

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

OUADAH Ouahiba

THÈME

**Etude comparative des effets de dopage et co-dopage
(Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques
et optiques de ZnO**

Soutenu le : 01 / 07 / 2017 devant le jury :

Mr. T. BOUCHAOUR	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mme. S. LARDJANE	MCB	Examineur	Université de Médéa
Mr. G. MERAD	Professeur	Encadreur	Université de Tlemcen
Mme. O. LASSAR	Doctorante	Co-Encadreur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2016 -2017

Remerciements

En préambule à ce mémoire, je remercie **ALLAH** qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Ce travail de mémoire a été réalisé dans la Division Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie.

Je remercie très chaleureusement Professeur **Ghouti MERAD** et madame **Ouafae LASSAR** qui m'ont permis de bénéficier de leurs encadrements, leurs orientations et leurs judicieux conseils.

J'adresse mon plus haut respect et ma sincère gratitude à l'ensemble des membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir également accepté de participer à la commission d'examen. Plus particulièrement, j'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Toufik BOUCHAOUR** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je tiens à remercier également madame **Soumia LARDJANE**, Maître de Conférences B, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants, les intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles et leurs conseils ont guidé mes réflexions durant mon travail.

Je n'oublie bien évidemment pas toute l'équipe de l'(URMER) et surtout mes camarades de formation qui m'ont apporté leur support moral ou intellectuel, je les remercie pour tous ces agréables moments passés ensemble.

Enfin, je n'aurai jamais pu arriver là sans ma meilleure famille. Ce sont ces personnes-là qui sont les plus importantes dans ma vie et les mots sont bien plus difficiles à trouver pour eux. **Papa et Maman**, vous m'avez toujours soutenu durant mes années d'étude. Merci beaucoup pour votre soutien et votre tendresse. Vous êtes mes piliers.

« Visez toujours la lune. Même si vous la manquez, vous atterrirez parmi les étoiles »

Les Brown

Table des matières

Introduction générale	8
------------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Introduction.....	11
2. Généralités sur les semi-conducteurs.....	11
2.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	12
2.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	12
3. Etat de l'art des oxyde transparent conducteur (TCO).....	13
3.1. Aperçu historique.....	13
3.2. Qu'est-ce qu'un TCO.....	14
3.3. Critères de choix d'un TCO.....	15
3.4. Propriétés électriques.....	15
3.5. Propriétés optiques.....	17
4. Etat de l'art de l'oxyde de zinc ZnO.....	19
4.1. Définition.....	19
4.2. Propriétés cristallographiques du ZnO.....	20
4.3. Structure de bande électronique.....	22
4.4. Propriétés électriques.....	22
4.5. Propriétés optiques.....	23
4.6. Dopage du ZnO.....	23
4.7. Applications du ZnO.....	26
5. Conclusion.....	28
Références.....	29

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

1. Introduction.....	32
2. Equation de Schrödinger.....	32
3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	33
4. Approximation de Hartree Fock.....	33
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	34
5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
5.2. Equations de Kohn et Sham.....	35
5.3. Approximations de la densité locale (LDA).....	36

5.4. Approximations du gradient généralisé (GGA).....	37
5.5. Modèle d'Hubbard DFT+U.....	37
6. Pseudo potentiels.....	37
6.1. Pseudo potentiel à norme conservée.....	38
6.2. Pseudo potentiel ultra soft.....	39
6.3. Formalisme PAW.....	39
7. Fonctionnelles hybrides.....	40
7.1. Fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06).....	40
8. Propriétés optiques.....	41
8.1. Constante diélectrique statique.....	42
8.2. Transition directe inter bande.....	42
8.3. Transition indirecte inter bande.....	43
9. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	43
10. Conclusion.....	44
Références.....	44

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Etude de l'oxyde de zinc.....	47
1.1. Détails de calcul.....	47
1.2. Propriétés structurales.....	49
1.3. Propriétés électroniques.....	52
1.3.1. Les structures de bandes.....	52
1.3.2. Les densités d'états (DOS).....	54
1.3.3. La densité de charge.....	55
1.4. Propriétés optiques.....	57
2. Etude de l'oxyde transparent conducteur ZnO dopé et co-dopé (Al, Ga).....	58
2.1. Propriétés structurales.....	58
2.2. Propriétés électroniques.....	61
2.3. Propriétés optiques.....	63
Références.....	65
Conclusion générale et perspectives	67

Table des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique	
<i>Tableau 1.</i> : Critères de choix des TCO.....	(15)
<i>Tableau 2.</i> : Propriétés électriques des couches minces de quelques TCO préparés par différentes techniques de dépôt.....	(16)
<i>Tableau 3.</i> : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	(21)
Chapitre III : Résultats et discussions	
<i>Tableau 1.</i> : Paramètres du réseau a et c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée B' du ZnO dans la structure wurtzite.....	(50)
<i>Tableau 2.</i> : Les valeurs des enthalpies de formation (ΔE_{form}) calculées pour ZnO (wurtzite) comparées à la valeur expérimentale.....	(51)
<i>Tableau 3.</i> : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO.....	(53)
<i>Tableau 4.</i> : Paramètres de maille et le volume cellulaire des systèmes dopés et co-dopé (Al, Ga) du ZnO calculés par GGA-PBE, PBE+U et HSE06.....	(58)
<i>Tableau 5.</i> : Les enthalpies de formation obtenues par GGA-PBE, PBE+U, HSE06 du ZnO dopé et co-dopé (Al, Ga).....	(59)

Table des figures

Chapitre I : Etude bibliographique	
<i>Figure 1.</i> : Les bandes d'énergie.....	(11)
<i>Figure 2.</i> : Modèle proposant une structure des semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques avec dopage type n et p à $T > 0K$	(13)
<i>Figure 3.</i> : Evolution du nombre de publications de ZnO et ITO depuis 1996 à 2014...	(14)
<i>Figure 4.</i> : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains (b) mécanismes de diffusion des impuretés.....	(16)
<i>Figure 5.</i> : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $SnO_2:F$	(18)
<i>Figure 6.</i> : (a) un cristal Zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA. (b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique.....	(19)
<i>Figure 7.</i> : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semi-conducteurs.....	(19)
<i>Figure 8.</i> : Energie de liaison fondamentale en fonction de la valeur du rayon de Bohr excitonique pour différents semi-conducteurs.....	(20)
<i>Figure 9.</i> : Structure schématique (Wurtzite) du ZnO.....	(20)
<i>Figure 10.</i> : Structure de bande du ZnO.....	(22)
<i>Figure 11.</i> : La variation de la résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité...	(24)
<i>Figure 12.</i> : La variation de la transmittance et du gap optique.....	(25)
<i>Figure 13.</i> : Courbe de la variation des propriétés pour le ZnO pur et dopé par Al, Ga, In à 3.125%.(a) courbe de la conductivité électrique.(b) Les spectres de transmittances.....	(26)
<i>Figure 14.</i> : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	(27)
<i>Figure 15.</i> : La structure de base d'une cellule solaire (CIGS).....	(28)
Chapitre II: Aperçu sur le cadre théorique	
<i>Figure 1.</i> : Pseudo potentiel à norme conservée.....	(38)

<i>Figure 2.</i> : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.....	(39)
<i>Figure 3.</i> : la transition directe de bande.....	(42)
<i>Figure 4.</i> : la transition indirecte de bande.....	(43)
Chapitre III : Résultats et discussions	
<i>Figure 1.</i> : Structure cristalline du ZnO en phase : (a) NaCl (B1), (b) Zinc-blende (B3), (c) wurtzite(B4).....	(48)
<i>Figure 2.</i> : Influence du nombre de K-point sur l'énergie totale du ZnO : (a) NaCl(B1), (b) Zinc-blende(B3), (c) wurtzite(B4).....	(48)
<i>Figure 3.</i> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures en utilisant la GGA-PBE, PBE+U et HSE06.....	(49)
<i>Figure 4.</i> : Structure de bande électronique de ZnO pur en phase wurtzite calculées par la GGA-PBE, PBE+U.....	(52)
<i>Figure 5.</i> : Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase wurtzite avec la GGA-PBE, PBE+U et HSE06.....	(54)
<i>Figure 6.</i> : Contours de densité de charge de ZnO en phase wurtzite dans le plan (110) calculé avec la GGA-PBE.....	(55)
<i>Figure 7.</i> : Le coefficient d'absorption du ZnO pur en fonction des longueurs d'ondes..	(57)
<i>Figure 8.</i> : Supercellules contenant 64 atomes de : (a) $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, (b) $Zn_{0.9687}Ga_{0.03125}O$ (c), $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$	(58)
<i>Figure 9.</i> : La variation du gap optique pour $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, $Zn_{0.9687}Ga_{0.03125}O$, $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$	(61)
<i>Figure 10.</i> : Densités d'états totales et partielles par HSE06 du : (a) $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, (b) $Zn_{0.9687}Ga_{0.03125}O$, (c) $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$	(62)
<i>Figure 11.</i> : La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations comparés au ZnO pur.....	(64)

Introduction générale :

Actuellement, la technologie des dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les écrans plats, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes et aussi les dispositifs d'éclairage ...etc., connaît un développement énorme et incessant. Cette technologie nécessite l'utilisation d'au moins une électrode transparente pour pouvoir diffuser la lumière d'une part, et d'autre part, avoir une bonne conductivité électrique afin d'obtenir le moins de perte de transport des charges photo-générées. Pour cela, on a besoin d'une connaissance plus profonde sur les propriétés physiques de la matière.

Jusqu'à nos jours, un large nombre d'oxydes transparents conducteurs a été étudié à savoir l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) qui est l'électrode la plus souvent utilisée à cause de ses nombreux avantages. Cependant, la difficulté d'extraction et la rareté de l'indium, les techniques agressives de dépôts et les propriétés mécaniques de l'ITO incompatibles avec les substrats flexibles, imposent le développement de nouvelles électrodes de substitutions basées sur des matériaux abondants et relativement peu chers. Parmi les matériaux envisagés comme oxyde transparent conducteur, l'oxyde de zinc (ZnO) est un excellent candidat grâce à ses propriétés optiques optimales et ses caractéristiques innovantes. Ses particularités ont récemment ravivé l'effort de recherche sur le ZnO. Des travaux antérieurs menés au sein de plusieurs laboratoires de recherche ont d'ailleurs montré d'une façon évidente la possibilité d'obtention des films minces de ZnO dopé avec des propriétés d'absorption dans l'UV et de transmission visible intéressantes. Il est bien connu que dans les oxydes et les semi-conducteurs, les propriétés électroniques et optiques sont très fortement influencées par les impuretés et les défauts cristallins. Leur importance provient du fait que les défauts induisent de nouveaux états électroniques dans la bande interdite.

Ce travail se voit alors doté sur un axe qui consiste à développer des nouvelles structures avec des matériaux existants qui offrent une faible résistivité et une transmittance très élevée dans le domaine visible. Cependant, plusieurs études expérimentales et théoriques montrent des anomalies sur le choix entre le dopage de ZnO par l'aluminium qui présente une grande transparence et celui par le gallium qui possède une faible résistivité. La compréhension du lien entre les propriétés optiques et électriques soulève donc de nombreuses questions qui sont actuellement ambiguës. En particulier, peut-on améliorer les performances en utilisant un codopage (Al\Ga) ? Quel est alors l'approche la plus privilégiée, en faisant un dopage par l'aluminium, par le gallium ou un co-dopage (Al\Ga) ?

Pour aborder ces problématiques, On s'est intéressé à faire une prédiction afin d'étudier par les méthodes *ab initio* l'effet de dopage avec (Al, Ga) et le codopage Al\Ga sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO.

Pour ce faire, il faut trouver une méthode théorique adaptée telle que les fonctionnelles hybrides qui montrent leurs perfections et leurs fiabilités dans la description des propriétés électroniques, surtout dans le cas des oxydes semi-conducteurs par rapport aux méthodes standards de la théorie de la fonctionnelle densité DFT (LDA et GGA) [1].

Le présent manuscrit, contient trois chapitres :

Dans le chapitre I, on présente un état de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO) et de ZnO. Dans un premier temps, nous verrons des généralités sur les semi-conducteurs. Puis dans un deuxième temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques.

Dans le chapitre II, on décrit le formalisme théorique des méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le chapitre III, fait l'objet des résultats de calcul que nous avons effectué avec le code de calcul VASP, en utilisant les trois approximations GGA-PBE, PBE+U, et HSE06. Il est subdivisé en deux parties majeures qui sont l'étude de l'oxyde de zinc non dopé et l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des trois systèmes $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, $Zn_{0.9687}Ga_{0.03125}O$, $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$. Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Référence :

[1] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.

Chapitre I : **Etude
bibliographique**

I.1. Introduction

L'utilité des oxydes transparents conducteurs (TCO) dépende à la fois de leurs propriétés optiques et électriques. En fonction de l'application visée, ces deux paramètres doivent être conformes au même temps avec d'autres paramètres, comme : la stabilité de l'environnement, la résistance à l'abrasion, la fonction de travail d'électrons, et la compatibilité. La disponibilité des matières premières et l'économie du procédé de dépôt sont également des facteurs importants dans le choix du TCO. Parmi tous les TCO, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [1]. Cependant, l'indium est un élément rare qui rend l'ITO assez coûteux [2]. Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dopé et dopé, est intensivement étudié comme matériau de substitution. Il offre de nombreuses possibilités d'applications actuelles car il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes.

I.2. Généralités sur les semi-conducteurs :

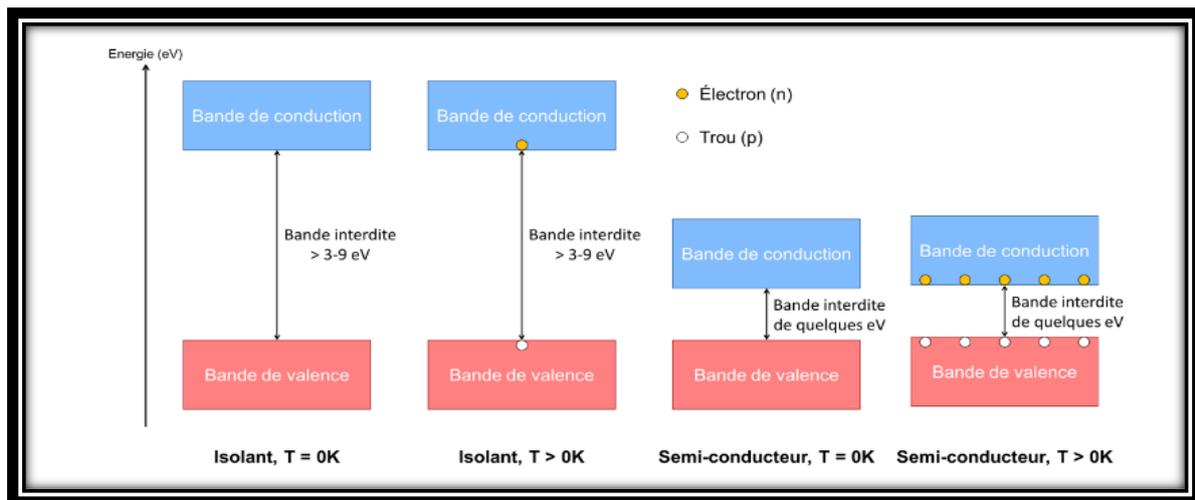


Figure I.1 : Les bandes d'énergie [2].

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre des électrons. Le semi-conducteur quant à lui, a une bande interdite qui sépare BC et BV communément appelé gap et notée E_g , les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

I.2.1. Semi-conducteur intrinsèque :

À 0K, dans un semi-conducteur intrinsèque, la bande de valence est pleine alors que la bande de conduction est vide (Figure I.1).

De ce fait, à toute température supérieure à 0K, quelques électrons sont présents dans la bande de conduction, et quelques trous sont présents dans la bande de valence. Les trous sont des quasi-particules chargées positivement modélisant les lacunes d'électrons. La bande de conduction tout comme la bande de valence se retrouvent donc partiellement remplies, et la conduction est donc possible si la quantité de charges ainsi générées est suffisante. Ce phénomène est un cas idéal observé dans un cristal parfait.

Nous parlons de semi-conducteur intrinsèque : la conduction est "intrinsèque" dans le sens où il suffit simplement de chauffer pour créer les charges et obtenir la conduction, aucune autre intervention n'est nécessaire.

La conductivité sera notamment sensible à la quantité de porteurs générés. Plus il y a de porteurs libres, plus la conduction est efficace.

