



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: Physique Energétique et Matériaux

Par :

**Mme SARI HASSOUN Hiba Imane**  
**Née BERREZOUG**

Sur le thème

---

**Evolution des propriétés électroniques et optiques  
de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et du-  
dopage en galium et en aluminium utilisés comme  
des oxydes conducteurs transparents .....**

---

Soutenue publiquement le 01/06/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENOUAZ Tayeb	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr ZERGA Abdellatif	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr AILLERIE Michel	Professeur	Université de lorraine- Metz	Examineur
Mr LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr OUAHRANI Tarik	MCA	ESS Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Physique Théorique  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



*Soyons reconnaissants :*

- *à Dieu tout puissant,*
- *aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants Jardiniers par qui nos âmes sont fleuries.*



*A cœur vaillant rien d'impossible  
A conscience tranquille tout est accessible*



*Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis  
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri*

**TOUTES LES LETTRES NE SAURAIENT TROUVER  
LES MOTS QU'IL FAUT...?**



# *Je dédie cette thèse à*

## *A mes très chers parents « Mouley et Nadia »*

**A** ceux qui m'ont aidé à découvrir le 'savoir' qui est un le trésor inépuisable.

**A** ceux qui ont été les meilleurs, vous avez su m'entourer d'attention, m'inculquer les valeurs nobles de la vie, m'apprendre le sens du travail, de l'honnêteté et de la responsabilité.

**M**erci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études et ma vie.

## *A mon très cher mari « Zakaria »*

**A** la lumière de ma vie

**A** mon âme sœur

**A** l'homme de ma vie

**M**a vie à tes cotés est remplie de belles surprises.

**T**es sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

**S**ans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait pas vu le jour.

**M**erci pour tout.

## *A mes plus chers trésors au monde : mes enfants*

### *« Hadjer- Abderahmen et Youcef »*

**A** mes joies de vie

**A** mes merveilleux anges

**A**ux étoiles de ma vie

**J**'espère que ma thèse sera pour vous une source de fierté et qu'elle sera un exemple à suivre.

**Q**ue Dieu vous garde et vous protège.

## *A mes très chers beaux-parents « Abdelmadjid et Zokha »*

**J**e vous dédie ce travail en reconnaissance du respect de l'amour que vous m'avez offert depuis mon mariage, de tout ce que vous assurez pour notre vie de couple et notre bien-être, de votre encouragement, et de votre soutien.

**M**erci beaucoup.

*A mes très chers frères et ma très chère sœur*

« *Réda- Houcine et Ikram* »

**J**e ne trouve pas les mots qui expriment mon immense gratitude et ma profonde affection pour tous les sacrifices consentis, votre aide et votre générosité extrêmes ont été pour moi une source de courage, de confiance et de patience.

**Q**ue Dieu consolide nos liens fraternels de plus en plus.

*A mes chers beaux frères et mes chères belles sœurs*

**J**'ai le grand plaisir de dédier à vous ce modeste travail, comme je vous remercie également pour votre soutien moral, votre support et vos encouragements, aussi bien pour tous les moments de joie qu'on a pu partager ensemble.

*A mes très chères amies*

**V**ous avez été toujours présentes par vos bons conseils, votre soutien m'a été d'un grand secours le long de ma vie professionnelle.

**V**euillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tout ce que vous m'avez portée.

**P**uisse **D**ieu le tout puissant, vous préserver et

**V**ous accorde santé, longue vie et bonheur à vous tous.

Hibaa

# Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années de labeur. A mon **mari et mes parents** pour leur soutien moral et financier.

Les travaux qui sont présentés dans ce manuscrit de thèse de doctorat ont été effectués au sein de l'équipe de physique de l'état solide (PES) dirigé par Pr.MERAD Abdelkrim du laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université Abou bekr Belkaid.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon directeur de thèse, **Mr. Merad Abdelkrim** Professeur de l'Université de Tlemcen, de m'avoir accueilli au sein de son équipe dont je suis très reconnaissante par sa disponibilité, enthousiasme pour la recherche, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse quotidienne sans laquelle ce travail n'aurait pas été mené à terme.

Je remercie également mon co-cadreur **Mr. Zerga Abdelatif** Professeur à l'Université de Tlemcen, de son soutien, ses bons conseils de toutes catégories confondues (scientifiques, techniques, pédagogiques et culturels) aussi bien que son expérience.

Je suis aussi très honoré de compter **Mr. Aillerie Michel**, professeur des Universités de Lorraine-Metz, parmi les membres du jury de cette thèse. Comme je le remercie également de m'avoir bien accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir encadré par ses précieux conseils, son aide, sa gentillesse et particulièrement son savoir-faire.

Ma respectueuse reconnaissance va également à **Mr. Benouaz Tayeb** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement, **Mr LASRI Boumediène** Professeur à l'Université de Saida, qui a eu l'obligeance de juger la présente thèse et d'accepter de siéger en qualité d'examineur dans ce jury.

Je suis également honorée de compter **Mr Ouahrani Tarik** maitre de conférence A à l'ESS Tlemcen, parmi les membres de ce jury. Je tiens également à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour son aide concernant l'installation et la maitrise du logiciel.

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la genèse de ce travail, soient vivement remerciées.

Hiba

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Généralité sur les matériaux TCOs.....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Oxydes Transparents et Conducteurs (TCOs).....</b>	<b>6</b>
I.1.1 Contradiction existante entre la transparence et la conductivité dans un matériau.....	6
I.1.2 Définition et conditions physique d'un matériau TCO.....	7
I.1.3 Analyse chronologique des TCOs.....	8
I.1.4 Applications des TCO.....	9
I.1.5 Critères de choix.....	10
I.1.6 Les propriétés physiques des matériaux TCOs .....	11
I.1.6.1 Propriétés optiques.....	11
I.1.6.2 Propriétés électriques.....	14
<b>I.2 Oxyde de Zinc (ZnO).....</b>	<b>16</b>
I.2.1 Propriétés cristallographique de l'oxyde de zinc.....	16
I.2.2 Structure de bande de l'oxyde de zinc .....	17
I.2.3 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc .....	18
I.2.4 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc.....	19
I.2.5 Dopage du ZnO.....	20
<b>Bibliographiques.....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II. Méthode de Calcul.....</b>	<b>25</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1. Equation de Schrödinger.....</b>	<b>26</b>
<b>II.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....</b>	<b>28</b>
<b>II.3. Approximation de Hartree-Fock.....</b>	<b>28</b>
<b>II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>29</b>

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	30
II.4-2. Equations de Kohn et Sham.....	31
II.4.3.La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	32
II.4.3.1. Approximation de la densité locale LDA.....	33
II.4.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA.....	36
II.4.3.2.1. Approximation GGA-PBE.....	37
II.4.3.2.2. Approximation GGA-EV.....	38
II.4.3.2.3. Approximation du potentiel Becke-Johnson modifié mBJ-GGA.....	38
II.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	40
<b>II. 5 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo ].....</b>	<b>41</b>
II.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	42
II.5. 2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW).....	44
II.5. 3. Méthode (APW + lo).....	45
II.5.4. Concept de la méthode FP-LAPW.....	46
<b>II-6 Description générale du code de simulation WIEN2K.....</b>	<b>47</b>
II. 6. 1. Paramètre de coupure.....	47
II. 6. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	48
II-6-3. Algorithme du WIEN2K.....	49
II-6-4. Calcul SCF.....	50
II-6-5. Calcul des propriétés.....	51
<b>Bibliographiques.....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre III. Résultats et discussions.....</b>	<b>56</b>
<b>Première Partie : Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et Optique du ZnO pure .....</b>	<b>57</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>58</b>
<b>III.1. Détails de calcul.....</b>	<b>59</b>

<b>III.2. Propriétés structural</b> .....	<b>61</b>
<b>III.3. Propriétés électroniques</b> .....	<b>63</b>
III.3.1. Structures de bandes.....	63
III.3.2. Densités d'états (DOS).....	64
<b>III.4. Propriétés Optique</b> .....	<b>65</b>
III.4.1. Fonction diélectrique.....	67
III.4.2. Autres propriétés optiques .....	69
<b>Conclusion</b> .....	<b>72</b>
<b>Bibliographiques</b> .....	<b>72</b>
<b>Deuxième Partie : Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et Optique du ZnO dopé au gallium (<math>Zn_{1-x}Ga_xO</math>)</b> .....	<b>76</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>77</b>
<b>III.5. Détails de calcul</b> .....	<b>78</b>
<b>III.6. Optimisation structurale</b> .....	<b>79</b>
<b>III.7. Propriétés électroniques</b> .....	<b>81</b>
III.7.1. Structures de bandes.....	81
III.7.2. Densités d'états (DOS).....	83
III.7.3. Densité de charge.....	87
<b>III.8. Propriétés Optique</b> .....	<b>89</b>
III.8.1. Fonction diélectrique.....	89
III.8.2. Autre propriétés optiques.....	91
<b>Conclusion</b> .....	<b>94</b>
<b>Bibliographies</b> .....	<b>95</b>
<b>Troisième Partie : Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et Optique du ZnO co-dopé en gallium et aluminium (<math>Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO</math>)</b> .....	<b>98</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>99</b>
<b>III.9. Méthode de calcul</b> .....	<b>100</b>

<b>III.10. Relaxation des paramètres du réseau.....</b>	<b>100</b>
<b>III.11. Propriétés électroniques.....</b>	<b>102</b>
III.11.1. Structure de bandes.....	102
III.11.2. Densités d'états (DOS).....	103
<b>III.12. Propriétés Optiques.....</b>	<b>107</b>
III.12.1. Fonction diélectrique.....	107
III.12.2 . Autres propriétés optiques .....	109
<b>Conclusion.....</b>	<b>112</b>
<b>Bibliographies.....</b>	<b>112</b>
<b>III.13. Discussion comparative sur le dopage et le co-dopage.....</b>	<b>114</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>118</b>

# *INTRODUCTION GENERALE*

# INTRODUCTION GENERALE

**P**armi les matériaux semi-conducteurs les plus importants à l'heure actuelle, on trouve, l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique pouvant servir de guide d'onde optique. Ce semi-conducteur possède une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV comparé à d'autres semi-conducteurs II-VI (ZnSe et ZnS) ou III-V (GaN) qui ont une énergie de liaison d'exciton de 22 meV, 40 meV et 25 meV respectivement. Il possède aussi un grand gap et peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts natifs intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction de dopants extrinsèques (substitution du zinc ou de l'oxygène). La présence de défauts intrinsèques, atomes de zinc interstitiels ou lacunes d'oxygène conduisent à une conduction de type n.

Le ZnO a reçu une attention considérable en raison de ces propriétés de transparence dans la région visible et la conductivité électrique élevée qui font de lui un matériau approprié pour la réalisation de plusieurs applications telles que: les capteurs chimiques, les capteurs de gaz, les électrodes transparentes, les dispositifs piézoélectriques, les dispositifs à ondes acoustiques de surface,...etc.

Les couches minces du ZnO sont également largement étudiées à cause de leur transparence dans la région visible et selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO présentent de nombreux autres avantages, tels que la haute transmittance dans la région visible et peuvent avoir des résistivités électriques largement variées entre  $10^{-4}$ - $10^{12}$   $\Omega$ .cm.

Dernièrement, les oxydes conducteurs transparents TCO (*transparent conductive oxide*) ont été intensément étudiés pour des applications de dispositifs optoélectroniques, en raison de leurs propriétés spécifiques telles que la faible absorption et réflectivité, une conductivité électrique élevée et une transmission optique dans la région du spectre visible. En ce qui concerne les applications TCO, le ZnO peut être considéré comme un candidat alternatif à l'oxyde d'indium (ITO) qui est largement utilisé dans les applications commerciales comme le photovoltaïque et en raison de la toxicité élevée, la pénurie et le coût de l'indium. Il est donc urgent d'explorer de nouveaux matériaux TCO à hautes performances et à faible coût, en particulier ceux de la famille ZnO, et d'optimiser leurs propriétés électroniques et optiques

grâce au dopage. De ce fait, le ZnO a suscité un grand intérêt pour des applications électroniques flexibles : Cellules solaire, écrans plats et capteurs optiques.

L'amélioration des propriétés électriques et optiques du ZnO, ce fait par un dopage avec les éléments du groupe III (B, Al, In, Ga) et/ou les éléments du groupe IV (Pb, Sn) pour des applications spécifiques. C. Bundesmann et al. ont étudié l'effet des différents dopants (Fe, Sb, Al, Ga et Li) sur la microstructure des couches du ZnO déposées par la technique laser-pulsé [1]. K.U.Sim et al. ont aussi étudié l'effet des différents dopants (Al, Ga et In) en utilisant la méthode de pulvérisation de magnétron [2]. D'autres études théoriques ont été faites avec le calcul du premier principe ab-initio sur les propriétés du ZnO non dopé et dopé par le Ga : H. C. Wu et al. (code CASTEP) [3], par l'Al : A. Slassi et al. (code WIEN2-K) [4], par le (Ga,Co): A. G. García et al. (code VASP) [5], le Si: R. Chowdhury et al. (CASTEP code) [6] et par le P : L. Guan et al. (CASTEP code) [7]....

En particulier, le ZnO dopé par le Ga (GZO) et le ZnO dopé par l'Al (AZO) ont été largement étudiées.

Le gallium Ga est considéré comme l'un des plus prometteurs dopants parce qu'il peut être facilement substitué au Zn en raison de son rayon ionique similaire. La substitution est réalisée avec seulement une petite distorsion du réseau. En effet, les rayons ioniques de  $Ga^{+3}$  et  $Zn^{+2}$  sont respectivement de 0,062 et 0,074 nm, et les longueurs de liaison covalente de Ga-O et Zn-O sont respectivement de 0,192 et 0,197 nm. Le dopage de ZnO avec des atomes de Ga (GZO), en tant que solution prometteuse pour les applications de TCO, augmentera la concentration de porteur et donc sa conductivité. Le GZO a une transmittance qui peut atteindre 90% dans la région visible, une faible résistivité (aussi basse que  $10^{-4} \Omega.cm$ ), et un écart de bande optique élevé. Les films GZO, de ce fait, sont considérés comme une alternative intéressante aux films  $In_2O_3$  (ITO) dopés Sn pour les applications TCO.

Par ailleurs, le ZnO dopé Al (AZO) a attiré l'attention de la plupart des chercheurs pour ces nombreux avantages en termes de conductivité, de stabilité thermique et chimique, ainsi que l'abondance relativement grande, le faible coût de fabrication et sa faible toxicité.

Récemment, ZnO co-dopés Al et Ga (AGZO) film ont été suggérées comme films TCO. J.Kang et al. ont réalisé un film AGZO avait une résistivité de  $2.14 \times 10^{-3} \Omega.cm$  et une transmittance optique comprise entre 77 et 90% dans la région de longueur d'onde visible [8]. Lin et al. ont également indiqué que la croissance d'un film AGZO par la pulvérisation de magnétron en courant a une faible résistivité de  $8.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$  et une transmittance moyenne supérieure à 80%, ce qui font de lui un excellent TCO [9].

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par la méthode ab-initio d'ondes planes augmentées linéarisées plus l'orbitale locale (FP-LAPW+lo) implémentée, les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO dopé au gallium (GZO) et du ZnO co-dopé au gallium et à l'aluminium (AGZO). La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

**Le premier chapitre** est consacré à la présentation et la description des TCOs d'une manière générale ainsi qu'au matériau étudié dans le cadre de ce travail qui est le ZnO. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront décrites ainsi que ses diverses méthodes d'élaborations.

**Le second chapitre** présente dans une première partie la méthode ab-initio ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques du ZnO dopé gallium, puis la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) qui est l'une des théories les plus exactes et efficaces en science des matériaux grâce au le calcul intensif sur laquelle la méthode utilisée est basée et enfin les différentes approximations quantiques utilisées dans cette thèse.

**Le troisième chapitre** présente trois parties d'où :

*La première partie* est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pur dans la phase wurtzite hexagonal WZ et dans la phase zinc-blende (ZB), en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées+Orbitale locale à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] dans le cadre de la DFT. L'approximation GGA-EV est choisie pour le potentiel d'échange et corrélation (XC) afin d'améliorer le gap énergétique. Pour valider notre approche, nous avons comparé les résultats obtenus par GGA-EV avec ceux obtenus par GGA-PBE.

*La deuxième partie* est réalisée à l'aide de la même méthode ab-initio en introduisant le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) pour le potentiel d'échange. Nous analysons les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO dopé par Ga avec différentes concentrations, c'est-à-dire  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x = 6,25\%$ ,  $12,5\%$  et  $25\%$ ), car à notre connaissance, les travaux faits sur le dopage de ZnO par Ga, ont été limités à seulement quelques concentrations de Ga jusqu'à un maximum de 10,81%. Cependant, il n'est pas clair dans ces conditions comment les propriétés de GZO changent avec l'incorporation de Ga dans le réseau ZnO.

*La troisième partie* présente les résultats prédictifs obtenus par étude ab-initio, du co-dopage de ZnO par le gallium et l'aluminium (AGZO) avec différentes concentrations  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$  ( $x = 6.25\%$ ,  $12.5\%$ ,  $25\%$ ). Les résultats concernent sur les propriétés

structurales, électroniques et optiques avec une discussion supplémentaire comparative sur le dopage et le co-dopage.

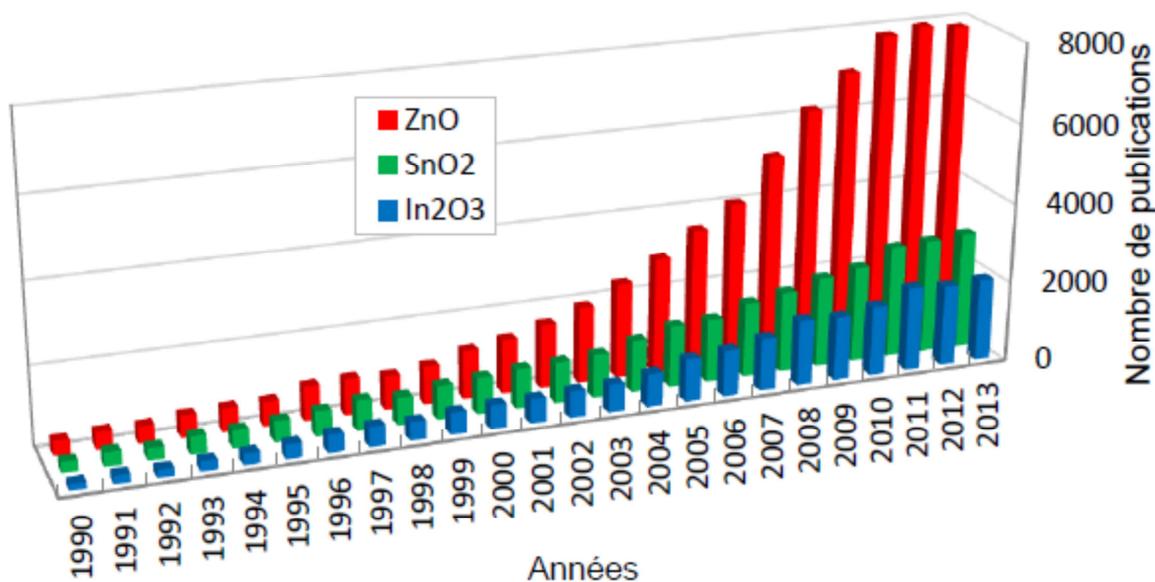
## **Bibliographie**

- [1] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz and M. Grundmann less, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1909.
- [2] K. U. Sim, S. W. Shin, A.V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, *Current Applied Physics*, 10 (2010) S463.
- [3] H. C. Wu, Y. C. Peng, C. C. Chen, *Optical Materials*, 35 (2013) 509.
- [4] A. Slassi, S. Naji, A. Benyoussef, M. Hamedoun, A. El Kenz, *Journal of Alloys and Compounds* 605 (2014) 118.
- [5] A. González-García, V. Mendoza-Estrada, W. López-Pérez, C. Pinilla-Castellanos, R. González-Hernández, *Journal of Physics: Conference Series* 743 (2016) 012002.
- [6] R. Chowdhury, S. Adhikari, P. Rees, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 4763.
- [7] L. Guan, B. Liu, Q. Li, Y. Zhou, J. Guo, G. Jia, Q. Zhao, Y. Wang, G. Fu, *Physics Letters A* 375 (2011) 939.
- [8] J.Kang, H. W. Kim, C.Lee, *J. Korean Phys. Soc.* 56 (2010) 576.
- [9] Y. C. Lin, T. Y. Chen, L. C. Wang, S. Y. Lien, *J. Electrochem Soc.*, 159 (2012) H599.

*CHAPITRE I*  
*GÉNÉRALITÉS SUR LES*  
*MATÉRIAUX TCOS*

## Introduction

Les Oxydes Transparents et Conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique comme les cellules solaires et les écrans d'affichages [1]. La bonne transparence optique et la faible résistivité électrique de l'oxyde d'indium dopé étain couramment appelé Indium Tin Oxide (ITO) fait de lui le matériau le plus utilisé parmi tous les TCOs [2]. Cependant, l'indium est un élément qui rend l'ITO assez coûteux [3] car il est peu répandu sur la croûte terrestre comparativement au zinc ou l'étain, les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont (l'Indium : 250 µg/kg, l'Etain : 2 300 µg/kg et le Zinc : 70 000 µg/kg) [4]. Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dopé et dopé, est intensivement étudié comme un matériau alternatif à l'ITO.



**Figure I.1** Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1990 à 2013 [5].

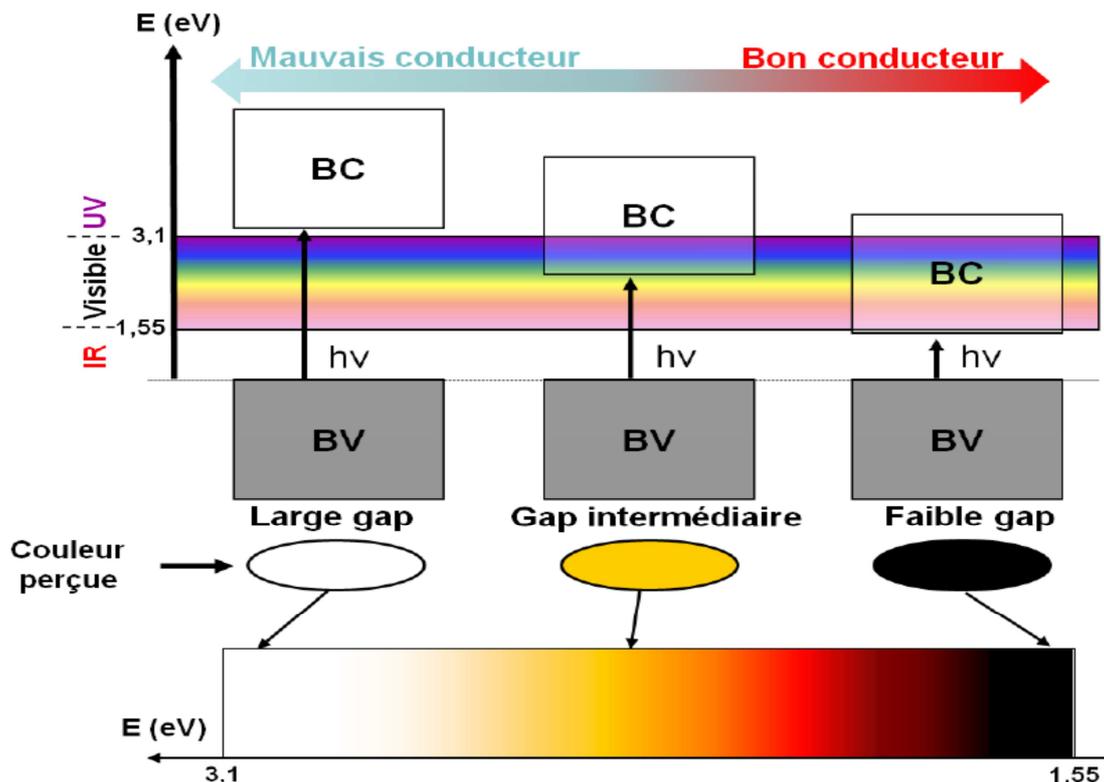
La figure (I.1) présente une évolution de nombre de publication annuelle portant sur le ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1990 jusqu'au 2013. Grâce aux propriétés optiques et électriques intéressantes du ZnO comme un matériau du TCO est le plus étudié.

Ce chapitre définit les applications et montre les avantages des TCOs, en raison de leurs propriétés électriques et optiques. Particulièrement, nous nous intéresserons par la suite à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO non dopé et dopé par des impuretés appropriées.

## **I.1. Oxydes transparents et conducteurs (TCOs)**

### **I.1.1 Contradiction existante entre la transparence et la conductivité dans un matériau**

Il est important ici d'avoir à l'esprit qu'il existe une forte contradiction entre la transparence et la conductivité dans un matériau : Un matériau transparent dans le domaine du visible, absorbe peu, la lumière dans un domaine de longueurs d'onde allant de 380 nm à 750 nm c.à.d absorbent uniquement une partie des rayons ultraviolets et non ceux du visible d'où ils présentent un caractère isolant, autrement dit, son gap optique doit être supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre); cependant, pour de telles valeurs de gap, la plupart des matériaux possèdent un caractère isolant (l'énergie d'activation des charges est trop importante) [6]. À l'inverse, un bon conducteur est composé d'une forte concentration en porteurs de charges dont l'énergie d'activation est relativement faible, il va donc avoir une propension à conduire l'électricité et à absorber dans le visible, La coexistence entre la transparence et la conductivité semble ainsi difficile à concevoir [6] (figure I.2).



**Figure I.2 :** Couleur induite par la valeur du gap (correspondant au rayonnement du visible non absorbé) dans différents semi-conducteurs [6].

Il existe une classe des semi-conducteurs qui réunit la propriété de la transparence à celle de la conduction électronique : les TCOs présentant une grande conductivité, de l'ordre de  $10^3$  S/cm [7] et qui reste néanmoins inférieure à celles des métaux ( $10^5$  S/cm) [8].

### I.1.2 Définition et conditions physique d'un matériau TCO

Un TCO est un semi-conducteur qui est à la fois transparent et conducteur comme c'est énoncé précédemment. La condition de la transparence d'un matériau oxyde dans le visible c.à.d (*matériau oxyde transparent*) qui est un matériau non absorbant au rayons visible, est d'avoir une énergie de gap supérieure à 3.1 eV ( $E_g > 3,1$  eV) induite par des transitions électroniques entre : les orbitales 2p-O (constituant majoritairement la bande de valence BV), et les premières orbitales vides des cations métalliques (bande de conduction BC), donc l'oxygène et le métal doivent avoir une différence électro-négative suffisante. La conductivité est due à la concentration de porteurs libres relativement élevée induite soit par des défauts structuraux induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié qui créent des niveaux donneurs ou accepteurs selon que le semi-conducteur soit de

type-n ou de type-p , les oxydes présentant des liaisons plutôt ioniques (oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, de terres rares...) ne sont pas répertoriés dans la littérature comme des conducteurs électroniques potentiels, même après dopage aliovalent, la présence de la couche d, partiellement remplie, crée une absorption dans le visible.

