



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT LMD

Spécialité: **Physique de la Matière Condensée et des Semiconducteurs**

Par :

M^{me} LASSAR Ouafaa

Sur le thème

Étude de l'effet du co-dopage de (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde transparent conducteur ZnO

Soutenue publiquement le / /2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr AMARA Sofiane	Professeur	Univ. Tlemcen	Président du jury
Mr MERAD Ghouti	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur
Mr HOUARI Ahmed	Professeur	Centre Univ. Maghnia	Examineur
Mr BENABADJI Mostafa Kerim	MCA	ESG2E . Oran	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

Je remercie sincèrement mes très chers parents et mon mari qui m'ont toujours aidé par leur affection et par leurs conseils et prières et par tous les moyens.

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (DEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

*J'exprime tout d'abord, ma profonde gratitude à Mr **Ghouti MERAD**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie **Mr. Sofiane AMARA** professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr. Tewfik BOUCHAOUR**, Professeur à l'université de Tlemcen, **Mr. Ahmed HOUARI** Professeur au Centre Universitaire Maghnia et **Mr. Mostafa. Kerim BENABADJI**, Maître de conférences A à L'école Supérieure en Génie Electrique et Energétique- ESG2E Oran, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements, Melle. Hayet. SI ABDELKADER Maître de conférences A au Centre Universitaire Maghnia pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers ses conseils.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres de ce laboratoire, je leur en suis reconnaissante et je tiens à remercier tout particulièrement ma très chère amie Amaria. MAHMOUDI, pour son aide, ces conseils, et pour sa grande patience lors de mes premières utilisations du code VASP.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes parents,

A mon mari,

A mon fils,

A mes frères,

A ma cousine,

A mes amis (es).

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE : 1

REFERENCES : 4

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO) à base du ZnO pour des applications photovoltaïques

1.	INTRODUCTION « L'ÉPUISEMENT DES ENERGIES FOSSILES » :	8
2.	L'INTERET DES ENERGIES RENOUVELABLES:	9
3.	LES TYPES D'ENERGIES RENOUVELABLES:	9
4.	L'ENERGIE SOLAIRE :	11
4.1.	<i>L'énergie photovoltaïque</i> :	11
4.2.	<i>L'énergie solaire thermique</i> :	12
4.3.	<i>Le fonctionnement d'une installation solaire</i> :	12
4.4.	<i>Le fonctionnement d'une centrale photovoltaïque</i> :	13
5.	LES OXYDES METALLIQUES POUR LA CONVERSION DE LA LUMIERE:	14
6.	PROBLEMATIQUE :	16
7.	LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS TCOs :	17
7.1.	<i>Aperçu historique</i> :	17
7.2.	<i>Conditions nécessaires pour l'obtention d'un TCO</i> :	18
7.3.	<i>Caractéristiques des TCO</i> :	20
7.4.	<i>Applications et enjeux économiques de TCO</i> :	25
7.5.	<i>Vers de nouveaux TCO pour l'électronique transparente</i> :	26
8.	L'OXYDE DE ZINC ZnO :	28
8.1.	<i>Aperçu historique du ZnO</i> :	28
8.2.	<i>Propriétés cristallographiques du ZnO</i> :	30
8.3.	<i>Structures de Bandes d'énergie du ZnO</i> :	33
8.4.	<i>Conductivité électrique et transmittance optique du ZnO</i> :	34
8.5.	<i>Applications et enjeux économiques du ZnO</i> :	36
9.	DOPAGE ET CODOPAGE DU ZnO :	41
10.	CONCLUSION :	47

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

1.	INTRODUCTION :	57
2.	LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :	57
2.1.	<i>Problème à N-corps</i> :	58
2.2.	<i>Approximation de Born-Oppenheimer</i> :	59
2.3.	<i>Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i> :	61
2.3.1.	Premier théorème de Hohenberg et Kohn :	61
2.3.2.	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :	62
2.4.	<i>Equations de Kohn-Sham</i> :	63
2.5.	<i>Fonctionnelle d'échange et corrélation (XC)</i> :	65
2.5.1.	Approximation de la densité locale (LDA) :	66
2.5.2.	Approximation du gradient généralisé (GGA) :	66
2.5.3.	L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :	67
2.5.4.	Le Modèle de Hubbard : DFT + U.....	68
2.5.5.	Le théorème de Bloch et les d'ondes planes :	69
2.6.	<i>Résolution des équations de Kohn-Sham</i> :	71

3.	PSEUDO-POTENTIELS :	73
3.1.	<i>Pseudo potentiel à norme conservée :</i>	74
3.2.	<i>Pseudo potentiels Ultra soft :</i>	75
3.3.	<i>Formalisme PAW :</i>	76
4.	FONCTIONNELLES HYBRIDES :	77
5.	FONCTIONNELLE HYBRIDE DE HEYD-SCUSERIA-ERNZERHOF (HSE06) :	78
6.	PROPRIETES OPTIQUES :	79
6.1.	<i>Constante diélectrique statique :</i>	81
6.2.	<i>La transition directe Inter-bande :</i>	81
6.3.	<i>La transition indirecte Inter-bande :</i>	82
7.	VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP) :	82
8.	CONCLUSION :	84

Chapitre III : Résultats et discussions

1.	DETAILS DE CALCUL :	91
2.	ETUDE <i>AB INITIO</i> DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE L'OXYDE D'UZINC PUR :	91
2.1	. <i>Propriétés structurales de ZnO :</i>	91
1.1.2.	Stabilité structurale :	91
1.1.3.	Propriétés structurales :	95
1.1.4.	Energies de formation:	96
2.2	. <i>Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc ZnO :</i>	97
2.3	. <i>Propriétés optiques de l'oxyde de zinc ZnO :</i>	100
3.	ETUDE <i>AB INITIO</i> DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE L'OXYDE DE ZINC DOPE AL, GA ET CO-DOPE AL \GA :	102
3.1	. <i>Propriétés structurales de $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO) :</i>	102
3.1.1.	Propriétés structurales :	102
3.1.2.	Energies de formation:	104
3.2	. <i>Propriétés électroniques de $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO) :</i>	107
3.3	. <i>Propriétés optiques de ZnO, $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO) :</i>	115
4.	CONCLUSION :	117
CONCLUSION GENERALE :		122

Liste des tableaux

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO) à base du ZnO pour des applications photovoltaïques

TABLEAU1 : CRITERES DE CHOIX DES TCO	20
TABLEAU2 : PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE QUELQUES TCO PREPARES PAR DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOT.	22
TABLEAU3 : LES PRINCIPAUX TCO DE TYPE N, LEUR CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET LEUR TRANSPARENCE DANS LE VISIBLE	27
TABLEAU4 : TABLEAU RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU ZNO	33

Chapitre III : Résultats et discussions

TABLEAU1. PARAMETRES STRUCTURAUX CRISTALLINS ET LONGUEURS MOYENNES DES LIAISONS $Zn-O^H$, $Zn-O^V$ DU SYSTEME PUR ZNO OBTENUS AVEC LES APPROXIMATIONS GGA ET GGA + U.	96
TABLEAU 2. LES VALEURS DES ENERGIES DE FORMATION (ΔE_{form}) CALCULEES POUR ZNO (WURTZITE) COMPAREES A LA VALEUR EXPERIMENTALE.....	97
TABLEAU 3. PARAMETRES STRUCTURAUX CRISTALLINS ET LONGUEURS MOYENNES DES LIAISONS $Zn-O^H$, $Zn-O^V$, $Al-O^H$, $Al-O^V$, $Ga-O^H$ ET $Ga-O^V$ DES SYSTEMES SYSTEMES DOPES ET CODOPE ZNO OBTENUS AVEC LES APPROXIMATIONS GGA ET GGA + U.	104
TABLEAU 4. ENERGIES DE FORMATION ΔE_{form} (EN EV) DES SYSTEMES DOPES ET CODOPE ZNO OBTENUS AVEC LES APPROXIMATIONS GGA-PBE ET GGA + U.	106
TABLEAU 5. LES VALEURS DES ENERGIES DE LA BANDE INTERDITE OPTIQUE (GAP) DES SYSTEMES ZNO DOPES AL, GA ET CO-DOPES OBTENUS AVEC L'APPROXIMATION GGA + U.....	109
TABLEAU.6. LES VALEURS DES ENERGIES DE LA BANDE INTERDITE OPTIQUE (GAP) DES SYSTEMES ZNO DOPES AL, GA ET CO-DOPES OBTENUS AVEC L'APPROXIMATION HSE06.....	110

Liste des figures

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO) à base du ZnO pour des applications photovoltaïques

FIGURE 1 : UNE INSTALLATION SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE	13
FIGURE 2 : FONCTIONNEMENT D'UNE CENTRALE PHOTOVOLTAÏQUE	14
FIGURE 3 :PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNECELLULE SOLAIRE A COLORANT	16
FIGURE4 : MECANISMES DE DIFFUSION DES ELECTRONS LIBRES : (A) MECANISME DE DIFFUSION AUX JOINTS DE GRAINS ET (B) MECANISME DE DIFFUSION DES IMPURETES.	23
FIGURE5 : MARCHÉ DES CONDUCTEURS TRANSPARENTS PAR APPLICATIONS	26
FIGURE6 : ENERGIE DE BANDE INTERDITE EN FONCTION DU PARAMETRE DE MAILLE POUR PLUSIEURS FAMILLES DE SEMI-CONDUCTEURS	30
FIGURE. 7 : STRUCTURES ELECTRONIQUES DE L'OXYGENE ET DU ZINC	34
FIGURE8 : STRUCTURE DE BANDE DU ZNO	34
FIGURE9 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE SOLAIRE	39
FIGURE 10 : LA STRUCTURE DE BASE D'UNE CELLULE SOLAIRE (CIGS)	40

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

FIGURE1 : REPRESENTATION DU CYCLE AUTO-COHERENT DE RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM.....	72
FIGURE 2 : PSEUDO POTENTIEL A NORME CONSERVEE.....	75
FIGURE3 : APPLICATION DE LA METHODE DE VANDERBILT POUR UN ETAT 2P DE L'OXYGENE : POUR LE POTENTIEL ULTRA SOFT, LA CHARGE INTEGREE N'EST PAS CONSERVEE.....	76
FIGURE4 : LA TRANSITION DIRECTE DE BANDE.....	81
FIGURE5 : LA TRANSITION INDIRECTE DE BANDE.....	82
FIGURE6 :PRINCIPE DU CYCLE AUTO-COHERENT DE VASP	83

Chapitre III : Résultats et discussions

FIGURE1 . STRUCTURE CRISTALLINE DU ZNO EN PHASE: (A) NaCl(B1),(B) ZINC BLENDE(B3), (C) WURTZITE(B4).....	92
FIGURE 2 . INFLUENCE DU NOMBRE DE K-POINT SUR L'ENERGIE TOTALE DU ZNO : (A) NaCl(B1), (B) ZINC BLENDE(B3), (C) WURTZITE (B4).	93
FIGURE3 . LA VARIATION DE L'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES TROIS STRUCTURES, EN UTILISANT LA (A)GGA-PBE, (B) PBE+U ET (C) HSE06.	94
FIGURE 4 .CELLULE UNITAIRE DE ZNO	96
FIGURE 5 . DENSITES D'ETATS TOTALES ET PARTIELLES DE ZNO PUR OBTENUES PAR (A) GGA-PBE, (B) GGA+U ET (C) HSE06. ..	98
FIGURE 6 . LE COEFFICIENT D'ABSORPTION DU ZNO PUR EN FONCTION DES LONGUEURS D'ONDES	101
FIGURE 7 .(A)3 x 3 x 3 SUPERCELLULE DE $Al_{0.0185}Zn_{0.9630}Ga_{0.0185}O$, (B) 4 x 2 x 2 SUPERCELLULE DE $Al_{0.0312}Zn_{0.9376}Ga_{0.0312}O$ ET (C) 2 x 2 x 3 SUPERCELLULE DE $Al_{0.0416}Zn_{0.9168}Ga_{0.0416}O$	103
FIGURE 8 .DENSITES D'ETATS TOTALES ET PARTIELLES DE ZNO DOPE AL (AZO) AVEC LE RAPPORT ATOMIQUE (A) x=1.85%, (B) 3.125%ET (C)4.16% RESPECTIVEMENT OBTENUS PAR GGA+U.	111
FIGURE 9 . DENSITES D'ETATS TOTALES ET PARTIELLES DE ZNO DOPE GA (GZO) AVEC LE RAPPORT ATOMIQUE (A)x=1.85%, (B)3.125% ET (C)4.16%RESPECTIVEMENT OBTENUS PAR GGA+U.....	112
FIGURE 10 . DENSITES D'ETATS TOTALES ET PARTIELLES DE ZNOCO-DOPE AL,GA (AGZO) AVEC LE RAPPORT ATOMIQUE (A) x=y=1.85% , (B)3.125%ET (C)4.16% RESPECTIVEMENT OBTENUS PAR GGA+U.....	113
FIGURE 11 .DENSITES D'ETATS TOTALES ET PARTIELLE DE ZNO DOPE POUR (A) DOPAGE AL, (B) DOPAGE GA, (C) CODOPAGE AL \ GA, AVEC LES RAPPORTS ATOMIQUES x = y = 3.125% EN UTILISANT HSE06.	114
FIGURE 12 .LES VARIATIONS DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DE ZNO DOPE AL, GA ET CO-DOPE AL-GA, COMPAREES A CELLESDE ZNO PUR AVEC LE RAPPORT ATOMIQUE x=y=3.125% OBTENUS PAR HSE06.	116

Introduction générale

Introduction générale :

La question énergétique est au cœur de notre époque. Puiser les ressources nécessaires à la production d'énergie là où elles se trouvent (gisements de gaz ou de pétrole, mines de charbon...) et utiliser efficacement les énergies renouvelables (énergie hydroélectrique, éolienne, solaire...) sont devenus de grands challenges pour notre civilisation. La mise en place de moyens permettant l'exploitation et la production de ces diverses sources d'énergie a entraîné de vastes avancées en matière de technologie et de recherche fondamentale. La production d'énergie à bas coût, de manière fiable et sûre est l'un des enjeux de l'industrie les futures décennies.

Dans le but d'améliorer les systèmes photovoltaïques, les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conducting Oxide) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur utilisation comme électrodes transparentes dans les cellules solaires pour leur bonne conductivité électrique combinée à une transparence élevée sur toute l'étendue du spectre visible et du proche infrarouge. Beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts, leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans les dégivreurs de pare-brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis quelques années, les domaines d'utilisation des TCO se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [1-2], les capteurs à gaz [3-4], l'isolation thermique, les cellules électrochimiques, le revêtement des satellites en orbite, les écrans tactiles et les vitrages intelligents ou toutes autres applications optoélectroniques.

Jusqu'à nos jours, un large nombre d'oxydes transparents conducteurs a été étudié à savoir l'oxyde d'indium-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 substitution basées sur des matériaux abondants et relativement peu chers. Parmi les matériaux envisagés comme oxyde transparent conducteur, l'oxyde de zinc (ZnO) est un bon candidat grâce à ses propriétés optiques optimales et ses caractéristiques innovantes. C'est un matériau prometteur pour une utilisation comme oxyde semi-conducteurs transparent pour les systèmes optoélectroniques. Plusieurs techniques ont été introduites récemment pour améliorer les propriétés optiques et électriques des TCO à base de 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. Il a été prouvé que les meilleurs dopants pour les films ZnO transparents et conducteurs étaient Al et Ga. Ceci peut être attribué au fait que les rayons ioniques de Al^{3+} et Ga^{3+} sont proches l'un de l'autre et plus petits que celui de Zn^{2+} comparativement aux autres impuretés. Les films ZnO dopés Al et Ga sont envisagés pour fabriquer des électrodes transparentes. L'aluminium offre une très forte réactivité avec l'oxygène lors du traitement de croissance. Les électrodes à base de ZnO dopé Ga (GZO) sont relativement stables par rapport aux électrodes ZnO dopé Al (AZO) car les dopants Ga sont plus résistifs et moins réactifs à l'oxydation que les dopants Al [5]. Le ZnO dopé Al a attiré beaucoup d'attention en raison de sa résistivité et ses propriétés optiques tandis que ZnO dopé Ga possède de bonnes propriétés de conduction. Il apparaît que le codopage avec Al et Ga (AGZO) est

intéressant, car on peut s'attendre à une amélioration des performances dans diverses propriétés. En effet, certaines études expérimentales telle que celle de J. Liu et al. [6] ont montré que les films minces AGZO présentent une bonne transparences et conductivités et une transmittance moyenne plus élevée par rapport aux films minces AZO et GZO.

Le but de ce travail est d'étudier, théoriquement par la méthode du pseudo-potential ab initio, implémentée dans le code VASP, l'effet du dopage et co-dopage de (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde transparent conducteur à base de ZnO.

La présentation de ces travaux va s'articuler en 3 chapitres :

- Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une description générale sur l'intérêt des énergies renouvelables (**EnR**) et ses différentes classes suivi d'une présentation bibliographique sur les TCO, leurs propriétés et applications en général et l'oxyde de zinc en particulier et leurs applications les plus répandues. Une attention particulière est portée sur les caractéristiques optiques et électriques du dopage et codopage du ZnO par les éléments Al et Ga d'un point de vue expérimental.
- Le second chapitre présente le formalisme théorique des méthodes ab initio, ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques des TCO, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées.
- Le troisième chapitre fait l'objet de la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations de l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc à l'état pur et des trois systèmes AZO, GZO et AGZO.

Références :

- [1] D.G. Baik et al/ Thin Solid Films, 354 (1999) 227- 231
- [2] S. Fay et al/ Solar Energy Materials & Solar Cells, 86(2005) 385-397
- [3] H. Bo et al/ Superlattices and Microstructures, 46(2009) 664-671
- [4] B. Roy et al/ National Center for photovoltaics and Solar Program Review Meeting, Colorado, March 24-26 (2003)
- [5] Q.B. Ma, Z.Z. Ye, H.P. He, J.R. Wang, L.P. Zhu, B.H. Zhao, Vacuum 82 (2008) 9.
- [6] J. Liu, W.J. Zhang, D.Y. Song, Q. Ma, L. Zhang, H. Zhang, X.B. Ma, H.Y. Song, Ceram. Int. 2014;40:12905–12915.

Chapitre I :

**Les oxydes transparents conducteurs (TCO) à
base du ZnO pour des applications
photovoltaïques**

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO) à base du ZnO pour des applications photovoltaïques

1. Introduction « L'épuisement des énergies fossiles »
 2. L'intérêt des énergies renouvelables
 3. Les types d'énergies renouvelables
 4. L'énergie solaire
 - 4.1. L'énergie solaire thermique
 - 4.2. L'énergie solaire photovoltaïque
 - 4.3. Le fonctionnement d'une installation solaire
 - 4.4. Le fonctionnement d'une centrale photovoltaïque
 5. Les oxydes métalliques pour la conversion de la lumière
 6. Problématique
 7. Les oxydes transparents conducteurs TCO
 - 7.1. Aperçu historique
 - 7.2. Conditions nécessaires pour l'obtention d'un TCO
 - 7.3. Caractéristiques des TCO
 - 7.4. Applications et enjeux économiques des TCO
 - 7.5. Vers de nouveaux TCO pour l'électronique transparente
 8. L'oxyde de zinc ZnO
 - 8.1. Aperçu historique du ZnO
 - 8.2. Propriétés cristallographiques du ZnO
 - 8.3. Structures de Bandes d'énergie du ZnO
 - 8.4. Conductivité électrique et transmittance optique du Zn
 - 8.5. Applications et enjeux économiques du ZnO
 9. Dopage et Codopage du ZnO
 10. Conclusions
- Référence

1. Introduction « L'épuisement des énergies fossiles »:

Toutes les activités humaines consomment de l'énergie : on estime que chaque million de dollars de PIB « Produit Interieur Brut » correspond à une consommation énergétique équivalente à 210 tonnes de pétrole, indépendamment du niveau de développement du pays [1]. La problématique de l'approvisionnement en énergie est donc un des problèmes cruciaux que nos sociétés ont à affronter. L'augmentation de la population mondiale et conjointement du niveau de vie a conduit dans les dernières décennies à une explosion de la demande énergétique mondiale. La plupart de cette énergie provient de sources non-renouvelables (pétrole, gaz, charbon, uranium) dont les réserves s'épuiseront un jour, dans moins de cent ans si l'on considère les réserves prouvées à ce jour et la consommation actuelle. Sans même évoquer des arguments de nature écologique, la nécessité d'augmenter, à terme, la part d'énergies renouvelables dans le mix énergétique est donc indiscutable. Les sources de cette énergie joueront également un rôle important pour nous aider à utiliser du mieux possible nos ressources en pétrole. L'Union Européenne (UE) s'est fixée pour objectif de produire 20% de l'énergie à partir de sources renouvelables d'ici 2020, ce qui signifie que les gouvernements devront trouver des moyens d'augmenter l'utilisation de technologies comme l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique et l'énergie solaire.

Dans ce chapitre, nous allons faire une description générale sur l'intérêt des énergies renouvelables (**EnR**) et les différentes classes. Ensuite nous décrivons en détail les oxydes transparents conducteurs (**TCO**) en faisant un historique, en présentant leurs propriétés intéressantes et quelques applications de ces matériaux. Nous cloterons le chapitre par une discussion axée sur l'oxyde de zinc (**ZnO**) dopé et co-dopé qui nous intéressent.

2. L'intérêt des énergies renouvelables:

Une énergie est dite renouvelable (**EnR**) lorsqu'elle provient de sources que la nature renouvelle en permanence sans limite de temps ou reconstituée plus rapidement qu'elle ne soit consommée, par opposition à une énergie non renouvelable dont les stocks s'épuisent. Les énergies renouvelables proviennent de **deux grandes sources naturelles: le Soleil** (à l'origine du cycle de l'eau, des marées, du vent et de la croissance des végétaux) et **la Terre** (qui dégage de la chaleur). Les énergies renouvelables sont également désignées par les termes « énergies vertes » ou « énergies propres », **leur exploitation engendre très peu de déchets et d'émissions polluantes**: notamment, l'électricité d'origine renouvelable émet très peu de CO₂ lorsqu'on la compare aux énergies fossiles comme le charbon. Pour cette raison, les EnR sont un vecteur privilégié de la lutte contre le réchauffement climatique. Elles sont aussi considérées comme un facteur de résilience car elles permettent d'assurer décentralisées et sans carbone. Le faible impact environnemental de leur exploitation en fait un élément majeur des stratégies responsabilité sociétale des entreprises (RSE) « Responsabilité entreprises » en matière de développement durable.

3. Les types d'énergies renouvelables:

Il existe plusieurs types d'énergies renouvelables, produites à partir de sources différentes.

Énergie Éolienne:

Les éoliennes sont utilisées pour convertir le vent en électricité. Il existe plusieurs types d'énergies renouvelables éoliennes : les éoliennes terrestres, les éoliennes off-shore, les éoliennes flottantes... Mais le principe reste globalement le même pour tous ces types d'énergies renouvelables. Un groupe d'éoliennes

forme un parc éolien, qui peut être situé sur terre ou en mer. Il existe aussi des petites éoliennes à usage domestique ou local.

Énergie Solaire:

Ce type d'énergie renouvelable est issu directement de la captation du rayonnement solaire. On utilise des capteurs spécifiques afin d'absorber l'énergie des rayons du soleil et de la rediffuser selon deux principaux modes de fonctionnement : Solaire photovoltaïque, Solaire thermique.

Énergie Hydraulique:

L'énergie hydraulique convertit en énergie électrique, est l'énergie cinétique produite par une chute d'eau faisant fonctionner des générateurs. L'énergie cinétique de l'eau (fleuves et rivières, barrages, courants marins, marées) actionne des turbines génératrices d'électricité.

L'énergie hydraulique est la plus développée des énergies renouvelables. Les énergies marines font partie des énergies hydrauliques, elle sont produites par les vagues, les marées et les courants marins, elle ne sont encore qu'aux débuts de leur commercialisation.

Énergie Géothermique:

L'énergie géothermique est issue de la chaleur émise par la Terre et stockée dans le sous-sol. Cette chaleur est utilisée soit directement dans les procédés industriels ou pour chauffer les bâtiments, ou indirectement converties en électricité en actionnant des turbines pour produire de l'électricité.

La Bioénergie:

Le terme bioénergie désigne l'énergie issue de toute matière organique renouvelable. Des produits très divers peuvent être utilisés, notamment les résidus de la foresterie et de la meunerie, les copeaux, les cultures, les déjections

animales et autres sources de déchets organiques. La bioénergie utilise plusieurs types de procédés différents. La biomasse peut être brûlée directement pour produire de la chaleur et/ou alimenter la production d'électricité. Elle peut subir un processus pour produire un carburant liquide comme le biodiesel. Elle peut subir un procédé de gazéification ou un procédé de digestion anaérobie pour produire des gaz qui peuvent être stockés puis utilisés pour la production d'électricité, pour la cuisine ou pour la production de chaleur.

L'énergie de la **Biomasse** couvre un large éventail de technologies, elle est issue de la combustion ou métabolisation de matériaux dont l'origine est biologique (ressources naturelles, cultures ou déchets organiques). Cette énergie est renouvelable à condition que les quantités brûlées n'excèdent pas les quantités produites ; cette condition n'est pas toujours remplie. On en distingue trois catégories principales :

- Le bois
- Le biogaz
- Les biocarburants

4. L'énergie solaire :

4.1. Energie photovoltaïque :

L'énergie solaire photovoltaïque est captée en vue de la production d'électricité. Les panneaux photovoltaïques (PV), utilisés pour convertir la lumière solaire directement en électricité. Ils sont habituellement installés sur des bâtiments individuels mais peuvent être groupés en nombre dans des parcs solaires pour une production commercialisée.