En pratique, il est commode de considérer la quantité de porteurs par unité de volume, aussi appelée densité de porteurs de charge, Par convention, la densité d'électrons est notée n (n comme négatif), et la densité de trous est notée p . Dans le cas présentement décrit, nous avons $n = p$ puisque l'émission thermique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction génère un trou dans la bande de valence.

Mais dans d'autres cas que nous verrons ultérieurement (dopage, co-dopage), nous pouvons avoir $p \neq n$.

I.2.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Jusqu'à présent, nous avons uniquement considéré le cas des semi-conducteurs intrinsèques, pour lesquels aucun niveau d'énergie n'existe dans la bande interdite. Il s'agit d'un cas idéal qui nécessite des réseaux cristallins parfaits, et en réalité aucun semi-conducteur n'est totalement intrinsèque.

Le dopage consiste à introduire des impuretés dans le matériau pour modifier ses propriétés électriques. Ces impuretés induisent des niveaux discrets dans la bande interdite, pouvant être à l'origine de l'émission d'électrons dans la bande de conduction (dopage type n) ou de trous dans la bande de valence (dopage type p) comme montré en Figure I.1.

Ces impuretés peuvent être des lacunes atomiques, des atomes se substituant à ceux du réseau cristallin, ou des atomes se plaçant dans les sites interstitiels.

Le dopage permet d'obtenir un semi-conducteur extrinsèque. À ce stade, il convient de bien distinguer ce que nous appelons les charges fixes et charges mobiles. Les charges fixes sont des ions, ils portent une charge mais ne peuvent pas se déplacer, y compris sous l'application d'un champ électrique. Cela revient à dire que ces charges ont une mobilité nulle mais elles ne participent pas à la conduction. Les charges mobiles sont des électrons/trous libres, ils sont délocalisés dans le matériau et peuvent se déplacer n'importe où dans celui-ci.

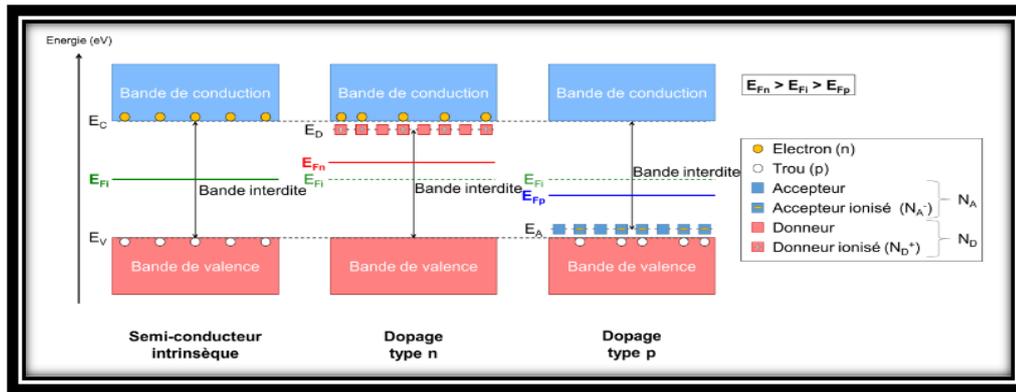


Figure I.2 : Modèle proposant une structure des semi-conducteurs intrinsèques et semi-conducteurs extrinsèques avec dopage type n et p, à $T > 0K$ [2].

E_{Fi} , E_{Fn} et E_{Fp} : Energie du niveau de Fermi correspondant respectivement au semi-conducteur intrinsèque, au semi-conducteur dopé n et au semi-conducteur dopé p.

E_v : Energie du sommet de la bande de valence.

E_c : Energie du bas de la bande de conduction.

E_A et E_D : Energie du niveau accepteur et du niveau donneur.

La figure I.2 traduit l'effet du dopage au niveau de la structure électronique. Le dopage introduit de nouveaux états dans la bande interdite. Pour que le dopage soit efficace, ces niveaux doivent être donneurs et se situer proches de la bande de conduction pour un dopage type n, et être accepteurs et proches de la bande de valence pour un dopage de type p. Dans le cas d'un dopage de type n, ce niveau donneur est rempli car il contient un électron issu de l'atome dopant. Cet électron pourra facilement être excité vers la bande de conduction, qui sera alors partiellement remplie, améliorant la conductivité du matériau. Dans le cas d'un dopage de type p, le niveau accepteur introduit est vide. Les électrons de la bande de valence pourront être excités vers ce niveau, introduisant alors un trou dans la bande de valence, qui pourra participer à la conductivité du matériau.

En modifiant la structure électronique du matériau, le dopage modifie également le niveau de Fermi. Par rapport au matériau non dopé, le dopage de type n augmente le niveau de Fermi, alors que le dopage de type p diminue ce niveau. En appliquant l'Équation de Fermi-Dirac, et en supposant que les bandes de valence et de conduction sont peu modifiées par le dopage, il apparaît donc bien que le dopage de type n augmente la quantité d'électrons dans la bande de conduction et le dopage de type p augmente le nombre de trous dans la bande de valence [2].

I.3. Etat de l'art des oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.3.1. Aperçu historique

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (TCO) a débuté en 1907, lors de la découverte de l'oxyde de cadmium (CdO) sous forme de couche mince par Karl Baedeker. Due à une faible bande interdite, la transparence optique de la couche mince de CdO est faible, de plus sa forte toxicité empêche son utilisation dans des applications pratiques.

L'utilisation des oxydes transparents conducteurs a commencé lors de la découverte de l'oxyde d'indium dopé avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht. En 1960, il s'est avéré, que les composés binaires tels que ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCO. Avant 1980, les composés ternaires tels que Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 et CdIn_2O_4 ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO_2 et In_2O_3 . La plupart de ces matériaux TCO sont des semi-conducteurs de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses collaborateurs sur NiO dont les porteurs de charges sont les trous de charges positives [3].

L'intérêt de ZnO s'est accentué en 1996 lors de l'obtention des émissions laser UV par les couches minces de ZnO à température ambiante [4]. Depuis, l'intérêt de ZnO n'a pas cessé de croître comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés par année (figure I.3).

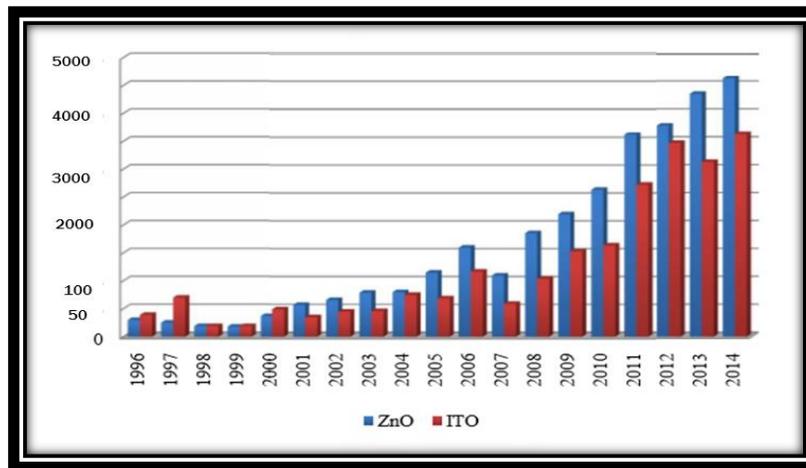


Figure I.3: Evolution du nombre de publications de ZnO et ITO depuis 1996 à 2014.

[www.elsevier.com]

La figure (I.3) montre l'évolution du nombre d'articles publiés par année portant sur le ZnO et le SnO_2 depuis les années 96 jusqu'à 2014. Nous remarquons que le ZnO est le TCO le plus étudié.

I.3.2. Qu'est-ce qu'un TCO :

Un matériau avec transparence dans le visible, et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique [5]. Les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible [6]. Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption.

I.3.3 Critères de Choix d'un TCO

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible, une conductivité électrique élevée ainsi qu'une très bonne stabilité. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer sur le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières.

Property	Material
Highest transparency	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
Highest conductivity	In ₂ O ₃ :Sn
Lowest plasma frequency	SnO ₂ :F, ZnO:F
Highest plasma frequency	Ag, TiN, In ₂ O ₃ :Sn
Highest work function, best contact to p-Si	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
Lowest work function, best contact to n-Si	ZnO:F
Best thermal stability	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
Best mechanical durability	TiN, SnO ₂ :F
Best chemical durability	SnO ₂ :F
Easiest to etch	ZnO:F, TiN
Best resistance to H plasmas	ZnO:F
Lowest deposition temperature	In ₂ O ₃ :Sn, ZnO:B, Ag
Least toxic	ZnO:F, SnO ₂ :F
Lowest cost	SnO ₂ :F, ZnO

Tableau I.1 : critères de choix des TCO [7].

I.3.4. Propriétés électriques :

La conductivité électrique des TCO est due aux défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux dopants extrinsèques. La plupart des TCO sont des semi-conducteurs de type n. La conductivité électrique des TCO de type n dépend de la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et de leur mobilité (μ) [8] :

$$\sigma = e_n \mu_n = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

La mobilité est donnée par :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (I.2)$$

Où τ est le temps moyen entre deux collisions, m^* est la masse effective de l'électron et e la charge de l'électron.

Le facteur de mérite des TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) dans le visible.

$$F_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = - \left(\frac{1}{R_s \ln(T+R)} \right) \quad (I.3)$$

Avec R_s est la résistance surfacique, T la transmission totale dans le visible et R la réflectivité totale dans le visible.

Le tableau (I.2) résume les propriétés électriques des principaux matériaux TCO. Les TCO stœchiométriques sont de bons isolants électriques. Dans le cas des matériaux intrinsèques, la densité d'électrons de conduction a été souvent attribuée à la présence des centres donneurs introduits involontairement, généralement attribués aux interstitiels métalliques et, ou aux lacunes d'oxygène (niveaux donneurs peu profonds ou des états d'impuretés localisés près de la bande de conduction).

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega.cm$)	μ ($cm^2/V.S$)	$F_{TC}(10^{-3} \Omega^{-1})$	Réf
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	12	40.4	[9]
	Spray	8.0×10^{-4}	12.4	2.15	[10]
	Sol gel	5.0×10^{-3}	12	-	[11]
SnO ₂	Spray	4.3×10^{-3}	-	1.45	[10]
	Sputtering	6.1×10^{-3}	7.7	56.4	[12]
SnO ₂ : F	Spray	2.4×10^{-4}	28	-	[10]

Tableau I.2 : Propriétés électriques des couches minces de quelques TCO préparés par différentes techniques de dépôt.

Kiliç et Zunger [12] ont montré que les interstitiels de Sn et les lacunes d'oxygène, sont des défauts dominants dans la structure SnO₂ et sont responsables de son caractère semi-conducteur de type n. Ils ont montré aussi que la concentration élevée de dopant réduit la mobilité à un degré que la conductivité n'augmente plus et elle diminue aussi la transmission optique au bord du proche-infrarouge (PIR). Bellingham et al. [13] étaient les premiers à rapporter que la mobilité dépend aussi de la structure cristalline, les couches poly cristallines ont montré une mobilité faible, peut être due à la diffusion par les joints de grains (figure I.4).

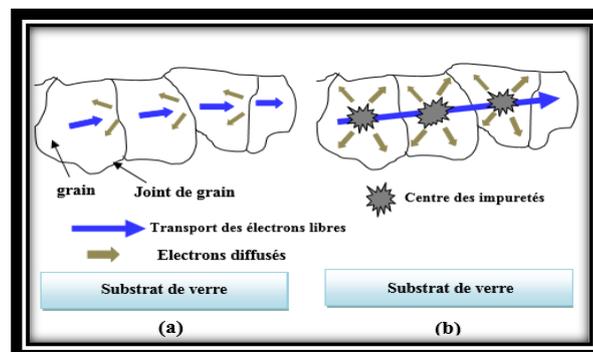


Figure I.4 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés [8].

I.3.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

i. Le facteur de transmission T :

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (φ_T) à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface (φ_0).

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} \quad T\% = 100 \cdot T \quad (I.4)$$

ii. Le facteur de réflexion R :

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (φ_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (φ_0).

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} \quad R\% = 100 \cdot R \quad (I.5)$$

iii. Le facteur d'absorption A:

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} \quad A\% = 100 \cdot A \quad (I.6)$$

iv. Le coefficient d'absorption α

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis à la distance (d) au coefficient d'absorption illustré par :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (I.7)$$

Avec T et R : transmission et réflexion du TCO

α : étant le coefficient d'absorption du film, il est lié au coefficient d'extinction k par :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad (I.8)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n, le coefficient d'extinction k et le gap E_g .

Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO₂:F, est représenté dans la figure I.5 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est due à l'absorption des électrons libres. [14]

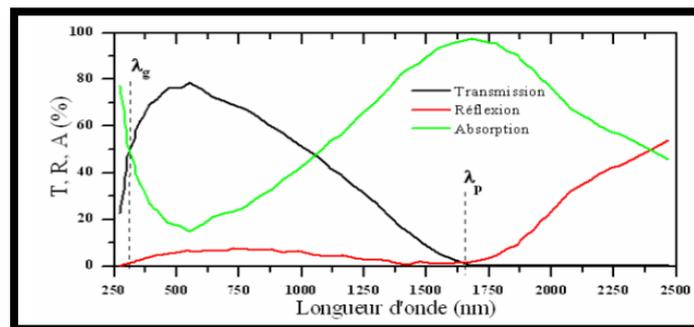


Figure I.5: spectres de transmission, réflexions et absorption d'un échantillon de SnO₂ : F de 1.14 µm d'épaisseur [14].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = \frac{2 \pi c}{\lambda_p} \quad (I.9) \quad \text{où : } c : \text{ la célérité de la lumière.}$$

I.4. Etat de l'art de L'oxyde de zinc (ZnO)

I.4.1. Définition :

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel [17], cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite (figure I.6).

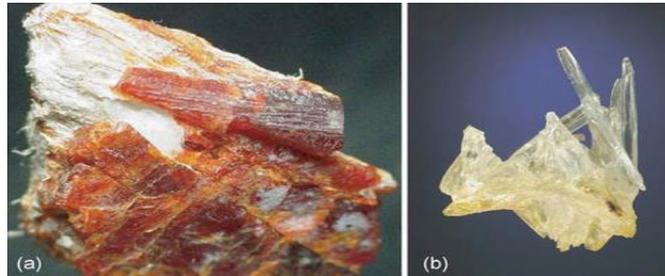


Figure I.6 : (a) Un cristal zincite orange de la mine sterling, Ogdensburg, USA [17] .
(b) Un cristal d'oxyde de zinc synthétique [17].

Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II- VI présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son large gap direct ($E_g=3.37$ eV “semi-conducteur intrinsèque”), ayant une conductivité de type n [22], ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite (figure I.7).

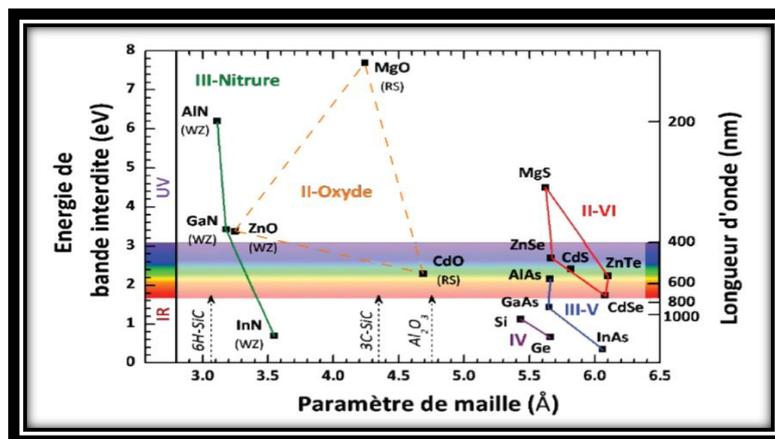


Figure I.7: Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semi-conducteurs [22].

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 MeV et celle du second exciton de 15 MeV. Cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (figure I.8), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser [17].

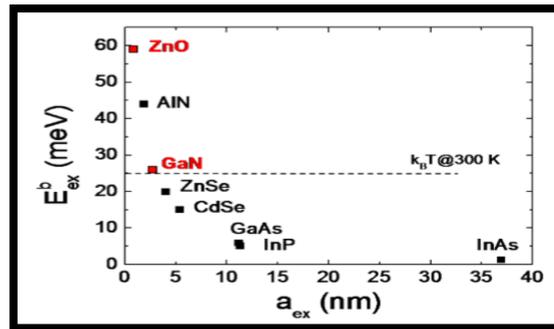


Figure I.8 : Energie de liaison fondamentale en fonction de la valeur du rayon de Bohr excitonique pour différents semi-conducteurs III-V et II-VI [22].