Compte tenu de la proximité des orbitales s et d aussi bien que des possibilités de recouvrement, il vaut mieux s'orienter vers des oxydes de cations dont la structure électronique est de type  $(n-1)d^{10}ns^0$  [9]. Ainsi, la plus part des études qui se trouvent dans la littérature, sont des TCOs à base de zinc, de gallium, indium, cadmium et étain. De plus, ces cations ont comme avantage une couche électronique  $(n-1)d$  totalement remplie c.à.d la transitions d-d est impossible, la (BC) constituée par l'orbitale ns du cation, est une bande très étalée en énergie. Cependant, H. Mizoguchi et al. [10] ont montré qu'une grande dispersion de la (BC) conduit à une meilleure mobilité des électrons donc une meilleure conduction et par conséquent un bon TCO. La grande dispersion de la (BC) est aussi induite par une forte hybridation cation-cation permise par la présence de chaînes infinies de sites tétraédriques ou octaédriques, reliées entre elles par les faces voire les arêtes pour les octaèdres et les sommets pour les tétraèdres. Par ailleurs, il semble qu'une coordination élevée et symétrique des anions (oxygènes) soit aussi favorable [10]. Vue ces caractéristiques, on aura, comme matrices potentielles pour les TCOs, des oxydes comprenant les cations du gallium, zinc, indium, étain et cadmium. Les matrices binaires les plus utilisables sont ZnO: P63mc,  $In_2O_3$ : Ia-3 et  $SnO_2$ : P42mm [11]. Actuellement, des matrices multiéléments de structure spinelle (Fd-3m) sont de plus en plus étudiées telles que  $Cd_2SnO_4$ ,  $ZnIn_2O_4$  [12,13, 14].

### **I.1.3 Analyse chronologique des TCOs**

La première coexistence des oxydes transparents conducteurs (TCOs) a été observée en 1907 lors de la découverte d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible sur des couches minces d'oxydes de cadmium (CdO) par Karl Baedeker [15]. Cependant, les vraies avancées dans le domaine des TCOs ont émergé lors de la découverte de l'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) non dopé par Jesse T. Littleton en 1931 [16], et dopé avec ( $SnO_2$ : Sb,  $SnO_2$ : Cl et  $SnO_2$ : F) respectivement en 1946, 1947 et 1951 [17, 18, 19]. D'autres études se sont concentrées sur le développement du TCO à base d'oxyde d'indium dopé avec l'étain ( $In_2O_3$ : Sn) connu sous le nom d'ITO découverte par John M. Mochel en 1951 [20] vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [21]. Il s'est avéré qu'en 1960,

les couches minces de composés binaires tels que ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leurs alliages ont été découvert également comme de bons TCOs [22]. Les décennies suivantes ont vu des études et des développements des TCO à base d'indium et de zinc. Pour la première fois en 1971, une élaboration de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ZnO:Al (AZO) a montré des propriétés similaires à celles de l'ITO. Actuellement, les composés binaires tel que l'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le SnO<sub>2</sub> et le ZnO ou /et leurs dérivés comme par exemple (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, ZnO:Al ou SnO<sub>2</sub>:F), sont les matériaux les plus connus, performants et utilisés comme oxydes transparents conducteurs (TCOs).

### I.1.4 Applications des TCO

À ce jour, les TCO sont largement utilisés dans divers domaines d'applications, telles que les capteurs de gaz, l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique des lampes, la production de couches chauffantes de protection de pare-brise de véhicule contre le gel et le brouillard (dégivrage), les écrans plats et les écrans tactiles, les vitrages intelligents, les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques (notamment comme couche fenêtre) ou toutes autre applications optoélectroniques [23] (figure I.3).



Figure I.3: Applications de TCO

### I.1.5 Critères de choix

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée.

L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières [24]. Par exemple, l'utilisation limitée d'ITO dans l'électronique flexible est due à la fragilité des couches minces de l'ITO [25, 26].

Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, Haacke [27] a défini un rapport entre la conductivité électrique  $\sigma$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant également au rapport entre la transmittance (T) et la résistance surfacique ( $R_s$ ) », appelé le facteur de mérite ( $F_{TC}$ ). Ainsi, l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, le facteur de mérite va avoir une grande valeur, or plus ce facteur de mérite est élevé, meilleur est le TCO.  $F_{TC}$ , s'exprimant en  $\Omega^{-1}$ , et donné par la relation :

$$F_{TC} = \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (I.1)$$

Avec 
$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (I.2)$$

où d est l'épaisseur de la couche mince de TCO.

Les bons TCOs possèdent une résistivité électrique ( $\rho$ )  $\sim 1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ou inférieure, avec un coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) plus petit que  $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le proche-UV et le visible, et avec une bande interdite (gap) d'énergie ( $E_g > 3.1 \text{ eV}$ ); avec 100 nm d'épaisseur et pour les valeurs de  $\alpha$  et  $\rho$  ci-dessus la transmission optique (T) sera de l'ordre de 90% et la résistance surfacique ( $R_s$ ) de  $10 \Omega$  [28] (Tableau I.1).

Paramètres	Oxydes transparents conducteurs
Energie de gap (Eg)	>3.1eV (380nm)
Transmission optique (T)	>90% (pour n-type) et >85% (pour p-type)
Résistivité ( $\rho$ )	$10^{-4}\Omega.cm$ (pour n-type) et $10^{-3}\Omega.cm$ (pour p-type)
Densité de porteur	$>10^{20}cm^{-3}$ (pour n-type) et $>10^{18}cm^{-3}$ (pour p-type)
Mobilité ( $\mu$ )	$>40cm^2(Vs)^{-1}$ (pour n-type) et $>20cm^2(Vs)^{-1}$ (pour p-type)
Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	$< 1.0 \times 10^4 cm^{-1}$

**Tableau I.1** - Propriétés électriques et optiques des matériaux TCOs pour des applications particulières [29].

Quelques valeurs du facteur de mérite pour des TCO obtenue par CVD sont présentées dans le tableau I.2. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé fluor (ZnO :F) et le  $Cd_2SnO_4$  ont les meilleur facteur de mérite.

Matériaux	Résistance carré ( $\Omega.cm$ )	Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	Facteur de mérite ( $\Omega^{-1}$ )
ZnO : F	5	0.03	7
$Cd_2SnO_4$	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
$In_2O_3$	6	0.04	4
$SnO_2$ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
$SnO_2$ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.20	0.2

**Tableau I.2** - Facteur de mérite pour quelques TCO [30].

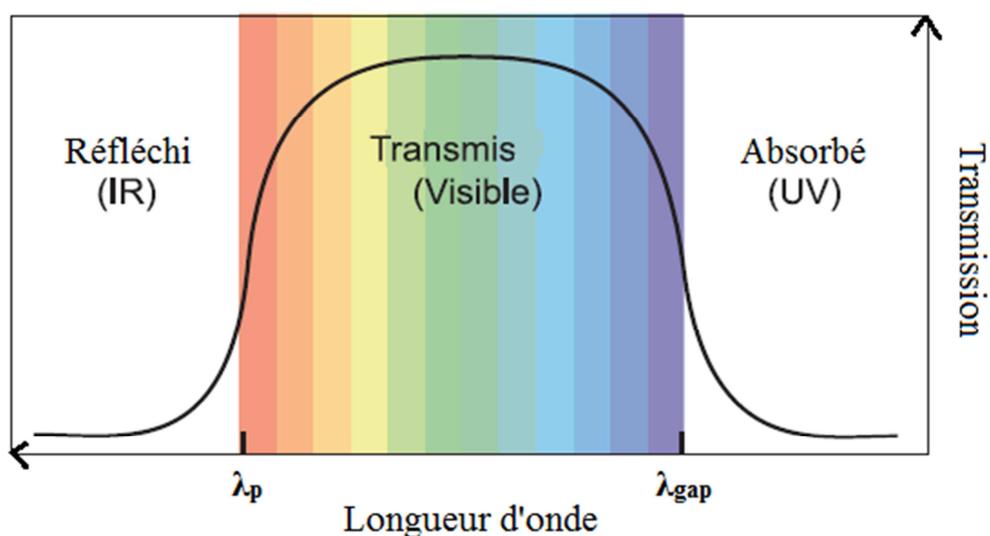
## I.1.6 Les propriétés physiques des matériaux TCOs

### I.1.6.1 Propriétés optiques

La principale exigence de tous les matériaux TCO est la transparence optique à travers toute la partie visible du spectre, d'où l'importance des propriétés optiques pour l'étude des niveaux d'impureté, de bandes d'énergie, des défauts localisés et les vibrations du réseau. Les

principales constantes optiques comme l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$  et le gap  $E_g$  sont obtenues par la mesure des spectres de réflexions, la transmission et l'épaisseur des films des TCOs. Les propriétés et les constantes optiques de film de TCO, dépendent fortement des paramètres de dépôt, de la microstructure, de niveau d'impuretés et de la technique de croissance.

Dans la figure I.4, le spectre de la transmittance d'un film de TCO est représenté dans trois régions distinctes de longueur d'onde: absorption, transmission et réflexion [31].



**Figure I.4:** La fenêtre optique des oxydes transparents conducteurs (TCO).

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ( $\lambda < \lambda_{gap}$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande; Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchi par le matériau,  $\lambda_p$  est appelée longueur d'onde de plasma [32]. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [33].

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance  $\omega_p$ , correspondant à la longueur d'onde  $\lambda_p$  selon la relation suivante [32] :

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot c}{\omega_p} \quad \text{I.3}$$

où  $c$  : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [34].

L'interaction des électrons libres avec le champ électromagnétique influe sur la permittivité relative  $\varepsilon$  du matériau qui est exprimée comme un nombre complexe :

$$\varepsilon = (n - ik)^2 \quad \text{I.4}$$

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  sont les parties réelle et imaginaire respectivement, déterminent la réflexion et l'absorption du matériau. Dans la partie IR au-dessus de la valeur critique ( $\omega < \omega_p$  ou  $\lambda > \lambda_p$ ), la partie réelle devient négative et la partie imaginaire est grande, donnant lieu à un coefficient de réflexion très élevé, proche de 1 pour  $\omega \ll \omega_p$ . Pour  $\omega > \omega_p$  ou  $\lambda < \lambda_p$ , la partie imaginaire tend vers zéro et l'absorption est petite. L'indice de réflexion est positif et presque constant est défini comme suit :

$$n = \varepsilon_\infty^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \approx \sqrt{\varepsilon_\infty} \quad \text{I.5}$$

où  $\varepsilon_\infty$  : la permittivité à haute fréquence.

Les TCO ont un comportement pareil aux diélectriques dans cette région et sont transparents pour  $\omega > \omega_p$ . Dans cette fenêtre optique, le film est très peu absorbant ( $k^2 < n^2$ ) et la transmission s'exprime comme suite :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad \text{I.6}$$

$T$  présente le coefficient de transmission,  $R$  est le coefficient de réflexion,  $d$  c'est l'épaisseur du film considéré et  $\alpha$  le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ou :

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda} \quad \text{I.7}$$

Aux environ de  $\lambda_g$ , le coefficient d'absorption fonction de la longueur d'onde dépend de la transition bande à bande et la réflexion est nulle. Après les considérations

quantiques des transitions permises, le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime selon la relation :

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad \text{I.8}$$

où :  $\hbar$  : constante réduite de Planck.

### I.1.6.2 Propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. En effet, le phénomène de transport est le terme appliqué au mouvement des porteurs de charge sous l'action du champ interne ou externe, en absence d'un champ électrique, le gaz d'électrons dans un semi-conducteur est en équilibre, qui est établie à la suite de l'interaction des électrons avec des défauts du réseau. Ces défauts comprennent notamment des défauts intrinsèques du réseau (lacunes d'oxygène et atomes du métal dans des positions interstitielles), joints de grains, dopants extrinsèques (type n ou type p) ou des vibrations thermiques du réseau (phonons) [5]. Si un champ électrique  $E$  est appliqué à un matériau, un écoulement de courant électrique est créé avec une densité  $J$ , généralement exprimée en  $A/m^2$

$$J = E \cdot \sigma \quad \text{I.9}$$

La conductivité électrique  $\sigma$  des TCOs s'exprimant en  $S \cdot cm^{-1}$  ou  $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  est le produit de la densité de porteurs de charges  $n_v$  en  $cm^{-3}$ , de la mobilité  $\mu$  de ces charges en  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  et de la charge électrique élémentaire de l'électron  $q$  (formule I.10). La résistivité  $\rho$ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en  $\Omega \cdot cm$ .

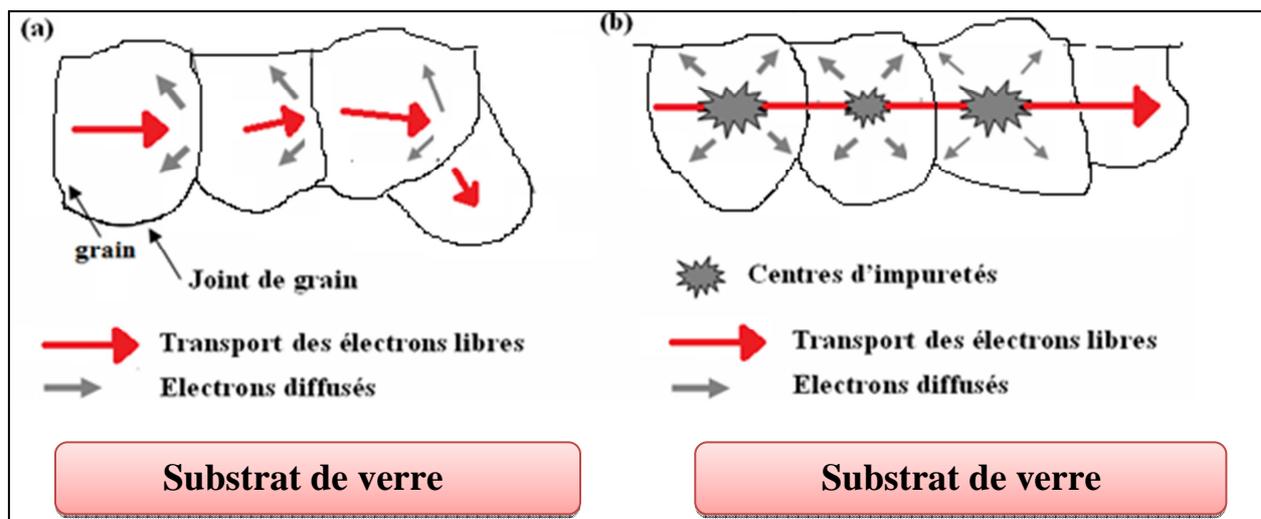
$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.10}$$

La mobilité  $\mu$  est liée au temps de relaxation ( $\tau$ ) et la masse effective des porteurs de charge ( $m^*$ ) ; son expression est donnée par la relation:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad \text{I.11}$$

La mobilité des porteurs de charge dans le TCO peut donc être déduite de la résistivité électrique et de la concentration de porteurs obtenus à partir de mesure de l'effet Hall. Le temps de relaxation dépend du libre parcours moyen des charges entre deux collisions et de la vitesse de celle-ci. Ces paramètres sont affectés par différents mécanismes de diffusion :

diffusion par des impuretés ionisées, diffusion par des impuretés neutres, diffusion électrons-électrons et diffusion par les joints de grains [35].



**Figure I.5** : Illustration des mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion par les joints de grains et (b) mécanisme de diffusion par l'impuretés [28].

Réelle

La conductivité des TCOs est due soit à la présence de défaut de structure soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité des porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi le TCO conducteur. Le tableau suivant présente des éléments utilisés pour le dopage de certain TCO.

Matériau	Dopant
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, As, Nb, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, H, F, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> -SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub>
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Zn <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	In <sub>4</sub> -Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-SnO <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>3</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
GaInO <sub>3</sub> , (Ga,In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge
Zn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>

**Tableau I.3** – Les dopants de quelques TCOs [32]

## I.2 Oxyde de Zinc (ZnO)

Nous nous intéresserons à l'oxyde ZnO comme oxyde transparent conducteur. Ce semi-conducteur à grand gap (3,3 eV à température ambiante [36]) peut en effet présenter une transparence dans le visible et dans le proche infrarouge, comme il a une grande énergie excitonique (60 meV). Le ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre, ses caractéristiques intéressantes présentées dans le tableau III permettent son utilisation pour des applications optoélectroniques. De plus, il présente un ensemble de propriétés optiques, électriques et piézoélectriques importantes dominant diverses applications telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [37, 38].

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	$P6_{3mc}$
Energie de liaison d'exiton	60 meV
Paramètre de maille (300K)	$a=3.249\text{Å}$ $c=5.204\text{Å}$
Gap optique (300K)	3.37 eV
Densité volumique (300K)	5.675 g/cm <sup>3</sup>
Indice de réfraction	2.008

**Tableau I.4 :** Différentes propriétés du ZnO [28].

### I.2.1 Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline  $P6_{3mc}$ . Il se cristallise majoritairement en un réseau hexagonal de type Wurtzite [39, 40] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [41] :  $O^{2-}$  : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et  $Zn^{2+}$  : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) avec  $z \sim 0.38$ . , dans lequel les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir figure I.6). Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont :  $a=3.249\text{ Å}$  et  $c=5.2042\text{ Å}$  [42], avec un rapport de  $c/a=1.601$  qui est proche de

celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1.633$ ). Le réseau de ZnO est formé de deux sous-plans de structure hexagonale compacte décalés le long de la direction c par  $u.a$  où  $u = 0.345$  [42].

La structure würtzite ( $P6_{3mc}$ ) ne contient pas de centre de symétrie. Pour cela suivant le plan (0001) parallèle à l'axe c, on constate l'apparition d'une polarité cristallographique. L'empilement des plans constitués des espèces cationiques ( $Zn^{+}$ ) et anioniques ( $O^{-}$ ) conduit à la différence de charge entre le plan (0001) et ( $000\bar{1}$ ). La vitesse de croissance est plus élevée suivant l'axe c. En conséquence, les propriétés telles que l'incorporation des défauts et la piézoélectricité dépendent de la croissance anisotropie de ZnO le long de l'axe c. Cependant, ZnO peut cristalliser aussi dans la structure Zinc-blende lorsqu'il est déposé sur un substrat de structure cubique [43], ou sous la structure rock Salt sous une forte pression [42].

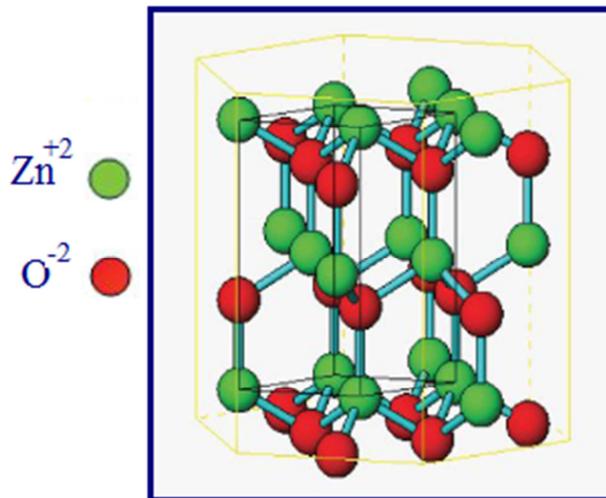
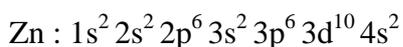
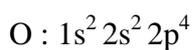


Figure I.6 Structure wurtzite du ZnO [44].

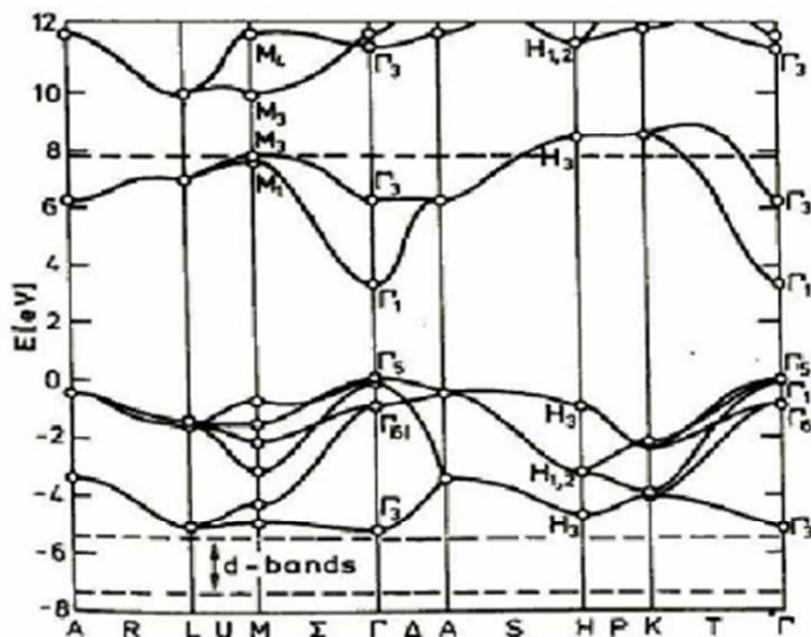
## I.2.2 Structure de bande de l'oxyde de zinc

La structure de bande du ZnO en phase wurtzite est représentée dans la figure I.7. On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas niveaux de la bande de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc [45].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,37 eV.



**Figure I.7** Structure de bande mesurée pour l'oxyde de zinc dans la structure en wurtzite [46]

### I.2.3 Propriétés électriques de l'oxyde de zinc

Les propriétés électriques des couches minces de l'oxyde de zinc telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. La résistivité  $\rho$  est une grandeur physique dont son intérêt est défini selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, on privilégiera une plus grande valeur de  $\rho$  pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique. La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [47]. Selon les

procédés d'élaborations, on aura des films très conducteurs ( $\rho=10^{-4} \Omega.cm$ ) ou peu conducteurs ( $\rho=10^3 \Omega.cm$ ).

La conductivité électrique élevée de ZnO ( $> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [48]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $cm^2/V.S$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de  $\sim 200 cm^2/V.S$ .

Méthodes de dépôt	T <sub>D</sub> (°C)	Type	$\rho$ ( $\Omega.cm$ )	nV ( $cm^{-3}$ )	$\mu$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
Spray	450	n	$6.00 \times 10^4$	-	-
	350	n	$2.70 \times 10^3$	$6.8 \times 10^{15}$	0.34
	500 <sup>+</sup>	n	$1.62 \times 10^{-1}$	-	-
	450	n	$2.40 \times 10^{-2}$	-	-
	420	n	$1.35 \times 10^{-2}$	-	-
Sputtering	-	n	$3.00 \times 10^3$	$2.56 \times 10^{17}$	-
	150	n	$1.00 \times 10^3$	-	3
	700 <sup>+</sup>	p	$4.72 \times 10^{-3}$	-	-
CVD	320	n	$1.25 \times 10^{-1}$	$6.4 \times 10^{18}$	7.86
	500	n	$3.07 \times 10^{-3}$	$7.41 \times 10^{20}$	1.74
	140 <sup>+</sup>	n	$7.31 \times 10^{-4}$	-	-
Sol-gel	500 <sup>+</sup>	n	$8.4 \times 10^4$	-	-
PLD	400	p	$1.6 \times 10^{17}$	3	12.3
Reactive.e.-beam-evaporation	300	n	$5.8 \times 10^{-2}$	-	-

**Tableau I.5 :** Propriétés électriques de l'oxyde de zinc (ZnO), (+) : Après un traitement thermique (le recuit) [28].

## I.2.4 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau qui présente une forte transparence optique dans le visible et le proche-infrarouge à cause de sa grande bande interdite. Outre la possibilité d'émettre dans le proche UV (375 nm), le ZnO attire l'intérêt de la communauté scientifique car il possède des excitons très robustes dont l'émission persiste au-delà de la température ambiante (énergie de liaison de 60 meV). L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal

à 2.0 d'après la ref. [49]. Mais, habituellement l'oxyde de Zinc utilisé sous forme des couches minces présentant un indice de réfraction et un coefficient d'absorption qui varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 d'après différents auteurs [50,51]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [52,53].

Les propriétés optiques des couches minces du ZnO dépendent des conditions de la préparation et de la méthode d'élaboration. Le tableau I.5 présente la transmission et l'énergie de gap des couches minces du ZnO obtenues par différentes techniques du dépôt.

### **I.2.5 Dopage du ZnO**

Comme nous l'avons signalé auparavant, le ZnO pur est un semi-conducteur polaire, ayant une conductivité de type n, généralement faible dans des conditions normales, dépendant essentiellement de la concentration de porteurs apportée par les lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc interstitiels [54]. L'amélioration ou le contrôle de ses propriétés électriques et optiques d'oxyde transparent conducteur est généralement obtenu en dopant le ZnO. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p). Le ZnO doit être dopé par un élément du groupe III (B, Al, In, Ga) et / ou un élément du groupe IV (Pb, Sn) remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène.

Certains auteurs ont proposé de doper le ZnO avec des atomes de Ga, en tant que solution prometteuse pour les applications de TCO. Ce dopant de type n dans le ZnO augmentera la concentration des porteurs et donc sa conductivité [55-59]. De plus, dans ce nouveau composé, noté GZO, les atomes de  $Ga^{+3}$  substituent les atomes de  $Zn^{+2}$  et en raison de leurs rayons ioniques semblables, la substitution est obtenue avec seulement une faible distorsion du réseau d'accueil [60, 61]. En effet, les rayons ioniques de  $Ga^{+3}$  et  $Zn^{+2}$  sont respectivement de 0,062 et 0,074 nm, et les longueurs de liaison covalente de Ga-O et Zn-O sont respectivement de 0,192 et 0,197 nm [62]. Par conséquent, compte tenu de leur faible coût, avec une transmittance jusqu'à 90% dans la région visible, et une faible résistivité (aussi basse que  $10^{-4} \Omega.cm$ ), en plus de leur écart de bande optique élevé, les films GZO sont considérés comme une alternative intéressante aux films  $In_2O_3$  (ITO) dopés Sn pour les applications TCO [63, 64].

## **Bibliographiques**

- [1] H. Ohta, and H. Hosono, *Mater. Today* 7 (2004) 42.
- [2] H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [3] T. Minami : *MRS Bull.* 8 (2000) 38.
- [4] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics* 85ème édition. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.
- [5] F. Ynineb, thèse de doctorat, Etude et réalisation de structures à base d'oxyde de Zinc, Université des frères Mentouri Constantine, Algérie, (2015).
- [6] A. Renaud, thèse de doctorat, Semi-conducteurs de type p pour une application en cellules solaires à colorant, Université de Nantes (2013).
- [7] Roy G. Gordon, *MRS Bulletin*, 25 (2000) 52-57.
- [8] C.F. Bohren , D.R. Huffman, New York, (1998). ISBN 0471293407
- [9] H. Serier, thèse doctorat, Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés optoélectroniques et magnéto-électroniques, Université Bordeaux 1(2009).
- [10] H. Mizoguchi, P. M. Woodward. *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 5233-5248.
- [11] P. D. C. King, T. D. Veal, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 334214.
- [12] Roy G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 (2000) 52-57.
- [13] H. Kawazoe and K. Ueda, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3330-3336.
- [14] D. Segev, S. Wei. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 71 (2005) 125129/1-125129/11.
- [15] K. Baedeker, *Ann. Phys.* 22 (1907) 749.
- [16] J. T. Littleton, US Patent 2118795, (1938).
- [17] J. M. Mochel, US Patent 2564706, (1946).
- [18] H. A. McMaster, US Patent 2429420, (1947).
- [19] W.O. Lytle and A.E. Junge, US Patent 2566346, (1951).
- [20] J.M. Mochel, U.S. Patent 2564707, (1951).

