



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par:

- **Azizi Khadidja**

Filière: Physique

Spécialité: Nano-Physique

Intitulé

Simulation Des Propriétés Structurales Et Électroniques Des
Oxydes Transparents Conducteurs Dopés

Devant le jury composé de:

Président	Dr. DAHMANE FETHALLAH	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	Dr. FATIHA BESAHAOUI	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt
Examineur	Dr. MOHAMED MOKHTARI	MCA	Centre universitaire de Tissemsilt

Année universitaire: 2019/2020

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail:

- ✓ A mes chers parents,
- ✓ A mes chères sœurs: Hadjer, Amina, Lila et ses enfants Mohamed, Yasmine et Riadh,
- ✓ A mes chers frères: Bayazid El Bestami et Hamed,
- ✓ A mes chères amies,
- ✓ A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur Madame **Besahraoui Fatiha** maître de conférences classe A au centre universitaire de Tissemsilt, de m'avoir encadrée et pour ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Monsieur **Dahmane Fethallah** maître de conférences classe A au centre universitaire de Tissemsilt d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Mokhtari Mohamed** maître de conférences classe A au centre universitaire de Tissemsilt d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à ma famille, mes enseignants : A. Bouhekka, F. Dahmen, K. Mokhtari et T. Zerrouki et à tous mes collègues A. Achich, C. Yousfi, S. Sahli, S. Bourass et W. Chehat.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I		
Figure I.1	Schéma simplifié de la structure de bandes du ZnO	5
Figure I.2	Conduction électrique à travers les états donneurs intrinsèques présents par les cations Sn^{+2}	6
Figure I.3	L'emplacement des matériaux TCO entre les métaux et les semiconducteurs selon la conductivité électrique	7
Figure I.4	Comparaison de la densité et de la mobilité électroniques des TCO avec celles des métaux et les semiconducteurs	7
Figure I.5	Spectre de transmission typique d'un oxyde	8
Figure I.6	Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz	10
Figure I.7	Représentation Schématiques des transitions électroniques via les états d'énergie de lacunes d'oxygène présents dans le gap du ZnO	12
Figure I.8	Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions	12
Figure I.9	Différence entre un dopage de type n et un dopage de type p d'un semiconducteur	
Figure I.10	Image d'une zincite (état naturel de ZnO).	14
Figure I.11	Schémas des structures cristallographiques de ZnO	14
Figure I.12	Structure wurtzite de ZnO.	15
Figure I.13	Schéma de la structure de bandes d'énergie de ZnO	16
Figure I.14	Spectre de transmission d'une couche mince de ZnO	16
Figure I.15	Structure standard d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS:Di-sélénium de galium d'indium de cuivre	17

CHAPITRE II		
Figure II.1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.	28
Figure II.2	Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.	30

Figure II.3	Schéma d'un potentiel Muffin-Tin	30
Figure II.2	Forme schématique du potentiel complet	31
Figure II.3	Organigramme des programmes du code Wien2k	36

CHAPITRE III

Figure III.1	Les trois phases de la structure cristalline de ZnO : (a) Phase wurtzite, (b) Phase zinc blende, (c) Phase rocksalt.	39
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA.	42
Figure III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase blende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.	43
Figure III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de ZnO dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	43
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.	44
Figure III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans ses trois phases calculée en utilisant l'approche GGA.	44
Figure III.7	Première zone de Brillouin de la maille hexagonale de ZnO avec les points k de haute symétrie correspondants.	48
Figure III.8	Structure de bandes d'énergie de ZnO wurtzite calculée par : (a) PBE-GGA, (b) GGA-mBJ.	49
Figure III.9	Représentation schématique d'un gap direct et indirect dans un semiconducteur	50
Figure III.10	Densités d'états totale et partielle de ZnO calculées par l'approche GGA.	51
Figure III.11	Densités de charges électroniques de ZnO calculée par GGA	52
Figure III.12	Structure hexagonale d'une supercellule de ZnO dopé par : (a) 12.5 %, (b) 25%, (c) 50%.	55
Figure III.13	Structure hexagonale d'une supercellule (2×2×2) de ZnO dopé par 6.25% d'Aluminium	55

Figure III.14	Courbes de variation de l'énergie en fonction du volume de ZnO :Al.	57
Figure III.15	Variation des paramètres de maille de ZnO en fonction du pourcentage du dopage.	58
Figure III.16	Structure de bande d'énergie de ZnO dopé par 6.25% d 'Aluminium calculée par les approches : (a) GGA, (b) GGA-mBJ.	59
Figure III.17	Structure de bande d'énergie de ZnO dopé par 12.5% d 'Aluminium calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.	59
Figure III.18	Structure de bande d'énergie de ZnO dopé par 25% d 'Aluminium calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.	60
Figure III.19	Structure de bande d'énergie de ZnO dopé par 50% d 'Aluminium calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.	60
Figure III.20	Evolution de l'énergie du gap de ZnO dopé en fonction du pourcentage de dopage.	61
Figure III.21	Schéma simplifié du phénomène de remplissage d'états du à l'effet de de Burstein-Moss dans un semiconducteur dégénéré	63
Figure III.22	Schéma simplifié de la structure de bandes d'un TCO fortement dopé et l'élargissement du gap optique	63
Figure III.23	Structure de bandes totale et partielle de ZnO dopé par 6.25% d'Aluminium calculée par l'approche PBE-GGA.	64
Figure III.24	Structure de bandes totale et partielle d'énergie de ZnO dopé par 12.5% d 'Aluminium calculée par l'approche PBE-GGA.	65
Figure III.25	Structure de bandes totale et partielle d'énergie de ZnO dopé par 25% d'Aluminium calculée par l'approche PBE-GGA.	65
Figure III.26	Structure de bandes totale et partielle d'énergie de ZnO dopé par 50% d'Aluminium calculée par l'approche PBE-GGA	66

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I		
Tableau I.1	Quelques propriétés optiques de ZnO.	17

CHAPITRE III		
Tableau III.1	Quelques paramètres physiques de ZnO.	39
Tableau III.2	Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Zn et O.	40
Tableau III.3	Rayons muffin-tin (Rmt) des éléments composants de ZnO	41
Tableau III.4	Paramètres de structure à l'équilibre de ZnO dans ses phases : wurtzite (B4), zinc-blende (B3) et rock-salt (B1).	46
Tableau III.5	Valeurs des énergies des bandes interdites de ZnO calculées par PBE-GGA et GGA-mBJ en comparaison avec celles trouvées expérimentalement et numériquement avec d'autres approches.	50
Tableau III.6	Valeurs de Rmt des éléments Zn, O et Al des supercellules (2×2×1) et (2×2×2) calculées par l'approche PBE-GGA.	56
Tableau III.7	Paramètres de structure à l'équilibre de ZnO : Al en comparaison avec ceux de ZnO non dopé.	57
Tableau III.8	Variation de l'énergie du gap de ZnO dopé en fonction du pourcentage de dopage.	61

Résumé

Dans ce mémoire de Master, une simulation numérique des propriétés physiques de ZnO non-dopé et dopé en aluminium a été menée en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2k. Les propriétés structurales et électroniques de ZnO ont été calculées en utilisant les approches GGA et GGA-mBJ. Lors de calcul des propriétés structurales de ZnO non-dopé, nous avons constaté que la phase wurtzite est plus stable par rapport aux phases rocksalt et blende. Un bon accord a été obtenu entre nos résultats et les résultats expérimentaux. Le calcul de la structure de bandes d'énergie a démontré que le ZnO possède un gap direct de 2.8 eV. Le calcul de la densité de charges électronique a démontré que la liaison chimique Zn-O est de type ionique.

Le dopage de ZnO par l'aluminium a été introduit numériquement en utilisant des supercellules de type $(2 \times 2 \times 2)$ et de $(2 \times 2 \times 1)$ qui conviennent aux concentrations de 6.25 %, 12.5 %, 25 % et 50 %. L'étude de la stabilité structurale de ZnO:Al a démontré une petite diminution des paramètres de maille a et c en fonction du pourcentage du dopage. Ceci est dû à la contraction du réseau hexagonal lors du dopage. En plus, nous avons prouvé qu'un dopage de 50 % n'a pas altéré la structure hexagonale de ZnO. Le calcul de la structure de bandes d'énergie de ZnO:Al par les approches GGA et GGA-mBJ a démontré une diminution de l'énergie du gap en augmentant le pourcentage du dopage de 6.25 % à 25 %, puis, un élargissement pour une concentration de 50 %. Ce comportement est accompagné avec un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Ce résultat est en accord avec l'expérience qui assimile ce comportement à l'effet de Burstein-Moss produit dans les TCOs fortement dopés.

Le calcul de la densité d'états (DOS) de ZnO:Al, pour chaque pourcentage de dopage, a démontré que la bande de conduction est constituée d'orbitales 2p de O et 3s, 3p de Al. Ce qui indique la présence des cations d' Al^{+3} interstitiels en excès. Des nouveaux pics liés aux orbitales 2p-O et 3d-Zn sont apparus dans la bande de valence en augmentant la concentration du dopage. Ceci est dû à la présence des cations de Zn^{+2} en excès liés aux anions O^{2-} . Ce résultat est en bon accord avec l'expérience qui suggère qu'un excès des cations de Zn^{+2} améliore la stœchiométrie et la cristallinité de ZnO.

Mots clés : Oxydes transparents conducteurs, approches GGA et mBJ, méthode FP-LAPW, code Wien2k, semiconducteurs dopés.

Abstract

In this Master project, a numerical study of the physical properties of undoped and doped ZnO:Al is carried out by using FP-LAPW method executed in Wien2k program. The structural and electronic properties of ZnO were calculated using the GGA and GGA-mBJ approximations. According to the structural properties calculations of the undoped ZnO, we have deduced that the wurtzite phase is most stable comparing to rocksalt and blende phases. A good agreement was obtained between our results and the experimental ones. The bands structure calculations have demonstrated that undoped ZnO exhibits a direct band gap of 2.8 eV. The electron charge density calculated by this method, has indicated a charge transfer between Zn and O. This behavior is responsible of the ionic bonding character in ZnO.

The doping procedure was introduced, numerically, by using (2×2×2) and (2×2×1) supercells corresponding to 6.25 %, 12.5 %, 25 % and 50 % doping concentrations. Through the structural stability studies of ZnO: Al; we have observed a little diminution in hexagonal lattice constants with the increasing of doping concentration. This is due to the lattice contractions during the incorporation of doping elements. Furthermore, we note that 50 % of doping concentration conserves the structure of hexagonal lattice. The bands structure analysis of ZnO: Al highlighted by using GGA and GGA-mBJ approximations have showed a reduction in the gap energy by increasing the doping concentration from 6.25 % to 25 %, then, an expansion for 50 % of concentration. Thus, the Fermi level was shifted towards the conduction band with the increasing of doping concentration. This result is in agreement with the experience which suggests that this behavior is attributed to Burstein-Moss effects produced in high doped TCOs.

The calculation of the density of states (DOS) of ZnO: Al has demonstrated that the conduction band consists of O-2p, Al-3s and Al-3p states according to a hybridization process. This indicates the presence of an exceeded Al⁺³ interstitial cations. New peaks attributed to O-2p et Zn-3d states have been appeared in valence band density with the increasing of doping concentration. This is due to the present exceeded Zn⁺² cations bound to O⁻² anions. This is in good agreement with the experiments which suggest that an excess of Zn⁺² cations can improve the stoichiometry and the crystallinity of ZnO.

Keywords: Transparent conducting oxides, GGA and mBJ approximations, FP-LAPW method, Wien2k code, doped semiconductors.

ملخص

في هذه المذكرة تم عمل دراسة رقمية للخصائص الفيزيائية لمركب اكسيد الزنك (ZnO) النقي والمنشط بالألمنيوم باستخدام الطريقة النظرية FP-LAPW المطبقة في البرنامج الرقمي WIEN2K. الخصائص البنيوية والالكترونية تم استخراجها باستعمال التقريبات النظرية GGA و GGA-mBJ. الخصائص البنيوية لا اكسيد الزنك النقي تم حسابها في بنياته البلورية الثلاث blende , rocksalt و wurtzite حيث وجدنا ان البنية البلورية wurtzite هي الاكثر استقرارا. وقد تم التحصل على نتائج متقاربة جدا مع النتائج التجريبية. اما بالنسبة لنتائج حساب بنية نطاق الطاقات، تبين ان المركب ZnO يملك مجال طاقي محظور (gap) مباشر بقيمة 2.8 eV وبحساب كثافة شحناته الالكترونية، تبين ان ذراته مرتبطة برابطة ايونية.

تم تنشيط مركب اكسيد الزنك، رقما، بذرات الالمنيوم عن طريق انشاء خلايا بلورية كبيرة من نوع (2×2×2) و(1×2×2) بنسب تركيزية مختلفة من الالمنيوم المنشط 6.25% : 25% , 12.5% , و 50% . من خلال دراسة الخصائص البنيوية، في الحالة المستقرة والمحسنة، لوحظ تناقص في ابعاد بنية المركب المنشط وفقا لتزايد نسبة تركيز الالمنيوم. اضافة الى ذلك، لاحظنا ان التنشيط بتركيز 50% لم يخرّب البنية البلورية للمركب. اما بالنسبة لنتائج حساب بنية نطاق الطاقات لا اكسيد الزنك المنشط، لكل نسبة تركيز باستعمال التقريبات GGA و GGA-mBJ فقد لاحظنا تناقص في طاقه المجال المحظور وذلك وفق ارتفاع نسبة التركيز من 6.25% الى 25% ثم يرتفع وفق التركيز 50%. يصاحب ذلك السلوك صعود مستوى فيرمي نحو نطاق الطاقات الناقلة بارتفاع نسبة التركيز. علما ان هذه النتيجة تتوافق مع النتائج التجريبية التي ترفق هذا السلوك الى أثر بورستين-موس الملاحظ في الاكسيدات الشفافة الناقلة المنشطة بتركيز كبيرة.

من خلال نتائج حساب كثافة مستويات الطاقة لا اكسيد الزنك المنشط لكل نسبه تركيز، قد تبين ان نطاق الطاقات الناقلة يتكون اساسا من مدارات p2 للأكسجين ومدارات 3s و 3p للالمنيوم. هذا يدل على تواجد ايونات الالمنيوم في الداخل. اما نطاق الطاقات المتكافئة فقد تم ملاحظة ظهور قمم جديدة لمستويات تكافؤيه جديده تتوافق مع المستويات p2 للأكسجين و d3 للزنك وهذا كلما زاد تركيز التنشيط. هذه النتيجة تدل على تواجد فائض في شوارد الزنك المترابطة مع شوارد الاكسجين. هذه النتائج تتوافق بشكل جيد مع النتائج التجريبية التي اثبتت ان تواجد فائض في شوارد الزنك يعمل على تحسين البنية البلورية لأكسيد الزنك ويحسن ايضا توازن العناصر المتفاعلة.

الكلمات المفتاحية: الأوكسيدات الشفافة الناقلة, التقريبات النظرية GGA و mBJ, الطريقة النظرية FP-LAPW, البرنامج الرقمي WIEN2K, اشباه النواقل المنشطة.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE I : Etat de l'art sur les oxydes transparents conducteu	16
Introduction	17
1. Définition d'un oxyde transparent conducteur	17
2. Propriétés physiques des oxydes transparents conducteurs	17
2.1. Propriétés électriques	18
2.2. Propriétés optiques	21
3. Applications technologiques des oxydes transparents conducteurs	22
3.1. Capteurs de gaz	22
3.2. Systèmes optoélectroniques	23
4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopé	24
4.1. Les oxydes transparents conducteurs intrinsèques	24
4.2. Les oxydes transparents conducteurs extrinsèques (dopés)	24
4.2.1. <i>Les TCOs dopés de type n</i>	26
4.2.2. <i>Les TCOs dopés de type p</i>	26
5. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc	26
5.1. Propriétés structurales	26
5.2. Structure de bandes d'énergie	29
5.3. Propriétés optiques	29
5.4. Applications technologiques	30
Conclusion	31
CHAPITRE II : Méthodes Et Approches Théoriques De Calcul De La Structure Electronique Des Matériaux Cristallins	32
Introduction	33
1. Hamiltonien moléculaire	33
1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	34
1.2. Approximations de Hartree-Fock	34
1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	35
1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
1.3.2. Les équations de Kohn et Sham	36
1.3.2.1. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	37

<i>a). Approximation de la Densité Locale</i>	38
<i>b). Approximation du Gradient Généralisé</i>	38
<i>c). Fonctionnelle de Tran et Blaha</i>	39
1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham	39
2. Méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham	40
2.1. Méthodes des pseudopotentiels	40
2.2. Méthodes tous-électrons	41
2.3. Approximations théoriques sur le potentiel	41
2.3.1. <i>Approximation du potentiel Muffin-Tin</i>	41
2.3.2. <i>Approximation du potentiel complet</i>	42
3. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques	43
3.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées	43
3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	44
3.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Complet	45
3.4. Méthode Ondes Planes Augmentées et Linéarisées en Orbitales Locales	46
4. Code WIEN2k	46
5. Déroulement de calcul	47
5.1. Initialisation	47
5.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)	47
5.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental	48
Conclusion	49
CHAPITRE III : Résultats et Interpretations	50
Introduction	51
1. Paramètres physiques de ZnO	51
2. Détails de calcul	52
3. Résultats et discussions	52
3.1. Résultats de calcul sur le ZnO non-dopé	53
3.1.1. <i>Propriétés structurales</i>	53
3.1.2. <i>Propriétés électroniques</i>	57
3.1.2.1. Structure de bandes d'énergie	57
3.1.2.2. Densités d'états totale et partielle	60
3.1.2.3. Densité de charge	62
3.2. Résultats de calcul sur le ZnO dopé	63
3.2.1. Détails de calculs	63

3.2.2. Stabilité structurale	66
3.2.3. Structures de bande d'énergie	68
3.2.3.1. Effet de Burstein-Moss	71
Conclusion	76
REFERENCES	77
CONCLUSION GENERALE	82

INTRODUCTION GENERALE

La technologie des dispositifs optoélectroniques a connu un développement énorme et accéléré durant ces dernières années. Ceci est dû à l'exploitation continue de nouvelles propriétés physiques de la matière. Une grande attention a été accordée aux oxydes transparents conducteurs (TCOs) en raison de leurs propriétés physiques intéressantes. L'existence de leur double propriété de conductivité électrique et de transparence optique dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique. Les premières découvertes de cette classe des matériaux, étaient en 1907 suite à des travaux scientifiques du physicien allemand Karl Bädeker [1] qui a découvert pour la première fois, l'oxyde de cadmium (CdO). Plus tard, de nombreux TCOs sont apparus tels que le dioxyde d'étain (SnO_2) qui a breveté par l'américain Harold McMaster en 1947[2], l'oxyde d'indium (In_2O_3) et l'oxyde de zinc (ZnO).

L'oxyde de zinc (ZnO) a des applications potentielles dans divers domaines technologiques. Son large gap fait de lui un bon candidat pour des applications optoélectroniques telles que la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs ultraviolet ou de diodes laser émettant dans le bleu ou l'ultraviolet. Le ZnO présente, également, des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles. Notant que des couches minces du ZnO dopées sont souvent introduites dans quelques dispositifs optoélectroniques, afin d'améliorer leur rendement optique et électrique. Le premier ZnO dopé de type n à l'aluminium (ZnO:Al ou AZO) a été élaboré, pour la première fois, en 1971 [3]. Depuis ce temps, plusieurs recherches scientifiques ont été menées sur le dopage des TCOs.

Le travail scientifique entretenu dans ce mémoire consiste à étudier les propriétés structurales et optoélectroniques d'oxyde de zinc (ZnO) non dopé et dopé en aluminium. Cette étude numérique est basée sur les méthodes ab initio à savoir la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode FP-LAPW, introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), n'utilise que les propriétés intrinsèques du matériau. La DFT a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques. La structure de bandes d'énergie et la densité

d'états électronique sont ainsi déterminées numériquement, en utilisant les approches GGA et mBJ-GGA. Ces deux approches théoriques ont porté la solution qui permet aux méthodes quantiques du premier-principe, de se développer et d'arriver à un niveau très développé, en calculant l'énergie totale, la structure de bandes d'énergie, la densité d'états (DOS) et toutes les propriétés physiques possibles avec une précision très satisfaisante.

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'effet d'un dopage de type n en Al sur les propriétés physiques de ZnO. Cette étude, des propriétés structurales et électroniques, est menée en utilisant les approches GGA et mBJ implémentées dans le code Wien2k.

Après une introduction générale, notre mémoire comprend trois grands chapitres:

- Le premier chapitre contient deux parties. Dans la première, nous faisons une présentation générale sur les différentes propriétés physiques et applications technologiques des TCOs. La deuxième partie est consacrée à ZnO dont nous décrivons ses différentes propriétés structurales, optiques ainsi que sa structure de bandes d'énergie.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons une description détaillée des méthodes ab initio utilisées dans le calcul des propriétés physiques des matériaux. Ainsi, nous décrivons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec ses approximations théoriques adoptées dans la littérature. Nous rappelons, également, les différentes méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous décrivons, ainsi, le code de calcul Wien2k.
- Dans le dernier chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de la simulation numérique des propriétés structurales, électroniques de ZnO à l'état pur et dopé. Ces résultats sont commentés et comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux réalisés.

Enfin, nous terminons le mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I

État de l'Art sur les Oxydes Transparents
Conducteurs

Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (Transparents Conducting Oxides : TCOs) sont des matériaux qui possèdent à la fois une transparence optique dans le domaine visible et une conduction électrique relativement élevée. Cette combinaison physique intéressante a constitué un enjeu industriel important qui a permis d'introduire différents matériaux TCOs tels que ZnO, SnO₂, In₂O₃, Cd₂SnO₄, CdSnO₂, ... dans le développement technologique. Le gap des TCOs est de type « direct » et son énergie est au minimum supérieure à 3.1 eV [4]. Cette caractéristique facilite les transitions électroniques et conduit par la suite à une conduction électrique importante. Les TCOs sont considérés comme des semiconducteurs non intentionnellement dopés ayant une résistivité électrique qui peut atteindre une valeur de $10^{-4} \Omega cm$ d'ordre de grandeur lors d'un dopage [5,6]. Dans ce chapitre nous allons rappeler les différentes propriétés physiques et applications technologiques des TCOs. Ainsi, nous décrirons les propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO) qui est l'objet de notre étude. Nous introduisons une partie importante, qui décrit les mécanismes physiques du dopage ainsi que ses effets sur les propriétés optoélectroniques des oxydes transparents conducteurs.

1. Définition d'un oxyde transparent conducteur

Les oxydes transparents conducteurs sont des oxydes métalliques (Metal Oxide : MO) constitués d'un élément métal (M) et d'un élément oxygène (O). Ces oxydes métalliques sont des semiconducteurs ayant une large bande interdite (gap) qui possèdent des caractéristiques optoélectroniques dont on peut les améliorer par le dopage. L'élément dopant peut être un métal, un métalloïde ou un dopant non métallique.