I.4.2 Les propriétés cristallographiques du ZnO

Le monoxyde de zinc cristallise dans trois structures cristallines : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zinc blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes (figure I.9). Elle appartient au groupe spatial $P6_3mc$.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique [11]. Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont $a = b = 0,32495$ nm et $c = 0,52069$ nm (Tableau I.3), avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$). Dans la direction parallèle à l'axe c , la distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [18].

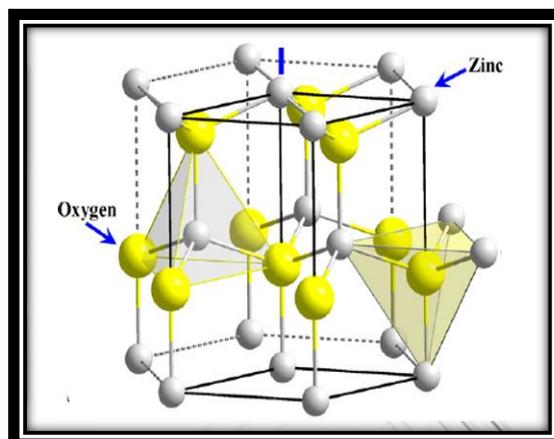


Figure.I.9 : Structure schématique (Wurtzite) du ZnO [18].

La maille hexagonale de la structure de Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c , et μ , a : étant le coté du losange constituant la base, c : le coté parallèle à l'axe (oz), μ : est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (I.9)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.10)$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

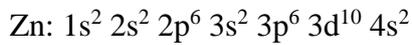
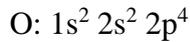
Dans le tableau I.3, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Angle		$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Paramètres de maille		$a = b = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Position atomique		Zn : $2/3, 1/3, 0$; $1/3, 2/3, 1/2$ O : $2/3, 1/3, \mu$; $1/3, 2/3, 1/3 + \mu$ avec : $\mu = 3/8$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [19].

I.4.3 Structure électronique de bande :

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.10 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc [20]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,37 eV.

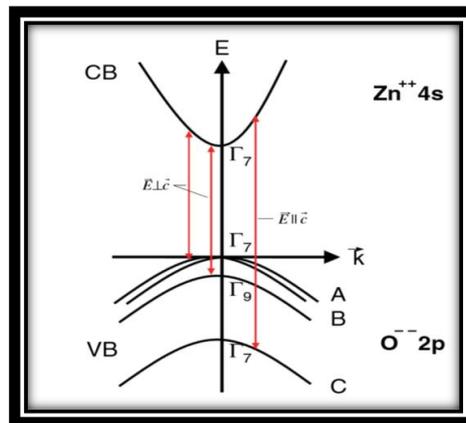


Figure I.10 : Structure de bande du ZnO [20].

I.4.4. Les propriétés électriques :

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [21] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.S}$. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



I.4.5. Les propriétés optiques :

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO dépendent des conditions de préparations et de la méthode de dépôt utilisée. Le ZnO présente une forte transparence optique dans le visible et proche infrarouge ; celle-ci est due à la large bande interdite. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environ de 380 nm. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [21]. Habituellement l'oxyde de zinc est utilisé sous forme des couches minces et présentant un indice de réfraction qui varie entre 1.7 et 2.20 selon les conditions de préparation [22].

I.4.6. Le dopage du ZnO

Afin d'améliorer la conductivité, le nombre de porteurs de charge est augmenté par le dopage. En conséquence, il induit une conductivité de type n ou p. Ainsi, la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type. Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage.

i. Dopage de type n

***Groupe IIIA**: B, Al, Ga, In

***Groupe IVA** : Si, Ge, Sn

En substitution sur les sites Zn.

***Groupe VII** : F, Cl, Br, I.

En substitution sur les sites O.

ii. Dopage de type p

***Groupe I** : Li, Na, K, Cu, Ag, Au

Lacunes des sites Zn.

***Groupe V** : N, P, As, Sb.

Lacunes en site O. (faible contribution à la conduction)

iii. ZnO dopé par : Al, Ga

Dans le cadre de cette étude, on s'est concentré sur l'oxyde de zinc dopé aluminium et gallium. Ces éléments s'incorporent dans le réseau du ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique du ZnO. Les rapports disponibles sur l'étude des couches minces de ZnO dopé aluminium et gallium montrent certaines anomalies concernant les effets du dopage par ces deux éléments ce qui rend le choix d'un bon TCO douteux à tel point qu'on pense à faire un co-dopage avec (Al, Ga) car on peut s'attendre à une amélioration des performances sur les diverses propriétés.

- Approches expérimentales :

Les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO dopées aluminium et galium sont : la pulvérisation cathodique magnétron, la technique Spray pyrolysis,

la méthode de sol gel, la déposition chimique en phase vapeur (CVD), l'ablation laser pulsée (PLD) et déposition en couche atomique (ALD).

H. Mahdhi et al. [23] ont adopté la méthode de pulvérisation cathodique afin d'examiner l'influence de l'épaisseur des films minces de $Zn_{0.97}Ga_{0.03}O$ sur les propriétés structurales, électriques et optiques. Les films montrent une bonne qualité cristalline. Ils ont mesuré la résistivité électrique, la concentration des porteurs et la mobilité, il s'est avéré que la concentration des porteurs augmente de $0.34 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour des épaisseurs de 100 nm à 1000 nm respectivement. En parallèle, on constate une diminution dans la résistivité qui atteint une valeur minimale de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$. En outre, la mobilité augmente évidemment et atteint une valeur maximale de $26.04 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour une épaisseur de 1000 nm, ce qui est dû à l'augmentation de la taille des grains.

F.J. Serrao et S.M. Dharmaprakash [24] ont préparé des électrodes de $Zn_{1-y}Ga_yO$ pour un taux de déposition de 3% par la méthode sol gel. Les électrodes montrent une efficacité équivalente en comparaison avec ceux qui sont fabriqués avec ITO. Le dopage par Ga a donné des films plus résistifs que les films de ZnO pur, une très faible résistivité de l'ordre de $3.16 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ à une température ambiante (figure I.11). Par ailleurs, dans leurs travaux il s'avère que la concentration des porteurs et la mobilité augmentent d'une manière significative avec le temps de dépôt.

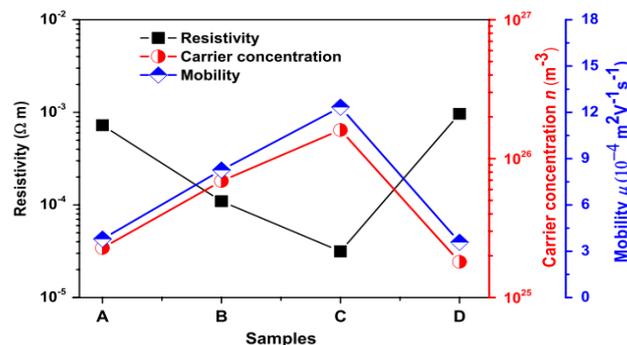


Figure I.11 : La variation de la résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité [24].

Dans une autre étude, de Z.Z. You et al. [25] ont élaboré des films de $Zn_{0.97}Ga_{0.03}O$ par la pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats du verre. Les couches minces GZO ont subi un recuit entre 620 K et 720 K dans une chambre à vide. Ils ont constaté que la résistivité des films diminuait de manière significative lorsque la température augmentait progressivement. Cette diminution était due à l'évolution alternée de la concentration des porteurs et la mobilité en raison de la génération des lacunes d'Oxygène dans les films et l'augmentation de leur cristallinité. L'utilisation de la spectroscopie photo électronique par les rayons X a montré que le recuit à une température critique de 620 K favorisait la formation de liaisons Zn-O, et un recuit à une température plus élevée (720 K) générait des lacunes d'Oxygène. Ceci entraînait une amélioration de la mobilité des films, en raison de l'augmentation de leur cristallinité, et de la concentration des porteurs.

En revanche, Chetan Singh et E. Panda [26] ont déposé des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ avec ($x= 2\%$) sur des substrats de verre sodocalciques (002) avec une température environ 623 K par la pulvérisation cathodique, en faisant varier le temps de déposition (15 – 120 min), cette dernière permet d'atteindre une transparence maximale qui fluctue entre (87% - 93%) dans la région du visible. Cependant, les mesures d'effet hall montrent que les films AZO ayant une résistivité minimale environ $5.56 \times 10^{-3} \Omega cm$. Dans ce travail, ils révèlent la possibilité de produire des films AZO de haute qualité ainsi que la présence d'un effet photovoltaïque à haute performance par un procédé à faible coût.

L-S. Hsu et al. [27] ont prouvé qu'à faible concentration du dopant Al, la valeur E_g augmente. Cet élargissement du gap optique rend envisageable l'intégration des couches minces de ZnO dopé Al dans les dispositifs photovoltaïques. Cependant, ils ont remarqué que le gap optique diminue pour un dopage avec le gallium, par conséquent la transparence du matériau peut s'en trouver affectée.

J.Lee et Y.S.Park [28] ont synthétisé les films minces de ZnO dopé aluminium par la technique de pulvérisation cathodique sur des substrats de verre ordinaire. Ils ont caractérisé l'effet de la concentration du dopage de l'Aluminium sur les propriétés structurales, électriques et optiques. L'analyse structurale a montré que les films déposés ont cristallisé suivant la direction préférentielle (002) et que le dopage par Al a un effet important sur l'intensité et le déplacement des pics. Les spectres de transmission montrent que les films AZO sont fortement transparents 92% dans les régions du proche UV et du visible (figure I.12). Ils ont également observé une montée figurante du gap optique, ce qui implique que le matériau pourra transmettre de la lumière. Les mesures électriques ont donné une résistivité minimale $3.6 \times 10^{-3} \Omega cm$ pour des films déposés à 1.5% d'aluminium.

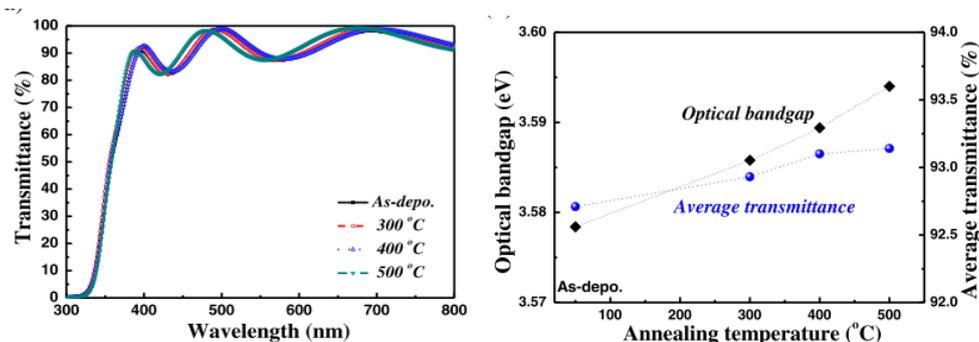


Figure I.12 : La variation de la transmittance et du gap optique [28].

- Approches Ab initio :

Y. Lee et al. [29] ont calculé l'énergie de formation pour deux positions d'atomes de Ga en substitution ($Ga_{S(Zn)}$) puis en position interstitielle (Ga_i) dans le ZnO en utilisant la DFT+U. Ils ont constaté que l'énergie de formation pour $Ga_{S(Zn)}$ est inférieure à celle Ga_i , ce qui indique que l'incorporation de Ga en substitution du Zn est plus favorable en raison de sa stabilité thermodynamique. M. Khuili et al. [30] ont étudié les propriétés électriques et optiques de ZnO

dopé avec les éléments de la colonne III parmi eux : Al, Ga et In ($x=3\%$, $x=3.125\%$, $x=4\%$) en utilisant la DFT avec l'approximation TB-mBJ implémentée dans le code Wien2K. Cette étude montre l'effet d'incorporation Al, Ga dans le ZnO sur le gap optique. Ils ont constaté que le gap optique augmente de 3.16 eV pour le ZnO pur à 3.34 et 3.40 eV pour le ZnO dopé Ga, Al respectivement à une concentration de 3.125%. Egalement, il s'est avéré que le coefficient d'absorption décroît avec la longueur d'onde ainsi qu'une faible absorption dans le visible. De plus, en utilisant le code BolzTrap, ils ont pu montrer que la conductivité électrique du gallium est plus élevée que celle de l'aluminium (figure I.13).

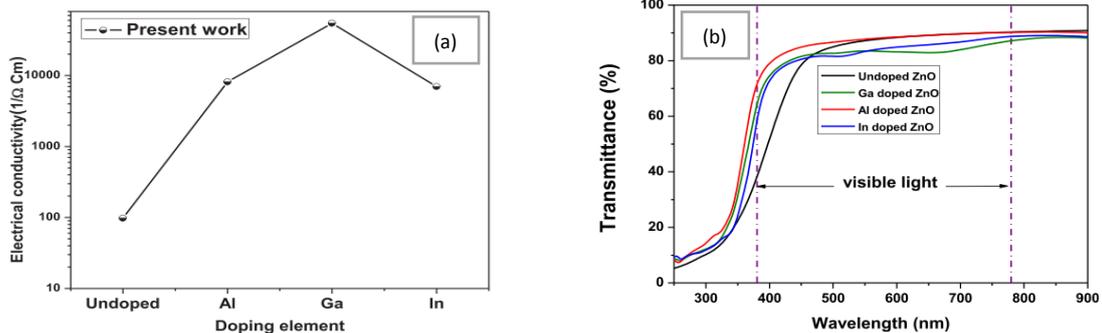


Figure I.13: Courbe de la variation des propriétés pour le ZnO pur et dopé par Al, Ga, In à 3.125%. a) courbe de la conductivité électrique. b) Les spectres de transmittances [30].

I.4.7. Les applications du ZnO

Les propriétés structurales, optiques et électriques de ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales.

- Piézoélectricité

La piézoélectricité, découverte en 1817 par l'abbé René Just Haüy, est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique directe et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro symétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [31].

- Diodes électroluminescentes LED

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. LED est une jonction de semi-conducteur p-n. Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 MeV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 MeV [32].

- Les produits pharmaceutiques :

L'industrie pharmaceutique et cosmétique emploie l'oxyde de zinc sous forme de poudres fines pour ses propriétés anti-inflammatoires, antiseptique et cicatrisantes sur les lésions cutanées. On le trouve notamment dans des crèmes solaires, des produits pour le visage et pour le soin des nourrissons. De plus, l'oxyde de zinc est un écran solaire naturel qui protège la peau contre toute la gamme des rayons UVA et UVB et ne se dégrade pas au soleil. C'est le seul filtre solaire à exercer une protection à large spectre. Il forme une barrière protectrice contre les rayons nocifs du soleil et il protège votre peau dès l'application.

- Cellules solaires photovoltaïques

La technologie photovoltaïque (PV) consiste à transformer l'énergie électromagnétique (photons) en courant électrique continu grâce à des semi-conducteurs. L'unité de base est une cellule solaire photovoltaïque (photopile) est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Les photons, en pénétrant dans la cellule, libèrent des électrons du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant continu.

La transformation d'énergie dans la cellule photovoltaïque est basée sur trois mécanismes suivants [33]:

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteurs.
- collecte des particules générées dans le dispositif.

Afin de collecter les particules générées, on utilise le plus souvent une jonction PN. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure I.14.

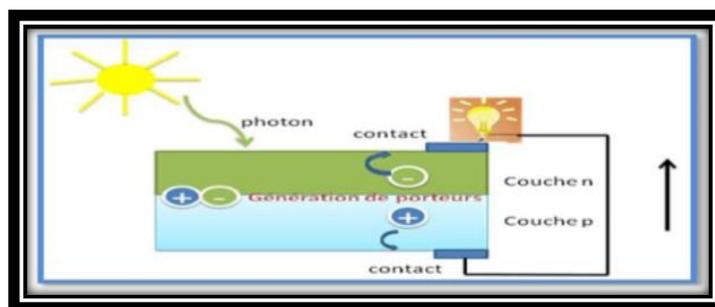


Figure I.14 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [31].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons/ trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération.

La conversion photovoltaïque nécessite donc l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal-semi-conducteur [34].

Dans une cellule photovoltaïque la couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile (figure I.15).