- [21] R. Deng, X.T. Zhang, J. Lumin. 128 (2008) 1442.
- [22] G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 73.
- [23] D. S. Ginley, C. Bright, Mater. Res. Bull. 25 (2000) 45.
- [24] R.G. Gordon. MRS Bull 8 (2000) 52.
- [25] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, B.Chalamala and D. Temple, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 814 (2004) 1851.
- [26] A. Rahe. Applied Surface Science 255 (2009) 7084.
- [27] G. Haacke, Journal of Applied Physics 47 (1976) 4086.
- [28] A. Douayar, thèse de doctorat, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Université Mohammed V – Agdal (2013).
- [29] L. Castañeda, Materials Sciences and Applications 2 (2011) 1233.
- [30] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [31] R.Tala-Ighil et al., Solar Energy Materials Solar Cells, 90 (2006) 1797-1814.
- [32] Z. Nora, thèse de doctorat, Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base de TCO sur les cellules solaire a hétérojonction à base de silicium, Université tizi-ouzou (2013).
- [33] P. Drude, Ann. Phys., 1900, 3, p. 369.
- [34] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, 2000, 25(8), p. 58-6.
- [35] K.S.Ramaiah, V.S.Raja, Applied Surface Science, 253 (2006), 1451-1458.
- [36] C. Kittel, E. Kolb and N. Bardon. Physique de l'état solide. Paris, 7ème édition, 1998. ISBN 2-10-003267-4.
- [37] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, Thin Solid Films 515 (2007) 8479.
- [38] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A.Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, J. Appl. Phys.109 (2011) 033708.
- [39] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 58, 938 (2004).
- [40] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (1995).

- [41] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [42] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein New Serie, Group III, 17a (Springer, Berlin, 1982).
- [43] L. Gerward, and J. S. Olsen, Journal of Synchrotron Radiation 2 (1995) 233.
- [44] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [45] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [46] P. RA, S. WE, McMEnamin JC, Photoemission studies of wurtzite zinc oxide, Physical Review B, 6 (1972) 3056.
- [47] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, Physica B 403 (2008) 3326–3330.
- [48] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [49] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [50] M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 ,165.1999.
- [51] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol.1193 (2000) 35.
- [52] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Photocatalytic activity of n-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 89 (3-4), p. 469-475. Chapitre I. TCO & Spray CVD : Etat de l'art, 2009.
- [53] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York 19. 1960.
- [54] W.Y. Liang, A.D. Yoffe, Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 59.
- [55] M. Lalanne, J.M. Soon, A. Barnabe, L. Presmanes, I. Pasquet, P. Tailhades, J. Mater. Res., 25 (2010) 20407.
- [56] D.-T. Phan, A.M. Farag, F. Yakuphanoglu, G. S. Chung, J. Electroceram., 29 (2012) 12.
- [57] J. Kim, G. V. Naik, A.V. Gavrilenko, K. Dondapati, V. I. Gavrilenko, S.M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, Phys. Rev. X, 3 (2013) 041037.
- [58] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, J. Alloys Compd., 506 (2010) 788–793.

- [59] J-C. Lee, Y-D. Kim, P-K Song, J. Korean Phys. Soc., 53 (2008) 416.
- [60] N. Han, Y. Tian, X. Wu, Y. Chen, Sensors Actuators B-Chem. 138 (2009) 228.
- [61] K. Kim, Y.-W. Song, S. Chang, I.-H. Kim, S. Kim, S.Y. Lee, Thin Solid Films, 518 (2009) 1190.
- [62] H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D.C. Look, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 3761.
- [63] J.H. Kim, I.H. Yer, Ceramics International, 41 (2015) 10227.
- [64] S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene, Surf. Coat. Technol, 271 (2015) 156.

*CHAPITRE II*  
*MÉTHODE DE CALCUL*

# Chapitre II

## Méthode de calcul

### Introduction

Les sciences des matériaux et la physique de la matière condensée sont forcément liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes électrons-noyaux en interaction. En principe, si on résout le problème de la mécanique quantique par des outils de calcul efficaces toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques électroniques, structurales, mécaniques, thermiques, vibrationnelles et optiques.

Cependant, l'existence des interactions fortes entre les électrons et les noyaux qui composent les matériaux fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Pour résoudre ce problème différentes méthodes ont été proposées, celle qui a eu un grand succès et qui est devenue la plus utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (density functional theory).

Finalement, il est possible de décrire le système de particules noyaux-électrons par la DFT à partir de données fondamentales comme : le numéro atomique des éléments et le paramètre du réseau.

### II.1. Equation de Schrödinger

Pour connaître les propriétés électroniques d'un système, il faut déterminer son énergie interne  $E$ . Pour cela, on doit résoudre l'équation de Schrödinger qu'on écrit pour les états stationnaires:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{II.1}$$

$H$  : l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).

$E$  : l'énergie totale du système et  $\Psi$  est sa fonction d'onde.

Un solide est un ensemble de particules légères chargées négativement (électrons) et de particules lourdes chargées positivement (noyaux). Si on a, N noyaux, nous confrontons à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

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

$(\hat{T}_e, \hat{T}_n)$  : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux.

$\hat{V}_{nn}$  : l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

$\hat{V}_{ne}$  l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux.

$\hat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

Sont définis comme suite :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad \text{II.3}$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad \text{II.4}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.5}$$

$$V_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.6}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.7}$$

$M_i$  : la masse du noyau  $i$  à distance  $R_i$ ,

$m_e$  : la masse de l'électron qui se trouve à distance  $r_i$ .

## II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger, plusieurs approximations ont été introduites basées, premièrement, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première approximation est de Born-Oppenheimer [1], qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer les mouvements des électrons et des noyaux (vibrations du réseau).

Comme les noyaux sont plus grands et plus lourds que les électrons, leur mouvement est donc plus lent voire négligeable par rapport à celui des électrons. Alors, on ne prend en compte que le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

En appliquant cette approximation, on se libère du terme d'énergie cinétique des noyaux. Le terme d'interaction entre les noyaux sera constant et deviendra nouvelle origine des énergies. De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à:

- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons  $V_{ee}$ .
- L'énergie cinétique du gaz d'électron  $T_e$ .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe  $V_{ex}$ .

Soit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{II.8}$$

L'équation obtenue (II.8) est plus simple que l'originale (II.1), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [2].

## II.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation d'Hartree se base sur l'hypothèse des électrons libres, c.à.d elle considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système:

$$\Psi = \Psi_1(r_1). \Psi_2(r_2). \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.9}$$

Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli.

L'introduction de cette approximation (Hartree-Fock) résout ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir en compte du principe d'exclusion de Pauli. Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes par exemple la théorie des perturbations de Møller-Plesset, sont apparues pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, elles sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [3], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

#### **II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

C'est au début de la mécanique quantique et avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] qu'était apparu l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Thomas et Fermi ont essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les valeurs de l'énergie totale obtenues étaient inférieures à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. En 1930 Dirac [6] a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Le terme de Dirac provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons. Malgré cette amélioration, l'expression de l'énergie totale lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. Wigner(1938) [7] a proposé un terme de l'énergie de corrélation [8].

En effet, l'idée de penser au système non homogène comme localement homogène pour le terme d'énergie cinétique est sensible pour les phases condensées. L'énergie totale est faible, le profil de la densité diverge au voisinage du noyau et ne se dégrade pas exponentiellement à de grandes distances, et la structure à l'échelle atomique est absente [8].

Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde de  $3N$  coordonnées spatiales est

remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement des 3 coordonnées [8].

### II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9]:

1) Dans un système composé de N particules en interaction qui circulent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{\text{ext}}$ , l'hamiltonien a la forme :

$$H = T + U + V \quad \text{II.10}$$

T et U sont l'énergie cinétique et la répulsion coulombienne électron-électron respectivement.

Pb : comment exprimer le potentiel externe?

2) Hohenberg et Kohn ont représenté  $V_{\text{ext}}$  comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons  $\rho(r)$ , par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$ .

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad \text{II.11}$$

$$\text{Avec: } F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad \text{II.12}$$

$F[\rho]$  : une fonctionnelle de la densité électronique indépendante du potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  créé par les noyaux. On note que Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est la densité qui minimise  $E[\rho]$ .

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad \text{II.13}$$

L'énergie totale de l'état fondamental est donnée par:

$$E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{\text{xc}}(\rho) \quad \text{II.14}$$

$\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$  : l'énergie d'attraction noyau-électron,

$T(\rho)$  : l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$  : l'énergie électrostatique de répulsion des électrons

$E_{xc}(\rho)$  : l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce terme contient tous les effets multiélectroniques. Malheureusement le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne pas une expression bien définie de la fonctionnelle de l'énergie  $E(\rho)$ . Pour y remédier plusieurs approximations ont été rapportées à la DFT [8].

## II.4.2. Equations de Kohn et Sham

La résolution de Kohn et Sham [10] repose sur l'idée du remplacement d'un système réel en interaction impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif non interactif (électrons indépendant), tout en gardant la même densité électronique. Les termes de l'énergie potentielle et l'énergie cinétique sont connues pour un système sans interaction. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn restent applicables pour un système fictif. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(r)]$  et par conséquent l'énergie totale pour un système interactif, donc cette énergie totale est exprimée comme suit:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.15}$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  : l'énergie cinétique du système sans interaction (énergie cinétique de Kohn et Sham) exprimée en fonction des orbitales de Kohn et Sham comme suit :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \varphi_i(r) \quad \text{II.16}$$

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : le terme d'Hartree qui représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons. Elle est décrite ici en fonction de la densité de charge:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} \quad \text{II.17}$$

$V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$  inclut le potentiel d'interaction Coulombienne des électrons avec les noyaux et celui des noyaux entre eux (eqs: (II.4) et(II.5)).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : l'énergie d'échange et de corrélation. C'est une fonctionnelle qui représente les interactions inter-électroniques (inconnue dans cette approche).

Le problème du système fictif sans interaction (qui agit sur les deux termes les plus importants: l'énergie cinétique et le terme d'Hartree) est corrigé par l'addition de la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence

entre l'énergie d'interaction réelle et celle d'Hartree à l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  [8].

Les équations de Kohn et Sham sont des équations de Schrödinger d'un système fictif de N particules sans interaction:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad i=1 \dots N, \quad \text{II.18}$$

$\varepsilon_i$  : l'énergie qui correspond à l'orbitale occupée  $\phi_i(\vec{r})$  dite orbitale occupée de Kohn et Sham.

$V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r})$  : Le potentiel de Kohn et Sham (potentiel effectif) est un potentiel externe local dans lequel circulent des fermions non interactifs:

$$V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad \text{II.19}$$

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

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

Enfin, la densité d'état  $\rho(\vec{r})$  est donnée par une somme des orbitales occupées des N particules du système :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.20}$$

Les équations de Kohn et Sham (II.8) se résolvent de façon auto-cohérente; c.à.d en commençant par une certaine densité initiale pour obtenir un potentiel  $V_{\text{KS}}(\vec{r})$  qu'on utilise pour résoudre l'équation (II.15) et une nouvelle densité électronique est alors déterminée [8].

A partir de cette nouvelle densité, on calcule un nouveau potentiel effectif  $V_{\text{eff}}^{\text{KS}}(\vec{r})$  [8]. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence est atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la densité initiale (correspondant au critère de convergence fixé) [8].

### II.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation [11] :

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

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

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

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

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

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

#### II.4.3.1. Approximation de la densité locale LDA[8] :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) [12] est la formulation approchée la plus simple du potentiel d'échange et de corrélation.

La LDA suppose que l'énergie d'échange et de corrélation est la même dans un solide que dans un gaz d'électrons uniforme où la densité électronique est traitée localement, c.à.d  $\rho(\vec{r})$  est définie en un point  $\vec{r}$  et elle varie lentement avec ce point.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme [8].

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  (l'énergie d'échange-corrélation totale) s'exprime en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par électron  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dans un gaz supposé uniforme, définit comme suite:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II.21}$$

On peut obtenir le potentiel d'échange et corrélation d'une façon variationnelle a partir de  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  comme suit:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta\{\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\}}{\delta\rho(\vec{r})} \quad \text{II.22}$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est divisée en deux termes : énergie d'échange  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  et énergie de corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.23}$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et est donnée avec précision par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac[13].

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.24}$$

$$\text{Et } \varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad \text{II.25}$$

$$\text{Avec } C_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \quad \text{II.26}$$

$\varepsilon_x^{LDA}$  peut être exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne  $r_s$  rayon de *Seitz*, défini en unité atomique:

$$r_s = \sqrt[3]{3/4\pi\rho} \quad \text{II.27}$$

$$\text{Donc : } \epsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{9/4\pi^2} \frac{1}{r_s} = \frac{0.458}{r_s} \quad (\text{u.a}) \quad \text{II.28}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs para-métrisations ont été proposées [14-16].  $\epsilon_c^{\text{LDA}}$  a été estimée en première fois par Wigner ainsi:

$$\epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{0.44}{r_s+7.8} \quad \text{II.29}$$

Les résultats les plus précis sont basés sur la simulation quantique de Monté-Carlo qui a été effectuée par Ceperly et Alder [17], et était paramétrée par Perdew et Zunger [16] comme suit:

$$\epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad \text{II.30}$$

$$\epsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334 r_s} \quad r_s > 1 \quad \text{II.31}$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [18] et Perdew et Wang [19].

Généralement, l'approximation de la densité locale (LDA) obtient de bons résultats pour les propriétés des surfaces et de volume pour les systèmes covalents, ioniques et métalliques. Par contre, ces résultats pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est assez élevée (comme pour le cas des atomes, des molécules isolées ou sur une surface), sont moins bons. Cependant la LDA est connue pour sous-estimer la valeur des gaps énergétiques et pour sa surestimation des énergies de liaisons. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant très lentement.

### II.4.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA

Une amélioration au niveau du potentiel d'échange et de corrélation est apporté à la LDA par l'approximation du gradient généralisée GGA (*Generalized Gradient Approximations*) [20-25]. L'approximation locale LDA, prend en compte la densité  $\rho(\vec{r})$  pour ce potentiel par contre elle néglige l'influence des variations de la densité  $\nabla\rho(\vec{r})$  autour du point  $\vec{r}$  sur l'échange-corrélation, alors que la GGA exprime ce potentiel en fonction de la densité électronique locale aussi bien que son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad \text{II.32}$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  : l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'échange et la corrélation dans la LDA comme dans la GGA sont traitées séparément.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad \text{II.33}$$

Dans la GGA, la fonctionnelle d'échange s'écrit:

$$E_x^{GGA} = \int \tilde{n}(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] f(\zeta) d^3\vec{r} \quad \text{II.34}$$

$\varepsilon_x^{hom}$  : L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électron

$f(\zeta)$  : un facteur d'amélioration, ou  $\zeta$ : est une variable sans dimension et qui est égale à:

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{5/3}} \quad \text{II.35}$$

Plusieurs approximations GGA sont utilisées dans les programmes de la DFT :

- Pour l'échange: Becke1988 [28], Becke1986 [26], Perdew [27], la PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 [29]).
- Pour la corrélation : Perdew [26], Perdew-Wang [27] et PBE [29].

L'utilisation de la GGA a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Elle tend à

augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion et à augmenter les paramètres de maille. D'autres approches ont été proposées pour améliorer la LDA telles que LDA+U [30], GW [31]. Comme nous le verrons par la suite, nos calculs sont effectués par les dérivés de la GGA: GGA-PBE et GGA-EV. Nous allons en parler brièvement dans ce qui suit [8].

### II.4.3.2.1. Approximation GGA-PBE

La GGA-PBE (*Perdew-Burke-ernzerhof*) [28] est parmi les approximations utilisées dans cette thèse, dont l'expression de l'échange est:

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] F_x(s) d\vec{r} \quad \text{II.36}$$

Une fonction du radient réduit s :  $F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{bs^2/k}$

$$\text{Avec } s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \quad K_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho}$$

$$K=0.804 \quad \text{et} \quad b=0.21951$$

*La fonctionnelle de corrélation est:*

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{\text{LDA}} + H(r_s, t)] dr \quad \text{II.37}$$

$$\text{Ou } H(r_s, t) = \gamma \text{Log} \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad \text{II.38}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp\left(-\varepsilon_c^{\text{LDA}}/\gamma\right) - 1 \right]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2K_s\rho}, \quad K_s = \sqrt{4K_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et} \quad \beta = 0.066724550$$

Les différents paramètres apparaissant dans ces équations sont déterminés à partir de diverses conditions. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire ces paramètres ont été données par Perdew et al [29].

### II.4.3.2.2. Approximation GGA-EV [8]

Les deux approximations LDA et GGA avec sa version: la GGA-PBE (par exemple) sous-estime la valeur du gap énergétique. Cela est dû essentiellement au terme de corrélation qui est jugé trop simple. Engel et Vosko [32] ont essayé de résoudre ce problème. Ils ont montré que la GGA ne s'améliore pas par l'expansion du second ordre du gradient généralisé due, dans la plupart du temps, à l'annulation des erreurs locales ; d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite GGA-EV s'avère meilleure pour le calcul de l'énergie du gap.

### II.4.3.2.3. Approximation du potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) [8]

Les approximations LDA et GGA ont donné de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, elles ont présenté une bonne description qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approximations sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap, Tran et Blaha [33] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée du potentiel de Becke et Johnson [34] (appelée potentiel Becke-Johnson modifié mBJ) dans la DFT [8]. Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.39}$$

$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$  est la densité électronique.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \phi_i^*(r) \cdot \nabla \phi_i(r)$  est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)})$  : le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR [34], proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange.

$$b_{\sigma}(r) = \left[ \frac{x^3 e^{-x}}{8\pi\rho} \right]^{1/3} \quad x : \text{ peut être déterminé à partir d'une équation contenant } \rho, \nabla\rho^2 \text{ et } t.$$

$\sigma$  Indique le spin.

Pour le potentiel d'échange BR, ils ont utilisé un potentiel de Slater  $v_x^{\text{slater}}$  au lieu de  $V_x^{\text{BR}}$ . Pour les atomes, les deux potentiels sont presque identiques [35]. La modification principale de Tran et Blaha [34] se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle dans l'équation (II.39) pour une dépendance linéaire de la racine carrée de la moyenne  $\nabla\rho/\rho$ . Le paramètre  $c$  est donné par:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int |\nabla\rho(r')/\rho(r')| d^3r' \right)^{1/2} \quad \text{II.40}$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres libres et ont comme valeurs  $-0.012$  et  $1.023 \text{ bohr}^{1/2}$  respectivement [36], et  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la cellule unitaire. La forme modifiée (mBJ) du potentiel BJ de l'équation (II.39) est exprimée par l'expression améliorée suivante:

$$V_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.41}$$

Généralement, le gap augmente avec le paramètre  $c$  [36]. Plus de détails sur ce potentiel sont mentionnés dans la référence [36].

En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [37], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps sous-estimés. Les gaps obtenus par le mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex.  $E_g^{\text{mBJLDA}}(\text{ScN})=0.90 \text{ eV}$  ( $E_g^{\text{EXP}}(\text{ScN})\sim 0.9 \text{ eV}$ ) ;  $E_g^{\text{mBJLDA}}(\text{LiF})=12.94 \text{ eV}$  ( $E_g^{\text{EXP}}(\text{LiF})=14.20 \text{ eV}$ ) ) [33]. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération le trou d'échange. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté d'une manière auto-cohérente dans le code WIEN2K [37,38] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé à partir des approximations LDA ou GGA.

#### II.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham [8]

Une fois l'énergie d'échange-corrélation obtenue, on calcule l'énergie totale du système selon l'équation (II.15). Puis, on minimise cette énergie en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice hamiltonien ne par itérations successives.

Pour faire cela, on est obligé de passer par la résolution des équations de Kohn-Sham (II.18) qui nécessite, comme premier pas, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de Kohn-Sham qui s'écrivent sous la forme:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{i,j} \phi_j(\mathbf{r}) \quad \text{II.42}$$

Où les fonctions  $\phi_j(\mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $c_{i,j}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn-Sham nous donne les coefficients  $c_{i,j}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin.

Cette résolution se fait, comme c'est indiqué au-dessus, d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure (II-1).

On débute par l'injection d'une densité de charge initiale  $\rho_{\min}$  pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \epsilon_i S)c_i = 0 \quad \text{II.43}$$

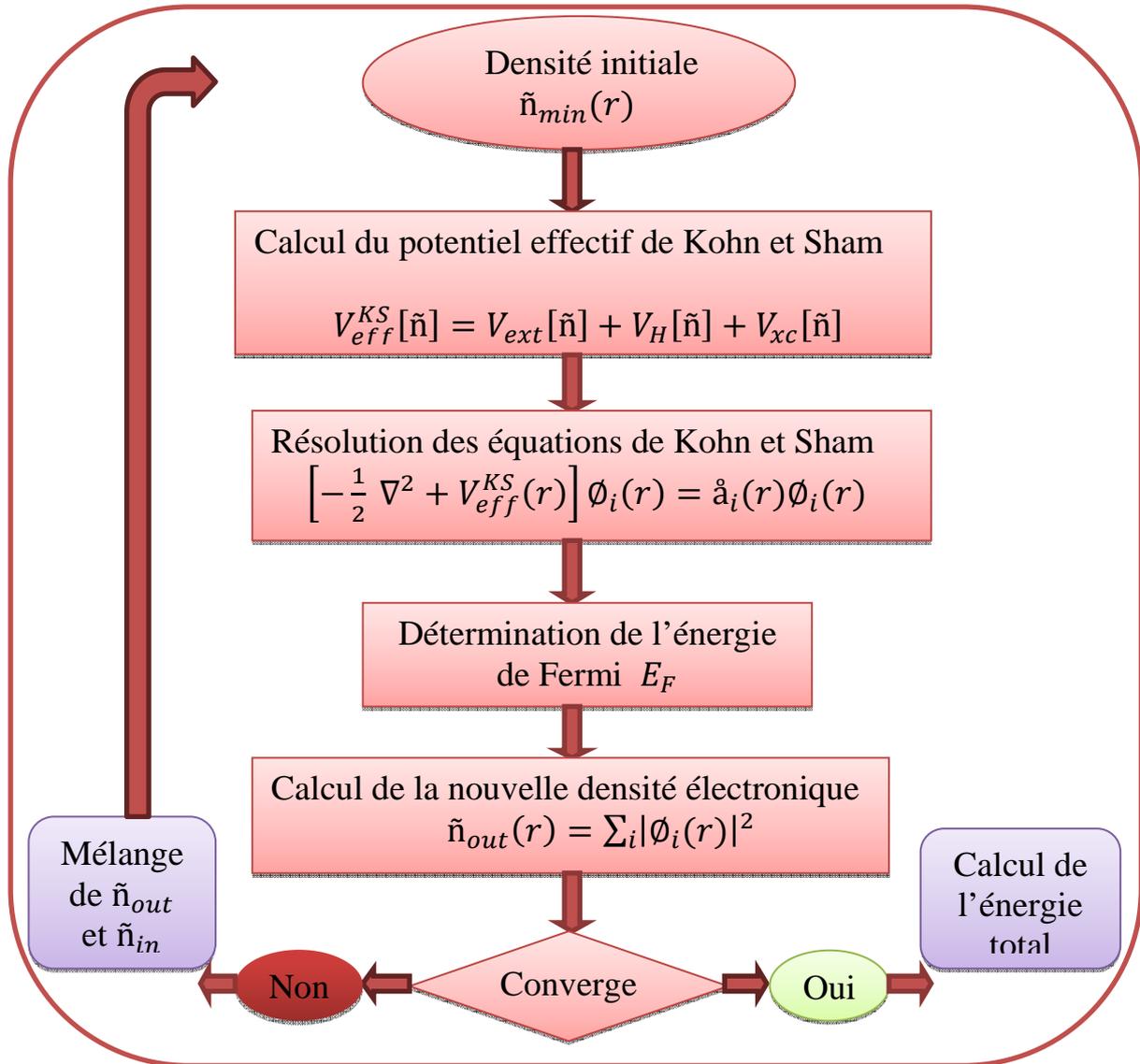
Telles que H est la matrice hamiltonien ne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, une nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  est calculée en utilisant la densité de charge totale obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.20).

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{\min}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante:

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad \text{II.44}$$

i représente la i<sup>ème</sup> itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



**Figure (II.1):** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [8]

## II. 5. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]

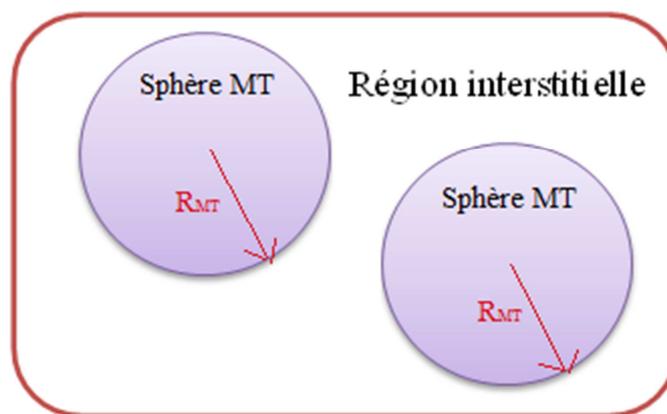
Une fois les fonctionnelles d'échange et corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn et Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre d'électrons élevés qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre de noyaux ou d'ions assez important, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes [8].

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k [39] qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus les Orbitales Locales et à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo) [39]. C'est une technique utilisée pour résoudre les équations de Kohn et Sham de la DFT. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations: la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées plus les orbitales locales (APW+lo) [8].

### II.5.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [40] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre «Muffin-Tin » (MT), similaires à ceux d'un atome; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon  $R_{MT}$  [41].

En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses [41]. De ce qui précède, les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle [41] (figure II.2).



**Figure II.2 :** Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles

La forme de la fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$ , d'après l'approximation muffin-tin:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(\mathbf{r}) \quad \text{à l'intérieur de sphère } R_{MT} \quad r < R_{MT} \quad \text{II.45} \\ \varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad \text{Hors de la sphère } R_{MT} \quad r > R_{MT} \quad \text{II.46} \end{array} \right.$$

$\Omega$  : le volume de la cellule unitaire

$A_{l,m}, c_{\mathbf{G}}$ : sont des coefficients de développement

$Y_{l,m}(r)$ : les harmoniques sphériques

$U_l(r)$ : la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.47}$$

$V(r)$ : la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin)

$E_l$ : l'énergie de linéarisation.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure « cutoff parameter »  $R_{mt} \quad K_{max}=6-9$ .

$R_{mt}$ : le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire

$K_{max}$ : la magnitude du plus large vecteur d'onde  $\vec{K}$  dans la première zone de Brillouin irréductible.

$\vec{G}$ : le vecteur du réseau réciproque et  $\vec{r}$  est la position à l'intérieur des sphères (S).

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant [41]. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est une valeur propre [41].

On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (II.47) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin tin (II.45), assurant ainsi la continuité de  $\varphi$  et  $\vec{\nabla}\varphi$  sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients  $A_{lm}$  donnés dans

l'équation (II.45), définissant les ondes radiales, doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle [8] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}(K + G) \quad \text{II.48}$$

L'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode des ondes planes augmentées ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients  $A_{lm}$  donnés dans l'équation (II.48), contiennent le terme ( $U_1(R_{MT})$ ) au dénominateur [8]. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  pour lesquels le terme ( $U_1(R_{MT})$ ) s'annule à la limite de la sphère muffin tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [42] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Autrement dit, le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un  $U_l(r, E_l)$  associé à l'énergie propre  $E_l = \epsilon_l^K$  que nous cherchons. Or, il serait intéressant de construire un  $U_l(r, \epsilon_l^K)$  connue. C'est ce que fait la méthode LAPW [8].

## II. 5. 2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW un  $U_l(r, E_l)$  est construit à une énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l(r, \epsilon_l^K) = U_l(r, E_0) + (E_0 - \epsilon_l^K) \left. \frac{\partial U_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0} + O(E_0 - \epsilon_l^K)^2 \quad \text{II.49}$$

$$\text{Avec } \dot{U}(r, E_0) = \left. \frac{\partial U_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0}$$

$O(E_0 - \epsilon_l^K)$  : l'erreur quadratique énergétique.

