribuant dans la formation des bandes d'énergie des monofeuillets de ZnO pur et dopé Mg. Sur la Figure VI-5, nous avons présenté les densités d'états partielle et totale de ces monofeuillets. Les bandes d'énergie du haut de la bande de valence proviennent principalement des orbitales O-2p, alors que le bas de la bande est dominé par les orbitales Zn-3d et le fond de la bande par les orbitales O-2s. Au voisinage du haut de la bande de valence une hybridation entre les états Zn-3d et O-2p forme une liaison  $\pi$  alors qu'au voisinage du bas de la bande de conduction, une hybridation entre les états O-2s et Zn-4s forme une liaison  $\sigma$ . Par conséquent, la géométrie plane du monofeuillet de ZnO est obtenue par la formation de ces deux liaisons  $\pi$  et  $\sigma$ . La même situation se produit pour le BN-2D et dans le graphène selon H. Sahin et al. [276] qui ont trouvé que la stabilité du graphène planaire est maintenue par des liaisons  $\pi$ . Si nous comparons la position de l'état Zn-4s définissant le bas de la bande de conduction dans le monofeuillet et le massif de ZnO, on remarque que cet état se déplace vers les hautes

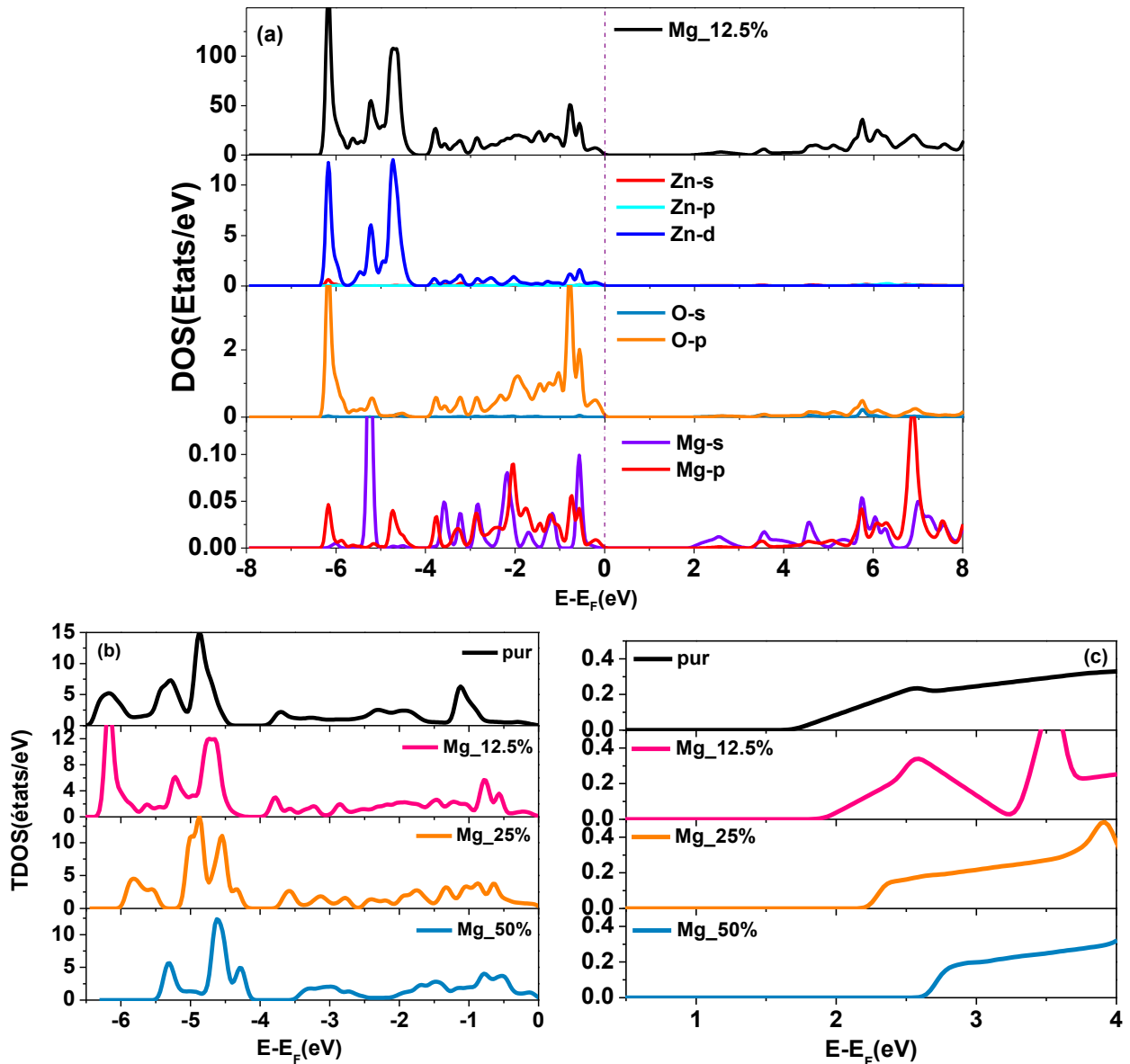
énergies montrant que le passage du massif au monofeuillet fait augmenter l'énergie de gap de ZnO. Ce shift est étroitement lié à l'effet de confinement des électrons selon la direction c.



**Figure VI-5:** Densités d'états partielles et totales de ZnO pur monofeuillet et massif.

Après le dopage au Mg, on relève les mêmes états que ceux trouvés dans le DOS du ZnO-2D pur en plus des états Mg-3s et Mg-2p créés par le dopant Mg comme illustré sur la Figure VI.6. Au voisinage du haut de la bande de conduction, l'hybridation entre les états O-2p et les états Mg-2p ou Zn-3d permettra la formation de liaisons  $\pi$  alors qu'au voisinage du bas de la bande de conduction, l'hybridation entre les états Mg-3s et les états O-2s ou O-2p formera des liaisons de type  $\sigma$  ou  $\pi$ . Ces types de liaison maintiennent la géométrie planaire du monofeuillet ZnO dopé Mg. D'autre part, on remarque que l'état Zn-4s se trouvant au bas de la bande de conduction se déplace vers les hautes énergies avec l'augmentation de la concentration en Mg. Ceci induit un shift de l'énergie de gap avec l'augmentation de la concentration en Mg. En ce qui concerne la bande de valence, on note un rétrécissement de cette bande quand la concentration en Mg augmente comme nous l'avons bien reporté sur la structure de bandes.





**Figure VI-6:** TDOS et PDOS du mono-feuillet de ZnO dopé à 12.5% Mg (a) Bande de valence (b) et bande de conduction (c) du mono-feuillet de ZnO dopé à différentes concentrations en Mg.

Les valeurs des énergies de gap sont déterminées à partir de la structure de bandes calculées ci-dessous. L'énergie de gap que nous avons calculée par la fonctionnelle PBE-sol de l'approximation GGA est de 1.69 eV pour la structure mono-feuillet pur. Cette énergie est inférieure à celle calculée par la méthode GW qui est de 3.57 eV [277] et aussi celle relevée récemment par la méthode GW0 à partir de la structure de bandes au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin qui est de 5.64 eV [275]. Le Tableau VI.2 illustre les énergies de gap calculées pour les mono-feuillets de ZnO pur et dopés Mg à différentes concentrations en comparaison avec celles calculés dans le chapitre IV pour le ZnO massif pur et dopé Mg. En analysant les résultats, on remarque que le ZnO mono-feuillet pur a une énergie de gap plus élevée de

53.28% que celle de ZnO pur massif. Dans le cas de ZnO monofeuillet dopé Mg, le gap présente une énergie excédant celle du massif dopé de presque 50 %. Cette augmentation du gap est d'origine quantique reliée au confinement des électrons selon la direction perpendiculaire au plan du monofeuillet.