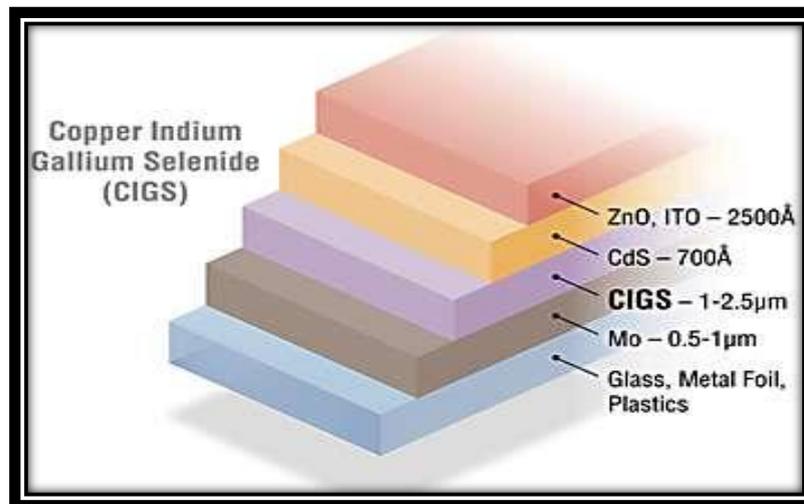


Figure I.15 : La structure de base d'une cellule solaire (CIGS) [35].

I.5. Conclusion :

L'existence d'une double propriété transparence et conductivité dans les TCO fait d'eux des candidats idéaux pour divers applications. Cependant, trouver l'oxyde transparent conducteur le plus approprié et qui possède toutes les caractéristiques adaptées aux besoins d'une façon efficace est un défi majeur à soulever. On a choisi l'oxyde de Zinc dans notre travail car il a des propriétés certes très intéressantes, aussi le dopage avec l'aluminium et le gallium semble être une technique prometteuse afin d'améliorer les performances.

Références:

- [1] : O. TOSONI « conception, élaboration et intégration d'électrode transparente optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013).
- [2] G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. (1977) 73.
- [3] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, Thin Solid Films (1993) 27
- [4] C. Klingshirn, chem.Phys. (2007) 782.
- [5] L. Bergerot « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type -p en couche mince pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2015).
- [6] G. Haacke, Journal of Applied Physics, 47 (1976) 4086.
- [7] R.G. Gordon. MRS Bull, 8 (2000) 52.
- [8] A. Douayar « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université MOHAMMED V – AGDAL de Rabat, (2013)
- [9] M. Ait Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, Materials Research Bulletin 44 (2009) 1458.
- [10] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, Materials Letters, 57 (2003)
- [11] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, Journal of Materials Science 2 (1991) 1019.
- [12] A. Bediaa, F.Z. Bediaa, M. Aillerieb, N. Maloufi, B. Benyoucef, Energy Procedia, 74 (2015) 529 – 538.
- [13] V. Bellingham, G. Frank and H. Köstlin, Applied Physics 35(1982)45-67
- [14] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009)
- [15] A. MAIZIA « étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de zinc et de l'étain », mémoire de magister, Université des sciences de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2013).
- [16] T. Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications (2004).

- [17] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent conductive Zinc Oxide (2008).
- [18] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, (1999)165-172
- [19] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83 (1998) 5447.
- [20] Palik, E.D. (1998), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York.
- [21] A. HAFDALLAH, "Etude de dopage des couches de ZnO élaborées par Spray Ultrasonique", Thèse de magister, Université de Mentouri Constantine, (2007).
- [22] D. LAGARDE, "Dynamique de spin dans des structures semiconductrices à base de ZnO et de GaN", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [23] H. Mahdhi, S. Alaya, J.I. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, J. Alloys. Compd, 695 (2017) 697-703
- [24] F. J. Serrao and S. M. Dharmaprasath, Materials Technology: Advanced Performance Materials, (2016), 44-95.
- [25] Z.Z. You, G.J. Hua, J. Alloys .Comp, 530 (2012) 11-17
- [26] R. Ebrahimifard, R. Golobostanfard, H. Abdizedeh, Applied Surface Science, 290 (2014) 252– 259
- [27] C. Singh and E. Panda, RSC Advances, 99, (2016) 334-364
- [28] L-S.Hsu, C.S.Yeh,C.C. Kuo, B.R.Huang, S.Dhar, J. Optoelectron. Adv. Matter.7(2005) 3039-3046
- [29] J. Lee, Y.S. Park, Thin Solid Films 23 (2015) 456-765
- [30] Y. Lee, Y. Peng, J. Lu, Y. Zhu, H.C. Wu, Thin Solid Films (2014) 464-470
- [31] M. khuili, N. fazouan, H. abou El Makarim, G. El Halani, E. Atmani, Journal of Alloys and compounds (2016) 368-375
- [32] D.j. Yun, D.k. Lee, H.k. Jeon and S.-w. Rhee, Contact resistance between pentacene and indium tin oxide (ITO) electrode with surface treatment, Organic Electronics (2007)
- [33] K. HELALI, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [34] N. OLEKSIY « Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière inter digités ». Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [35]<http://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaïques-coeur-panneaux-solaires>.

Chapitre II : **Aperçu**
sur le cadre théorique

II.1. Introduction

Les méthodes de calcul ont connu un essor considérable durant les dernières décennies, grâce au développement des capacités de calcul d'ordinateur et l'amélioration des modèles et codes. Le développement d'algorithmes de plus en plus performants a contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Parmi les techniques de modélisation, on peut citer les méthodes de Monte Carlo et de calcul ab-initio.

Les méthodes ab-initio permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Parmi celles-ci celle qui repose sur la DFT consiste à déterminer les interactions entre les atomes directement à partir de la structure électronique du matériau sans paramètre ajustable. Une des tâches fondamentales de la physique quantique est de résoudre une équation différentielle en fonction des coordonnées électroniques, nucléaires et de spin, c'est l'équation de Schrödinger qui est le point de départ de tout développement. Malgré sa forme simple, sa résolution analytique est impossible.

II.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particule : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$\widehat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où \widehat{H} est l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

L'hamiltonien \widehat{H} d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale: énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons).

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\widehat{H} = T_{\text{él}}(\vec{r}) + T_{\text{noy}}(\vec{R}) + V_{\text{noy-él}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{él-él}}(\vec{r}, \vec{r}) + V_{\text{noy-noy}}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

Dans l'équation, le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le second celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (noyau-électron), (électron-électron) et (noyau-noyau).

Pour un système possédant M atomes et N électrons, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger serait celle d'un système de (M+N) corps en interaction. Cette résolution n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Pour l'ensemble des autres systèmes, des approches alternatives sont nécessaires, moyennant des approximations dont la qualité des calculs en dépendra.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer:

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

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

$$\widehat{H} = T_{\text{él}}(\vec{r}) + V_{\text{noy-él}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{él-él}}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

II.4. Approximation de Hartree-Fock :

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

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

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

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_{11}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{1N}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_{N1}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{NN}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (\text{II.5})$$

Ou $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatial $\psi_k(\vec{r})$ est la fonction de spin $\sigma(s)$ [4].

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormés ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2_i + V_{ext} + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) & (II.6) \\ &= -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2_i + V_{ext} + V_H + V_x \end{aligned}$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du ième électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, ou J_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et K_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock [4].

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

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

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

II.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

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

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{él} [\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] & (II.7) \\ &= \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F_{HK}[\rho(r)] \end{aligned}$$

$$\text{Avec : } F_{HK}[\rho(r)] = T_{él} [\rho(r)] + V_{él-él}[\rho(r)]$$

II.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental définie par la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho_0(r)$ [6] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.8})$$

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

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II.9})$$

Où μ : est le potentiel chimique

Si on remplace $E[\rho(r)]$ par sa valeur de l'équation on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.10})$$

Donc $F_{HK}[\rho(r)]$ de l'équation est définie indépendamment du potentiel externe $V_{ext}(r)$ cela veut dire que $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(r)$ [6], en conséquence si on calcule $\rho_0(r)$ de l'état fondamental on peut également calculer l'énergie totale du système, mais la forme de cette fonctionnelle n'est pas déterminée par ce théorème ce qui nécessite de passer à d'autres approximations.

II.5.2. Equations de Kohn-Sham :

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

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.11})$$

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

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.12})$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.13})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) * \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

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

$$H_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

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

II.5.3. Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham nous devons préciser la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.17})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut-être devisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [6] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (\text{II.18})$$

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

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.19})$$

II.5.4. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas l'énergie dépend non seulement de la densité locale $\rho(r)$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla \rho(r)|$ afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électron [6].

Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla \rho(r)|] dr \quad (\text{II.20})$$

II.5.5. Modèle d'Hubbard : DFT + U

Le modèle de Hubbard est présenté pour pallier à des problèmes de la théorie de la fonctionnelle de la densité face à certains matériaux. L'union de deux théories, donne la DFT+U, une méthode permettant de bien représenter certains systèmes ayant des électrons fortement corrélés particulièrement les systèmes à orbitales d ou f fortement localisés, représentés par, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande.

II.6. Pseudo-potentiels :

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [7,8] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [8,9] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [10] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [11,12] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.6.1. Pseudo potentiel à norme conservée

Ce pseudo potentiel doit exaucer quatre propriétés :

- ✓ Pour une même configuration atomique, les énergies de valence du pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
- ✓ La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout électron au-delà d'un rayon de cœur r_c .
- ✓ La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (\text{II.21})$$

Grace au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de *conservation de la norme*.

- ✓ La dérivée logarithmique des fonctions d'onde est définie par :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)} \quad (\text{II.22})$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence (figure II.1).

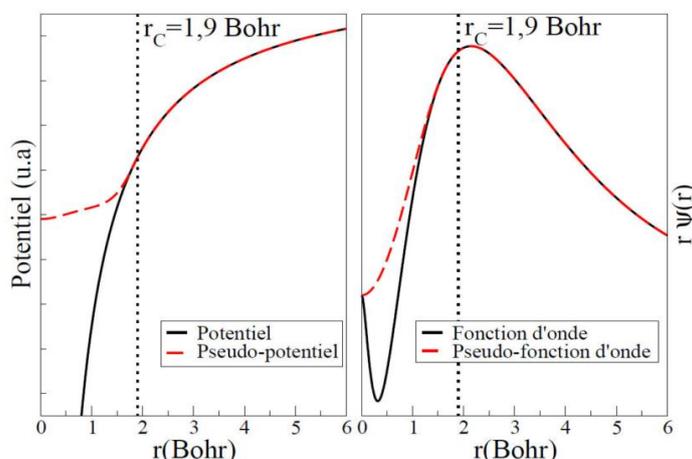


Figure II.1 : Pseudo potentiel à norme conservée.

II.6.2. Pseudo potentiels Ultra soft

On vient de voir que les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur: dans le cadre des pseudo potentiels à norme conservée, on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudo potentiel dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée: le pseudo potentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure.

Pour pallier ce défaut, Vanderbilt [13] a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces, comme l'illustre la figure II.2.

Le grand avantage des pseudos potentiels ultra soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits.

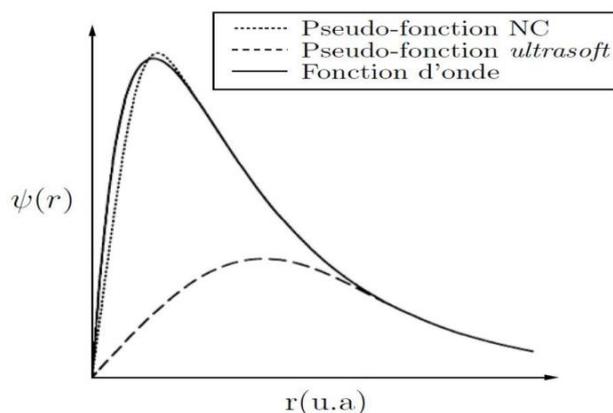


Figure II.2 : Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.

II.6.3. Formalisme PAW

L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent,

quelques ondes planes suffiront à d'écrire les états de valence de manière satisfaisante. Par contre, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en ondes planes. On est donc amené à d'écrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace :

Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes. A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

II.7. Fonctionnelles hybrides :

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Beck. La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree Fock (HF) dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes ab-initio, soit (semi-empirique)). Ces fonctionnelles visent à corriger l'erreur de l'interaction de l'électron avec lui-même et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, et donc à la mauvaise représentation des propriétés de certains matériaux comme les oxydes de transition. La construction des fonctionnelles hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange (E_x) est plus importante que celle de corrélation (E_c), avec : $E_c \approx 10\% E_x$ (l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} , est égale à $E_x + E_c$). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (\text{II.23})$$

Où U_{ncl}^λ représente l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale.

II.7.1. Fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) :

Les nouvelles fonctionnelles hybrides utilisent l'échange et corrélation de la fonctionnelle PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé sous forme linéaire en utilisant un coefficient de mélange $a = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation.

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (\text{II.24})$$

Où E_{xc}^{PBE0} est l'échange et corrélation de PBE, E_x^{PBE} est la partie d'échange de PBE, E_c^{PBE} est la partie corrélation de PBE et E_x^{HF} est l'échange de HF (Hartree-Fock). Il est important de tenir compte de L'échange de la fonctionnelle PBE:

$$E_x^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha)E_x^{PBE} \quad (\text{II.25})$$

En outre chaque composante de fonctionnelle d'échange est divisée en courte portée (Short Range) et longue portée (Long Range).

$$E_x^{PBE0} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + \alpha E_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,SR}(\omega) - E_x^{HF,LR}(\omega) \quad (\text{II.26})$$

En utilisant le paramètre de Hartree-Fock $\omega = 0.15$ les longues portée de PBE et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride connue comme Heyd Scuseria et Ernzerhof (HSE) [31, 32] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites comme suit.

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{HF,SR}(\omega) + E_x^{HF,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{II.27})$$

Pour la fonctionnelle HSE06, les paramètres sont $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.207 \text{ \AA}^{-1}$, ce dernier a été déterminé par un compromis entre la vitesse et la précision d'un ensemble de molécules.

II.8. Propriétés optiques :

Les procédés optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés en un certain nombre de paramètres qui peuvent être décrits par les propriétés des systèmes à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans cette section, nous présentons les processus optiques à un niveau microscopique. Au niveau de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe est étroitement liée à la structure de bandes. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe ($\epsilon_2(\omega)$) a été dérivée de la méthodologie PAW par une sommation sur les bandes de conduction.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_q \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2 w_k \delta(\epsilon_{c,k} - \epsilon_{v,k} - \omega) \left\langle u_{cK+e_1q} \left| u_{vK} \right\rangle \left\langle u_{cK+e_2q} \left| u_{vK} \right\rangle^* \quad (\text{II.28})$$

Où les indices c et v réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, u_{cK+e_1q} et u_{cK+e_2q} sont la partie périodique des orbitales de la cellule au k-point k, e_1 et e_1 sont les composantes de vecteur unitaire, e est la charge élémentaire, Ω est le volume de la zone de Brillouin, $\epsilon_{c,k}$ et $\epsilon_{v,k}$ sont les niveaux d'énergie.

Dans l'équation ci-dessus les transitions sont fabriquées à partir des états occupés et des états inoccupés dans la première zone de Brillouin, les vecteurs d'ondes k sont fixés. Les parties

réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'analyse sont reliées par la relation Kramers-Kronig.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 - i\eta} d\omega' \quad (\text{II.29})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (\text{II.30})$$

La transmittance et l'absorbance sont reliés par l'équation suivante :

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (\text{II.31})$$

II.8.1. Constante diélectrique statique

Au cours de la dernière décennie, les calculs théoriques des effets locaux sur la constante diélectrique statique ont été mis en œuvre dans différents codes ab-initio. La réponse linéaire du système est soumise à petite perturbation, la relation entre le potentiel de la perturbation externe et le potentiel total est donné par l'inverse de la fonction diélectrique statique dans un espace réciproque $a\varepsilon^{-1}$. L'expression générale de la théorie des perturbations comme :

$$\nabla U_{n,k} \rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{U_{n',k} \langle U_{n',k} | \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | U_{n,k} \rangle}{\varepsilon_{n,K} - \varepsilon_{n',K}} \quad (\text{II.32})$$

II.8.2. La transition directe Inter-bande :

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons seulement au même point k des bandes de valence et de conduction (figure II.3).

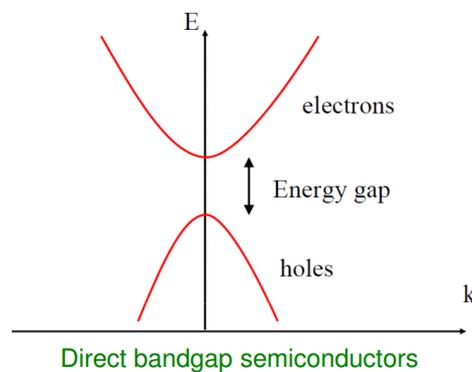


Figure II.3. La transition directe de bande.