2. Propriétés physiques des oxydes transparents conducteurs

Le compromis entre la transparence dans le visible et la conduction électrique est impossible d'un point de vue physique. Par exemple, les métaux, qui possèdent une conduction électrique élevée, réfléchissent une grande partie du spectre visible grâce à leurs électrons libres. Les verres, qui sont des isolants électriques, transmettent totalement la lumière visible. Donc, à la première vue, l'association de ces deux propriétés est irréalisable. Cependant, les semiconducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1 eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont physiquement transparents dans le domaine du visible. Grâce à un dopage, l'apport d'impuretés ajoutées

(type donneurs) augmente le nombre d'électrons libres et par conséquent la conduction électrique augmente pour en faire un semi- métal.

Les TCOs possèdent une structure de bandes d'énergie particulière. Une vision simple de leur structure de bandes est représentée sur la Figure I.1. En effet, la combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal) forment les liaisons moléculaires π_p liantes et π_p^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement aux liaisons π_p qui forment le haut de la bande de valence (BV). De même la combinaison de l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales moléculaires σ_s liantes et σ_s^* antiliantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la création de σ_s^* formant le bas de la bande de conduction (BC).

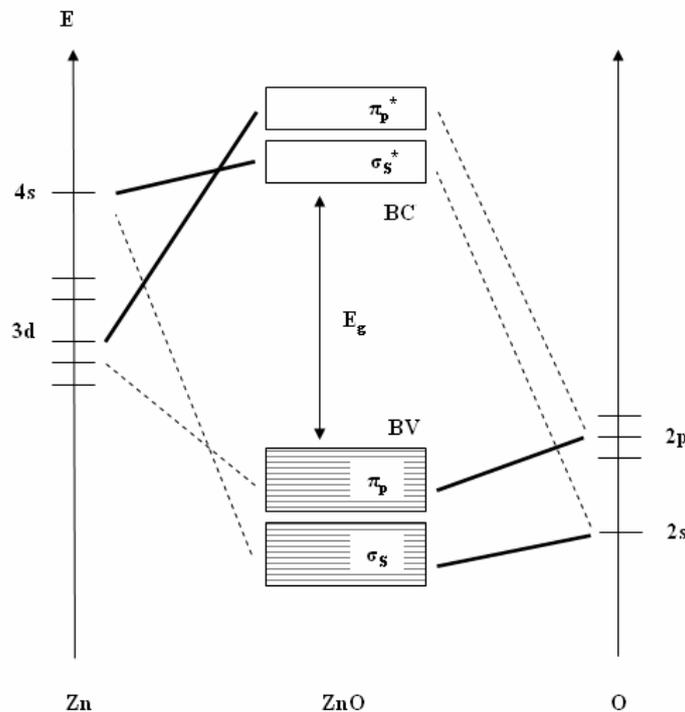


Figure I.1. Schéma simplifié de la structure de bandes d'énergie du ZnO [7].

En résumé, la bande de valence essentiellement composée des orbitales 2p de O et la bande de conduction essentiellement composée de l'orbitale ns de M. La transition des électrons est donc faite le long des orbitales ns de M.

2.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des TCO sont étudiées depuis les années 1970 [8]. La conductivité électrique dans un TCO est due aux défauts ponctuels intrinsèques (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles) ou aux défauts extrinsèques

présents par des impuretés lors d'un dopage [9]. La formation des lacunes d'oxygène est liée à des échanges entre le TCO et sa vapeur qui résultent de l'entrée ou du départ d'atomes d'oxygène du volume. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène du réseau cristallin à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semiconducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons (elle est nommée une lacune neutre). Elle peut céder 1 ou 2 électrons sous l'effet de la température et par conséquent, elle sera soit simplement ou doublement ionisée. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des cations métalliques M^{+X} . Ils deviennent alors des cations M^{+X-1} ou M^{+X-2} et se comportent comme des donneurs d'électrons. La conductivité électronique pourrait alors se produire en raison de la mobilité des électrons à partir des sites de M^{+X-1} ou M^{+X-2} vers les sites de M^{+X} .

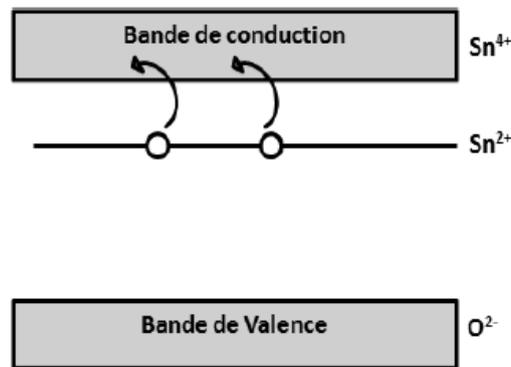


Figure I.2. Conduction électrique à travers les états donneurs intrinsèques présents par les cations Sn^{+2} [10].

La conductivité électrique (σ) est exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

Avec :

e est la charge élémentaire de l'électron

n est la concentration des électrons

μ est la mobilité électronique

ρ est la résistivité électrique définie comme l'inverse de la conductivité électrique.

Selon leur conductivité électrique, les matériaux sont classés en trois catégories : isolants, conducteurs et semiconducteur. La conductivité typique des TCOs est située au milieu de celle des conducteurs (métaux) et les semiconducteurs dopés, puisque les TCOs sont considérés comme des semiconducteurs dégénérés ou dopés de type n [11].

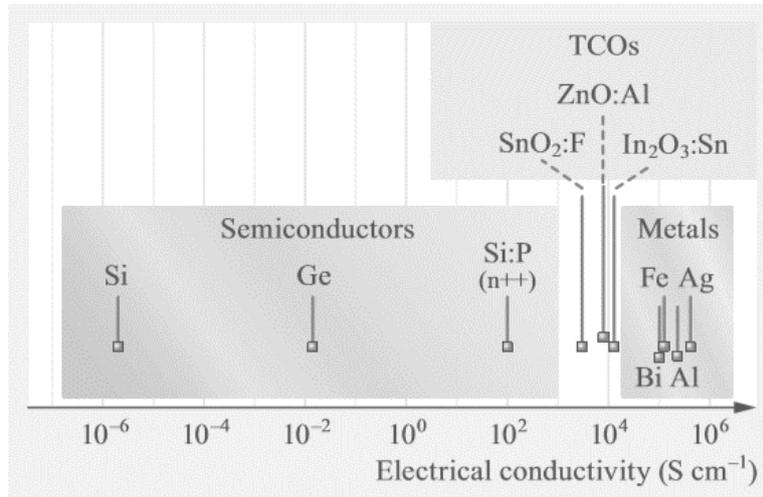


Figure I.3. L'emplacement des matériaux TCOs entre les métaux et les semiconducteurs selon la conductivité électrique [11].

Nous notons que la conductivité électrique élevée des TCOs est liée à la concentration ou la densité des porteurs de charges et à leur mobilité électronique (I.1). La mobilité des TCOs n'est pas très différente de celle des métaux typiques tels que l'Argent (Ag). Chaque TCO peut être considéré comme un métal à faible concentration en porteurs de charges (une concentration de l'ordre de 10^{20}cm^{-3} faible devant celle de 10^{23}cm^{-3} pour les métaux) (Figure I.4).

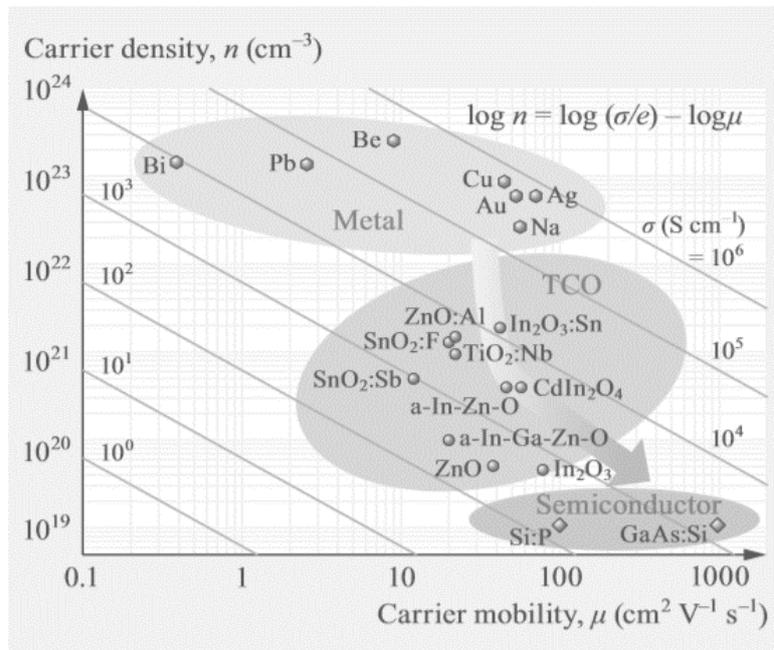


Figure I.4. Comparaison de la densité et de la mobilité électroniques des TCOs avec celles des métaux et les semiconducteurs [11,12].

2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau dépendent des mécanismes d'interaction rayonnement-matière. La transmission optique est l'une des propriétés optiques importantes qui déterminent la qualité optoélectronique d'un TCO. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple d'un spectre de transmission optique d'un TCO est donné sur la figure I.5 qui présente une fenêtre optique (une région de transparente) couvrant une grande partie du spectre visible.

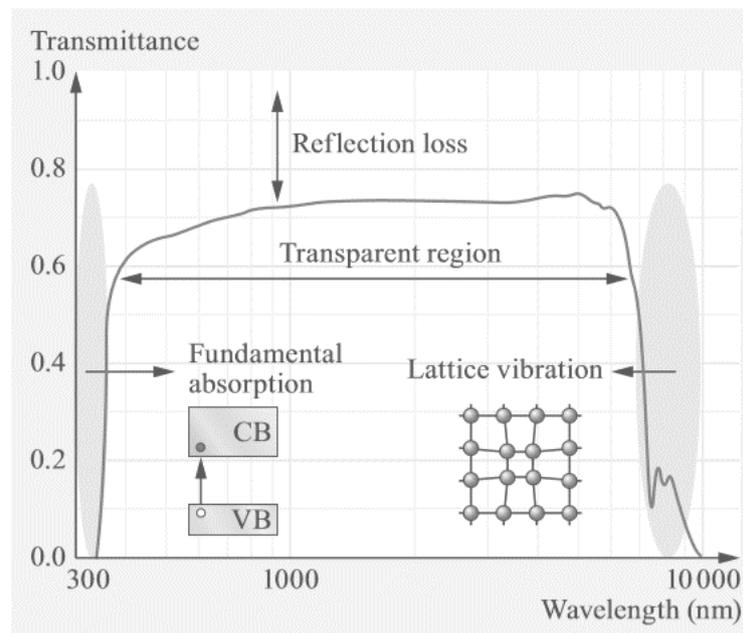


Figure I.5. Spectre de transmission typique d'un oxyde [11].

Cette fenêtre est localisée entre deux régions d'absorption optique (là où la transmission de la lumière est très faible). À faible longueur d'onde (< 300 nm) dans le domaine de l'ultraviolet (UV), l'absorption optique est dominée par les transitions radiatives bande à bande. En effet, les photons incidents avec une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence qui passeront, ensuite, vers la bande de conduction.

À haute longueur d'onde (> 10000 nm) dans le domaine de l'infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau et l'absorption optique est contrôlée par la vibration du réseau. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [13].

En effet, dans le cadre de cette théorie, les électrons libres d'un conducteur qui subissent une faible excitation lumineuse de faible fréquence oscillent à la fréquence de l'onde incidente en créant une vibration collective appelée oscillation plasma. Il en résulte une réflexion de la lumière à la surface des conducteurs.

Cependant, si l'onde électromagnétique a une fréquence plus élevée, les électrons libres ne peuvent pas osciller rapidement à la fréquence de la lumière incidente et par conséquent, elle est transmise à travers le conducteur sans provoquer sa réflexion à la surface. La fréquence de seuil maximale qui permet l'oscillation du plasma est appelée la fréquence du plasma ω_p et peut être exprimée par [14] :

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (I.2)$$

La longueur d'onde λ_p correspond à la fréquence du plasma ω_p est exprimée par :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \frac{2\pi c}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 m_e}{n}} \quad (I.3)$$

Avec :

c exprime la célérité de la lumière.

ϵ_0 est la permittivité du vide.

e est la charge électronique.

m_e est la masse de l'électron.

3. Applications technologiques des oxydes transparents conducteurs

Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux prometteurs. Leur double propriété de conduction et de transparence, dans le domaine du visible, a permis d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications telles que les écrans plats [15], les afficheurs à cristaux liquides [16], les dispositifs piézo-électriques [17], miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF) [18], photodétecteurs [19]...etc. Notant que les propriétés physiques des TCOs sont fortement liées aux méthodes de dépôt suivies. Leur forte réflectivité dans la région infrarouge, permettent un grand nombre d'applications sous forme des poudres ou couches minces, du domaine des capteurs de gaz et à celui des applications photovoltaïques et optoélectroniques.

3.1. Capteurs de gaz

Les TCOs représentent une grande sensibilité à certains gaz. En effet, le gaz présent peut être adsorbé à la surface d'un TCO en capturant un électron libre présent dans une lacune

d'oxygène. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique du TCO. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé la sensibilité du capteur TCO. Notant que le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Un capteur de gaz est composé de deux éléments, l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique mesurable. Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (Figure I.6).

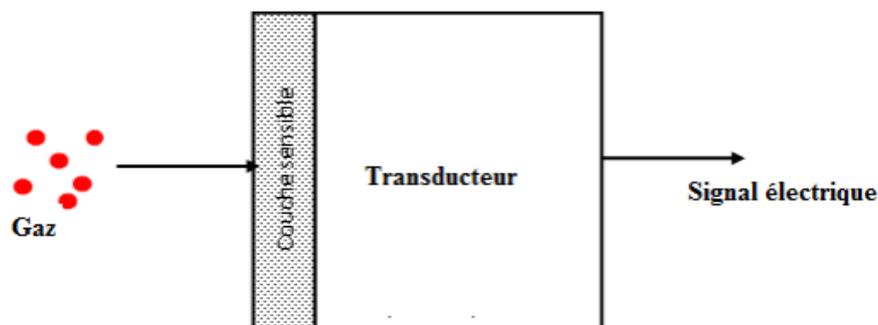


Figure I.6. Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz [20].

Des capteurs à éthanol et à humidité ont pu être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [21]. Des capteurs de NO_2 ont aussi été réalisés avec du ZnO dopé à l'étain [22]. Notant que le dopage des TCOs peut, notamment, améliorer leur sensibilité aux gaz détectés [23].

3.2. Systèmes optoélectroniques

Les TCOs sont incorporés dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LEDs) organiques ou inorganiques, les cellules solaires et les phototransistors. Dans les cellules solaires, les oxydes métalliques, constituent une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n ou p. Le silicium permet la transformation des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes pour la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium. Ces couches possèdent une forte transmission optique associée à une forte conductivité électrique. Entre autres, des jonctions PN de type n- ZnO /p-Ga:N sont ainsi réalisées avec des couches TCOs semiconductrices [24] ou encore

des jonctions PN de type p-SrCu₂O₂/n-ZnO [25]. Par ailleurs, de nombreuses recherches sont menées sur le ZnO de type p pour des applications potentielles dans les diodes LEDs [26, 27].

4. Les oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopé

4.1. Les oxydes transparents conducteurs intrinsèques

Les TCOs sont des semiconducteurs à gap direct et large. La conductivité électrique de ces matériaux est due essentiellement aux défauts intrinsèques présents par les lacunes d'oxygène qui provoquent une non-stœchiométrie dans ces matériaux. Selon la structure de bandes d'énergie, ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux d'énergie localisés qui se comportent comme des états donneurs d'électrons qui s'ionisent sous un effet excitant. Par exemple, l'oxyde de zinc présente une énergie d'une première ionisation de 0.59 eV sous la bande de conduction (Figure I.7). Notant que les atomes interstitiels présents par les cations métalliques contribuent également dans la conduction des TCOs intrinsèques (Figure I.7).

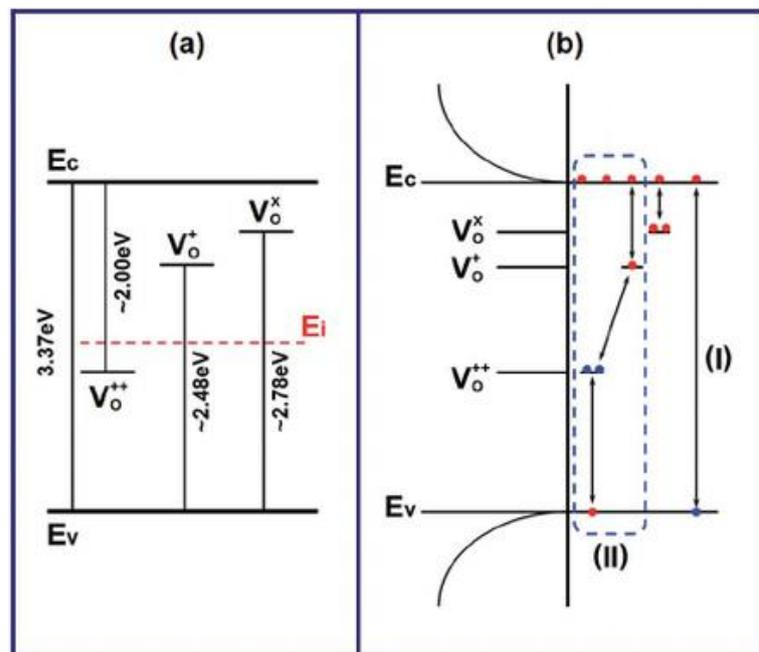


Figure I.7. Représentation Schématisées des transitions électroniques via les états d'énergie de lacunes d'oxygène présents dans le gap du ZnO [28].

4.2. Les oxydes transparents conducteurs extrinsèques (dopés)

Afin d'améliorer la conductivité électrique des semiconducteurs, il faut augmenter le nombre de porteurs de charges libres (électrons ou trous). Cela peut être réalisé par un processus de dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être fait en

créant des défauts ponctuels extrinsèques présents par des impuretés telles que les atomes interstitiels ou substitutionnels ou même les atomes dopants placés dans les sites de lacunes (Figure I.8).

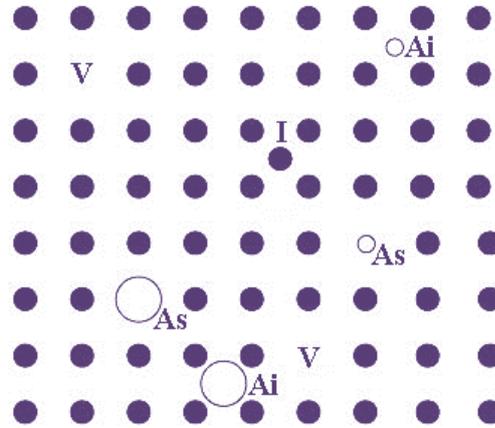


Figure I.8. Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions. V : lacune, I : auto-interstitiel, Ai : impureté interstitielle, As : impureté substitutionnelle.

Notant que le dopage est contrôlé par plusieurs paramètres physicochimiques tels que la solubilité solide des atomes du dopant dans le réseau du matériau hôte ainsi que la taille de l'atome dopant. Notant que suivant la valence des dopants ou la nature physique des sites d'implantations (sites donneurs ou accepteurs), nous citons deux types de dopages : un dopage de type n et un dopage de type p. Le type n induit des états d'énergie donneurs proches du bas de la bande de conduction. Par contre, les impuretés créées depuis un dopage de type p créent des états accepteurs près du haut de la bande de valence (Figure I. 9).

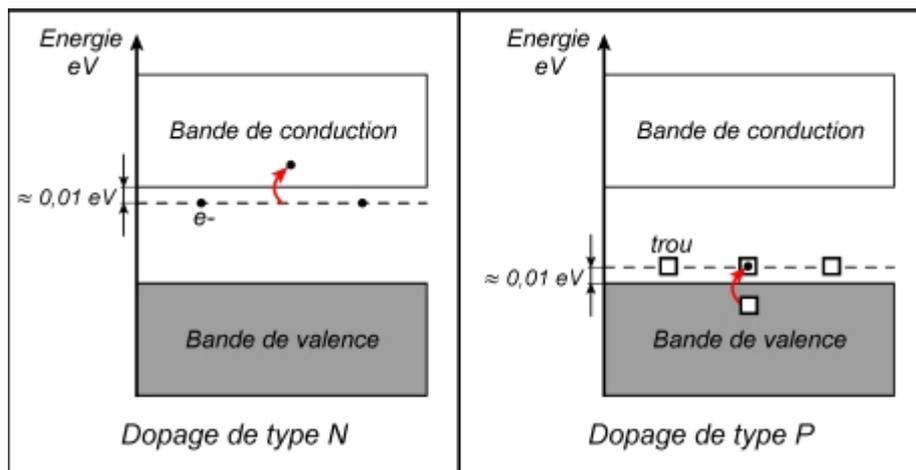


Figure I.9. Différence entre un dopage de type n et un dopage de type p d'un semiconducteur.

4.2.1. Les TCOs dopés de type n

Pour le cas des TCOs, le dopage de type n se fait par substitution sur le cation (le métal) ou sur l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. Par exemple, l'oxyde d'indium (In_2O_3) peut être dopé par du molybdène (Mo) [29] ou bien par le titane (Ti) [30] pour améliorer ses caractéristiques électriques. Le dopage à l'étain (Sn) donnant l'oxyde d'indium dopé étain (Indium Tin Oxide : ITO) [31]. Le dopage de l'oxyde de zinc (ZnO) est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium, le gallium, l'indium [32-34],.... etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que l'antimoine (Sb), le niobium (Nb), le thallium (Ta) [35, 36] ou par des métaux de transitions tels que le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni) [37],..... etc.

Le dopage par substitution sur l'anion d'oxygène est rare. Or, le dopage au fluor (F) est l'un des meilleurs dopants pour le SnO_2 [38]. Notant que des recherches sont ainsi menées sur le dopage de ZnO par le fluor mais aussi par le bore (B) [39] ou encore par le lithium (Li) [40].

4.2.2. Les TCOs dopés de type p

Les TCOs à l'état intrinsèque sont des semiconducteurs non intentionnellement dopés de type n. Ceci rend leur dopage de type p très difficile. Ces dernières années [41] le dopage de type p a été effectué sur certains oxydes transparents conducteurs. Le ZnO dopé p est le TCO le plus étudié. Son dopage est réalisé en introduisant des atomes dopants sur les sites de lacunes de Zinc ou de l'oxygène. Nous citons par exemple, le ZnO codopé par l'aluminium et l'azote ($\text{ZnO}:\text{Al-N}$) [42].

5. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Dans ce qui suit, nous décrivons quelques propriétés physiques et applications technologiques de l'oxyde de zinc (ZnO). Cette description est très importante car elle nous donne la plateforme physique de ce matériau qui va nous servir, par la suite, à comprendre son comportement lors du dopage.

5.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire composé de deux éléments (Zn et O) des groupes II et VI du tableau périodique. C'est matériau non toxiques, très abondants sur la terre et connu sous le nom de zincite à l'état naturel (Figure I.10).



Figure I.10. Image d'une zincite (état naturel de ZnO).