Concentration en Mg	Structures	
	ZnO-massif	ZnO-monofeuillet
0%	0.71	1.691
12.5%	1.003	2.081
25%	1.373	2.29
50%	1.722	2.70

**Tableau VI.2:** Energie de gap de ZnO- monofeuillet et massif dopé Mg à différentes concentrations.

### VI.3 Propriétés optiques

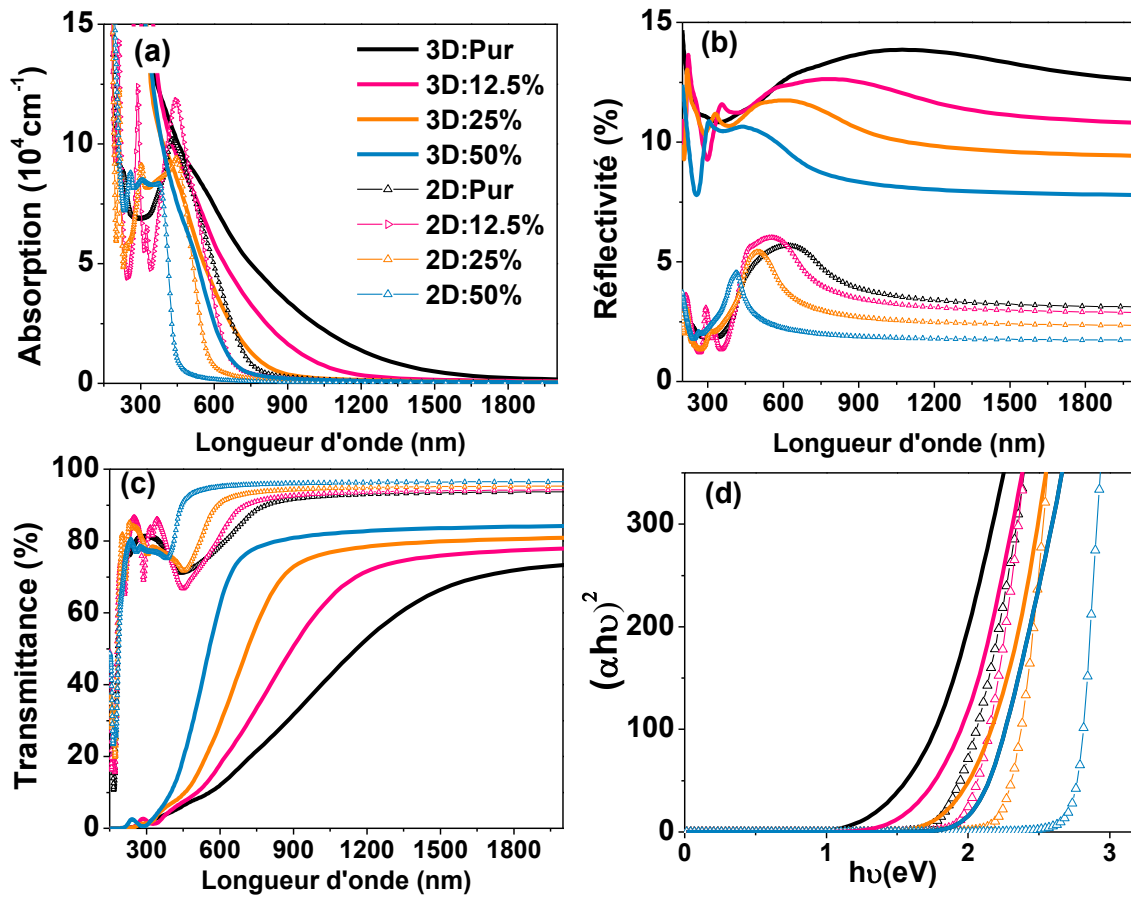
Les propriétés optiques telles que la réflectivité, l'absorption et la transmittance ont été calculés pour le ZnO massif et monofeuillet pur et dopé Mg à 12.5%, 25%, et 50%. Ces propriétés optiques ont été calculées dans le cadre de l'approximation GGA-PBEsol vu que le potentiel mBJ qui décrit correctement les interactions de corrélation échange et estime bien le gap du matériau, ne prend pas en considération l'étude des surfaces. Ainsi le gap calculé dans cette étude est sous-estimé mais n'affecte pas la tendance ainsi que l'analyse qualitative des résultats obtenus.

Les résultats présentés sur la Figure VI-7 montrent que l'absorption des structures de ZnO monofeuillets pur et dopé diminue par rapport au ZnO massif. On note aussi que le seuil de cette absorption se déplace vers les petites longueurs d'ondes avec l'augmentation de la concentration en Mg suite à l'augmentation de l'énergie de gap. Les gaps optiques, calculés à partir de la relation de Tauc, des monofeuillets de ZnO pur et dopé, représentés sur la Figure VI-7(d), montrent que le dopage au Mg permet de moduler le gap en le déplaçant vers le bleu.

De même, nous avons comparé la réflectivité des deux structures 2D et 3D de ZnO (Figure VI-7). Nous remarquons que les structures monofeuillets présentent une réflectivité moindre par rapport au massif et que cette réflectivité diminue avec le dopage.

Les résultats trouvés concernant la réflectivité et l'absorption permettent de prédire que le ZnO monofeuillet présentera une transmittance plus élevée que celle de ZnO massif. En effet celle-ci a été calculée et représentée sur la Figure VI-7. On constate effectivement une nette amélioration du niveau de transmittance pour les monofeuillets pur et dopés de ZnO comparé

à celui des structures 3D. Ce niveau augmente en fonction du dopage aussi bien dans le massif que dans le monofeuillet. Ces excellentes propriétés optiques du monofeuillet de ZnO font de lui un candidat potentiel pour des applications en photovoltaïque.

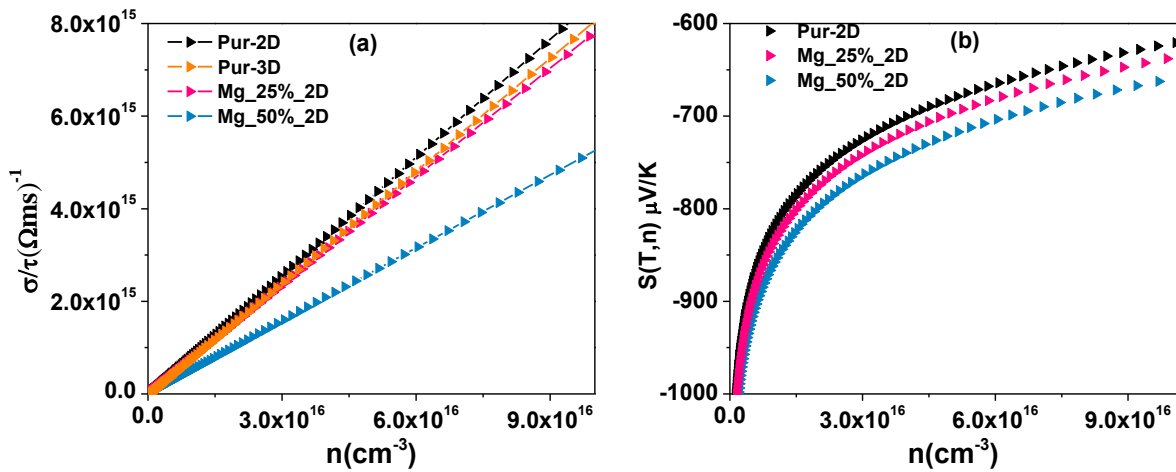


**Figure VI-7:** Coefficients d'absorption (a), réflectivité (b), transmittance (c) et gap optique de ZnO-2D et 3D pur et dopés Mg (12.5%, 25% et 50%) (d).