4.2. L'énergie solaire thermique:

La chaleur des rayons solaire est captée et rediffusée, et sert à produire de l'électricité. Les technologies héliothermiques sont utilisées dans les panneaux solaires thermiques, chauffage et chauffe-eau solaire pour chauffer l'eau distribuée dans des bâtiments ou des quartiers.

Les centrales à énergie solaire concentrée sont habituellement des centrales électriques de grande envergure reliées au réseau électrique.

4.3. Le fonctionnement d'une installation solaire :

Une installation solaire photovoltaïque est composée de 4 grands éléments. Ces éléments permettent de récupérer l'énergie transmise par le soleil, de la transformer en électricité puis de la distribuer à l'ensemble des clients connectés au réseau.

- ✚ Des modules photovoltaïques ou panneaux solaires qui sont les seuls composants présents dans toutes les installations et convertissent directement la lumière en courant électrique continu.
- ✚ Des batteries : Si on veut pouvoir consommer de l'électricité la nuit ou pendant des périodes de faible ensoleillement,
- ✚ Un onduleur : S'il faut convertir le courant continu produit par les modules photovoltaïques en courant alternatif
- ✚ Un régulateur solaire pour améliorer la durée de vie et le rendement de l'installation.

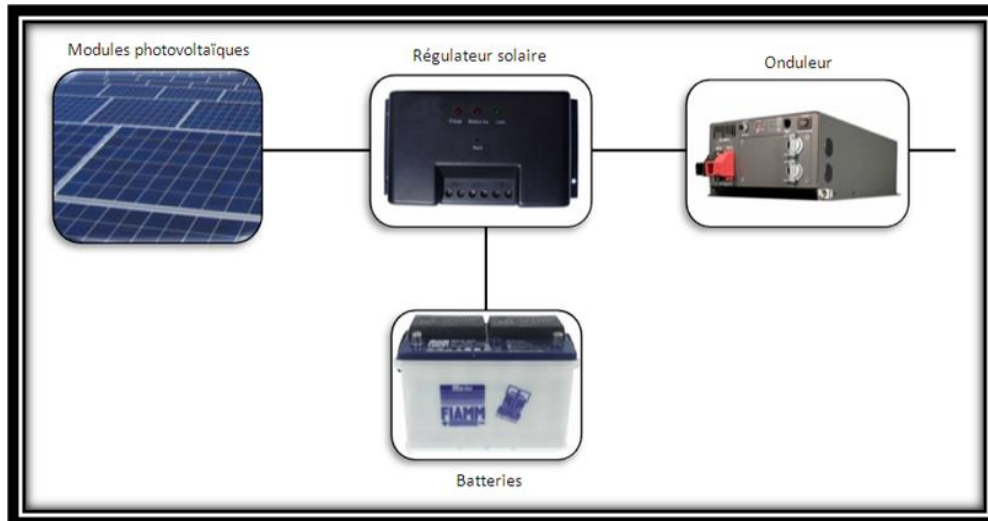


Figure 1 : Une installation solaire photovoltaïque [2]

Le principe de fonctionnement d'une installation solaire photovoltaïque est relativement simple:

- Transformer le rayonnement solaire en électricité
- Stocker l'électricité produite
- Si nécessaire, transformer l'électricité
- Relier tous ces éléments avec un régulateur

4.4. Le fonctionnement d'une centrale photovoltaïque :

Une centrale photovoltaïque est un moyen de production d'électricité industrielle qui permet de produire de l'électricité grâce à la lumière du soleil.

- ✚ Le captage des rayons : Les panneaux solaires installés en rangées et reliés entre eux captent la lumière du soleil.
- ✚ La production d'électricité: Sous l'effet de la lumière, le silicium, un matériau conducteur contenu dans chaque cellule, libère des électrons pour créer un courant électrique continu.

- ✚ La transformation du courant : Un onduleur transforme ce courant en courant alternatif pour qu'il puisse être plus facilement transporté dans les lignes à moyenne tension du réseau.
- ✚ L'utilisation de l'électricité: L'électricité est consommée par les appareils électriques. Lorsque la production photovoltaïque est insuffisante, le réseau fournit l'électricité nécessaire.

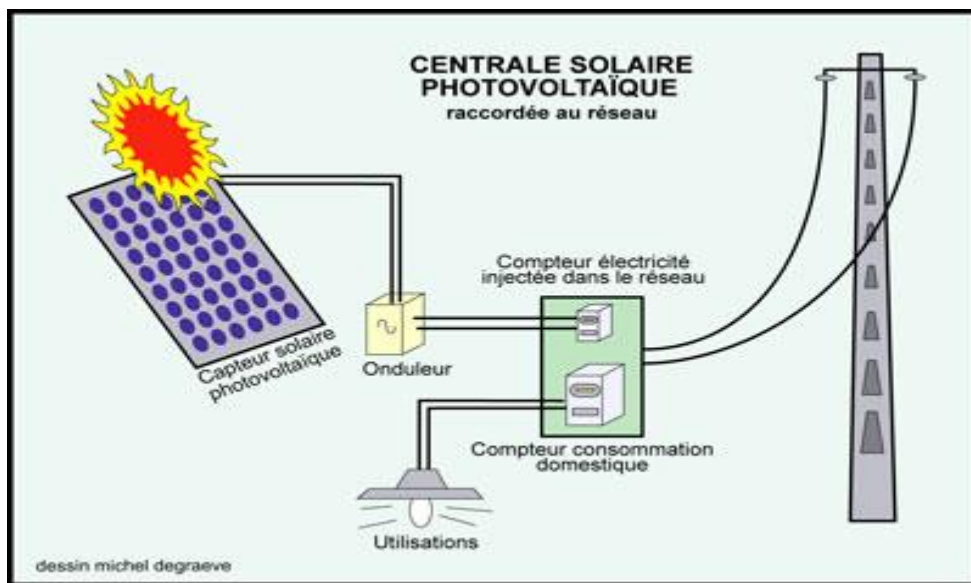


Figure 2 : Fonctionnement d'une centrale photovoltaïque [3]

5. Les oxydes métalliques pour la conversion de la lumière:

Le transfert d'électron photo-induit est le phénomène fondamental des cellules photovoltaïques et de nombreux systèmes de conversion de l'énergie lumineuse. Le mot photovoltaïque vient de l'observation d'une différence de potentiel apparaissant entre deux parties d'un système lorsqu'il est exposé à la lumière. En pratique, on qualifie un système de photovoltaïque lorsqu'il convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique (c.-à-d. en courant électrique).

Des travaux ont été réalisés afin d'employer des matériaux différents pour chaque étape du processus photovoltaïque (absorption de lumière, séparation et transport des charges). L'idée motrice de ces recherches est qu'on peut optimiser

chaque partie du système indépendamment des autres. L'optimisation des transferts de charges aux interfaces entre chaque élément du système représente la difficulté principale du développement de ces dispositifs. Les matériaux hybrides sont des candidats prometteurs pour réaliser de tels dispositifs, les paires électron-trous dans les systèmes hybrides, une fois séparées, peuvent être utilisées pour produire de l'énergie électrique.

Ces systèmes hybrides ont été développés pour une quantité innombrable d'applications : vitres autonettoyantes, surfaces super hydrophobes, panneaux solaires à colorants, diodes électroluminescentes organiques,... L'engouement des recherches pour ces nouvelles architectures provient de la grande diversité de matériaux (oxydes [4-5] ou métaux) et de molécules (organiques ou inorganiques) utilisables.

Un complexe métallique, en général à base de ruthénium est adsorbé sur la surface d'un semiconducteur de large gap tel que TiO_2 (gap 3,2 eV). Le complexe métallique absorbe la lumière et injecte un électron dans la BC du semiconducteur. Le trou (localisé sur la molécule) et l'électron (localisé sur le semiconducteur) peuvent soit être utilisés pour induire des réactions chimiques, soit être séparés pour produire un photo-courant (système photovoltaïque). Nous pouvons citer comme exemples :

1- la dissociation de l'eau (water splitting, en anglais). L'objectif est dans ce cas de produire de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau [6-7]

2- la photoréduction du CO_2 . La réduction du CO_2 a fait l'objet de nombreux travaux motivés par la volonté de réduire la quantité de cette molécule dans l'atmosphère [8]

3- les cellules photovoltaïques à colorants (DSSC, de l'anglais « Dye-Sensitized Solar Cells ») sont composées d'un semiconducteur à large gap (comme TiO_2 , ZnO) [9-11].

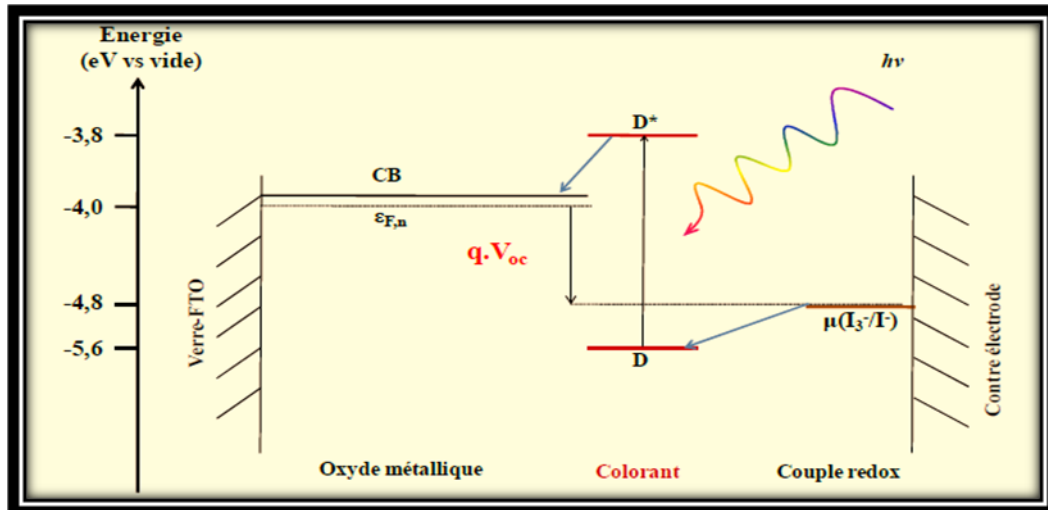


Figure 3: Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant [11]

Cette dernière décennie a montré que les cellules solaires à colorants étaient une technologie photovoltaïque économiquement viable. Malgré les nombreuses études réalisées dans ce domaine, les chercheurs ont constaté que les rendements de photo-conversion n'ont toujours pas dépassé 12% avec ce type de cellule.

Pour y parvenir, une approche joignant la théorie et l'expérience a été développée. Par des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), une nouvelle famille de semiconducteurs à large gap a été étudiée afin d'en choisir les membres les plus aptes à générer un photocourant comme le (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdSO_4 , In_2O_3 ...).

6. Problématique :

Trouver un oxyde transparent conducteur approprié et qui possède toutes les caractéristiques adaptées aux besoins d'une façon efficace est un défi majeur à soulever. L'utilité des oxydes transparents conducteurs (TCO) dépend à la fois de leurs propriétés optiques et électriques. En fonction de l'application visée, ces deux paramètres doivent être conformes en 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 [12]. Cependant, l'indium est un élément rare qui rend l'ITO assez coûteux [13]. Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dopé et dopé, est intensivement étudié comme matériau de substitution. Raison pour laquelle, on a choisi l'oxyde de Zinc dans notre travail car il a des propriétés certes très intéressantes. le dopage avec l'aluminium et le gallium semble être une technique prometteuse afin d'améliorer les performances qui permettent de rallonger le chemin pour que la lumière pénètre dans les dispositifs et ainsi augmenter le courant photo-généré. Une variété de techniques a été introduite récemment pour améliorer les propriétés optiques et électriques des TCO à base de ZnO. Spécialement, le **Codopage** qui est une méthode efficace pour améliorer les différentes propriétés de ZnO en tant que TCO.

7. Les oxydes transparents conducteurs TCOs :

7.1. Aperçu historique:

L'histoire des oxydes transparents conducteurs (TCOs) 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, en plus sa forte toxicité empêche son utilisation dans des applications pratiques. L'utilisation des oxydes transparents conducteurs a commencé lors de la découverte d'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 TCOs. 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 TCOs sont des semi-conducteurs de type n. Le type p a été observé en 1993 par H. Sato et ses

collaborateurs sur NiO[14]. L'intérêt du ZnO s'est accentué en 1996 lors de l'obtention des émissions laser UV par les couches minces de ZnO à température ambiante [15].

7.2. Conditions nécessaires pour l'obtention d'un TCO :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) constituent une classe unique de matériaux qui combinent deux propriétés physiques : la transparence optique et conductivité électrique élevées. Ces propriétés sont antinomiques d'un point de vue physique [16]. Les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie de spectre électromagnétique dans la partie du visible grâce à leurs électrons libre. Un verre est un matériau courant transparents dans le visible et amorphe, sa structure n'est pas cristallisée. 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 [17]. 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 matériau combine les deux propriétés en générant un électron libre ou un transporteur de trous dans ce matériau. Les porteurs de charge sont généralement générés par dopage avec un isolant approprié dopants et aussi par des défauts. Or, ce matériau rend les TCO technologiquement important largement utilisé dans des applications commerciales telles que: Dans l'affichage à cristaux liquides (LCD), le plasma et la lumière électroluminescente organique (OLED); écran tactile, capteurs photovoltaïques minces.

La coloration des oxydes est principalement due aux cations des métaux de transition du fait de l'excitation des électrons entre les niveaux non dégénérés des orbitales atomiques d. Afin d'éviter toute coloration du matériau, le niveau d de ces métaux doit être complètement rempli. Les TCO sont donc

principalement des oxydes à base de cations présentant une configuration électronique de type d^{10} comme Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} et Sn^{4+} [18-19]. En outre, dans le cas des TCO de type p, pour obtenir une grande mobilité des porteurs de charge, la bande de valence doit être large. De manière générale, la forte localisation des porteurs de charge dans les oxydes métalliques vient de la forte ionicité des liaisons métal-oxygène. Afin de réduire cette localisation des porteurs de charge, il est nécessaire d'augmenter la covalence de ce type de liaison en choisissant un cation métallique dont les orbitales d occupées ont une énergie proche de celle des orbitales $2p$ de l'oxygène 5, comme les cations Cu^+ et Ag^+ , par exemple. Ainsi, la force attractive des ions oxygène diminue et les trous sont délocalisés.

Dans la littérature, les TCO sont généralement caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une conductivité supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et une transmission moyenne dépassant les 80 % dans le domaine du visible [20]. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, une figure de mérite a été proposée et définie comme étant le rapport entre la conductivité électrique σ (S.cm^{-1}) et le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) [19]. Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, la figure de mérite va avoir une forte valeur, or plus cette figure de mérite est grande, meilleur est le 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.

Tableau 1 : Critères de choix des TCO [21]

<i>Propriétés</i>	<i>Matériau</i>
<i>Transparence maximale</i>	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
<i>Conductivité maximale</i>	In ₂ O ₃ :Sn
<i>Fréquence du plasma la plus basse</i>	SnO ₂ :F, ZnO:F
<i>Fréquence du plasma la plus élevée</i>	Ag, TiN, In ₂ O ₃ : Sn
<i>Fonction du travail maximale, meilleur contact avec le p-Si</i>	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
<i>Fonction du travail minimale, meilleur contact avec le n-Si</i>	ZnO:F
<i>Meilleure stabilité thermique</i>	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
<i>Meilleure durabilité mécanique</i>	TiN, SnO ₂ :F
<i>Meilleure durabilité chimique</i>	SnO ₂ :F
<i>Plus facile à graver</i>	ZnO:F, TiN
<i>Meilleure résistance pour H plasma</i>	ZnO:F
<i>Température de dépôt la plus basse</i>	In ₂ O ₃ : Sn, ZnO:B, Ag
<i>Moins toxique</i>	ZnO:F, SnO ₂ :F
<i>Plus bas coût</i>	SnO ₂ :F, ZnO

7.3. Caractéristiques des TCO :

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité électrique des TCO est due aux lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles (défauts intrinsèques) ou aux dopants extrinsèques.

La conductivité des TCO, de type n ou p , est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stoechiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des porteurs.

Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité.

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) [22] :

$$\sigma = ne_n \mu_n \quad (1)$$

La mobilité est donnée par :

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

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

Le tableau ci-dessous résume les propriétés électriques des principaux matériaux TCO. Les TCOs 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).

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

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{v.s}$)	F_{TC} « Facteur de mérite » ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	Réf
ITO	Sputtering	2.4×10^{-4}	12	40.4	[23]
	Spray	8.0×10^{-4}	12.4	2.15	[24]
	Sol gel	5.0×10^{-3}	12	-	[25]
SnO ₂	Spray	4.3×10^{-3}	-	1.45	[24]
	Sputtering	6.1×10^{-3}	7.7	56.4	[26]
SnO ₂ : F	Spray	2.4×10^{-4}	28	-	[24]

Kiliç et Zunger [26] 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. [27] 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 [22](figure. 4).

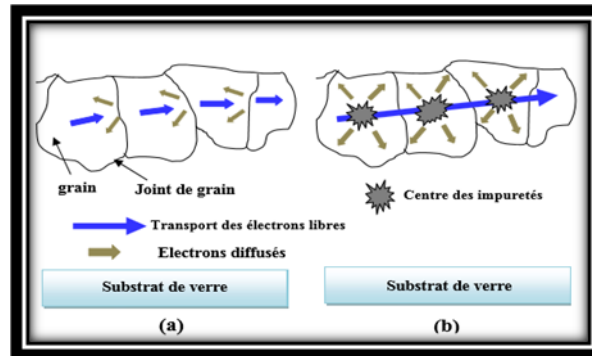


Figure 4 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

Les propriétés optiques des TCO sont affectées par les propriétés électriques. Ces 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).

$$T = \frac{\varphi_T}{\varphi_0} T\% = 100.T \quad (3)$$

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).

$$R = \frac{\varphi_R}{\varphi_0} R\% = 100.R \quad (4)$$

Le facteur d'absorption A:

$$A = \frac{\varphi_A}{\varphi_0} A\% = 100 \cdot A \quad (5)$$

iii. 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 :

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (6)$$

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 :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (7)$$

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 .

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique importante des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente.

La fenêtre de transmission est limitée par deux domaines. Dans le domaine du proche ultra-violet (UV) ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions de bande à bande. Les photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de passer dans la bande de conduction.

Dans le domaine du proche infra-rouge (**IR**) ($\lambda > \lambda_P$, λ_P étant la longueur d'onde plasma), la lumière est réfléchi. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [28].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être considérés comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence plasma ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_P selon l'équation :

$$\lambda_P = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (8)$$

Où c correspond à la célérité de la lumière.

7.4. Applications et enjeux économiques de TCO :

A ce jour, les TCO, performants et utilisés, les plus connus sont des oxydes simples tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{:Sn}$, ZnO:Al ou encore $\text{SnO}_2\text{:F}$. Notons que tous ces oxydes sont des conducteurs de type n.

Ils sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivreurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques. L'application principale des TCO est, à ce jour, l'affichage (écrans plats, écrans tactiles) (fig. 5). Le marché des TCO pour cette application a déjà explosé ces dernières années et devrait encore croître dans les prochaines années : ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2009 et devait quasiment quadrupler en 2016, d'après les estimations de Nano Markets. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multiplié par

quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années [30].

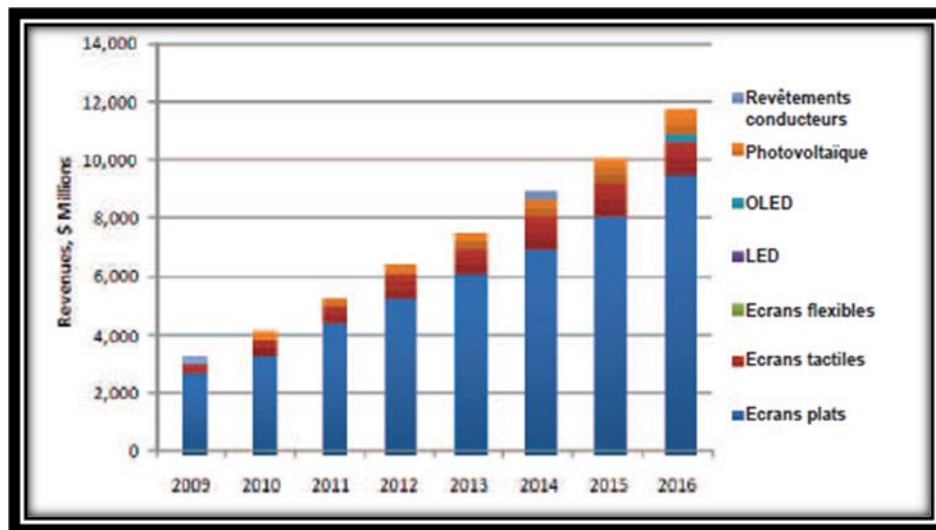


Figure 5 : Marché des conducteurs transparents par applications

(source :NanoMarkets) [29]

7.5. Vers de nouveaux TCO pour l'électronique transparente :

Depuis sa première utilisation en tant que TCO dans le milieu des années 1950, l'ITO est devenu un matériau de choix en ce qui concerne les applications optoélectroniques. Récemment, son utilisation massive comme électrode transparente, notamment dans les écrans plats LCD, a provoqué une augmentation considérable du prix de l'indium (80 €/kg à 800 €/kg entre 2001 et 2005) qui reste par ailleurs un élément relativement rare dans l'écorce terrestre et dont les réserves sont non renouvelables. Pour ces raisons, des études sont menées pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Par ailleurs, de nombreux travaux portant sur le remplacement de l'ITO dans les applications actuelles sont en cours. Depuis quelques années, de nombreux matériaux ont été proposés et développés comme alternatives à l'ITO. Les principaux matériaux TCO de type n sont listés, avec leur conductivité et leur transmission dans le tableau (3).

Tableau 3 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le visible [31-35]

Matériaux	Epaisseur (nm)	σ (S.cm ⁻¹)	T (%)
ITO	300	11000	92
ZnO :Al	500	5000	85
ZnO :Al	200	8000	90
ZnO :Ga	600	4000	90
SnO ₂ :F	400	2000	87
CdO :Ga	300	110	~ 80
TiO ₂ :Nb	250	200	75
Zn ₂ In ₂ O ₅	400	3500	85
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	500	5000	80
CdIn ₂ O ₄	380	500	80
Cd ₂ SnO ₄	200	5000	90

Notons que les films minces d'ITO utilisés comme électrodes transparentes dans les écrans LCD sont déposés sur des substrats amorphes comme le verre, généralement par pulvérisation cathodique. La fabrication de ces écrans nécessite l'utilisation de basses températures (inférieures à 450°C voire même inférieures à 200°C selon les procédés mis en œuvre), des épaisseurs de film comprises entre 15 et 100 nm, et des conductivités de l'ordre de 10⁴S.cm⁻¹.

Dans ces conditions, le remplacement de l'ITO par des matériaux à base d'oxyde de cadmium et d'étain devient dans la pratique difficile, respectivement à cause de la toxicité du cadmium et des températures de dépôt élevées nécessaires à l'obtention d'une conductivité importante. En conséquence, les composés à base d'oxyde de zinc tels que ZnO:Al ou ZnO:Ga apparaissent comme des candidats prometteurs du fait de leur faible coût, de leur abondance et de leur non toxicité. De plus, de nombreux auteurs ont rapporté que les films minces de ZnO:Al et ZnO:Ga présentent une conductivité élevée de l'ordre de 10^4 - $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ et une grande transparence (supérieure à 85 %) dans le domaine du visible, comparables à celles des films minces d'ITO [31-35]. Toutefois, ZnO:Al présente une faible stabilité thermique et se détériore lors d'expositions prolongées à l'air ambiant du fait de la démixtion de Al_2O_3 [36]. Par contre, le gallium, utilisé comme dopant dans ZnO, a une faible réactivité et est plus résistant vis-à-vis de l'oxydation. Finalement, ZnO:Ga réunit tous les critères nécessaires au remplacement de l'ITO. En plus des propriétés électriques et optiques désirées, les TCO à base de ZnO:Ga ne sont pas toxiques et présentent une grande stabilité chimique à long terme. En outre, ce sont des matériaux relativement peu chers comparativement à l'ITO.

8. L'oxyde de zinc ZnO :

8.1. Aperçu historique du ZnO :

Depuis plusieurs années, l'oxyde de zinc (ZnO) suscite un engouement important dans des domaines très variés. On le trouve dans l'industrie du pneu, la fabrication des céramiques, l'industrie chimique, la fabrication de verres spéciaux, *etc.* Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique pour l'environnement, qui présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique. Il a d'abord été étudié dans les années 70 [37]. Il est à nouveau étudié depuis quelques années en raison de ses propriétés fondamentales attractives en particulier dans le domaine de la spintronique pour la réalisation

de mémoires, du photovoltaïque, des capteurs, de la biologie, ou encore de l'éclairage. On peut considérer que l'oxyde de zinc est un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est le 24^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il est un matériau très réducteur et se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite (ZnFe₂O₄), la willemite (Zn₂SiO₄), l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde de zinc, est une substance soluble dans l'acide et l'alcali, mais insoluble dans l'eau. On le trouve sous forme de poudres blanches ou de cristaux hexagonaux blancs. Il est largement utilisé comme additif chimique dans l'industrie du caoutchouc, des céramiques, de la peinture. Il s'agit d'un matériau biocompatible ce qui lui vaut de pouvoir entrer dans la composition de médicaments et de nombreux produits cosmétiques.