En cristallographie, l'oxyde de zinc possède trois phases cristallographiques différentes : wurtzite, blende et rocksalt. La phase wurtzite de type hexagonale possède une certaine stabilité dans des conditions normales. La phase zinc blende de structure cubique à faces centrés, instable et qui peut apparaître sous des pressions élevées. La troisième phase est la structure rocksalt qui peut avoir lieu sous des pressions très élevées.

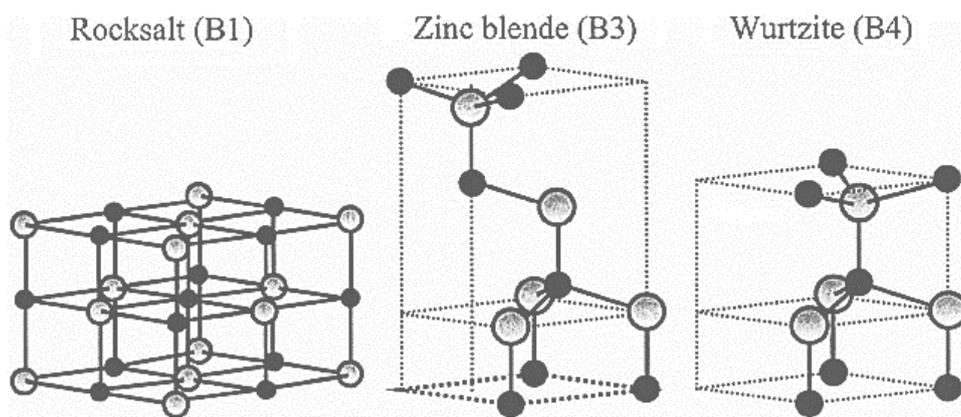


Figure I.11. Schémas des structures cristallographiques de ZnO.

La structure wurtzite est considérée la plus stable pour le ZnO [43]. Suivant cette structure, les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [43], et ou les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Figure I.12).

En fait, l'environnement de chaque ion n'a pas une symétrie exactement tétraédrique. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa (coordination est de 4:4). La structure wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : $O^{2-} : (0,0,0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$, $Zn^{+2} : (0,0,3/8), (2/3, 1/3, 7/8)$.

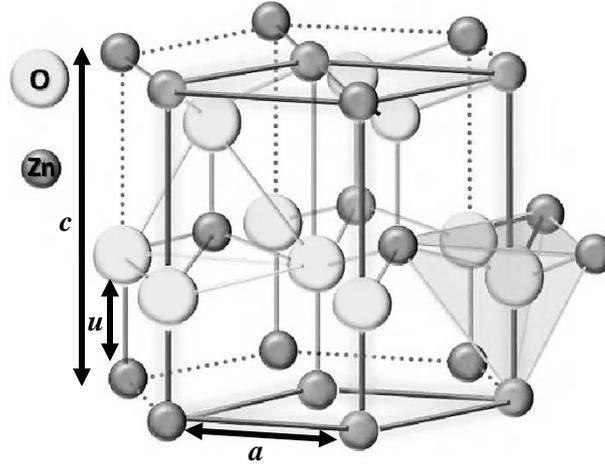


Figure I.12. Structure wurtzite de ZnO.

La maille hexagonale de la structure wurzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u (a étant le coté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe oz et u une coordonnée intérieure le long de l'axe C) qui déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{-2} et du cation Zn^{+2} .

La coordonnée u (paramètre sans dimension) est définie par la relation suivante :

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

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

$$0.225 \leq R_a / R_c \leq 0.414 \quad (I.5)$$

Où R_a et R_c représentent respectivement les rayons ioniques de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des calculs géométriques d'une structure hexagonale compacte (HC) :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} c, \quad \frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}, \quad 2R_a < a \quad (I.6)$$

Comme la structure H.C dérive de la structure C.F.C. de la blende, nous avons :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (I.7)$$

$$R_a (O^{-2}) = 1.4 \text{ \AA}, \quad R_a (Zn^{+2}) = 0.74 \text{ \AA} \quad (I.8)$$

Notant que, le ZnO est caractérisé par une forte énergie de cohésion de 1.89 eV [44], ce qui lui confère une structure d'une haute stabilité mécanique et thermique.

5.2. Structure de bandes d'énergie

La figure suivante est un schéma de la structure de bandes d'énergie de ZnO.

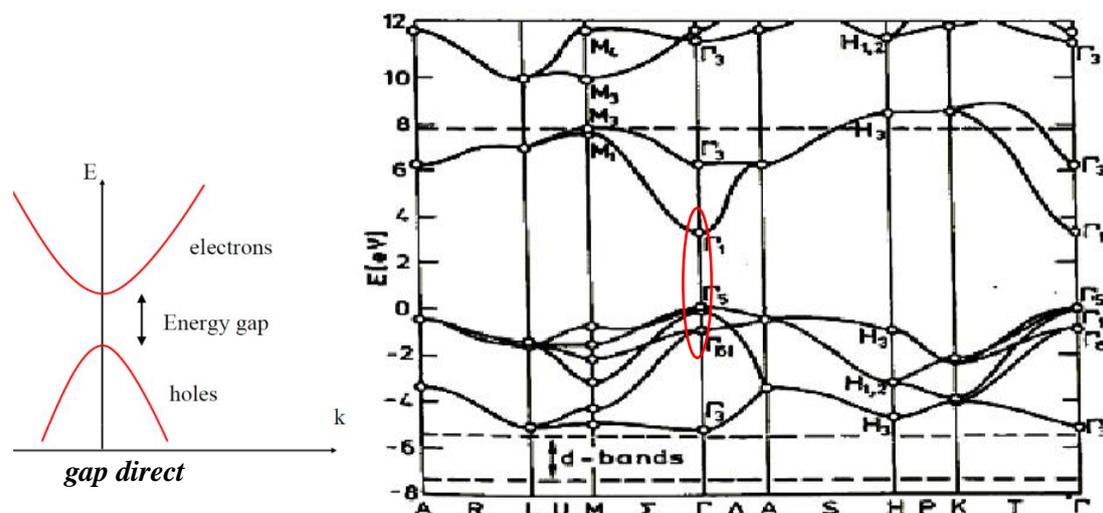


Figure I.13. Schéma de la structure de bandes d'énergie de ZnO [45].

Ce schéma démontre que l'oxyde de zinc est un semiconducteur qui possède un gap large de type direct de 3.37 eV (à 300 K), ce qui lui permet d'être transparent à la lumière visible. En plus, il bénéficie d'une grande énergie de liaison excitonique de 60 meV.

5.3. Propriétés optiques

De point de vue optique, l'indice de réfraction de ZnO, sous la forme massive, est égal à 2 [46]. Cependant, en couches minces, cet indice varie en fonction des conditions de croissance dont sa valeur varie entre 1,7 et 2,2 [47, 48]. En couche minces, le ZnO présente une transmittance plus de 90% (Figure I.14).

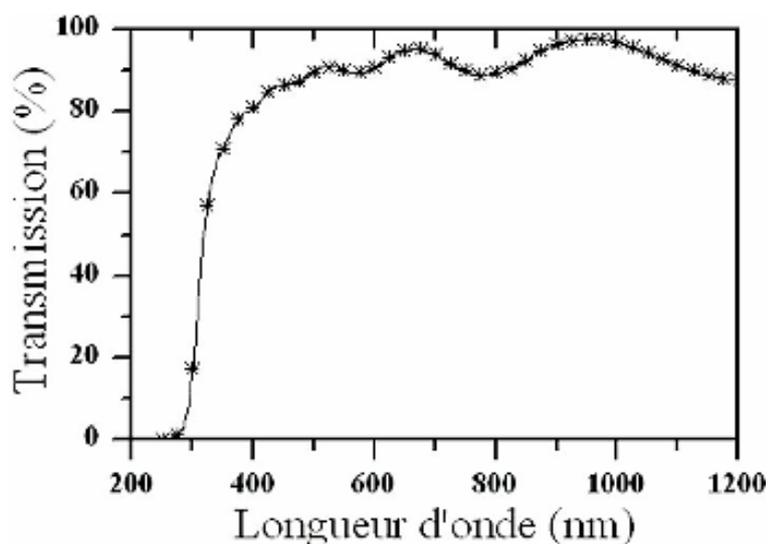


Figure I.14. Spectre de transmission d'une couche mince de ZnO [49].

Le tableau suivant récapitule quelques propriétés optiques de ZnO.

Coefficient d'absorption	104 cm ⁻¹
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90 %

Tableau I.1. Quelques propriétés optiques de ZnO.

5.4. Applications technologiques

À cause de ses propriétés optiques et électriques intéressantes, l'oxyde de zinc est devenu un candidat prometteur dans diverses applications technologiques telles que les écrans d'affichage, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules photovoltaïques...etc.

L'oxyde de zinc est très approprié dans le domaine du photovoltaïque vu sa transparence dans le visible et son gap qui se situe dans le proche UV ainsi que sa conductivité électrique élevée (0.54 Wcm⁻¹K⁻¹). Une couche mince de ZnO est introduite comme étant une électrode transparente dans une cellule photovoltaïque. En effet, cette couche sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact ohmique de la cellule, comme le montre la figure suivante d'une photopile (une cellule photovoltaïque qui constitue le plus petit élément d'une installation photovoltaïque).

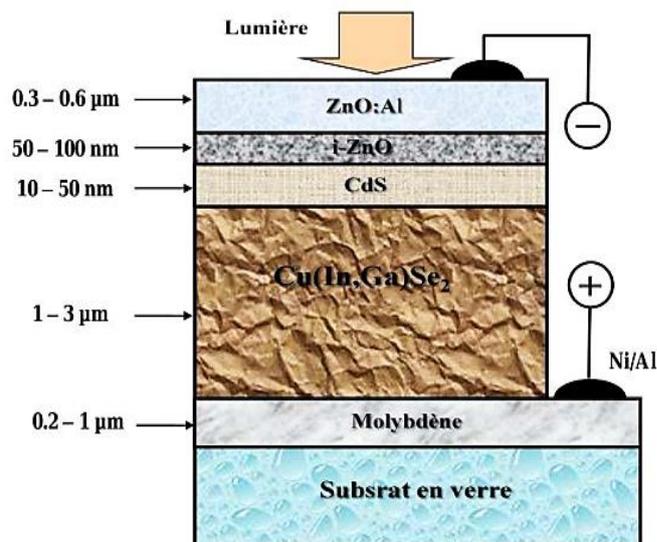


Figure I.15. Structure standard d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS : Di-sélénium de galium d'indium de cuivre [50].

Cette cellule est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant :

- Une électrode métallique arrière en molybdène déposée sur substrat de verre,
- Une couche absorbante Cu(In, Ga)Se_2 dont l'épaisseur peut varier de 1 à 3 μm ,
- Une couche tampon (CdS , ZnO) d'épaisseur de 10 à 100 nm chacune, assurant respectivement la jonction et l'absence de courts circuits,
- Une fenêtre de capture optique de ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique.

Conclusion

D'après les propriétés physiques des TCOs décrites dans ce chapitre, nous constatons que ce type de matériaux présente un grand intérêt technologique en raison de leur transparence dans le visible et leur conductivité électrique élevée. L'oxyde de zinc est considéré parmi les TCOs les plus appropriés dans divers applications technologiques telles que l'optoélectronique et les cellules photovoltaïques. Cette importance est issue de son double propriété de transparence et de conductance électrique. Cette propriété intéressante est due à sa structure cristallographique qui permet à l'excès des cations de Zn^{+2} de prendre les sites interstitiels et de se comporter comme des défauts intrinsèques dans la maille. Ainsi, les défauts intrinsèques dus aux lacunes d'oxygène peuvent contribuer dans l'amélioration de leur transparence dans le visible et leur conductivité électrique en créant des états donneurs intrinsèques proches du bas de la bande de conduction.

CHAPITRE II

Méthodes et Approches Théoriques de
Calcul de la Structure Électronique des
Matériaux Cristallins

Introduction

Les propriétés optiques et électriques des matériaux dépendent fortement de leur structure de bandes d'énergie et leur densité d'état (Density of State : DOS). En effet la structure de bande d'énergie nous renseigne sur le comportement électrique d'un matériau. La densité d'état permet d'identifier la nature des différentes transitions électroniques mises en évidence dans un tel système. Afin de modéliser et calculer ces deux paramètres de caractérisation, plusieurs modèles et méthodes théoriques ont été proposés. Dans ce qui suit, on va détailler les principes physiques de ces méthodes ainsi que les différentes approches théoriques introduites dans ce contexte. Notons que ces approches théoriques sont la base de notre calcul de la structure de bande d'énergie et la densité d'état des TCOs étudiés dans ce travail de mémoire.

1. Hamiltonien moléculaire

La mise en évidence d'une nouvelle discipline appelée physique quantique, au début du XXI siècle, a permis d'étudier le comportement physique des particules suivant des lois et des théories basées sur le concept de la fonction d'onde associée. Les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires sont déterminées à partir de la résolution d'une équation stationnaire appelé l'équation de Schrödinger [51]:

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

Avec:

H^{\wedge} : Opérateur Hamiltonien du système de particules.

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$: La fonction d'onde propre au système.

E : L'énergie du système.

\vec{r}, \vec{R} : Sont respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux.

Dans un système de M électrons et N noyaux l'opérateur Hamiltonien (H) résulte de la présence d'opérateurs d'énergies cinétiques totale (T_T) et des énergies potentielles totale (V_T) de M électrons et de N noyaux du système.

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.2})$$

La présence des électrons et des noyaux induisent des forces d'interaction électroniques (répulsion ou attraction). Par conséquent, l'Hamiltonien sera exprimé par :

$$H_T = (T_e + T_n) + (V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \vec{r}_i$ est l'énergie cinétique totale des M électrons.

$T_n = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 \vec{R}_i$ est l'énergie cinétique totale des N noyaux.

$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

La résolution de l'équation (II.3) pour un système poly-électronique, est extrêmement difficile. Donc, il est nécessaire de mettre en œuvre des différentes approximations théoriques adoptées afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée. Les trois principales approximations théoriques généralement utilisées sont :

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- L'approximation de Hartree-Fock (HF).
- Le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc, plus lents [52]. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons est négligeable et leur énergie cinétique devient nulle. Suivant cette configuration on considère que les électrons évoluent dans un potentiel constant créé par ces noyaux fixes. En tenant compte de cette simplification, l'hamiltonien devient un hamiltonien électronique donné par :

$$H_T = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

La présence des termes de répulsion coulombienne (électron-électron) dans l'hamiltonien moléculaire induit un couplage de mouvements des électrons entre eux. Ce qui rend l'approximation de Born-Oppenheimer limitée. En plus, l'approximation de Born-Oppenheimer atteint ses limites lorsqu'on traite des problèmes de croisement des surfaces de potentiel et de collisions, dont les noyaux varient de position.

1.2. Approximations de Hartree-Fock

Cette approximation, en réalité, était réalisée suivant deux étapes :

En première étape, Hartree a supposé que dans un système poly-électronique, les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, dont chaque électron est décrit par sa propre fonction d'onde [53] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

Chaque électron se déplace au sein d'un potentiel créé par les autres électrons et les noyaux V_{e-n} , ainsi que le potentiel créé entre les noyaux V_{n-n} . L'hamiltonien de chaque électron s'écrit :

$$H_i = T_e + V_{ext} + V_H \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$V_{ext} = V_{n-n} + V_{e-n}$$

V_H est le potentiel de Hartree qui remplace V_{e-e} .

L'hypothèse de Hartree de l'électron libre ne prend pas en considération les répulsions entre les électrons. Qui se voit comme un effet moyen. En plus le principe de Pauli [54] qui impose que la fonction d'onde change de signe au cours de la permutation de deux électrons n'est pas pris en compte. Dans ce contexte, Fock [55] de son rôle a résolu dans une deuxième étape ce problème en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater [56].

1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En 1927, Llewellyn Thomas et Enrico Fermi ont créé les piliers de cette théorie, en démontrant que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons en interaction dépend de la densité électronique [57,58]. En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [59] fut généralisés cette approche à tout système électronique, dont le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnal Theory: DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. L'idée principale de la DFT est d'écrire l'énergie totale d'un système des électrons en interaction comme une fonctionnelle de la densité électronique.

1.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn [60] montrent que, en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné dans un système électronique, l'énergie totale de ce système est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.7})$$

D'après ce théorème, la variable de base des problèmes n'est plus la fonction d'onde (Ψ) mais c'est la densité électronique $\rho(r)$.

Théorème 2 :

En se basant sur le principe variationnel donné par l'équation (II.7), Hohenberg et Kohn ont montré que, la densité électronique de l'état fondamentale (ρ_0) correspond au minimum de l'énergie totale du système. Cette densité, peut nous renseigner sur les propriétés physiques d'un système dans son état d'équilibre thermodynamique.

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

Notant que la fonctionnelle de l'énergie totale est donné par :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V^{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$V_{ext}(r)$: Le potentiel extérieur agissant sur les particules du système.

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn donnée par :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \langle \psi \rangle \quad (\text{II.10})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale du système ainsi que la densité électronique de l'état fondamental. Mais malheureusement, ce théorème ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$, ce qui nécessite de passer à d'autres approximations.

1.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Walter Kohn et Lu Sham consiste à développer le théorème du Hohenberg et Kohn. En 1965, Kohn et Sham [61] ont eu l'idée de remplacer un système réel d'électrons interactif soumis à un potentiel réel par un système fictif d'électrons non-interactif ayant une densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ connue. Ces électrons libres sont soumis en un potentiel effectif (V_{eff}), exprimé par :

$$V_{eff}[\rho] = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

Avec :

V_H est le potentiel de Hartree.

V_{ext} est le potentiel extérieur.

V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation est exprimé par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.12})$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie totale donnée par :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations de Kohn-Sham mono-électroniques qui peuvent être résolues analytiquement

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, N \quad (\text{II.14})$$

La densité d'états électroniques est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Les équations (II.11) et (II.14) donnent les équations de Kohn et Sham. Leur résolution doit être faite d'une manière auto-cohérente. C'est-à-dire, en démarrant d'une densité électronique initiale pour laquelle un potentiel effectif est calculé à partir de l'équation (II.13) et par conséquent une nouvelle densité électronique est obtenue. À partir de cette dernière, un nouveau potentiel effectif sera calculé.

Nous notons que cette approche est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, le potentiel d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité (II.12), nécessite l'introduction de certaines approximations.

1.3.2.1. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{xc}[\rho]$ exprime tous les effets qui résultent des interactions entre les électrons. Ces effets peuvent être classés en trois catégories:

- **L'effet d'échange :** Il résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électronique. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même niveau. Cet effet est directement relié au principe d'exclusion de Pauli [54] qui ne fait, absolument pas, intervenir la charge de l'électron.
- **La corrélation dynamique de coulomb:** Elle désigne la corrélation entre les mouvements des électrons résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation dynamique est indépendante du spin.
- **L'effet de corrélation non dynamique:** Cet effet provient du fait que les fonctions électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de « self-interaction » qui doit conduire à un captage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge que l'énergie cinétique déterminée d'un système fictif non interactif est différente de l'énergie réelle d'un système réel interactif. Ainsi, le calcul de potentiel d'échange et de corrélation (V_{xc}) repose sur diverses approximations théoriques telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

a). Approximation de la Densité Locale

L'approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation: LDA) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire, cette approximation traite un système non homogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène.

Notant que Kohn et Sham ont aussi élaboré, pour les systèmes magnétiques, l'Approximation de la densité locale de spin (Local of Spin Density Approximation: LSDA) dont l'énergie d'échange et de corrélation (ε_{xc}) devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [61] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

La LDA suppose que $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est purement locale et décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

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

Elle permet de déterminer seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais elle ne concerne pas les états excités. Notant que, les largeurs de bandes d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation.

b). Approximation du Gradient Généralisé

L'approximation LDA qui repose sur l'uniformité de la densité électronique a donné des résultats fiables dans plusieurs cas. Mais dans d'autres cas, elle était moins judicieuse en comparant avec les résultats expérimentaux. Car les systèmes atomiques où moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. D'une manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. C'est-à-dire que

la densité électronique possède une variation spatiale. L'Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation: GGA) a été développée en prenant compte cette variation spatiale de la densité électronique. Les énergies d'échange et de corrélation ont exprimées de la densité mais également de son gradient. Par conséquent la fonctionnelle d'échange et de corrélation correspondante est donné par [62]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

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

Donc la GGA a été développée afin d'améliorer la fiabilité de la LDA. Elle était élaborée suivant différentes versions, dont celle de la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [63] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [64] ainsi que la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [65,66] et sa version modifiée (MPW). Nous citons également la fonctionnelle PBE (Perdew-Burkc-Ernzerhof) [67].

c). Fonctionnelle de Tran et Blaha

Pour améliorer la fiabilité de l'approche théorique GGA, une approche améliorée est introduite appelée La fonctionnelle de Tran et Blaha [68] notée mBJ (modified Becke Johnson). C'est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [69]. Cette approche semi-locale est introduite pour pouvoir simuler aussi la structure de bandes du matériau, y-compris son gap.

1.3.3. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham est basée sur deux étapes :

Etape 1: Consiste à choisir une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) qui peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$\phi_j(\vec{r})$ Représente les fonctions de base.

C_{ij} Sont les coefficients de développement.

Notant que les coefficients C_{ij} sont déterminés en résolvant les équations (KS) d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupé qui minimisent l'énergie totale en maintenant les orbitales orthogonales entre eux. Dans les matériaux la résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Etape 2: Consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham d'une manière itérative en utilisant un cycle appelé champ auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF) illustré dans l'organigramme présenté sur la figure. II.1.

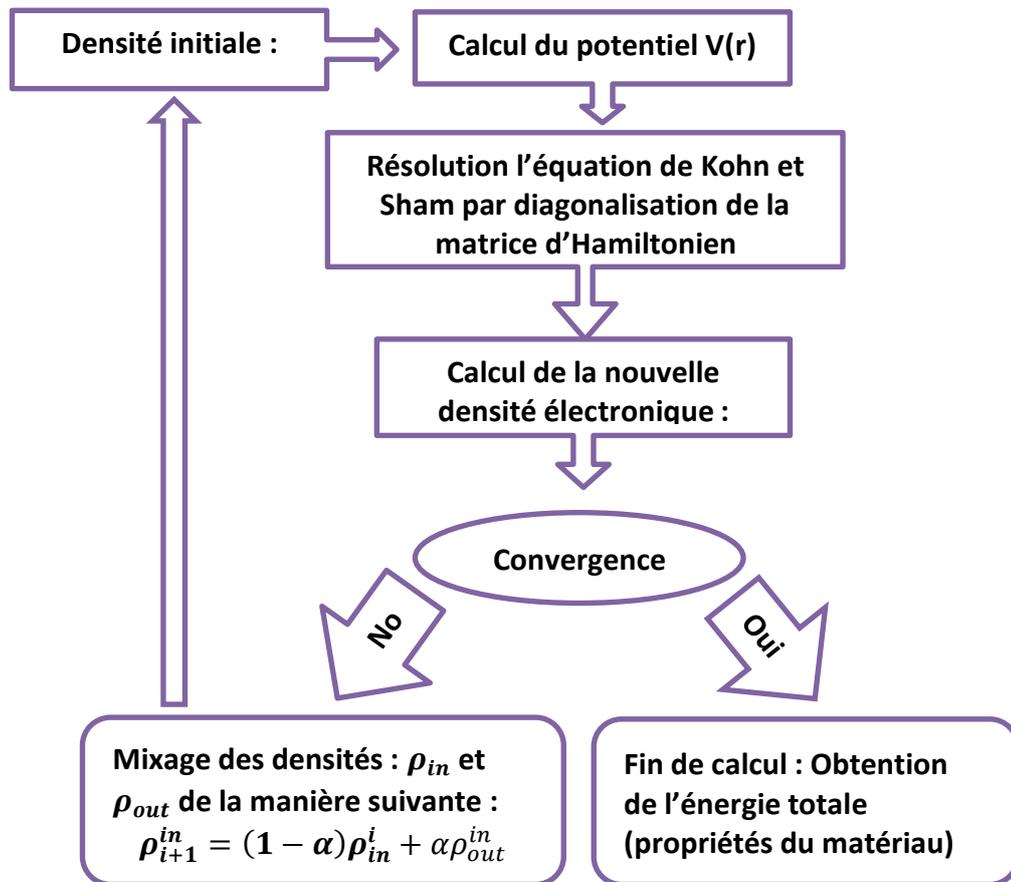


Figure. II.1. Organigramme d'un calcul auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité.

2. Méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham

Afin de résoudre les équations de Kohn et Sham, plusieurs méthodes ont été proposées et sont classées en deux catégories :

2.1. Méthodes des pseudopotentiels

L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région

de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence. Ce type d'approximations est introduit en raison que les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et par conséquent ils ne contribuent que explicitement aux propriétés physiques et l'environnement chimique des matériaux. En effet, La majorité des propriétés chimiques et physiques d'un matériau ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Parmi ces méthodes, nous distinguons :

- La méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (Linearized Muffin-Tin Orbitals: LMTO).
- La méthode des ondes planes orthogonalisées (Orthogonalized Plane Waves : OPW).

2.2. Méthodes tous-électrons

Le principe de ce type de méthodes ou approximations est de tenir en compte, dans le calcul, tous les électrons dans l'atome (les électrons de valence et électrons de cœur). Dans ce contexte, nous citons :

- La Méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals : LCAO)
- Les méthodes des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves : APW)

Nous notons que la méthode des pseudopotentiels et de tous-électrons sont basées sur les trois concepts suivants :

- ① Considération de la base des fonctions sphériques prise du noyau où se trouvent des fortes oscillations dont la base des fonctions d'ondes planes n'est plus efficace.
- ② Utilisation d'une combinaison linéaire des fonctions de base pour obtenir les fonctions d'onde utilisées dans l'équation de Schrödinger.

2.3. Approximations théoriques sur le potentiel

Plusieurs approches théoriques ont été effectuées pour configurer le potentiel dans les calculs. Nous citons :

2.3.1. Approximation du potentiel Muffin-Tin

Cette approximation considère qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel est de la forme de "Muffin-Tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon R_α (la sphère atomique) et entre les atomes (la zone interstitielle), le potentiel est choisis constant.

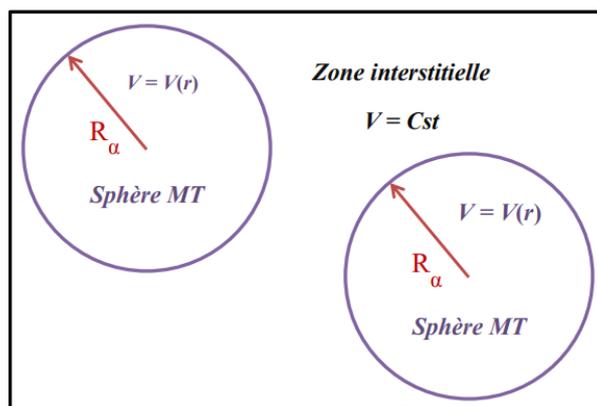


Figure.II.2. Configuration de la répartition du potentiel suivant l'approche MT.

Par conséquent, les fonctions d'onde du réseau cristallin sont développées dans des bases de calcul différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et solution sous forme des ondes planes dans la région interstitielle).



Figure.II.3. Schéma d'un potentiel Muffin-Tin [70].

Cependant, un potentiel Muffin-Tin comprend des discontinuités aux bords des sphères atomiques ce qui peut représenter un sérieux inconvénient, au moins du point de vue mathématique.

2.3.2. Approximation du potentiel complet

L'approximation du potentiel complet (Full Potential : FP) ne prend aucune approximation sur la forme du potentiel et la densité de charges dont ils sont développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom "Full-Potential".



Figure.II.4. Forme schématique du potentiel complet [70].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

3. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

Dans ce paragraphe, nous décrivons les principales méthodes de calcul introduites dans le logiciel de calcul « Wien2k » sur lequel ce travail de mémoire est réalisé.

3.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées

La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves : APW) est une méthode tous-électrons établie par Slater [71] en 1937. Slater a introduit des ondes planes augmentées comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Il a adopté une configuration approximative du champ de potentiel dans un environnement atomique qui correspond à l'approximation de Muffin-Tin (MT). Par conséquent, dans la région des sphères atomiques de rayon R_α (sphères MT), dont le potentiel $V(r)$ est à symétrie sphérique, les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Dans la zone interstitielle, dont le potentiel est supposé constant, les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

Par suite, la fonction d'onde $\psi(r)$ est de la forme suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule.

G_G et A_{lm} : Les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.24})$$

E_l est l'énergie de linéarisation.

Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à tout état électronique propre. Notons que l'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère MT [92]. Slater justifie le choix particulier des ondes planes par ce qu'il est possible de les prendre comme des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est considéré constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans les cas de potentiel sphérique de type MT et lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrée, et des moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients G_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r)$ prise à la surface MT ($r = R_a$). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Ce qui entraîne une discontinuité du potentiel et par conséquence une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Koelling [73] et Andersen [74] ont proposé plusieurs modifications afin de régler le problème de la discontinuité de la méthode APW telles que la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.

3.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

Anderson [74] a introduit la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves : LAPW) afin de régler le problème de non-linéarité ou la discontinuité de la méthode APW. Cette méthode consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales

U_l et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Les dérivées $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ des fonctions radiales doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.25})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l , assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde augmentées $\psi(r)$ deviennent, ainsi, les fonctions de base de la méthode LAPW données par :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieure des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l différé un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, U_l peut être développés en fonction de ses dérivées \dot{U}_l et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.27})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette approche, les calculs perdent leur précision en entraînant des erreurs sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et de l'ordre de $(E - E_l)^4$ en comparant avec la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement. Malgré ces erreurs de calculs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande gamme énergétique. Lorsque cela devient impossible, on peut généralement diviser la gamme énergétique en deux parties. Ce qui est d'une grande simplification par rapport à la méthode APW.

3.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées à Potentiel Complet

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à Potentiel Complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) a le même principe que la méthode LAPW et introduit l'approche du potentiel complet (Full potential: FP). Donc, cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT exprimé par les équations (II.21) et (II.22).

3.4. Méthode Ondes Planes Augmentées et Linéarisées en Orbitales Locales

Afin d'améliorer la méthode LAPW ainsi que la linéarisation (C.-à-d. augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, une base composée par des orbitales locales (LO) est ajoutée. Ces orbitales locales sont des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Le principe de LAPW-LO est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie au lieu d'utiliser plusieurs fenêtres. Une orbitale locale est définie pour un l et m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'éteindre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

4. Code WIEN2k

Les méthodes FP-LAPW et LAPW-LO sont implantées dans un code de calcul appelé code "WIEN2k". WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. À l'origine, WIEN2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche) puis il a été publié en 1990 [75,76]. Au cours des années suivantes, le code WIEN a été amélioré et il a subi plusieurs mises à jour, dont on cite WIEN93, WIEN95, WIEN97, WIEN2k.... Cette appellation fut donnée selon l'année de son apparition. La version utilisée dans nos calculs est WIEN2k2014. Le code de calcul WIEN2k nécessite le système d'exploitation UNIX afin d'assurer le lien entre les programmes Fortran à partir des scripts C-shell [77]. Ces programmes peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle.

Ce code permet de calculer et traiter les différentes propriétés physiques des systèmes supraconducteurs à hautes températures [78], des minéraux [79], des surfaces des métaux de transition [80], des oxydes non ferromagnétiques [81], des molécules ainsi que du gradient du champ électrique [82].

5. Déroulement de calcul

Avant de passer au calcul des différentes propriétés des matériaux, un calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres est nécessaire. Ce calcul se déroule en deux étapes :

5.1. Initialisation

Cette étape consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce aux programmes auxiliaires suivants :

NN: un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

DSART: il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

5.2. Calcul auto-cohérent (self-consistant)

Cette étape sert à calculer les énergies et la densité électronique de l'état fondamental selon un critère de convergence, dont les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

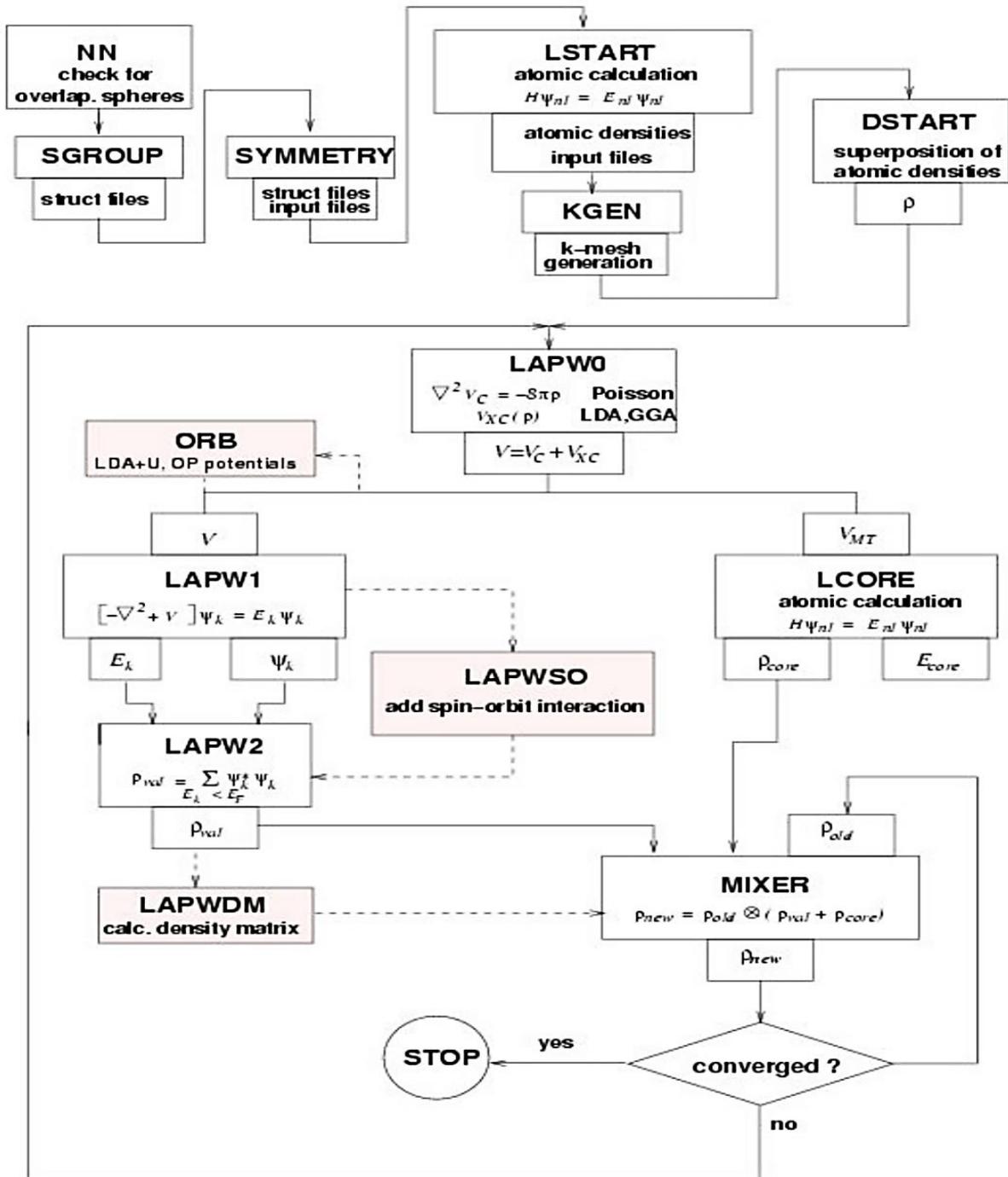


Figure II.5. Organigramme des programmes du code Wien2k [83].

5.3. Détermination des propriétés de l'état fondamental

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

En résumé, le code WIEN2k permet le traitement des fonctions d'onde dans tout l'espace et sans aucune approximation sur leur forme (en ce sens, les potentiels calculés sont aussi exacts). C'est un code de type "Tous-électrons" et "Potentiel complet". Donc, les calculs effectués sont précis. Les calculs numériques élaborés dans ce mémoire sont effectués en utilisant le code WIEN2k2014.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploité les différentes méthodes et approches théoriques utilisées pour le calcul de la structure électronique des matériaux cristallins. Ainsi, nous avons décrit l'architecture informatique du code de calcul Wien2k utilisé pour déterminer la structure de bandes d'énergie ainsi que la densité d'états des matériaux calculées suivant la méthode FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous présenterons et nous discuterons les différents résultats de calculs effectués sur le ZnO non-dopé et dopé en Al en utilisant la méthode FP-LAPW et les approches GGA et GGA-mBJ.

CHAPITRE III

Résultats et Interprétations

Introduction

Les propriétés structurales de ZnO sont déterminées par un calcul numérique basé sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

1. Paramètres physiques de ZnO

Le tableau ci-dessous présente les principaux paramètres physiques de ZnO portés dans la littérature.

Paramètre	Unité	ZnO		
Structure	--	NaCl	Blende	Wurtzite
Minérale	--	--	--	Zincite
Groupe d'espace	--	Fm-3m	F-43m	P63mc
Énergie du gap	eV	2.45 (indirect)	3.18 (direct)	3.37 (direct)
Paramètres de la maille cristalline	Å	$a = 4.28$	$a = 4.58$	$a = 3,25$ $c = 5,21$
Densité volumique	$g.cm^{-3}$	6.912	6.9	5,606

Tableau III.1. Quelques paramètres physiques de ZnO.

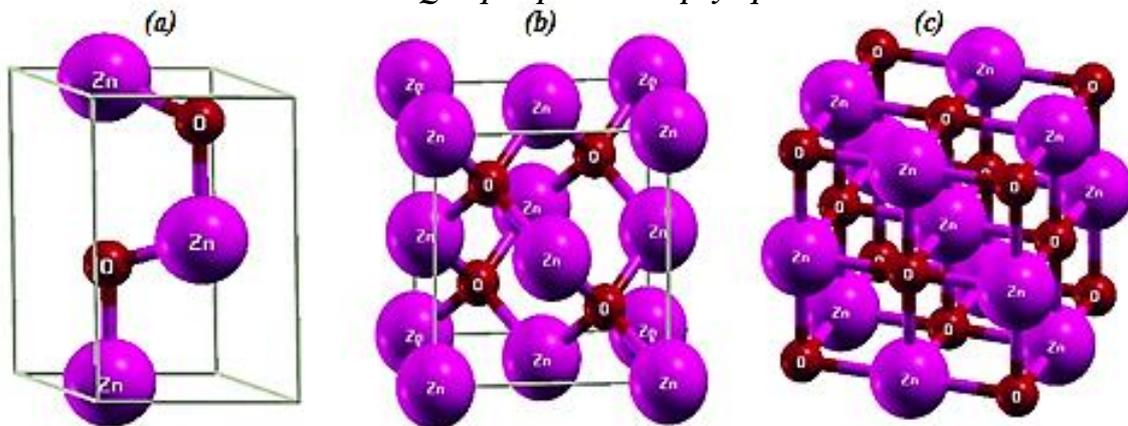


Figure III.1. Les trois phases de la structure cristalline de ZnO : (a) Phase wurtzite, (b) Phase zinc blende, (c) Phase rocksalt .

Le tableau suivant donne quelques propriétés physiques et chimiques de ZnO.

	Symbole	Configuration électronique	Electronégativité	Numéro atomique	Structure cristalline
Zinc	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^{10} 4s^2$	1.65	30	Hexagonale
Oxygène	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	3.44	8	Cubique

Tableau III.2. Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments de Zn et O.

2. Détails de calcul

Les calculs effectués dans ce travail sont basés sur la méthode FP-LAPW dont les détails sont décrits dans le deuxième chapitre. Dans le cadre de cette méthode, la maille cristalline est divisée en deux régions :

- La région de sphères muffin-tin centrées sur les noyaux de rayon R_{mt} (R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin le plus petit).
- La région interstitielle (la région qui reste) située entre ces sphères.

Dans la région muffin-tin, la fonction d'onde est une fonction atomique. Tandis que dans la région interstitielle, la fonction d'onde est une fonction plane. Ce qui veut dire que cette méthode rassemble tous les électrons dans le calcul. C'est pour cette raison que cette méthode est considérée parmi les méthodes les plus précises.

Le code Wien2k permet de minimiser l'énergie totale d'un cristal de structure périodique, en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial afin d'aboutir aux structures de bandes d'énergie, la densité d'états (Density Of States: DOS) et la densité de charges électroniques. Son algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). Un calcul self-consistent des solutions des équations Khon Sham est réalisé.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et O ($1s^2$) comme étant des états de cœur, et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$) et O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence. Les rayons muffin-tin des différents composants de ZnO sont donnés dans le tableau suivant.

Atome	Zn	O
Rmt	1.8	1.6

Tableau III.3. Rayons muffin-tin (R_{mt}) des éléments composants de ZnO.

3. Résultats et discussions

Nous subdivisons les résultats de nos calculs en deux grandes parties :

- Dans la première partie, nous présentons les différentes propriétés structurales et électroniques d'oxyde de zinc (ZnO).
- Dans la deuxième partie, nous discutons les résultats de calcul obtenus pour le ZnO dopé en Aluminium (Al) dont on va étudier l'influence du dopage sur l'évolution de la structure de bandes d'énergie et la densité d'état électronique (DOS) de cet oxyde.

3.1. Résultats de calcul sur le ZnO non-dopé

3.1.1. Propriétés structurales

Dans un calcul de premiers principes d'un système matériel, l'étape la plus importante est de déterminer ses propriétés structurales données dans son état fondamental. Ces propriétés permettront, vers la suite, à accéder à d'autres propriétés physiques importantes de ce système.

Afin d'obtenir les paramètres physiques d'un tel système matériel possédant une structure cristalline, à l'équilibre, des calculs d'énergie totale du système en fonction de son volume ont été effectués. Ces calculs ont été réalisés dans le but d'avoir les paramètres physiques du réseau cristallin et le module de compressibilité. Ces paramètres sont calculés en ajustant l'énergie totale à l'énergie calculée par l'équation d'état suivante de Murnaghan [84] :

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre du système.

Le module de compressibilité (B) est évalué au point minimum de la courbe $E(V)$:

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

B' exprime la dérivée du module de compressibilité (B) par rapport à la pression (P) d'équilibre :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

(III.3)

Afin de déterminer les paramètres structuraux de ZnO, il faut vérifier sa stabilité structurale, en optimisant, numériquement, sa structure. L'oxyde ZnO cristallise dans trois phases structurales différentes : la phase NaCl ou rocksalt (B1), la phase zinc-blende (B3) et la phase wurtzite (B4). L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V , en utilisant l'approche GGA pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation. En premier lieu, nous avons optimisé le paramètre interne u en utilisant une structure wurtzite idéale, la valeur d'équilibre u_{eq} trouvée est utilisée, ensuite, pour optimiser le rapport c/a . les valeurs d'équilibres u_{eq} et $\left(\frac{c}{a}\right)_{eq}$ ainsi déterminées

nous permettent, en dernier lieu, d'optimiser le volume V et accéder par la suite aux paramètres d'équilibres a_{eq} et c_{eq} .

La variation de l'énergie totale (E) en fonction du volume (V) de ZnO dans ses phases B1, B3 et B4 est donnée sur les figures suivantes. Notant que la notion de la stabilité structurale est traduite par une courbe $E(V)$ possédant un point minimal d'où l'énergie du système atteint une valeur minimale.

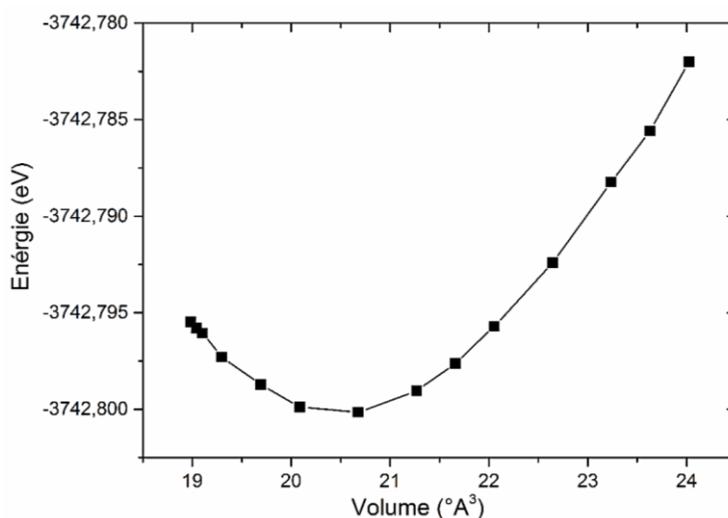


Figure III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase rocksalt (B1) calculée en utilisant l'approche GGA.

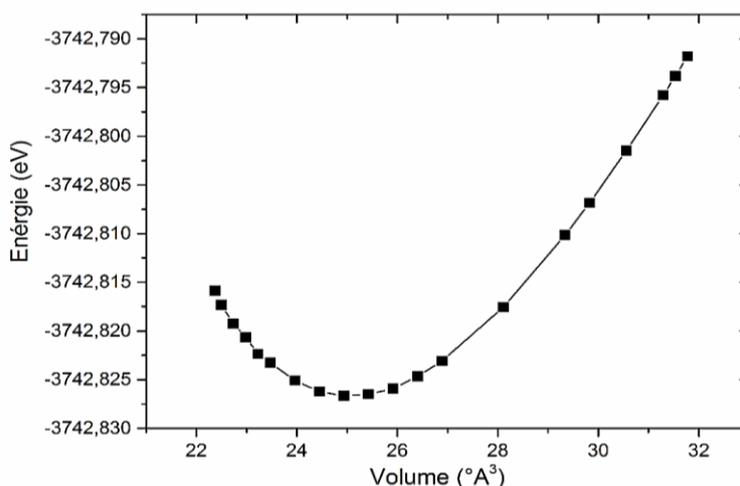


Figure III.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase blende (B3) calculée en utilisant l'approche GGA.

La figure.III.6 regroupe les trois courbes d'optimisation structurale de ZnO dans ses différentes phases. D'après cette figure, nous constatons que la phase wurtzite est considérée la phase la plus stable pour le ZnO. Les valeurs calculées des constantes du réseau, volume d'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression

sont résumées dans le tableau suivant en comparant avec d'autres résultats numériques et expérimentaux obtenus dans la littérature.