## VI.4 Propriétés électriques

La conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) de ZnO-2D pur et dopé Mg à 25% et 50% a été calculée à l'aide du code BoltzTrap en s'appuyant sur les résultats des structures électroniques obtenues ci-haut. Afin de déterminer la nature de conduction des structures 2D de ZnO dopées, nous avons procédé au calcul du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge. Les résultats sont illustrés sur la Figure VI-8 qui montre que le coefficient de Seebeck au niveau de Fermi ( $\mu = E_F$ ) est négatif, signifiant que les porteurs de charges sont des électrons et la conductivité électrique est de type n. De plus, ce coefficient diminue en valeur absolue lorsque la concentration des porteurs de charge augmente. Cette tendance est relevée aussi dans le cas de ZnO massif.

La conductivité électrique de ZnO dopé Mg diminue avec l'augmentation de la concentration en Mg d'une part, et augmente d'autre part linéairement avec l'augmentation de la concentration des électrons. La conductivité électrique de ZnO-2D pur est supérieure à tous les cas de dopage de ZnO-2D en Mg, ce résultat est en bon accord avec l'analyse de la variation de la conductivité électrique à partir des structures des bandes d'énergie discutée précédemment. Cette tendance a été relevée aussi dans le cas du dopage au Mg de ZnO massif. De plus, le ZnO monofeuillet est trouvé plus conducteur que le ZnO massif.



**Figure VI-8:** la conductivité électrique en fonction de la concentration des électrons (a) et coefficient de Seebeck (b) de ZnO-2D pur et dopé Mg.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des structures monofeuillets de ZnO pur et dopé Mg que nous avons comparées à celles de ZnO massif. L'énergie de gap trouvée pour le ZnO monofeuillet pur ou dopé est d'environ 50% plus large que celle de ZnO massif. L'absorption et la réflectivité de ces monofeuillets diminuent au bénéfice de leur transmittance dont le seuil shift vers le bleu avec la concentration du dopage. Les propriétés électriques de ZnO monofeuillet pur et dopé Mg ont été étudiées et montrent que ces structures sont caractérisées par une conductivité de type n et que le dopage de ZnO par le Mg affaiblit la conductivité électrique de ZnO monofeuillet. Les propriétés optiques et électriques de ZnO monofeuillets sont prometteuses pour son application en tant que fenêtre optique pour les cellules solaires.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse a consisté à étudier par la méthode DFT le composé binaire ZnO pur et dopé pour des applications dans le domaine du photovoltaïque. La détermination de la phase de ZnO la plus stable énergétiquement était le premier point abordé dans notre étude. En effet, les résultats de calcul ont montré que la phase wurtzite est la plus stable énergétiquement comparée aux phases zinc blende et Rocksalt. Ce résultat a été accompagné par la détermination des paramètres structuraux des trois phases étudiées, qui ont montré le bon accord avec les données expérimentales. Pour étudier les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques des trois phases, nous étions amenés à utiliser le potentiel TB-mBJ afin de surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap par la méthode GGA usuellement employée en DFT. Nos calculs ont montré que l'approximation GGA comparée à l'approximation utilisant le potentiel TB-mBJ, réduit l'écart d'énergie  $\Delta_{p-d}$  entre les orbitales O-2p et Zn-3d provoquant ainsi une forte hybridation p-d qui se traduit par un gap plus étroit. Les phases de ZnO étudiées sont caractérisées par une transmittance élevée et une faible absorption dans la région du visible. Les résultats de l'étude des propriétés thermoélectriques des trois phases montrent que ces phases dans leur état pur sont caractérisées par une faible conductivité électrique et leur facteur de mérite présente une plage optimale de concentration de porteurs de charge qui s'améliore avec la température.

Afin d'améliorer la conductivité électrique de ZnO et donc son facteur de mérite, nous avons procédé à son dopage et codopage. Deux types de dopage ont été considérés de type n et de type p.

Le dopage de type n de ZnO a été obtenu avec les éléments du groupe III qui sont l'Al, le Ga et l'In. De l'étude comparative entre ces trois dopants nous avons montré que le dopage de ZnO par l'Al améliore nettement les propriétés optiques comparées aux deux autres dopants alors que le dopage au Ga permet d'améliorer la conductivité électrique. L'étude a ensuite été enchaînée sur le dopage de ZnO à différentes concentrations en dopant Al afin de déterminer la concentration optimale permettant de donner la meilleure transmittance optique et la meilleure conductivité électrique pour son application en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires. Les résultats de cette étude ont montré qu'au-delà d'une concentration de 3.125% en Al, les propriétés optiques ont été réduites dans les régions du visible et du proche UV. Un léger shift de l'énergie de gap a été observé avec l'augmentation de la concentration en Al. Pour de faibles concentrations en Al ( $\leq 6.25\%$ ), la conductivité électrique augmente pour se stabiliser à haute concentration suite aux états localisés au niveau de Fermi. Afin de

tirer profit des caractéristiques optiques et électriques qu'offrent respectivement l'Al et le Ga en tant que dopants, nous avons procédé au codopage de ZnO par ces deux éléments. Ce codopage a été effectué en fixant la concentration en Al à sa concentration optimale qui est dans notre cas de 3.125%, et en faisant varier la concentration en dopant Ga. Nous avons remarqué que l'excès en Ga réduit la transmittance dans le domaine du visible. Par contre la conductivité électrique par insertion du Ga augmente par rapport au ZnO dopé uniquement Al mais reste néanmoins inférieure à celle de ZnO dopé uniquement Ga. L'intérêt majeur du codopage de ZnO par l'Al et le Ga est d'obtenir un matériau ZnO qui est transparent avec une résistivité inférieure à celle de ZnO dopé uniquement Al à faible coût comparé à ZnO dopé uniquement par Ga qui est très coûteux.

Toujours dans le cadre du dopage type n, nous avons étudié le dopage de ZnO en Mg. L'analyse structurale a montré que le dopage de ZnO à de faibles concentrations en Mg, ne détériore pas sa structure hexagonale. De plus, un élargissement de la bande interdite a été relevé avec l'augmentation de la concentration en Mg. L'origine physique de cet élargissement est due au transfert de charge entre les deux liaisons Zn-O et Mg-O. Une nette amélioration du niveau de transmittance optique avec l'augmentation de la concentration en Mg a été soulevée, rendant le ZnO dopé Mg prometteur pour des applications en optoélectronique. Le calcul de la conductivité électrique de ZnO dopé Mg a montré une diminution de cette conductivité après le dopage, ce qui en fera une meilleure alternative pour la couche ZnO intrinsèque qui suit la couche tampon dans la deuxième génération des cellules solaires. Afin d'améliorer les performances électriques de ce dopage, nous avons procédé au codopage de ZnO par les éléments Mg et Al. Les calculs ont montré que pour une même concentration en Al et en Mg de 3.125%, le matériau ZnO présente une bonne conductivité électrique avec un niveau de transmittance élevé le qualifiant de candidat potentiel pour des applications en tant que fenêtre optique dans les cellules solaires.