Remplaçant les deux premiers termes du développement de l'équation (II.49) dans l'équation (II.45) pour l'énergie  $E_0$  fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r, E_0)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r, E_0)$ :

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_0) + B_{l,m} \dot{U}(r, E_0)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.50}$$

Des nouveaux coefficients  $B_{l,m} = A_{l,m}(E_0 - \epsilon_n^K)$  correspondant aux fonctions  $\dot{U}_l$  sont introduits. Afin de déterminer  $A_{l,m}$  et  $B_{l,m}$ , il est impératif que la continuité soit assurée à la surface des sphères muffin tin (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant, en plus, une expression similaire à l'équation (II.47) pour les fonctions dérivées  $\dot{U}_l$ . L'expression générale de cette dernière est obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies  $E_l$  de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe  $E_0$ :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r, E_l) = rU_l(r, E_l) \quad \text{II.51}$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m}U_l(r, E_l) + B_{l,m}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.52}$$

Où les  $E_l$  sont fixées. Ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (cutoff)  $l_{max}$  et celui des ondes planes utilisées  $G_{max}$ .

### II. 5. 3. Méthode (APW + lo)

La méthode APW a le problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. L'élimination de cette dépendance est faite par la méthode LAPW+ $l_0$  mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes APW et LAPW+ $l_0$  acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [43] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+ $l_0$ . Cette méthode est appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (APW+lo) Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé.

En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. En plus, certains états, à cause des hybridations électroniques, sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent faiblement à la liaison. La gestion de tous ces divers états est faite donc par les orbitales locales. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin. Elle est définie comme suit :

$$\begin{cases} \varphi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \varphi(r) = 0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.53}$$

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions: des fonctions APW données par les équations (II-45) et (II-46) avec un ensemble d'énergies fixées  $E_l$  pour chaque atome et qui seront augmentées par des orbitales locales (lo) données par l'équation (II-53).

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale  $U_l(r, E_l)$  est calculée à une énergie de linéarisation donnée  $E_l$ . Ainsi, seulement la condition de continuité est requise : les fonctions APW et les orbitales locales se raccordent (sont continues) en bord de sphère, mais pas leurs dérivées. Les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW. Les deux coefficients sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S. Il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes [44].

#### II.5.4. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans cette méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FP-LAPW [45], aucune approximation n'est faite pour la densité de charge, ni pour la forme du potentiel.

Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles [8]. Ce qui est à l'origine du nom «full-potential» [8]. Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante [8]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.54}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{II.55}$$

## II.6. Description générale du code de simulation WIEN2K [8]

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B. en 1990 [38,46].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX.

Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par CSHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles:

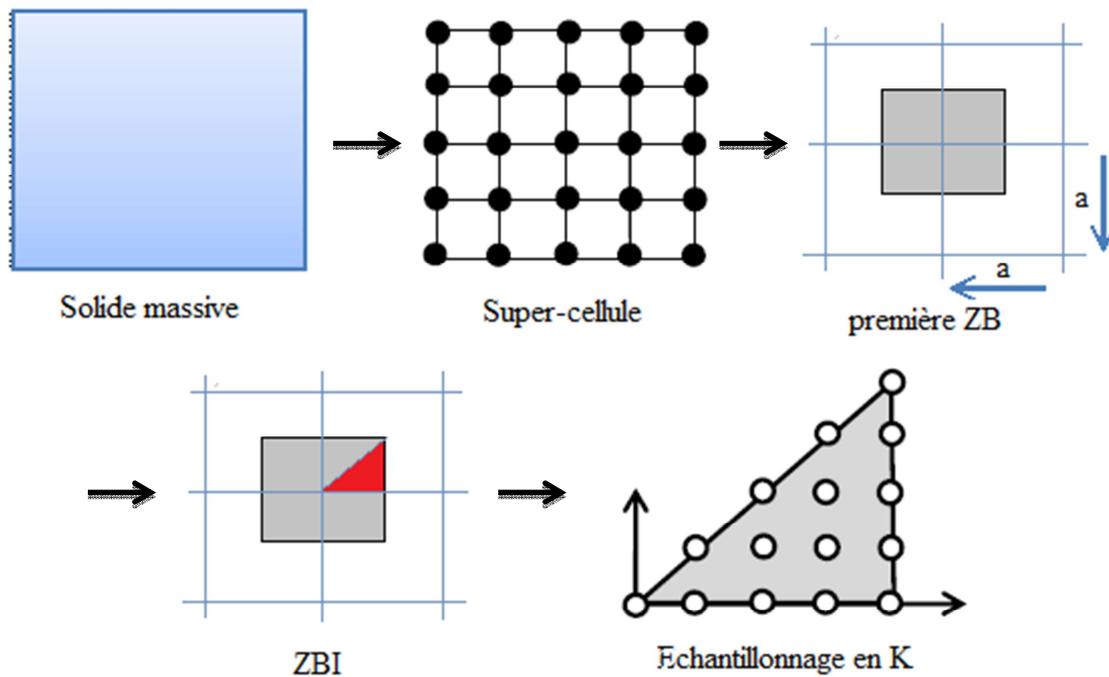
- Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

### II. 6. 1. Paramètre de coupure

Dans le code wien2k [47] le paramètre de coupure c'est le paramètre le plus important, car il définit le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de l'équation (II-51). Ce paramètre contrôle bien la convergence des calculs présentant le produit entre la grandeur du plus grand vecteur d'onde  $K$  noté  $K_{\max}$  et le plus petit rayon des sphères atomiques  $R_{\text{mt}}$  dans la maille unitaire.

## II. 6. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin [48]:

A priori le nombre de vecteurs  $\vec{K}$  appartenant à la zone de Brillouin est très grand, car il correspond au nombre de mailles du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, dans le calcul ab-initio des matériaux, on essaye toujours de réduire le système le maximum possible. Un solide doit être réduit en une super-cellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde  $\vec{K}$ . Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points  $k$ . La figure (II.3) illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié. Donc, l'échantillonnage des points  $k$  consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [49], de Joannopoulos et Cohen [50], d'Evarestov et Smirnov [51] ou celle de Monkhorst et Pack [52]. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions  $k_1 \times k_2 \times k_3$  de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points  $k$  correspond à une opération linéaire en temps de calcul [48].



**Figure II.3 :** Approche d'échantillonnage utilisé pour le traitement des solides [52].

### II.6.3. Algorithme du WIEN2K [8]

L'utilisation et le déroulement des différents programmes de WIEN2K sont illustrés dans le diagramme suivant (figure II.4). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

**NN:** est un sous-programme qui énumère les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (d'habitude elle est prise égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Donc il contrôle le fichier de structure cas.struct (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est cas.outputnn.

**SGROUP:** détermine le groupe spatial (space-group) de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct. Le fichier de sortie est alors cas.struct-sgroup.

**SYMMETRY:** c'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type du réseau, nombre atomique des atomes constituant notre matériau et leurs positions...etc). Il détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

**LSTART:** produit des densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire les états de cœur et les états de valence, avec ou sans orbitales locales ...). De plus, ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à -6,0Ryd [53].

**KGEM:** génère une maille k dans la zone de Brillouin. On spécifie le nombre de points k dans la première zone de Brillouin.

**DSTART:** produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent) par la superposition des densités atomiques fabriquées dans le sous-programme LSTART.

#### II.6.4. Calcul SCF [8]

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus SCF est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle SCF peut être invoqué par la commande run\_LAPW qui comprend les étapes suivantes:

**LAPW0:** Il génère le potentiel (somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange et corrélation) à partir de la densité d'électron totale dite input. Il divise l'espace en sphère MT et région interstitielle, et calcule  $V_{XC}$  numériquement.

**LAPW1:** c'est le sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.

**LAPW2:** Il calcule l'énergie de Fermi, les densités de valence (à partir des vecteurs propres) constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

**LCORE:** Il calcule les états de cœur de la partie sphérique du potentiel et leurs densités.

**MIXER:** Il mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le fichier cas-scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

### **II.6.5. Calcul des propriétés [8]**

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

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

**TETRA:** Il calcule la densité d'état totale et partielle.

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

**OPTIC:** Il calcule les propriétés optiques. **XSPEC:** calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

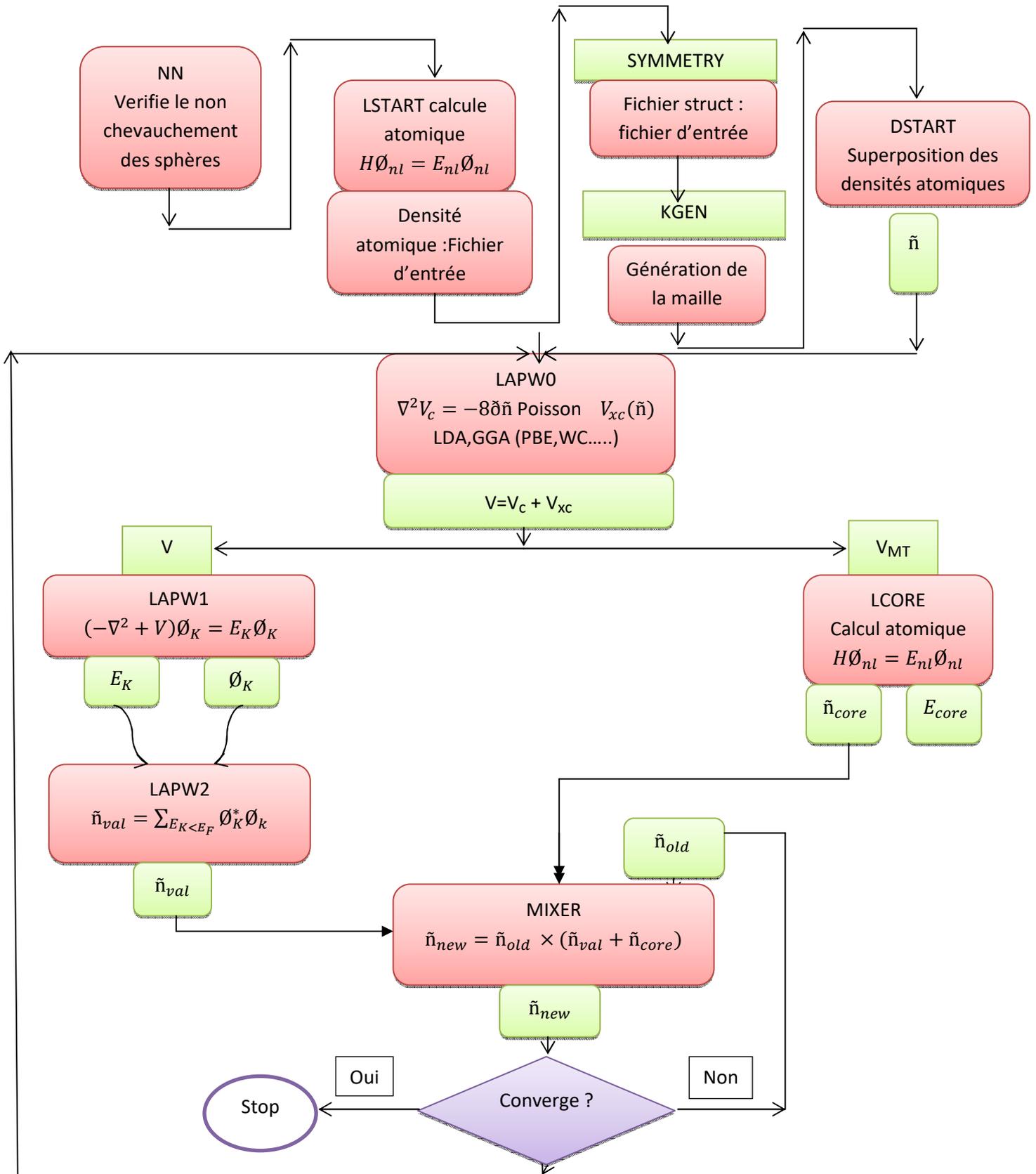


Figure II.4: L'organigramme des programmes du code WIEN2K [41].

## Bibliographies

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [3] Szabo, A. Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York:Dover Publishing.
- [4] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, (1930)376.
- [5] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [6] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26 (1930) 376.
- [7] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 678.
- [8] S.Bendaif, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires  $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$ , Université d'Annaba (2015).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohen, Phys. Rev. B 136, (1964)864.
- [10] W. Kohen and L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [11] S. Lardjane, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué :ZnO dopé au Cobalt, Université de Tlemcen (2014).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [13] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.,. 26 (1930) 376.
- [14] U. Van. Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [17] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23 (1980).
- [18] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, (1971) 2064.

- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
- [20] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, (1986) 8822.
- [21] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 34, (1986) 7406.
- [22] A. P. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [23] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [24] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [25] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [26] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 84 (1986) 4524.
- [27] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [28] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 1988.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [30] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, (1991) 943.
- [31] G. Onida, L. Reining, R. Del Sol and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 818.
- [32] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [33] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Phys. Rev. Lett. 102, (2009) 226401-226404.
- [34] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. J. Chem. Phys.;124; (2006)221101-221104.
- [35] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, (1989) 3761.
- [36] Koller D, Tran F, Blaha P. Merits and Limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, Phys. Rev. B83, (2011) 195134-195144.
- [37] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, (2007) 196208.

- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria, 2008.
- [39] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [40] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [41] S.Ouendadji, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structural, électronique, optique et thermodynamique des composés binaires semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW), Université d'Annaba (2010).
- [42] Andersen O K, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [43] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [44] Madsen G K H, Blaha P, Schwartz K, Sjöstedt E and Nordström L, Phys. Rev. B 64(2001) 195134.
- [45] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [46] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [47] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B, 64 (2001) 195134.
- [48] S.Mamoun, Thèse de Doctorat, Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) stoechiométrique, Université de Lorraine (2013).
- [49] Chadi D J and Cohen M L, Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- [50] Joannopoulos J D and Cohen M L, J. Phys. C 6 (1973) 1572.
- [51] Evarestov R. A. and Smirnov V P, Phys. Status Solidi 119 (1983) 9.
- [52] Monkhorst H. J. and Pack J D, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [53] User's guide, WIEN2K 12.1

*CHAPITRE III*  
*RÉSULTATS ET DISCUSSIONS*

## Première Partie

Etude ab initio des propriétés  
structurales, électroniques et  
optiques du ZnO pur

## Introduction

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un matériau binaire de la famille des semi-conducteurs (II-VI), non toxique, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. Ce semi-conducteur à grand gap peut en effet présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts natifs intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction de dopants extrinsèques (substitution du zinc ou de l'oxygène) [1]. La présence de défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou lacunes d'oxygène conduisant à une conduction de type n.

Le ZnO a reçu une attention considérable en raison de ces propriétés de transparence dans la région visible et de sa conductivité électrique élevée qui font de lui un matériau approprié pour la réalisation de plusieurs applications telles que: les capteurs de gaz [2], les électrodes transparentes [3], les piézoélectriques [4] et les cellules solaires [5]. Le ZnO existe en phase wurtzite hexagonal WZ sous les conditions ambiantes et peut être obtenu en phase zinc-blende (ZB) par croissance sur un substrat cubique, ce qui est important pour la conductivité contrôlée de type p [6- 10].

Du point de vue théorique, les études sont menées généralement sur la base des modèles analytiques ou des simulations informatiques. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [11, 12] en particulier, est l'une des théories les plus exactes et efficaces dans le domaine du calcul informatique en science des matériaux. Cette dernière décrit efficacement les propriétés physiques des systèmes électroniques en utilisant les approximations de type LDA/PW91 [12,13] ou GGA-PBE [14,15] qui donnent des estimations de l'énergie d'échange-corrélation. Cependant, la limite principale de ces approximations est leur incapacité à interpréter correctement l'état excité, ce qui se traduit par une sous-estimation de la bande interdite par rapport à l'expérience d'un côté, et par une estimation plus élevée de la délocalisation électronique, en particulier pour les systèmes localisés a des électrons d et f [16, 17] d'un autre côté. Dans ces approximations, le potentiel de l'orbite-indépendant est pris en compte pour calculer l'énergie de gap de Kohn-Sham (loin de l'énergie de gap réel). Ce potentiel représente le potentiel d'ionisation (I) moins l'affinité électronique (A) [18-20]. Plusieurs approches pour le potentiel d'échange et de corrélation (XC) ont été utilisées pour estimer l'énergie de gap, y compris l'approximation de Engel et Vosko (GGA-EV) [21], qui donnent

une autre forme du potentiel (XC) résultant de meilleures valeurs pour les paramètres électroniques [22,23].

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pure dans la phase wurtzite hexagonal (WZ) et la phase zinc-blende (ZB), en utilisant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] dans le cadre de la DFT et en utilisant l'approximation GGA-EV comme potentiel d'échange et de corrélation (XC). Pour valider notre approche, nous avons comparé les résultats obtenus par GGA-EV avec ceux obtenus par GGA-PBE.

### **III.1. Détails de calcul**

Les calculs ont été effectués avec le code Wien2K [24], qui est une implémentation de la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo] dans le cadre de la théorie de la fonction densité (DFT) [11,12]; le potentiel d'échange et de corrélation (XC) est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralise GGA paramétrée par Perdew, Burk et Emzerhop (GGA-PBE) [13,14].

Dans cette méthode, la maille est divisée en deux régions : (i) les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux de rayon  $R_{MT}$ . (ii) la région interstitielle située entre les sphères.

Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde, est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et n'y a aucune approximation faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » ou à « Potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Pour le calcul de la structure de bande électronique et la fonction diélectrique, nous avons utilisé l'approche d'Engel Vosko de la GGA, dont l'abréviation est GGA-EV [21] et la comparer à GGA-PBE.

Le test de convergence effectué a montré que 120 k-points pour la phase wurtzite et 216 k-points pour la phase zinc-blende reproduit dans la partie irréductible de la zone de Brillouin

est suffisante pour obtenir une bonne précision de minimisation de l'énergie totale pour ZnO pure. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à  $10^{-4}$  eV. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure)  $l_{\max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cut-off (rayon de coupure)  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max} = 8.5$ , où  $R_{\text{MT}}$  et  $K_{\max}$  sont respectivement le plus petit rayon des sphères muffin-tin et la valeur maximal des vecteurs de réseau réciproque.

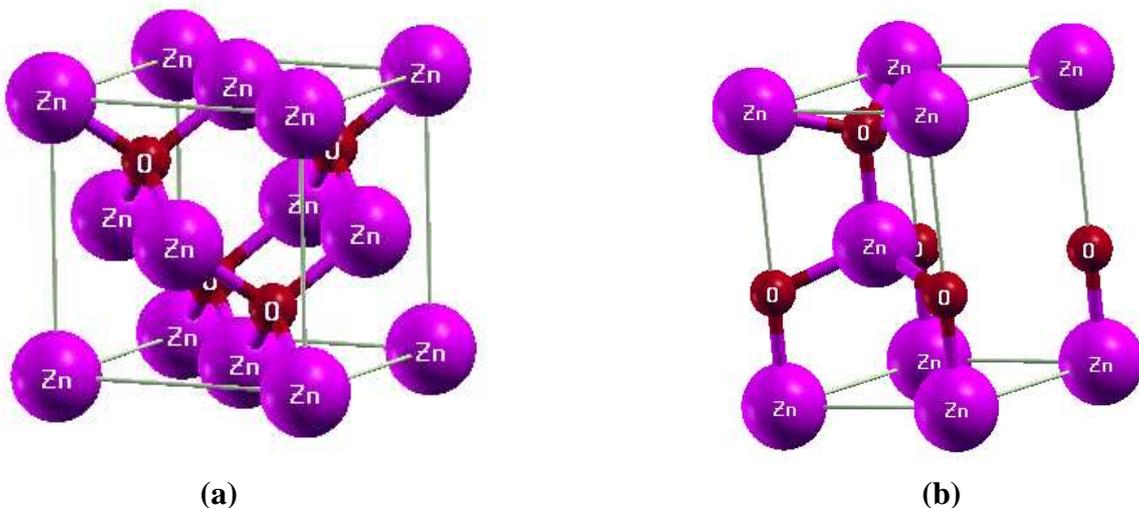
La densité de charge de Fourier  $G_{\max}$  (la norme du plus grand vecteur d'onde) est de 12 ( $\text{Ryd}^{1/2}$ ).

Les pseudo-potentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence suivantes :



avec des rayons de 1,64 Å et 1,85 Å respectivement.

Le composé ZnO cristallise dans plusieurs phases différentes parmi ces phases: la phase zinc-blende (B3) de groupe d'espace F-43m (N° 243) , la cellule unitaire contient 2 atomes positionnés en Zn : (0,0,0) et O : ( 0.25, 0.25, 0.25) (figure1-a) et la phase wurtzite (B4) de groupe d'espace P63mc (N° 186), la cellule unitaire contient 4 atomes en Zn : (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2) et O : (0,0,u) et (2/3,1/3,1/2+u), tels que u est le paramètre interne qui représente l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c (figure III.1 (a) et (b)).



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

### III.2. Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...)

La détermination des paramètres de la structure d'équilibre constitue la première étape fondamentale. Pour cela, la maille élémentaire du ZnO : (i) dans la phase wurtzite est de paramètres du réseau expérimental sont  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [6]. (ii) dans la phase zinc-blende est de paramètre  $a = 4.47 \text{ \AA}$  ont été employées.

Pour ces calculs, nous avons suivi les étapes ci-dessous :

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale.

L'étape suivante consiste à déterminer  $a_0$ ,  $V_0$ ,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B'$ . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de Murnaghan [25] :

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

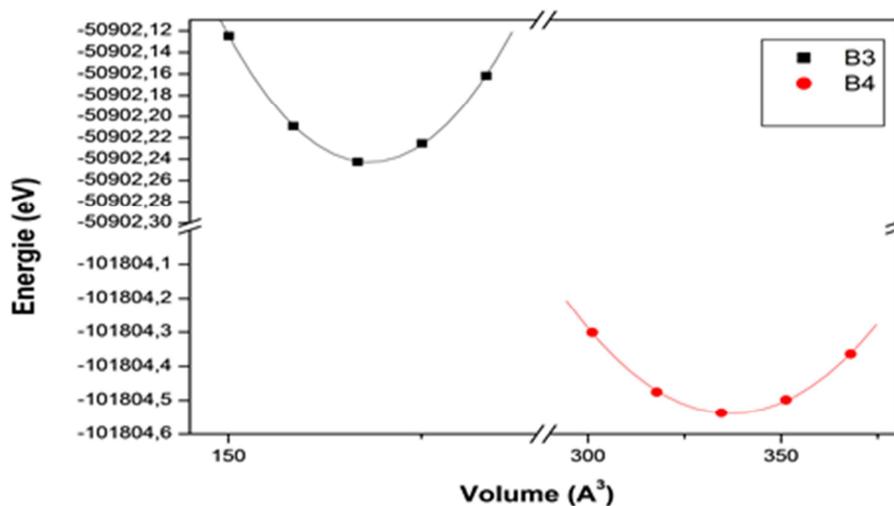
Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $B'_0$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

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

L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$  et  $V$ .

La figure (III.2) montre, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les deux phases structurales : wurtzite (B4) et zinc-blende (B3). Le calcul a été réalisé par l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA-PBE.



**Figure III.2** : la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la GGA-PBE pour les phases zinc blende (B3) et wurtzite (B4).

D'après la figure III.2, nous constatons que la structure la plus stable est la structure wurtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Dans le tableau III.1, nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, le paramètre interne  $u_{eq}$ , le module de compressibilité  $B_{eq}$ , et sa dérivée première par rapport à la pression  $B'$  pour la structure wurtzite et zinc-blende, comparées à d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.

ZnO	WZ	Autres calculs	Exp.	ZB	Exp.
a (Å)	3.294	3.283[26], 3.292[27]	3.258[28], 3.25[29]	4.6227	4.47[30]
c (Å)	5.252	5.309[26], 5.292[27]	5.22[28], 5.204[29]	4.6227	
u	0.378	0.3786[26], 0.380[27]	0.382[29]		
$B_0$ (GPa)	129.135	131.6[26], 133.7[27]	181[28], 183[29]	129.228	
$B'$	4.424	4.2[26], 4.05[27]	4[28, 29]	4.43	

**Tableau III.1** - Paramètres de maille a et c, rapport c/a, paramètre interne u, module de compression B et sa dérivée  $B'$  du ZnO pour les phases wurtzite et zinc-blende.

### III.3. Propriétés électroniques

#### III.3.1. Structures de bandes

Les structures de bandes électroniques de ZnO calculée pour les phases WZ et ZB et par GGA-PBE et GGA-EV sont représentées dans la figure III.3.

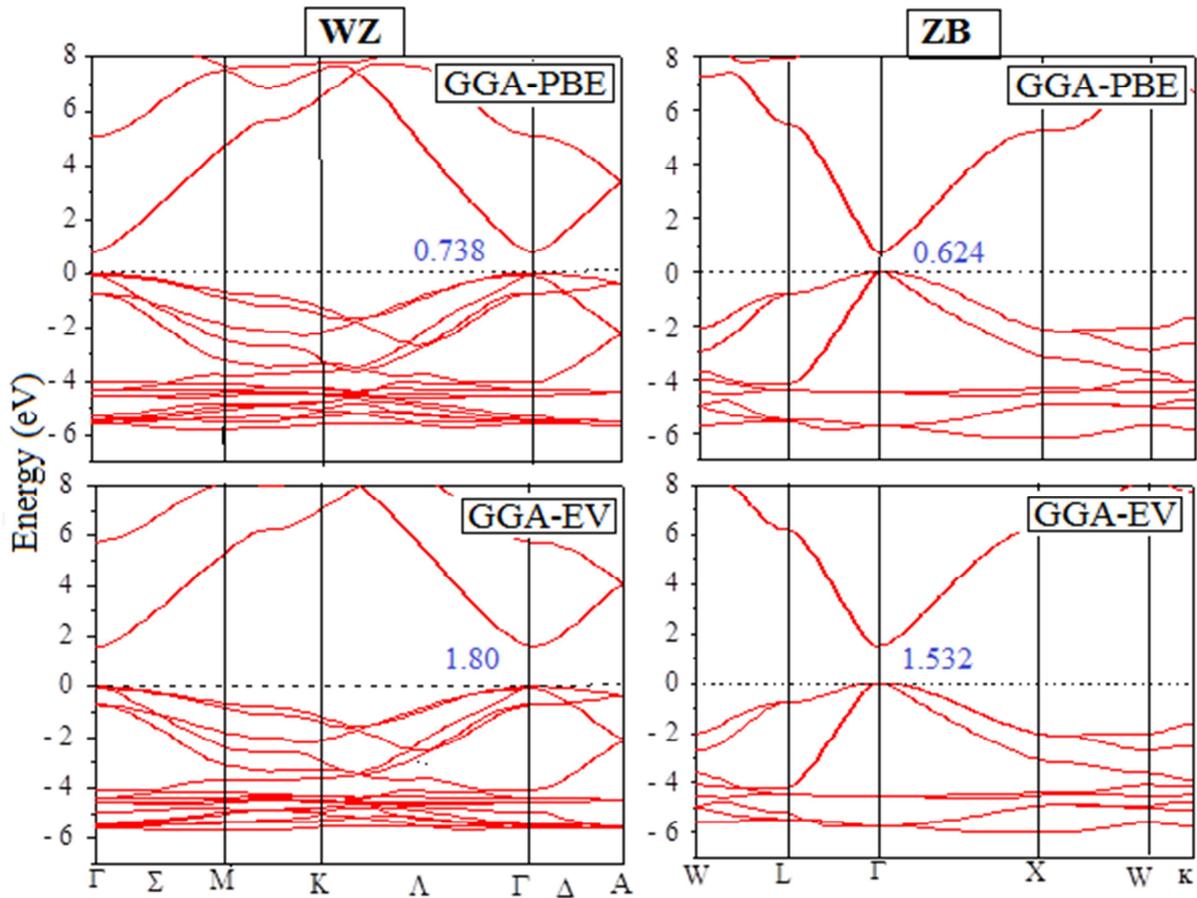
Nous remarquons que la bande de valence maximale (VBM) et la bande de conduction minimale (CBM) se trouvent au point  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin (BZ). Le gap d'énergie (la bande interdite) résultant est donc direct. Les valeurs du gap obtenues pour les deux approximations (GGA-PBE et GGA-EV) sont indiquées dans le tableau III.2, ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques.