II.8.3. La transition indirecte Inter-bande :

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons (figure II.4).

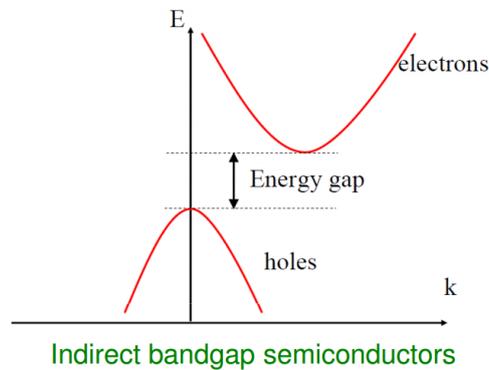


Figure II.4. La transition indirecte de bande.

II.9. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus Ceperley et Adler [14]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger [15].

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mise en œuvre avec des calculs utilisant des fonctions d'ondes de Vanderbilt [13] et ceux de PAW [16]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [17] est utilisée.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [18], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués.

II.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté la méthodologie qui servira tout au long de ce travail. En fait, c'est une méthode de calcul basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la GGA-PBE, PBE+U et la fonctionnelle HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation. En ce qui concerne, la mise en œuvre elle est faite à l'aide d'un code de calcul VASP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini.

Références :

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049.
- [2] Richard M. Martin. Electronic Structure: Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, (2004).
- [3] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by step introduction, (2004)
- [4] K. Ohno, K.Esfarjani Y. Kawazoe. Computational materials science from Ab Initio to Monte Carlo methods, Springer (1999).
- [5] D.S. SHOLI, J.A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [6] R.G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University Press, (1989).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [8] J.C. Slater, «Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [11] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [12] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [13] D.Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," Phys. Rev. B, 41, 1990, 7892–7895.
- [14] D. M. Ceperleyet B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett., 45, 1980, 566–569.

[15] J. P. Perdew et A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 23, 1981, 5048–5079.

[16] G. Kresse et D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, 59, 1999, 1758–1775.

[17] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13, 1976, 5188–5192.

[18] E. Davidson, “The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and Corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices,” *J. Comp. Phys*, 17, 1975.

Chapitre III :
Résultats et discussions

III.1. Etude de l'oxyde de zinc (ZnO) :

III.1.1. Détails de calcul :

Les calculs que nous avons effectués sont de type *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*) implémentée dans le code VASP. Les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations sont évaluées en premier lieu par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [1] ensuite, nous avons introduit dans le potentiel GGA le terme hubbard pour corriger les faiblesses de la PBE concernant l'estimation du gap énergétique. Le paramètre U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) a été fixé à 9 eV pour les états 3d de Zn, le paramètre d'échange J a été fixé à 1 eV. Par la suite, nous avons adopté l'approche de la fonctionnelle hybride Heyd Scuseria Ernzerhof (HSE06) [2] afin d'avoir une bonne estimation de la largeur de la bande interdite comparable aux études expérimentales.

Ces calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV.

Les configurations électroniques ont été prises comme suit : **Zn** : $3d^{10}4s^2$ et **O** : $2s^22p^4$

Le composé ZnO cristallise dans trois phases différentes :

- La phase NaCl (B1) qui correspond à deux sous réseaux cubiques à faces centrées (F) d'ions, décalés de la maille selon l'une des directions côtés de la maille. Les coordonnées des atomes de **Zn** sont $(0, 0, 0)$, les coordonnées des atomes de **O** sont $(1/2, 1/2, 1/2)$. (figure III.1.a)
- La phase zinc-blende (B3) est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de **Zn** sont $(0, 0, 0)$, les coordonnées des atomes **O** sont $(1/4, 1/4, 1/4)$. (figure III.1.b)
- La phase wurtzite (B4) dans laquelle les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact en $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$ avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . Et les atomes de zinc occupent la moitié des sites tétraédriques en $(1/3, 2/3, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$ (figure III.1.c).

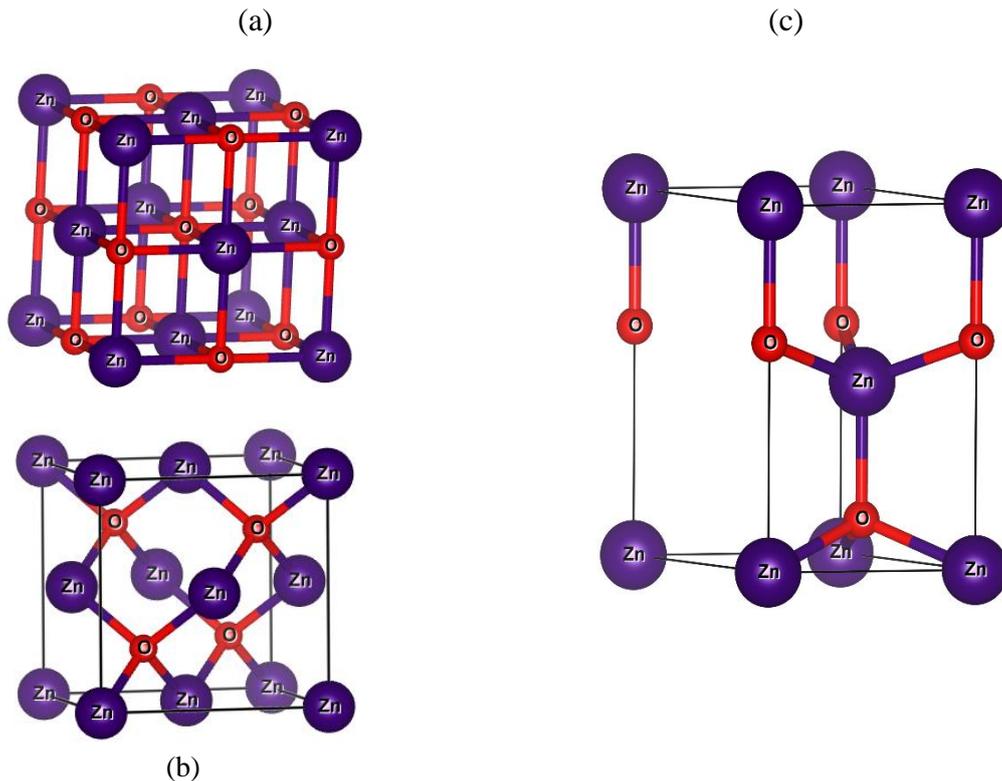


Figure III.1: Structure cristalline du ZnO en phase: (a) NaCl(B1), (b) Zinc blende(B3), (c) wurtzite(B4).

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales du ZnO, nous avons effectué un échantillonnage de la zone de Brillouin suivant la méthode de Monkhorst et Pack sur le nombre de points k qui varie en fonction de l'énergie totale de la structure cristalline selon les trois phases contenant 8 atomes pour RS, ZB et 4 atomes en propre pour la phase wurtzite (figure III.2). On remarque que pour des faibles valeurs des points k, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de $8 \times 8 \times 8$ pour la phase NaCl (B1), $10 \times 10 \times 10$ pour la phase Zinc blende (B3) et $10 \times 10 \times 8$ pour la phase Wurtzite (B4), l'énergie du système ne varie plus. Ceci explique que le calcul a convergé, et que les valeurs $8 \times 8 \times 8$, $10 \times 10 \times 10$ et $10 \times 10 \times 8$ représentent les valeurs optimisées.

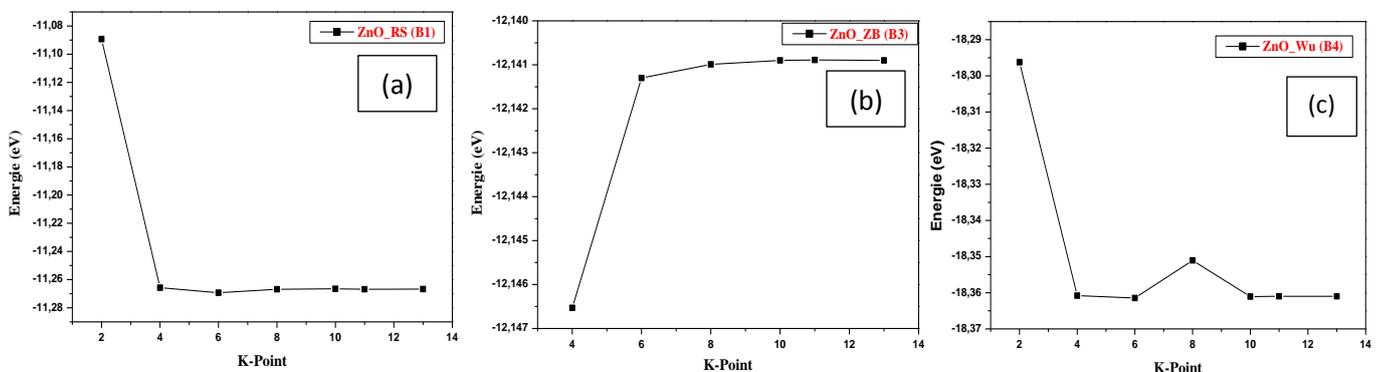


Figure : III.2- Influence du nombre de K-point sur l'énergie totale du ZnO : (a) NaCl (B1), (b) Zinc blende(B3), (c) wurtzite(B4).

III.1.2. Propriétés structurales :

a. Stabilité structurale :

Pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre, des calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir les paramètres du réseau et le module de compression. Ce calcul constitue l'étape fondamentale dans tout calcul. Pour cela, nous avons employé la maille élémentaire du ZnO.

Ces paramètres sont calculés en ajustant E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par la formule suivante :

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre, B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La figure (III.3) présente les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les trois phases (wurtzite (B4), zinc-blende (B3), NaCl (B1)). Le calcul a été réalisé pour les trois approximations du potentiel d'échange et de corrélation, la GGA-PBE, PBE+U et HSE 06.

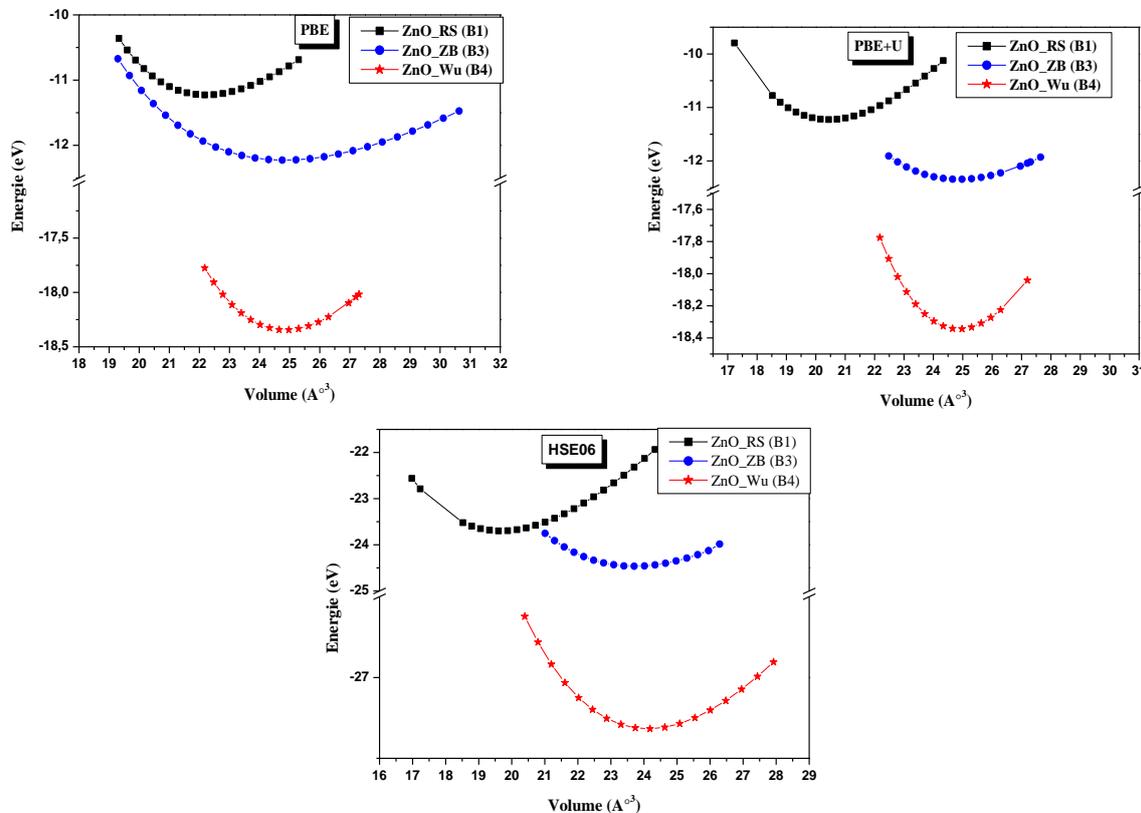


Figure (III.3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures, en utilisant la GGA- PBE, PBE+U et HSE06.

La figure (III.3) montre clairement que la structure la plus stable est la structure wurtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

L'optimisation structurale dans la phase zinc-blende (B3), NaCl (B1) est simple car on n'a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Alors que, pour la phase Wurtzite (B4), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables a , c/a , et V .

Les paramètres structuraux de maille de la structure WZ, le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' et le volume minimal V_0 calculés par les trois approches (PBE, PBE+U et HSE06) et comparés avec des résultats expérimentaux et autre calculs sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau (III.1) : Les paramètres du réseau a et c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , du ZnO dans la structure Wurtzite.

Réf	Méthodes	$a_{eq}(\text{Å})$	$c_{eq}(\text{Å})$	c/a_{eq}	U_{eq}	$B_0(GPa)$	B'_0
Notre calcul	PBE	3.280	5.290	1.612	0.375	162.0	4.05
	PBE+U	3.281	5.291	1.612	0.375	160.8	4.20
	HSE 06	3.253	5.251	1.614	0.375	184.16	4.28
Réf[a]	PBE	3.260	5.265	1.615	0.3801	-	-
Réf[b]	LDA	3.279	5.285	1.611	-	-	-
Réf[c]	GGA	3.285	5.292	1.610	-	133.7	3.8
Réf[d]	HSE	3.253	5.254	1.615	-	143.82	-
Réf[e]	Expt	3.249	5.206	1.602	0.381	142.6	3.6
Réf[f]	Expt	3.250	5.207	1.602	-	-	-

a- réf [4] b- réf [5] c- réf [6] d-réf [7] e-réf [8] f-réf [9]

Dans le tableau ci-dessus (tableau III.1), nos résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales [8,9]. Pour nos calculs PBE et PBE+U, les valeurs des constantes de réseau de la structure WZ sont surestimés d'environ 0.3% pour a_{eq} , 0.78% pour c_{eq} , et 0.49% pour c/a_{eq} par rapport à celles obtenues expérimentalement par Desgreniers et ses collaborateurs. Par ailleurs, nous remarquons que même les paramètres du réseau calculés par HSE (les fonctionnelles hybrides Heyd-Scuseria-Ernzerhof) sont surestimés d'environ 0.18% pour a_{eq} , 0.74% pour c_{eq} , et 0.62% pour c/a_{eq} comparativement avec ceux obtenus expérimentalement.

Les valeurs du paramètre interne u montrent qu'il y a un léger écart par rapport à la structure idéale. Aussi, le module de compressibilité de la structure WZ en utilisant les trois approximations PBE, PBE+U et HSE06 est surestimé d'environ 13.88%, 12.06% et 9.75% respectivement par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, nous observons la bonne concordance de nos résultats avec les autres calculs du premier principe, particulièrement qui sont effectués avec GGA-PBE par Palacios et al. [4], et avec HSE par Wrobel et al. [7].

b. Stabilité énergétique :

Pour voir la stabilité énergétique de ZnO, nous avons calculé l'enthalpie de formation :

$$\Delta E_{form}^{ZnO} = E_{tot}^{ZnO} - (\mu_{Zn} + \mu_O) \quad (III.3)$$

Où E_{tot}^{ZnO} représente l'énergie totale du système et μ_{Zn}, μ_O sont les potentiels chimiques du zinc et d'oxygène respectivement.

Les enthalpies de formation du ZnO pur obtenues par les trois approximations sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les valeurs des enthalpies de formation (ΔE_{form}) calculées pour ZnO (*wurtzite*) comparées à la valeur expérimentale.