Le dopage de type p de ZnO a été aussi abordé dans ce travail de thèse. Nous avons soulevé la problématique de stabilité de ce type de dopage expérimentalement pour laquelle nous avons pu trouver quelques éléments de réponse. Dans notre travail, nous avons étudié le dopage de ZnO par insertion de Li dans les différents sites substitutionnels ou interstitiels ou sous forme de complexe et leurs effets sur la stabilité de la structure de ZnO. Les résultats des énergies de formation ont montré que l'insertion du Li dans un site octaédrique est la configuration la plus favorable et la plus stable énergétiquement. Cependant, la structure électronique de cette configuration a montré un comportement de type n de ZnO. La substitution de Zn par Li a permis d'obtenir des niveaux accepteurs autour du niveau de Fermi, permettant d'obtenir un

ZnO dopé type p. Toutefois cette substitution s'avère instable énergétiquement comparée à l'insertion du Li dans un site octaédrique. Ce comportement justifie en quelque sorte la non stabilité du dopage type p de ZnO et explique les résultats expérimentaux reportant que les couches de ZnO dopées Li se transforment spontanément du type p au type n.

L'alternative adoptée dans notre étude pour stabiliser le dopage type p était de codoper ZnO en insérant dans la supercellule un atome de Fluor en tant que donneur et un ou deux atomes de Li en tant qu'accepteurs. L'étude du codopage  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  et  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  a révélé une meilleure stabilité par rapport au dopage au Li. Dans le cas du codopage par le complexe  $\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , nous avons montré que le couple  $(\text{Li}^+, \text{F})$  était complètement inactif et qu'aucun changement n'a été observé sur la structure de bande de ce codopage comparée à celle de ZnO pur. Quant au codopage par  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$ , l'étude des propriétés électroniques a montré l'existence de niveaux accepteurs peu profonds avec une amélioration de la conductivité électrique. La transmittance relevée de ZnO dopé  $2\text{Li}_{\text{Zn}}\text{-F}$  est trouvée supérieure à celle de ZnO dopé uniquement Li. Les résultats obtenus, ont montré que le codopage par un atome donneur et un atome accepteur dans un rapport 1:2, a permis d'obtenir un dopage type p de ZnO plus stable et ayant des propriétés optiques et électriques requises pour son application comme couche absorbeur dans le domaine du photovoltaïque.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié le ZnO sous sa forme nanostructurée. Les propriétés physiques calculées des monofeuillets de ZnO pur et dopé Mg ont été comparées à celles de ZnO massif. L'énergie de gap trouvée pour le ZnO monofeuillet pur ou dopé est d'environ 50% plus large que celle de ZnO massif. L'absorption et la réflectivité de ces monofeuillets diminuent au bénéfice de leur transmittance dont le seuil shift vers le bleu avec la concentration du dopage. Les propriétés électriques de ZnO monofeuillet pur et dopé Mg ont montré que ces structures sont caractérisées par une conductivité plus élevée que celle de ZnO massif avec une diminution de celle-ci lorsque la concentration de Mg augmente. La réussite de l'élaboration de monofeuillets de ZnO pur ou dopés permettra l'utilisation de moins de matière avec des performances de transmittance et de conductivité élevées répondant fort bien à leur application en tant que fenêtre optique pour les cellules solaires.

Comme perspectives, nous envisageons étendre le travail :

- à l'étude des propriétés mécaniques des monofeuillets de ZnO ;
- au dopage et codopage de monofeuillets de ZnO ;
- à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et électriques de nanofils et de nanotubes de ZnO en vue de leur exploitation dans les cellules solaires et aussi dans les dispositifs optoélectroniques.

## Références bibliographiques:

- <sup>1</sup> Ministère de l'Industrie, du Commerce, de l'Investissement et du commerce et de l'économie numérique. <http://www.mcinet.gov.ma>
- <sup>2</sup> Agence nationale d'énergie solaire (MASEN). <http://www.masen.ma>
- <sup>3</sup> N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M.A. Alghoul, O. Saadatian, S.H. Zaidi. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**(2012)5834–5847.
- <sup>4</sup> J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza. *Appl. Phys. Lett.* **73**(1998) 1991.
- <sup>5</sup> W. Shockley, and H. J. Queisser. *J. Appl. Phys.* **32**(1961) 510.
- <sup>6</sup> R. Pietruszka, B.S. Witkowski, E. Zielonyb, K. Gwozdz , E. Placzek-Popkob, M. Godlewski. *Solar Energy* **155** (2017) 1282–1288.
- <sup>7</sup> K.E. Knutsen, R. Schifano, E.S. Marstein, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov. *Phys. Status Solidi A.* **210**(2013) 585–588.
- <sup>8</sup> M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* **21**(2013) 1–11.
- <sup>9</sup> P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla. *Phys. Status Solidi RRL* **10**(2014) 1–4.
- <sup>10</sup> K.T. Kuo, D.M. Liu, S.Y. Chen, and C.C. Lin. *J. Mater. Chem.* **19**(2009)6780-6788.
- <sup>11</sup> K.T. Kuo, D.M. Liu, S.Y. Chen, and C.C. Lin. *J. Mater. Chem* **19** (2009) 6780-6788.
- <sup>12</sup> B. Wang, L. Tang, J. Qi, H. Du, Z. Zhang. *J. Alloys Compd.* **503** (2010) 436–438.
- <sup>13</sup> T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, *Jpn J Appl Phys* **38** (1999) L166-169.
- <sup>14</sup> K. Badeker. *Ann. Phys.* **327**(1907)749–766.
- <sup>15</sup> G. Rupprecht. *Zeitschrift fur Physik*, **139**(1954)504–517.
- <sup>16</sup> S. Major K.L. Chopra and D.K. Pandya. *Thin Solid Films*, **102**(1983)1 – 46.
- <sup>17</sup> A. L. Dawar and J. C. Joshi. *Journal of Materials Science*, **19**(1984)1–23.
- <sup>18</sup> G. Haacke, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 73.
- <sup>19</sup> L. Castañeda, *Mater Sci Appl* **2** (2011) 1233.
- <sup>20</sup> H. Li, J. Wang, H. Liu, C. Yang, H. Xu, X. Li, H. Cui, *Vacuum***77**(2004)57-62.
- <sup>21</sup> P. Herrero, F. Agulló-Rueda, S. Palanco, J.J. Martínez-Serrano, J.R. Ramos-Barrado, *Appl. Surf. Sci.* **419** (2017) 595–602.
- <sup>22</sup> D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, K. Struve, *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 1832–1835
- <sup>23</sup> L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 765.
- <sup>24</sup> V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.* **60** (1927) 1263.
- <sup>25</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr A.* **32** (1974) 751-767.
- <sup>26</sup> S. Desgreniers, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 14102.
- <sup>27</sup> Bragg, W. *Trans. Faraday Soc.*, **28** (1932)522-522.
- <sup>28</sup> <http://www.crystallography.net>.
- <sup>29</sup> A. Mang, K. Reimann and St. Rubenacke. *Solid State Commun.* **94** (1995) 251-254
- <sup>30</sup> K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt. *Appl. Phys. Letters* **68**, (1996)403.
- <sup>31</sup> D. C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai *Solid State Commun.* **99** (1996) 873-875.
- <sup>32</sup> A. Janotti and C. G Van de Walle. *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 126501.
- <sup>33</sup> R.G.Heideman, P.V.Lambeck, J.G.E.Gardeniers. *Opt. Mater.* **4**(1995) 741-755.
- <sup>34</sup> A.A. Othman, M.A. Osman, E.M.M. Ibrahim, Manar A. Ali. *Ceram. Int.* **43**(2017)527-533.
- <sup>35</sup> G.E. Jellison and L. A. Boatner, *Phys. Rev. B.* **58**(1998)3586.
- <sup>36</sup> M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *J. Lumin.* **54**(1992) 35-42.
- <sup>37</sup> A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef. *Energy Procedia.***74** ( 2015 )529 – 538