D'après le tableau III.2, nous remarquons que les valeurs de l'énergie de gap obtenues par la GGA-PBE sont en très bon accord avec les résultats théoriques de type DFT, mais sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales.

Cependant, la GGA-EV compense cette lacune et se reproduit de meilleurs résultats pour les valeurs de l'énergie de gap. Elle a été appliquée avec succès dans plusieurs études pour étudier les propriétés électroniques des solides et a donné des résultats qui sont comparables aux valeurs expérimentales en raison d'un bon choix du potentiel d'échange-corrélation dans cette approximation [22-23].

ZnO	GGA-PBE	GGA-EV	Autres calculs	Exp.
WZ	0.783	1.80	0.98[31], 0.80[32] 0.81[33]	3.44[36]
ZB	0.624	1.532	0.65[7], 0.64[27] 0.71[34]	3.27[35]

**Tableau III.2-** Band gap (eV) calculated for wurtzite and zinc-blende phases of ZnO.



**Figure III.3:** La structure de band de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV.

### III.3.2. Densités d'états (DOS)

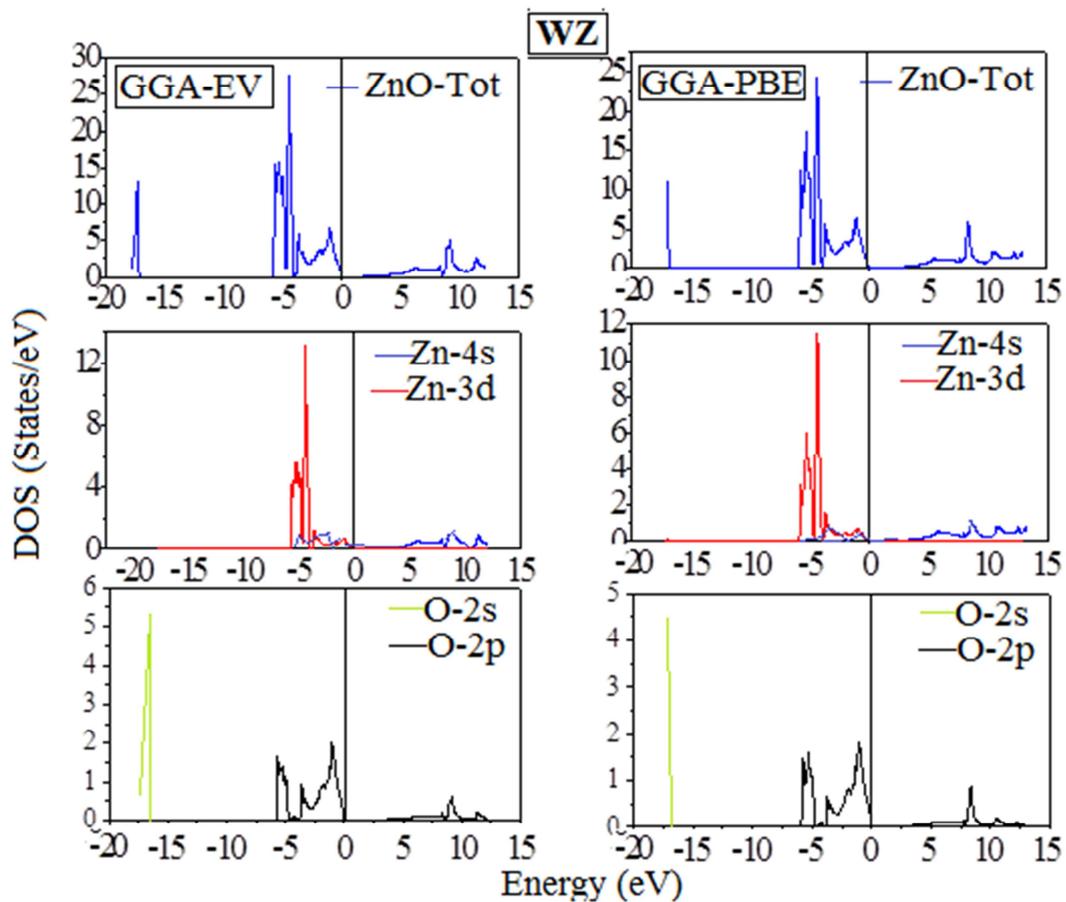
Les densités d'états (DOS) totales et partielles projetées, entre  $-20$  et  $15$  eV calculés respectivement par la GGA-PBE et la GGA-EV sont illustrées respectivement dans la figure III.4, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

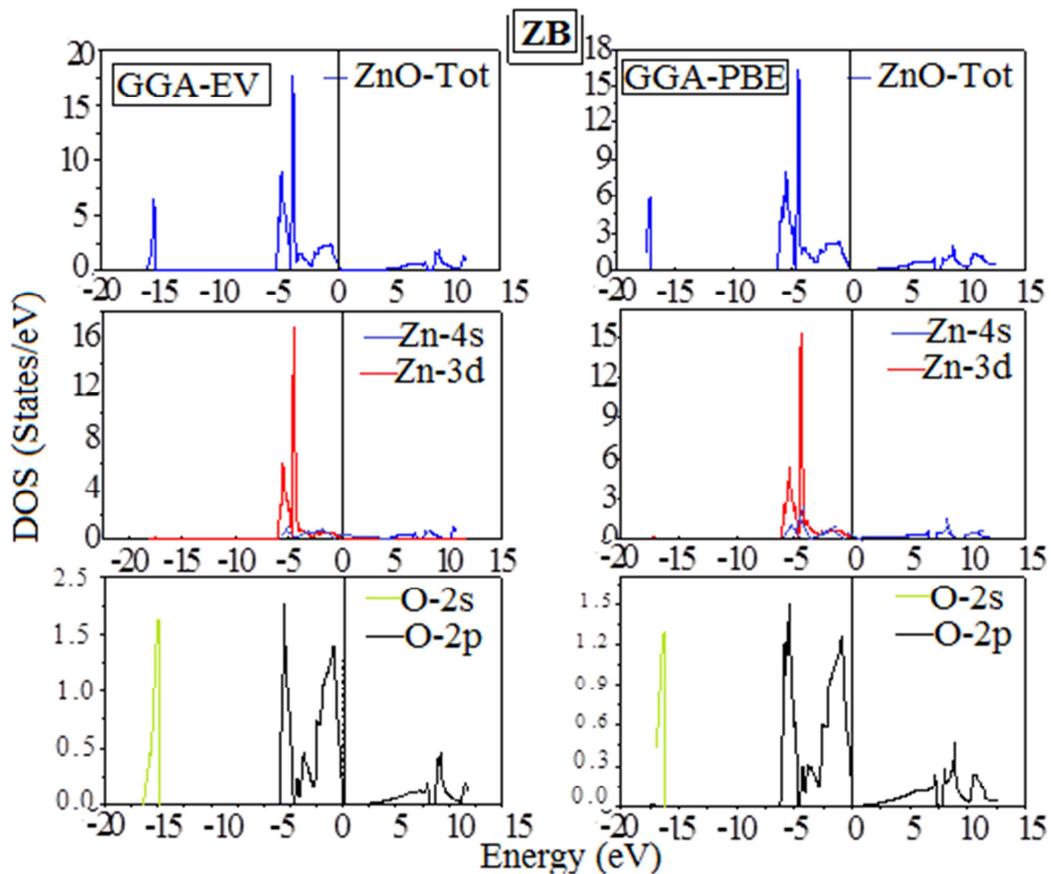
De manière générale, pour les deux approximations et pour les deux phases, nous remarquons que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre  $\sim -18$  et  $-17$  eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O.
- La seconde région comprise entre  $\sim -6$  eV et  $-4$  eV est dominée par les états 3d des cations Zn.

- Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des anions O.

Nous remarquons que les deux phases présentent une symétrie cristalline similaire et une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s du O. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn.





**Figure III.4:** La densité d'état total et partielle de ZnO pure dans les deux phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV.

### III.4. Propriétés Optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec un semi-conducteur à large gap tel que le ZnO comme : l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Cette étude des propriétés optiques est un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des semi-conducteurs. Ainsi, l'énergie du gap des semi-conducteurs est déterminée expérimentalement en utilisant l'absorption optique.

### III.4.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques peuvent être obtenues à l'aide de la fonction diélectrique complexe:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.3}$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  a été calculée à partir des éléments de la matrice dynamique entre la transition des états occupés dans la bande de valence vers des états non occupés dans la bande de conduction des fonctions d'ondes :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | P_\alpha | i \rangle \langle i | P_\beta | f \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad \text{III.4}$$

$\langle f | P_\alpha | i \rangle$  et  $\langle i | P_\beta | f \rangle$  : Les éléments de la matrice dipolaire.

f et i : l'état final et l'état initial respectivement.

$W_i$  et  $W_f$  : la fonction de distribution de Fermi centrée en  $E_i$  et  $E_f$  respectivement.

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$  a été calculée à partir de la relation de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.5}$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. Les parties (réelle et imaginaire) de la fonction diélectrique permettent d'accéder à plusieurs propriétés optiques importantes. Nous représentons ces parties dans la figure III.5 pour les deux phases (WZ et ZB) de ZnO calculés en utilisant la GGA-PBE et la GGA-EV.

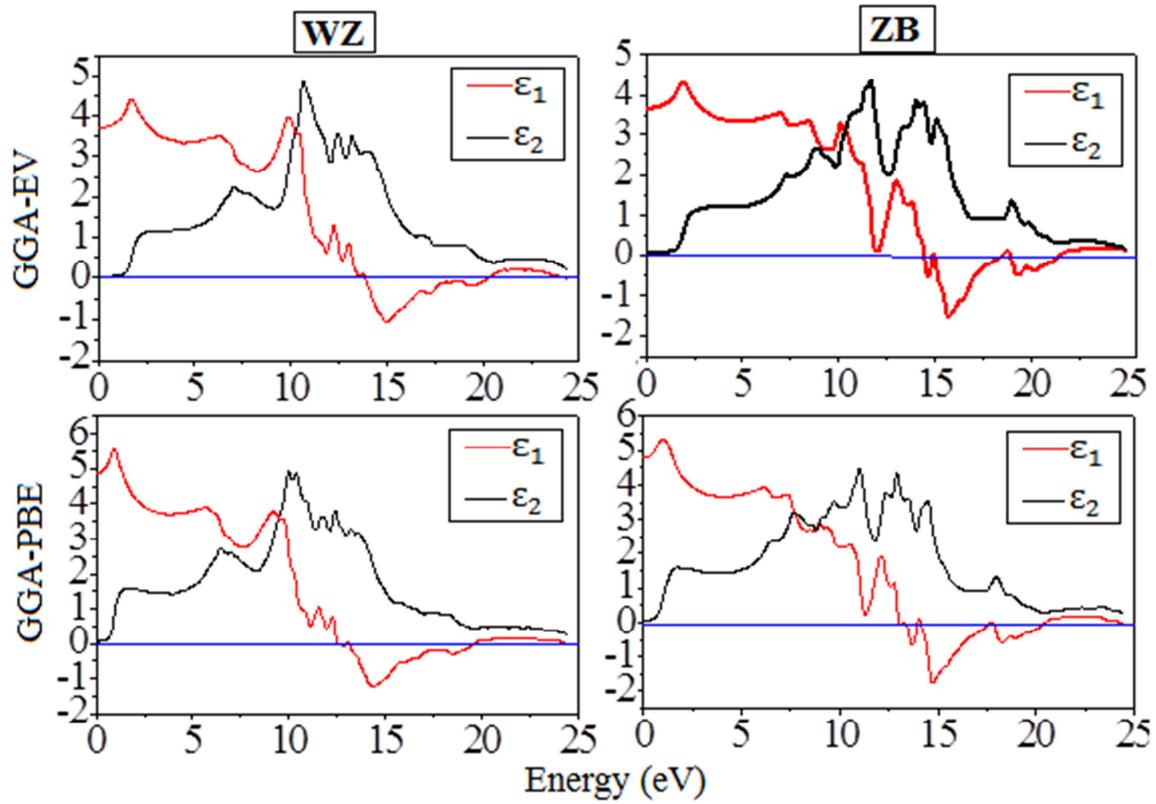
Le bord d'absorption optique doit être au moins supérieur à l'intervalle d'énergie de la structure électronique [37] pour la transition induite par les photo-électrons entre les états occupés et non occupés. Notre analyse de  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que son premier point critique se produit à l'énergie 0.72 eV (GGA-PBE) et 1.67 eV (GGA-EV) pour la phase WZ, et à 0.63eV(GGA-PBE) et 1.54eV (GGA-EV) pour la phase ZB. Ces valeurs sont proches des valeurs de transition électronique qui ont été calculée précédemment et qui sont sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Ce point critique représente la différence  $\Gamma_c - \Gamma_v$

qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

Dans la figure III.5, nous remarquons que les résultats de la fonction diélectrique obtenus avec GGA-PBE et GGA-EV sont qualitativement similaires.

Pour la phase WZ, notre analyse des  $\epsilon_2(\omega)$  présente trois pics principaux à 2,82, 7,06 et 10,65 eV (figure III.5, lignes noires) obtenues par GGA-EV et à 1,52, 6,47 et 10.02 eV obtenus par GGA-PBE. Le premier et le troisième pics proviennent de la transition optique directe des électrons entre l'état Zn-4s et l'état O-2p et entre les états O-2s et Zn-3d, respectivement. Le deuxième pic peut être du à une transition électronique entre les états O-2p et Zn-3d. Les pics pour la phase ZB peuvent être principalement attribués à la transition électronique entre les états O-2p et Zn-3d.

La figure III.5, avec les lignes rouges représente la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , qui à trois pics principaux pour la phase WZ à 1,71, 6,47 et 9,93 eV obtenues par GGA-EV et à 0,93, 5,75 et 9,28 eV obtenues par GGA-PBE. De plus, les trois pics sont plus intenses pour le GGA-EV que pour la GGA-PBE. Aussi, il y a une forte diminution de l'intensité  $\epsilon_1(\omega)$  après le troisième pic jusqu'à atteindre zéro à 13,84 et 12,54 eV pour GGA-EV et GGA-PBE, respectivement. La diminution continue jusqu'à atteindre une valeur minimale à 15,01 et 14,30 eV pour GGA-EV et GGA-PBE respectivement. L'intensité de  $\epsilon_1(\omega)$  recommence à augmenter avec l'énergie. De plus, les transitions des pics de  $\epsilon_1(\omega)$  correspondent à ceux pour  $\epsilon_2(\omega)$ .



**Figure III.5:** La fonction diélectrique de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV. La ligne noire présente la partie imaginaire et la ligne rouge présente la partie réelle.

### III.4.2 Autres propriétés optiques

Les propriétés optiques telles que, le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et la réflectivité optique  $R(\omega)$  peuvent être calculées à partir de  $\epsilon(\omega)$  en utilisant les équations suivantes qui les définissent :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{III.6}$$

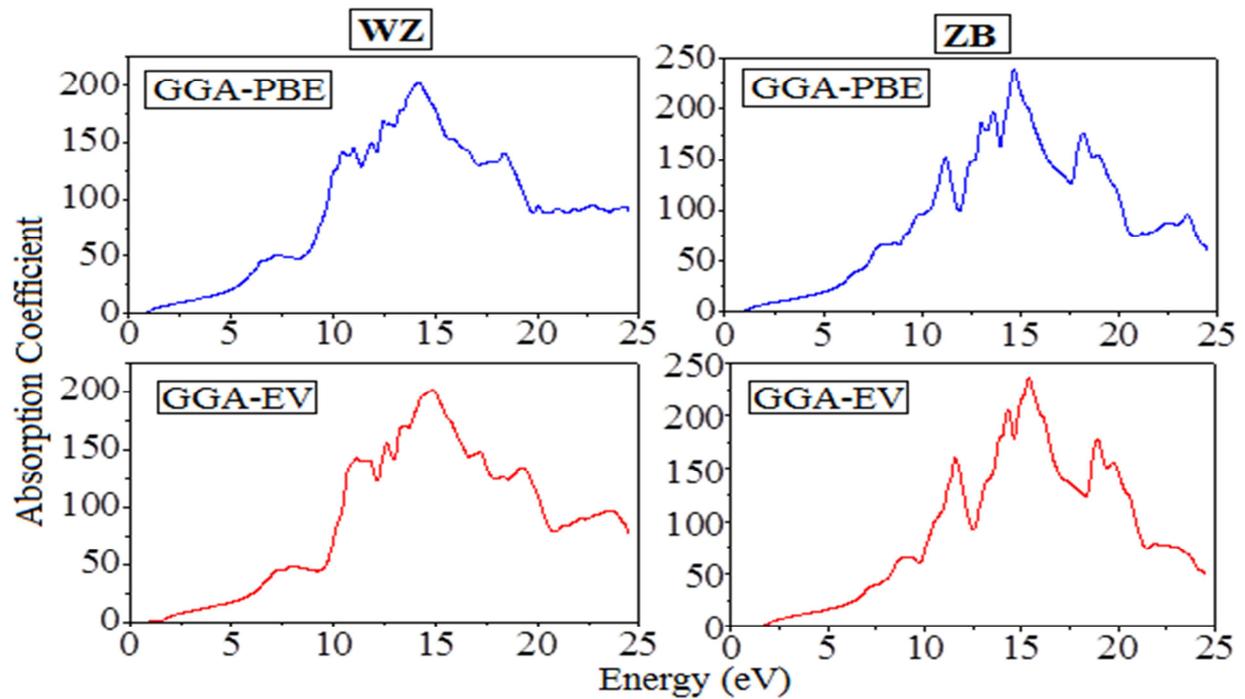
$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad \text{III.7}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-n(\omega)}{1+n(\omega)} \right|^2 \quad \text{III.8}$$

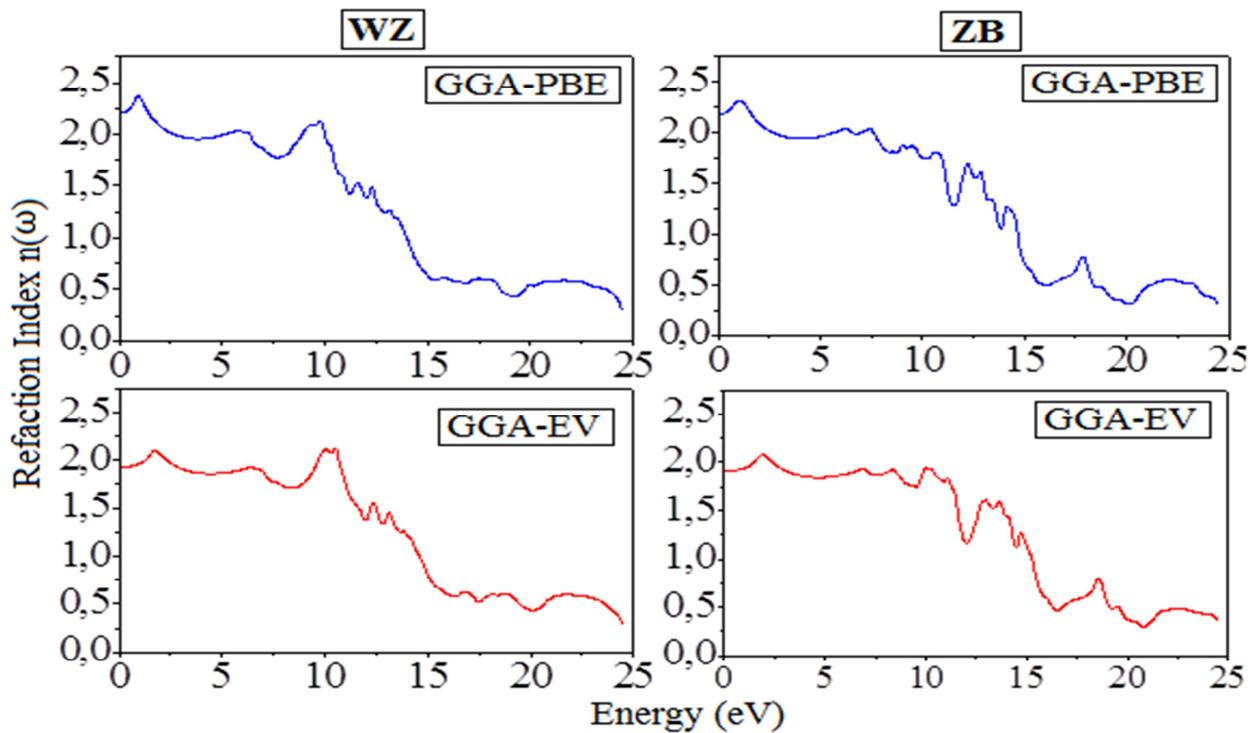
Pour le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  présenté dans la figure III.6, nous pouvons constater l'existence d'un majeur pic d'absorption du ZnO à 14,38 eV suivant la GGA-EV pour la phase WZ. Cependant, ce majeur pic suivant la GGA-PBE, se situe à une énergie inférieure et qui est à 14,12 eV. Pour la phase ZB, ces pics sont respectivement à 15,40 et 14,69 eV pour la GGA-EV et la GGA-PBE.

L'absorption optique provient principalement de l'excitation électronique inter-bande entre les bandes de valence et de conduction. Tous les pics d'absorption peuvent correspondre aux pics des spectres  $\epsilon_2(\omega)$  dans les deux phases WZ et ZB déduites de la même transition électronique. Par exemple, le premier pic d'absorption correspondant au premier pic des spectres  $\epsilon_2(\omega)$ , déduit des transitions directes des électrons des états O-2p dans la bande de valence aux états Zn-4s dans la bande de conduction.

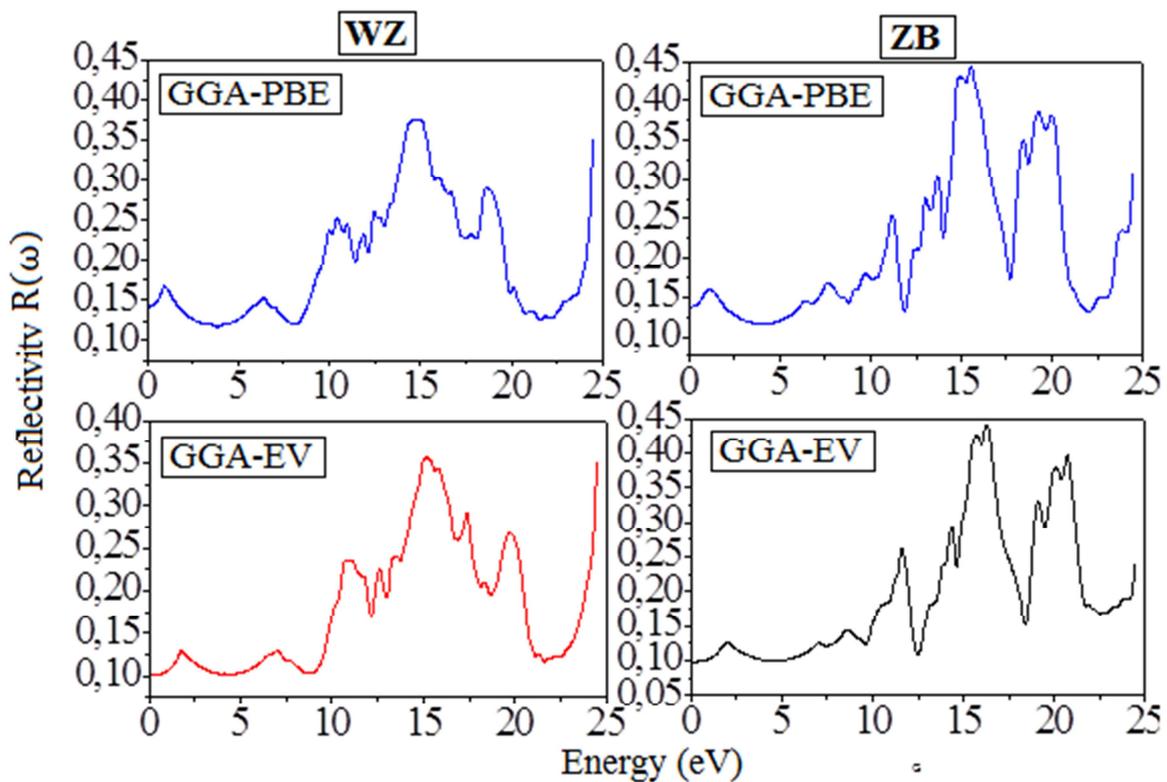
Les autres propriétés optiques sont également importantes dans la conception des dispositifs optiques, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  sont représentés dans la figure III.7 et la figure III.8, respectivement. Lorsque l'énergie est égale à zéro, l'indice de réfraction  $n_0$  dans la phase WZ est de 1,93 et 2,20 eV, la réflectivité  $R_0$  est de 0,10 et 0,14 eV pour GGA-EV et GGA-PBE, respectivement. Dans la phase ZB sont  $n_0$  (1,91, 2,19eV),  $R_0$  (0,098, 0,13eV) obtenus par GGA-EV et GGA-PBE, respectivement. Les pics de  $n(\omega)$  et  $R(\omega)$  peuvent être observés dans les courbes, qui correspondent respectivement à  $\epsilon_2(\omega)$ .



**Figure III.6 :** Le coefficient d'absorption de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV.



**Figure III.7 :** L'indice de réfraction de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV.



**Figure III.8 :** La réflectivité de ZnO pure dans les phases WZ et ZB suivant les potentiels d'échange et corrélation GGA-PBE et GGA-EV.

## Conclusion

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pure dans les deux phases WZ et ZB en utilisant l'approximation de gradient généralisée selon Engel-Vosko (GGA-EV) pour calculer les propriétés électroniques et optiques des deux phases de ZnO, couplé à la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour valider notre approche, nous menons une étude comparative en utilisant l'approximation de gradient généralisé paramétré de Perdew et al. (GGA-PBE). Nous avons calculé la structure de la bande, la densité des états, la fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. La GGA-EV a donnée un gap d'énergie plus grand et une largeur des états d plus étroite par rapport à GGA-PBE. Nos calculs montrent que les valeurs du bord d'absorption optique, de l'indice de réfraction et de la réflectivité obtenues par GGA-EV sont améliorées par rapport à celles obtenues par la GGA-PBE.