Concernant ses propriétés électriques, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-IV présentant des caractéristiques intéressantes: dureté, stabilité de l'exciton, piézoélectricité, thermochromicité, du fait de son large gap direct ($E_g=3.37$ eV "semi-conducteur intrinsèque"), ayant une conductivité de type n [38], ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite et correspondant à une transition dans le proche ultraviolet (UV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge ce qui lui vaut un intérêt pour des applications potentielles dans les domaines du photovoltaïque, des diodes électroluminescentes pour l'éclairage, les oxydes transparents conducteurs, la photonique ou encore des capteurs.

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.6), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser [38].

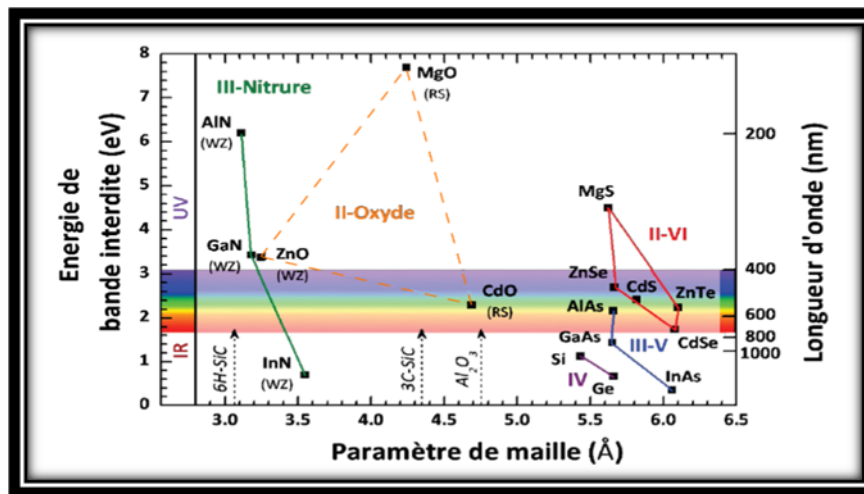


Figure 6 : Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour plusieurs familles de semi-conducteurs [38]

8.2. Propriétés cristallographiques du ZnO :

Le monoxyde de zinc peut cristalliser 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, dans laquelle le ZnO cristallise. Elle appartient au groupe spatial (groupe de symétrie) $C46v P6_3mc$.

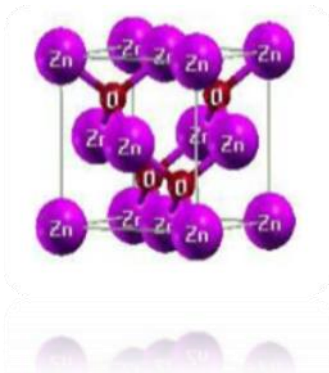
Structure NaCl (Rocksalt-B1)



La structure NaCl correspond à deux sous réseaux cubiques à face centrée (F) d'ions, décalés de la moitié le long d'une des directions des côtés de la maille. Les coordonnées des atomes de Na sont (0.0.0), Les coordonnées des atomes de Cl sont (1/2.1/2.1/2). Le réseau est cubique à face centrées avec les ions chlorure aux sommets de la maille et les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure et une géométrie octaédrique local. Le paramètre de maille, c'est-à-dire la distance entre

les deux ions chlorures est noté **a**. le groupe d'espace est **Fm3m**. La maille élémentaire de volume $V = a^3/4$.

✚ Structure Zinc Blende (B3)

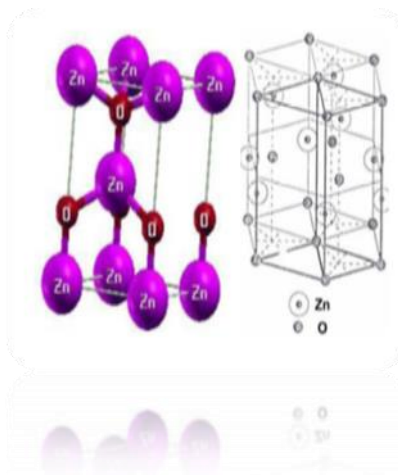


La structure Zinc Blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de Zn son (0.0.0) , les coordonnées des atomes de S son (1/4.1/4.1/4)

Le réseau est cubique à face centrés (cfc) avec 4 molécules de ZnS par maille conventionnelle.

Autour de chaque atome, on trouve 4 atomes équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Le groupe d'espace **F4 3m** (Td2), le volume de la cellule unitaire $V = a^3/4$.

✚ Structure Wurtzite (B4)



Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale compacte de type wurtzite appartenant au groupe spatial (groupe de symétrie) **C46v P63mc**. L'un d'ions Zn^{2+} , l'autre d'ions O^{2-} . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par translation parallèle à l'axe c de la maille et d'amplitude égale à $8/3c$. 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 $0,11 \text{ \AA}$ 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. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [25]. Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : $a = b = 0,32495 \text{ nm}$ et $c = 0,52069 \text{ nm}$ (tableau 6), 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 [39].

La maille hexagonale de la structure 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 O²⁻ et du cation Zn²⁺. La coordonnée **μ** est définie par la relation suivante :

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

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

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

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

Dans le tableau 4, 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.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [40].

Réseau		Hexagonal Wurzite
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 Liaison ionique	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

8.3. Structures de Bandes d'énergie du ZnO :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont illustrées dans la figure (7). Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Sa largeur de bande interdite fondamentale E_g est d'environ 3,37 eV à la température ambiante, et est supérieure aux semi-conducteurs classiques (Si : $E_g = 1,11 \text{ eV}$, GaAs : $E_g = 1,43 \text{ eV}$).

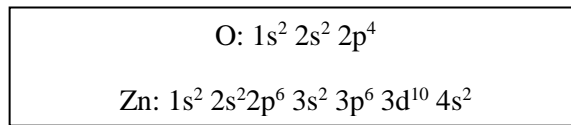


Figure 7 : Structures électroniques de l'oxygène et du zinc [41]

La figure (8) 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 basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc [42]. 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.

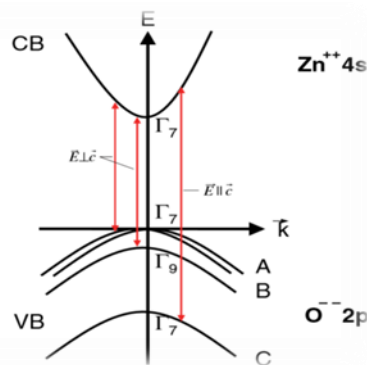


Figure 8 : Structure de bande du ZnO [42]

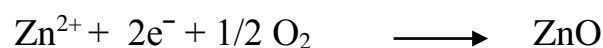
8.4. Conductivité électrique et transmittance optique du ZnO :

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale [43]. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèquement de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé, à partir de méthodes physiques [44] mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes ZnO purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est

considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [45] 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 cm²/ V.S. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~ 200 cm²/ V.S. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde

électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E //$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal).

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 [45]. Habituellement l'oxyde de zinc est utilisé sous forme de couches minces et présentant un indice de réfraction qui varie entre 1.7 et 2.20 selon les conditions de préparation [25].

8.5. Applications et enjeux économiques du ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, le photovoltaïque et de l'optoélectronique. 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 utilisations de ce matériau.

Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique direct et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique

(effet inverse). L'oxyde de zinc (ZnO) présente un 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 [46].

Diodes électroluminescentes LED :

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. La LED est une jonction de semi-conducteur p-n. L'oxyde de zinc est un candidat intéressant pour l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV, grâce à sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et 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 [47].

Les produits pharmaceutiques :

L'industrie pharmaceutique et cosmétique emploie l'oxyde de zinc sous forme de poudres fines pour ses propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques 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 qui exerce 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 :

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

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 les trois mécanismes suivants:

- 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. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure (9).

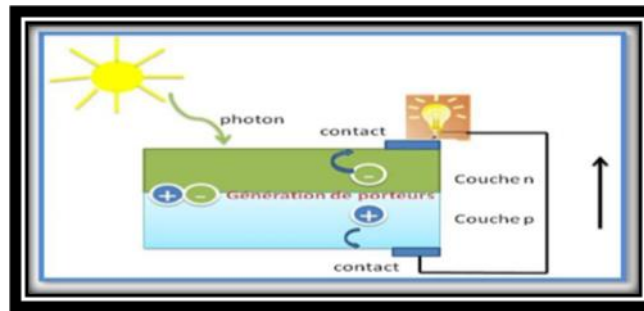


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [46].

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 [48]. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap situé dans le proche UV. Il est donc transparent dans le spectre visible. De plus,

l'oxyde de zinc peut être dopé avec de fortes concentrations et on peut obtenir des conductivités électriques importantes.

Dans une cellule photovoltaïque la couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante 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 10).

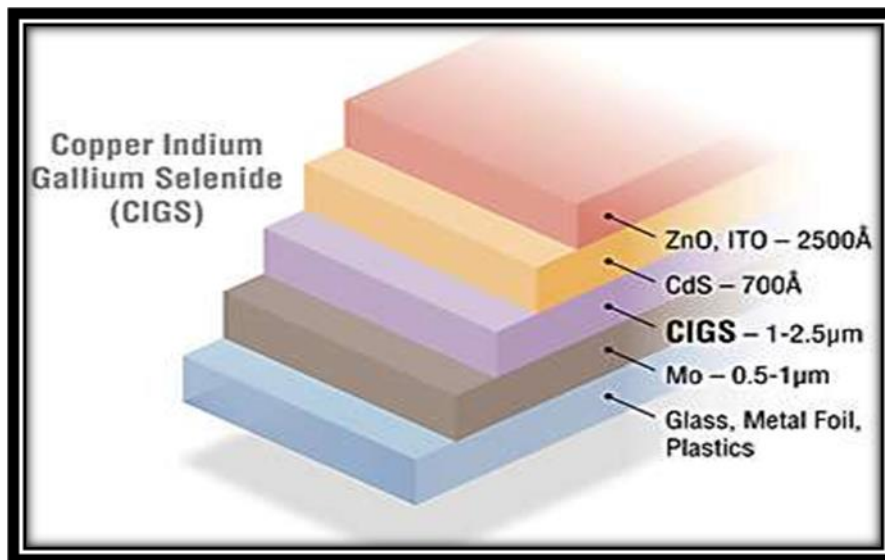


Figure 10 : La structure de base d'une cellule solaire (CIGS) [46]

• Optoélectroniques :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications pratiques des semi-conducteurs à large bande interdite tels que ZnO en optoélectronique. En effet, les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de

réduire la longueur d'onde du faisceau émis et donc le stockage de données en grande densité.

• **Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO :**

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la micro- électronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage de l'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs.

Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin devant conduire à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi- conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante, ce qui ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spin polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices non magnétiques.

9. Dopage et Codopage du ZnO :

Dopage du ZnO :

L'oxyde de zinc dopé ou non peut être utilisé pour diverses applications : Pigment, matériau luminescent, matériau thermoélectrique, transducteur piézoélectrique, électrode transparente conductrice, détecteur de gaz [49-51].

Afin d'améliorer la conductivité, le nombre de porteurs de charge est augmenté par 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

Il existe plusieurs dopage de type n

En substitution sur les sites Zn.

.Groupe IIIA: B, Al, Ga, In

.Groupe IVA : Si, Ge, Sn

En substitution sur les sites O.

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

ii. Dopage de type p

Plusieurs dopage de type p existent

Lacunes des sites Zn.

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

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

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

Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor.. . Ainsi la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type.

iii. ZnO dopé par : Al, Ga

La demande pour des produits en aluminium ou intégrant de l'aluminium dans leur composition ne cesse de croître année après année. Au-delà de l'augmentation du pouvoir d'achat dans les pays émergents, la consommation d'aluminium augmente aussi de plus en plus par l'effet de substitution grâce à une combinaison unique de propriétés telles que légèreté, résistance mécanique et résistance à la corrosion, conductivité, ductilité et de nombreuses autres propriétés. Pour le gallium, quant à lui qui fait partie de la famille des métaux pauvres, on prévoit la demande future pour ces technologies particulièrement dans l'industrie des semi-conducteurs du fait de ses propriétés inhérentes dans les alliages.

Dans le cadre de cette étude, les recherches se sont centrées 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 estime 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 gallium 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), déposition en couche atomique (ALD).

F.J. Serrao et S.M. Dharmaprakash [52] ont préparé des électrodes de $Zn_{1-y}Ga_yO$ pour un taux de déposition 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 est arrivée jusqu'à $3.16 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ à une température ambiante. 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.

Une autre étude de Z.Z. You et al. [53] ont élaboré des films de $\text{Zn}_{0.97} \text{Ga}_{0.03} \text{O}$ 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 alternante 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 leur concentration des porteurs.

En revanche, L-S. Hsu et al [54] 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 [55] ont synthétisé les films minces de ZnO dopé aluminium par la technique de pulvérisation cathodique sur des substrats de verre

ordinaires. 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. Ils ont également observé une montée fulgurante du gap optique, ce qui implique que le matériau pourra transmettre de la lumière. Les mesures électriques ont donné une résistivité minimale $3.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ pour des films déposés à 1.5% d'aluminium.

Chetan Singh et E. Panda [56] ont déposé des couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ avec ($x= 2\%$) sur des substrats du 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 $5.56 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Dans ce travail, ils révèlent la possibilité de produire des films AZO de haute qualité ainsi la présence d'un effet photovoltaïque à haute performance par un procédé à faible coût.

. Approches Ab initio :

M. Khuili et al. [57] 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 un ZnO pur à 3.34 et 3.40 eV pour un ZnO dopé Ga, Al respectivement qui correspondent bien à une concentration 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 Bolz Trap, ils ont pu montrer que la conductivité électrique du gallium est plus élevée que celle de l'aluminium.

Y. Lee et al. [58] ont calculé l'énergie de formation pour deux positions d'atomes de Ga en substitution puis en interstitiel dans le ZnO en utilisant la DFT+U. Ils ont constaté que l'énergie de formation pour $Ga_{s(Zn)}$ est inférieure à celle $Ga_{i(oct)} / Ga_{i(tet)}$, ce qui indique que l'incorporation de Ga en substituant Zn dans ZnO est plus favorable en raison de sa stabilité thermodynamique.

Co-dopage du ZnO:

Il a été prouvé que les meilleurs dopants pour les films ZnO transparents et conducteurs étaient Al et Ga. Ceci peut être attribué au fait que le rayon ionique de Al^{3+} et Ga^{3+} était plus proche ainsi que d'être plus petit que celui de Zn^{2+} par rapport aux autres impuretés.

Les films ZnO (AZO et GZO, respectivement) dopés aux Al et Ga sont envisagés pour fabriquer des électrodes transparentes. En effet, il s'agit de leur haute transmittance lumineuse, de leur bonne conductivité électrique, d'une bonne adhérence au substrat et du fait qu'ils sont chimiquement inertes. L'aluminium offre une très grande réactivité à l'oxygène lors du traitement de la croissance. Considérant que les électrodes GZO sont relativement stables par rapport aux électrodes AZO, car les dopants Ga sont plus résistifs et moins réactifs à l'oxydation que les dopants Al. Les propriétés optiques et électriques et la grande stabilité thermique et chimique font du ZnO dopé Al un des matériaux les plus prometteurs pour les TCO. Puisque le ZnO dopé Ga a des propriétés intéressantes pour la conductivité, le co-dopage avec Al et Ga peut largement améliorer les performances de ce matériau.

Plusieurs études expérimentales traitent Al \ Ga-codopé ZnO (AGZO) comme R.Ebrahimifard et al [59] où AGZO a été synthétisé par voie sol-gel en utilisant une méthode de revêtement par immersion. Les résultats prouvent la capacité d'échantillons co-dopés en optoélectronique et la possibilité d'obtenir des couches minces conductrices transparentes AGZO co-dopées avec une résistivité inférieure à celle des couches minces classiques d'AZO et des avantages commerciaux comparés aux couches minces coûteuses de GZO. J. Liu et al. [60] ont indiqué que les films minces AGZO présentent d'excellentes transparences et conductivités et une transmittance moyenne plus élevée par rapport aux films minces AZO et GZO. La résistivité la plus faible de $8,12 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ est atteinte sur les couches minces AGZO.

10.Conclusion :

L'existence d'une double propriété dans les TCO fait d'eux des candidats idéaux pour divers applications. Un bon TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec un faible taux d'absorption dans le visible et une grande réflexion dans l'infrarouge. Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous nous intéressons dans cette étude plus particulièrement au ZnO qui possède toutes les caractéristiques adaptées aux besoins d'une façon efficace. De plus, l'incorporation de Al et Ga dans ZnO « **Codopage** » semble être une technique prometteuse afin d'améliorer les performances par rapport à ZnO monodopé et pur.

Références :

- [1] www.connaissancedesenergies.org
- [2] <http://energie-developpement.blogspot.com/2011/09/fonctionnement-dune-installation.html>
- [3] <http://www.eduonline.net/spip/spip.php?article494>
- [4] B. Equer, Energie Solaire Photovoltaïque, Ellipses, 1993.
- [5] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Chem. Rev. 95 (1995) 49-68.
- [6] W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, Acc. Chem. Res. 42 (2009)1966-1973.
- [7] J.J. Concepcion, J.W. Jurss, M.K. Brennaman, P.G. Hoertz, A.O.T. Patrocinio, N.Y.MurakamiIha, J.L. Templeton, T.J. Meyer, Acc. Chem. Res. 42 (2009).
- [8] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 3451-345
- [9] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988)1216-1220.
- [10] J. Desilvestro, M. Graetzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, J. Am. Chem. Soc. 107(1985) 2988-2990.
- [11] T. Atouani, S.SaidaneUniversité de Béchar, Algeria, 2Labo.CaSiCCE, ENSET Oran, Algeria.Journal of Scientific Research N° 0 Vol. 1 (2010) 15
- [12] O. TOSONI « conception, élaboration et intégration d'électrode transparente optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïque », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013).
- [13] G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. (1977) 73.
- [14] H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, Thin Solid Films (1993) 27
- [15] C. Klingshirn, chem.Phys. (2007) 782.

- [16] 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).
- [17] G. Haacke, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 4086.
- [18] T. Minami, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 25 (2000) 38, "New n-type transparent conducting oxides".
- [19] R.G. Gordon, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 25 (2000) 52, "Criteria for choosing transparent conductors".
- [20] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) S35, "Transparent conducting oxides semiconductors for transparent electrodes".
- [21] R.G. Gordon. *MRS Bull*, 8 (2000) 52.
- [22] 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)
- [23] M. AitAouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1458.
- [24] P.K. Biswas, A. De, N.C. Pramanik, P.K. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters*, 57 (2003)
- [25] H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science* 2 (1991) 1019.
- [26] A. Bediaa, F.Z. Bediaa, M. Aillerieb, N. Maloufi, B. Benyoucef, *Energy Procedia*, 74 (2015) 529 – 538.
- [27] G. Frank and H. Köstlin, *Applied Physics* (1982)[30] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009)
- [28] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009)

- [29] NanoMarkets (2009) “Indium tin oxide and alternative transparent conductor markets”
- [30] A. Pabst, Am. Mineral., 31 (1946) 539, “Notes on the structure of delafossite”.
- [31] T. Nozawa, Nikkei Electronics Asia, 11 (2007), “Transparent electronic products soon a reality”.
- [32] H. Hirasawa, M. Yoshida, S. Nakamura, Y. Suzuki, S. Okada, K. Kondo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 231. “ZnO:Ga conducting-films grown by DC arc-discharge ionplating”.
- [33] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tambo, S. Niki, Thin Solid Films, 445 (2003) 274. “Growth and electrical properties of ZnO thin films deposited by novel ion plating method”.
- [34] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, Phys. Stat. Sol., 204 (9) (2007) 3145.
“Optimization of aluminum-doped ZnO thin-film deposition by magnetron sputtering for liquid crystal display applications”.
- [35] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 051915. “Low resistivity Ga-doped ZnO thin films of less than 100nm thickness prepared by ion plating with direct current arc discharge”.
- [36] Y. Igasaki, H. Saito, Thin Solid Films, 199 (1991) 223, “The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering”.
- [37] Z. Sofiani, Contributions à l’étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de l’université d’Angers – Université d’Ibn Tofail(2007) pp. 5-44.
- [38] F. J. Serrao and S. M. Dharmaprakash, Materials Technology: Advanced Performance Materials, (2016), 44-95.
- [39] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, (1999)165-172
- [40] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83 (1998) 5447.

- [41] A. Carré, La protection de l'acier par le zinc, Union des métalliers, Guide technique (2005) pp. 18-22.
- [42] Palik, E.D. (1998), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, New York.
- [43] Özgür Ü ; Y.I. Alivov ; C. Liu ; A. Teke ; M.A. Reshchikov ; M.A. Dogan ; V. Avrutin ; S.J. Cho ; H. Morkoc J. Appl. Phys 98 (2005) 041301_1.
- [44] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney Pro.SPIE. 2007, 6474, 64740I.
- [45] H. Mahdhi, S. Alaya, J.I. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, J. Alloys. Compd, 695 (2017) 697-703
- [46] K. HELALI, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [47] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Thin Solid Films, 445 (2003) 263. "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition".
- [48] 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).
- [49] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, and J. Hojo. Distribution and solubility limit of Al in Al₂O₃-doped ZnO sintered body. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 115(1340) :254_258, 2007.
- [50] R. Wang, A. W. Sleight, and D. Cleary. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders. Chemistry of Materials, 8 :433_9, 1996.
- [51] T. Strachowski, E. Grzanka, W. Lojkowski, A. Presz, M. Godlewski, S. Yatsunencko, H. Matysiak, R. R. Piticescu, and C. J. Monty. Morphology and luminescence properties of zinc oxide nanopowders doped with aluminum ions obtained by hydrothermal and vapor condensation methods. Journal of Applied Physics, 102 :073513/1_073513/9, 2007.
- [52] R. Ebrahimifard, R. Golobostanfard, H. Abdizedeh, Applied Surface Science, 290 (2014) 252– 259

[53] C. Singh and E. Panda, RSC Advances, 99, (2016)334-364

[54] J. Lee, Y.S. Park, Thin Solid Films 23 (2015) 456-765

[55] Y. Lee, Y. Peng, J. Lu, Y. Zhu, H.C. Wu, Thin Solid Films (2014) 464-470

[56] L-S.Hsu, C.S.Yeh,C.C. Kuo, B.R.Huang, S.Dhar, J. Optoelectron. Adv. Matter.7(2005) 3039-3046

[57]D.j. Yun, D.k. Lee, H.k. Jeon and S.-w. Rhee, Contact resistancebetweenpentacene and indium tin oxide (ITO) electrodewith surface treatment, OrganicElectronics (2007)

[58] M. khuli, N. fazouan, H. abou El Makarim, G. El Halani, E. Atmani, Journal of Alloys and compounds (2016) 368-375

[59] R Ebrahimifard, MR Golobostanfard, H Abdizadeh. Applied Surface Science 290, 252-259, 2014.

[60] J. Liu, W.J. Zhang, D.Y. Song, Q. Ma, L. Zhang, H. Zhang, X.B. Ma, H.Y. Song,Ceram. Int. 2014;40:12905–12915.

Chapitre II :

**Méthodes de calculs : Aperçu sur le cadre
théorique**

Chapitre II : Méthodes de calculs : Aperçu sur le cadre théorique

1. Introduction
2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)
 - 2.1. Problème à N-corps
 - 2.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer
 - 2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn
 - 2.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn
 - 2.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn
 - 2.4. Les équations de Kohn-Sham
 - 2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation
 - 2.5.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)
 - 2.5.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)
 - 2.5.3. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)
 - 2.5.4. Modèle d'Hubbard : DFT+U
 - 2.5.5. Le théorème de Bloch et les d'ondes planes
 - 2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham
3. Pseudo potentiels
 - 3.1. Pseudo potentiel à norme conservée
 - 3.2. Pseudo potentiel ultra soft
 - 3.3. Formalisme PAW
4. Les fonctionnels hybrides
5. Le fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)
6. Les propriétés optiques
 - 6.1. Constante diélectrique statique
 - 6.2. La transition directe Inter-bande
 - 6.3. La transition indirecte Inter-bande

7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

8. Conclusion

Références

1. Introduction :

Durant les dernières décennies, les méthodes de calcul ont connu un essor considérable, grâce au développement des capacités de calcul d'ordinateur et l'amélioration des modèles et codes. L'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique contribue au développement d'algorithmes de plus en plus performants. On peut citer les méthodes de Monte Carlo et de calcul ab-initio parmi les techniques de modélisation.

Les méthodes ab-initio permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » consiste à déterminer les interactions entre les atomes directement à partir de la structure électronique du matériau sans paramètre ajustable. La résolution de l'équation de Schrödinger en fonction des coordonnées électroniques, nucléaires et de spin est l'une des tâches fondamentales de la physique quantique. Malgré sa forme simple, sa résolution analytique est impossible.

2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) [1-3] est une méthode dite de premier principe et une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. Son histoire revient aux années trente du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Khon [4] qui ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont

complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

2.1. Problème à N-corps :

L'association de particules « ions et électrons » constitue les solides. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation interne de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [5]. Pour cela il faut faire appel à la mécanique quantique.