- <sup>38</sup> B. K. Meyer, H. Alves and al., *Phys. Stat. Solidi (b)* **241** (2004) 231–260.
- <sup>39</sup> F. A Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North Holland, 1974.
- <sup>40</sup> T E. Murphy, D Y. Chen, and J D. Phillips. *J. Electron. Mater.* **34**(2005)699-703.
- <sup>41</sup> D C. Look. *J. Electron. Mater.* **35**(2006)1299-1305,.
- <sup>42</sup> A Y. Polyakov, N B. Smirnov, A V. Govorkov, E A. Kozhukhova, S J. Pearton, D P. Norton, A. Osinsky, and A. Dabiran. *J. Electron. Mater.* **35**(2006)663-669.
- <sup>43</sup> H S. Kim, S J. Pearton, D P. Norton, and F. Ren. *Appl. Phys A. Mater. Sci. Process*, **91**( 2008)255-259.
- <sup>44</sup> F S. Hickernell. Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003 IEEE International. **DOI: 10.1109/FREQ.2003.1275229**
- <sup>45</sup> D. Dimova-Malinovska. *Nanostructured and Advanced Materials*, chapter ZnO - An Advanced Material for Solar Cell, Optoelectronic and Sensor Applications. Springer, (2005)139-154.
- <sup>46</sup> A. Vincze, J. Bruncko, M. Michalka, and D. Figura. *Central European Journal of Physics*, **5** (2007)385-397.
- <sup>47</sup> V.R Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, and S.-H. Han. *Mater. Chem. Phys.* **96** ( 2006)326-330.
- <sup>48</sup> L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll. *Materials Today* . **10** (2007) 40-48
- <sup>49</sup> A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* **61**(2000)15019.
- <sup>50</sup> A. Maldonado, M. dela L. Olvera, R. Asomoza, and S. Tirado-Guerra. *J. Mater. Sci. Mater.* (2001) 623–627.
- <sup>51</sup> N.H. Hashim, S. Subramani, M. Devarajan, A. R. Ibrahim. *J.Aust.Ceram.Soc.* **53**(2017) 421–431.
- <sup>52</sup> S. Sonia, V. Kumar, S. Kumar, *Recent Trends in Materials and Devices* **178**(2016) 211-215
- <sup>53</sup> K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988.
- <sup>54</sup> B. Saini, S. Adhikari, S. Pal, A. Kapoor. *Superlattices Microstruct.* **107**(2016) 127-135.
- <sup>55</sup> F. Ajala, H. Lachheb, N. Bouazizi, A. Houas. *J Mater Sci: Mater Electron.* **28** (2017) 2817-2825.
- <sup>56</sup> Z. Ye, T. Wang, S. Wu ,X. Ji , Q. Zhang. *J. Alloy. Comp.* **690**(2017)189-194.
- <sup>57</sup> M.J. Wen, S. Subramani, M. Devarajan, F. Sulaiman. *J. Mater. Sci. Mater. Electron* **28**(2017) 13371–13378.
- <sup>58</sup> C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei. *Phys. Rev. B.* **66**(2002) 073202.
- <sup>59</sup> Chris G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **47** (1993) 9425.
- <sup>60</sup> S. Xu, C. Xu, Y. Liu, Y. F. Hu, R. S. Yang, Q. Yang, J. H. Ryou, H. J. Kim, Z. Lochner, S. Choi, R. Dupuis and Z. L. Wang. *Adv. Mater.* **22**(2010) 4749–4753.
- <sup>61</sup> O. Lupan, T. Pauport´e and B. Viana. *Adv. Mater.* **22**(2010) 3298–3302.
- <sup>62</sup> X. H. Zhang, L. Y. Li, J. Su, Y. M. Wang, Y. L. Shi, X. L. Ren, N. S. Liu, A. Q. Zhang, J. Zhou and Y. H. Gao, *Laser Photonics Rev.* **8**(2014) 429–435.
- <sup>63</sup> S. Santra, P.K. Guha, S.Z. Ali, P. Hiralal, H.E. Unalan, J.A. Covington, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J.W. Gardner, and F. Udrea, *Sens. Actuators, B.* **146** (2010) 586-590.
- <sup>64</sup> P. S. Cho, K. W. Kim, and J. H. Lee. *J. Electroceram.* **17**(2006)975–978.
- <sup>65</sup> G.S. Devi, V.B. Subrahmanyam, S.C. Gadkari, and S. K. Gupta. *Anal. Chim. Acta.* **568**(2006)41–46.
- <sup>66</sup> H.Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, and F.R. Zhu. *Sens. Actuator B-Chem.* **115**(2006)247–251.
- <sup>67</sup> H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 243503-1–243503-3.
- <sup>68</sup> X. Jia, H. Fan, M. Afzaal, X. Wuc, and P. O’Brien. *J. Hazard. Mater.* **193** (2011) 194-199.
- <sup>69</sup> X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, and J. Zhu. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* **276** (2006) 59-64.

- <sup>70</sup> S. Bai, L. Chen, D. Li, W. Yang, P. Yang, Z. Liu, A. Chen, and C.C. Liu. *Sens. Actuators, B.* **146** (2010) 129-137.
- <sup>71</sup> C.S. Prajapati and P.P. Sahay. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16** (2013) 200-210.
- <sup>72</sup> J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, and M.H. Hon. *Sens. Actuators, B.* **84** (2002) 258-264.
- <sup>73</sup> M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, and L. Cao. *Sens. Actuators, B.* **156** (2011) 588-592.
- <sup>74</sup> CP2K, <http://www.cp2k.org>.
- <sup>75</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Vienna University of Technology, Austria, John P. Perdew, and all, *Phys. Rev. Lett.* **100**(2001) 136406.
- <sup>76</sup> M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, 457 (1927).
- <sup>77</sup> D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc* **24** (1928) 89-110.
- <sup>78</sup> V. Fock, *Z. Phys.* **61** (1930) 126-148.
- <sup>79</sup> P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26** (1930) 376.
- <sup>80</sup> P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136** (1964) B864-B871.
- <sup>81</sup> W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. B.* **140** (1965)1133.
- <sup>82</sup> P.M.A. Dirac, *Proc. Roy. Soc (Londres)* **123**(1929), 714-733.
- <sup>83</sup> D.M. Ceperly, B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**(1980) 566-569.
- <sup>84</sup> J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B.* **23**(1981)5048-5079.,
- <sup>85</sup> J.P. Perdew. *Int. J. Quantum Chem.* **30**(1986)451-451.
- <sup>86</sup> J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 6671.
- <sup>87</sup> J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**(1996)3865-3868.
- <sup>88</sup> C. S. Wang, B. M. Klein, and H. Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* **54**(1985)1852-1855.
- <sup>89</sup> T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon. *Phys. Rev. B.* **44**(1991)2923-2927.
- <sup>90</sup> A.D. Becke. *Phys. Rev. A.* **38** (1988)3098.
- <sup>91</sup> C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B.* **37**(1988)785-789.
- <sup>92</sup> J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8800-8802.
- <sup>93</sup> J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- <sup>94</sup> J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber and J.G. Angyan. *J. Chem.Phys.* **124** (2006) 154709.
- <sup>95</sup> M.A. L. Marques , J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, *Phys. Rev. B.* **83**(2011) 035119.
- <sup>96</sup> A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**(1993) 1372-1377.
- <sup>97</sup> K. Kim; K. D. Jordan. *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10089-10094.
- <sup>98</sup> J.P. Perdew, M. Ernzerhof , K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**(1996)9982-9985.
- <sup>99</sup> V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J.Tao, J.P. Perdew. *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12129-12137.
- <sup>100</sup> J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 8207.
- <sup>101</sup> V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen. *Phys. Rev. B.* **44**(1991) 943-954.
- <sup>102</sup> J. Kunes, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A.V. Lukoyanov, and D. Vollhardt. *Phys. Rev. Lett.* **99**(2007) 156404.
- <sup>103</sup> F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Matter* **19**(2007)196208.
- <sup>104</sup> A.D. Becke and E. R. Johnson. *J. Chem. Phys.* **124**(2006) 221101.
- <sup>105</sup> A.D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A.* **39** (1989)3761.
- <sup>106</sup> F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- <sup>107</sup> O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B.* **20** (1979), 3136-3164.
- <sup>108</sup> Y. Quéré, « Physique des matériaux », Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- <sup>109</sup> J.C. Slater, *Quantum Theory of of Matter* (2nd edition.McGraw-Hill. 1964).
- <sup>110</sup> J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1** (1964) 35.