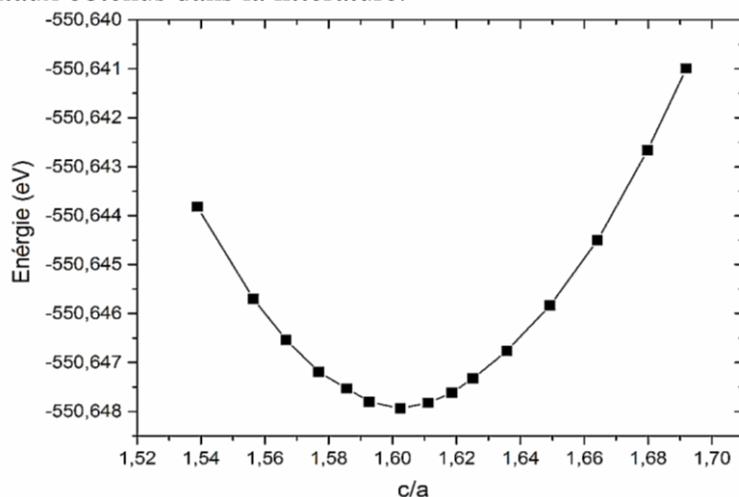


Figure III.4. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a de ZnO dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.

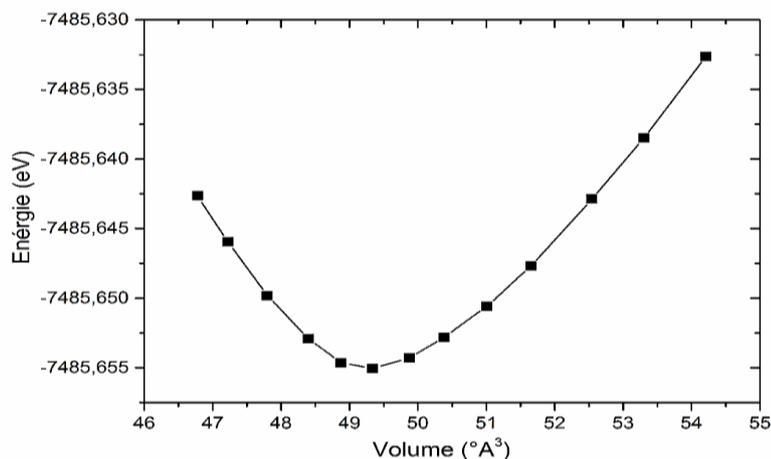


Figure III.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans sa phase wurtzite (B4) calculée en utilisant l'approche GGA.

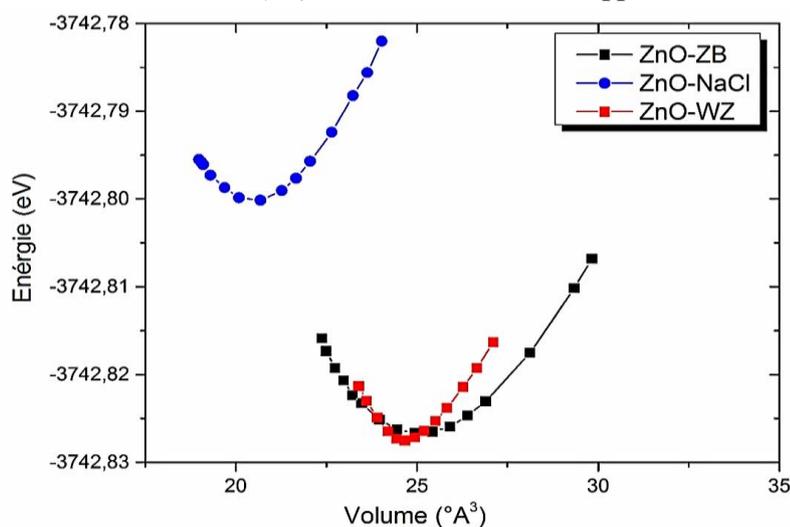


Figure III.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnO dans ses trois phases calculée en utilisant l'approche GGA.

Structure	Références		a (°Å)	c (°Å)	c/a	B(GPa)	B'	u	V(°Å ³)
Wurtzite (B4)	Nos calculs (GGA)		3.3558	5.3766	1.6021	129.95	4.99	0.3798	24.67
	Autres calculs	LCAO [85]	3.290	5.241	1.593	154.4	3.6	0.3856	24.570
		LDA [86]	3.198	5.167	1.615	159.5	4.5	0.379	22.882
	Expérience	[87]	3.2498	5.2065	1.6021	142.6	3.6	0.3832	23.810
		[88]	3.2496	5.2052	1.6018	183	4	0.3819	23.796
			a (°Å)		B(GPa)		B'		V(°Å ³)
Zinc-blende (B3)	Nos calculs (GGA)		4.63			131.45	5.000		24.878
	Autres calculs	LCAO [85]	4.614			156.8	3.6		24.551
		LDA [86]	4.504			160.8	5.73		22.841
	Expérience	[89,90]	4.62			--	--		24.65
NaCl (B1)	Nos calculs (GGA)		4.228			172.06	5.000		20.32
	Autres calculs	LCAO [85]	4.294			203.3	3.6		19.799
		LDA [86]	4.225			209.1	2.7		18.856
	Expérience	[87]	4.283			202.5	3.54		19.6
		[88]	4.271			228	4		19.484

Tableau. III.4. Paramètres structuraux à l'équilibre de ZnO dans ses phases : wurtzite (B4), zinc-blende (B3) et rocksalt (B1).

En comparant avec les résultats expérimentaux, nous constatons que les paramètres théoriques calculés par l'approche GGA surestime légèrement le volume du réseau cristallin d'environ de 3.61% pour la phase wurtzite, 0.92 % pour la phase blende et 3.67 % pour la phase rocksalt par rapport à ceux trouvés expérimentalement. En plus, le module de compressibilité calculé par GGA est inférieur de 8.87 % pour la phase wurtzite et de 10.83 % pour la phase rocksalt.

Un très bon accord a été obtenu entre les valeurs numériques et expérimentales du paramètre interne u de la phase wurtzite de ZnO.

Donc, à partir de ce tableau, on peut tirer les résultats suivants :

- ✓ Le volume calculé à l'équilibre par l'approche GGA est de valeur supérieure par rapport à celui trouvé expérimentalement. Ce résultat n'est pas surprenant, le fait que l'approche GGA surestime toujours les paramètres de la maille élémentaire.
- ✓ La valeur du module de compressibilité calculée est inférieure à celle expérimentale. Cette remarque a été déjà aboutie dans la majorité de calculs numériques basés sur l'approche GGA.
- ✓ Les valeurs des paramètres de la maille calculées par GGA sont en accord avec celles obtenues expérimentalement ou numériquement.

3.1.2. Propriétés électroniques

3.1.2.1. Structure de bandes d'énergie

En physique quantique du solide, la structure de bandes d'énergie est obtenue suivant une modélisation des valeurs d'énergie prises par les électrons confinés dans un matériau. Cette modélisation est basée sur la théorie de bandes qui stipule que les électrons liés, dans un solide, ne prennent que des valeurs quantifiées d'énergie comprises dans certains intervalles énergétiques en constituant une bande d'énergie pleine appelée bande de valence (BV). D'autre part, il existe une autre bande vide permise aux électrons excités, qui peuvent se déplacer dans le matériau, appelée bande de conduction (BC). Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (BI) appelée gap. Les électrons ne peuvent franchir cette bande que lors d'une excitation extérieure. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer, au moins schématiquement, le comportement électronique d'un solide qui diffère entre un isolant, un semiconducteur et un conducteur. Dans les systèmes matériels de structure périodique, la structure de bandes d'énergie des électrons est déterminée en utilisant l'équation de dispersion $E_n(k)$ qui possède la périodicité du réseau réciproque. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et

k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. Cette équation permet de nous renseigner sur plusieurs paramètres physiques importants du système considéré, à savoir : l'énergie du gap, la masse effective de l'électron, les transitions électronique, la largeur de la bande de valence,...etc. Notant que les minima de la bande de conduction et les maxima de la bande de valence se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie dans la zone de Brillouin donnée dans le réseau réciproque. L'énergie du gap (E_g) est donnée par l'intervalle énergétique qui sépare le plus minimum des vallées qui désigne l'énergie de la bande de conduction (E_C) avec le plus maximum des vallées qui désigne l'énergie de la bande de conduction (E_V) :

$$E_g = E_C - E_V.$$

Le calcul de structures de bandes de ZnO (wurtzite) est effectué, le long des axes de symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les approximations GGA et GGA-mBJ. La zone de Brillouin liée à la structure hexagonale de ZnO assimilée à ses points k de hautes symétries, utilisées dans le calcul de la structure de bandes, sont illustrés sur la figure III.7.

Les coordonnées des points k de haute symétrie dans le réseau hexagonal sont : A (0, 0, 0.5), Γ (0, 0, 0), M (0.5, 0, 0), L (0.5, 0, 0.5), A (0, 0, 0.5), H (0.33, 0.33, 0.5), K (0.33, 0.33, 0) et Γ (0, 0, 0).

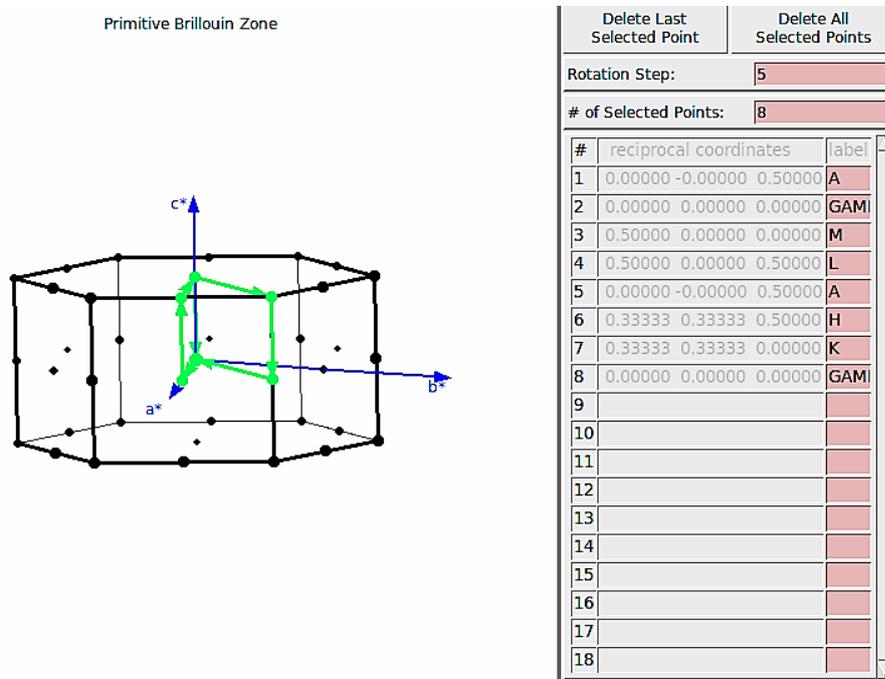


Figure III.7. Première zone de Brillouin de la maille hexagonale de ZnO avec les points k de haute symétrie correspondants.

Ainsi, la structure de bandes d'énergie correspondante est représentée sur la figure suivante.

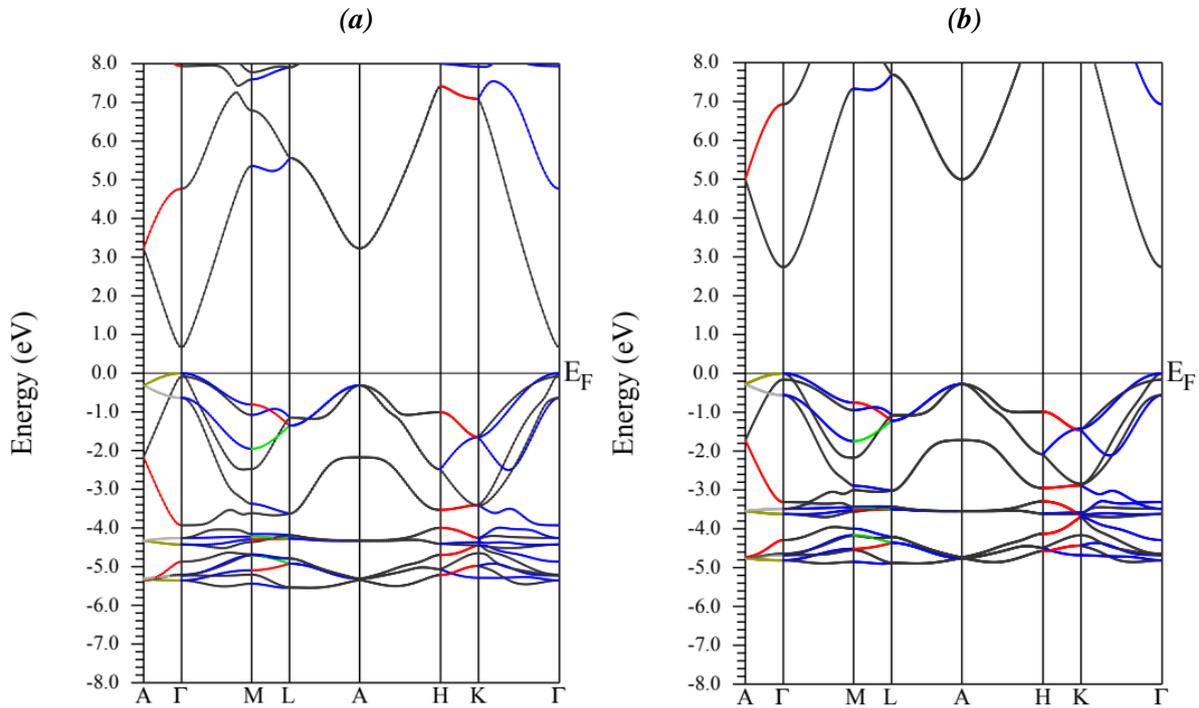


Figure III.8. Structure de bandes d'énergie de ZnO dans sa phase wurtzite calculée par : (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

D'après la figure.III.8, on remarque que la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap. En plus, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de symétrie (Γ). Ce qui implique que l'oxyde de zinc est un semiconducteur à gap direct schématisé sur la figure.III.9. Ce résultat donne une première indication sur la bonne qualité semiconductrice de cet oxyde. Ce qui le rend très privilégié dans divers applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes et les Lasers dans lesquelles, les recombinaisons radiatives jouent un rôle primordial dans le concept physique de ces composants.

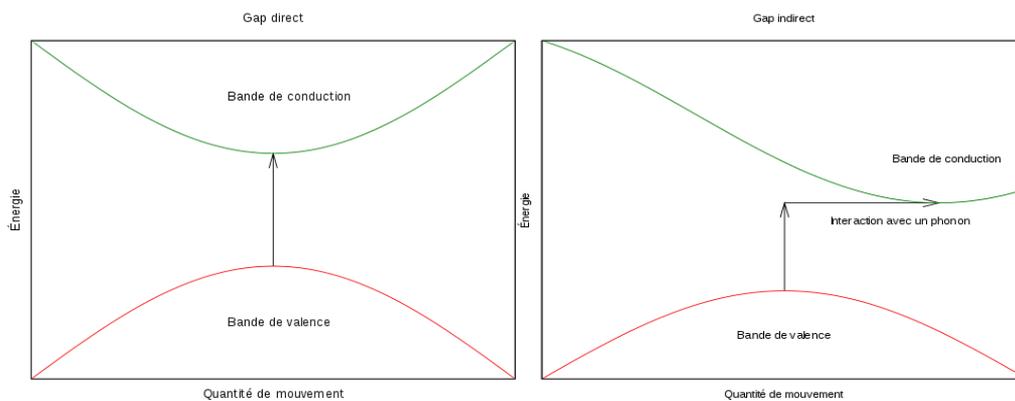


Figure III.9. Représentation schématique d'un gap direct et indirect dans un semiconducteur.

En effet, dans un semiconducteur à gap direct, les recombinaisons radiatives des électrons et des trous peuvent se faire à travers la bande interdite par une simple émission de photons sans nécessiter d'interaction supplémentaire avec des phonons du réseau cristallin. Le gap direct permet de rendre les transitions radiatives plus probables et dominantes que les transitions non-radiatives assistées par les phonons (Figure.III.9).

Sur le tableau suivant, nous comparons la valeur de l'énergie du gap de ZnO, calculée par les approches GGA et GGA-mBJ avec d'autres valeurs numériques et expérimentales trouvées dans la littérature.

Structure	Référence		Énergie du gap (eV)
ZnO Wurtzite	Nos calculs	GGA	0.75
		mBJ	2.844
	Autre calculs	GGA [91]	0.70
		LDA [92]	0.93
	Expérience	[93]	3.37
		[94]	3.44

Tableau III.5. Valeurs de l'énergie du gap de ZnO calculées par GGA et GGA-mBJ en comparaison avec d'autres valeurs trouvées expérimentalement et numériquement.

Dans l'ensemble des résultats trouvés, nous constatons un bon accord entre la valeur numérique de l'énergie du gap calculée par mBJ et celle expérimentale. Notant que la valeur de E_g calculée par GGA est inférieure de celle expérimentale. Cela peut être expliqué par la déficience de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cas des semiconducteurs et les isolants en sous-estimant l'énergie du gap. Néanmoins, la déficience de cette théorie est bien renforcée en introduisant l'approche GGA-mBJ.

3.1.2.2. Densités d'états totale et partielle

La densité d'états (DOS) d'un solide est une grandeur physique importante qui peut être définie comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle a un rôle important dans l'analyse des propriétés physiques des matériaux. Dans un système électronique à structure périodique, les niveaux d'énergie des électrons liés sont quantifiés et décrits en termes de la fonction de dispersion $E_n(k)$ qui induit par la suite à la structure de bandes d'énergie du système. La densité d'états totale $n(E)$ d'un solide est directement liée à sa structure de bande. En effet, elle est reliée à l'énergie $E_n(k)$ à travers l'équation suivante [95] :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III.4})$$

Notant que la densité d'états partielle est déduite à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de chaque composant du solide. La densité d'états de l'oxyde de zinc est déterminée par l'approche GGA.

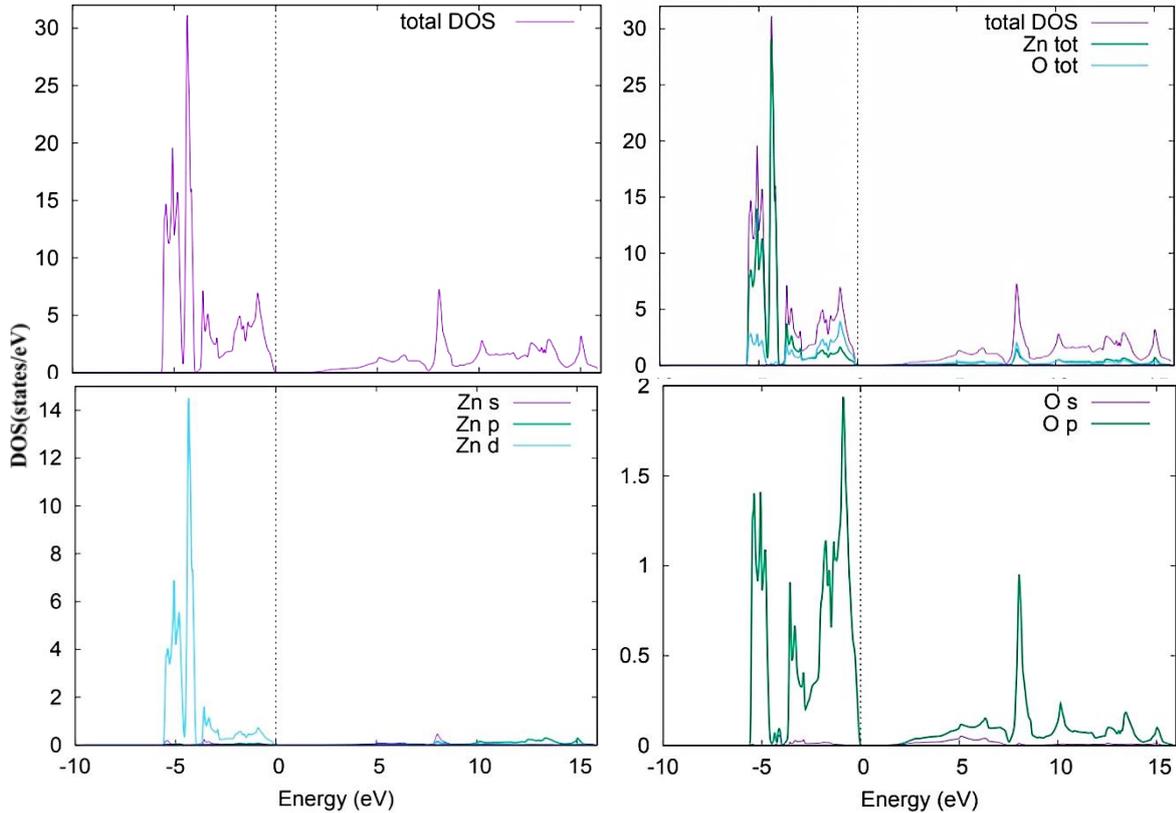


Figure III.10. Densités d'états totale et partielle de ZnO calculées par l'approche GGA.

La densité d'états totale de ZnO illustré sur la figure III.10, montre que le bas de la bande de valence (-6.5 eV à -4 eV) dérive essentiellement des orbitales d de Zn et d'une contribution considérable des orbitales p de O. Dans cette région, il existe un pic énergétique entre -6.5 eV et -5 eV et un autre pic entre -5 eV et -4 eV. Le premier pic montre une forte hybridation entre les états p de O et les états d de Zn. Tandis que le deuxième pic est dû à une forte contribution des états d de Zn en comparant avec les états p de O. Le sommet de la bande de valence (-4 eV à 0 eV) est constitué principalement des états p de O. La bande de conduction est dominée essentiellement des états p de O avec une faible contribution des états s et p de Zn. Notant que le minimum de la bande de conduction est constitué des états p de O.

3.1.2.3. Densité de charge

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt fondamental. Elle nous permet de caractériser les différentes propriétés physicochimiques des solides. En effet, à l'aide de la densité de charge, on peut identifier la nature de la liaison chimique établie entre les constituants du matériau. Cette liaison est à l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales des matériaux. À la différence de la structure de bandes identifiée dans le réseau réciproque, la densité de charges est déterminée dans le réseau direct du matériau cristallin. Par conséquent, elle peut, ainsi, nous donner une description réelle de la distribution de charges électroniques dans ce matériau.

Afin de déterminer le caractère physicochimique de la liaison entre les constituants du composé ZnO, nous avons calculé la densité totale de charges de valence dans le plan le plus dense, le long de la liaison M-O. La figure suivante présente le contour de la densité de charge calculé par l'approche GGA le long de la liaison M-O de ZnO.