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) [6] :

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

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 :

$$\widehat{H} = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + U_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) + U_{ee}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (2)$$

Dans l'équation, le $T_e(\vec{r})$ désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le $T_n(\vec{R})$ celui des noyaux et les trois derniers

$U_{ne}(\vec{R}, \vec{r}), U_{ee}(\vec{r}, \vec{r})$ est $U_{nn}(\vec{R}, \vec{R})$ représentant respectivement 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 dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Pour l'ensemble des autres systèmes tel que polyélectronique il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger du fait des interactions entre électron est très difficile à calculer et un calcul exact de l'énergie de l'atome ou de l'ion devrait donc tenir compte de tous ces termes d'interaction électrostatique. Nous avons besoin de faire des approximations pour trouver des états propres approximatifs acceptables. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Les auteurs (Born et Oppenheimer) de cette approximation prennent en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, où le noyau est plus lourd que l'électron, donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe, ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_n et le potentiel U_{nn} devient constant.

Pour cette raison, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, nucléaire et électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

Où $(\Psi_n(\vec{R}))$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $(\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}))$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique et elle connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (4)$$

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

$$\widehat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5)$$

Avec :

$$\widehat{H}_e = T_e + U_{ee}(\vec{r}) + U_{nn}(\vec{r}) + U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (6)$$

Pour la résolution de cette équation plusieurs méthodes existent. Les premières sont celles de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Elles sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, par contre ces méthodes sont moins précises pour les solides. La méthode la plus puissante et probablement la plus moderne est celle de la DFT.

2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

2.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique pour un potentiel externe donné.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

Où $\int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + U_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

$$= T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

Où $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Les expressions de l'énergie cinétique, $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Il existe une fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$. Pour un potentiel U_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

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 $F[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$:

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (10)$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (11)$$

Donc $F[\rho(\vec{r})]$ de l'équation est définie indépendamment du potentiel externe $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ cela veut dire que $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(\vec{r})$, en conséquence si on calcule $\rho_0(\vec{r})$ 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.

2.4. Equations de Kohn-Sham :

‘La densité électronique de l’état fondamental d’un système de particules en interactions peut être calculée comme la densité électronique de l’état fondamental d’un système auxiliaire sans interactions.’

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 [8] :

$$H_{KS} = T_0 + U_H + U_{ext} + U_{xc} \quad (12)$$

Où : T_0 est l’énergie cinétique des électrons non interactifs, U_H est le terme de Hartree d’interaction coulombienne, U_{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 :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + U_H[\rho(r)] + U_{ext}[\rho(r)] + U_{xc}[\rho(r)] \quad (13)$$

La densité exacte $\rho(r)$ de l’état fondamentale d’un système à N électrons est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (14)$$

Où les fonctions d’ondes à une seule particule $\psi_i(r)$ 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 :

$$H_{KS}\psi_i(r) = [T_e(r) + U_{eff}(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (15)$$

Avec $T_e(r)$ l’opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l’énergie de l’état ψ_i .

Les particules fictives subissent un potentiel effectif ($U_{eff}(\mathbf{r})$) qui présente la somme de trois potentiels

$$U_{eff}(\mathbf{r}) = U_H(\mathbf{r}) + U_{XC}(\mathbf{r}) + U_{ext}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Avec $U_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique, $U_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation et $U_{ext}(\mathbf{r})$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Les potentiels $U_H(\mathbf{r})$ et $U_{XC}(\mathbf{r})$ s'expriment en fonction de la densité électronique :

$$U_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (17)$$

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (18)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + U_H(\rho(\mathbf{r})) + U_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + U_{ext}(\rho(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (19)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (19), appelés équations de Kohn-Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

2.5. Fonctionnelle d'échange et corrélation (XC) :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. *L'effet d'échange*, aussi appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe d'exclusion de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

2. *La corrélation de coulomb* est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la méthode de Hartree-Fock.

3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de *la correction de 'self-interaction'*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en compte, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.5.1. 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 de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) est la base de toutes les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle est définie par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (20)$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (21)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (22)$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante [9] :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

2.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent adéquats. L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [10-11] vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA. Elle donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Dans ce cas l'énergie dépend non seulement de la densité locale $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient

de cette densité $\nabla\rho(\vec{r})$ afin de tenir compte du non homogénéité de la densité du gaz d'électron [12].

Donc l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (24)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [13-14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15-16].

2.5.3. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

L'approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE [17]) est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange:

$$E_{xc}^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (25)$$

Ou $s = |\nabla|(2K_F\rho)$ est la réduction du gradient avec $K_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (26)$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (27)$$

Ou $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE

2.5.4. Le Modèle de 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. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. 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.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci est en contradiction avec la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [18-21]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev *et al.* [20], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (28)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,

$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [20-21] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (29)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U-J$).

2.5.5. Le théorème de Bloch et les d'ondes planes :

Les ondes de Bloch, d'après Félix Bloch [22], sont les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique. C'est notamment le cas du cristal parfait infini, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal. Grâce à la notion de périodicité, le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie. Si \vec{L} désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel $U_{eff}(\vec{r})$ la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions $\psi(\vec{r})$ d'ondes obéissent à :

$$U_{eff}(\vec{r} + \vec{L}) = U_{eff}(\vec{r}) \quad (30)$$

$$\rho(\vec{r} + \vec{L}) = \rho(\vec{r}) \quad (31)$$

$$\psi(\vec{r} + \vec{L}) = \psi(\vec{r}) \quad (32)$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes sous forme de fonction de Bloch [23-24] :

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (33)$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. La fonction périodique $f(\vec{r})$ peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (34)$$

On peut alors écrire la fonction d'onde ψ_i comme une somme d'ondes planes

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (35)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. Le nombre d'onde en pratique est limité par une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $\vec{k}+\vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (36)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande et plus la base d'ondes planes permettant d'écrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de E_{cut} augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus coûteux en terme de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie.

Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions $f_i(\vec{r})$. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [25] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base de fonctions pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham .

Ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaire des orbitales, appelées les orbitales de Kohn et Sham :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (37)$$

Dans laquelle $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} es coefficients de développement.

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent représentée sur la figure ci-dessous.

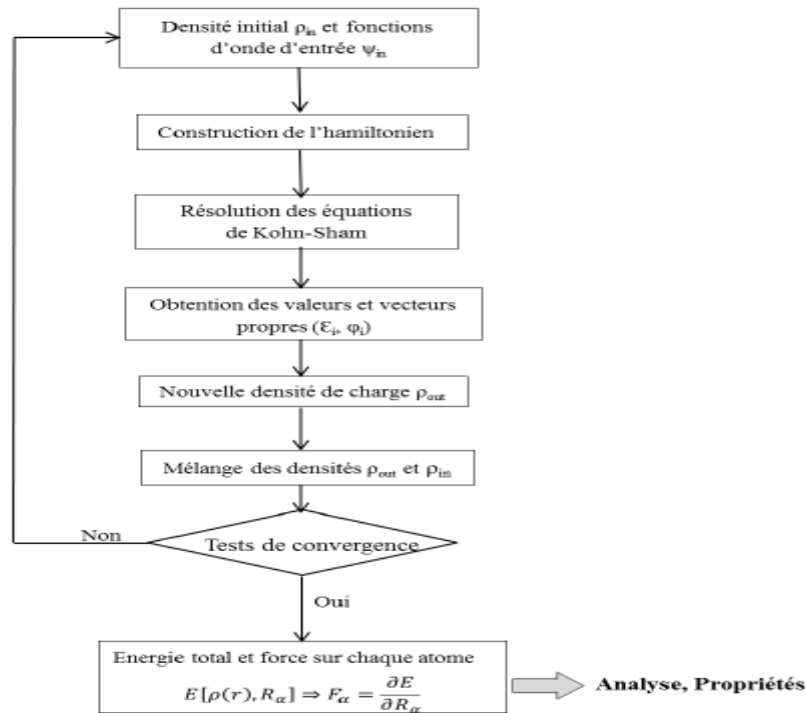


Figure 1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (38)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Puis, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (39)$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Lorsque la convergence est obtenue, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

L'algorithme permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [26].

De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire.

3. 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) [27-28] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [28-29] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [30] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [31-32] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [32] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

3.1. 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 :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (40)$$

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 :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)} \quad (41)$$

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 .2).

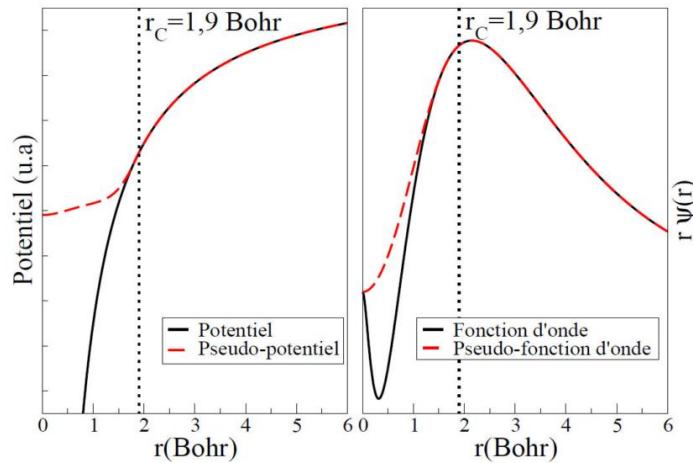


Figure 2 : Pseudo potentiel à norme conservée

3.2. 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 d'écrire 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 [33] 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 3.

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.

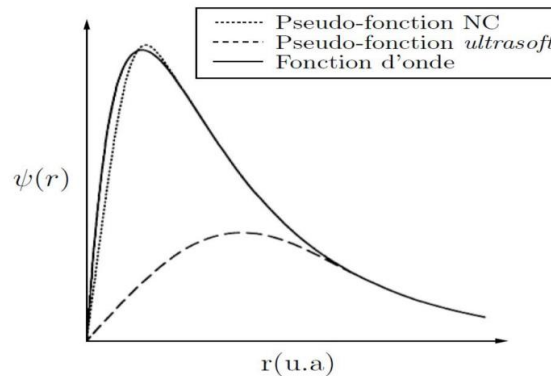


Figure 3: Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée

3.3. Formalisme PAW :

L'approche (Projector Augmented Wave :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 suffisent à décrire 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.

4. 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 les quelles 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 :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (42)$$

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

5. 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 $\alpha = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation.

$$E_{xc}^{PBEO} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (43)$$

Où E_{xc}^{PBEO} 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:

$$E_x^{PBEO} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha)E_x^{PBE} \quad (44)$$

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

$$E_x^{PBEO} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + \alpha E_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,SR}(\omega) - E_x^{HF,LR}(\omega) \quad (45)$$

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) [34-36] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites comme suit :

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{HF,SR}(\omega) + E_x^{HF,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (46)$$

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.

6. Propriétés optiques :

Les processus optiques tels que la transmission, la réflexion et l'absorption 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, les propriétés optiques à un niveau microscopique doivent être décrites. La fonction diélectrique complexe est donnée par la relation : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ où ω est la fréquence angulaire. Cette fonction est étroitement liée à la structure de bandes au niveau de la mécanique quantique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_2(\omega)$ peut être démontrée à partir des éléments de la matrice de quantité de mouvement entre les fonctions d'onde occupée et inoccupée à l'aide de l'équation :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_q \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2 w_k \delta(\epsilon_{c,k} - \epsilon_{v,k} - \omega) \langle u_{cK+\mathbf{e}_1q} | u_{vK} \rangle \langle u_{cK+\mathbf{e}_2q} | u_{vK} \rangle^* \quad (47)$$

Où les indices c et v réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, $u_{cK+\mathbf{e}_1q}$ et $u_{cK+\mathbf{e}_2q}$ sont la partie périodique des orbitales de la cellule au k-point k , \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 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 [37-38].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 - i\eta} d\omega' \quad (48)$$

Où P représente la valeur principale de l'intégrale.

L'équation de la réflectivité est donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (49)$$

Les spectres de perte d'énergie $L(\omega)$, l'indice de réfraction n et la formule du coefficient d'extinction k sont présentés ci-dessous :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (50)$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1}}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

$$k = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_1}}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (53)$$

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

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (54)$$

6.1. Constante diélectrique statique :

Les calculs théoriques des effets locaux sur la constante diélectrique statique ont été mises en œuvre dans différents codes ab-initio au cours de la dernière décennie. 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 [39] :

$$\nabla U_{n,k} \rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{U_{n',k} \langle U_{n',k} | \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | U_{n,k} \rangle}{\varepsilon_{n,K} - \varepsilon_{n',K}} \quad (55)$$

La variation de DFPT (DensityFunctional Perturbation Theory) peut être déterminée par l'équation linéaire de Sternheimer [40] est :

$$(H(k) - \varepsilon_{nk} S(k)) | \nabla_k \tilde{u}_{nk} \rangle = - \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | \tilde{u}_{nk} \rangle \quad (56)$$

6.2. 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 4).

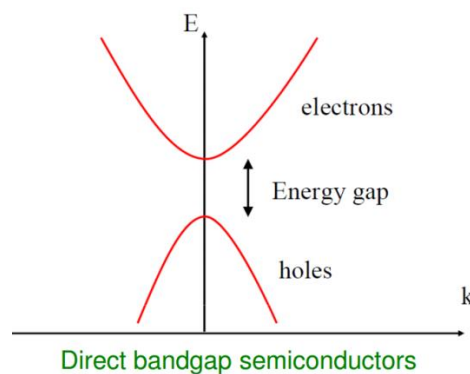


Figure 4 : La transition directe de bande

6.3. La transition indirecte Inter-bande :

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons (figure.5).

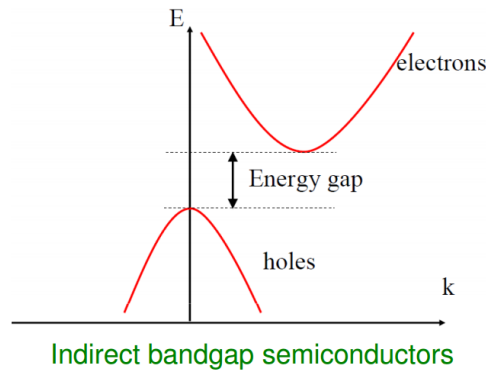


Figure 5 : La transition indirecte de bande

7. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) :

Dans notre étude, les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pur, dopé et codopé (Al\Ga) ont été réalisées en utilisant le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [40-44]. C'est un code largement utilisé en raison de sa bonne précision, efficacité pour la simulation numérique ab initio et aussi le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes à cause de sa bonne parallélisation. Le 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 à Ceperley et Adler. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par Perdew et Zunger.

La figure (6) représente le principe de calcul du cycle auto-cohérent de VASP et s'explique de la manière suivante :

- Les données de sortie du pas n-1 servent de données d'entrée au pas n. Le premier point est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les

occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence. Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet d'avoir une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, a priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

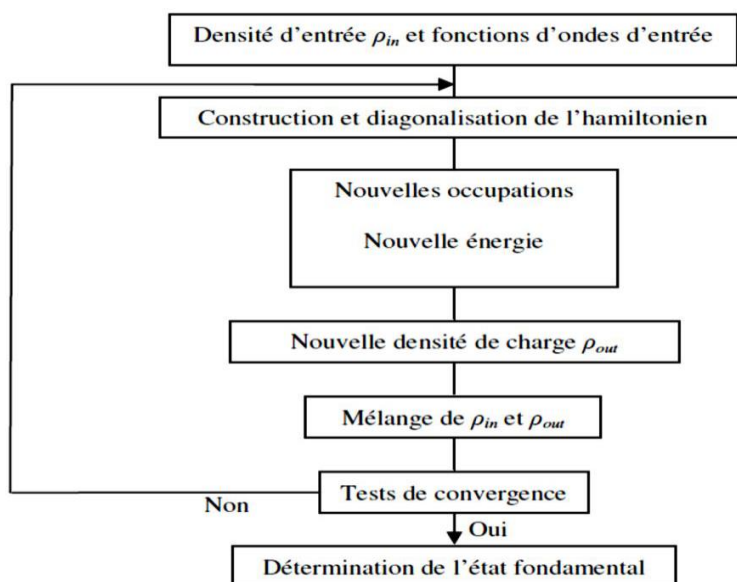


Figure 6: Principe du cycle auto-cohérent de VASP

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 et ceux de PAW. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k 46 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 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, 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.

8. Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre les principaux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les différentes approches GGA-PBE, GGA+U et la fonctionnelle HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) utilisée pour approximer le terme d'échange et corrélation. Dans le cadre de la DFT hybride, les équations de la mécanique quantique ont été utilisées pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode pseudo-potentiel (PAW) implémentée dans le code VASP qui possède des capacités de calculs de certaines propriétés physiques d'un système atomique fini.

Références :

- [1] R. Dreizler, in Relativistic Density Functional Theory, edited by S. Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [3] R. Parr and W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, 1989).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864-B871.
- [5] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy.Soc (Londres)* **123** (1929), 714-733.
- [6] E. Schrödinger, AnUndulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Phys.Rev.* 28 (1926) 1049.
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, “ZurQuantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” ,*Phys. Rev.* **140** (1965), A1133-A1138.
- [9]P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, *Proc. Roy.Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733.
- [10] J.P. Perdew, P. John, “Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1665–1668.
- [11] J.P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward”, *Physica B* **172** (991), 1-6.
- [12] R.G. Parr and W. Yang. Density-Functional-Theory of atoms and molecules.Oxford University Press, (1989).
- [13] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.

- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [15] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [17] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105, (1996) 9982.
- [18] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* 44 (3) (1991), 943-954.
- [19] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* 52 (1995), 5467-5470.
- [20] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [21] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.
- [22] F. Bloch. *Z. Phys.*, 59 (1929) 208.
- [23] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, “Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems”, *Phys. Rev. B* 20 (1979), 3136-3164.
- [24] Y. Quéré, “Physique des matériaux”, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* 13 (1976), 5188-5192.
- [26] R.P. Feynman, “Forces in molecules”, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340-343.

- [27] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [28] J.C. Slater, «Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [29] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [30] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [31] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [32] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [33]D.Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalizedeigenvalueformalism,”Phys. Rev. B, 41, 1990, 7892–7895.
- [34] Aliaksandr , V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E.Scuseria,THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 125, 224106 (2006).
- [35] Ming-Zhu, Huang and W. Y. Ching , Phys. Rev. B 47 ,9449-9463(1993).
- [36]Toon-Suk kim , Yoon-Suk Kim, Kerstin Hummer, and Georg Kresse, Phys.Rev. B 80 (2009) 035203.
- [37] T. Shen et al /materials science in semiconductor processing, 34(2015) 114-120.
- [38] V. Lucarini, K-E. Peiponen, J.J. Saarinen, E. M. Vartiainen, Springer Series in Optical Sciences, 110 (2005) 27-48.
- [39]M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Physical Review B, 73 (2006) 045112.
- [40]T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 184 (1996) 680-692.
- [41]G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [42]G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251-14269.
- [43]G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. *Mater.* Sci. 6 (1996) 15-50.
- [44] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999), 1758-1775.

Chapitre *III*:

Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et discussions

1. Détails de calcul
 2. Etude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc pur ZnO
 - 2.1. Propriétés structurales de ZnO
 - 2.1.1. Stabilité structurale
 - 2.1.2. Propriétés structurales
 - 2.1.3. Energies de formation
 - 2.2 Propriétés électroniques de ZnO
 - 2.3 Propriétés optiques de ZnO
 3. Etude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc pur dopé Al, Ga et co-dopé Al \ Ga
 - 3.1 Propriétés structurales de $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO)
 - 3.1.1. Propriétés structurales
 - 3.1.2. Energies de formation
 - 3.2 Propriétés électroniques de $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO)
 - 3.3 Propriétés optiques de ZnO, $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO)
 4. Conclusion
- Références

Résultats et discussions:

1. Détails de calcul :

La méthode PAW, implémentée dans le code VASP, a été utilisée dans les calculs de la structure électronique et les propriétés optiques du ZnO dopé Al, Ga et co-dopé Al-Ga. Ces calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de points k gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV. L'optimisation de la structure a été réalisée avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à 0,08 eV/Å. 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] puis la GGA+U. Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d. 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.

2. Etude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc pur :

2.1. Propriétés structurales de ZnO :

1.1.2. Stabilité structurale :

L'oxyde de zinc 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.1.a)

- La phase zinc-blende (B3) est représentée par deux réseaux 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.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 $(1/3, 2/3, 1/2)$ (figure1.c).

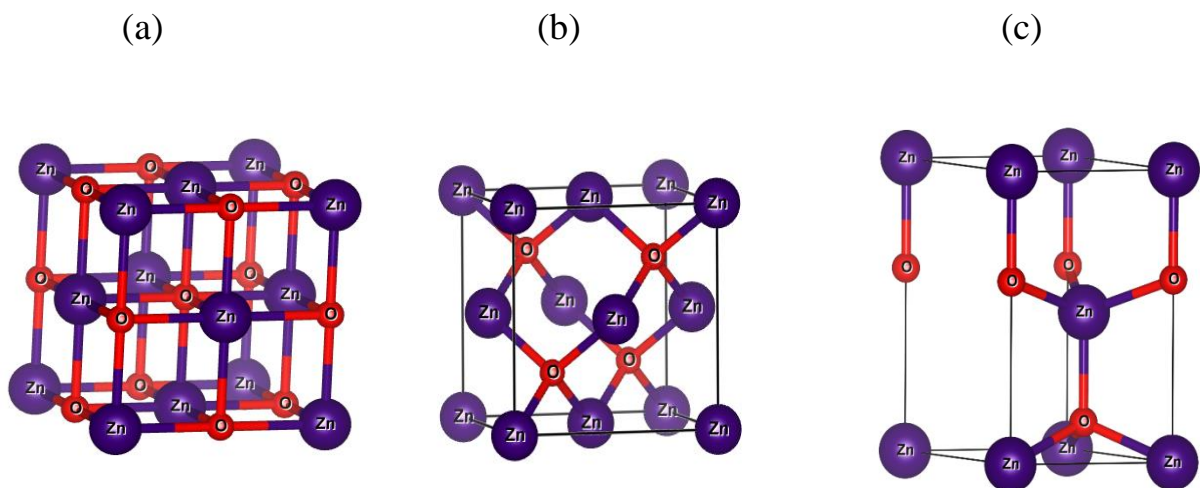


Figure 1 : Structure cristalline du ZnO en phase: (a) NaCl(B1), (b) Zinc blende(B3), (c) wurtzite(B4).

Pour les calculs sur les propriétés structurales du ZnO, on a 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.2). On remarque que l'énergie du système varie fortement pour des faibles valeurs des points k. En revanche, l'énergie du système ne varie plus à partir de 10x10x10 pour les deux phases NaCl (B1) et Zinc blende (B3) et 10x10x8 pour la phase wurtzite (B4) donc les valeurs 10x10x10 et 10x10x8 représentent les valeurs optimisées.

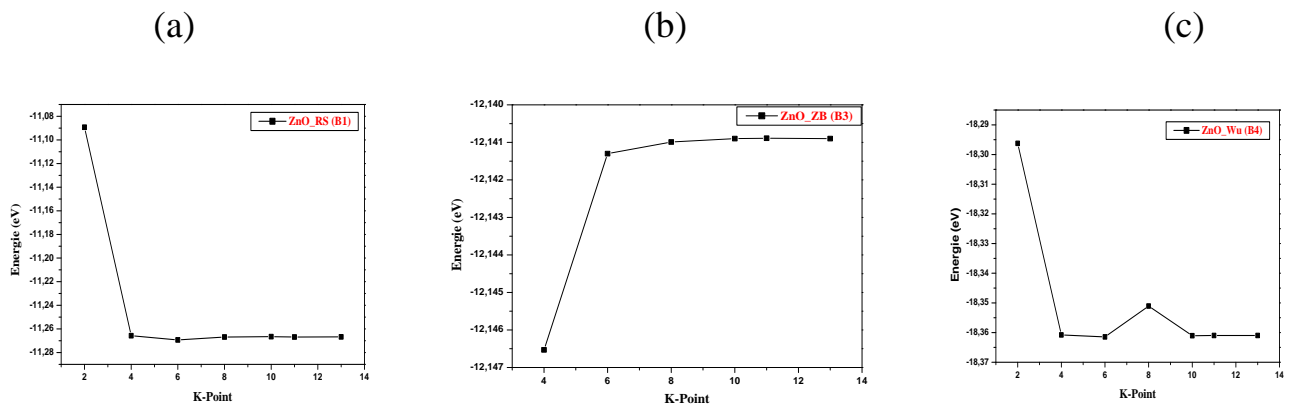


Figure 2 : Influence du nombre de K-point sur l'énergie totale du ZnO :

(a) NaCl (B1), (b) Zinc blende (B3), (c) wurtzite (B4).

Les calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été faits dans le but d'avoir les paramètres du réseau et le module de compression pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre. Ce calcul constitue l'étape fondamentale pour cela, on a utilisé 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 :

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

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.

La relation ci-dessous évalue le module de compression B au minimum de la courbe $E(V)$

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

La figure 3 représente 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, GGA-PBE, GGA+U (PBE+U) et HSE 06.