- 
- <sup>111</sup> O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- <sup>112</sup> M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B.* **26**(1982)4571–4578.
- <sup>113</sup> L. F. Mattheiss and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B.* **33**(1986)823–840.
- <sup>114</sup> M.C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**(1992)1045.
- <sup>115</sup> D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **43**(1979)1494.
- <sup>116</sup> G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter. *Phys. Rev. B.* **26** (1982) 4199.
- <sup>117</sup> S. Goedecker, M. Teter, and Jürg Hutter. *Phys. Rev. B.* **54** (1996)1703–1710.
- <sup>118</sup> C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Phys. Rev. B.* **58**(1998)3641–3661.
- <sup>119</sup> M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, and R.M. Pitzer. *J.Phys. Chem.* **97**(1993)5852–5859.
- <sup>120</sup> P.J. Hay and W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**(1985)270–283.
- <sup>121</sup> J. C. Slater. *Phys. Rev.* **36** (1930)57.
- <sup>122</sup> S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.* **201** (1950)125-137.
- <sup>123</sup> G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello. *Mol. Phys.* **92** (1997) 477.
- <sup>124</sup> S. Goedecker. *Rev. Mod. Phys.* **71**(1999)1085–1123.
- <sup>125</sup> J. VandeVondele and J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **127**(2007)114105.
- <sup>126</sup> C.H. Bates, W.B. White, and R. Roy, *Science* **137** (1962) 993.
- <sup>127</sup> A.P. Roth and D.F. Williams, *J. Appl.* **98**(2005) 041301.
- <sup>128</sup> H.Y. Wu, X.L. Cheng, C.H. Hu, P. Zhou. *Physica B* **405** (2010) 606–612.
- <sup>129</sup> B. Ul, R.Ahmed, R.Khenata, M.Ahmed, R.Hussain. *Materials ScienceinSemiconductorProcessing* **16**(2013)1162–1169.
- <sup>130</sup> B. Ul Haq, R. Ahmed, SourayaGoumri-Said, A. Shaari & A. Afaq. *PhaseTransitions*, **86**(2013) 1167–77.
- <sup>131</sup> S. Limpijumnong, S. Junghawan. *Phy. Rev. B.* **70** (2004) 054101–054104.
- <sup>132</sup> X.B. Chen, L. Qi, M.Z. Ma, Q. Jing, G. Li, W.K. Wang, R.P. Liu. *Solid State. Commun.* **122** (2008)175–179.
- <sup>133</sup> M. Kalay, H.H. Kart, K.S. Ozdemir, T. Cagin. *J. Alloys Compd.* **484**(2009)431–438.
- <sup>134</sup> D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann. *Phys. Rev. B.* **54**(1996)5495–5511.
- <sup>135</sup> A. Filippetti, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B.* **67**(2003)125109.
- <sup>136</sup> C.D. Pemmaraju, T. Archer, D. Sanchez-Portal, S. Sanvito. *Phy. Rev. B.* **75**(2007)045101.
- <sup>137</sup> J. Uddin, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 245115.
- <sup>138</sup> J.P. Perdew, and all, *Phys. Rev. Lett.* **100**(2008) 136406.
- <sup>139</sup> A. E. Mattsson, R. Armiento, and T. R. Mattsson. *Phys. Rev. Lett.* **101**(2008)239701.
- <sup>140</sup> Fabien Tran, Peter Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- <sup>141</sup> A.H. Reshak, M. Jamal. *J. Alloy. Comp.* **555** (2013) 362–366.
- <sup>142</sup> Birch, *Phys. Rev.* **71** (1947) 809.
- <sup>143</sup> B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T .Benmessabih, N. Hamdadou. *Solid State Commun.* **137**(2006)394–399.
- <sup>144</sup> H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. *Phys. Rev. B.* **53**(1996) 11425.
- <sup>145</sup> F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian. *Phys. Rev. B.* **68** (2003)104101.
- <sup>146</sup> S.M. Zhou, H.C. Gong, B. Zhang, Z.L. Du, X.T. Zhang, S.X. Wu, *Nanotechnology*, **19**(2008) 175303– 175306.
- <sup>147</sup> C. Shouxin, F. Wenxia, H. Haiquan, F. Zhenbao, W. Yuanxu. *J. Alloys Compd.* **476**(2009)306–310.
- <sup>148</sup> G.H. Lee, T. Kawazoe, M. Ohtsu. *Solid State Commun.* **124**(2002)163–165.
- <sup>149</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B.* **73**(2006) 245212.