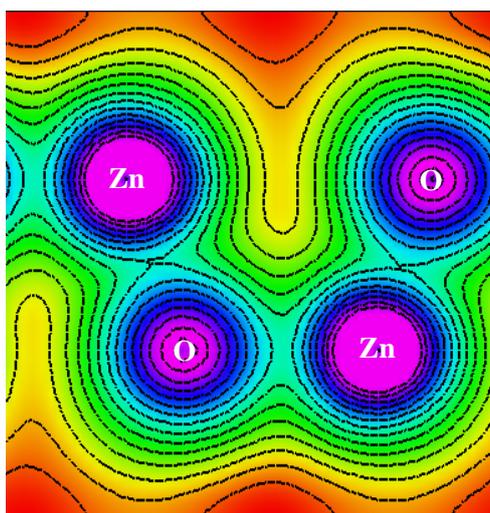


Figure III. 11. Densité de charges électroniques de ZnO calculées par GGA.

En analysant cette figure, nous constatons que la liaison chimique qui existe entre Zn^{+2} et O^{-2} est de type ionique. Ce résultat est justifié par le transfert de charges électroniques depuis les cations de Zn^{+2} vers les anions O^{-2} . Ceci peut être dû à l'électronégativité élevée de O en comparant avec celles de Zn (voir le tableau. III.2). La présence d'une liaison ionique entre deux atomes d'électronégativités différentes induit la création d'un moment dipolaire qui assure la stabilité physicochimique du matériau considéré. Pour le cas des oxydes qui possèdent une liaison ionique, le moment dipolaire induit une polarisation spontanée. Le fait d'appliquer une contrainte mécanique extérieure (pression), les charges positives et négatives vont se déplacer suivant un couplage électromécanique et par conséquent, cette polarisation se propage dans tout le matériau cristallin à cause de sa

périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Par conséquent, une polarisation piézoélectrique est ainsi créée. Le ZnO fait partie à la classe des matériaux piézoélectriques à cause de sa liaison chimique de type ionique et de sa structure cristalline de type wurtzite non centro-symétrique qui engendrent un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces extérieures comme la pression.

3.2. Résultats de calcul sur le ZnO dopé

Avant d'accéder aux résultats trouvés, nous décrivons tout d'abord, le mécanisme de l'inclusion de l'atome d'aluminium (Al), comme un élément dopant, dans la structure wurtzite de ZnO. Le dopage de ZnO par Al est effectué en substituant un atome de Zn par un atome d'Al afin d'avoir un semiconducteur dopé de type n. Nous citons, dans ce qui suit, les différents atomes dopants de type n et de type p ainsi que leur manière d'incorporation dans le réseau cristallin de ZnO [96].

Dopage de type n

1. Groupe III: Al, Ga, In : En substitution sur les sites Zn.

2. Groupe VII: Cl, I : En substitution sur les sites O.

Dopage de type p :

1. Groupe I: Li, Na, K, Cu, Ag : Lacunes des sites Zn

2. Groupe V: N, P, As : Lacunes des sites O. (faible contribution à la conduction p).

3. Azote (N) : C'est le plus prometteur (N₂, N₂O, NO, NH₃, Zn₃N₂).

Notant que le dopage de type p du ZnO constitue un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO [97].

3.2.1. Détails de calculs

L'étude de l'effet du dopage sur le comportement électronique de ZnO est réalisée en utilisant la méthode FPLAPW implémentée dans le code wien2k. Les approches PBE-GGA et GGA-mBJ sont ainsi introduites pour le calcul de l'évolution de la structure de bandes d'énergie et la densité d'états en fonction du pourcentage de dopage. Afin d'avoir une étude précise, nous avons proposé quatre valeurs de concentration en Aluminium : 6.25 %, 12.5 %, 25% et 50%. Le choix de ces valeurs de concentration est pris depuis des travaux expérimentaux ainsi que des travaux de simulation effectués sur le ZnO dopé par d'autres éléments que l'Al[98,99]. Notre objectif est de prédire et étudier l'effet d'un fort dopage sur le comportement optoélectronique du ZnO. Pour simuler des concentrations de dopage proches des concentrations expérimentales, des supercellules formées d'un grand

nombre d'atomes sont nécessaires. Notant que la taille de la supercellule soit assez grande pour permettre une étude détaillée de différentes configurations des dopants. Les paramètres de réseaux optimisés de la cellule élémentaire de ZnO non-dopé dans la structure wurtzite ; $a = 3.355 \text{ \AA}$, $c = 5.376 \text{ \AA}$ et le paramètre interne $u = 0.37$ ont été utilisés pour la construction d'une supercellule ($2 \times 2 \times 1$) contenant 16 atomes dont 8 atomes de Zn et 8 atomes de O qui convient aux niveaux du dopage : 50%, 25% et 12.5%. Une supercellule ($2 \times 2 \times 2$) contenant 32 atomes dont 16 atomes de Zn et 16 d'autres de O est ainsi réalisée pour une concentration de 6.25%. Pour 50 % de concentration, quatre atomes de Zn sont remplacés par quatre atomes d'Al. Ce qui correspond à la configuration $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}$. Alors que pour 25% deux atomes de Zn sont substitués par deux atomes d'Al, ainsi, la configuration $\text{Zn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}$ est obtenue. Pour une concentration de 12.5 %, un atome de Zn est substitué par un atome d'Al ce qui convient à la configuration $\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{O}$. Pour 6.25% de concentration et dans la supercellule ($2 \times 2 \times 2$), un atome de Zn est substitué par un atome d'Al ce qui convient à la configuration $\text{Zn}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{O}$. La structure cristalline primitive de ZnO non-dopé est formée de deux atomes de Zn et de deux atomes de O a le groupe de symétrie P63-cm6 (structure wurtzite). Dans la supercellule ($2 \times 2 \times 1$), quand on a substitué par un atome d'Al, on a obtenu une structure hexagonale (H). Notant qu'on a obtenu la même structure en substituant par deux et trois atomes d'Al. Cette structure cristalline est représentée sur la figure suivante.

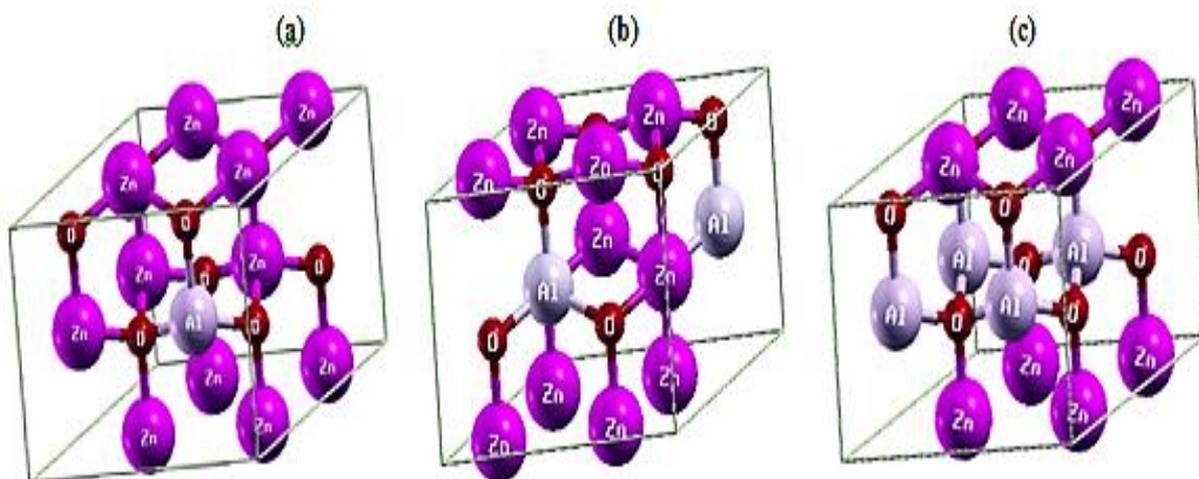


Figure III.12. Structure hexagonale d'une supercellule de ZnO dopé par : (a) 12.5 %, (b) 25%, (c) 50% d'aluminium (Al).

La même structure hexagonale a été déterminé (Fig.III.13), en remplaçant un atome de Zn par un atome d'Al pour un dopage de 6.25% dans la supercellule ($2 \times 2 \times 2$).

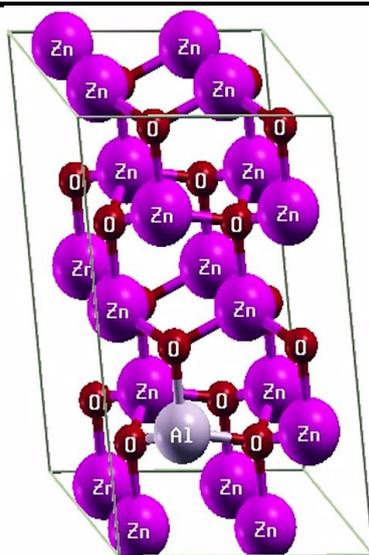


Figure III.13. Structure hexagonale d'une supercellule (2×2×2) de ZnO dopé de 6.25% d'Aluminium.

Le tableau suivant résume les valeurs du rayon muffin-tin (R_{mt}) des éléments Zn, O et Al dans les supercellules utilisées.

<i>R_{mt}</i>	6.25 %	12.5 %	25 %	50 %
<i>Zn</i>	1.86	1.94	1.94	1.84
<i>O</i>	1.6	1.67	1.67	1.58
<i>Al</i>	1.73	1.81	1.81	1.71

Tableau III.6. Valeurs de R_{mt} des éléments Zn, O et Al des supercellules (2×2×1) et (2×2×2) calculées par l'approche GGA.

D'après ce tableau, nous déduisons que les rayons muffin-tin de Zn et O gardent des valeurs quasiment constantes en fonction du pourcentage de dopage. Ceci signifie que les sphères muffin-tin (potentiel muffin-tin) centrées aux positions atomiques de Zn et O n'ont pas subi un chevauchement ou un changement de position au cours du dopage tout en gardant leur symétrie sphérique. Notant que les petites différences entre les valeurs trouvées sont dues essentiellement au non centro-symétrie de la structure wurtzite discutée dans la première partie de ce chapitre. Même le rayon muffin-tin d'aluminium a conservé légèrement sa valeur lors du dopage. Notant que, l'atome de Al de rayon ionique de 0.05 nm se substitue mieux avec l'atome de Zn de rayon ionique de 0.07 nm provoquant ainsi beaucoup plus d'électrons libres et moins de défauts structuraux. Ce résultat intéressant confirme le résultat précédant qui suggère que les supercellules de ZnO :Al conservent leur structure hexagonale de ZnO en augmentant la concentration du dopage. Finalement, nous

déduisons que ce type de dopage n'a pas provoqué des distorsions ou des transitions de phases dans la structure cristalline de ZnO. Ce résultat donne une première indication sur l'efficacité de ce type de dopage.

3.2.2. Stabilité structurale

Afin de minimiser (numériquement) l'effet des contraintes induites lors du dopage et d'accéder à une structure stable de paramètres optimisés, nous avons effectué des calculs d'optimisation structurale pour chaque pourcentage de dopage. Cette étape est considérée très importante afin de vérifier que les paramètres de structure hexagonale a , c , u n'ont pas subi un changement drastique au cours du dopage. Ce qui permet, par la suite d'accéder à la structure de bandes d'énergie et à la densité d'états. La figure.III.14 présente les courbes d'optimisation du volume de ZnO :Al dopé en comparaison avec celle de ZnO non-dopé.

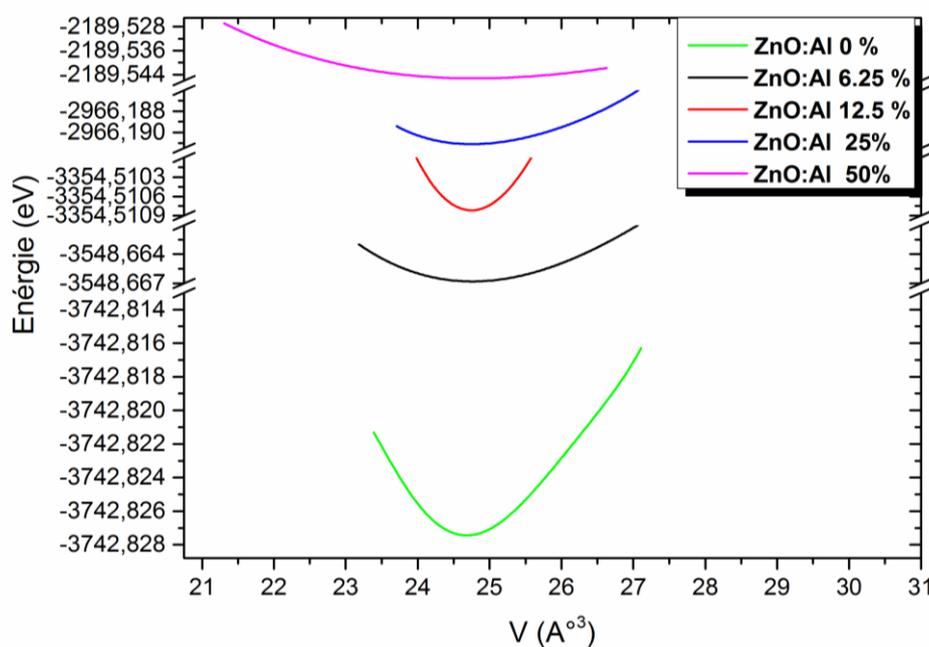


Figure III. 14. Courbes de variation de l'énergie en fonction du volume de ZnO :Al.

Les valeurs calculées des paramètres du réseau hexagonal, du volume d'équilibre et du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, pour chaque pourcentage de dopage, sont résumées dans le tableau III.7.

Pourcentage de dopage	a (°Å)	c (°Å)	U	c/a	B'	B (GPa)	V (°Å ³)
0%	3.3558	5.3766	0.3798	1.6021	4.99	129.95	24.67
6.25%	3.214	5.150	0.379	1.6023	4.985	133.50	24.71
12.5%	3.262	5.227	0.379	1.6023	5.8449	137.27	24.67
25%	3.178	5.091	0.379	1.6019	6.073	136.42	24.68
50%	3.135	5.028	0.379	1.603	4.042	126.21	24.66

Tableau III.7. Paramètres de structure à l'équilibre de ZnO :Al, calculés par l'approche GGA, en comparaison avec ceux de ZnO non-dopé.

D'après ce tableau, nous remarquons que les paramètres a et c ont subi une diminution en augmentant le pourcentage du dopage. Cette diminution des paramètres de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels. En effet, la substitution de Zn^{+2} par Al^{+3} conduite à une contraction du réseau hexagonale[49]. Cependant le paramètre interne u a gardé sa valeur constante. Ainsi, le module de compressibilité (B) a légèrement augmenté en fonction du pourcentage du dopage. Ceci est considéré évident car ce paramètre croît avec la pression induite de l'augmentation du nombre d'impuretés introduites dans une maille cristalline[49]. La figure suivante illustre la variation des paramètres a et c en fonction du pourcentage de dopage.

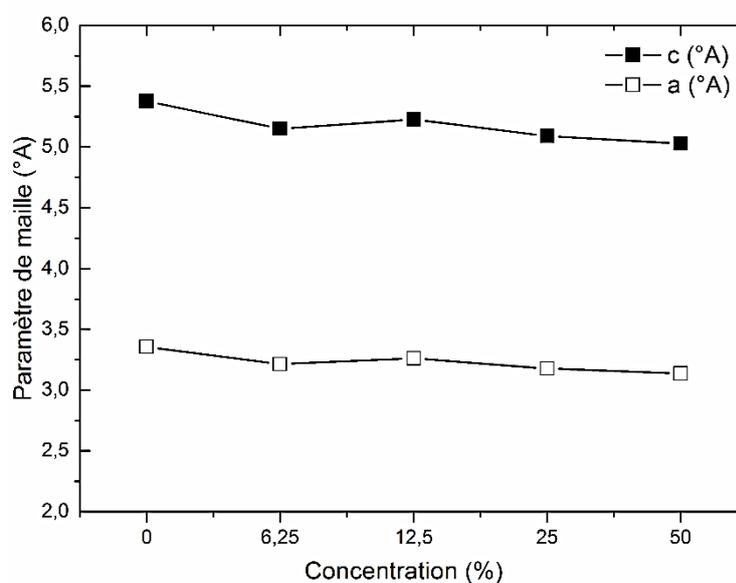


Figure III. 15. Variation des paramètres de maille de ZnO en fonction du pourcentage du dopage.

Suivant cette figure, nous constatons que, pour ces valeurs de concentration, le dopage de ZnO par Al, ne montre pas un grand changement dans la structure hexagonale de ZnO. Ce résultat présente un grand intérêt en comparant avec d'autres études numériques et expérimentales effectuées sur le dopage de ZnO par d'autres éléments que Al [99].

3.2.3. Structures de bande d'énergie

Le calcul des structures de bandes de ZnO :Al a été effectué par la méthode FP-LAPW en introduisant les approximations GGA et GGA-mBJ. Les structures de bande de ZnO dopés pour les concentrations : 6.25%, 12.5%, 25% et 50%, sont illustrées respectivement sur les figures III. 16, 17, 18 et 19.

À partir de ces figures, nous remarquons que le niveau de Fermi a décalé vers le haut dans la bande de conduction.

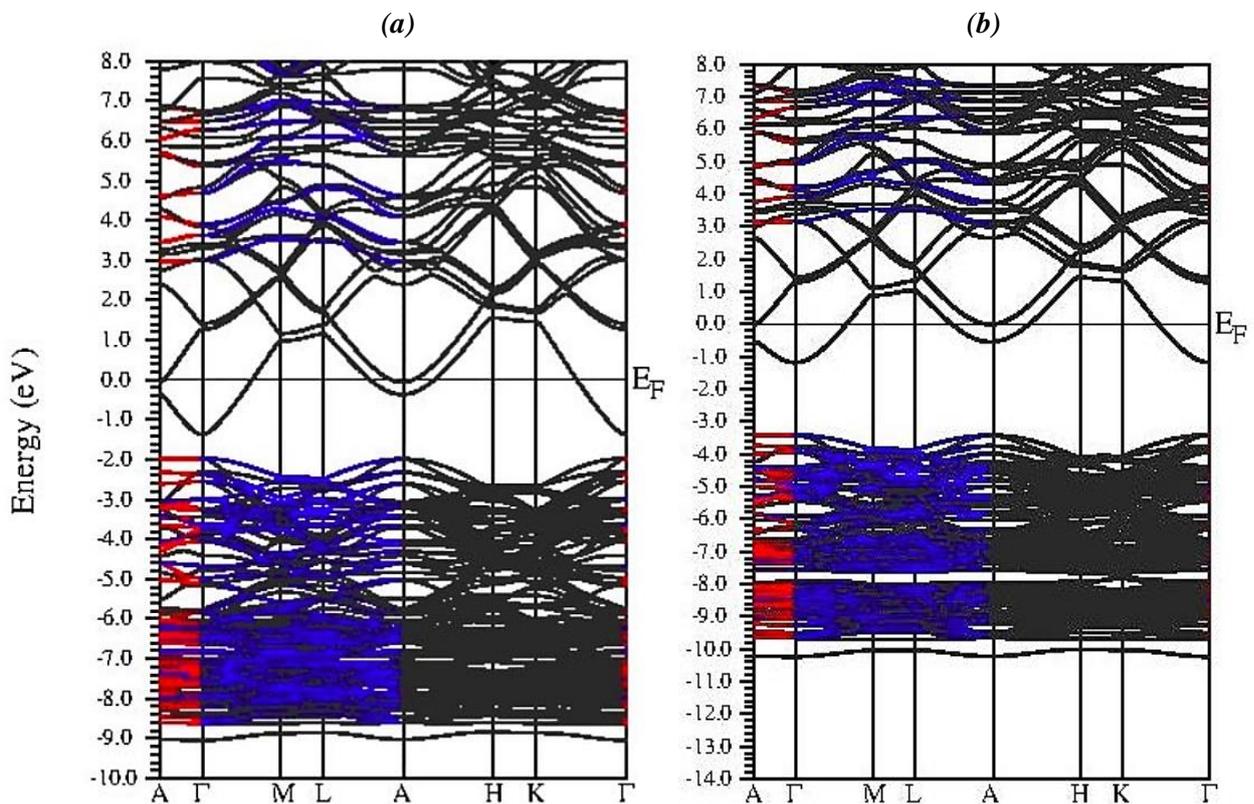


Figure III.16. Structure de bande d'énergie de $Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O$ (6.25%) calculée par les approches : (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

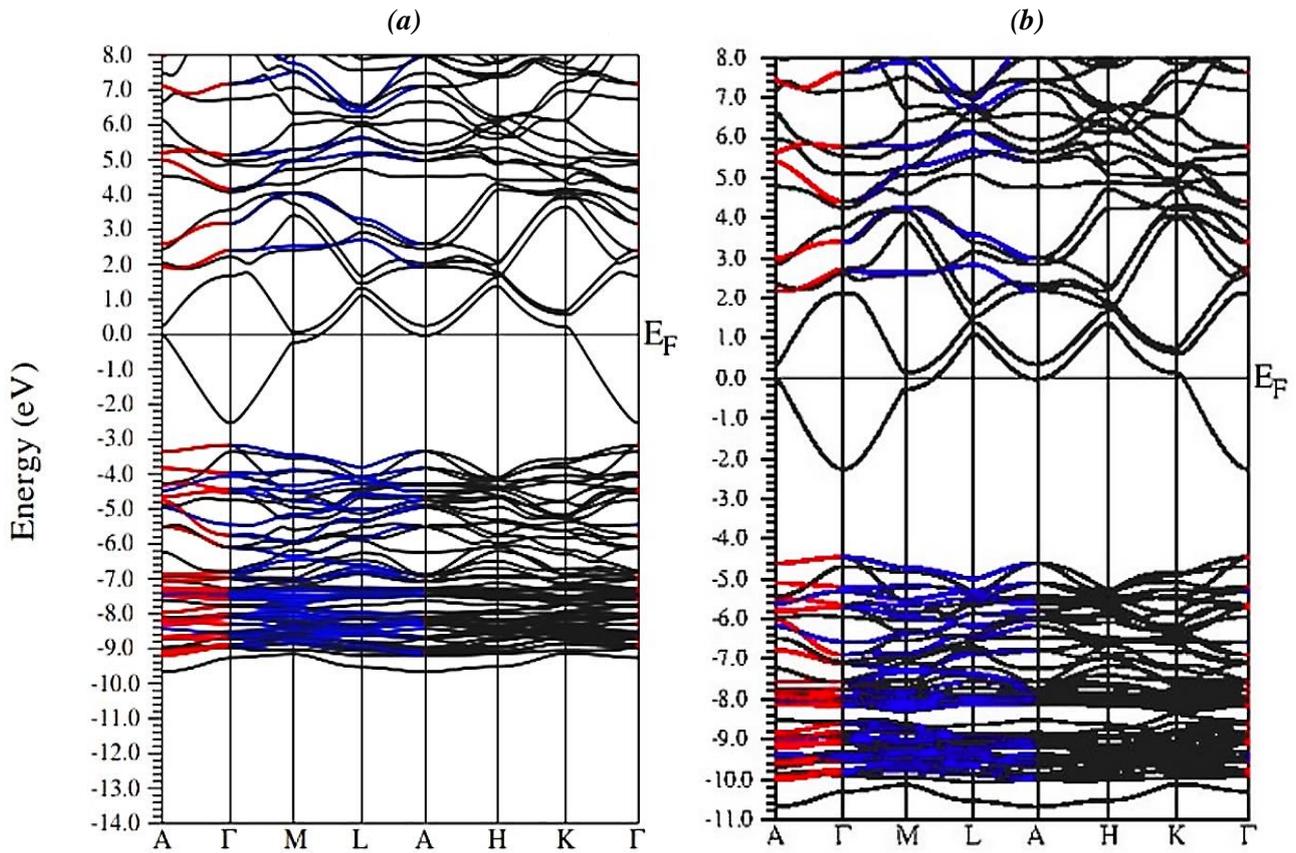


Figure III.17. Structure de bande d'énergie de $Zn_{0.875}Al_{0.125}O$ (12.5%) calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