	ΔE_{form}^{ZnO} (eV/atome)			
	PBE	PBE+U	HSE06	Expt
ZnO (<i>wurtzite</i>)	-3.50	-3.56	-8.19	-3.61 ^a

^aRéf [10]

Nous pouvons constater que les enthalpies de formation calculées prennent des valeurs négatives, pour les trois approximations, ce qui signifie l'existence et la stabilité énergétique du ZnO. En outre, la valeur de ΔE_{form} obtenue par la fonctionnelle HSE06 est largement surestimée en comparaison avec celle obtenue expérimentalement. En utilisant les approximations GGA-PBE et PBE+U, elles sont en bon accord avec la valeur expérimentale [10].

III.1.3. Propriétés électroniques :

III.1.3.1 Les structures de bandes :

Dans le cadre du présent travail, les structures de bandes électroniques WZ ont été déterminées par un calcul DFT dans les approximations du gradient généralisé GGA-PBE, PBE+U. Elles sont donc représentées suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.

D'après la figure III.4, nous pouvons facilement observer que le ZnO en phase wurtzite possède un gap direct au point Γ . La bande de conduction présente une courbure en Γ très accentuée au voisinage de son minimum due aux fortes interactions entre les orbitales 2p d'O et 4s du Zn qui sont maximisées par la faible valeur du gap. L'approximation de gradient généralisé décrit bien l'allure globale de la structure de bandes mais sous-estime la valeur du gap de notre matériau. Une possibilité pour contourner les limitations serait d'augmenter le potentiel GGA par un terme de hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d. On s'attendrait alors à obtenir des résultats meilleurs mais ce n'est pas le cas et le gap est toujours sous-estimé avec une erreur de 47% (tableau III.3).

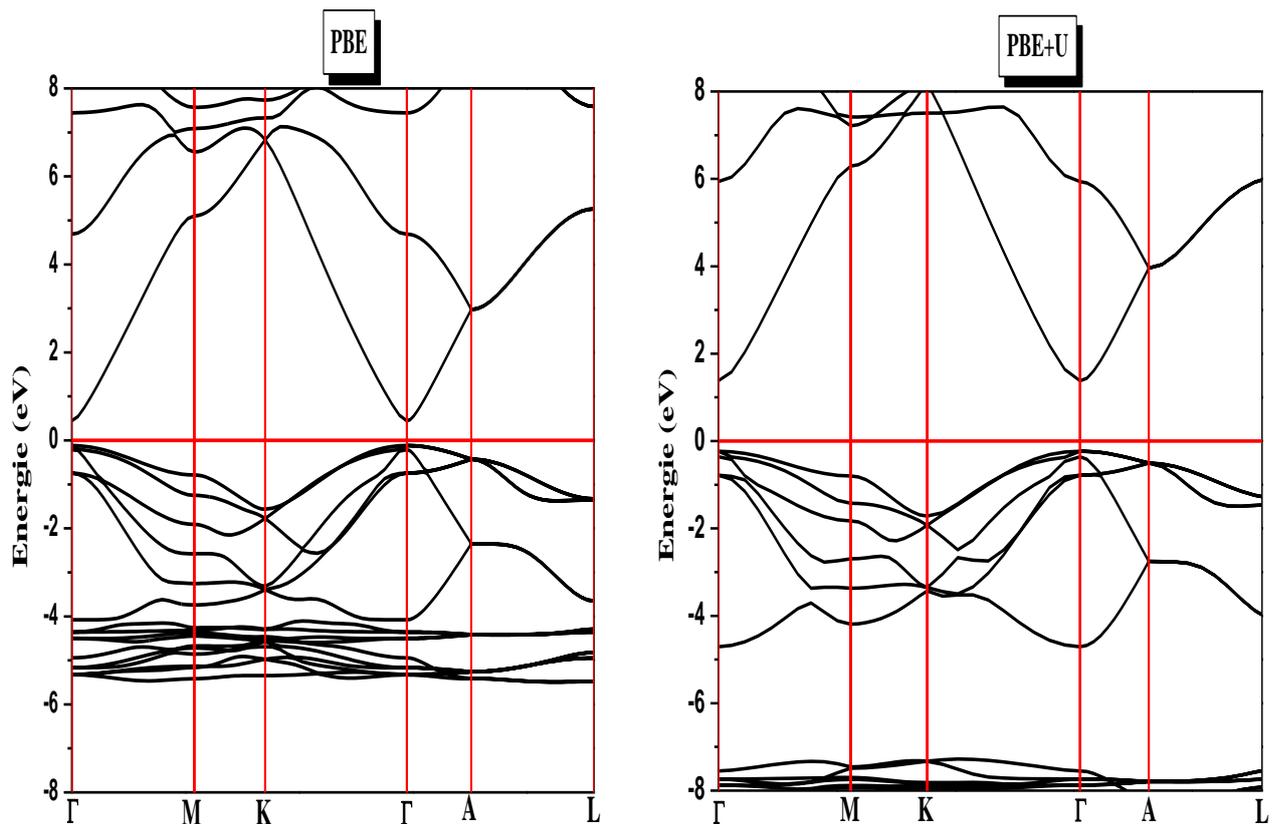


Figure III.4 : Structures de bandes électroniques de ZnO pur en phase *wurtzite* calculées par la GGA-PBE et PBE+U.

En comparaison avec les résultats expérimentaux, la différence est essentiellement due à la façon d'approximer le potentiel d'échange-corrélation comme déjà précisé plus haut. Il est donc nécessaire de considérer d'autres approximations théoriques pour décrire convenablement les états de conduction.

L'approximation HSE06 permet d'aller au-delà de la GGA-PBE et PBE+U, mais on n'a pas pu reproduire les bandes d'énergie au voisinage de Γ . C'est pourquoi, on se contente d'appliquer cette méthode juste pour corriger le gap du matériau étudié.

Tableau III.3 : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO

		<i>PBE</i>	<i>PBE+U</i>	<i>HSE06</i>	<i>Autres calculs</i>	<i>Expt</i>
<i>Wurtzite</i>	E_g (eV)	0.72	1.74	3.50	0.62 ^a , 2.92 ^b 0.79 ^c , 1.40 ^c	3.44 ^d

^aFP-LAPW: GGA [11]

^bGW [12]

^cPseudopotentiels : GGA, GGA+U [13]

^d [14]

III.1.3.2 Les densités d'états (DOS) :

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -8 et 10 eV sont illustrées respectivement sur la figure ((III.5) par la GGA-PBE, PBE+U et HSE06. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

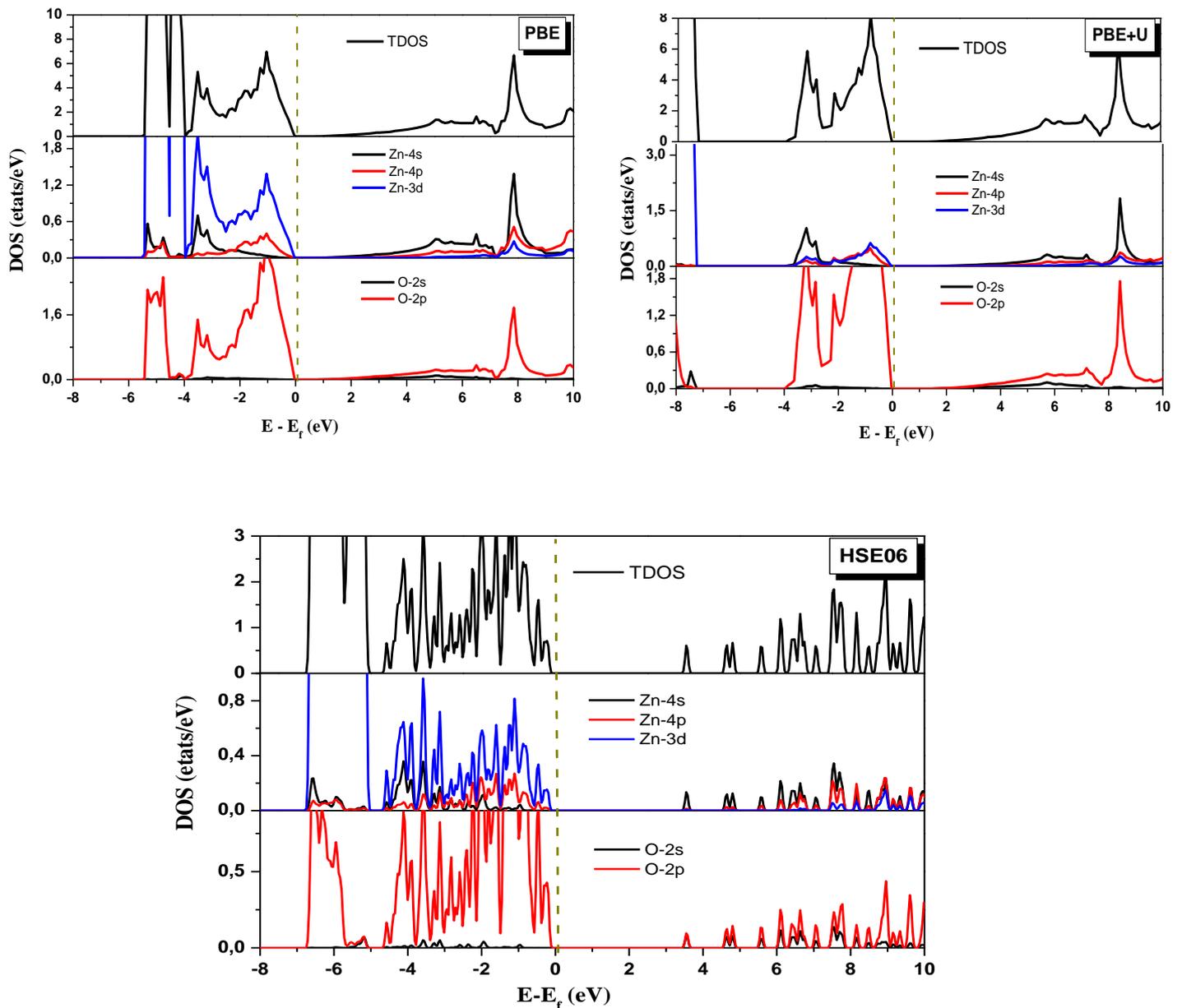


Figure III.5 : Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase wurtzite avec la GGA-PBE, PBE+U et HSE 06.

Pour les trois approximations, on remarque généralement que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- Une région comprise entre -5.5 eV et -4.2 eV GGA-PBE, -8.4 eV et -7eV PBE+U, -7 et -5 eV HSE06 dominée par les états 3d des cations Zn^{+2} .
- Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -3.8 eV GGA-PBE et -4.2 eV PBE+U, et -4.8eV est constitué par les états 2p des anions O^{-2} .

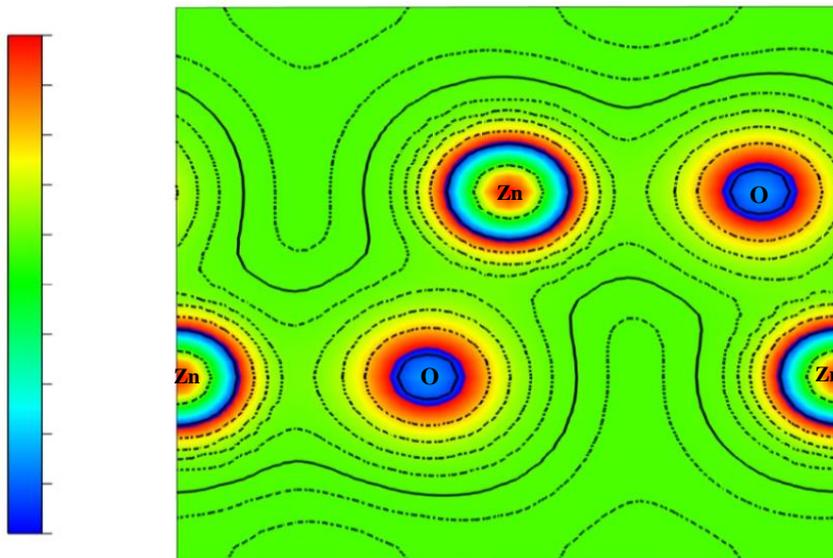
À partir de ces densités d'états, On remarque qu'il y a une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s de l'O. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn.

L'introduction du terme hubbard conduit à un décalage des états 3d de Zn vers des énergies de liaisons situées entre -8.4 eV et -7 eV, ce qui est proche de la position expérimentale qui est -7,5 eV [15], ainsi qu'à un déplacement de la bande de conduction au-dessus de 2 eV. L'utilisation de l'approche HSE06 provoque quant à elle un déplacement de la BC au-dessus de 3.3 eV. La fonctionnelle HSE06 améliore de façon significative la valeur de la largeur de bande interdite.

III.1.3.3.La densité de charge :

La densité de charge électronique nous informe d'une manière typique sur le transfert de charge ainsi que la nature de la liaison.

Pour une meilleure visibilité, on a représenté sur la figure III.6 les contours de la densité de charge de valence projetés sur le plan (110). Ceci met en évidence le partage des charges entre les atomes de zinc et les atomes d'oxygène.



La figure III.6 : Contours de densité de charge de ZnO en phase wurtzite dans le plan (110) calculé avec la GGA-PBE.

Nous pouvons voir d'après la figure III.6, que les atomes de Zn ont plus d'électrons du cœur qui s'accumulent près de noyau et par conséquent une densité de charge plus élevée au voisinage du noyau. Au contraire, les atomes d'oxygène ont une densité plus importante des électrons de valence. La grande différence d'électronégativité entre Zn et O résulte en un transfert de charge des atomes de Zn vers les atomes d'O. Cette figure indique clairement le caractère ionique fort. La distribution plus ou moins homogène de la charge entre les atomes du Zn suggère par ailleurs, un degré appréciable d'une liaison métallique entre eux. Ce modèle a été confirmé théoriquement avec les travaux de K. Yoshio et al. [16] et F. Bustanafruz et al. [17].

III.1.4. Propriétés optiques :

Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui contient deux composantes :

- Partie imaginaire reliée à l'absorption optique.
- Partie réelle reliée à la dissipation.

Dans cette section, Le calcul théorique des propriétés optiques du ZnO stœchiométrique est basé sur l'hybride DFT. Nous constatons qu'au travers la méthode de calcul utilisée dans ce travail, on trouve une valeur du gap qui permet de reproduire des propriétés optiques comparables avec les valeurs expérimentales. Q. Fana et al. [18] ont prouvé que la fonctionnelle hybride HSE06 donne une description plus favorable des propriétés électroniques et optiques. Pour cela, Nous nous intéressons dans cette étude à la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction des longueurs d'onde en utilisant HSE06.

Le coefficient d'absorption peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$. On rappelle que l'absorption de la lumière par un milieu est définie comme étant un processus dans lequel l'énergie des photons est absorbée par la matière, via des électrons.

Le spectre d'absorption optique du ZnO pur calculé en fonction de longueur d'onde dans une gamme spectrale comprise entre 270nm et 900nm est donné dans la figure III.7.

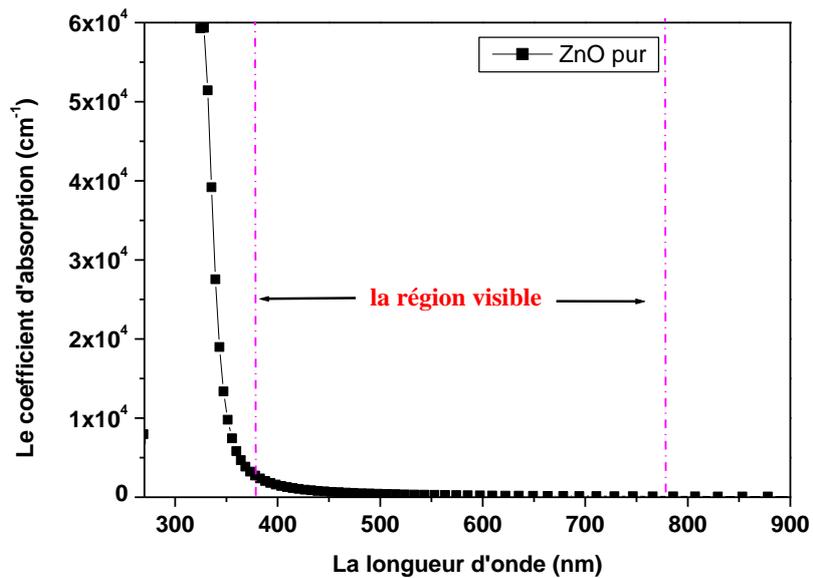


Figure III.7 : Le coefficient d'absorption du ZnO pur en fonction des longueurs d'ondes.

D'après les résultats optiques obtenus (figure III.7), nous constatons que le calcul du coefficient d'absorption dans le cadre de l'hybride DFT (HSE06) est systématiquement proche de celui obtenu expérimentalement [19].