## **Bibliographiques**

- [1] K. Ellmer, Journal of Physics D : Applied Physics, 33 :R17-R32, 2000.
- [2] A.P.chatterjee, P.M.Mitra, A.K.Mukhopadhyay, J.Mater.Sci.34 (1999)4225.
- [3] T.Minami, Semicond. Sci.Technol. 20(2005)35.
- [4] S.Saleh, H.Elsimary, A.Zaki, S.Ahmed, WSEAS Trans.Electron. 3(2006)192.
- [5] T.Minami, T.Miyata, K.Ihara, Y.Minamino, S.Tsukada, ThinSolid Films 494 (2006) 47.
- [6] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, Phys. Rev. B, 58 (1998) 14102.
- [7] A. Ashrzafi, C. Jagadish J. Appl. Phys. 102 (2007) 071101.
- [8] A. Segura, J.A. Sans, F.J. Manjon, A. Munoz, M.J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 278.
- [9] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjon, B. Mari, A. Munoz, M.J. Herrera- Cabrera, Microelectron. J. 36 (2005) 928.
- [10] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B 53 (1996) 11425.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 244.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [16] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [17] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 219.
- [18] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

- [19] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [20] L.J. Sham, M. Schluter, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1888.
- [21] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [22] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [23] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak, Phys. Stat. Solidi b 244 (2007) 3154.
- [24] P. Blaha, et al., Wien2k, in: K. Schwarz (Ed.), An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating the Crystal Properties Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [25] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944)244.
- [26] G.M.Kalvius, D.W.Mitchell, T.P.Das, P.Blaha, K.Schwarz, M.P.Pasternak, Phys.Rev.B53 (1996)11425.
- [27] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 73 (2006) 245212.
- [28] F.S.Decremp, F.Datchi, A.M.Saitta, A.Polian, S.Pascarelli, A.DiCicco, P.Iti.e. J.F.Baudelet, Phys.Rev.B68(2003)104101.
- [29] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B 53 (1996) 11425.
- [30] U.Ozgurnetal., J. Appl. Phys. 98,041301 (2005)
- [31] S.X.Cui, W.X.Feng, H.Q.Hu, Z.B.Feng, Y.X.Wang, J.AlloysCmpds.476(2009)306
- [32] B.Amrani, I.Chiboub, S.Hiadi, T.Benmessabih, N.Hamdadou, Solid State Commun.137 (2006)395.
- [33] U.H.Bakhtiar et al. /Materials Science in Semi-conductor Processing 16(2013)1162–1169
- [34] Y.Z.Zhu, G.D.Chen, H.G.Ye, Phys.Rev.B77 (2008)245209.
- [35] A.Ashrafi, A.Ueta, H.Kumano, I.Suemune, J.Cryst.Growth 221(2000)435

[36] A.Mang, K.Reimann, S.Rubenacke, Solid State Commun.94 (1995)251.

[37] R. Chowdhury, S.Adhikari, P.Rees, Physica B405 (2010) 4763.

## Deuxième Partie

Etude ab initio des propriétés structurales,  
électroniques et Optiques du ZnO dopé au  
gallium ( $Zn_{1-x}Ga_xO$ )

## Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) déjà vu au premier chapitre, ont été intensément étudiés dans des applications de dispositifs optoélectroniques, en raison de leurs propriétés spécifiques telles que faible absorption et réflectivité, avec une conductivité électrique élevée et une transmission optique dans la région du spectre visible [38]. En ce qui concerne les applications TCO, le ZnO peut être considéré comme un candidat alternatif à l'oxyde d'indium courant (ITO), largement utilisé dans les applications commerciales, en raison de la toxicité élevée, la pénurie et le coût de l'indium [39, 40]. Il est donc urgent d'explorer de nouveaux matériaux TCO à hautes performances et à faible coût, en particulier ceux de la famille ZnO, et d'optimiser leurs propriétés électroniques et optiques grâce au dopage, e.i pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou monovalent remplaçant l'oxygène, les plus usuels étant l'aluminium, le gallium, l'indium d'une part et le fluor. Dans ces conditions, la conduction électronique intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque du même type.

Dans ce but, certains auteurs ont proposé de doper ZnO avec des atomes de Ga (GZO), en tant que solution prometteuse pour les applications de TCO que le dopant de type n dans ZnO augmentera la concentration de porteur et donc sa conductivité [41-45]. De plus, dans ce nouveau composé, noté GZO, les atomes de  $Ga^{+3}$  remplacent les atomes de  $Zn^{+2}$  et en raison de leurs rayons ioniques similaires, la substitution est réalisée avec seulement une petite distorsion du réseau hôte [46,47]. En effet, les rayons ioniques de  $Ga^{+3}$  et  $Zn^{+2}$  sont respectivement de 0,06 et 0,062 nm, et les longueurs de liaison covalente de Ga-O et Zn-O sont respectivement de 0,192 et 0,197 nm [48].

Par conséquent, compte tenu de leur faible coût, avec une transmittance jusqu'à 90% dans la région visible, et une faible résistivité (aussi basse que  $10^{-4} \Omega.cm$ ), en plus de leur écart de bande optique élevé, les films GZO sont considérés comme un Alternative intéressante aux films  $In_2O_3$  (ITO) dopés Sn pour les applications TCO [49, 50].

Ces précédents travaux, ont été limités à seulement quelques concentrations de Ga jusqu'à un maximum de 10,81% [41-45]. Cependant, il n'est pas clair dans ces publications comment les propriétés de GZO changent avec l'incorporation de Ga dans le réseau ZnO. Dans cette contribution, nous analysons les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO

dopé par Ga, c'est-à-dire  $Zn_{1-x}Ga_xO$  avec des concentrations différentes ( $x = 6,25\%$ ,  $12,5\%$  et  $25\%$ ).

Les résultats ont été obtenus à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée et de l'onde orbitale locale (FP- (L) APW + lo), conçue dans le cadre de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) et introduisant la méthode de Becke-Johnson modifiée (MBJ) potentiel d'échange.

### **III.5. Détails de calcul**

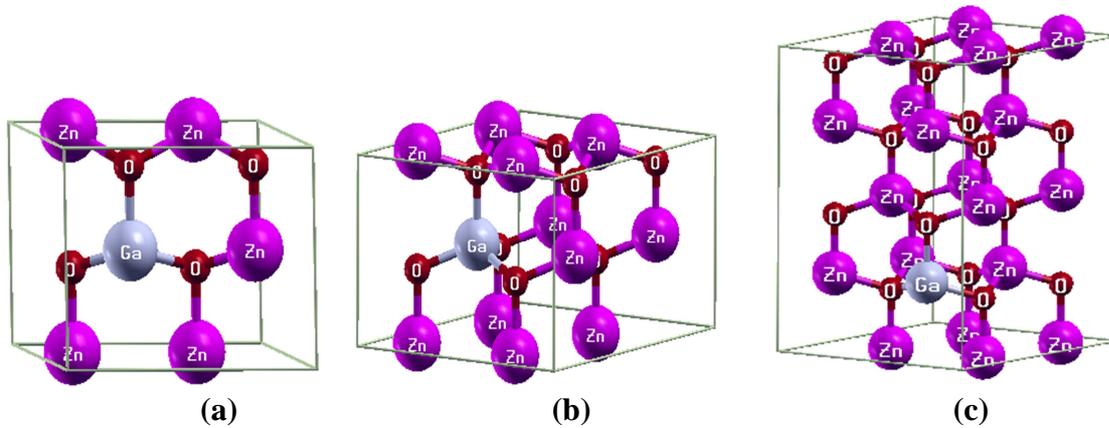
Dans nos calculs, les propriétés structurales ont été calculées par l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétré par Perdew et al. [14,15]. Ce potentiel, comme on le sait, reproduit assez bien la structure de bandes de systèmes métalliques même compliqués, mais sous-estime jusqu'à 50% l'écart de bande des semi-conducteurs par rapport à l'expérience. C'est pourquoi, dans nos calculs des propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié (mBJ), tel que proposé par Tran et Blaha [18]. Ce potentiel reproduit l'écart à l'expérience de l'énergie de gap pour une grande variété de semi-conducteurs et d'isolateurs.

Les calculs du test de convergence ont montré que 100 k-points et 75 k-points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin sont suffisants pour obtenir une bonne précision de minimisation de l'énergie totale pour ZnO et GZO respectivement.

L'énergie de coupure pour les ondes planes étendue dans la région interstitielle est donnée par le paramètre  $R_{MT} * K_{max}$  fixé à 8,5 et 7, pour ZnO et GZO, respectivement où  $R_{MT}$  et  $K_{max}$  sont respectivement le plus petit rayon des sphères muffin-tin et la valeur maximale du vecteur utilisés dans l'expansion des ondes planes. Les valeurs des rayons des sphères atomiques de type muffin-tin  $R_{MT}$  sont égales à 1,84, 1,77 et 1,5 nm pour les atomes Zn, Ga et O, respectivement. La densité de charge de Fourier  $G_{max}$  est de  $12 \text{ Ry } d^{1/2}$ . En ce qui concerne l'expansion des ondes à l'intérieur de la sphère atomique, le nombre quantique maximal  $l_{max}$  a été pris égale à 10.

Nous examinons dans cette étude l'effet de différentes concentrations de Ga dans le ZnO, où un atome de Zn est remplacé par un atome de Ga. Les modèles de super-cellules envisagés pour les concentrations de 6,25, 12,5 et 25% de Ga sont les 32 atomes avec des dimensions de

( $2 \times 2 \times 2$ ), 16 atomes avec ( $2 \times 2 \times 1$ ) dimensions et 8 atomes avec ( $2 \times 1 \times 1$ ), respectivement (figure III.9).



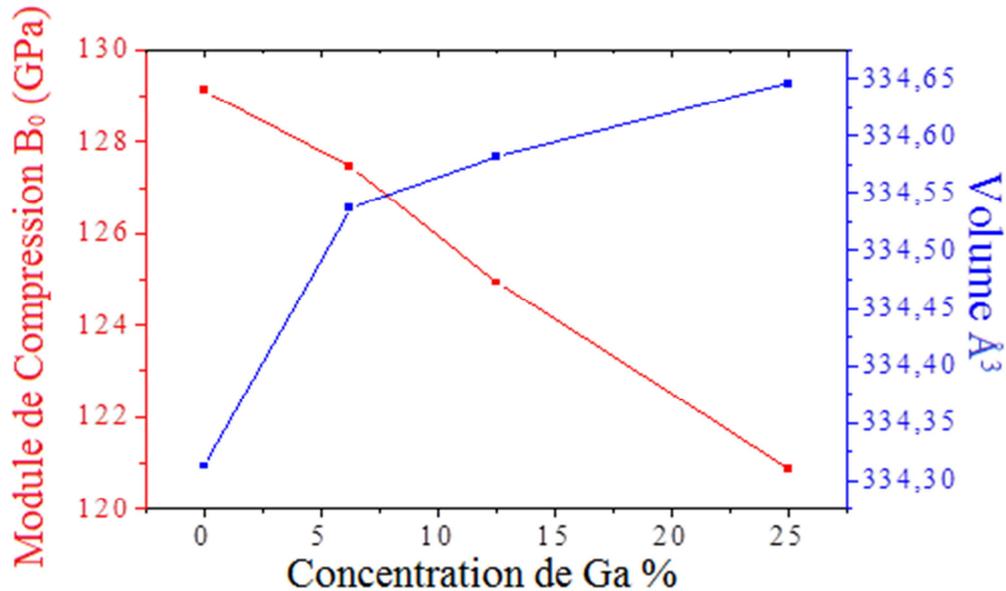
**Figure III.9** : Super-cellule du GZO : (a) ( $2 \times 1 \times 1$ ) contenant 8 atomes, (b) ( $2 \times 2 \times 1$ ) contenant 16 atomes, (c) ( $2 \times 2 \times 2$ ) contenant 32 atomes.

### III.6 Optimisation structurale

Comme nous avons déjà vu dans la première partie que le ZnO se stabilise dans la phase wurtzite hexagonale, avec la symétrie de groupe spatial de P63-mc. Les paramètres du réseau expérimental sont toujours les mêmes utilisés pour le ZnO pur  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [6]. La relaxation des paramètres de réseau a été obtenue en calculant l'énergie totale : i) en fonction du volume unitaire de la cellule autour du volume d'équilibre de la cellule  $V_0$ , ii) et en fonction du rapport  $c / a$ , pour le ZnO pur et ZnO dopé-Ga, pour les différentes super-cellules.

Les paramètres du réseau optimisé pour le ZnO pur se sont révélés être égaux à  $a = b = 3,294 \text{ \AA}$  et  $c = 5,252 \text{ \AA}$ ; Ces résultats sont en bon accord avec certains résultats théoriques et autres résultats expérimentaux [6, 27, 51]. Les paramètres du réseau, le module de compression et sa dérivé du ZnO dopé par Ga, avec différentes concentrations de Ga, c'est-à-dire  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x = 6,25, 12,5, 25\%$ ) sont présentés dans le tableau III.3. Nous constatons que les paramètres de réseau augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de Ga, comme on l'observe aussi dans d'autres ouvrages [52]. De plus, le module de compression calculé indique que  $Zn_{0.75}Ga_{0.25}O$  a une plus grande rigidité par rapport au ZnO pur, ce qui correspond au plus faible volume comparé aux concentrations de 6,25 et 12,5% de Ga.

Les variations du volume unitaire et du module de compression en fonction des concentrations de Ga sont indiquées sur la figure III.10.



**Figure III.10 :** La variation de module de compression et de volume en fonction de la concentration de Ga.

x (%)	a (Å)		c(Å)		$B_0$ (GPa)	$B'$
	Notre Calc.	autres	Notre Calc.	autres		
0	3.294	3.25 [52]	5.252	5.232[52],	129.135	4.424
	-	3.258 [53]	-	5.221 [53]		
6.25	3.298	3.254[52],	5.255	5.255[52],	127.463	4.583
		3.264 [53]		5.243 [53]		
12.5	3.299	3.256[52]	5.377	5.283[52]	124.934	4. 598
25	3.311	3.261[52]	5.379	5.318[52]	120.868	4.607

**Tableau III.3-** Les calculs des paramètres de maille a et c, module de compression B et sa dérivée  $B'$  du GZO avec différentes concentrations.

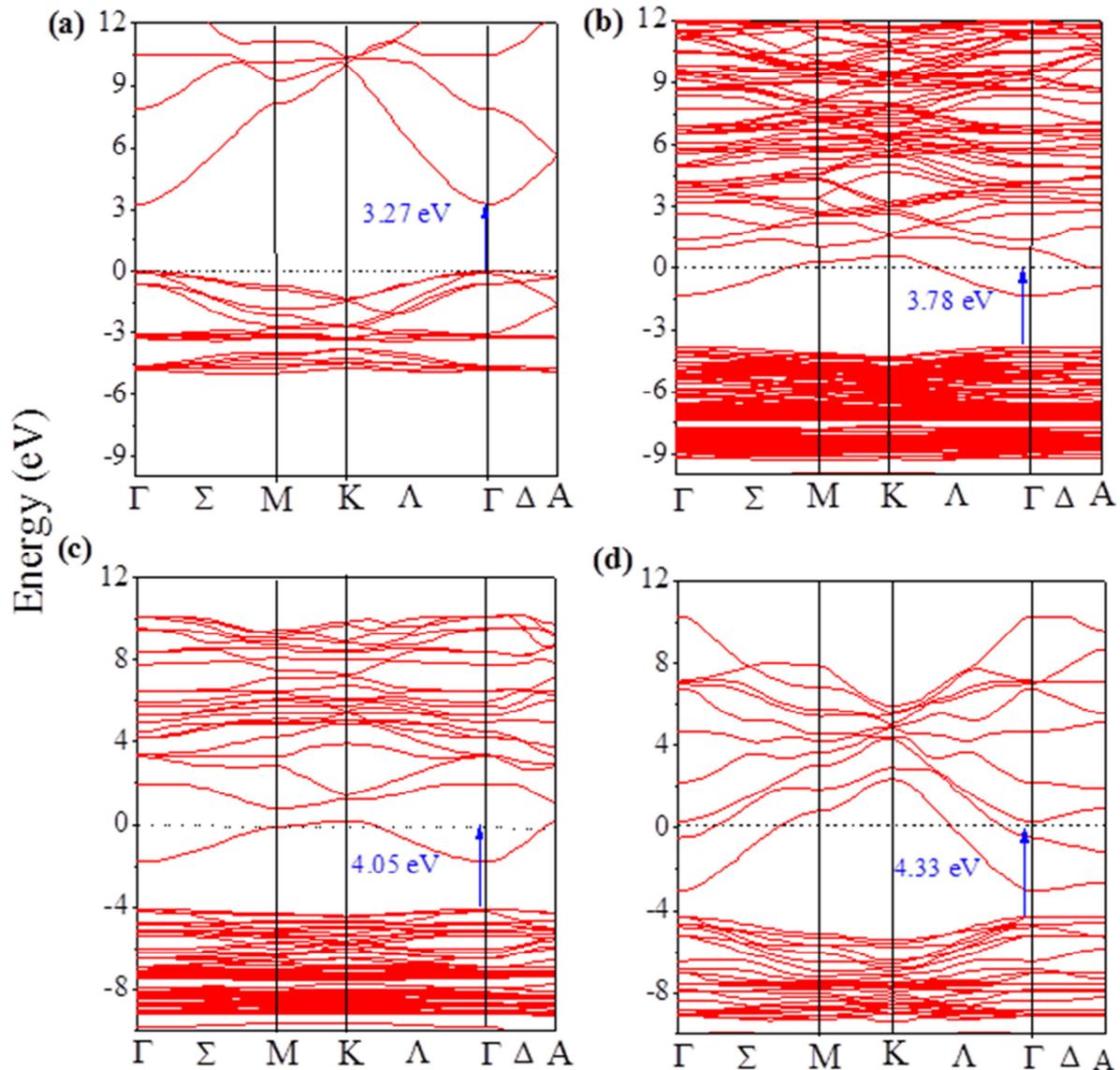
## **III.7. Propriétés électroniques**

### **III.7.1. Structures de bandes**

La figure III.11 illustre les structures de bande calculées en utilisant le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée (mBJ) pour le ZnO pure et le GZO avec différentes concentrations (6.25%, 12.5%, 25%). Le niveau de Fermi a été fixé à 0 eV.

Nous pouvons facilement observer à partir de la figure III.11 (a) que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence pour le ZnO pure se trouvent dans le même K-point ( $\Gamma$ ), ce qui indique toujours que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, d'environ 3,27 eV et qui est une valeur plus améliorée vis-à-vis celle trouvée par la GGA-EV calculée dans la première partie, et qui est aussi en très bon accord avec les résultats expérimentaux [54-56].

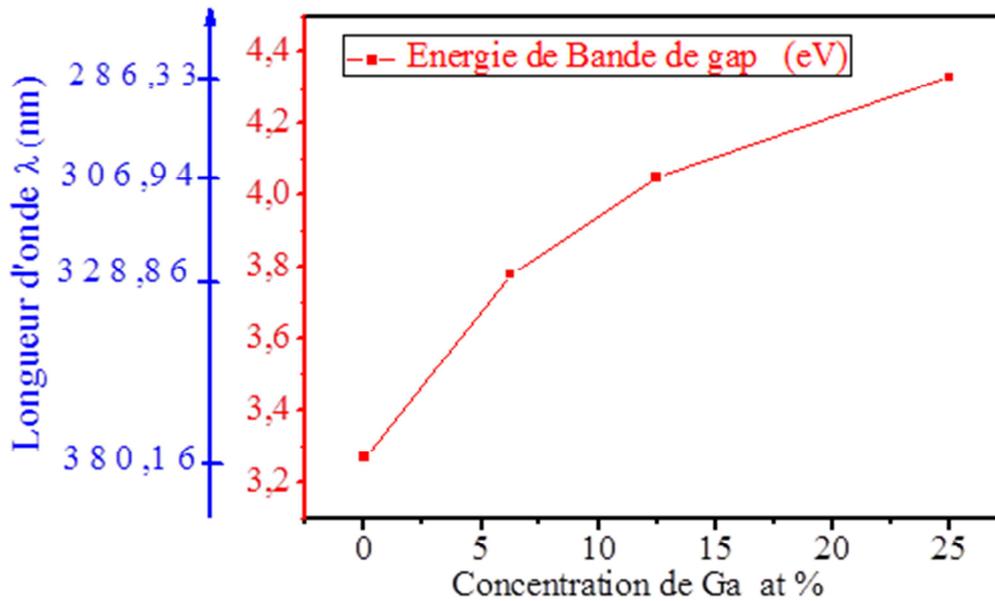
Lorsque ZnO est dopé avec Ga (voir figures III.11 (b, c, d)), certains états occupés apparaissent au bas de la bande de conduction, en raison de la valence de Ga qui est plus grande que celle de Zn. Ceci provoque le déplacement du niveau de Fermi vers le haut, dans la bande de conduction, comme le montrent les figures III.11 (b, c, d), qui donnent la caractéristique du semi-conducteur de type n dégénéré. La valeur de l'énergie de gap optique calculée pour  $Zn_{1-x}Ga_xO$ , avec  $x = 25\%$ ,  $12,5\%$  et  $6,25\%$ , a été trouvée égale à 4,33, 4,05 et 3,78 eV, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles du ZnO pur, ce qui signifie qu'après le remplacement d'un atome de Zn par un autre atome de Ga, dans des super-cellules différentes, le gap optique a augmenté.



**Figure III.11** : Structure de bande de  $Zn_{x-1}Ga_xO$  : (a) 0%, (b) 6.25%, (c) 12.5% et (d) 25%.

Les variations de l'énergie de la bande interdite (c-à-d le gap) et de la longueur d'onde correspondante calculées en utilisant la relation  $E_g = hc / \lambda_g$  ( $h$ : constante de Planck,  $c$ : vitesse de la lumière et  $\lambda_g$ : longueur d'onde) du ZnO pure et du ZnO dopé Ga en fonction des concentrations de Ga, sont représentées sur la figure III.12.

Nous pouvons observer que l'énergie de la bande interdite (longueur d'onde) de ZnO dopée en Ga augmente (décroit) avec l'augmentation des concentrations de Ga.



**Figure III.12 :** L'énergie de gap et la longueur d'onde de  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x=0, 6.25, 12.5$  et  $25\%$ ) en fonction de la concentration de Ga.

### III.7.2. Densités d'états (DOS)

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles d'états (PDOS) de ZnO pure et de ZnO dopé-Ga avec différentes concentrations sont schématisées dans la figure III.13.

Pour le ZnO pure, représenté dans la figure III.13 (a), nous constatons :

- La partie inférieure de la bande de valence située à environ  $-20$  eV est attribuée aux orbitales O-2s.
- La partie supérieure de la bande de valence ( $-5$  à  $0$  eV) est principalement formée par les orbitales Zn-3d et O-2p, donnant lieu au couplage p-d.
- La partie inférieure de la bande de conduction est formée essentiellement par les orbitales Zn-4s et O-2p.

Pour le ZnO dopé Ga, représenté dans la figure III.13 (b, c, d) nous constatons :

- L'orbital Ga-3d localisé apparaissant dans la partie inférieure de la bande de valence, se déplace vers des énergies supérieures, en fonction de l'augmentation de la

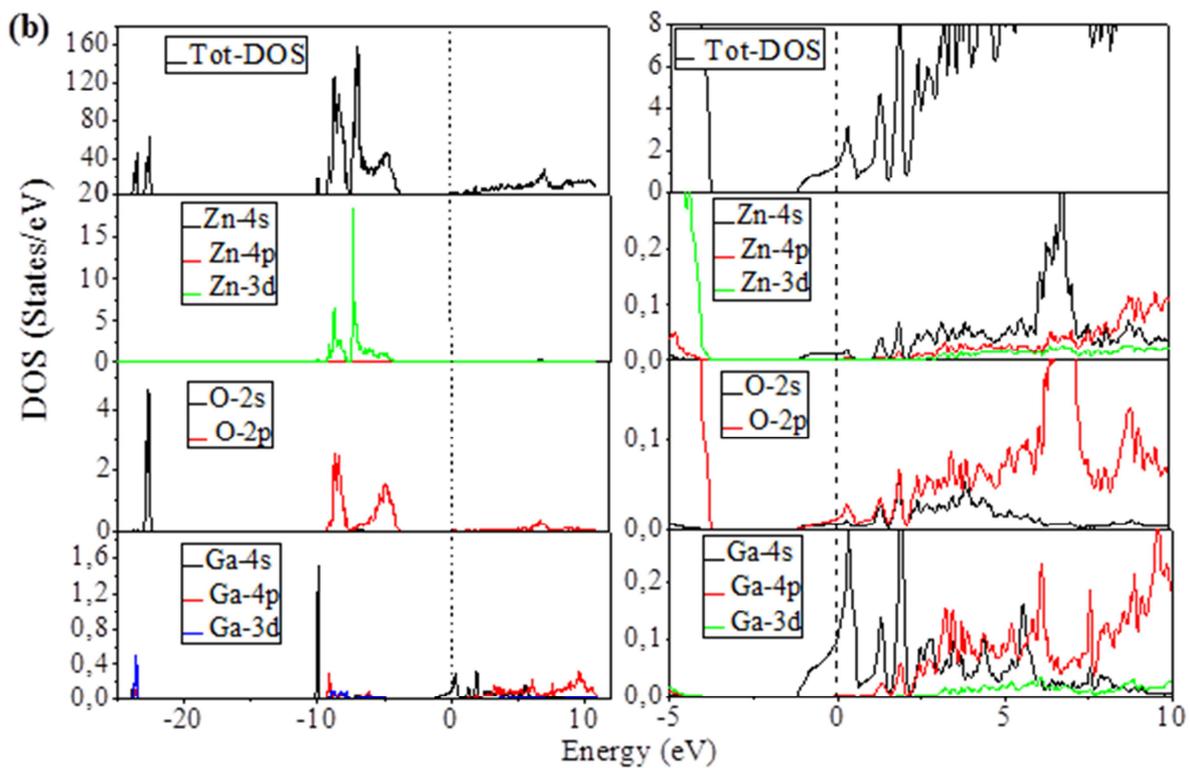
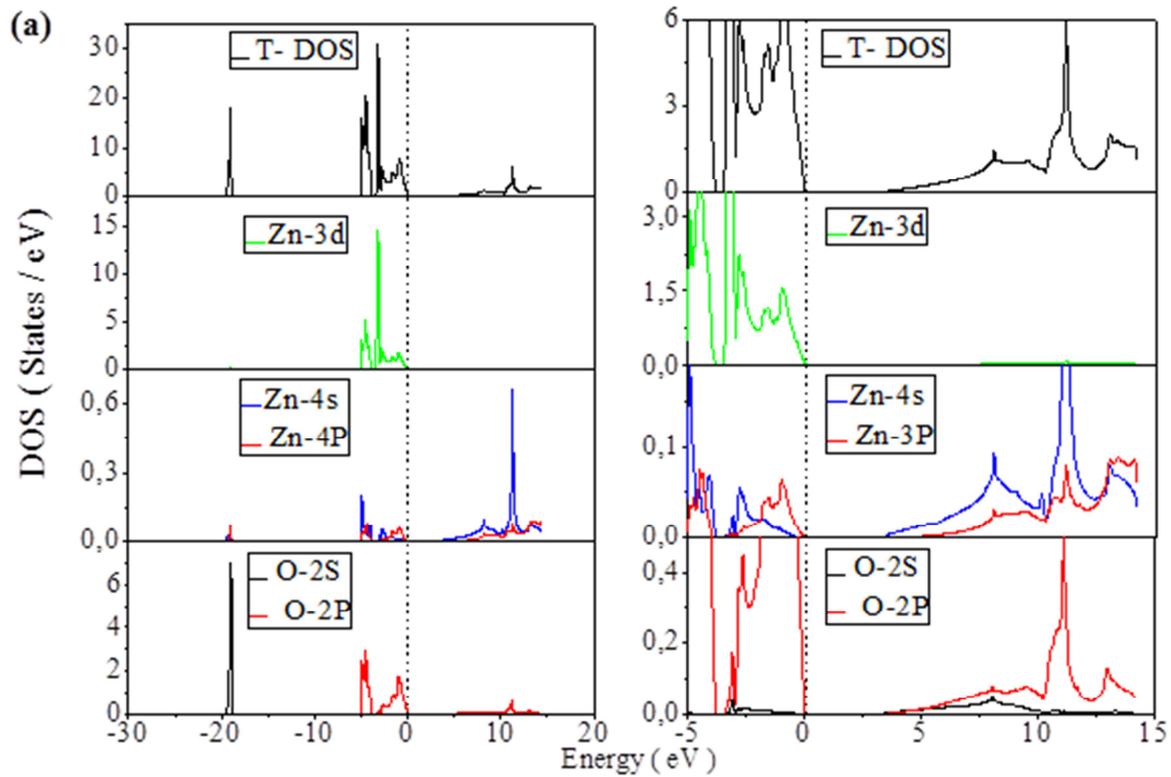
concentration de Ga. Ces énergies obtenues correspondantes sont :  $\sim -24$ ,  $\sim -17.5$  et  $\sim -17$  eV pour les concentrations 6.25, 12.5, et 25 % respectivement.