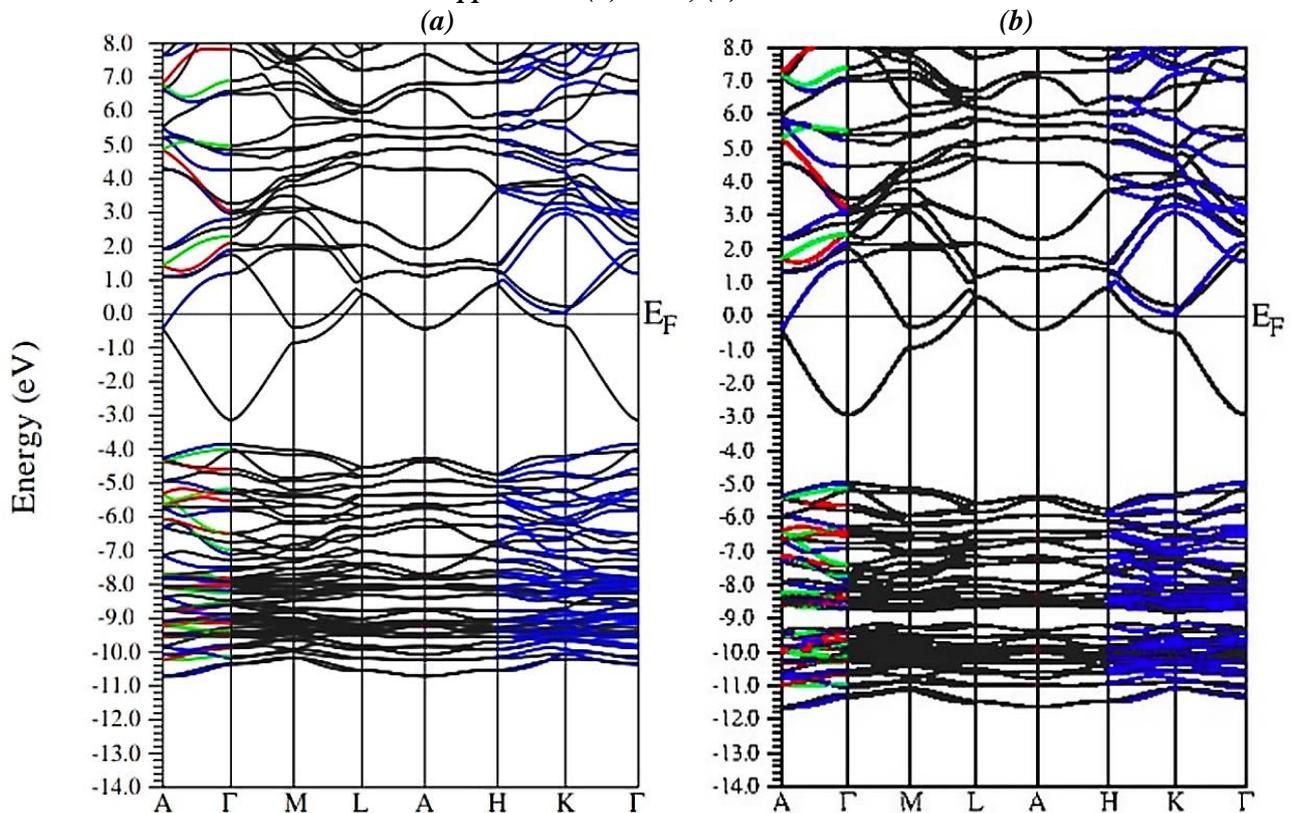


Figure III.18. Structure de bande d'énergie de $Zn_{0.75}Al_{0.25}O$ (25%) calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

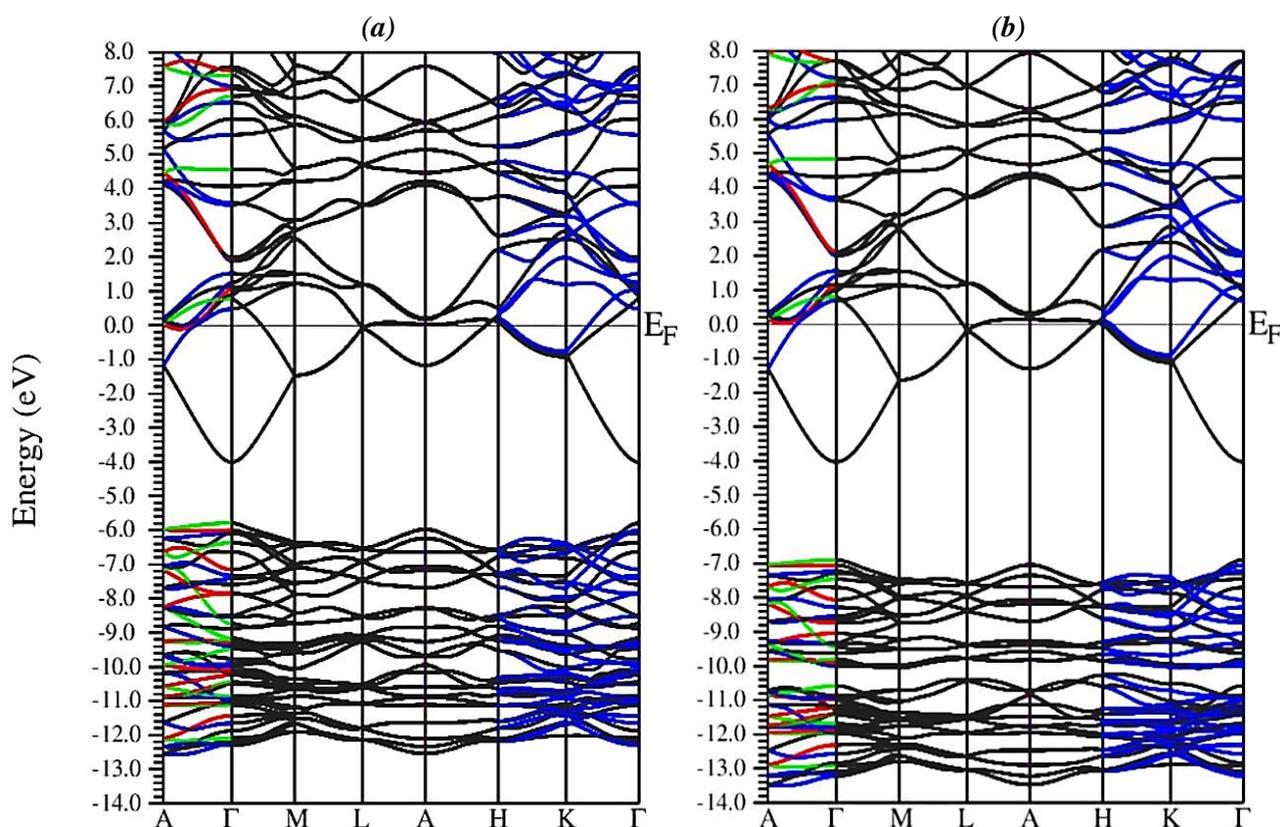


Figure III.19. Structure de bande d'énergie de $Zn_{0.5}Al_{0.5}O$ (50%) calculée par les approches: (a) GGA, (b) GGA-mBJ.

Le tableau suivant résume les valeurs de l'énergie du gap calculée par l'approche GGA-mBJ pour chaque pourcentage de dopage.

Pourcentage de dopage (%)	Energie du gap (eV)
0%	2.8
6.25%	2.2
12.5%	2.15
25%	2
50%	2.8

Tableau III.8. Variation de l'énergie du gap de $ZnO:Al$ calculée par l'approche GGA-mBJ en fonction du pourcentage de dopage.

La figure.III. 20 illustre la variation de l'énergie du gap de $ZnO:Al$ pour chaque pourcentage de dopage. D'après les valeurs trouvées, nous constatons qu'en augmentant le pourcentage du dopage, le gap optique diminue jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur de 2 eV correspondante à une concentration de 25%. Ceci peut être expliqué par l'introduction des niveaux donneurs dans la bande interdite plus proches du bas de la bande de conduction lors du dopage de ZnO par l'aluminium.

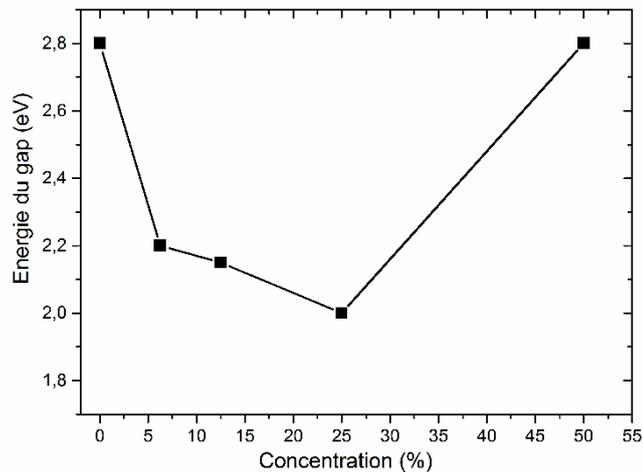


Figure III.20. Evolution de l'énergie du gap de ZnO :Al en fonction du pourcentage de dopage.

En effet, l'incorporation des impuretés (éléments dopants) dans le réseau cristallin d'un semiconducteur induit la création des contraintes qui provoquent un certain désordre plus ou moins important. Lorsque la concentration du dopant augmente, la contrainte augmente et en revanche le gap diminue [100]. Donc, cette diminution du gap est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ce résultat donne une bonne indication sur l'efficacité du dopage effectué numériquement.

La valeur de l'énergie du gap a ensuite augmentée pour atteindre une valeur de 2.8 eV pour 50% de concentration. L'augmentation du gap optique ainsi que le décalage de niveau de Fermi vers la bande de conduction, pour cette concentration du dopant, indiquent la présence d'un phénomène physique très intéressant dans le ZnO:Al, appelé effet de Burstein-Moss. Ce phénomène est observé dans les TCO fortement dopés [101]. En effet, un fort taux de dopage induit le décalage du niveau de Fermi dans la bande de conduction. Ce qui a pour conséquence d'augmenter le gap optique du semiconducteur. C'est pourquoi nous pensons que cet effet est à l'origine de cette augmentation.

3.2.3.1. Effet de Burstein-Moss

L'effet de Burstein-Moss ou Burstein-Moss shift est un phénomène physique observé pour les semiconducteurs dégénérés ou fortement dopés. Ce phénomène suggère le remplissage des plus bas états dans la bande de conduction lorsque la concentration en électrons (n_e) excède la densité (n_c) des états de la bande de conduction ($n_e > n_c$). Dans les semiconducteurs non dopés, le niveau de Fermi se situe entre les bandes de conduction et de valence. Dans un semiconducteur dopé de type n, plus la concentration de dopage augmente, plus les électrons peuplent les états proches de la bande de conduction qui poussent, par conséquent, le niveau de Fermi à un niveau d'énergie plus élevé. Pour un

semiconducteur dégénéré (fortement dopé), le niveau de Fermi se situe à l'intérieur de la bande de conduction. Lors d'une excitation extérieure, un électron du haut de la bande de valence ne peut être excité que dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi (qui se trouve maintenant dans la bande de conduction) car tous les états en dessous du niveau de Fermi sont des états occupés. Mais, le principe d'exclusion de Pauli interdit l'excitation dans ces états occupés (2 électrons ne peuvent se trouver sur le même niveau d'énergie). On observe ainsi une augmentation d'une bande interdite apparente. La figure III.21 présente un schéma de la structure de bandes d'énergie d'un TCO fortement dopé de type n en présence de l'effet de Burstein-Moss traduit par l'élargissement du gap dû au remplissage des états.

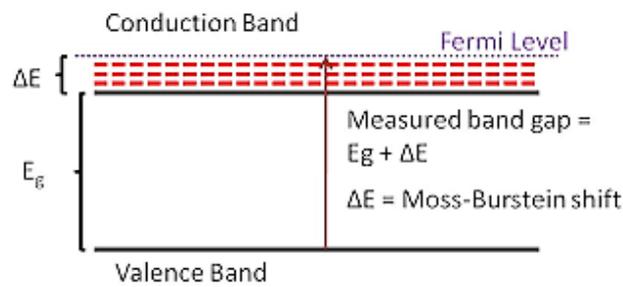


Figure III.21. Schéma simplifié du phénomène de remplissage d'états dû à l'effet de Burstein-Moss dans un semiconducteur dégénéré.

Les dispersions des bandes de conduction et de valence dans le matériau dopé sont données [102] :

$$E_V^0 = - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*} \quad (\text{III.1})$$

$$E_C^0 = E_{g0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*} \quad (\text{III.2})$$

Le changement du gap est dû au dopage et son augmentation résulte de la concentration en porteurs, se traduit par l'expression suivante :

$$E_g^0 = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} \quad (\text{III.3})$$

E_{g0} : Le gap original (correspond au matériau non dopé).

ΔE_g^{BM} : Le décalage du gap (quantité positive) dû à l'effet Burstein-Moss.

ΔE_g^{BM} est donnée par la théorie de Burstein-Moss par la relation :

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_e^* (3\pi^2 n_e)^{-\frac{3}{2}}} \quad (\text{III.4})$$

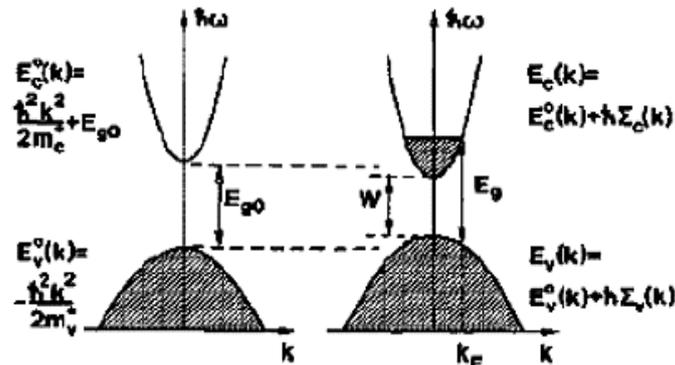


Figure III.22. Schéma simplifié de la structure de bandes d'un TCO fortement dopé et l'élargissement du gap optique.

3.2.4. Densité d'états totale et partielle

Afin d'identifier les orbitales atomiques qui contribuent dans le remplissage d'états dans et sous la bande de conduction, nous avons calculé la densité d'états (DOS) en utilisant l'approche GGA. Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du ZnO:Al de concentrations de 6.25%, 12.5% 25% et 50% sont, respectivement, illustrées sur les figures III. 23, 24, 25 et 26.

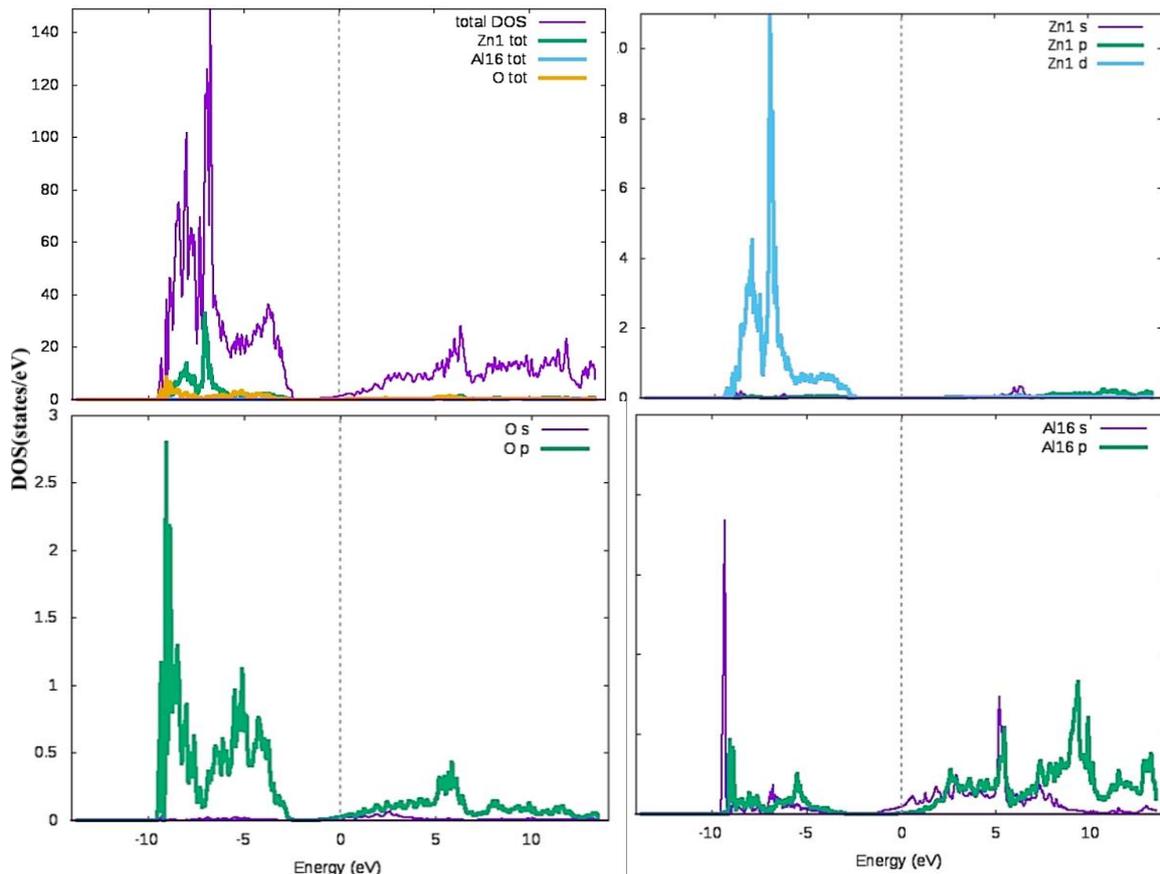


Figure III.23. Structure de bandes totale et partielle de de $Zn_{0.9375}Al_{0.0625}O$ (6.25%) calculée par l'approche GGA.

Sur la figure III.23, nous remarquons, clairement, que le niveau de Fermi a décalé vers le bas de la bande de conduction. Ce qui indique le début de remplissage d'états par les

porteurs de charges électroniques pour 6.25% de dopage.

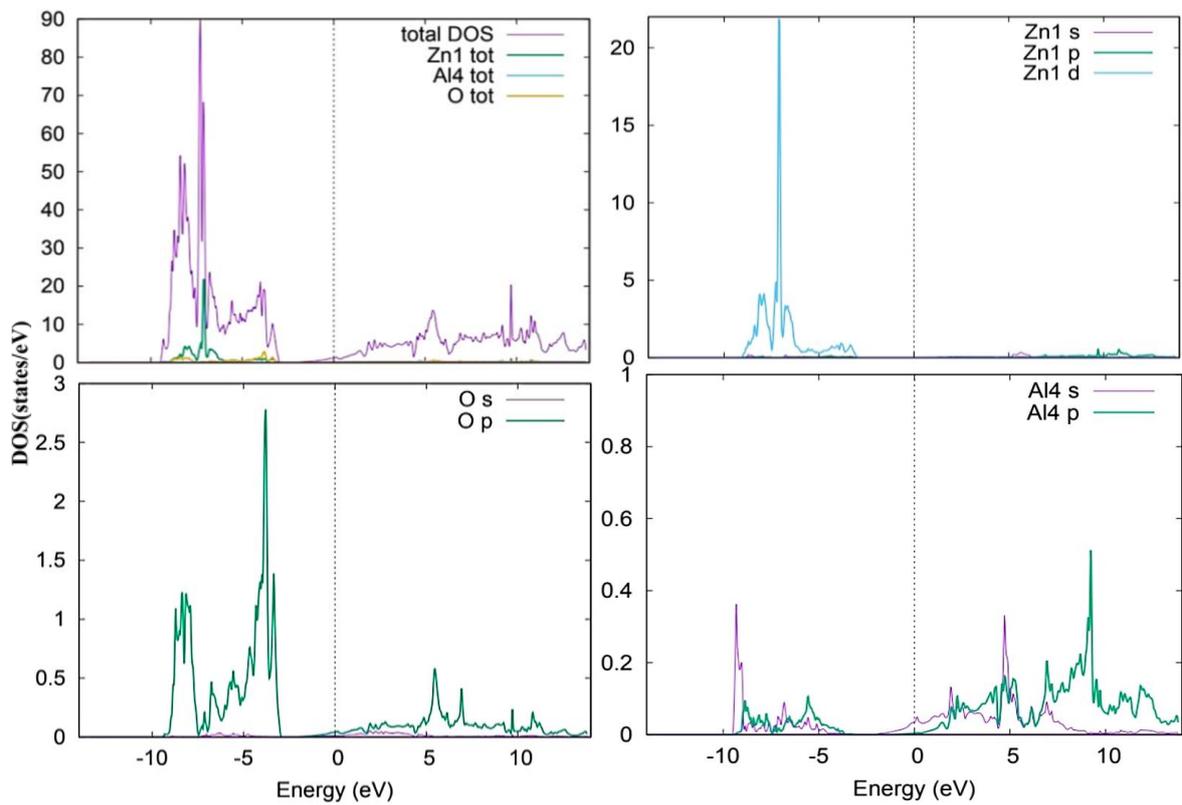


Figure III.24. Structure de bandes totale et partielle d'énergie de $Zn_{0.875}Al_{0.125}O$ (12.5%) calculée par l'approche GGA.