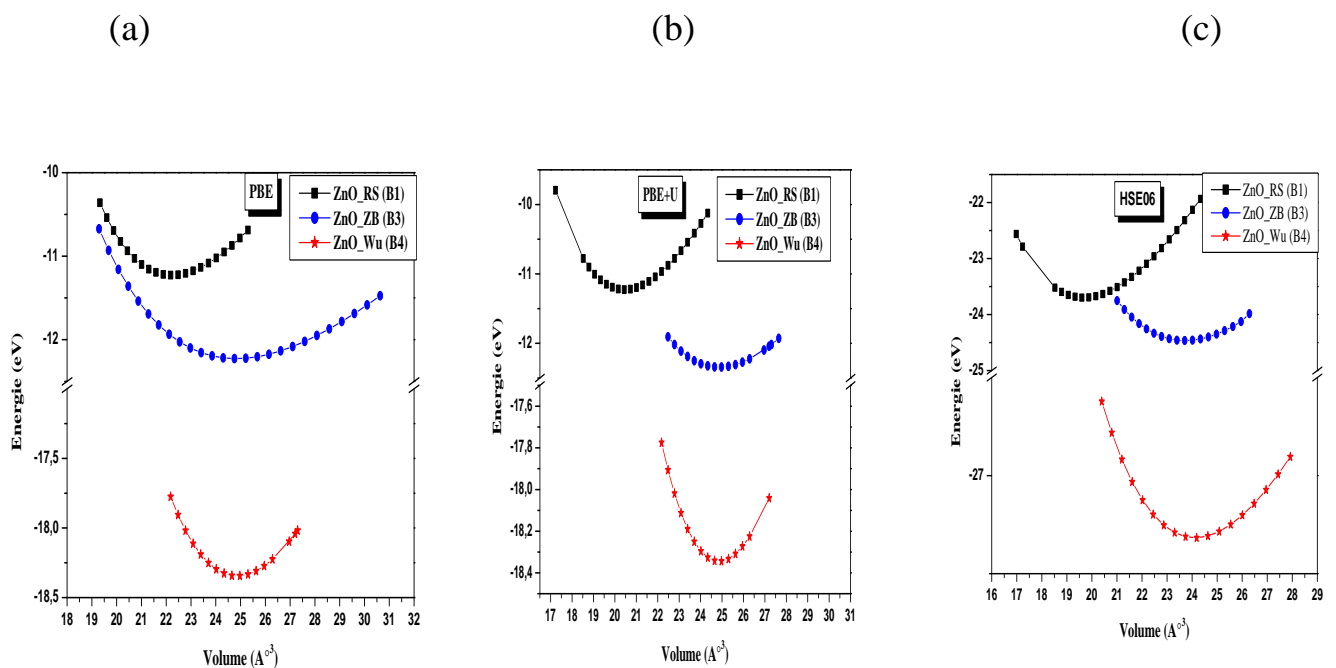


Figure 3 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures, en utilisant la (a)GGA- PBE, (b) PBE+U et (c) HSE06.

La figure 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 NaCl (B1), zinc-blende (B3) est simple : une seule variable 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 .

1.1.3. Propriétés structurales :

Dans des conditions ambiantes normales, la structure de ZnO la plus thermodynamiquement stable est celle de la symétrie wurtzite, qui appartient au groupe spatial $P6_3 / mc$. La cellule unitaire hexagonale de ZnO contient deux atomes de zinc et deux atomes d'oxygène comme indiqué sur la figure 4 (a). Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène dans une configuration tétraédrique: un voisin d'oxygène vertical et trois atomes horizontaux. Les longueurs moyennes des liaisons sont représentées par $Zn-O^V$ et $Zn-O^H$. Les paramètres expérimentaux du réseau de cette cellule primitive sont $a=b= 3.249\text{Å}$ et $c = 5.209\text{Å}$ [4].

Les paramètres de structure calculés et les longueurs de liaison moyennes de système pur ZnO après un processus de relaxation utilisant GGA et GGA + U sont résumés dans le tableau 1. Les paramètres de réseau de ZnO pur obtenus par approximations GGA et GGA + U sont très proches des valeurs expérimentales [4] et d'autres résultats théoriques [5-6]. Les deux approches donnent des valeurs de constantes de réseau très similaires.

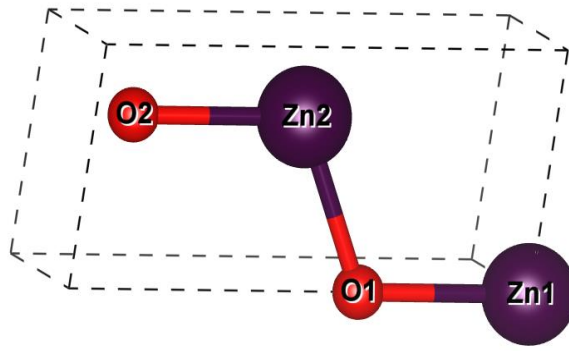


Figure 4 : Cellule unitaire de ZnO

Tableau 1 : Paramètres structuraux cristallins et longueurs moyennes des liaisons Zn-O^H, Zn-O^V du système pur ZnO obtenus avec les approximations GGA et GGA + U.

Propriétés	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Longueur de liaison (Å)	
				Zn-O ^H	Zn-O ^V
ZnOpur	3.251 ^{GGA}	5.234 ^{GGA}	23.952 ^{GGA}	1.976 ^{GGA}	1.986 ^{GGA}
	3.252 ^{GGA+U}	5.235 ^{GGA+U}	23.972 ^{GGA+U}	1.976 ^{GGA+U}	1.986 ^{GGA+U}
Theo. ^a	3.250	5.245	24.136	---	---
Exp. Ref. ^b	3.249	5.201	23.772	---	--

Ref.^a[5], Ref.^b [4]

1.1.4. Energies de formation:

Pour étudier la stabilité énergétique de ZnO, l'énergie de formation était calculée comme suit :

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

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

Les énergies de formation du ZnO pur obtenues par les deux approximations GGA et GGA+U sont présentées dans le tableau.2.

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

Systemes	$\Delta E_{form} (eV)$
ZnO	-3.43 ^{GGA}
	-3.50 ^{GGA+U}
Exp. Ref. ^a	-3.60 ^a
Exp. Ref. ^a [7]	

Il est bien connu que le système à plus faible énergie est le plus stable. Les énergies de formation obtenues par les deux approximations sont négatives, ce qui signifie l'existence et la stabilité énergétique du ZnO. En outre les ΔE_{form} du ZnO pur dans les deux approches sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles [7].

2.2. Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc ZnO :

Les densités totales et partielles d'états de ZnO pur calculées en utilisant respectivement GGA-PBE, GGA + U et HSE06 sont représentées par la figure 5.

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

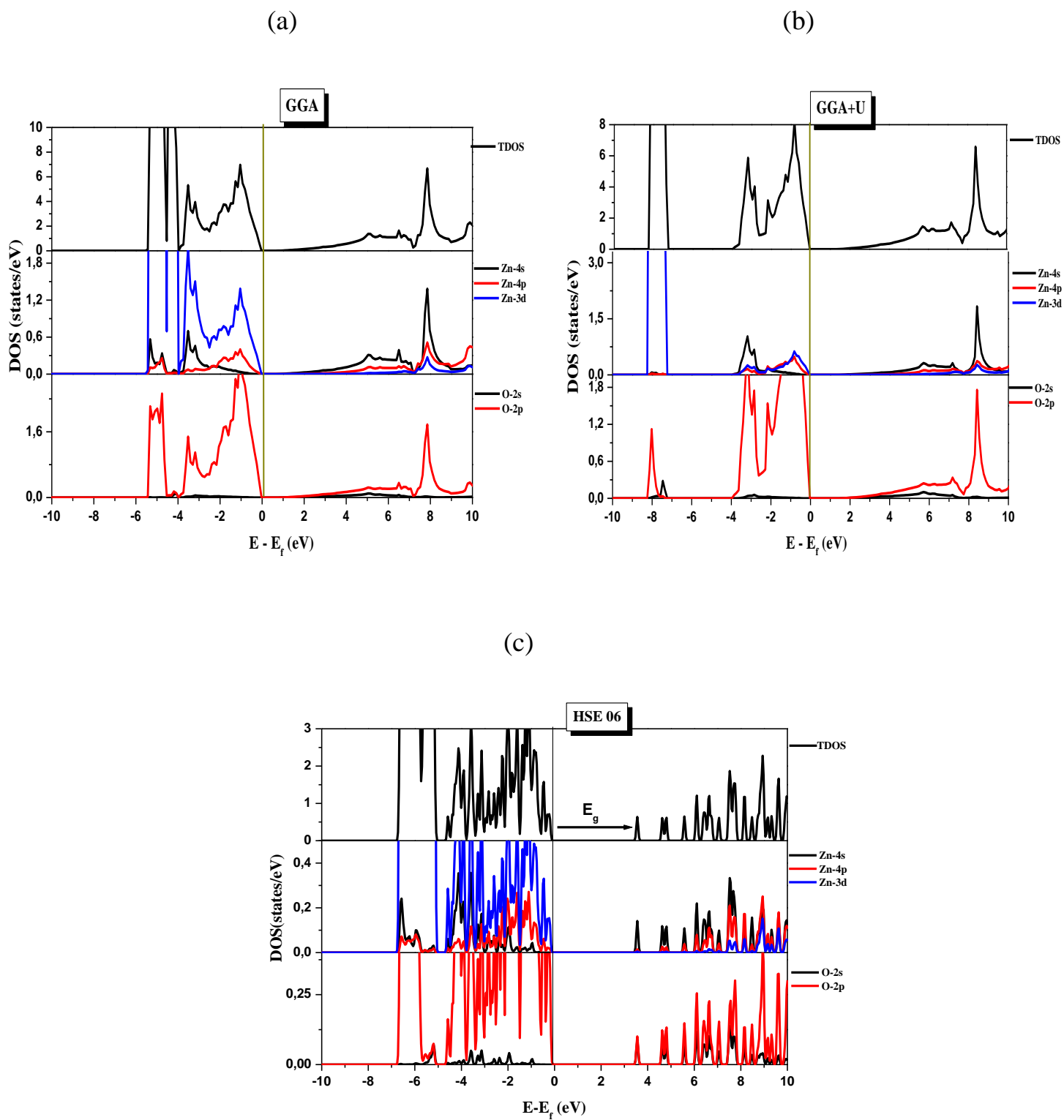


Figure 5 : Densités d'états totales et partielles de ZnO pur obtenues par (a) GGA-PBE, (b) GGA+U et (c) HSE06.

En utilisant l'approximation GGA-PBE, la densité d'états totale présente deux régions dans la bande de valence: une région comprise entre -6 eV et -3 eV dominée par les états 3d des cations Zn et le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -3 eV, constitué par les états 2p des anions O. Il y a une forte hybridation entre les états 3d de Zn et les états 2p d' O. L'énergie de bande interdite calculée de ZnO est d'environ 0,79 eV, seulement 23% des données expérimentales. La DFT conduit généralement à des descriptions erronées de la bande interdite (gap), en raison des imperfections de la fonctionnelle GGA-PBE pour traiter les systèmes fortement corrélés. Mais ce gap est en bon accord avec des résultats théoriques similaires [8-9].

Afin de résoudre ce problème, l'approximation GGA + U a été utilisée et a donné une valeur d'écart calculée d'environ 1,90 eV, ce qui est meilleur que GGA-PBE et en bon accord avec d'autres rapports [10]. Ce résultat est encore significativement différent de celui expérimental de 3,44 eV. Pour la DOS, l'introduction du terme de corrélation U_{eff} conduit à un déplacement des états 3d de Zn vers des énergies de liaison plus élevées situées entre -9 eV et -7,5 eV, ce qui est plus proche de la position expérimentale qui est de l'ordre de -7,5 eV [11].

L'approche HSE06 est l'une des approximations les plus largement utilisées pour estimer l'énergie de bande interdite. L'énergie de bande interdite de ZnO obtenue par cette approximation est de 3,5 eV. Cet écart est surestimé mais comparable à la valeur expérimentale (3,44 eV) [12]. Concernant la densité d'états, l'état 3d de Zn décale et conduit à un léger changement dans les énergies de liaison entre -7 eV et -4 eV. Alors que les états 2p de O se situent entre -4 eV et 0 eV. L'utilisation du HSE06 provoque un déplacement de la bande de conduction supérieur à 3,4 eV. Le minimum de cette bande dans ces approximations (GGA-PBE, GGA + U et HSE06) est constitué principalement des états 4s du cation Zn.

2.3. Propriétés optiques de l'oxyde de zinc ZnO :

Le bon oxyde transparent conducteur (TCO) devrait avoir un faible coefficient d'absorption et de réflectivité avec une transmittance élevée dans la grande région de longueur d'onde.

L'ensemble des effets intrinsèques théoriquement 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 relié à la dissipation

Le calcul théorique des propriétés optiques du ZnO stœchiométrique dans cette section est basé sur l'hybride DFT. Dans ce travail, nous constatons qu'au travers la méthode de calcul utilisée, on trouve une valeur du gap qui permet de reproduire des propriétés optiques comparables avec les valeurs expérimentales. Q. Fana et al. [6] 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.6.

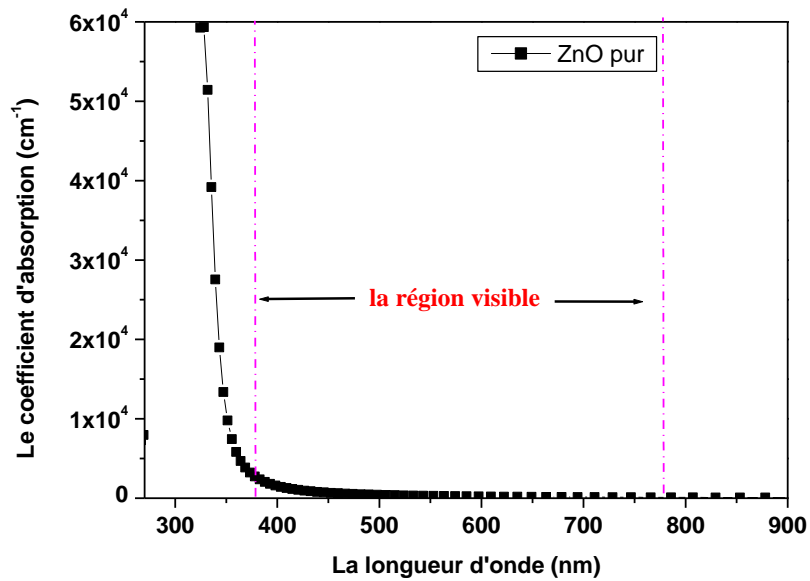


Figure 6 : Le coefficient d'absorption du ZnO pur en fonction des longueurs d'ondes

L'analyse de cette figure nous permet de distinguer deux régions: dans la première - entre 300 et 420 nm -, α diminue de 6.10^4 cm^{-1} à $1.5.10^3 \text{ cm}^{-1}$; dans le second - entre 420 et 900 nm -, le coefficient d'absorption est faible et passe à zéro. D'après ces résultats, nous constatons que le calcul du coefficient d'absorption dans le cadre de l'hybride DFT (HSE06) est systématiquement proche de celui obtenu expérimentalement [13]. On remarque que l'absorption schématisée dans le domaine ultraviolet est plus importante, cela indique 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. [14].

3. Etude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde de zinc dopé Al, Ga et co-dopé Al \ Ga :

3.1. Propriétés structurales de $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO) :

3.1.1. Propriétés structurales :

La supercellule périodique a été utilisée pour simuler les systèmes de dopage et de co-dopage avec différentes concentrations: $Zn_{1-x}Al_xO$ (AZO), $Zn_{1-y}Ga_yO$ (GZO) et $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ (AGZO). Les valeurs du rapport en éléments métalliques étudiés sont: $x = Al \ / \ (Al + Zn) = 0,0185, 0,03125$ et $0,0416$ et $y = Ga \ / \ (Ga + Zn) = 0,0185, 0,03125$ et $0,0416$. Pour $x = 0,0185$ et $y = 0,0185$, une supercellule contenant 108 atomes a été construite en élargissant la cellule unitaire wurtzite de ZnO de $3 \times 3 \times 3$. Pour $x = 0,03125$ et $y = 0,03125$, une supercellule de $4 \times 2 \times 2$ constituée de 64 atomes a été employée. Pour $x = 0,0416$ et $y = 0,0416$, la supercellule a été choisie comme une expansion de $2 \times 2 \times 3$ de la cellule ZnO, contenant ainsi 48 atomes. Dans chaque modèle de supercellule, deux atomes de Zn sont remplacés par des atomes de Al et Ga pour simuler le modèle AGZO. Les modèles des supercellules pour AGZO sont représentés sur la figure 7. A titre de comparaison, les modèles monodopés AZO et GZO sont construits en substituant un atome de Zn par l'atome Al et l'atome Ga, respectivement.

Les paramètres de structure calculés et les longueurs de liaison moyennes des systèmes dopés et co-dopé ZnO après un processus de relaxation utilisant GGA et GGA + U sont résumés dans le tableau 3. On peut voir une légère variation des volumes de ZnO monodopé et codopé par rapport au cas pur. Concernant les modèles AGZO, AZO et GZO, les longueurs des liaisons $Zn-O^V$ et $Zn-O^H$ étaient légèrement plus longues que ceux du ZnO. Les longueurs des liaisons de $Al-O^V$, $Al-O^H$, $Ga-O^V$ et $Ga-O^H$ étaient plus courtes que les longueurs des liaisons Zn-O de l'ordre $(Al-O < Ga-O < Zn-O)$. La contraction des liaisons Al-O et Ga-O et l'évolution des volumes peuvent

s'expliquer par le fait que les ions Zn de plus grand rayon ionique (0.74 Å) ont été remplacés par des ions Al³⁺ et Ga³⁺, de plus petit rayon ionique (0.54 et 0.62 Å) et sont principalement liés à la grande différence d'électronégativité entre Zn, Ga et Al suivant l'ordre Al (1.61) < Zn (1.65) < Ga (1.81). Les résultats obtenus sont proches de ceux de Y. Lin et al [15] et F. Qiang et al [6].

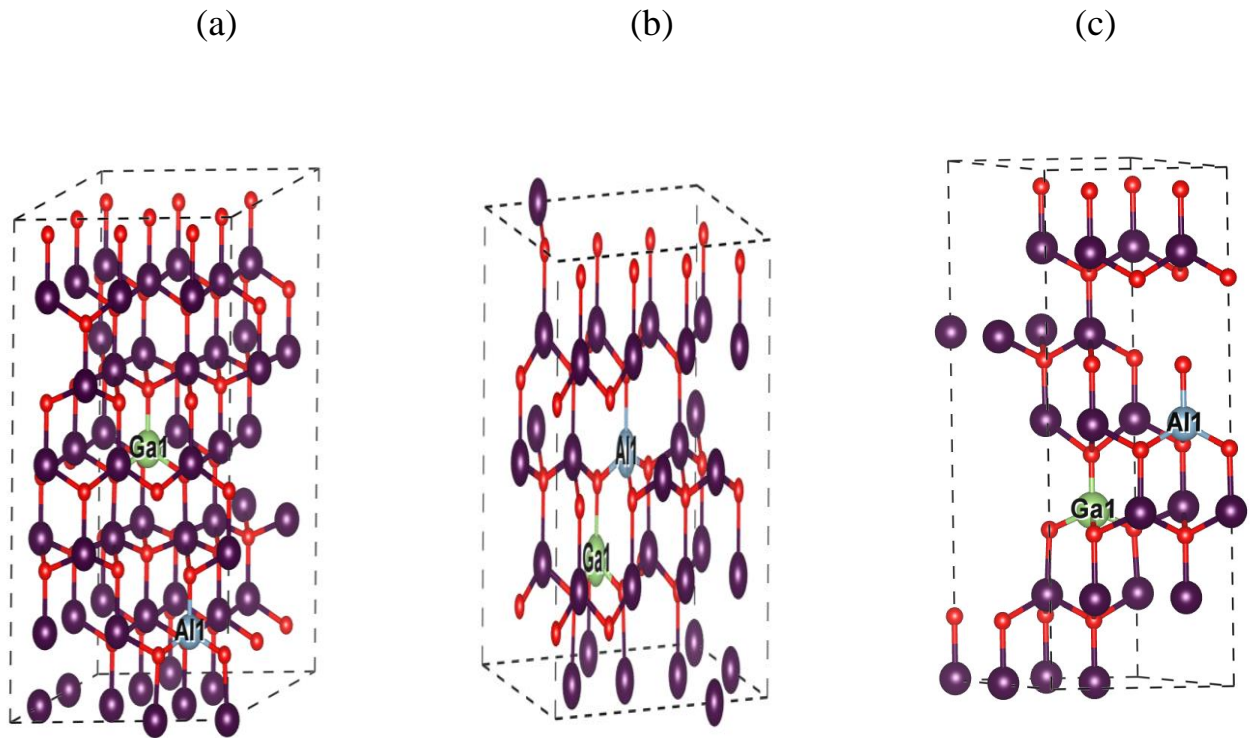


Figure 7 : (a) 3 x 3 x 3 supercellule de $Al_{0.0185}Zn_{0.9630}Ga_{0.0185}O$, (b) 4 x 2 x 2 supercellule de $Al_{0.0312}Zn_{0.9376}Ga_{0.0312}O$ et (c) 2 x 2 x 3 supercellule de $Al_{0.0416}Zn_{0.9168}Ga_{0.0416}O$

Tableau 3 : Paramètres structuraux cristallins et longueurs moyennes des liaisons Zn-O^H, Zn-O^V, Al-O^H, Al-O^V, Ga-O^H et Ga-O^V des systèmes systèmes dopés et codopé ZnO obtenus avec les approximations GGA et GGA + U.

Propriétés	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Longueur de liaison (Å)					
				Zn-O ^H	Zn-O ^V	Al-O ^H	Al-O ^V	Ga-O ^H	Ga-O ^V
Al _{0.0185} Zn _{0.9815} O	3.214 ^{GGA}	5.367 ^{GGA}	24.005 ^{GGA}	1.979 ^{GGA}	1.994 ^{GGA}	1.798 ^{GGA}	1.800 ^{GGA}	---	---
	3.215 ^{GGA+U}	5.368 ^{GGA+U}	24.024 ^{GGA+U}	1.979 ^{GGA+U}	1.994 ^{GGA+U}	1.998 ^{GGA+U}	1.800 ^{GGA+U}	---	---
Ga _{0.0185} Zn _{0.9815} O	3.217 ^{GGA}	5.395 ^{GGA}	24.162 ^{GGA}	1.980 ^{GGA}	1.995 ^{GGA}	---	---	1.905 ^{GGA}	1.908 ^{GGA}
	3.218 ^{GGA+U}	5.396 ^{GGA+U}	24.195 ^{GGA+U}	1.980 ^{GGA+U}	1.995 ^{GGA+U}	---	---	1.905 ^{GGA+U}	1.908 ^{GGA+U}
Al _{0.0185} Zn _{0.9630} Ga _{0.0185} O	3.215 ^{GGA}	5.411 ^{GGA}	24.217 ^{GGA}	1.983 ^{GGA}	2.002 ^{GGA}	1.796 ^{GGA}	1.808 ^{GGA}	1.905 ^{GGA}	1.909 ^{GGA}
	3.216 ^{GGA+U}	5.412 ^{GGA+U}	24.236 ^{GGA+U}	1.983 ^{GGA+U}	2.002 ^{GGA+U}	1.796 ^{GGA+U}	1.808 ^{GGA+U}	1.905 ^{GGA+U}	1.909 ^{GGA+U}
Al _{0.0312} Zn _{0.9688} O	3.213 ^{GGA}	5.366 ^{GGA}	23.986 ^{GGA}	1.977 ^{GGA}	1.988 ^{GGA}	1.794 ^{GGA}	1.801 ^{GGA}	---	---
	3.214 ^{GGA+U}	5.367 ^{GGA+U}	24.005 ^{GGA+U}	1.977 ^{GGA+U}	1.988 ^{GGA+U}	1.794 ^{GGA+U}	1.801 ^{GGA+U}	---	---
Ga _{0.0312} Zn _{0.9688} O	3.219 ^{GGA}	5.372 ^{GGA}	24.102 ^{GGA}	1.976 ^{GGA}	1.989 ^{GGA}	---	---	1.903 ^{GGA}	1.910 ^{GGA}
	3.220 ^{GGA+U}	5.373 ^{GGA+U}	24.122 ^{GGA+U}	1.976 ^{GGA+U}	1.989 ^{GGA+U}	---	---	1.903 ^{GGA+U}	1.910 ^{GGA+U}
Al _{0.0312} Zn _{0.9376} Ga _{0.0312} O	3.218 ^{GGA}	5.369 ^{GGA}	24.074 ^{GGA}	1.980 ^{GGA}	1.999 ^{GGA}	1.904 ^{GGA}	1.910 ^{GGA}	1.796 ^{GGA}	1.839 ^{GGA}
	3.219 ^{GGA+U}	5.370 ^{GGA+U}	24.093 ^{GGA+U}	1.980 ^{GGA+U}	1.999 ^{GGA+U}	1.904 ^{GGA+U}	1.910 ^{GGA+U}	1.796 ^{GGA+U}	1.839 ^{GGA+U}
Al _{0.0416} Zn _{0.9584} O	3.124 ^{GGA}	5.626 ^{GGA}	23.774 ^{GGA}	1.992 ^{GGA}	1.986 ^{GGA}	1.804 ^{GGA}	1.809 ^{GGA}	---	---
	3.125 ^{GGA+U}	5.627 ^{GGA+U}	23.793 ^{GGA+U}	1.992 ^{GGA+U}	1.986 ^{GGA+U}	1.804 ^{GGA+U}	1.809 ^{GGA+U}	---	---
Ga _{0.0416} Zn _{0.9584} O	3.134 ^{GGA}	5.642 ^{GGA}	23.994 ^{GGA}	1.994 ^{GGA}	1.987 ^{GGA}	---	---	1.917 ^{GGA}	1.924 ^{GGA}
	3.135 ^{GGA+U}	5.643 ^{GGA+U}	24.014 ^{GGA+U}	1.994 ^{GGA+U}	1.987 ^{GGA+U}	---	---	1.917 ^{GGA+U}	1.924 ^{GGA+U}
Al _{0.0416} Zn _{0.9168} Ga _{0.0416} O	3.131 ^{GGA}	5.636 ^{GGA}	23.923 ^{GGA}	1.990 ^{GGA}	1.995 ^{GGA}	1.925 ^{GGA}	1.915 ^{GGA}	1.804 ^{GGA}	1.819 ^{GGA}
	3.132 ^{GGA+U}	5.637 ^{GGA+U}	23.943 ^{GGA+U}	1.990 ^{GGA+U}	1.995 ^{GGA+U}	1.925 ^{GGA+U}	1.915 ^{GGA+U}	1.804 ^{GGA+U}	1.819 ^{GGA+U}

3.1.2. Energies de formation:

Pour étudier la stabilité de Al-, Ga- et Al /Ga dopé sur les sites de réseau de substitution Zn de l'hôte ZnO, les énergies de formation des systèmes ZnO pur, dopé et codopé ZnO ont été évaluées selon la formule suivante:

$$\Delta E_{form} = E_{defect} - E_{pure} + n_{Zn}\mu_{Zn} - n_{Al}\mu_{Al} - n_{Ga}\mu_{Ga} \quad (4)$$

Où E_{pure} et E_{defect} correspondent aux énergies totales de ZnO pur et dopé, μ_{Zn} , μ_O , μ_{Ga} et μ_{Al} sont les potentiels chimiques des éléments Zn, O, Ga et Al, respectivement, n_{Zn} représentent le nombre d'atomes Zn retirés de ZnO supercellule pur et n_{Ga} , n_{Al} sont le nombre d'atomes de Ga et Al qui ont été ajoutés au ZnO supercellule.