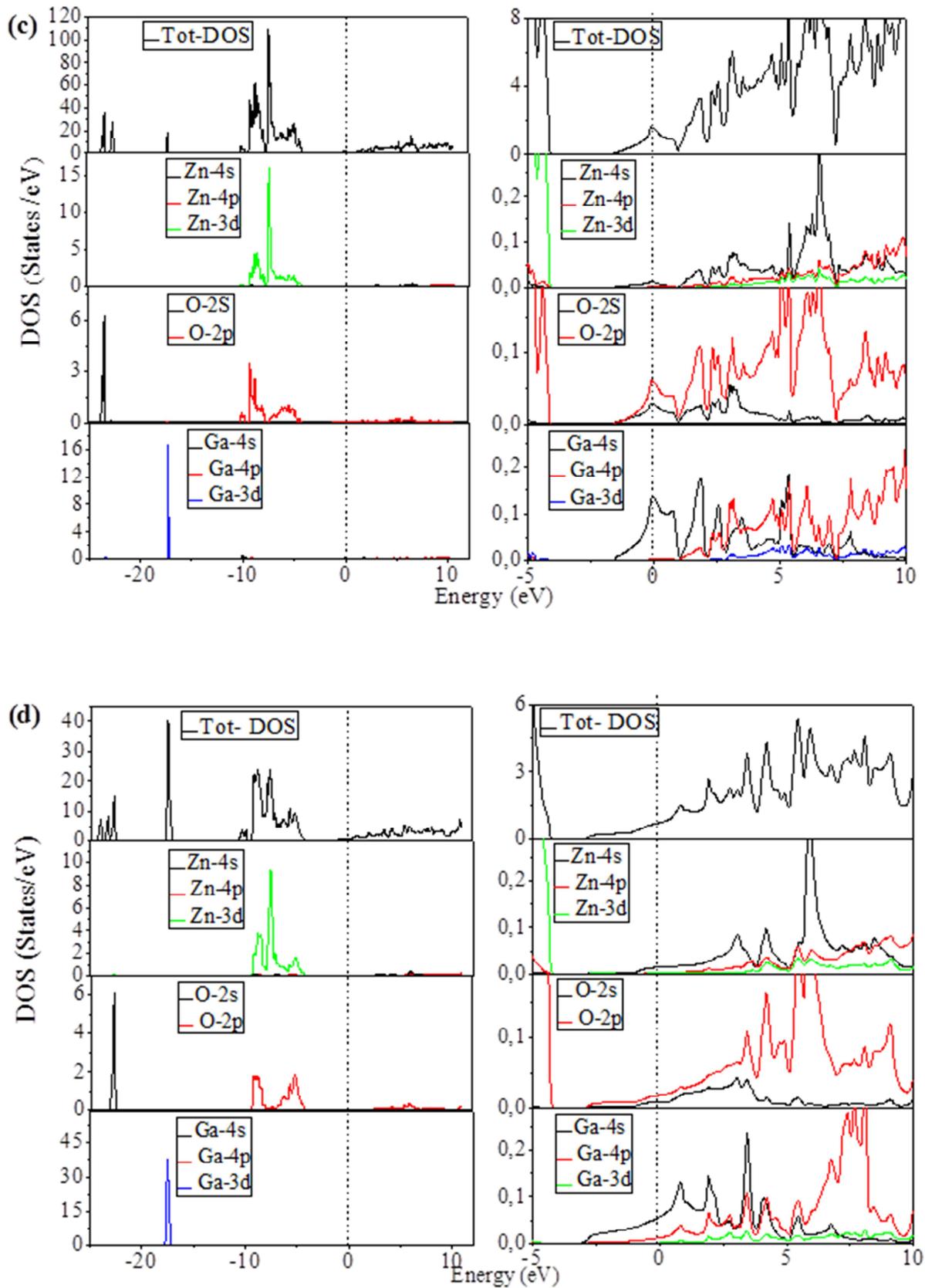
- L'orbital O-2s se déplace vers une énergie inférieure par rapport au ZnO pure  $\sim -22.66$  eV pour toutes les concentrations de Ga.
- Les orbitales Ga-4s et Ga-4p contribuent à la formation de la partie inférieure de la bande de conduction.
- Il est également clair que le niveau de Fermi est dans la bande de conduction et se déplace vers le haut de cette bande lorsque la concentration de Ga augmente.

Un tel comportement signifie que le nombre d'électrons n'est pas constant dans la bande de conduction. Comme nous pouvons le voir également, les états d'électrons occupés dans la bande de conduction, près du niveau de Fermi, sont liés aux concentrations des atomes donneurs. La largeur de ces états occupés, présentée dans le tableau III.4, augmente avec l'augmentation de la concentration de Ga, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité. Nos résultats sont en bon accord avec ceux présentés par H.C. Wu et al [52], obtenu à l'aide du code CASTEP. Ces états occupés forment une barrière supplémentaire qui doit être surmontée avant l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Concentrations	6.25%	12.5%	25%
La largeur des états occupés	1.19	1.57	2.92

**Tableau III.4** - Largeur des états occupés calculée pour  $Zn_{1-x}Ga_xO$  pour différentes concentrations de Ga en (eV).





**Figure III.13 :** La densité d'état totale et partielle de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
 (a) : 0%, (b) : 6.25%, (c) : 12.5%, (d) : 25%.

### **III.7.3. Densité de charge**

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente de la liaison.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons du ZnO pure et ZnO dopé-Ga avec différentes concentrations, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour iso\_électronique situé dans les plans (110), (430), (110) et (110) pour 0, 6.25, 12.5 et 25 % respectivement (figure III 14).

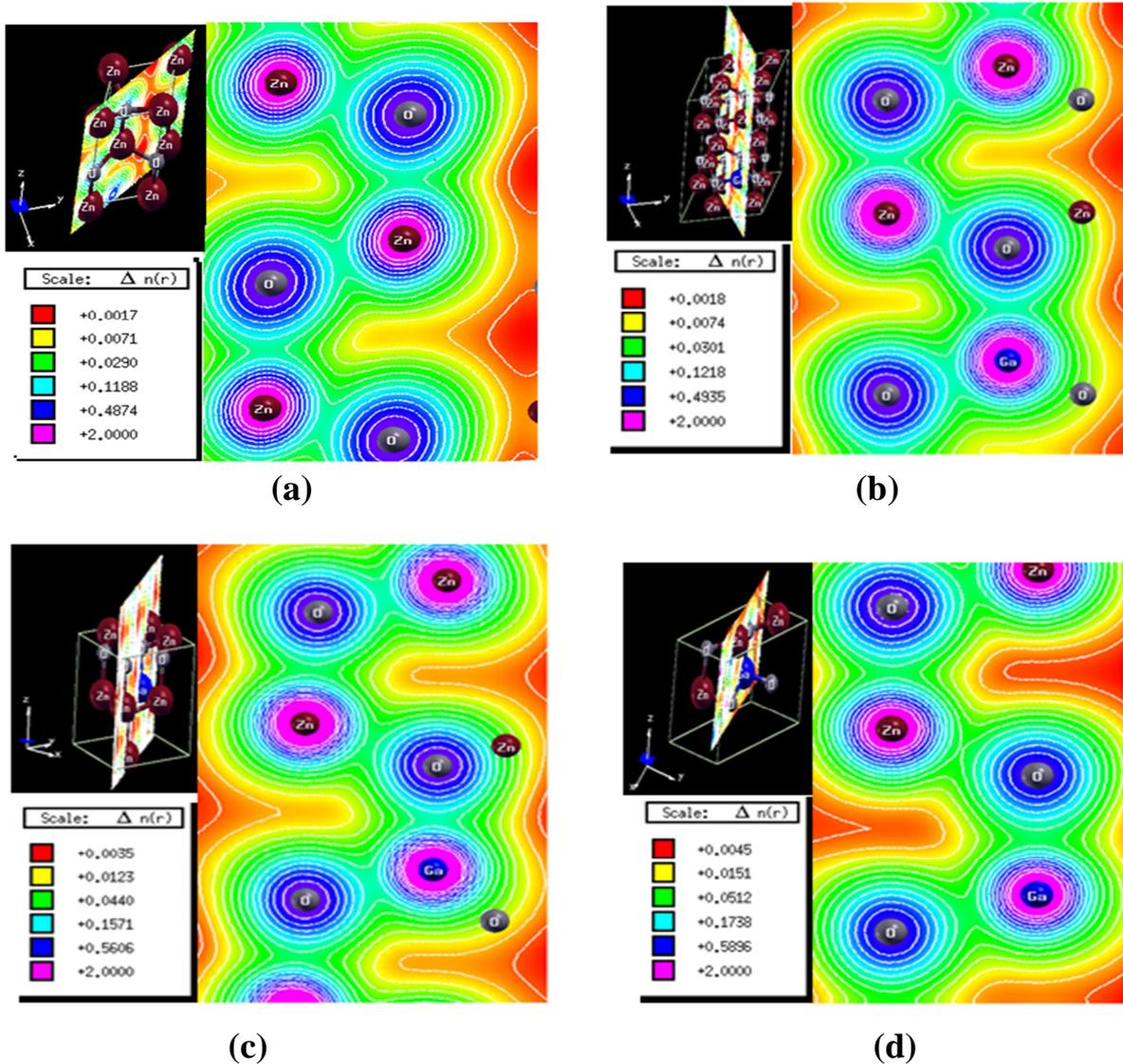
Nous pouvons voir de la figure III.14 (a) ce qui suit:

- ❖ Les atomes de zinc Zn ont plus d'électrons de cœur qui s'accumulent près du noyau, d'où une densité de charge plus élevée au voisinage du noyau.
- ❖ Les atomes d'oxygène O sont plus larges avec le grand nombre d'électrons de valence.
- ❖ La grande différence d'électronégativité entre Zn et O résulte en un transfert de charge des atomes de Zn vers les atomes d'O.
- ❖ La distribution presque homogène de la charge entre les atomes de Zn suggère pour la liaison, un degré significatif du caractère métallique entre eux.
- ❖ Le contour de la densité de charge révèle que les atomes de Zn et O partagent l'électron responsable de la forte interaction covalente des liaisons Zn-O donnant naissance à la liaison covalente ZnO avec un caractère ionique fort.

Les contours de densités de charge représenté dans les figures III.14 (b, c, d) indiquent le suivant :

- ❖ Un transfert de charge des atomes de Zn et Ga vers l'atome O révèle que les atomes O sont liés de manière covalente avec les deux atomes de Zn et de Ga.
- ❖ Une liaison métallique moins significative par rapport à celle de ZnO pure apparaît entre les atomes de Zn et de Ga en raison de la distribution de charge moins homogène entre eux qu'entre les atomes de Zn.
- ❖ Lorsque les charges électroniques sont accumulées le long de la liaison Zn-O et sont déviées vers l'atome d'oxygène, elles sont approximativement égales dans la liaison Ga-O.

- ❖ Cette déviation vers l'atome d'oxygène le long de la liaison Zn-O augmente avec l'augmentation de la concentration des atomes Ga, (voir la figure III.14 (b, c, d)). Nous pensons que ce comportement est produit afin d'assurer une forte liaison covalente Ga-O. Cette caractéristique peut être facilement comprise si l'on sait que les principales liaisons covalentes (Zn-O et Ga-O) sont imposées par la structure cristalline wurtzite dans laquelle l'atome O doit partager la même quantité d'électrons entre les atomes Zn et Ga.



**Figure III.14 :** Densité de charge d'électrons 2D observée dans (a) dans le plan (110) pour le ZnO pur (b) dans le plan (430) pour 6,25% Ga; (C) dans le plan (110) pour 12,5% Ga et (d) dans le plan (110) pour 25% Ga

## III.8. Propriétés Optiques

### III.8.1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques du ZnO pur et ZnO dopé-Ga peuvent être décrites comme nous l'avons déjà vue dans la première partie, c.à.d par le moyen de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , définie par la somme de leurs parties réelle et imaginaire:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$ .

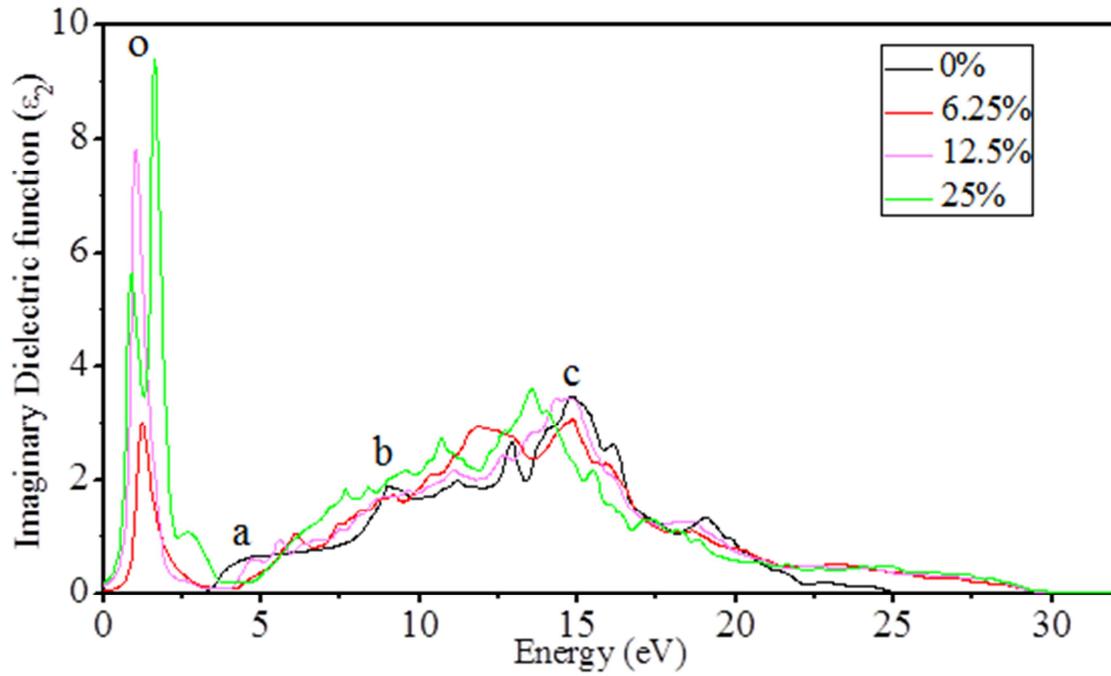
La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est directement liée à la structure de bande électronique [57] et peut être dérivée des éléments de matrice de moment entre les états électroniques occupés et inoccupés, alors que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être déterminée en utilisant la transformation de Kramers-Kronig.

La figure III.15 présente la fonction diélectrique imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  pour ZnO pur et GZO, à diverses concentrations de Ga. Nous constatons que trois pics principaux «a, b, c» sont observés pour le ZnO pure. Ils apparaissent à 4.15, 9.18 et 14.84 eV, et sont attribués aux transitions entre: les états Zn-4s et O-2p, les états Zn-3d et O-2s, et les états Zn-3d et O-2p, respectivement.

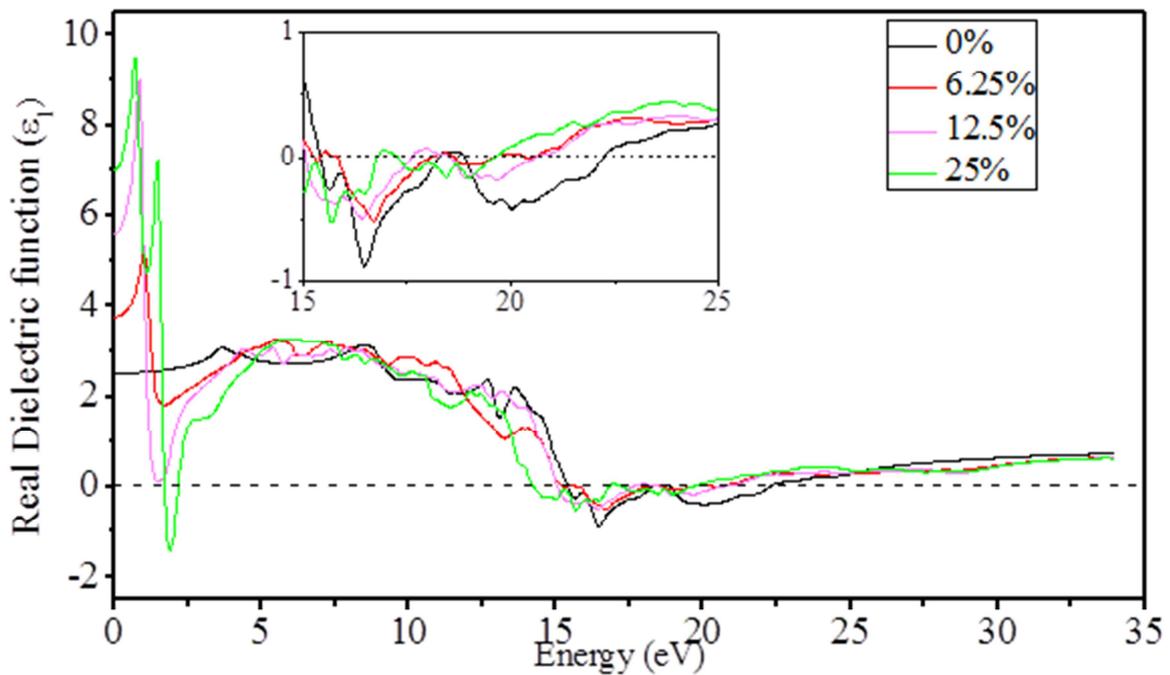
Les états occupés de GZO, précédemment observés dans la figure III.15, forment un pic "o" à 1,05, 1,2 et 1,6 eV pour des concentrations de Ga égales à 6,25, 12,5 et 25% respectivement. Ainsi, nous notons que ce pic augmente avec l'augmentation des concentrations de Ga. Le deuxième pic observé à 2,96 eV, pour 25%, est formé en raison de la grande largeur des états occupés trouvée à cette concentration.

La fonction diélectrique réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est représentée dans la figure III.16. Le caractère distinctif principal pour le ZnO pure c'est les trois pics observés à 3,65, 8,59 et 13,62 eV, qui représentent les mêmes transitions d'états, comme on le voit dans  $\varepsilon_2(\omega)$ . Après le troisième pic,  $\varepsilon_1(\omega)$  diminue vers zéro, puis devient négatif pour atteindre finalement une valeur minimale, puis à nouveau en légère augmentation vers 0 puis 1 à des énergies plus élevées.

Pour l'alliage GZO, il y a une forte baisse de  $\varepsilon_1(\omega)$  autour de 0,65, 0,90 et 1,06 pour 6,26, 12,5 et 25% respectivement. Ce qui va vers zéro, et devient alors négatif et atteint une valeur minimale. Enfin, il remonte encore pour des énergies plus élevées.



**Figure III.15 :** La fonction diélectrique imaginaire de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
( $x= 0, 6.25, 12.5, 25$ ).



**Figure III.16 :** La fonction diélectrique réelle de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
( $x= 0, 6.25, 12.5, 25$ ).

### III.8.2 Autres propriétés optiques

Les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie des électrons  $L(\omega)$  peuvent être déterminées à partir des parties réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique selon les équations suivantes :

:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad \text{III.6}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1-n(\omega)}{1+n(\omega)} \right|^2 \quad \text{III.7}$$

$$L(\omega) = \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)}\right) \quad \text{III.8}$$

A l'aide de ces Equations, nous avons calculé l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$ . La même variation des états de transitions observés dans  $\epsilon_2(\omega)$  peut être observée dans l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$ , comme le montre les figures III.17 et III.18. Entre 13 eV et 27 eV, par rapport au ZnO pur, la réflectivité du GZO diminue et présente le même comportement avec seulement de petits changements avec les concentrations de Ga. Lorsque l'énergie est égale à zéro, les valeurs de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , de l'indice de réfraction  $n(0)$  et de la réflectivité  $R(0)$  pour différentes concentrations de Ga sont présentées dans le tableau III.5.

X (%)	Static dielectric constant $\epsilon_1(0)$	refractive index $n(0)$	reflectivity $R(0)$
0	2.50	1.59	0.05
6.25	3.78	1.94	0.10
12.5	5.62	2.36	0.16
25	6.98	2.65	0.20

**Tbleau III.5** - Paramètres optiques calculés pour  $Zn_{1-x}Ga_xO$  à différentes concentrations de Ga.

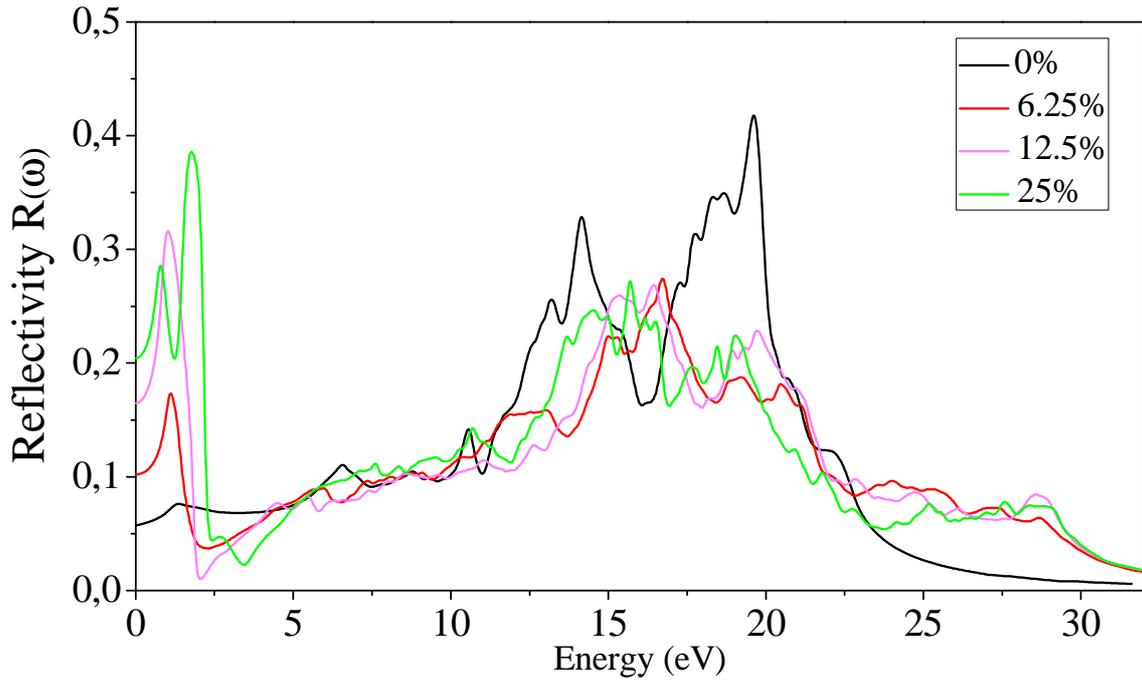
L'intérêt de la courbe de la fonction  $L(\omega)$  est de décrire les pertes d'énergie par un passage rapide d'électrons à travers le matériau; son pic principal est généralement défini comme la fréquence de plasma volumique  $\omega_p$ , qui se produit lorsque  $\epsilon_2(\omega) < 1$  et  $\epsilon_1(\omega)$  atteint la valeur zéro [58].

Le pic remarquable de la fonction  $L(\omega)$ , représenté dans la figure III.19, situé à 22,30 eV pour le ZnO pure, diminue fortement avec le dopage de ZnO par le Ga, donnant lieu à une augmentation dans des énergies allant de 25 eV à 31 eV. Nous avons déduit que la propriété métallique est maintenue jusqu'à 31 eV, ce qui indique l'importance du dopage de type n.

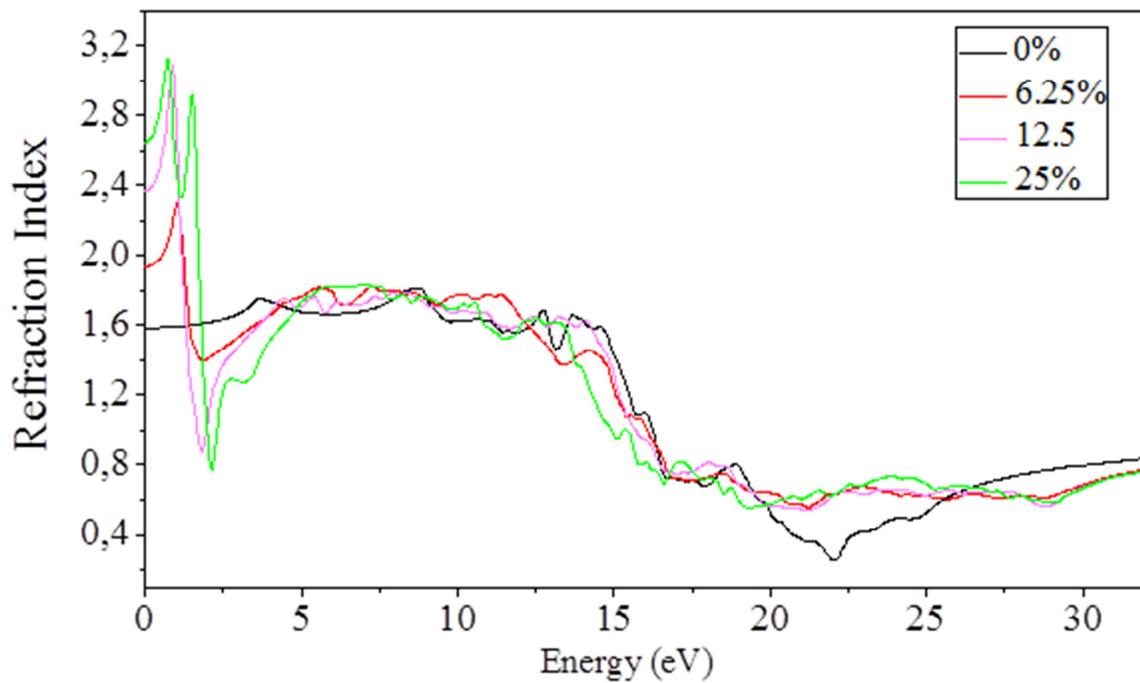
En outre, la comparaison de la densité de charge (figure III.14) avec la fonction  $L(\omega)$  représentée sur la figure III.19 pour tous les échantillons, peut en déduire que la nature métallique du ZnO pure indiquée par le pic prononcé dans  $L(\omega)$  est plus élevée que dans le ZnO dopé-Ga.