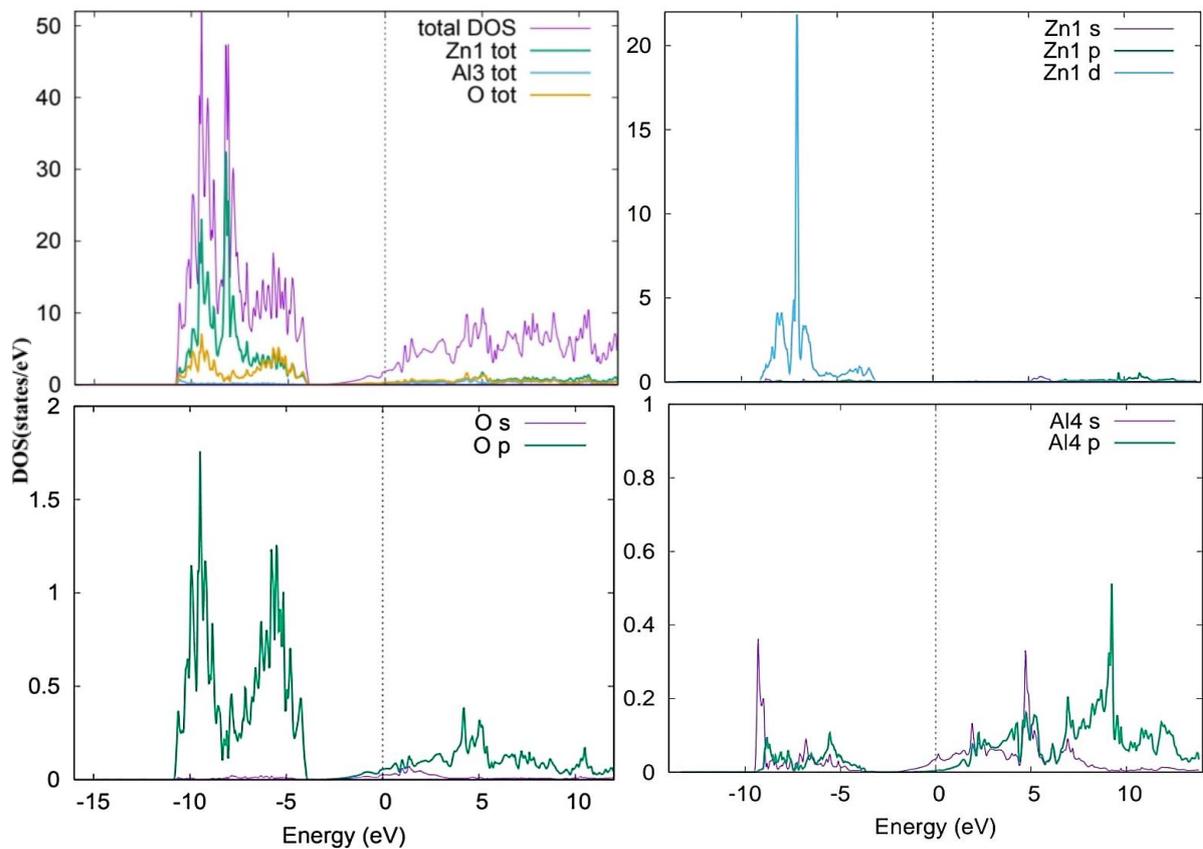


Figure III.25. Structure de bandes totale et partielle d'énergie de $Zn_{0.75}Al_{0.25}O$ (25%) calculée par l'approche GGA.

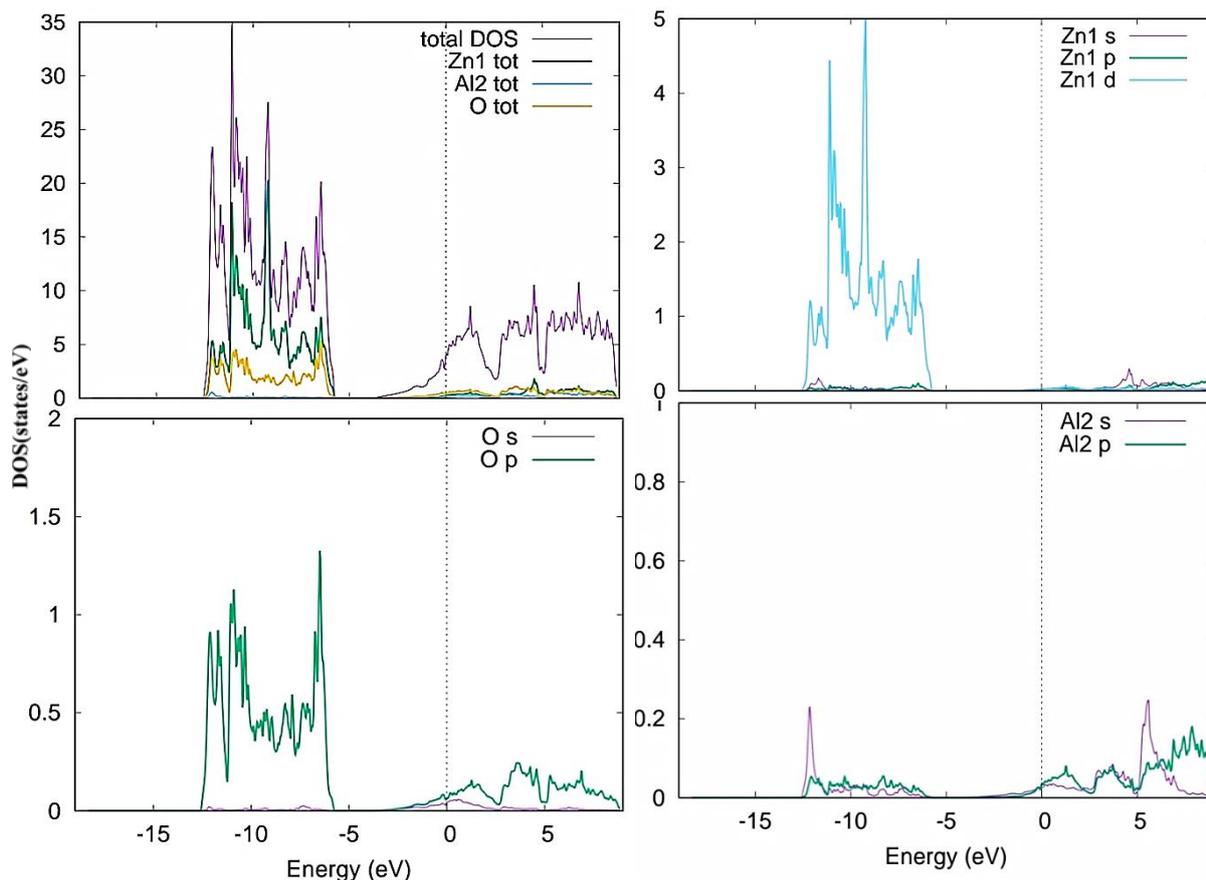


Figure III.26. Structure de bandes totale et partielle d'énergie de de $Zn_{0.5}Al_{0.5}O$ (50%) calculée par l'approche GGA.

En plus, l'allure de la bande de conduction démontre une forte contribution des orbitales 2p de O et 3s, 3p de Al. Notant que la bande de valence est toujours constituée d'une hybridation entre les orbitales 2p de O et 3d de Zn. Le même comportement a été observé pour les concentrations de 12.5%, 25% et 50% (figures III.24, 25,26). En effet, en augmentant la concentration du dopant, le niveau de Fermi décale encore et légèrement dans la bande de conduction.

Notant que, pour des fortes concentrations de dopage (12.5% et 50%), l'allure du haut de la bande de valence a changé en présence des nouveaux pics liés aux orbitales p-O et d-Zn. Ceci peut être dû à l'excès de cations de Zn^{+2} issus lors de leur substitution par les cations Al^{+3} . Les cations de Zn^{+2} entrent en liaison avec les anions O^{-2} . Ceci donne une indication sur l'amélioration de la stœchiométrie de ZnO, en augmentant la concentration du dopage. Sur le plan expérimental, ce comportement a été bien déterminé[103]. En effet, un fort dopage de type n de ZnO conduit à avoir un excès de cations Zn^{+2} liés aux anions O^{-2} issus lors de l'adsorption de l'oxygène gazeux par les lacunes d'oxygène. Ce qui fait, par conséquent, que les lacunes d'oxygène diminuent en augmentant le gap optique et la stœchiométrie de ZnO augmente[103].

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les calculs des propriétés structurales et optoélectroniques de ZnO ont montré un très bon accord obtenu entre les résultats trouvés et les résultats expérimentaux. Suivant les résultats des propriétés structurales et de calcul de l'énergie du gap, nous avons constaté que l'approche GGA a sousestimé le gap de ZnO et a surestimé ses paramètres de structure. En revanche, l'approche GGA-mBJ a permis de bien corriger la déficience de l'approche GGA en bien estimant le gap.

Dans la deuxième partie, les calculs menés sur l'effet d'un fort dopage de 50% de ZnO par l'aluminium, ont montré l'apparence du phénomène de remplissage d'états traduit le décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction et par l'augmentation du gap optique de ZnO dopé. Ceci est dû à l'excès de concentration des porteurs de charges créés lors du dopage. D'après les courbes d'optimisation structurale calculées par l'approche GGA, nous avons constaté qu'un fort dopage de 50% est considéré effectif et non destructif de la structure wurtzite de ZnO. D'après l'allure de la densité totale est partielle de ZnO dopé, nous constatons que les anions d'oxygène (O^{-1} ou O^{-2}) et les cations d'aluminium (Al^{+3}) se comportent comme des états donneurs localisés dans le gap de ZnO. En plus, nous concluons que pour des fortes concentrations de dopage, la stœchiométrie de ZnO a été améliorée due aux cations Zn^{+2} présents en excès qui font augmenter la cristallinité et la stabilité de ZnO en liant aux anions O^{-2} . Par conséquent, le ZnO fortement dopé ne se comporte plus comme un semiconducteur dopé mais il se comporte comme un semi-métal.

REFERENCES

- [1] K. Bädeker, *Annals Physics.*, vol. 327, 749–766 (1907).
- [2] H. McMaster, *US. Patent*, vol. 2, 429-420, (1947).
- [3] K. Wasa, S. Hayakawa, T. Hada, *Japanese Journal Of Applied Physics*, vol.10, 1732 (1971).
- [4] A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 50, 52 (2005).
- [5] G. Brunin , F. Ricci, V. A. Ha, G. M. Rignanese , G. Hautier, *npj Computational Materials*, vol. 5, 1 (2019).
- [6] S. Sohn, H. M. Kim, *Material, Process and Devices*, vol. 45, 234-241 (2011).
- [7] J. Garnier, *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers Paris Tech d’Angers, France* (2009).
- [8] K. Afzal, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France*, (2011).
- [9] V. K. Kapur, *The Electrochemical Society Proceedings*, vol. 99, 274-288 (1999).
- [10] K. Daoudi, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France*, (2002).
- [11] H. Hosono, K. Ueda, *Springer*, vol. 14, 1391-1393 (2017).
- [12] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, S. Narushima, H. Hosono, *Philosophical Magazine B*, vol. 81, 501 (2001).
- [13] P. Drude, *Annalen Der Physik* , vol. 306, 566 (1900).
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edn., Wiley, New York, (2005)
- [15] F. Kadi Allah, L. Cattin, M. Morsli, A. Khelil, N. Langlois, J. C. Bernede, *J. Mater Sci.: Materials in Electronics*, vol. 21, 179–184(2010).
- [16] D. Hidayat, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama, *Materials Science and Engineering, B*, vol. 151, 231–237 (2008).
- [17] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *Journal Of Applied Physics*, vol. 83, 7844 (1998).
- [18] C. Jie, G. Xin-shi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 55, 323-329 (1998).
- [19] A. Manuelli, *Thèse de Doctorat, Chemnitz Allemagne*, (2006).
- [20] H. Sefardjella, *Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955, Skikda*, (2015).
- [21] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 63, 104-108 (2000).
- [22] S. T. Shishiyanu, *Sensors and Actuators B*, vol. 107, 379-386 (2005).

- [23] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 3(2), 147-155 (1991).
- [24] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y.Y. Kim, B. H. Kong, H. S. Lee, *Thin Solid Films*, vol. 517(17), 5157-5160 (2009).
- [25] H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono, *Applied Physics Letters*, vol. 77(4), 475-477 (2000).
- [26] J. Z. Zhao, H. W. Liang, J. C. Sun, J. M. Bian, Q. J. Feng, L. Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol.41, (2008).
- [27] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Nature Materials*, vol. 4(1), 42-45 (2005).
- [28] Qiang Zhu, Changsheng Xie, Huayao Li, Chaoqun Yang, S. Zhang, D. Zeng, *Journal Of Materials Chemistry C*, vol. 2 , 4572 (2014).
- [29] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, R. Ganesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, 92-97 (2009).
- [30] M. F. A. M. Van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley, M. P. Taylor, *Applied Physics Letters*, vol.87(3), 1-3 (2005).
- [31] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Journal of Applied Physics*, vol. 83(5), 2631-2645 (1998).
- [32] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, vol. 81, 7764 (1997).
- [33] V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, *Thin Solid Films*, vol. 427(1-2), 401-405 (2003).
- [34] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum*, vol. 64, 281– 285 (2002).
- [35] C. Terrier, J. P.Chatelon, J. A. Roger, *Thin Solid Films*, Vol. 295, 95-100 (1997).
- [36] Y.Wang, T.Brezesinski, M. Antonietti, B. Smarsly, *ACS Nano*, vol.3, 1373 (2009).
- [37] G.Korotcenkov, S.D.Hana, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, 756 (2009).
- [38] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan, *Journal of Applied Physics*, vol. 83(2), 1049-1057, (1998).
- [39] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, M. G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66(10), 1779-1782 (2005).
- [40] A. Ortiz, C. Falcony, J. A. Hernandez, M. Garcia, J. C. Alonso, *Thin Solid Films*, vol. 293(1-2), 103-107 (1997).

- [41] J. Zhao, X. J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao, *Acta Materialia*, vol. 58, 6243- 6248 (2010).
- [42] J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, L. P. Zhu, *Applied Physics Letters*, vol. 85(15), 31–34 (2004).
- [43] M. Maache, Thèse de Magister, Université de Biskra, (2005).
- [44] R.W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai, C. T. Lee, *Applied Physics Letters*, vol. 91, 231113 (2007).
- [45] W. H. Hirshwald, *Current Topics in Materials Science*, vol .7, 143-482 (1981).
- [46] Ed. R.C. Weast, CRS Press, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, (1975).
- [47] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, vol. 348, 165 (1999).
- [48] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Crystal Research and Technology*, vol. 35(10), 1193 (2000).
- [49] A. Taabouche, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [50] T. Takeddine, Thèse de Master, Université Biskra, (2013).
- [51] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*, vol. 79, 361-376 (1926).
- [52] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annals Of Physics*, vol. 87, 457 (1927).
- [53] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, 328 (1928).
- [54] W. Pauli, *Physical Review*, vol. 58, 719 (1940).
- [55] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, 126-148 (1930).
- [56] J. C. Slater, *Physical Review*, vol. 81, 385 (1951).
- [57] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, 542 (1927).
- [58] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, 73-79 (1928).
- [59] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev*, vol. B864, 136 (1964).
- [60] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review B*, vol. 1133, 140 (1965).
- [61] D.Langreth and J.Perdew, *Physical Review B*, vol. 21, 6459-6593 (1980).
- [62] J. A. White, D. M. Bird, *Physical Review B*, vol. 50, 4954-4957 (1994).
- [63] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B*, vol. 37, 785-789 (1988).
- [64] A. D. Becke, *Physical Review A*, vol. 38, 3098-3100 (1988).
- [65] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, vol. 45, 13244-13249 (1992).
- [66] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, vol. 46, 6671-6687 (1992).

- [67] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, S. Ouardi, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, P. Klaer, H. J. Elmers, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *Physical Review B*, vol. 81, 064404 (2010).
- [68] F. Tran, Blaha P, *Physical Review Letters*, vol. 102, 226401 (2009).
- [69] A. D. Becke, E. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, 221101 (2006).
- [70] A. Reggad, Thèse Magister, Université Ibn Khaldoun Tiaret, (2013).
- [71] J. C. Slater, *Physical Review*, vol. 51, 846 (1937).
- [72] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 1, 35-58 (1964).
- [73] D. D. Koelling, G.O. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, 2041 (1975).
- [74] O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 12, 3060-3083 (1975).
- [75] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Computer Physics Communications*, vol. 59,399 (1990).
- [76] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [77] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, User's Guide, WIEN2k_19.1 , Revised Edition, Vienna University of Technology, (2019).
- [78] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Physical Review B*, vol. 42, 2051 (1990).
- [79] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *American Mineralogist*, vol. 81, 545 (1996).
- [80] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Physical Review Letters*, vol. 74, 1387 (1995).
- [81] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Physical Review Letters*, vol. 81, 1038 (1998).
- [82] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Physical Review Letters*, vol. 75, 3545 (1995).
- [83] [http://rmngbp.cnrs-orleans.fr/pdf/2007 Cours Boucher.pdf](http://rmngbp.cnrs-orleans.fr/pdf/2007_Cours_Boucher.pdf)
- [84] B. Amrani, R. Ahmed, F. El Haj Hassan, *Computational Materials Science*, vol. 40, 66-72 (2007).
- [85] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *Physical Review B*, vol. 48, 7903 (1993).
- [86] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Physical Review B*, vol. 69, 094306 (2004)
- [87] S. Desgreniers, *Physical Review B*, vol. 58, 14102 (1998).

- [88] H. Karzel, W. Potzel, M. Kufferlein, W. Schiessl, M. Steine, U. Hille, G. M. Kalvius, D.W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwars, M.P. Pasternak, *Physical Review B*, vol. 53, 11425-11438 (1996).
- [89] W. H. Bragg, J. A. Darbyshire, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, vol. 6, 238 (1954).
- [90] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, *Physical Review B*, vol. 60, 10754 (1999).
- [91] Z. F. Duan, X. Q. Wang, A. L. He, Z. M. Cheng, *Journal Atomic And Molecular Physics*, vol. 28(2), 343 (2011).
- [92] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Physical Review B*, vol. 52, 16977 (1995).
- [93] S. Desgreniers, *Physical Review B*, vol. 58(21), 14102 (1998).
- [94] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 69, 2123 (2000).
- [95] A. Madani, *Mémoire de Master, Université Dr. Tahar Moulay Saida*, (2017).
- [96] A. Hafdallah, *Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine*, (2007).
- [97] P. Wang, NuoFu Chenb, and Z. G. Yin, *Appl. Phys. Lett*, vol 88, 152102 (2006).
- [98] D. E. Aimouch, *Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie*, (2017).
- [99] L.N. Bai, B.J. Zheng, J.S. Lian, Q. Jiang, *Solid State Sciences*, vol. 14, 698e704, (2012).
- [100] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*. Vol 92 1217-1223 (2008).
- [101] A. Abdolazadeh Ziabaria S. M. Rozati, *Physica B: Condensed Matter*, vol 407(23), 4512- 4517(2012).
- [102] V. Bhosle, *Thèse de Doctorat, Materials Science and Engineering, Raleigh, North Carolina*, (2007)
- [103] Y. Larbah, *Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie*, (2011).

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons mis en évidence d'une simulation numérique des propriétés physiques de ZnO non-dopé et dopé en aluminium. Cette simulation a été initiée par une étude de premier principe, en utilisant la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le calcul des propriétés structurales et électroniques de ZnO non-dopé et dopé ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation étant traités en recourant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Tran et Blaha modifiée (GGA-mBJ) qui renforce l'approche GGA en calculant l'énergie du gap d'un semiconducteur. Nous avons opté pour le code WIEN2k à cause de sa base compacte qui peut être considérée plus efficace pour l'étude des propriétés physiques des matériaux cristallins.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales du ZnO non-dopé à l'équilibre dans ses trois phases (rocksalt, blende et wurtzite), en déterminant les paramètres de structure a et c ainsi que le paramètre interne u et en calculant le module de compressibilité et l'énergie totale pour chaque phase de structure. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux relevés de la littérature. Tandis que les résultats du module de compressibilité et de sa dérivée ont montré une bonne concordance avec les résultats théoriques publiés par d'autres auteurs. Ainsi nous avons constaté que la phase wurtzite présente une grande stabilité structurale en comparant avec les deux autres phases rocksalt et blende. Ceci est, également, prouvé expérimentalement. Les résultats des bandes d'énergie calculées par les approches GGA et GGA-mBJ ont montré que le ZnO, dans sa phase wurtzite, est un semiconducteur à gap direct au point Γ d'énergie de 2.8 eV. Ce qui est en accord avec l'expérience. Le calcul de la densité d'états électroniques de ZnO non-dopé a montré que le minimum de la bande de conduction est constitué essentiellement des états p de O. Ce résultat intéressant prouve le rôle important de l'oxygène introduit comme des impuretés intrinsèques dans les TCO afin d'améliorer leur conductivité électrique. La densité de charges électroniques calculée par l'approche GGA a montré que la liaison chimique existant entre Zn^{+2} et O^{-2} est de type ionique. Ce qui induit, par conséquent, une polarisation piézoélectrique. Ce comportement est prouvé expérimentalement en suggérant que le ZnO est un matériau piézoélectrique.

Dans un deuxièmes temps, afin d'étudier l'influence du dopage sur l'évolution de la structure de bandes d'énergie et la densité d'état, un dopage, de type n, par l'aluminium a été effectué numériquement sur le ZnO dans sa phase wurtzite avec des pourcentages différents 6.25 %, 12.5 %, 25 % et 50 %. La simulation numérique de l'effet du dopage a été menée en introduisant des supercellules de types (2×2×2) contenant 32 atomes dont 16 atomes de Zn et 16 d'autres de O qui conviennent à 6.25 % de concentration et de type (2×2×1) contenant 16 atomes dont 8 atomes de Zn et 8 atomes de O assimilées aux concentrations 50 %, 25 % et 12.5 %.

Pour chaque valeur de concentration, nous avons étudié la stabilité structurale de ZnO:Al afin de vérifier si notre dopage n'a pas altéré la structure wurtzite de ZnO et afin d'accéder aux paramètres optimisés. Les résultats trouvés ont montré que le ZnO:Al a conservé sa structure hexagonale avec une diminution des paramètres a et c en augmentant le pourcentage de dopage. Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui prouvent que cette diminution est due à la contraction du réseau hexagonal lors du dopage. Ainsi, le module de compressibilité a légèrement augmenté en fonction du pourcentage du dopage.

Le calcul de l'évolution de la structure de bandes du composé ZnO:Al en fonction de la concentration de Al, a montré qu'en augmentant le pourcentage du dopage, le niveau de Fermi décale encore vers la bande de conduction, jusqu'à qu'il soit dedans. Ceci donne une première indication sur une conduction électrique de type n. Le gap optique de ZnO :Al a subi une diminution, au premier moment, en augmentant la concentration de Al de 6.25 % à 25 % puis il s'est élargi pour 50 % de concentration. Cet élargissement est traduit par la présence d'un phénomène physique très intéressant appelé effet de Burstein-Moss observé, expérimentalement, dans les TCO fortement dopés.

Le calcul de la densité d'états (DOS) a été effectué, pour chaque pourcentage de dopage, en utilisant les deux approches GGA et GGA-mBJ. L'allure de la bande de conduction démontre une forte contribution des orbitales 2p de O et 3s, 3p de Al. Ce résultat indique la présence des cations de Al^{+3} interstitiels en excès dans la bande de conduction induits d'un fort dopage. Ces atomes interstitiels contribuent énormément dans la conduction électrique. Le haut de la bande de valence a été, également, évolué avec le pourcentage du dopage en présence des nouveaux pics liés aux orbitales p-O et d-Zn. Ceci est dû à l'excès de Zn^{+2} induits en substitution avec Al^{+3} lié aux anions O^{-2} . Ce résultat donne une indication sur l'amélioration de la stœchiométrie de ZnO, en augmentant la concentration du dopage.

Ce comportement a été déduit expérimentalement. Ce qui prouve la fiabilité de nos calculs numériques.

Comme perspectives, notre travail reste très modeste mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées de systèmes de plus en plus compliqués. A la fin, nous concluons que grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approches GGA et GGA-mBJ introduites dans le code WIEN2k, nous avons mis en évidence ces calculs puissants avec une grande fiabilité et performance.