Le potentiel chimique atomique dépend des conditions de préparation des échantillons. Pour l'oxygène et le zinc, nous considérons les conditions imposées par la formation de ZnO: les conditions riches en Zn et riches en O. μ_O and μ_{Zn} dans ZnO sont liés par $\mu_{ZnO} = \mu_{Zn} + \mu_O$. Dans des conditions riches en Zn, le potentiel chimique de Zn est donné par l'énergie d'un seul atome de Zn en masse hexagonale Zn ($\mu_{Zn} = \mu_{Zn(metal)}$) et le potentiel chimique de l'oxygène μ_O est déterminé par la formule: $\mu_O = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn}$, alors que dans les conditions riches en O, μ_O peut être obtenu à partir de l'énergie fondamentale de la molécule O_2 ($\mu_O = \frac{\mu_{O_2}}{2}$) et μ_{Zn} est déterminé comme suit: $\mu_{Zn} = \mu_{ZnO} - \mu_O$. Les potentiels chimiques de Al et Ga sont déterminés en utilisant les formules respectives: $\mu_{Al} = (\mu_{Al_2O_3} - 3\mu_O)/2$ et $\mu_{Ga} = (\mu_{Ga_2O_3} - 3\mu_O)/2$.

Les énergies de formation calculées de ZnO dopé et co-dopé utilisant des approximations GGA-PBE et GGA + U sont données dans le tableau 4. Les résultats obtenus avec les méthodes GGA et GGA + U révèlent que les atomes de Ga et Al remplacent préférentiellement les sites Zn dans des conditions de croissance riches en O et en Zn. Il convient de noter que ΔE_{form} du dopage Al, Ga dans les conditions riches en Zn est nettement plus élevé que dans les conditions riches en O. Ceci indique que ces dernières conditions produiraient des nombres beaucoup plus abondants de donneurs d'Al et de Ga par rapport aux conditions riches en Zn. Par conséquent, la synthèse de ZnOco-dopé Al-, Ga-

serait facile dans l'expérience dans un environnement de croissance riche en O. Pour ZnO co-dopé Al / Ga, les énergies de formation en conditions riches en O montrent que la stabilité de ce système est supérieure à celle du système ZnO dopé Al et Ga, ce qui implique que le co-dopage pourrait être expérimentalement plus facile.

Tableau 4 : Energies de formation ΔE_{form} (eV) des systèmes dopés et codopé ZnO obtenus avec les approximations GGA-PBE et GGA + U.

Systemes	$\Delta E_{form}(eV)$	
	Zn-rich	O-rich
Al _{0.0185} Zn _{0.9815} O	-2.79 ^{GGA}	-6.28 ^{GGA}
	-0.72 ^{GGA+U}	-4.21 ^{GGA+U}
Al _{0.0312} Zn _{0.9688} O	-5.09 ^{GGA}	-8.58 ^{GGA}
	-3.02 ^{GGA+U}	-6.51 ^{GGA+U}
Al _{0.0416} Zn _{0.9584} O	-3.00 ^{GGA}	-6.52 ^{GGA}
	-0.93 ^{GGA+U}	-4.45 ^{GGA+U}
Ga _{0.0185} Zn _{0.9815} O	-2.50 ^{GGA}	-5.99 ^{GGA}
	-0.43 ^{GGA+U}	-3.92 ^{GGA+U}
Ga _{0.0312} Zn _{0.9688} O	-2.71 ^{GGA}	-6.20 ^{GGA}
	-0.64 ^{GGA+U}	-4.13 ^{GGA+U}
Ga _{0.0416} Zn _{0.9584} O	-0.75 ^{GGA}	-4.24 ^{GGA}
	1.32 ^{GGA+U}	-2.17 ^{GGA+U}
Al _{0.0185} Zn _{0.9630} Ga _{0.0185} O	-3.38 ^{GGA}	-10.36 ^{GGA}
	-1.31 ^{GGA+U}	-8.25 ^{GGA+U}
Al _{0.0312} Zn _{0.9376} Ga _{0.0312} O	-4.94 ^{GGA}	-11.92 ^{GGA}

	-2.87 ^{GGA+U}	-9.85 ^{GGA+U}
Al _{0.0416} Zn _{0.9168} Ga _{0.0416} O	-2.41 ^{GGA}	-9.39 ^{GGA}
	-0.34 ^{GGA+U}	-7.32 ^{GGA+U}

3.2. Propriétés électroniques de Zn_{1-x}Al_xO (AZO), Zn_{1-y}Ga_yO (GZO) et Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO (AGZO) :

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 du ZnO les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du ZnO dopés et co-dopé sont présentées dans les figures ci-dessous. 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 ($E_f = 0$).

Les densités d'états totales du Zn_{1-x}Al_xO et les densités partielles des états 4s, 4p et 3d de Zn, les états 2s et 2p d'O et les états 3s et 3p d'Al calculées par la GGA+U pour les concentrations 1.85%, 3.125% et 4.16% sont illustrées sur la figure 8.

Quand un atome de Zn est substitué par un atome d'Al, ce dernier forme des niveaux occupés après une hybridation avec les états 3s d'Al avec le minimum de la bande de conduction qui est principalement constitué par les états 4s de Zn. Le niveau de fermi se déplace vers le minimum de la bande de conduction, ce qui implique un caractère de type n du ZnO dopé Al. Les états d'impuretés dans la figure 8 sont étendus dans la bande de conduction ce qui donne une bonne propriété de conduction électronique. Ces résultats sont liés à l'effet prononcé de Burstein-Moth et prolongent la bande interdite apparente. L'effet B-M démontre que l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction en semi-conducteur dopé nécessite plus d'énergie du fait de l'accumulation de l'électron dans la bande de conduction provoquée par des

électrons dopants excessifs. Cette bande interdite optique est mesurée entre le maximum de bande de valence (VBM) et le niveau de fermi dans la bande de conduction (CBM) voir dans le tableau 5. Cet effet peut également être observé dans ZnO dopé par Ga et ZnO co-dopé Al \ Ga voir respectivement sur la figure (9-10). Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus par P .Palacios et al [10].

Les densités d'états totales et partielles des états 4s, 4p et 3d de Zn, les états 2s et 2p d'O et les états 4s, 4p et 3d de Ga dans $Zn_{1-y}Ga_yO$ sont calculées par la GGA+U pour les concentrations 1.85%, 3.125% et 4.16% sont illustrés sur la figure 9.

En substituant un atome de Zn par un atome de Ga, les niveaux occupés sont introduits au minimum de la bande de conduction en raison de la valence de Ga qui est supérieure à celle de Zn. Ces états occupés s'hybrident avec les états 4s de Zn. Par conséquent, la structure électronique de ZnO dopé par Ga subit un changement remarquable en comparant avec celui du ZnO pur. Le niveau de Fermi se déplace vers le minimum de la bande de conduction, qui est une caractéristique typique de conduction de type n. La figure 9 montre aussi que les états d'impuretés de Ga sont étendus (délocalisés) dans la bande de conduction ce qui conduit à un bon comportement de conduction électronique. Les états occupés dans le bas de la bande de conduction peuvent être considérés comme une barrière d'énergie supplémentaire qui doit être surmontée avant que l'électron ne puisse être excité de la bande de valence vers la bande de conduction. Les résultats obtenus sont cohérents avec d'autres résultats théoriques [16].

Les densités d'états totales et partielles des états 4s, 4p et 3d de Zn, les états 2s et 2p d'O, les états 3s et 3 p d'Al et les états 4s, 4p et 3d de Ga dans

$Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ calculées par la GGA+U pour les concentrations 1.85%, 3.125% et 4.16% sont représentées dans la figure 10.

Pour le ZnO co-dopé Ga et Al, la bande de conduction partiellement remplie à proximité du niveau de Fermi (figure10), liée aux états 4s de Ga et 3s d'Al, devient plus large et le niveau de Fermi se déplace vers le minimum de la bande de conduction. Cela signifie un meilleur comportement métallique. En outre, les états d'impureté de Ga et Al sont étendus profondément dans la bande de conduction, impliquant un bon comportement conducteur électronique. La bande interdite optique a augmenté plus que celles de AZO et GZO respectivement (tableau 5). Nos résultats prouvent que la conductivité électrique est améliorée pour le ZnO co-dopé par rapport au ZnO dopé et pur. Le ZnO dopé par Ga présente une conductivité électrique supérieure à celle de Al. Cela a déjà été démontré par Kyu Ung Sim et al [17] grâce à des données expérimentales. L'amélioration de la conductivité électrique dans ces composés peut être expliquée par la concentration croissante de porteurs dans la bande de conduction causée par la substitution du Zn^{2+} par X^{3+} , où $X = Al, Ga$.

Tableau 5 : Les valeurs des énergies de la bande interdite optique (gap) des systèmes ZnO dopés Al, Ga et co-dopés obtenus avec l'approximation GGA + U

	Energies de la bande interdite optique (gap optique) E_g (eV)		
	x= y=1.85%	x=y=3.125%	x=y=4.16%
AZO	2.58	2.65	2.3
GZO	2.5	2.6	2.21
AGZO	3.1	3.20	3.05

Le résultat de la concentration à 3.125% est intéressant mais garde toujours le problème d'écart de la bande interdite optique (gap optique).

Pour améliorer ce gap optique Q. Fana et al. [6] ont prouvé que la fonctionnelle hybride HSE06 donne une meilleure description des propriétés électroniques et optiques, (tableau 6).

Les densités d'états totales et partielle de ZnO dopé pour (a) dopage Al, (b) dopage Ga, (c) codopage Al \ Ga, avec les rapports atomiques $x = y = 3.125\%$ en utilisant HSE06 sont illustré dans la figure 11.

Cette figure montre également que les états d'impureté de Ga et Al dans ZnO deviennent importants dans la bande de valence et étendus dans la bande de conduction, ce qui conduit à un bon comportement de conduction électronique.

Tableau6 : Les valeurs des énergies de la bande interdite optique (gap) des systèmes ZnO dopés Al, Ga et co-dopés obtenus avec l'approximation HSE06

Systemes	AZO	GZO	AGZO
Energies de la bande interdite optique			
Eg (eV) $x = y = 3.125\%$	3.59	3.54	4.20

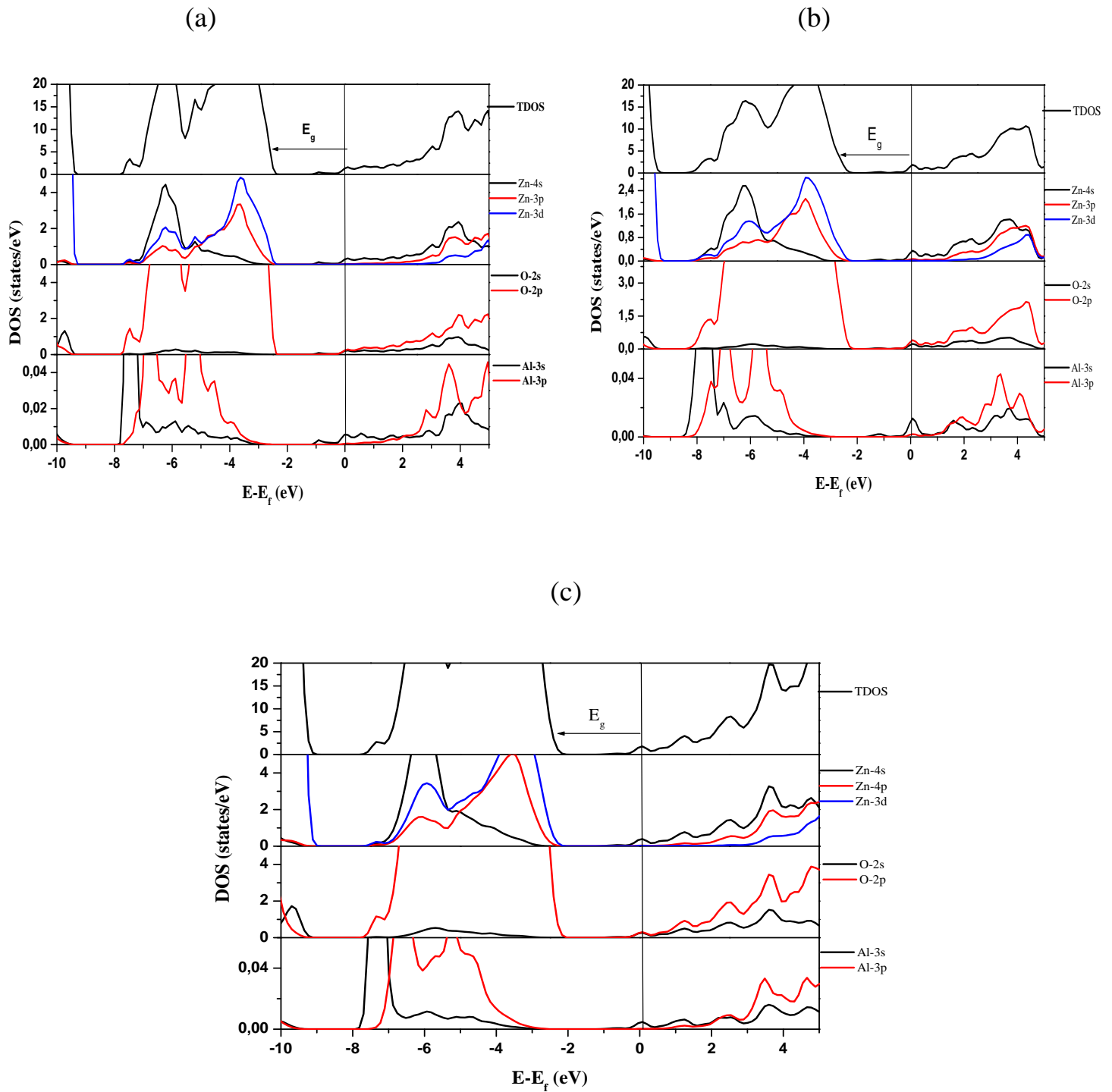


Figure 8 : Densités d'états totales et partielles de ZnO dopé Al (AZO) avec le rapport atomique (a) $x=1.85\%$, (b) 3.125% et (c) 4.16% respectivement obtenus par GGA+U.

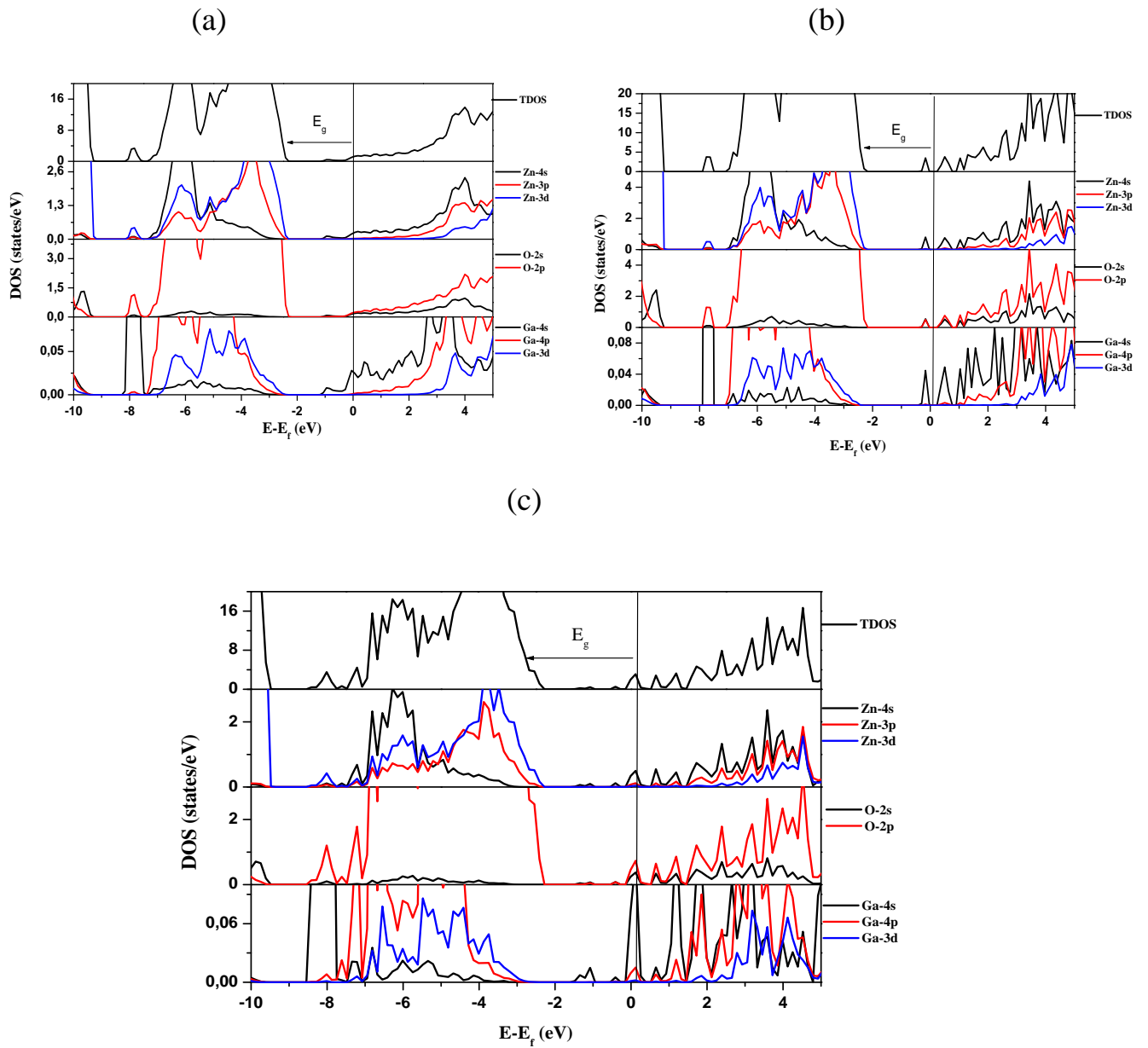


Figure 9 : Densités d'états totales et partielles de ZnO dopé Ga (GZO) avec le rapport atomique (a) $x=1.85\%$, (b) 3.125% et (c) 4.16% respectivement obtenus par GGA+U.

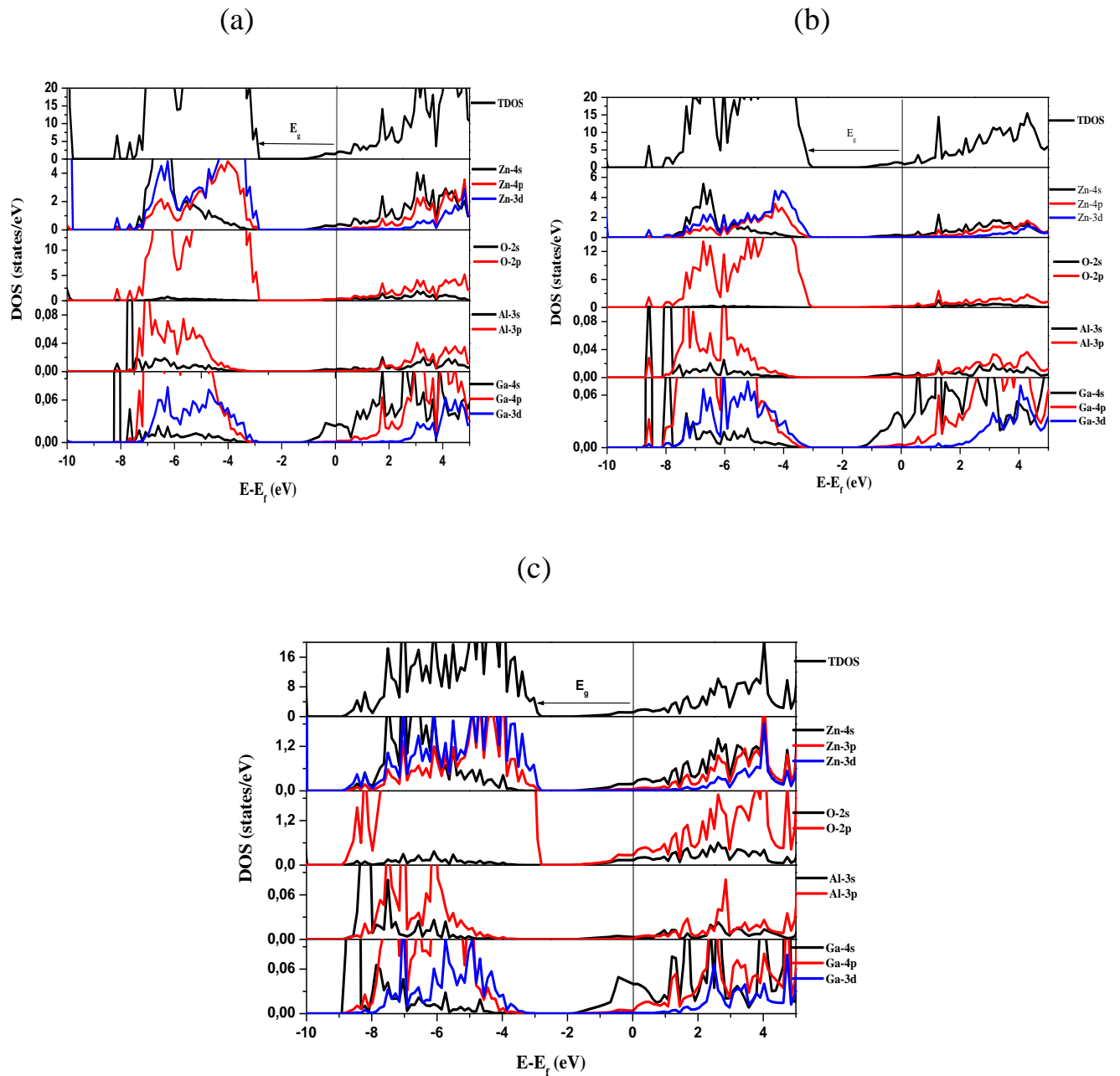


Figure 10 : Densités d'états totales et partielles de ZnOco-dopé Al,Ga (AGZO) avec le rapport atomique (a) $x=y=1.85\%$, (b) 3.125% et (c) 4.16% respectivement obtenus par GGA+U.