On remarque que l'absorption schématisée dans le domaine ultraviolet est plus importante, cela nous permet de dire que le ZnO est un bon absorbeur des UV.

Par ailleurs, une très faible absorption est dénotée dans la région visible et proche infrarouge, ce qui implique que le matériau est transparent dans cette gamme spectrale. Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les travaux de W.Zhou et al. [20].

III.2. Etude de l'oxyde transparent conducteur ZnO dopé et co-dopé (Al, Ga)

III.2.1. Propriétés structurales :

a. Stabilité structurale :

Afin de voir l'effet du dopage et co-dopage en substituant l'atome du zinc par l'aluminium et le gallium sur les propriétés électroniques et optiques du ZnO. Nous avons procédé la technique d'une supercellule $2 \times 2 \times 4$ contenant 64 atomes avec une concentration de 3.125% de dopants Al, Ga, en d'autres termes un atome de zinc est remplacé par un atome d'aluminium $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), ensuite par un atome de gallium $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO), et finalement nous avons effectué un co-dopage ce qui correspond à la configuration $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO) avec $x=y=3.125\%$. Les paramètres de structures de ZnO dopé et codopé (Al, Ga) ont été évalués en adoptant la même démarche que pour le ZnO pur en utilisant les approximations (PBE, PBE+U, et HSE06) pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation E_{XC} , sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 500 eV.

Nous avons utilisé des grilles de points spéciaux ($6 \times 6 \times 4$) pour les approximations (GGA-PBE, PBE+U), et une grille de ($2 \times 2 \times 2$) pour l'approche HSE06. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV.

On a incorporé les pseudopotentiels qui correspondent à la configuration électronique de l'atome d'aluminium ($3s^23p^1$) et de l'atome de gallium ($3d^{10}4s^24p^1$).

Les structures schématiques des super-cellules du ZnO dopé et co-dopé après la relaxation sont représentées dans la figure III.8, les paramètres de réseaux optimisés sont donnés dans le tableau III.4.

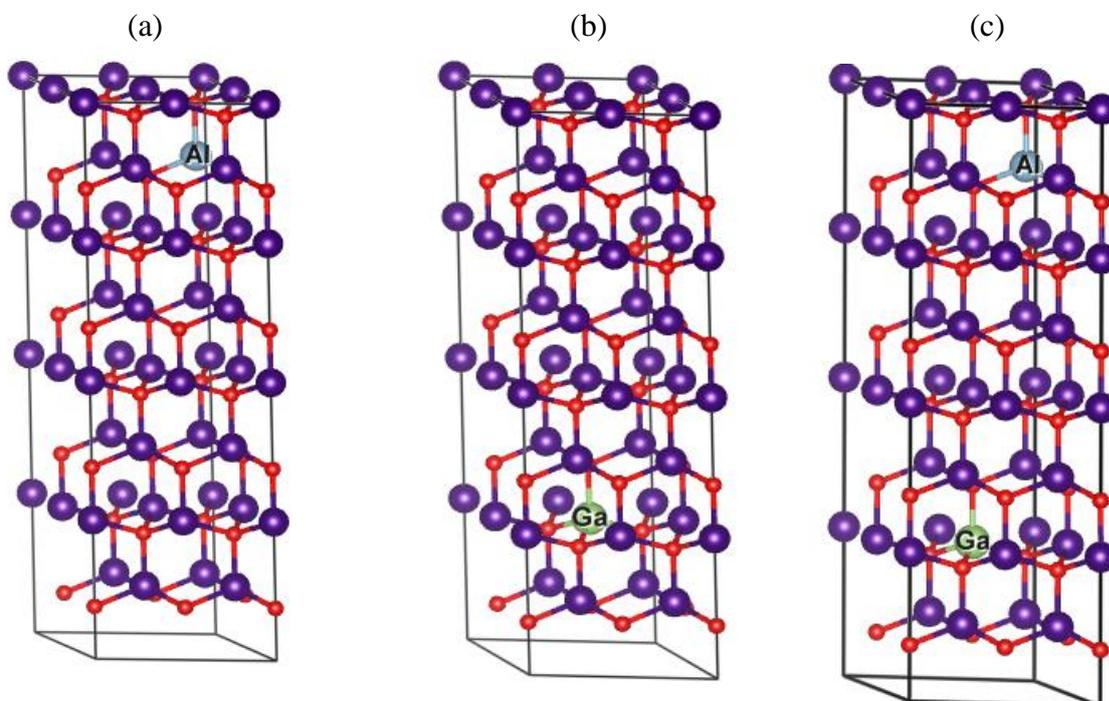


Figure III.8 : Supercellules contenant 64 atomes de: (a) $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, (b) $Zn_{0.9687}Ga_{0.03125}O$ (c) $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$.

Tableau III.4: Paramètres de maille, et le volume cellulaire des systèmes dopés et co-dopé (Al, Ga) du ZnO calculés par PBE+U et HSE06.

Composés	Méthodes	a (Å)	c (Å)	v(Å ³)
<i>Zn_{0.96875}Al_{0.03125}O</i>	PBE	3.270	5.302	24.54
	PBE+U	3.271	5.301	24.55
	HSE06	3.244	5.279	24.05
<i>Zn_{0.96875}Ga_{0.03125}O</i>	PBE	3.275	5.311	24.66
	PBE+U	3.276	5.310	24.67
	HSE06	3.248	5.310	24.25
<i>Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O</i>	PBE	3.273	5.307	24.61
	PBE+U	3.274	5.306	24.62
	HSE06	3.246	5.298	24.18

Selon les résultats mentionnés dans le tableau III.4, on remarque un changement dans les paramètres du réseau des systèmes dopés et co-dopé par rapport à ceux du système pur. Cela est dû au fait que les rayons ioniques de Al³⁺ ($r_{Al^{3+}} = 0.54 \text{ \AA}$) et Ga³⁺ ($r_{Ga^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$) sont plus petits que celui de Zn²⁺ ($r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$), en plus la différence d'électronégativité d'Al (1.61) est inférieure à celle du Zn (1.65) et du Ga (1.81) [21]. D'autre part, les distances des liaisons Al—O (1.81 Å) et Ga—O (1.89 Å) qui sont inférieures quant à elles avec celle de Zn—O (1.98 Å) provoquent des contraintes dans le réseau. Ceci correspond aux résultats expérimentaux [22].

b. Stabilité énergétique :

Afin d'étudier la stabilité énergétique des systèmes dopés et codopé (Al, Ga), On a calculé les enthalpies de formation du ZnO selon les formules suivantes:

$$\Delta E_{form} = E_{dopé(Al)} - E_{pure} + \mu_{Zn} - \mu_{Al} \quad (III.4)$$

$$\Delta E_{form} = E_{dopé(Ga)} - E_{pure} + \mu_{Zn} - \mu_{Ga} \quad (III.5)$$

$$\Delta E_{form} = E_{codopé} - E_{pure} + n_{Zn}\mu_{Zn} - \mu_{Al} - \mu_{Ga} \quad (III.6)$$

Où $E_{dopé}$, $E_{codopé}$, E_{pure} sont respectivement les énergies totales des composés dopés, codopés et purs, n_{Zn} représente le nombre d'atomes de Zn enlevés, et μ_{Zn} , μ_{Al} , μ_{Ga} désignent respectivement les potentiels chimiques de Zn , Al , et Ga .

Pour simuler les conditions de croissance expérimentales, nous considérons que les potentiels chimiques de Zn et de l' O sous deux conditions possibles : 1) riches en Zn , 2) riches en O . Sous les conditions de croissance riches en Zn , $\mu_{Zn} = \mu_{Zn(métal)}$ et $\mu_O = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn}$. Tandis que, sous les conditions riches en O , $\mu_{Zn} = \mu_{ZnO} - \mu_O$ et $\mu_O = \mu_{O_2}/2$.

μ_{Al} , μ_{Ga} sont déterminés en utilisant les formules respectives: $\mu_{Al} = (\mu_{Al_2O_3} - 3\mu_O)/2$, $\mu_{Ga} = (\mu_{Ga_2O_3} - 3\mu_O)/2$.

Les enthalpies de formations de tous les systèmes étudiés sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Enthalpies de formation obtenues par GGA-PBE, PBE+U et HSE06 du ZnO dopé et co-dopé (Al, Ga).

Composés	ΔE_{form}^{ZnO} (eV/atome)					
	Riches en Zn			Riches en O		
$Zn_{0.96875}Al_{0.03125}O$	-1.70 ^{PBE}	-1.48 ^{PBE+U}	-1.57 ^{HSE06}	-5.19 ^{PBE}	-2.01 ^{PBE+U}	-5.06 ^{HSE06}
$Zn_{0.96875}Ga_{0.03125}O$	-3.04 ^{PBE}	-0.44 ^{PBE+U}	-0.94 ^{HSE06}	-6.53 ^{PBE}	-1.85 ^{PBE+U}	-2.55 ^{HSE06}
$Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$	-4.56 ^{PBE}	-2.48 ^{PBE+U}	-0.22 ^{HSE06}	-11.53 ^{PBE}	-9.46 ^{PBE+U}	-6.76 ^{HSE06}

On remarque que les valeurs de ΔE_{form} dans les conditions riches en oxygène sont inférieures à celles obtenues dans les conditions riches en zinc. Cela implique que la substitution du zinc par les atomes d'aluminium et de gallium est plus favorable dans des conditions riches en oxygène, indiquant que les conditions riches en O produiraient beaucoup plus de donneurs de Ga et Al.

III.2.2. Propriétés électroniques :

III.2.2.1. Variation d'énergie du gap optique :

Les énergies de gap optique du ZnO pur, dopé et co-dopé en présence d'aluminium et du gallium, calculées par les différentes approximations (GGA-PBE, PBE+U et HSE06) sont regroupées dans la figure III.9.

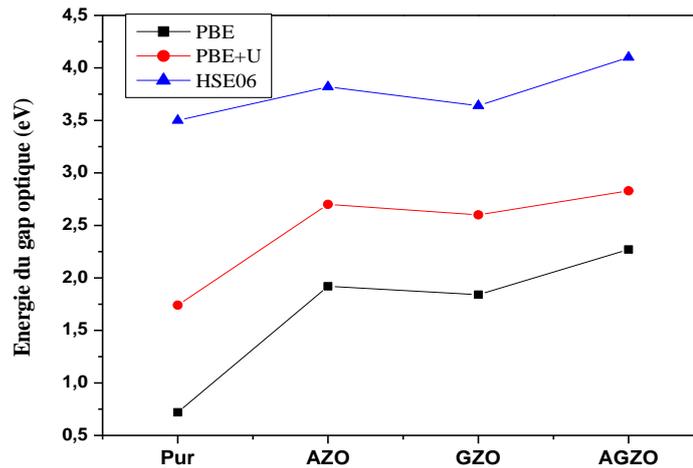


Figure III.9 : La variation de l'énergie du gap optique pour $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-y}Ga_yO$, $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ avec $x=y=0\%$ et 3.125% .

A partir de la figure III.9, nous pouvons constater que l'incorporation d'Aluminium et de gallium augmente d'une manière significative l'énergie du gap optique du ZnO. Ceci est expliqué par l'effet Burstein-Moss qui démontre que l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans le semi-conducteur dopé nécessite plus d'énergie en raison de l'accumulation des électrons dans la bande de conduction causée par les états donneurs peu profonds. Comme on peut le voir, le gap du ZnO avec un dopage en aluminium (1.92 eV_PBE, 2.70 eV_PBE+U, 3.82 eV_HSE06) est plus élevé que celui avec un dopage au gallium (1.84 eV_PBE, 2.60 eV_PBE+U, 3.64 eV_HSE06), le gap optique du modèle AGZO est également supérieur au gap optique du ZnO pur et mono-dopé (2.27eV_PBE, 2.83eV_PBE+U, 3.95eV_HSE06). Par ailleurs, nous constatons que la valeur du gap optique obtenue avec HSE06 est en bon accord avec les résultats du premier principe [23] et expérimental [24].

III.2.2.2. Les densités d'états :

Nous avons montré précédemment que l'approche HSE06 a bien estimé la valeur du gap E_g , pour cela nous avons adopté la même approche pour le reste de notre travail. Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du ZnO dopés et codopés sont présentées dans la figure III.10. Pour l'ensemble des configurations, le niveau de Fermi

séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

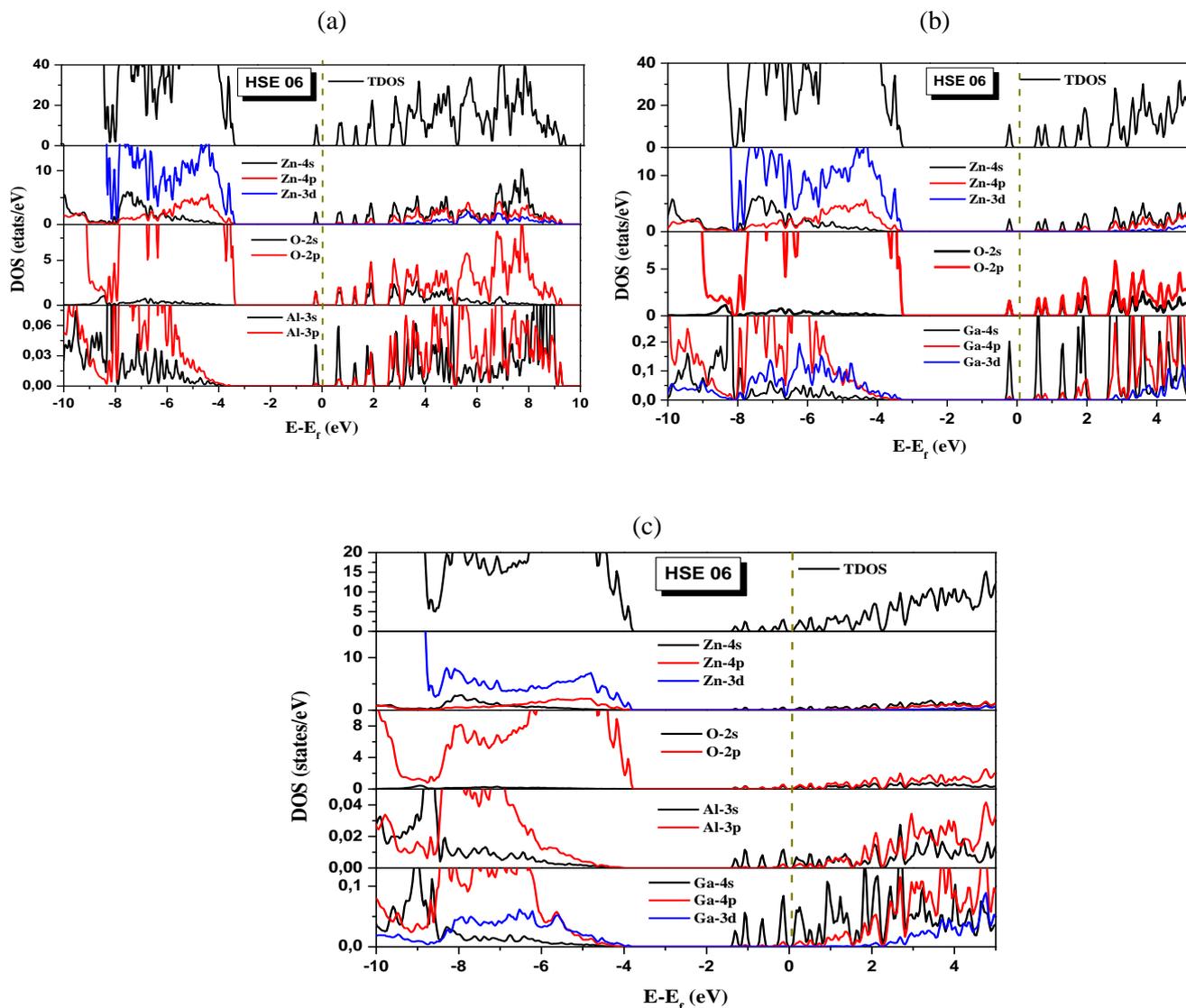


Figure III.10 : Densités d'états totales et partielles par HSE06 du : (a) $Zn_{0.9687}Al_{0.03125}O$, (b) $Zn_{0.9687}Ga_{0.3125}O$, (c) $Zn_{0.9375}Al_{0.03125}Ga_{0.03125}O$.

En toute évidence, la substitution de l'atome du zinc par l'aluminium et le gallium provoque un décalage du niveau de fermi vers le haut de la bande de conduction, qui est une caractéristique typique d'une conduction du type n. Les impuretés introduites se comportent comme des donneurs ce qui implique l'occupation des niveaux d'énergie situés au-dessous de la bande de conduction par des électrons supplémentaires.