- <sup>150</sup> U. Ozgur, YaI. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**(2005)041301–041403.
- <sup>151</sup> K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.* (2011)1272-1276.
- <sup>152</sup> Z. Wang, F. Wang, Y. Cui, X. Li, A Mohammad Toufiq, Y. Lu, Quanshui Li, *Chem. Phys. Lett* **614**(2014)53–56.
- <sup>153</sup> H. Liu, J.S. Tse, Ho-kwang Mao, *J. Appl. Phys* **100**(2006)093509.
- <sup>154</sup> L. Shulenburg, S.Y. Savrasov, R.E. Cohen, *J. Phys. Conf. Ser.* **215** (2010) 012122.
- <sup>155</sup> H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens. *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 125505.
- <sup>156</sup> D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 2340.
- <sup>157</sup> R.A. Powell, W.E Spicer, J.C. McMenamin. *Phys. Rev. Lett.* **27**(1971)97–100.
- <sup>158</sup> K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto. *J. Phys. Condens. Matter.* **17**(2005)1271–1278.
- <sup>159</sup> S.H. Wei, A. Zunger. *Phys. Rev. B.* **37**(1988)8958–8981.
- <sup>160</sup> M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse. *Phys. Rev. Lett.* **99**(2007) 246403–246406.
- <sup>161</sup> Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak. *Phys. Stat. Sol.(b).***244**(2007)3154–3167.
- <sup>162</sup> A.A. Ashrafi, A. Ueta, H. Kumano, I. Suemune *J. Cryst. Growth.* **221**(2000)435–439.
- <sup>163</sup> J. Sun, H. T. Wang, J. L. He, Y. Tian. *J. Phys. Rev. B.* **71** (2005)125132–125136.
- <sup>164</sup> A. Segura, J.A. Sans, F.J. Manjon, A. Munoz, M.J. Herrera-Cabrera. *Appl. Phys. Lett.* **83**(2003)278–280.
- <sup>165</sup> D.J. Singh. *Phys. Rev. B.* **82**(2010)205102–205112.
- <sup>166</sup> H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoen, B. Partoens *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**(2012)205503.
- <sup>167</sup> Y.G. Zhang, G.B. Zhang, Y.X. Wang. *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 063510.
- <sup>168</sup> M. Fox, *Optical properties of solids*, 2nd edition, (Oxford university press, 2011), p. 72-83, ISBN 978-0-19-957337-0.
- <sup>169</sup> M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmuller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 045112.
- <sup>170</sup> R. Chowdhury, S. Adhikari, P. Rees, *Physica B* **405** (2010) 4763.
- <sup>171</sup> R. Saniz, Ye. Lin-Hui, T. Shishidou and A. Freeman J, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 014209.
- <sup>172</sup> J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 083705.
- <sup>173</sup> L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**(1993)16631.
- <sup>174</sup> Y. Tanaka, T. Ifuku, K. Tsuchida, A. Kato. *J Mater Sci Lett.* **16** (1997) 155–157.
- <sup>175</sup> K.H. Kim, S.H. Shim, K.B. Shim, K. Niihara, J. Ho, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**(2005) 628–632.
- <sup>176</sup> G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175** (2006) 67-71.
- <sup>177</sup> W. Van Roosbroeck, *Bell Labs Tech. J.* **25**(1968) 413–425.
- <sup>178</sup> H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M.A. Saeed, *Comput.Mater.Sci.***65** (2012)509–519.
- <sup>179</sup> M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1816.
- <sup>180</sup> M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto, *J. Electron. Mater.* **38** (2009)1234.
- <sup>181</sup> T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Mater. Chem.* **7** (1997)85.
- <sup>182</sup> K.P. Ong, D.J. Singh, and P. Wu, *physical review B.* **83**(2011)115110.
- <sup>183</sup> T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O. C. Wilson Jr., and I. K. Lloyd. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(2002) 1249–1253.
- <sup>184</sup> A. Alvarado, J. Attapattu, Y. Zhang, and C. Chen. *J. Appl. Phys* **118** (2015) 165101.
- <sup>185</sup> Z. Lin, S. Guangjie, S.G Shitao, Q. Xiujuan, and H. Sihuizhi. *rare metals.* **30**(2011)175.
- <sup>186</sup> E. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, and K.J. Chang. *Physical Review B.* **64**(2001)085120.

- 
- <sup>187</sup> Z. J. Othman, A. Matoussi. *J. Alloys Compd.* **671** (2016)366-371.
- <sup>188</sup> S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene, *Surf. Coat. Technol.* **271** (2015) 156–164.
- <sup>189</sup> H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, *Thin Solid Films* **445** (2003) 263–267.
- <sup>190</sup> SM. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Thin Solid Films* **513** (2006) 90–94.
- <sup>191</sup> Z.N. Ng, K.Y. Chan, C.Y. Low, S.A. Kamaruddin, M.Z. Sahdan, *Ceram. Int.* **41** (2015) 254-258.
- <sup>192</sup> B. Paul, B. Singh, S. Ghosh, A. Roy. *Thin Solid Films.* **603** (2016) 21–28.
- <sup>193</sup> K.U. Sim, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 463–467.
- <sup>194</sup> L.S. Hsu, C.S. Yeh, C.C. Kuo, B.R. Huang, S. Dhar. *J. Optoelectron. Adv. M.* **7** (2005) 3039 – 3046.
- <sup>195</sup> A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef. *Opt Quant Electron.* **47** (2014) 1869-1880.
- <sup>196</sup> H.C. Wu, Y.C. Peng, C.C Chen. *Opt. Mater* **35** (2013) 509–515.
- <sup>197</sup> R. Saniz, Y. Xu, M. Matsubara, M.N. Amini, H. Dixit, D. Lamoen, B. Partoens. *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 45–50.
- <sup>198</sup> H. Gomez, M. de la L. Olvera, *Mater. Sci. Eng., B.* **134** (2006) 20–26.
- <sup>199</sup> D.B. Zhang, B.P. Zhang, D.S. Ye, Y.B. Zhu, *Ceram. Int.* **41**(2015) 14627–14634.
- <sup>200</sup> M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi. *J. Lumin.***145** (2014) 160–166
- <sup>201</sup> A.E. Morales, U. Pal, *Curr. Appl. Phys.* **11** (2011) 525-531.
- <sup>202</sup> W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N.Hasuike, H. Harima, and H.Tabata, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 053502.
- <sup>203</sup> L.N. Bai, B.J. Zheng, J.S. Lian, Q. Jiang, *Solid State Sciences* **14** (2012) 698-704.
- <sup>204</sup> Y. Zhang, L. Liu, J. Xing, L. Yu, J. Zhang, Z. Zhang. *Mat. Sci. Semicond. Process* **16** (2013) 1573e1579.
- <sup>205</sup> Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men. *Ceram. Int.* **40** (2014) 10375–10382.
- <sup>206</sup> M.C. Jun, S.U. Park and J.H. Koh. *Nanoscale Res. Lett.* **7**(2012)639.
- <sup>207</sup> I. Ghiloufi, J. El Ghoul, A. Modwi, L. ElMir. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **42** (2016) 102-106.
- <sup>208</sup> K. Djessas, I. Bouchama, J.L. Gauffier, Z. Ben Ayadi. *Thin Solid Films.* **555** (2014) 28-32.
- <sup>209</sup> M.H. Lee, Y.C. Peng, H. C. Wu. *J. Alloy. Comp.* **616** (2014) 122–127.
- <sup>210</sup> E. Burstein, *Phys. Rev.* **93**(1954)632.
- <sup>211</sup> T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B.* **67** (1954).
- <sup>212</sup> M. Mazilu, N. Tigau, V. Musat. *Opt. Mater.* **34** (2012) 1833–1838.
- <sup>213</sup> A. David and N. F. Mott, *Philos. Mag.* **22** (1970) 0903-0922.
- <sup>214</sup> Q.H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, X.C Ma, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2922-2926.
- <sup>215</sup> S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J.J. Gandia, F.B. Naranjo, *Thin Solid Films* **517** (2009) 3152-3156.
- <sup>216</sup> B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J. Guan, X.Z. Zhao. *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 033713-33721.
- <sup>217</sup> M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, X. Wang. *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 254-262.
- <sup>218</sup> A.N. Mallika, A.R. Reddy, K. SowriBabu, K.V. Reddy. *Ceram Int.* **40** (2014) 12171-12177.
- <sup>219</sup> T. Minami, H. Sato, H. Sonohara, S. Takata, T. Miyata, I. Fukuda, *Thin Solid Films* **253** (1994) 14-19.
- <sup>220</sup> H. Wu, Y. Peng, C.C. Chen. *Opt. Mater.* **35** (2013) 509–515.
- <sup>221</sup> Albert C. Aragonès, A. Palacios-Padrósa, F. Caballero-Briones, F. Sanz. *Electrochim. Acta* **109** (2013) 117– 124.
- <sup>222</sup> R. Ebrahimifard, M.R. Golobostanfard, H. Abdizadeh. *Appl. Surf. Sci* **290** (2014) 252– 259.
- <sup>223</sup> W. Lee, S. Shin, D.R. Jung, J. Kim, C. Nahm, T. Moon, B. Park. *Curr. Appl. Phys.* **12** (2012) 628-631.