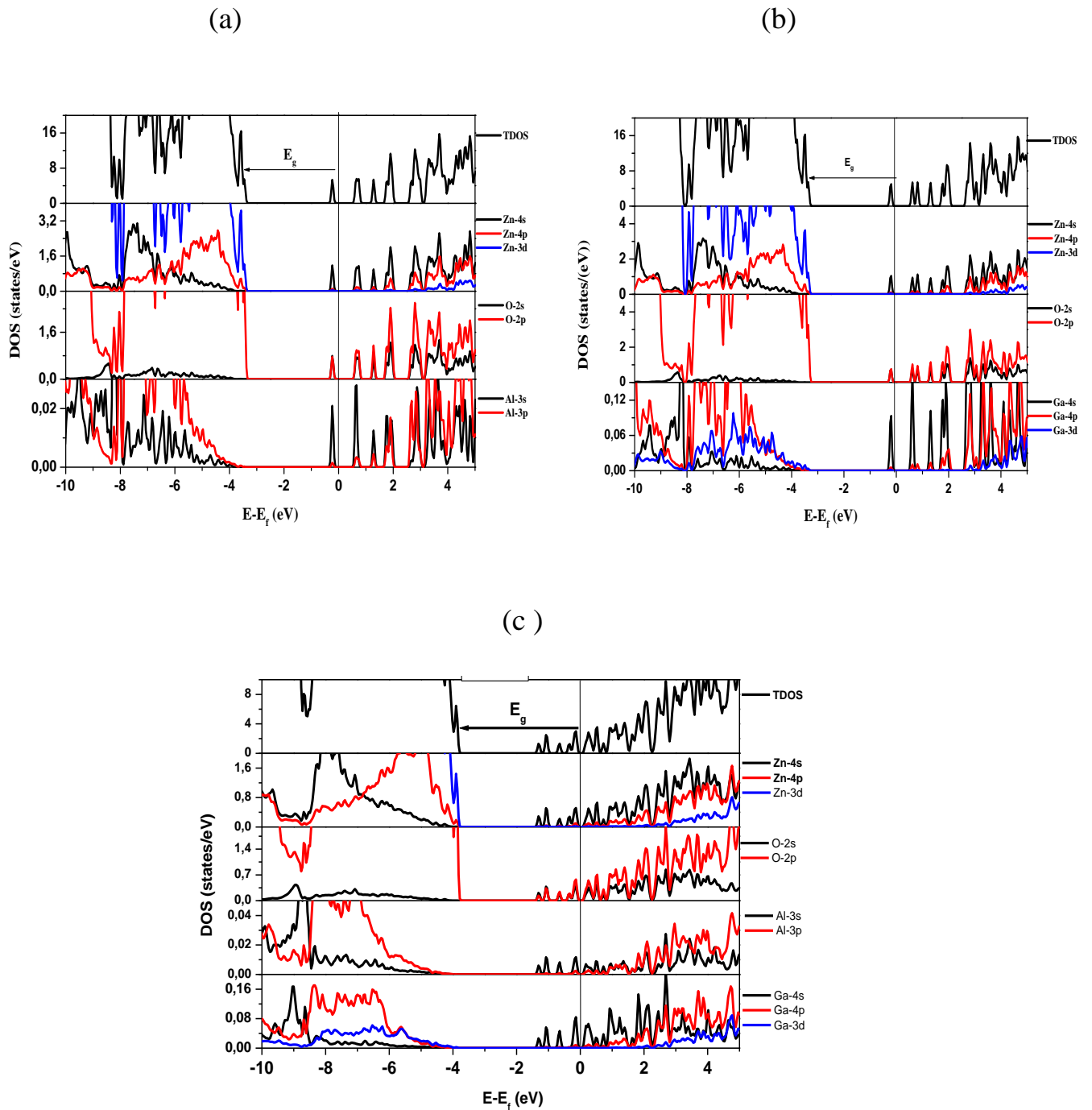


Figure 11 : Densités d'états totales et partielle de ZnO dopé pour (a) dopage Al, (b) dopage Ga, (c) codopage Al \ Ga, avec les rapports atomiques $x = y = 3.125\%$ en utilisant HSE06.

3.3. Propriétés optiques de ZnO, Zn_{1-x}Al_xO (AZO), Zn_{1-y}Ga_yO (GZO) et Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO (AGZO) :

L'absorption ou l'émission des photons est causée généralement par la transition des électrons des états occupés aux états inoccupés.

Dans cette section, nous allons étudier les propriétés optiques du ZnO pur, dopé et codopé (Al\Ga) avec $x=y=3.125\%$ en utilisant l'approche HSE06.

La figure (12) représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de toutes les configurations AZO, GZO et AGZO en comparaison avec le ZnO pur avec $x = y = 3,125\%$ et la région visible de la lumière varie entre 380 à 780 nm. L'approximation HSE06 utilisée réduit le coefficient d'absorption dans la région UV-visible pour ZnO non dopé, dopé et co-dopé.

Pour le ZnO dopé Al et Ga, les résultats montrent clairement que les états occupés proches du CBM sont des états donneurs superficiels. Tous les films de AZO et GZO sont très transparents dans la région visible. Ceci est dû à la plus faible absorption dans cette région qui est influencée par l'augmentation des niveaux de dopage et attribuée à l'absorption fondamentale de l'oxyde de zinc. Cependant, l'absorbance est significativement diminuée dans la région (335-900 nm) pour les systèmes dopé en Al et en Ga, le dopage a permis une prolongation du seuil d'absorption vers les longueurs d'ondes faibles 340 nm pour AZO et 350 nm pour GZO. Ce résultat est similaire à celui publié dans les travaux de Pradhan et al. [18], Miyake et al. [19].

En effet, la situation est différente pour le codopage en Al\Ga. En fait, comme le montre la figure (12), le AGZO présente une absorbance de $2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans la région d'ultraviolet et montre l'extension du seuil d'absorption vers des longueurs d'onde plus basses d'environ 320 nm elle diminue rapidement dans la région visible, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [19].

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 vers le bleu du seuil d'absorption qui conduit à une augmentation de la largeur de la fenêtre optique dans la région UV-visible. D'ailleurs, le degré du décalage vers le bleu ($E_{g_{AGZO}} > E_{g_{AZO}} > E_{g_{GZO}}$) est lié avec l'élargissement du gap optique qui est attribué à l'effet Burstein-Moss et il est également rapporté dans de nombreuses études expérimentales concernant Al, Ga co-dopé ZnO [20]. D'autre part, il semble 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) [21].

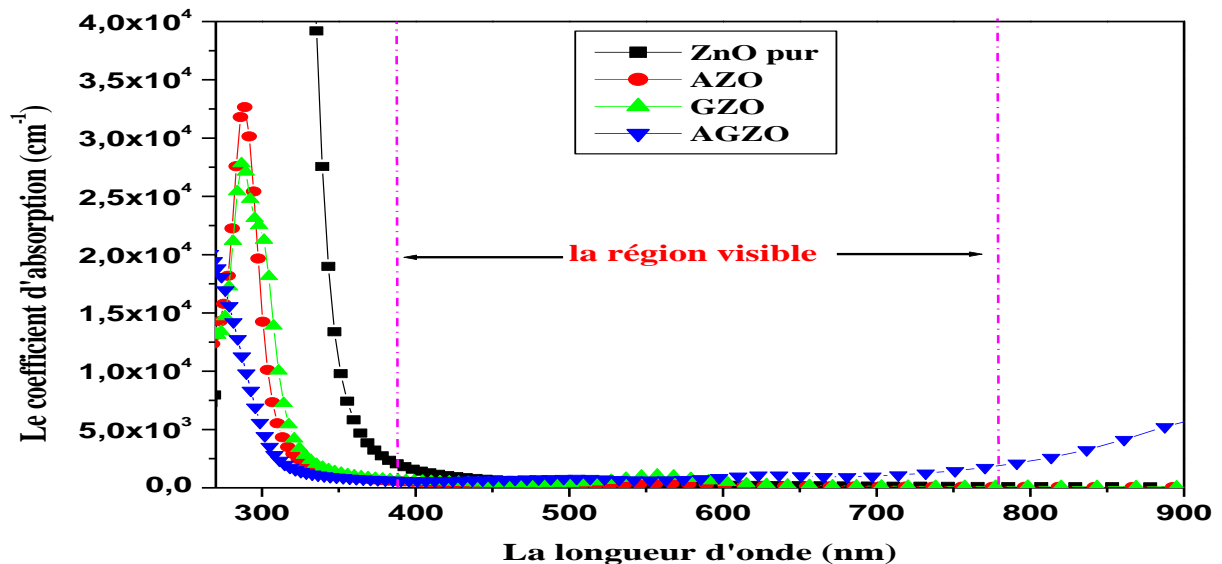


Figure 12 : Les variations du coefficient d'absorption de ZnO dopé Al, Ga et co-dopé Al-Ga, comparées à celles de ZnO pur avec le rapport atomique $x=y=3.125\%$ obtenus par HSE06.

4. Conclusion :

Les structures électroniques énergétiques et les propriétés optiques des systèmes Al-, Ga dopés et Al \ Ga-co-dopé ZnO ont été étudiées en utilisant des calculs de premier principe avec des approximations fonctionnelles GGA (PBE), GGA + U (PBE + U) et HSE06. Trois concentrations de dopage différentes ont été utilisées pour déterminer la plus grande bande interdite optique. Les résultats montrent que le Al \ Ga-codopé ZnO peut être facilement préparé à l'état riche en O avec une stabilité plus élevée que celle de ZnO dopé par Al et Ga. De plus, l'incorporation de Al et Ga dans ZnO améliore les propriétés optiques et la conductivité électrique par rapport au ZnO monodopé et pur. Tandis que, l'absorbance de Al \ Ga-codopé ZnO devient inférieure à celle du ZnO pur dans la région UV. Les calculs utilisant la fonction HSE06 soulignent l'impact de l'inclusion de l'échange exact sur les propriétés électroniques et optiques.

Référence:

- [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] R.D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J.B. Halpern, M.G. Spencer, Y.X. Li, L.G. Salamanca-Riba, A.A. Iliadis, K.A. Jones. *Phys. Lett.* 73 (1998) 348.
- [5] Y. Lee, Y.C. Peng, J.H. Lu, Y.R. Zhu, H.C. Wu, *Thin Solid Films* 570 (2014) 464–470.
- [6] Q. Fana, J. Yang, Y. Yub, J. Zhanga, J. Cao, *Chemical Engineering Transactions* Vol. 46, 2015.
- [7] G. Fan, Z. Huang, J. Jiang, J. Etal, *Therm Anal Calorim* (2012) 110: 1471
.doi : 10. 1007 /s 10973-011-2049-9
- [8] M.G. Wardle, J.P. Goss, P.R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 205504.
- [9] F.W. Xiex, P. Yang, P. Li, L.Q. Zhang, *Optics Communications* 285 (2012) 2660–2664.
- [10] P. Palacios, K. Sanchez, P. Wahnou, *Thin Solid Films* 517(2009) 2448-2451.
- [11] R.A. Powell, W.E. Spicer, J.C. McMennamin, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 97.
- [12] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251

- [13] Charles Moditswe, Cosmas M. Muiva, Albert Juma, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, (2016), 57819
- [14] W. Zhou, Y. Liu and J. Guo, *J Alloy Compd*, 621, (2015), 423-42
- [15] Y.C. Lin, T.Y. Chen, L.C. Wang, S.Y. Lien, *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159, H599–H604
- [16] H.C. Wu, Y.C. Peng, C.C. Chen, *Optical Materials* 35 (2013) 509-515
- [17] K.U. Sim, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 463-467.
- [18] A. K. Pradhan, R. M. Mundle, Kevin Santiago, J. R. Skuza, Bo Xiao, K. D. Song, M. Bahoura, Ramez Cheaito, Patrick E. Hopkins, *Scientific Reports* (2014), 4 :6415
- [19] A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol 22, 4 (2009) 497-502
- [20] O. Makukua, F. Mbaiwa, T.S. Sathiaraj *Ceramics International* 42(2016)14581–14586
- [21] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013 (2013), Article ID 196521, 9 pages

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), l'oxyde de zinc (ZnO) a fait l'objet d'activités de recherche importantes pour les cellules solaires, et les écrans plats en raison de son faible coût et de son abondance. Dans ce cadre, qui revêt un caractère théorique, nous avons fait usage de la technique de dopage et co-dopage pour améliorer les propriétés du ZnO, et la technique de la super-cellule avec la méthode des pseudo-potentiels via le formalisme PAW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour étudier l'évolution des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO dopé au Al, Ga et co-dopé Al\Ga en fonction de la concentration des dopants.

Dans la première partie de ce travail, on a commencé par une étude abinitio préliminaire en utilisant le formalisme PAW basé sur la DFT avec les trois approximations GGA-PBE, GGA+U et HSE06 par le code VASP sur le ZnO pur dans laquelle, nous avons étudié les propriétés structurales de ZnO dans les trois phases Rock-salt (Fm-3m), Zinc blende (F-43m) et, Wurtzite (P₆3mc). D'après ces calculs, nous avons pu déduire la phase la plus stable du ZnO qui est la phase B4 (Wurtzite). Nous avons ainsi optimisé les paramètres de cette structure, déterminé 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 ce matériau en déterminant la densité d'états, ce qui a permis de confirmer que le ZnO possède un gap direct mais les valeurs trouvées en utilisant l'approximation du gradient généralisé sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Ce désaccord est expliqué par la défaillance de la GGA concernant l'estimation du gap. Tandis que, en utilisant la fonctionnelle

HSE06, l'énergie du gap trouvée est nettement meilleure mais légèrement plus grande que les valeurs expérimentales. L'étude des propriétés optiques a révélé que le ZnO n'absorbe pas dans la région visible.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons étudié l'effet d'influence du dopage et du co-dopage avec Al et Ga sur ZnO en utilisant des calculs de premier principe avec des approximations fonctionnelles GGA (PBE), GGA + U (PBE + U) et HSE06. Les différentes concentrations de 1,85%, 3,125% et 4,16% ont été utilisées pour déterminer la plus grande bande interdite optique.

- L'étude des propriétés structurales en utilisant la GGA et GGA + U montre un changement remarquable des paramètres du réseau en comparaison avec le ZnO pur. Ce changement est dû à la différence des rayons ioniques et d'électronégativité entre les atomes Al, Ga et Zn.
- Les énergies de formation obtenues avec les méthodes GGA et GGA + U révèlent que les atomes de Ga et Al remplacent préférentiellement les sites Zn dans des conditions de croissance riches en O et en Zn. Il convient de noter que ΔE_{form} du dopage Al, Ga dans les conditions riches en Zn est nettement plus élevé que dans les conditions riches en O. Ceci indique que ces dernières conditions produiraient des nombres beaucoup plus abondants de donneurs d'Al et de Ga par rapport aux conditions riches en Zn. Par conséquent, la synthèse de ZnO co-dopé Al-, Ga- serait facile expérimentalement dans un environnement de croissance riche en O. Pour ZnOco-dopé Al / Ga, les énergies de formation en conditions riches en O montrent que la stabilité de ce système est supérieure à celle du système ZnO dopé Al et Ga, ce qui implique que le co-dopage pourrait être expérimentalement plus facile. l'AGZO peut être facilement préparé à l'état riche en O.
- Après avoir inclus les atomes d'Al et Ga en tant que dopants en substituant les atomes de Zn, les niveaux donneurs apparaissent dans la

bande de conduction. Ces systèmes engendraient un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction, les écarts d'énergie dépassaient ceux du ZnO pur ce qui a entraîné des caractéristiques conductrices typiques du type n. Pour le ZnO co-dopé Ga et Al, la bande de conduction partiellement remplie à proximité du niveau de Fermi, liée aux états 4s de Ga et 3s d'Al, devient plus large et le niveau de Fermi se déplace vers le minimum de la bande de conduction. Cela signifie un meilleur comportement métallique. En outre, les états d'impureté de Ga et Al sont étendus profondément dans la bande de conduction, impliquant un bon comportement conducteur électronique. D'ailleurs, le degré du décalage est lié à l'élargissement du gap optique ($E_{g_{AGZO}} > E_{g_{AZO}} > E_{g_{GZO}}$). Les résultats prouvent que la conductivité électrique est améliorée pour le ZnO co-dopé par rapport au ZnO dopé et pur. Le ZnO dopé par Ga présente une conductivité électrique supérieure à celle d'Al puisque la valeur PDOS des états de Ga-4s, est relativement grande comparée aux états Al-3s. Ainsi, il apparait bien que le co-dopage (Al, Ga) a un effet important sur la production d'un excès d'électrons.

- L'incorporation de Al et Ga dans ZnO avec les rapports atomiques $x = y = 3,125\%$ montre de bonnes propriétés électroniques et optiques « La plus grande bande interdite optique » par rapport aux autres concentrations. Les calculs utilisant la fonctionnalité HSE06 soulignent l'impact de l'inclusion de l'échange exact sur les propriétés électroniques et optiques.
- Grâce à la puissance que procure la méthode du fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof, les énergies de bande interdite optique (gap optique) calculées sont proches des valeurs expérimentales comparativement aux calculs GGA-PBE et GGA + U lorsqu'on a

incorporé les dopants Al et Ga 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 résultats indiquent que l'AZO offre de bonnes propriétés optiques que le GZO et que l'atome de Ga améliore la conductivité électrique par rapport à l'AZO et au cas pur. Alors que l'incorporation d'Al et Ga dans ZnO montre de bonnes propriétés optiques et une conductivité électrique plus élevée par rapport à AZO, GZO et ZnO pur.
- L'absorbance d'AGZO devient inférieure à celle du ZnO pur dans la région UV. Ces résultats signifient qu'un décalage vers le bleu ou une absorbance apparaît dans les ZnO simples co-dopés Al, Ga.

Les résultats obtenus montrent que le ZnO co-dopé par l'Aluminium (Al) et le Galium (Ga) est potentiellement attractif pour des applications à base de dispositifs optoélectroniques. Il est utilisé en tant que couche transparente conductrice dans les cellules solaires photovoltaïques.

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail sont nombreuses. Cette étude peut être confirmée par des calculs Datamining et enrichie par l'étude d'autres propriétés notamment les propriétés électriques. D'autre part, il serait intéressant d'étudier l'influence du dopage et du co-dopage de type p, avec les éléments des colonnes I et V, sur les propriétés électroniques et optiques du ZnO dopé et co-dopé.

Abstract :

In this work, the energetic, electronic structures and optical properties of Al-, Ga-doped and Al\Ga-codoped ZnO systems with the concentrations $x = y = 1.85\%$, 3.125% and 4.16% have been investigated using first-principles calculations. The results show that the Al\Ga-codoped ZnO can be easily prepared at O-rich conditions with higher stability than that of Al- and Ga-doped ZnO. Furthermore, the incorporation of Al and Ga into ZnO present good optical and electronic properties with significant improvement for the ZnO co-doped compared to monodoped and pure ZnO. While, the absorbance of Al\Ga-codoped ZnO becomes lower than the case of pure ZnO in the UV region. The calculations using HSE06 functional underlines the impact that inclusion of exact exchange has on the electronic and optical properties. The results for pure, doped and co-doped ZnO are in good agreement with experimental and other theoretical studies and confirm their usability in photovoltaic devices.

Keywords: TCO, Al\Ga co-doped ZnO, Ab initio calculations, electronic properties, optical properties, Absorbance

Résumé :

Dans ce travail, les structures énergétiques et électroniques ainsi que les propriétés optiques des systèmes ZnO dopés Al, Ga et Al \ Ga codopés avec les concentrations $x = y = 1.85\%$, 3.125% et 4.16% ont été étudiés à l'aide des calculs du premier principe. Les résultats montrent que le ZnO codopé par Al \ Ga peut être facilement préparé à l'état riche en O avec une stabilité supérieure à celle du ZnO dopé à l'Al et au Ga. De plus, l'incorporation d'Al et de Ga dans le ZnO présente de bonnes propriétés optique et électronique avec une amélioration significative du ZnO co-dopé par rapport au ZnO monodopé et pur. Tandis que l'absorbance du ZnO codopé par Al et Ga devient plus faible que celle du ZnO pur dans la région UV. Les calculs utilisant la fonctionnalité HSE06 soulignent l'impact de l'inclusion d'un échange exact sur les propriétés électroniques et optiques. Les résultats pour le ZnO pur, dopé et co-dopé sont en bon accord avec des études expérimentales et autres études théoriques et elles confirment leur facilité d'utilisation dans des dispositifs photovoltaïques.

Mots clés : TCO, ZnO co-dopé Al \ Ga, calculs Ab initio, propriétés électroniques, propriétés optiques, absorbance

ملخص:

في هذا العمل ، تم التحقيق في التركيبات الإلكترونية والحيوية والخواص البصرية لأنظمة ZnO codopés Al \ Ga و dopés Al, Ga بتركيزات $x = y = 1.85\%$, 3.125% , 4.16% تم بحثها باستخدام حسابات المبادئ الأولى. تظهر النتائج أنه يمكن إعداد ZnO co-dopé Al \ Ga بسهولة في حالة O الغنية مع استقرار أعلى من ZnO dopé Al et Ga علاوة على ذلك ، فإن دمج Al و Ga في ZnO يمثل خاصية بصرية وإلكترونية جيدة مع تحسن كبير في ZnO المشترك في المنشطات مقارنة بـ ZnO الأحادي والنقي. في حين أن الامتصاص لـ ZnO co-dopé Al \ Ga يصبح أقل من حالة ZnO النقية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. تؤكد العمليات الحسابية التي تستخدم HSE06 الوظيفية تأثير إدراج التبادل الدقيق على الخصائص الإلكترونية والبصرية. إن نتائج مادة أكسيد الزنك النقي، المدعم و co-dopé هي في اتفاق جيد مع الدراسات النظرية التجريبية وغيرها وتؤكد قابليتها للاستخدام في الأجهزة الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: TCO ، ZnO co-dopé Al \ Ga ، Ab initio calculations ، الخصائص الإلكترونية ، الخصائص البصرية ، الامتصاصية



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

A hybrid density functional study of optical and electronic properties of Al\Ga-codoped ZnO



O. Lassar*, G. Merad, S. Lardjane, H. Si Abdelkader*

Laboratory of Materials Discovery, Unit of Research Materials and Renewable Energies, LEPM-URMER, University of Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

TCO
Al\Ga co-doped ZnO
Ab initio calculations
Electronic properties
Optical properties
Absorbance

ABSTRACT

The energetic, electronic structures and optical properties of Al-, Ga-doped and Al\Ga-codoped ZnO systems with the concentration $x = y = 3.125\%$ have been investigated using first-principles calculations. The results show that the Al\Ga-codoped ZnO can be easily prepared at O-rich condition with higher stability than that of Al- and Ga-doped ZnO. Furthermore, the incorporation of Al and Ga into ZnO present a good optical and electronic property with significant improvement for the ZnO co-doped compared to monodoped and pure ZnO. While, the absorbance of Al\Ga-codoped ZnO becomes lower than the case of pure ZnO in the UV region. The calculations using HSE06 functional underline the impact that inclusion of exact exchange has on the electronic and optical properties.

1. Introduction

In order to improve photovoltaic systems, Transparent Conducting Oxides (TCO's) have attracted a lot of attention because of their use as transparent electrodes in solar cells for their good electrical conductivity combined with high transparency on all the extent of the visible spectrum and near infrared. Zinc oxide (ZnO) is a member of the TCO family. It is a semiconductor oxide which has very interesting properties. The non-toxicity and abundance on the earth of its components make it an ideal candidate used as transparent electrical contact for optoelectronic components. It has been proved that the best dopants for transparent conducting ZnO films were Al and Ga. Optical and electrical properties and high thermal and chemical stability make Al doped ZnO (AZO) one of the most promising materials for TCO. While Ga-doped ZnO (GZO) has interesting properties for conductivity; therefore, co-doping with Al and Ga can greatly improve the performance of this material [1,2]. Many studies of group III impurity doped ZnO are discussed in theoretical and experimental works. A few density functional calculations have been applied to study the electronic and optical properties of AZO and GZO. H. Chung et al [3] studied the Ga-doped ZnO with various concentrations of gallium and A. Abbassi et al [4] have investigated the optical absorption, transmittance and optical constants of Al- and Si-doped ZnO. The results find that Ga and Al enhance the band gap and transparency. Experimentally, H. Agura et al. [5] investigated a series of thin films of AZO and S.M, Park et al. [6] studied the optical and electrical properties for GZO using method of pulsed laser deposition. Their results showed that an average transmittance about 88% in the visible light. Furthermore, some experimental study treats Al\Ga-codoped ZnO (AGZO) such as R. Ebrahimifard et al [7] where AGZO was synthesized via sol-gel route using dip coating method. The results proved the capability of co-doped samples in optoelectronic and the possibility of obtaining co-doped AGZO transparent conductive thin films with lower resistivity compared to conventional AZO thin films and also achieving commercial advantages compared to costly GZO thin films. J. Liu et al. [8] indicated that AGZO thin films exhibit excellent transparencies and conductivities and higher average

* Corresponding authors.

E-mail addresses: wafae2910@hotmail.com (O. Lassar), hayet.siabdelkader@mail.univ-tlemcen.dz (H. Si Abdelkader).<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.10.135>Received 26 June 2018; Received in revised form 19 September 2018; Accepted 23 October 2018
0030-4026/© 2018 Elsevier GmbH. All rights reserved.

transmittance compared to AZO and GZO thin films. The lowest resistivity of $8.12 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ is attained on the AGZO thin films.

Our study is based on the Al and Ga co-doped ZnO in order to use it as an antireflection layer in photovoltaic solar cells. The challenge of this work is to study this material theoretically with a concentration $x = y = 3.125\%$ by using the HSE06 approach which gives very good results at the optical gap level. For this reason, the electronic structure and optical properties of Al-, Ga- doped and Al\Ga co-doped ZnO were calculated using the pseudo-potential method implemented in the VASP code within the framework of density functional theory (DFT) with various treatments for exchange correlation functional using GGA-PBE, GGA-PBE + U and HSE06.

2. Theoretical approach

First-principle calculations were performed using the Projector Augmented Wave (PAW) pseudo-potentials [9] as implemented in the Vienna ab initio Simulation Package (VASP) code [10,11], based on Density Functional Theory (DFT) [12,13]. The exchange correlation effect was treated using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) version of the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [14]. The Hubbard-type correction (U) [15] was then applied to Zn 3d orbitals to provide an accurate description of the electronic structure. In our calculations, we used the effective U parameter ($U_{\text{eff}} = U - J$) of 9 eV. The exchange parameter J was set at 1 eV [16]. We also employed the Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional (HSE06) [17–19] for the calculation of the exchange-correlation energy. Generally, the HSE06 give much better band gaps results, which are close to the experimental ones. The fraction of Hartree-Fock exchange α was fixed to its standard value 0.25. The valence electron configurations were $3d^{10}4s^2$ for Zn, $2s^22p^4$ for O, $3s^23p^1$ for Al and $5s^24d^{10}5p^1$ for Ga. The electronic wave function was expanded in plane waves up to a kinetic energy cut-off of 500 eV. Structural relaxations were carried out until the maximum force on each atom was less than 0.01 eV/\AA and the convergence tolerance of the total energy was 10^{-5} eV per atom. Based on the Monkhorst-Pack scheme [20], the Brillouin zone was sampled by a $9 \times 9 \times 9$ k-point mesh for pure ZnO, using the GGA-PBE and GGA-PBE + U approaches, and a $4 \times 4 \times 4$ k-point mesh for the HSE06 approximation. We adopted k-point meshes of $3 \times 3 \times 3$ GGA-PBE and $2 \times 2 \times 4$ (HSE06) for supercells containing 64 atoms.