- Pour le ZnO dopé Al, (figure III.10 (a)), nous pouvons voir que :
 - Pour l'ensemble des états énergétiques de bandes de valence proviennent des orbitales 3s, 3p de l'atome Al.
 - La bande de conduction peut être subdivisée en deux sous-bandes. La sous-bande de plus basse énergie entre -0.43 eV jusqu'au niveau de fermi est originaire des orbitales 3s-Al. La deuxième sous-bande qui commence à partir de niveau de fermi se constitue d'une forte hybridation entre les orbitales 3s et 3p de l'atome Al.
- Pour le ZnO dopé Ga, (figure III.10 (b)), nous constatons :
 - La domination des orbitales 4s et 4p dans la bande de valence avec une faible contribution de l'orbitale 3d de celui du Ga.
 - Les orbitales Ga-4s et Ga-4p contribuent à la formation de la partie inférieure de la bande de conduction, les états 4s-Ga dominant plus autour de niveau de fermi.

Un tel comportement signifie que le nombre d'électrons augmente dans la bande de conduction, ce qui implique un bon comportement conducteur électronique. Cela a été plus considérable dans le ZnO dopé Ga que le ZnO dopé Al en raison de la faible valeur PDOS de ce dernier.

- Pour le modèle AGZO, (figure III.10 (c)), on peut voir que :
 - La bande de valence comprise entre -10 eV et -3.95 eV dont les excitations électroniques des états O-2p occupés aux états Al-3p et Ga-4p, conduisant à un déplacement du seuil d'adsorption optique par rapport au ZnO pur.
 - La bande de conduction proche de niveau de fermi est principalement dominée par les états Al-3s, Ga-4s. Nous constatons de PDOS que la valeur des états Ga-4s est relativement importante, et contribue largement au TDOS de AGZO.

En dernière analyse, on remarque que les bandes d'énergie pour les trois systèmes AZO, GZO et AGZO se déplacent vers la région de faible énergie. Ce déplacement est dû principalement par des interactions entre les orbitales 3s-Al, 3p-Al et 4s-Ga, 4p-Ga avec les états 4s-Zn. Les états occupés autour du niveau de fermi sont liés aux atomes donneurs qui sont considérés comme l'origine de la conductivité et qui augmente avec le co-dopage. Ceci est prouvé avec la zone de ces états occupés qui devient plus large avec le co-dopage.

III.2.3 Les propriétés optiques :

Dans cette section, nous avons opté pour l'approximation HSE06 pour étudier les propriétés optiques du ZnO dopé et co-dopé (Al\Ga) avec $x=y=3.125\%$. L'absorption ou l'émission des photons est causée généralement par la transition des électrons des états occupés aux états inoccupés.

La figure III.11 présente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de toutes les configurations en comparaison avec le ZnO pur dans la région visible de la lumière entre 380 à 780 nm.

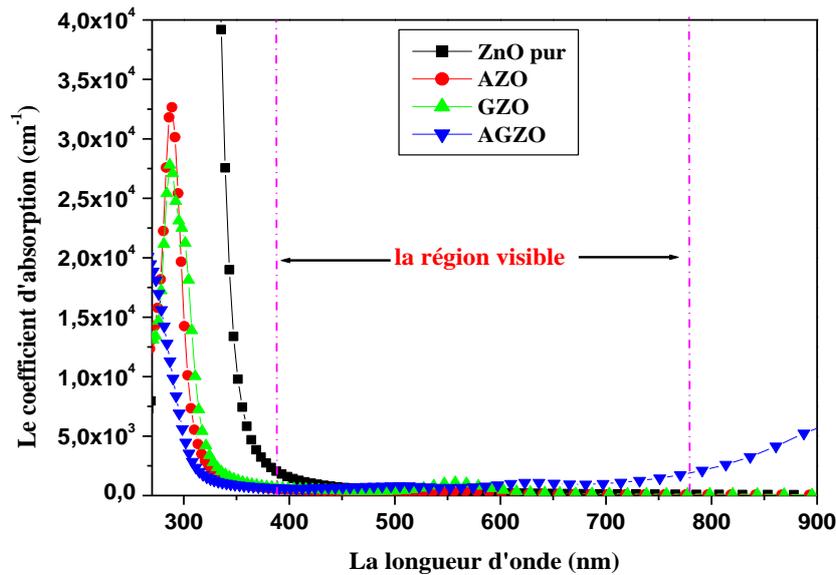


Figure III.11 : La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations comparées au ZnO pur.

D'après la figure III.11, le coefficient d'absorption du ZnO pur peut être séparé en deux régions. La première région entre (320-420 nm) où α diminue de $4.00 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à $0.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ et la seconde région (420 à 900 nm) dans laquelle l'absorbance est presque nulle, on remarque aussi un seuil d'absorption situé vers 370 nm, ce qui est en bon accord avec des études expérimentales sur les films minces de ZnO [25].

Cependant, l'absorbance est significativement diminuée dans la région (335-900 nm) pour les systèmes dopé en Al et en Ga, le dopage permet une prolongation du seuil d'absorption vers les longueurs d'ondes faibles 330 nm pour AZO et 340 nm pour GZO. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans les travaux de Pradhan et al. [26], Miyake et al. [27].

En effet, la situation est différente pour le codopage en Al\Ga. En fait, comme le montre la figure III.9, le AGZO présente une absorbance de $2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans la région d'ultraviolet et elle diminue rapidement dans la région visible. Le co-dopage quant à lui a permis un décalage du seuil d'absorption vers 320 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [27].

Ceci est dû au fait que le large gap optique obtenu pour les trois modèles ainsi que l'augmentation de la concentration des porteurs libres génèrent un décalage du seuil d'absorption vers le bleu. D'ailleurs, le degré du décalage vers le bleu ($AGZO > AZO > GZO$) est lié à l'élargissement du gap optique ($E_{g_{AGZO}} > E_{g_{AZO}} > E_{g_{GZO}}$).

D'autre part, il s'avère que le modèle d'AGZO augmente de plus en plus l'absorbance dans le proche Infrarouge. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes de dopant ayant une concentration plus élevée en provoquant ainsi des distorsions dans le réseau et par conséquent, une diminution de la largeur de la bande interdite. Cet effet est connu sous le nom d'effet de ré-normalisation de la bande interdite (effet BGN).

Références:

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [2] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *the Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 219906.
- [3] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, *Computational Materials Science* 40 (2007) 66-72.
- [4] P.Palacios, K.Sanchez, P.Wahnon, *Thin Solid Films* .517 (2009) 2448 –245.
- [5] R. Chowdhury, P. Rees, P. Adhikari, *Physica B*, (2010), 405:1981
- [6] Jaffe, J.E, J.A.Snyder, Z.Lin and A.C.Hess,*Phys. Rev. B*.62, (2000), 1660-1665.
- [7] Jan Wróbel and Krzysztof J. Kurzydłowski, *Phys, Rev. B* 80, (2009), 155124.
- [8] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58, (1998), 14-102.
- [9] P. Psi, X.Y. Su, Hou Q Y, *Journal of semiconductors*, 30, (2009), 52001
- [10] http://nshs-science.net/chemistry/common/pdf/R-standard_enthalpy_of_formation.pdf
- [11] E.A. Alkahtani, A.E. Merad, M.R. Boufatah, A. Benosman, *Optik*, 128 (2017) 274-280
- [11] A, Luis. A. gapito, S. Curtarolo, and M. B. Nardelli, *Physical Review X* 5, (2015), 11006
- [12] L.Y. Lim, S. Lany, Y.J. Chang, E. Rotenberg, A. Zunger, and M.F. Toney, *Phys. Rev. B* 86, 235113 (2012).
- [13] J. Kaczkowski, *Acta Physica Polonica*, Vol. 121 (2012), 55-13
- [14] A. Mang, K. Reimann, and S. Rübenacke, *Solid State Commun.* 94, (1995), 251.
- [15] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surface Science* 59 (1976), 413-42
- [16] K. Yoshio, A. Onodera, H. Satoh, N. Sakagami, H. Yamashita, *Ferroelectrics*, 246 (2001), 133-13
- [17] F.Bustanafroz, M. Fazli, M.R. Mohammadizadeh, M.J. Tafresh, *Opt Quant Electron* (2016) 48:297
- [18] Q. Fana, J. Yang, Y. Yub, J. Zhanga, J. Cao. *Chemical Engineering Transactions*, 46 (2015), 2283-9216
- [19] Charles Moditswe, Cosmas M. Muiva, Albert Juma, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, (2016), 57819
- [20] W. Zhou, Y. Liu and J. Guo, *J Alloy Compd*, 621, (2015), 423-42
- [21] Macdonald, F.Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*, (2003), 225, U552.

- [22] Lin, Y.C .Chen, T.Y. Wang, L.C. Lien, S.Y, J. Electrochem. Soc. 2012, 159, H599–H604
- [23] K. Praveen, B. Jaina, M. Salim, Mater. Res. Express, 76, (2017), 104-193
- [24] F. J. Serrao, K.M.Sandeep, S. Bhat, S.M.Dharmaprakash, AIP Conf. Proc. (2013), 080047-1–080047-3.
- [25] M. Shahidul Islam, Md. Faruk Hossain, Electrical Engineering and Information & Communication Technology (ICEEICT), 6676 (2015), 978-4673
- [26] A. K. Pradhan, R. M. Mundle, Kevin Santiago, J. R. Skuza, BoXiao, K. D. Song, M. Bahoura, Ramez Cheaito, Patrick E. Hopkins, Scientific Reports (2014),4 :6415
- [27] A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol 22, 4 (2009) 497-502

Conclusion générale :

La motivation de ce travail consiste à mettre en évidence l'importance d'électrodes transparentes en ZnO dopé Al (AZO), dopé Ga (GZO) et co-dopé (AGZO) dans l'optique de leur intégration dans des cellules solaires photovoltaïques.

On a procédé en premier lieu par une étude *ab initio* préliminaire sur le ZnO pur dans laquelle, nous avons étudié les propriétés structurales de ZnO dans les trois phases Wurtzite (P₆3mc), Zinc blende (F-43m) et Rock-salt (Fm-3m), en utilisant le formalisme PAW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec les trois approximations GGA-PBE, PBE+U et HSE06 par le code VASP. D'après ce calcul, nous avons pu déduire la phase la plus stable du ZnO qui est la phase B4 (Wurtzite). On a ainsi optimisé ses paramètres structuraux, déterminé son module de compressibilité et son énergie de formation. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre matériau en déterminant la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge. Tout cela, nous a permis de tirer comme conséquence que le ZnO possède un gap direct au point Γ , mais les valeurs trouvées en utilisant l'approximation du gradient généralisé sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ce désaccord est expliqué par la défaillance de la GGA concernant l'estimation du gap. Tandis qu'il est nettement meilleur mais légèrement plus grand que les valeurs expérimentales en utilisant la fonctionnelle HSE06. En outre, le type de liaison de notre composé est un mélange d'un caractère ionique fort et un caractère métallique entre les atomes de Zn et les atomes d'O. L'étude des propriétés optiques a révélé que le ZnO n'absorbe pas dans la région visible.

La deuxième étape de notre travail a été dédiée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde transparent conducteur ZnO dopé aluminium, gallium et codopé (Al, Ga) par substitution. L'étude des propriétés structurales en utilisant les trois approximations montrent un changement remarquable des paramètres du réseau en comparaison avec le ZnO pur. Ajoutons à cela, les résultats des enthalpies de formation qui suggèrent qu'Al, Ga et Al\Ga préfèrent substituer le zinc dans les conditions riches en O. Par la suite, nous avons fait une étude sur les propriétés électroniques et optiques des différents systèmes. Grâce à la puissance que procure la méthode du fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06), nous avons pu avoir un élargissement du gap optique comparable à celui trouvé expérimentalement lorsqu'on a incorporé les dopants au sein de la matrice ZnO, ceci est interprété par l'effet Burstein-Moss qui signifie qu'une énergie de photon plus élevée est nécessaire pour produire la même quantité d'absorption, en déplaçant le seuil d'absorption vers des longueurs d'onde faibles (un décalage vers le bleu).

Les densités d'états totales et partielles calculées montrent par ailleurs, que ces systèmes engendraient un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction, ce qui indique que la conduction est de type n. En effet, l'incorporation d'Al et du Ga dans le ZnO crée des états donneurs peu profonds de Al-3s et de Ga-4s autour de niveau de Fermi dans la bande de conduction minimale, la valeur PDOS des états de Ga-4s, est relativement grande comparée aux états Al-3s. Ainsi, il apparaît bien que le co-dopage (Al, Ga) a un effet crucial sur la production d'un excès d'électrons.

Les résultats obtenus font que :

- Le dopage de ZnO par le Ga est potentiellement attractif pour être appliqué en tant que couche transparente conductrice dans les cellules solaires photovoltaïques.
- Le ZnO co-dopé (Al, Ga) est une excellente électrode conductrice transparente pour des applications à base de dispositifs optoélectroniques.

Comme perspectives, notre étude peut être enrichie par l'ajout d'autres propriétés notamment les propriétés électriques. D'autre part, nous étudierons l'influence du dopage et du co-dopage de type p qui reste actuellement un challenge important ainsi que les différents défauts, sur les propriétés électroniques et optiques du ZnO dopé et co-dopé avec les éléments de la colonne I et V.

Abstract :

In this work, we present a comparative study of structural, electronic and optical properties of transparent conductive oxide ZnO for three systems $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-y}Ga_yO$ and $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ with the concentrations $x = y = 3.125\%$. For this, we used the pseudopotential method implemented in the VASP code based on the functional theory of density (DFT). The calculated structural parameters were investigated using GGA-PBE, PBE+U and HSE06. We also present the values of optical band gap calculated with this different approximations. The electronic structure and absorption coefficient were given by using hybrid functional HSE06 which it showed the best agreement of the values obtained with the experimental values. We have found that these elements present a good optical and electronic properties with significant improvement for the ZnO co-doped compared to the ZnO doped. The results for pure, doped and co-doped ZnO are in a good agreement with experimental and other theoretical studies and confirm their usability in photovoltaic devices.

Keywords : transparent conductive oxide, ZnO, Al, Ga, electronic structure, absorption coefficient, pseudopotential, DFT.

Résumé :

Dans ce travail, nous présentons une étude comparative des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde transparent conducteur ZnO pour les trois systèmes $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-y}Ga_yO$ et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ avec les concentrations $x = y = 3.125\%$. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de pseudopotentiel implémentée dans le code VASP basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux ont été calculés en utilisant les approximations GGA-PBE, PBE + U et HSE06. Nous présentons aussi les valeurs du gap optique calculées avec ces différentes approximations. La structure électronique et le coefficient d'absorption ont été déterminés en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06 qui a montré le meilleur accord des valeurs obtenues avec les valeurs expérimentales. Nous avons constaté que ces éléments présentent des propriétés optiques et électroniques intéressantes avec une amélioration significative pour le ZnO co-dopé par rapport au ZnO dopé. Les résultats pour le ZnO pur, dopé et co-dopé sont en bon accord avec des études expérimentales et autres études théoriques et confirment leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques.

Mots clés : oxyde transparent conducteur, ZnO, Al, Ga, structure électronique, coefficient d'absorption, pseudopotentiel, DFT.

ملخص:

في هذا العمل، نقدم دراسة مقارنة من الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للأكسيد الناقل الشفاف ZnO لثلاثة أنظمة $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-y}Ga_yO$, $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ مع تركيزات $x = y = 3.125\%$. من أجل هذا، استخدمنا طريقة pseudopotentiel، المتواجدة في برنامج VASP مرتكزة على نظرية (DFT). ونعرض أيضا قيم نطاق فجوة البصري المحسوبة بتقريبات مختلفة (GGA-PBE، GGA+U و HSE06)، وأظهرت هذه الأخيرة أفضل اتفاق مع قيم التجربة. السبب في تحديد الهيكل الإلكتروني ومعامل الامتصاص باستخدام HSE06. لقد وجدنا أن هذه العناصر تقدم خصائص بصرية وإلكترونية جيدة مع تحسن كبير في ZnO co-dopé مقارنة مع ZnO المدعم. إن نتائج مادة أكسيد الزنك النقي، المدعم و co-dopé هي في اتفاق جيد مع الدراسات النظرية التجريبية وتؤكد قابليتها للاستخدام في الأجهزة الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الناقل الشفاف، ZnO, Ga, Al، البنية الإلكترونية، معامل الامتصاص، pseudopotentiel، DFT.