- <sup>224</sup> O. Makuku, F. Mbaiwa, T.S. Sathiaraj. *Ceram Int.* **42**(2016)14581–14586.
- <sup>225</sup> W. Wei, C. Jin, J. Narayan, R.J. Narayan, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 013510.
- <sup>226</sup> Z.Y. Jiang, K.R. Zhu, Z.Q. Lin et al. *Rare Met.* (2015). doi:10.1007/s12598-015-0505-6.
- <sup>227</sup> A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466–8.
- <sup>228</sup> M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A.H. Reshak, *Mater. Chem. Phys* **182**(2016) 182-189.
- <sup>229</sup> X. Chen and J. Kang, *Semicond. Sci. Technol.* **23** (2008) 025008 (6pp).
- <sup>230</sup> G. El Hallani, S. Nasih, N. Fazouan, A. Liba, M. Khuili, M. Sajieddine, M. Mabrouki, L. Laanab, and E. H. Atmani. *J. Appl. Phys.* **121** (2017) 135103.
- <sup>231</sup> A. Zunger and J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983)662.
- <sup>232</sup> B. Amrani, R. Ahmed, F.E.H. Hassan. *Comput. Mater. Sci* **40** (2007) 66–72.
- <sup>233</sup> A. Mendoza-Galván, C. Trejo-Cruz, J. Lee, D. Bhattacharyya, J. Metson, P. J. Evans, and U. Pal, *J. Appl. Phys.* **99** (2006)014306.
- <sup>234</sup> A. Schleife, F. Fuchs, C. Rodl, J. Furthmuller, and F. Bechstedt. *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) 2150.
- <sup>235</sup> M. Rashid, F. Hussain, M. Imran, G. S. Abo, S.A. Ahmad, Y. P. Feng, *Mater Sci Semicond Process* **18**(2014)114–121.
- <sup>236</sup> N. Kılınc, L. Arda, S. Öztürk, and Z. Z. Öztürk, *Cryst. Res. Technol.* **45** (2010) 529 – 538.
- <sup>237</sup> O. Gürbüz, S. Güner, *Ceram Int*, **41**(2015)3968–3974.
- <sup>238</sup> L. Duan, X. Zhao, Y. Wang, W. Geng, F. Zhang, *Ceram Int*, **41**(2015)6373–6380.
- <sup>239</sup> M. Khuili, N. Fazouan, H.A El Makarim, G. El Halani, E.H. Atmani. *J. Alloys Compd.* **688** (2016) 368-375.
- <sup>240</sup> S. Lany, J. Osorio-Guillen and A. Zunger. *Phys. Rev. B* **75** (2007)108-151.
- <sup>241</sup> A. Janotti and C. G. Van deWalle. *Phys. Rev. B* **76** (2007)165202.
- <sup>242</sup> J.L. Santaller, C. Audoin, G. Chichignoud, R. Obrecht, B. Kaouache, P. Marotel, D. Pelenc, S. Brochen, J. Merlin, I. Bisotto, C. Granier, G. Feuillet et F. Levy. *J. Cryst. Growth.* **312**(2010) 3417–3424.
- <sup>243</sup> T. Barnes, K Olson et C. Wolden. *Appl. Phys. Lett.* **86** ( 2005)152–153.
- <sup>244</sup> H.C. Wu, Y.C. Peng and T.P. Shen. *J.Mater.Sci: Mater Electron.* DOI 10.1007/s10854-015-3888-0
- <sup>245</sup> H.C. Wu, Y.C. Peng and T.P. Shen. *Materials.* **5**(2012) 2088-2100.
- <sup>246</sup> S. Albrecht, G. Onida, and L. Reining, *Phys. Rev. B* **55** (1997)10278.
- <sup>247</sup> E.V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, Chris G. Van de Walle and R. Helbig. *Phys. Rev. B.* **66**(2002) 165205.
- <sup>248</sup> H.K. Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto and N. Orita. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13** (2001) 8901–8914.
- <sup>249</sup> H.K. Yoshida and T. Yamamoto. *phys. Stat. Sol. (b).* **202**(1997)763.
- <sup>250</sup> T. Yamamoto and H. K. Yoshida. *Physica B.* **273** (1999) 113-115.
- <sup>251</sup> M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 1205.
- <sup>252</sup> J.A. Dean, Lang’s *Handbook of Chemistry*, 14th ed. (McGraw-Hill, New York, 1992).
- <sup>253</sup> X. Tang, X. Cheng, D. Wagner, H. Lu and Q. Zhang. *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 013711.
- <sup>254</sup> M.G. Wardle, J.P. Goss, and P. R. Briddon. *Phys. Rev B* **71**(2005) 155205.
- <sup>255</sup> C. Lee, K. J. Chang, *Physica B* . **707** (2006) 376.
- <sup>256</sup> P. Li, Sh.H. Deng, Y.B. Li , J. Huang, G.H. Liu, L. Zhang. *Physica B.* **406**(2011)3125–3129.
- <sup>257</sup> M.A. Lahmer , K. Guergouri. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39** (2015) 148–155.
- <sup>258</sup> X.M. Duan, C. Stampfl, M.M.M. Bilek, and D.R. McKenzie. *Phys.Rev.B.* **79** (2009)235208.

- 
- <sup>259</sup> A.A. Narasimulu, P. Zhao, N. Soin, K. Prashanthi, P. Ding, J. Chen, S. Dong, L. Chen, E. Zhou, C.D. Montemagno, J. Luo. *Nano Energy*. **40** (2017)471-480.
- <sup>260</sup> H. Fang, S.L. Bai, C. P. Wong. *Compos Part A Appl Sci Manuf*.**100**( 2017) 71-80.
- <sup>261</sup> L. Fang, B. Zhang, W. Li, J. Zhang, K. Huang, Q, Zhang. *Electrochimica Acta*. **148** (2014)164-169.
- <sup>262</sup> H.T. Ng, J. Li, M.K. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han and M. Meyyappan **300**(2003) *Science* 1249.
- <sup>263</sup> N. Wang, H. Lin, J.B. Li, L.Z. Zhang, X. Li, J. Wu and C.F. Li *J. Am. Ceram. Soc* **90** (2007) 635.
- <sup>264</sup> F. Peng, Q. Zhou, C. Lu, Y. Ni, J. Kou, Z. Xu. *Appl. Surf. Sci.* **394** (2017) 115-124.
- <sup>265</sup> Y.H. Abbasi, A. Habib, M. Tanveer. *J. Alloys Compd.* **690** (2017) 21-26.
- <sup>266</sup> J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhan, Y.B. Li and T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett* . **83** (2003) 4414.
- <sup>267</sup> P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr. *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003)1117–1119.
- <sup>268</sup> S.J. Chen, Y.C. Liu, C.L. Shao, R. Mu, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen and X.W. Fan *Adv. Mater* **17** (2005) 586.
- <sup>269</sup> B. Jin, S. Im, S. Lee. *Thin Solid Films*. **366**(2000)107–110.
- <sup>270</sup> K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** (2005) 10451–10453.
- <sup>271</sup> T. Kaewmaraya, A.D. Sarka, B. Sa, Z. Sun, R. Ahuja. *Comput. Mater. Sci.* **91** (2014) 38–42.
- <sup>272</sup> C.W. Zhang, F. Zheng, P. Wang, F. Li, P. Li. *Chem. Phys. Lett.* **548** (2012) 60–63.
- <sup>273</sup> D.Q. Fang, A.L. Rosa, R.Q. Zhang, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 5760.
- <sup>274</sup> Z.C. Tu, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7** (2010) 1182.
- <sup>275</sup> M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu, S. Ciraci. *Phys. Rev. B.* **80** (2009) 235119.
- <sup>276</sup> H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B.* **80**(2009) 155453.
- <sup>277</sup> M. Shishkin, G. Kresse. *Phys. Rev B.* **74** (2006) 035101.