3. Results and discussions

3.1. Structural parameters

The hexagonal unit cell of ZnO contains two Zinc atoms and two oxygen atoms as shown in Fig. 1 (a). Each zinc atom is surrounded by four oxygen atoms in a tetrahedral configuration: one vertical and three horizontal oxygen neighbors. The average bond lengths are represented by Zn-O^V and Zn-O^H . The periodic supercell was used to simulate the doping and co-doping systems with the concentration 3.125%: $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ (AZO), $\text{Zn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}$ (GZO), $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Ga}_y\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}$ (AGZO). The atomic ratios have the following values: $x = \text{Al} / (\text{Al} + \text{Zn}) = 0.03125$ and $y = \text{Ga} / (\text{Ga} + \text{Zn}) = 0.03125$. For this concentration, a $4 \times 2 \times 2$ supercell of wurtzite unit cell of ZnO containing 64 atoms was constructed; where in two atoms of Zn are replaced by Al and Ga atoms to simulate AGZO model. The supercell models for AGZO are represented in Fig. 1(b). For comparison, AZO and GZO monodoped models are constructed by substituting one atom of Zn by Al atom and Ga atom, respectively. The calculated structure parameters and average bond lengths of pure, doped and codoped ZnO systems after relaxation process using GGA are summarized in Table 1. The lattice parameters of pure ZnO are very close to the experimental [21] and other theoretical results [22,23]. From these results, it can be seen a slightly change in volumes of mono-doped and co-doped ZnO compared to the pure case. Concerning the AGZO, AZO and GZO models, the Zn-O^V and Zn-O^H bonds lengths were slightly longer than the ones of the ZnO. The bonds lengths of Al-O^V , Al-O^H , Ga-O^V and Ga-O^H were shorter than the Zn-O bonds lengths with the order $(\text{Al-O} < \text{Ga-O} < \text{Zn-O})$. The contraction in Al-O and Ga-O bonds and the change in the volumes can be explained by the fact that Zn ions with a ionic radius (0.74 \AA) were replaced by Al^{3+} and Ga^{3+} ions, which have smaller ionic radius (0.54 and 0.62 \AA). In addition they are mainly related to the large difference in electronegativity between Zn, Ga and Al following the order $\text{Al} (1.61) < \text{Zn} (1.65) < \text{Ga} (1.81)$. Our results are close to the result of Y. Lin et al [24] and F. Qiang et al [23].

3.2. Formation energies

To investigate the stability of Al-, Ga- and Al/Ga doping, the formation energies of pure ZnO and doping ZnO systems were evaluated according to the following formulas:

$$\Delta E_{\text{form}}^{\text{ZnO}} = E_{\text{pure}} - (\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}}) \tag{1}$$

$$\Delta E_{\text{form}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{pure}} + n_{\text{Zn}}\mu_{\text{Zn}} - n_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}} - n_{\text{Ga}}\mu_{\text{Ga}} \tag{2}$$

Where E_{pure} and E_{defect} correspond to the total energies of pure and doped ZnO ; μ_{Zn} , μ_{O} , μ_{Ga} and μ_{Al} are the chemical potentials of Zn, O, Ga and Al elements, respectively ; n_{Zn} represent the number of Zn atoms removed from pure ZnO supercell and n_{Ga} and n_{Al} are the number of Ga and Al atoms that have been added to the ZnO supercell.

The atomic chemical potential depends on samples preparation conditions. For oxygen and zinc, we consider the conditions imposed by the formation of ZnO: Zn-rich and O-rich conditions. μ_{O} and μ_{Zn} in ZnO are related by $\mu_{\text{ZnO}} = \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}}$. Under Zn-rich conditions, the Zn chemical potential is given by the energy of single Zn atom in hexagonal bulk Zn ($\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}(\text{metal})}$) and the chemical potential of oxygen μ_{O} is determined by the formula:

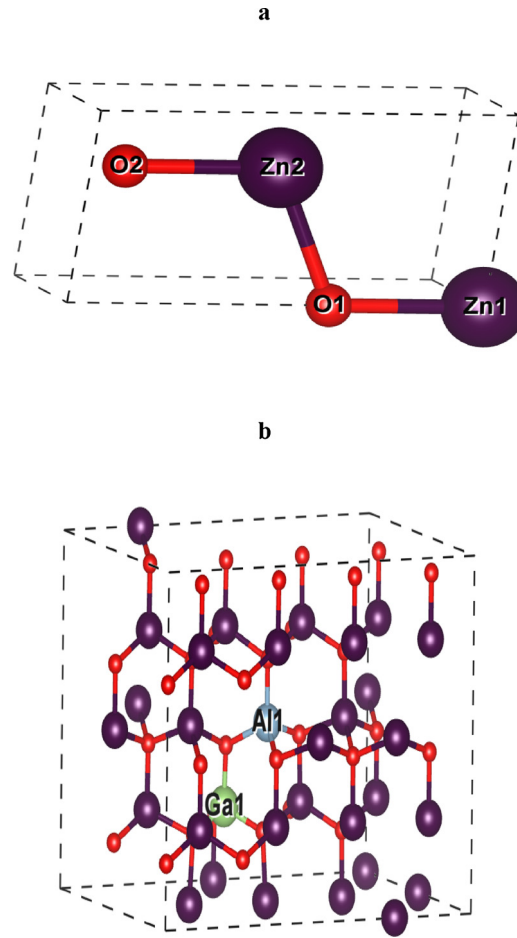


Fig. 1. (a) Unit cell of undoped ZnO (b) $4 \times 2 \times 2$ supercell of $Al_{0.0312}Zn_{0.9376}Ga_{0.0312}O$.

Table 1

Crystal structures parameters and the average bond lengths Zn-O^H, Zn-O^V, Al-O^H, Al-O^V, Ga-O^H and Ga-O^V of pure, doped and codoped ZnO systems.

Property	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Bond length (Å)					
				Zn-O ^H	Zn-O ^V	Al-O ^H	Al-O ^V	Ga-O ^H	Ga-O ^V
Pure ZnO	3.251	5.234	23.952	1.976	1.986	—	—	—	—
Theo. a	3.250	5.245	24.136	—	—	—	—	—	—
Exp. Ref. b	3.249	5.201	23.772	—	—	—	—	—	—
$Al_{0.0312}Zn_{0.9688}O$	3.213	5.366	23.986	1.977	1.988	1.794	1.801	—	—
$Ga_{0.0312}Zn_{0.9688}O$	3.219	5.372	24.102	1.976	1.989	—	—	1.903	1.910
$Al_{0.0312}Zn_{0.9376}Ga_{0.0312}O$	3.218	5.369	24.074	1.980	1.999	1.904	1.910	1.796	1.839

Ref.^a [22], Ref.^b [21].

$\mu_O = \mu_{ZnO} - \mu_{Zn}$, while under O-rich conditions, μ_O can be obtained from the fundamental state energy of the O₂ molecule ($\mu_O = \frac{\mu_{O_2}}{2}$) and μ_{Zn} is determined as follows: $\mu_{Zn} = \mu_{ZnO} - \mu_O$. The chemical potentials of Al and Ga are determined using the respective formulas: $\mu_{Al} = (\mu_{Al_2O_3} - 3\mu_O)/2$ and $\mu_{Ga} = (\mu_{Ga_2O_3} - 3\mu_O)/2$.

The calculated formation energies of pure, doped and co-doped ZnO using GGA-PBE are given in Table 2. The formation energies of pure ZnO are in excellent agreement with the available experimental data [25]. It is well known that the system with lower energy is the more stable. The obtained results reveal that Ga and Al atoms preferentially substitute Zn sites under both O-rich and Zn-rich growth conditions. We further note that ΔE_{form} of Al, Ga and Al/Ga doping in Zn-rich conditions are clearly higher than in O-rich conditions, this indicates that the Al, Ga and Al/Ga doping ZnO can be easily prepared under O-rich conditions. For Al/Ga co-doped ZnO, the formation energies under O-rich conditions show that the stability of this system is higher than that of Al- and Ga-doped ZnO system, implying that the co-doping could be experimentally easier.

Table 2
Formation Energies ΔE_{form} (in eV) of pure, doped and codoped ZnO systems.

Systems	ΔE_{form} (eV)	
ZnO	-3.43	O-rich
Exp. Ref.a	-3.60a	-8.58
$Al_{0.0312}Zn_{0.9688}O$	Zn-rich	-6.20
$Ga_{0.0312}Zn_{0.9688}O$	-5.09	-11.92
$Al_{0.0312}Zn_{0.9376}Ga_{0.0312}O$	-2.71	
	-4.94	

Exp. Ref.a [25].

3.3. Electronic properties

The total and partial densities of states of pure ZnO are represented in Fig. 2.

Using GGA-PBE approximation (Fig. 2a), the calculated band gap energy of ZnO is about 0.79 eV, only 23% of the experimental data, which is a common problem of GGA-PBE. In order to solve this problem, the GGA + U approximation was used (Fig. 2b) and gave a calculated gap value about 1.90 eV, which is better than GGA-PBE and in good agreement with other reports [26]. This result is still significantly different with the experimental one of 3.44 eV.

The HSE06 approach is one of the most widely used approximations for estimating band gap energy. The obtained band gap energy of pure ZnO by this approximation (Fig. 2c) is 3.5 eV. This gap is overestimated but it is comparable with the experimental value (3.44 eV) [27]. For the ZnO co-doped Ga and Al, with the concentration $x = y = 3.125\%$ using the HSE06 approximation, the conduction band partially filled close to the Fermi level (Fig. 3), related to the 4 s Ga states and 3 s Al, becomes wider and the Fermi level moves to the minimum of the conduction. That means a better metallic behavior. Besides, the impurity states of both Ga and Al are extended deep into the conduction band, implying a good electronic conductive behavior. These results are related to pronounced Burstein-Moth-effect (B-M effect) and extend the apparent optical band gap. B-M effect demonstrates that the excitation of an electron from valence band to conduction band in doped semiconductor needs more energy due to the accumulation of the electron in the conduction band caused by dopant excessive electrons. This optical band gap is measured between the valence band maximum (VBM) and the fermi level in the conduction band (CBM) and give 4.20 eV. In addition, the optical band gap of AGZO more increased than AZO, GZO as can be seen in the Table 3. Our results prove that the electrical conductivity is improved for the co-doped ZnO compared to the doped and pure ZnO. The improvement in electrical conductivity in our compounds can be explained by the increasing carrier concentration in the conduction band caused by the substitution of the Zn^{2+} by X^{3+} , where X = Al, Ga.

3.4. Optical properties

In this section, we present the optical processes at a microscopic level from the complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, where ω is the angular frequency. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ can be demonstrated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions using the equation [28,29]:

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \right) \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2W_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{CK+e_1q} | u_{vk} \rangle \langle u_{CK+e_2q} | u_{vk} \rangle^* \tag{3}$$

Where the indices c and v refer to conduction and valence band states respectively and u_{CK+e_1q} and u_{CK+e_2q} are the cell periodic part of the orbital at the k -point k , and e_1 and e_2 are components of the unit vector, e is elementary charge, ϵ_{vk} and ϵ_{ck} are energy levels and Ω is volume of the primitive cell.

The real part of the dielectric tensor $\epsilon_1(\omega)$ is obtained by the usual Kramers-Kronig transformation.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} \tag{4}$$

With P standing for the principal value of the integral.

The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of the material determines the nature of transition in oxide semiconductors and can be calculated directly from the dielectric function by the following formula:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega}{C} \right) [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

Fig. 4 represents the absorption coefficient versus the wavelength (nm) for Al, Ga doped and Al\Ga co-doped ZnO with $x = y = 3.125\%$ in comparison with the pure compounds using the HSE06 approach. The analysis of this figure allows that the absorption coefficient of pure ZnO is low in the visible region and shift to zero. That is in good accordance with experimental studies on thin film [30]. The doped ZnO shows the extension of the absorption edge towards lower wave lengths. The comparison of these different dopants show that the absorption edge decreased from about 350 nm in the case of Ga doped ZnO to 340 nm in the case of Al doped ZnO and 320 nm in the case of Al/Ga co-doped ZnO. Whereas, for all dopants, we notice that the absorption coefficients in the

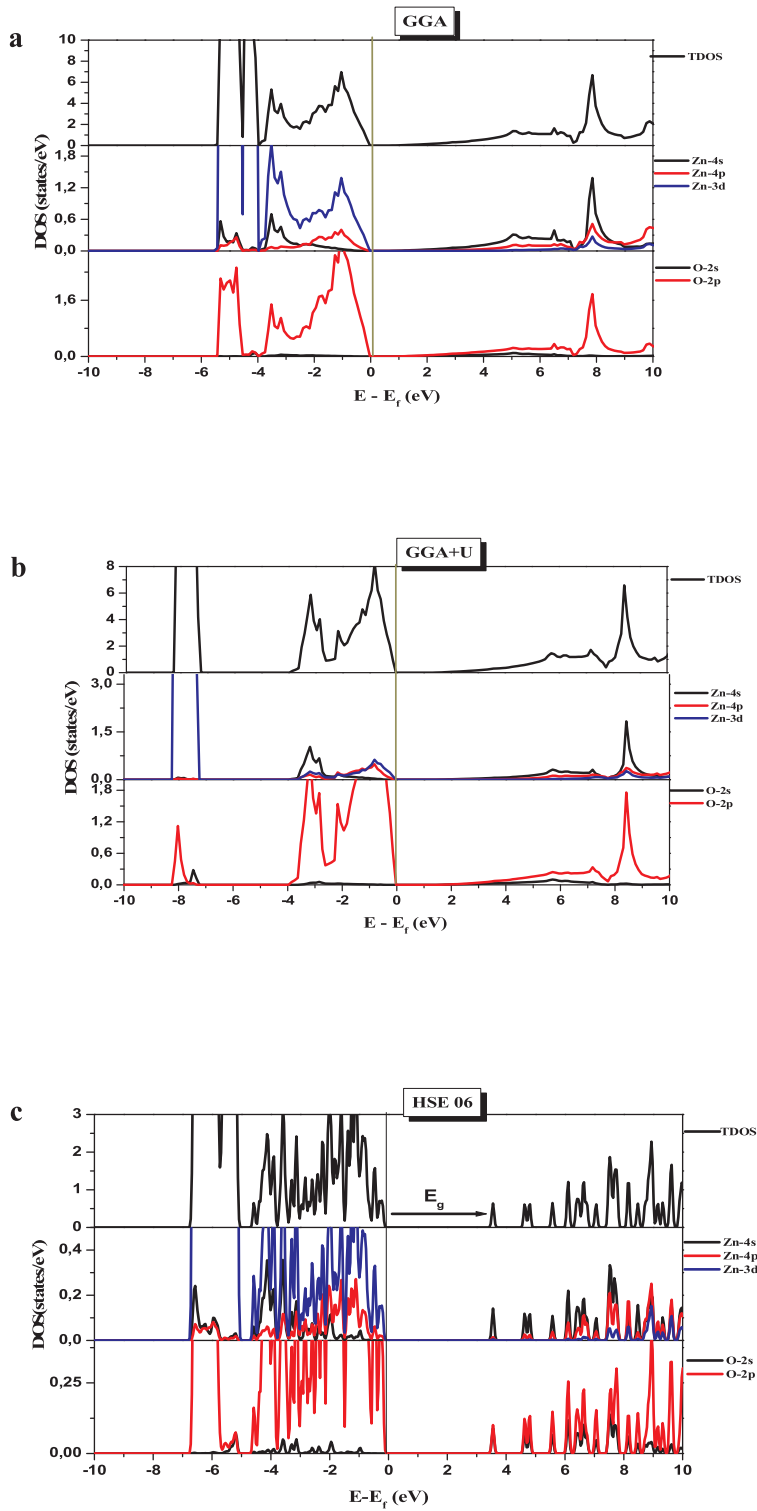


Fig. 2. Total and partial DOS of pure ZnO using (a) GGA-PBE(b) GGA-PBE + U (c) HSE06 approximations.

UV region increase and remain less than in un-doped ZnO. The absorbance of AGZO becomes lower than the case of pure ZnO in the UV region. These results mean that a blue shift or absorbance appears in Al, Ga co-doped ZnO samples. This is due to the fact that the wide optical gap obtained for the three models as well as the increase in the concentration of the free carriers generate a shift towards the blue of the absorption threshold which leads to an increase in the width of the optical window in the region UV–vis. Moreover, the

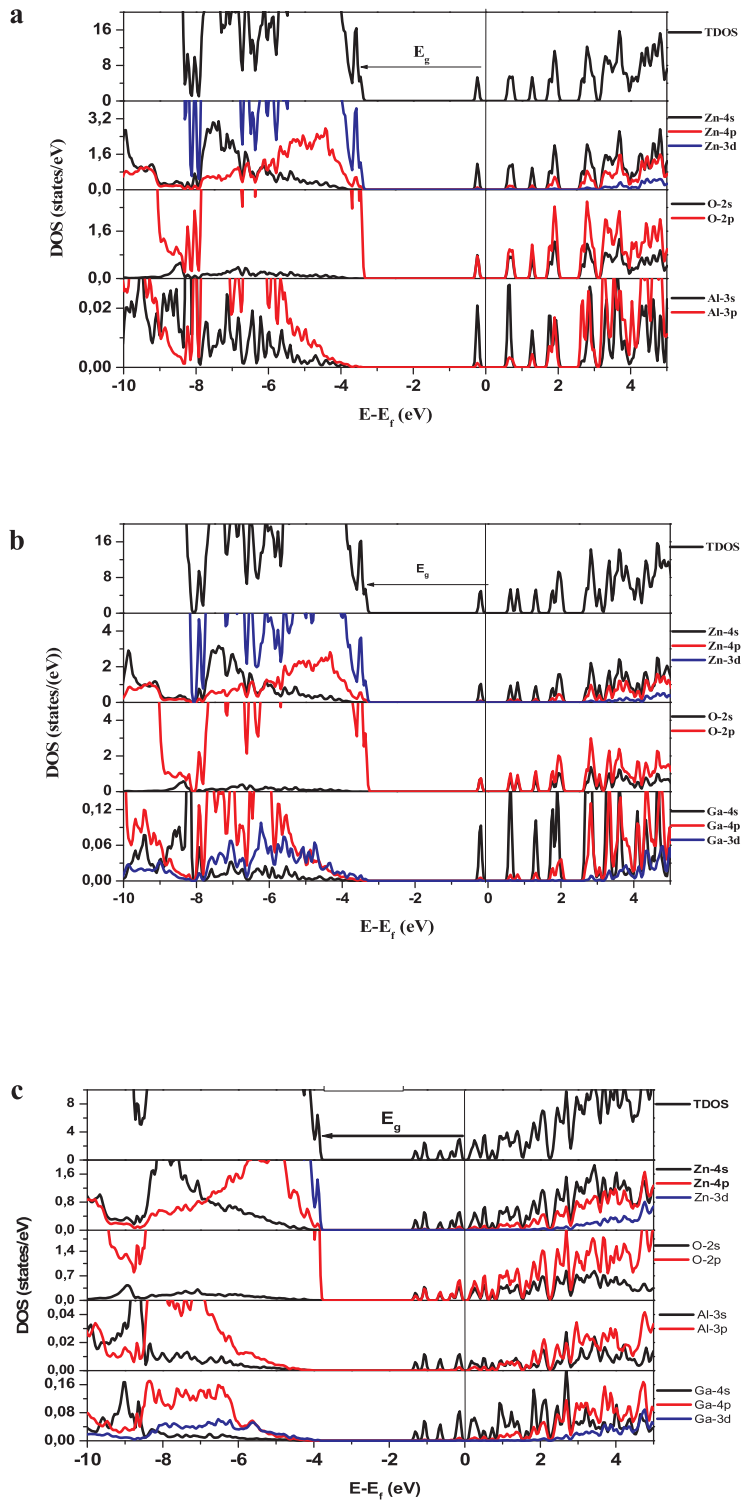
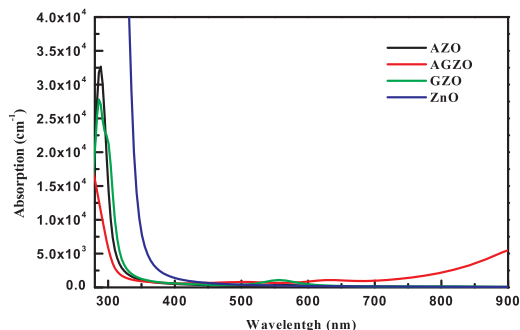


Fig. 3. Total and partial DOS of doped ZnO ($x = y = 3.125\%$) using HSE06 approximation for (a) Al-doping, (b) Ga-doping, (c) Al/Ga-codoping.

degree of shift to blue (AGZO > AZO > GZO) is related to the enlargement of the optical gap attributed to the Burstein-Moss effect; it is also reported in many experimental studies concerning Al, Ga co-doped ZnO [31]. On the other hand, it appears that the AGZO model increasingly increases the absorbance in the near infrared Fig. 4. This is possibly the result of the occupation of the interstitial sites by the dopant atoms having a higher concentration so causing distortions in the array and consequently a decrease in the band

Table 3The calculated optical band gap of Al, Ga doped and codoped ZnO systems with $x = y = 3.125\%$.

	AZO	GZO	AGZO
Optical band gap E_g (eV) $x = y = 3.125\%$	3.59	3.54	4.20

**Fig. 4.** The variation of the absorption coefficients of Al-, Ga-doped and Al/Ga-codoped ZnO, comparing to the pure case using HSE06 approximation.

gap width. This effect is known as the re-normalization effect of the band gap (BGN effect) [32].

4. Conclusion

To conclude, the main work presented here is an investigation of the influence effect of doping and co-doping with Al and Ga on ZnO with a concentration $x = y = 3.125\%$ using first-principles calculations. Results clearly demonstrate that:

- i) The calculated formation energy results show that the AGZO can be easily prepared at O-rich condition.
- ii) The calculations using HSE06 functional underline the impact that inclusion of exact exchange has on the electronic and optical properties.
- iii) After including Al and Ga atoms as dopants by substituting the Zn atoms using the HSE06 approximation, the donor levels appear in the conduction band and the Fermi level shifted upward into the conduction band resulting in typical n-type conductive characteristics, while the optical energy gaps exceeded that of pure ZnO.
- iv) The incorporation of Al and Ga into ZnO with the atomic ratios $x = y = 3.125\%$ shows good electronic and optical properties compared to AZO, GZO and pure ZnO. The absorbance of AGZO becomes lower than the case of pure ZnO in the UV region. These results mean that a blue shift or absorbance appears in Al, Ga co-doped ZnO samples.

References

- [1] J. Nomoto, M. Konagai, T. Miyata, T. Minami, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 861–866.
- [2] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, T. Kuboi, Phys. Stat. Sol. (RRL) 1 (2007) R31–R33.
- [3] Wu HC, Peng YC, C.C. Chen, Opt. Mater. 35 (2013) 509–515.
- [4] A. Abbassi, H.E. Zahraouy, A. Benyoussef, Opt. Quant. Electron. 47 (2014) 1869–1880.
- [5] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Thin Solid Films 445 (2003) 263–267.
- [6] S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, Thin Solid Films 513 (2006) 90–94.
- [7] R. Ebrahimi, M.R. Golobostanfard, H. Abdizadeh, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 252–259.
- [8] J. Liu, W.J. Zhang, D.Y. Song, Q. Ma, L. Zhang, H. Zhang, X.B. Ma, H.Y. Song, Ceram. Int. 40 (2014) 12905–12915.
- [9] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [10] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558–561.
- [11] G. Kresse, J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864–B871.
- [13] A. Iwaszuk, M. Nolan, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 12995–13007.
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B B46 (1992) 6671–6687.
- [15] V.I. Anisimov, I.V. Solov'ev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 929.
- [16] S. Lardjane, G. Merad, N. Fenineche, A. Billard, H.I. Faraoun, J. Alloys. Compd. 551 (2013) 306–311.
- [17] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 118 (2003) 8207.
- [18] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 124 (2006) 219906.
- [19] J. Heyd, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 121 (2004) 1187.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192.
- [21] R.D. Vispute, V. Talyansky, S. Choo, R.P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J.B. Halpern, M.G. Spencer, Y.X. Li, L.G. Salamanca-Riba, A.A. Iliadis, K.A. Jones, Phys. Lett. 73 (1998) 348.
- [22] Y. Lee, Y.C. Peng, J.H. Lu, Y.R. Zhu, H.C. Wu, Thin Solid Films 570 (2014) 464–470.
- [23] Q. Fana, J. Yang, Y. Yub, J. Zhanga, J. Cao, Chem. Eng. Trans. 46 (2015).
- [24] Y.C. Lin, T.Y. Chen, L.C. Wang, S.Y. Lien, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) H599–H604.

- [25] G. Fan, Z. Huang, J. Jiang, J. Etal, *Therm Anal Calorim* 110 (2012) 1471, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2049-9>.
- [26] P. Palacios, K. Sanchez, P. Wahnnon, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2448–2451.
- [27] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251.
- [28] R. Ahuja, S. Auluck, J.M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4999–5005.
- [29] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112.
- [30] D. Fang, k. Lin, T. Xue, C. Cui, X. Chen, P. Yao, H. Li, *J. Alloys. Comp.* 589 (2014) 346–352.
- [31] O. Makukua, F. Mbaiwa, T.S. Sathiaraj, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14581–14586.
- [32] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1965219 pages.