Nous attribuons cette différence dans la réponse spectrale de  $L(\omega)$ , à la présence d'une distribution homogène des ions de Zn dans le ZnO pure, c'est-à-dire un niveau d'ordre supérieur dans la structure. Contrairement au GZO qui possède deux types d'ions métalliques Zn et Ga, ce qui entraîne une augmentation du désordre, c'est-à-dire augmentation des pertes d'énergie (énergie loss) entre les ions de natures différentes qui induisent différentes caractéristiques électroniques et physiques.

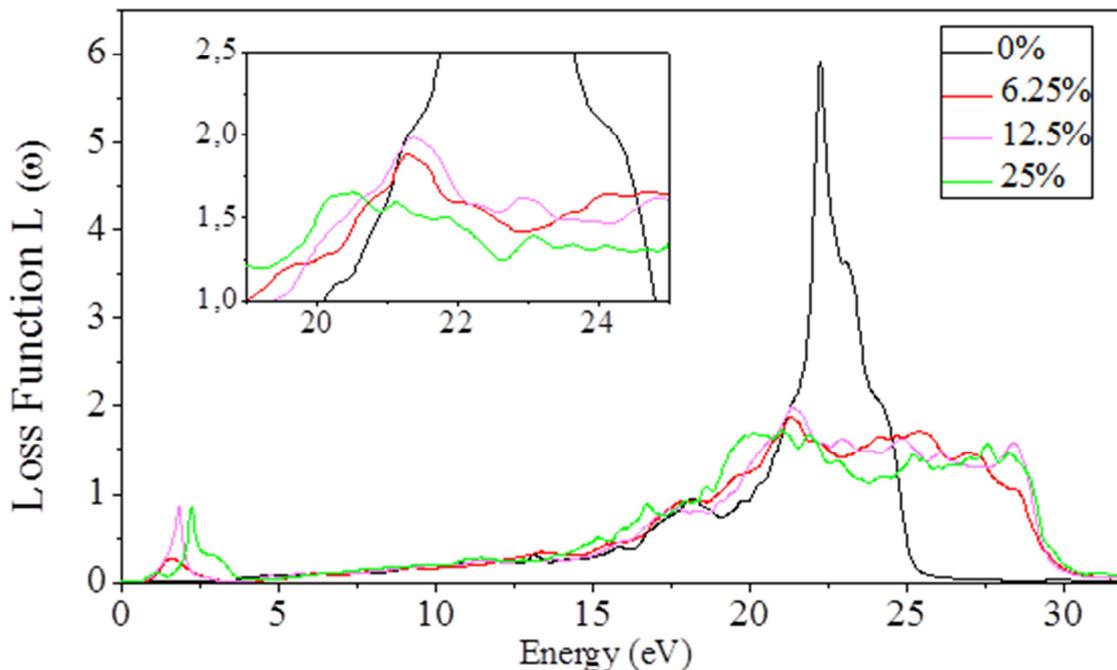
Les positions de pics des courbes  $L(\omega)$ , représentent le passage de  $\epsilon_1(\omega)$  positif à  $\epsilon_1(\omega)$  négatif, ce qui signifie une transition de la propriété métallique à la propriété diélectrique. De même, les états occupés de GZO sont détectés à partir du deuxième pic situé à environ 2,6 eV.



**Figure III.17** : La réflectivité de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
( $x=0, 6.25, 12.5, 25$ ).



**Figure III.18** : L'indice de réfraction de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
( $x=0, 6.25, 12.5, 25$ ).



**Figure III.19** : L'énergie de perte de  $Zn_{x-1}Ga_xO$   
( $x= 0, 6.25, 12.5, 25$ ).

## Conclusion

Cette deuxième partie présente et analyse les propriétés structurales, électroniques et optiques de  $Zn_{1-x}Ga_xO$ , pour différentes concentrations de Ga, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée au potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ). Nous avons montrés que l'énergie de la bande interdite (gap) et les paramètres de réseau calculés pour le ZnO pur sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et résultats expérimentaux.

L'incorporation de Ga dans le ZnO fait augmenter l'énergie du gap optique et la concentration de donneur, avec l'augmentation de la concentration de Ga, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité. Cependant, les états donneurs peu profonds (Ga-4s) sont créés par cette incorporation dans la partie inférieure de la bande de conduction, près du niveau de Fermi.

Enfin, nous avons obtenu les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et la fonction de perte d'énergie des électrons. Le bord d'absorption présent dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique est déplacé vers des énergies supérieures en augmentant la concentration de Ga. Dans le spectre de perte d'énergie, il y a un pic unique et fort à 22,30 eV pour le ZnO pure; qui concorde bien avec les caractéristiques de  $\varepsilon_1(\omega)$ , il y a donc une seule région pour le ZnO qui présente le caractère métallique. Deux pics sont observés pour GZO, un petit, autour de 2 eV, dû au dopage de Ga et un second à des énergies plus élevées indiquant que le caractère métallique est plus présent dans le dopant que dans le ZnO pure. L'indice de réfraction et la réflectivité du GZO augmente avec l'augmentation des concentrations de Ga. Cette contribution montre que le dopage de ZnO par le Ga peut présenter une solution intéressante pour le TCO, par exemple dans les applications photovoltaïques solaires, en remplaçant des couches d'ITO, avec des propriétés structurelles, électroniques et optiques avantageuses sans l'inconvénient de l'intégration d'un composé à base d'indium.

## **Bibliographies**

- [38] D.S. Ginley, C. Bright, Transparent Conducting Oxides, MRS Bull., 25 (2000) 15.
- [39] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, Semicond. Sci. Technol., 20 (2005) 35.
- [40] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor, Science, 300 (2003) 1269.
- [41] M. Lalanne, J.M. Soon, A. Barnabe, L. Presmanes, I. Pasquet, P. Tailhades, Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering, J. Mater. Res., 25 (2012) 2407.
- [42] D.-T. Phan, A.M. Farag, F. Yakuphanoglu, G. S. Chung, Optical and photoluminescence properties of Ga doped ZnO nanostructures by sol-gel method, J. Electroceram., 29 (2012) 12.
- [43] J. Kim, G. V. Naik, A.V. Gavrilenko, K. Dondapati, V. I. Gavrilenko, S.M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, Optical Properties of Gallium-Doped Zinc

Oxide—A Low-Loss Plasmonic Material: First-Principles Theory and Experiment, *Phys. Rev. X*, 3 (2013) 041037.

[44] T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *J. Alloys Compd.*, 506 (2010) 788–793.

[45] J-C. Lee, Y-D. Kim, P-K Song, Characteristic of Ga-Doped ZnO Films Deposited by DC Magnetron Sputtering with a Sintered Ceramic ZnO: Ga Target, *J. Korean Phys. Soc.*, 53 (2008) 416.

[46] N. Han, Y. Tian, X. Wu, Y. Chen, Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO, *Sensors Actuators B-Chem.* 138 (2009) 228.

[47] K. Kim, Y.-W. Song, S. Chang, I.-H. Kim, S. Kim, S.Y. Lee, Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1190.

[48] H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 3761.

[49] J.H. Kim, I.H. Yer, Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Ceramics International*, 41 (2015) 10227.

[50] S. Kuprenaite, T. Murauskas, A. Abrutis, V. Kubilius, Z. Saltyte, V. Plausinaitiene, Properties of In-, Ga-, and Al-doped ZnO films grown by aerosol-assisted MOCVD: Influence of deposition temperature, doping level and annealing, *Surf. Coat. Technol.*, 271 (2015) 156.

[51] P. Erhart, K. Albe, A. Klein, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 205203.

[52] H.C. Wu, Y.C. Peng, C.C. Chen, *Optical Mater.*, 35 (2013) 509.

[53] A.V. Sorokin, Y.F. Zhukovskii, J. Purans, E.A. Kotomin, *Mater.Sci.Eng.*, 38 (2012) 012015.

[54] A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, S. Ould Saad Hamady, O. Perroud, B. Benyoucef, *Optical Mater.*, 36-7 (2014) 1123.

[55] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, J. Appl. Phys., 98 (2005) 041301.

[56] J. E. Jaffe, R. Pandey, M. J. Seel, Phys. Rev. B, 47 (1993) 6299.

[57] Y.G. Zhang, G.B. Zhang, Y.X. Wang, J. Appl. Phys., 109 (2011) 063510.

[58] R. Saniz, L.H. Ye, T. Shishidou, A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 74 (2006) 014209.

## Troisième Partie

Etude ab initio des propriétés structurales,  
électroniques et optiques du ZnO co-dopé  
en gallium et aluminium en  
( $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$ )

## Introduction

Comme nous avons déjà discuté auparavant d'un procédé efficace pour améliorer les propriétés électriques du ZnO est qui se fait par un dopage avec des impuretés telles que Al, Ga, In, Co et Mn [59, 60-63]. Parmi ces impuretés, Al et Ga sont les dopants de type n les plus largement utilisés. Le ZnO dopé par l'Al (AZO) et le ZnO dopé par le Ga (GZO) ont été largement étudiés parce qu'ils ont une faible résistivité et une grande transparence comparable aux films ITO classiques [64-67]. Aussi, Le ZnO dopé Al (AZO) ont attiré l'attention de la plupart des chercheurs pour leurs nombreux avantages en termes de conductivité, de stabilité thermique et chimique [68, 69], ainsi que leur abondance relativement élevée, leur faible coût de fabrication et leur faible toxicité. En le comparant au ZnO dopé Ga (GZO), ce dernier a une faible durabilité dans l'environnement humide et est plus cher que les films AZO [70].

Il sera intéressant donc d'introduire l'Al en pourcentage avec le Ga dans le ZnO afin de bénéficier de leurs avantages. Récemment, les films ZnO:Al,Ga (AGZO) ont été suggérées comme des films de TCO à base de ZnO. Kang et al. ont indiqué qu'un film AGZO avait une résistivité de  $2.4 \times 10^{-3}$  Ohm-cm et une transmittance optique comprise entre 77 et 90% dans la région de longueur d'onde visible [71]. Lin et al. ont également indiqué que la croissance d'un film AGZO par la pulvérisation de magnétron en courant a une faible résistivité de  $8.2 \times 10^{-4}$  Ohm-cm et une transmittance moyenne supérieure à 80% [72].

Dans cette dernière partie, nous nous intéressons à étudier théoriquement, pour la première fois, le co-dopage de ZnO par le gallium et l'aluminium (AGZO) avec différentes concentrations. Peu de travaux sur le ZnO co-dopé Ga-Al sont rapportés dans la littérature [73-75]. A notre connaissance il n'y a aucun article dans la littérature décrivant le co-dopage du ZnO par le gallium et l'aluminium en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, et l'approximation de gradient généralisée (GGA) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Afin de modéliser le  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$  ( $x = 0, 25, 12.5, 6.25\%$ ), nous avons donc construit trois super-cellules de ZnO avec 8, 16 et 32 atomes respectivement, en substituant deux atomes de Zn avec un atome d'Al et un atome de Ga. De ce fait, l'effet de co-dopage par Ga et Al sur les propriétés structurales, électroniques et optiques est étudié et discuté.

### **III.9. Méthode de calcul**

Pour simuler les différentes concentrations d'Al et du Ga, nous avons considérés les super-cellules  $2 \times 1 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 1$  et le  $2 \times 2 \times 2$ , dans lesquels deux atomes de Zn sont substitués par un atome d'Al et un atome de Ga, correspondant aux concentrations 25%, 12.5% et 6.25%, respectivement voir figure III.20.

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et de l'orbitale locale (FP-LAPW+ $l_0$ ) utilisée pour les deux parties précédentes. Pour calculer les propriétés structurales, nous nous utilisons l'approximation de gradient généralisée (GGA) du schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés électroniques et optiques sont obtenues en utilisant, le potentiel de corrélation d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ), tel qu'introduit par Tran et Blaha [76].

Le calcul de test de convergence a montré que 100 k-points et 75 k-points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin sont suffisants pour obtenir une bonne précision de minimisation de l'énergie totale pour ZnO et AGZO respectivement. Les valeurs des rayons de la sphère de muffin-tin ( $R_{MT}$ ) pour les atomes de Zn, Al, Ga et O sont de 1.84, 1.67, 1.81 et 1.58 a.u., respectivement. Le paramètre de coupure des ondes planes  $R_{MT} \times K_{max}$  est de 8.5 et 7, pour ZnO et AGZO respectivement, où  $K_{max}$  est le plus grand vecteur d'onde de l'ensemble de base. La convergence de l'énergie totale calculée est atteinte pour des valeurs inférieures à  $10^{-4}$  Ry, ce qui signifie que le calcul auto-cohérent est considéré comme stable. La densité de charge de Fourier  $G_{max}$  est de 12 (Ry d) $^{1/2}$ . Les calculs sont basés sur les données de la structure cristalline  $a = b = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  obtenu par l'expérience [77].

### **III.10. Relaxation des paramètres du réseau**

Pour obtenir la relaxation des paramètres de réseau, l'énergie totale est d'abord calculée en fonction du volume de l'AGZO pour les différentes super-cellules.

Les structures correspondante à la phase wurtzite (groupe spatial P63mc) utilisées pour les compositions de  $x = 0,25$ ,  $0,125$  et  $0,0625$  sont représentées sur la figure III.20.

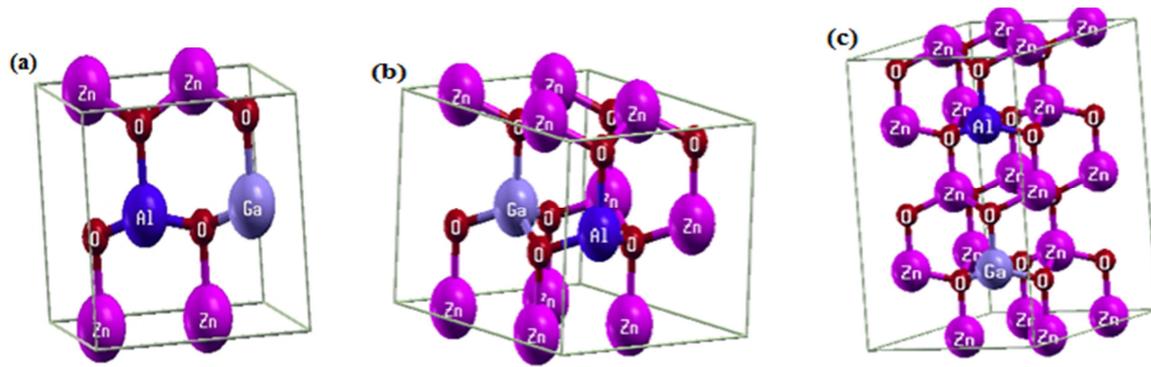
Les valeurs obtenues pour les constantes de réseau d'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression pour AGZO comparé avec celles de ZnO pure sont résumées dans le Tableau III.6.

Nous pouvons remarquer que les paramètres de réseau d'AGZO augmentent proportionnellement avec les concentrations (Al-Ga), comme c'est observé dans d'autres travaux [73-75], dans le GZO montré par nos calculs dans la deuxième partie et dans l' AZO selon H.C. Wu et al. [78] et A. Slassi et al. [79].

De plus, le module de compression calculé indique que l'AGZO à 25% présente une plus grande rigidité comparée à (0, 6.25, 12.5% at.). La rigidité augmente avec l'augmentation des concentrations (Al-Ga). Par contre, la rigidité calculée d'AGZO est inférieure à celle calculée pour le GZO dans la deuxième partie et ceci pour toutes les concentrations.

x(%)	a (Å)		c(Å)		B <sub>0</sub> (GPa)		B'	
	Notre Cal.	autres	Notre Cal.	autres	Notre Cal.	autres	Notre Cal.	autres
0	3.294	3.292 [80]	5.252	5.292[80],	129.135	133.7 [80]	4.424	4.05[80]
		3.249 [81]		5.206 [81]		142.6 [81]	-	3.6 [81]
6.25	3.291		5.310		128.595		4.506	
12.5	3.295		5.293		125.857		4.347	
25	3.302		5.291		121.785		4.224	

**Tableau III.6-** Valeurs calculées des paramètres de maille a et c, module de compression B et sa dérivée B' pour AGZO avec différentes concentrations.



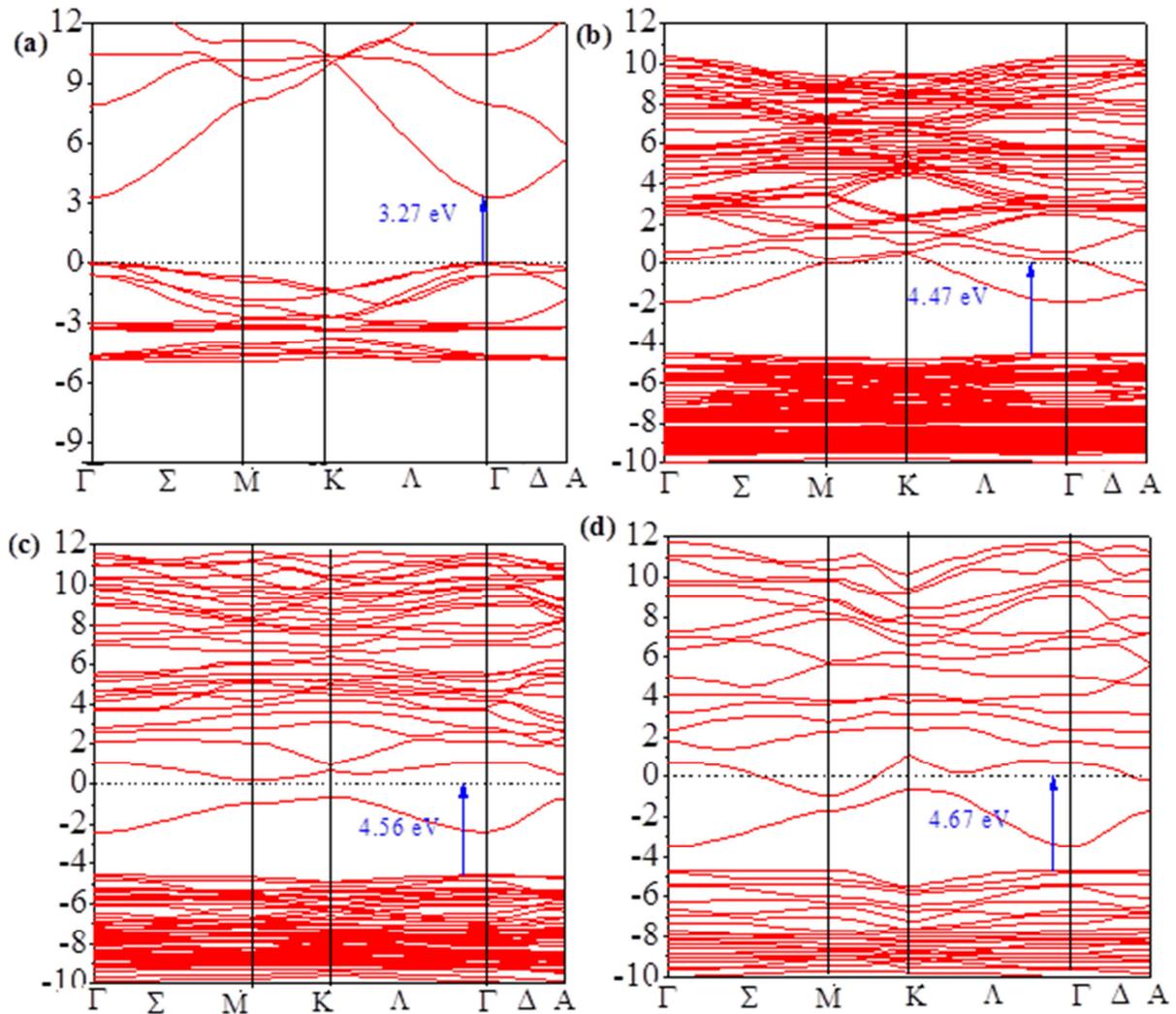
**Figure III.20** : Structure de AGZO dans: **(a)** supercellule ( $2 \times 1 \times 1$ ) a (25%); **(b)** supercellule ( $2 \times 2 \times 1$ ) a (12.5%) **(c)** supercellule ( $2 \times 2 \times 2$ ) a (6.25%).

## III.11. Propriétés électroniques

### III.11.1. Structures de bandes

Les structures des bandes électroniques pour le AGZO obtenues avec différentes concentrations (0, 6.25, 12.5, 25 %) sont représentées sur la figure III.21. Nous pouvons soulever les points suivants :

- Il est évident pour le 0% (ZnO pure) que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point k ( $\Gamma$ ) dans la zone de Brillouin, confirmant que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe de valeur, 3.27 eV (suivant (mBJ) comme déjà vue dans la deuxième partie).
- La caractéristique remarquable des structures de bandes pour le AGZO à différentes concentrations (6.25, 12.5, 25 %) est que le niveau de Fermi se déplace vers le haut dans la bande de conduction, à un niveau plus haut que celui du GZO calculé auparavant (voir figure III.21 (b) (c) (d)), ce qui indique que le composé est un semi-conducteur de type n dégénéré.
- L'énergie du gap optique (différence entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le niveau de Fermi situé dans la bande de conduction) de l'AGZO calculée est 4.47, 4.56, 4.67 eV pour les concentrations 6.25, 12.5, 25 % respectivement. Ces valeurs sont plus grandes comparées à la valeur de ZnO pur et aux valeurs de GZO, ce gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration du Al-Ga.



**Figure III.21** : Structures de bandes de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$  : (a) 0%, (b) 6.25%, (c) 12.5% et (d) 25%.

### III.11.2. Densités d'états (DOS)

La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de AGZO à différentes concentrations (0, 6.25, 12.5, 25 %) sont montrées dans la figure III.22 (a), (b), (c) et (d) respectivement.

La caractéristique remarquable qu'on peut voir dans la figure III.22 est que la densité d'état totale d'AGZO (pour les différentes concentrations) se déplace, dans sa globalité, vers les basses énergies comparée à celle du ZnO pure, présentant ainsi la caractéristique de dopage de type n.

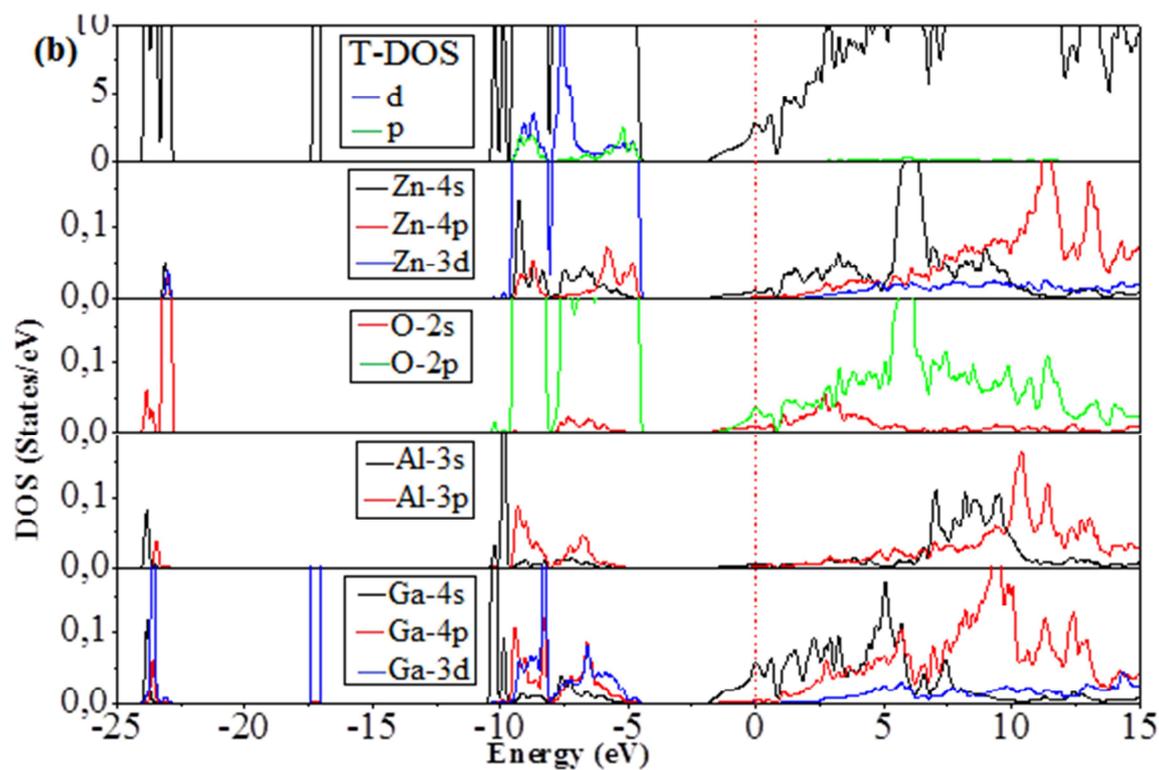
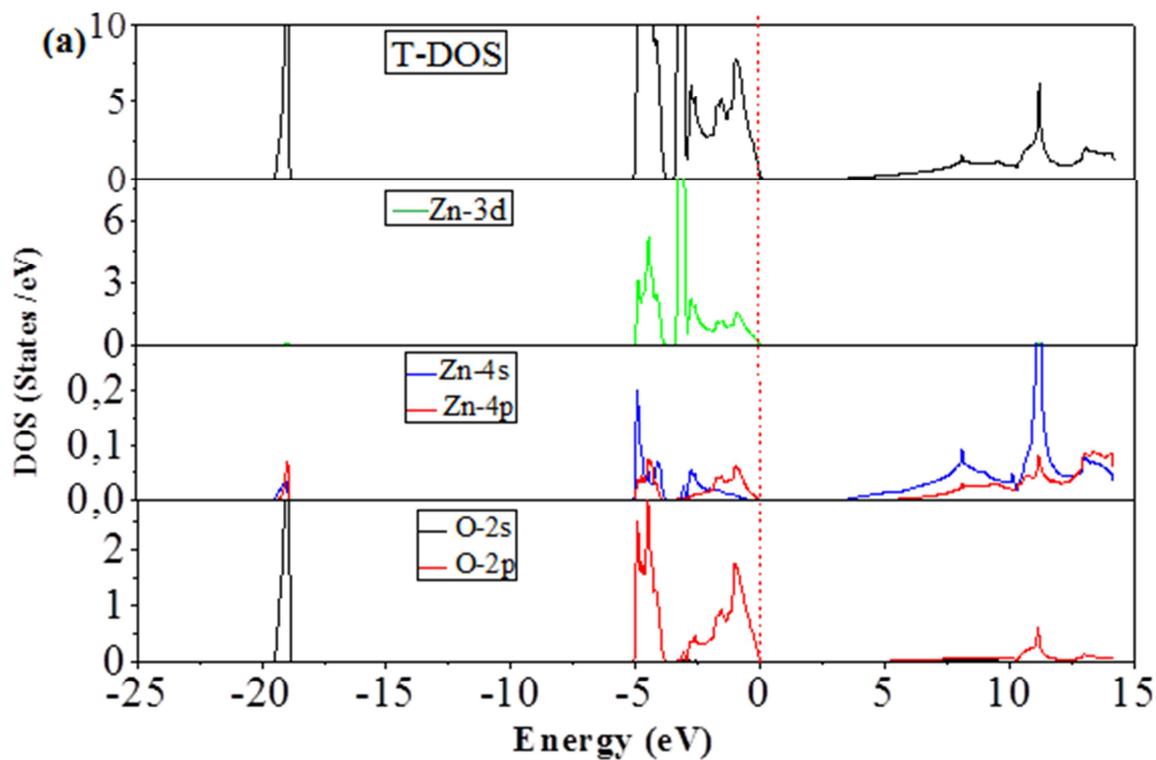
La bande de valence est divisée en trois régions:

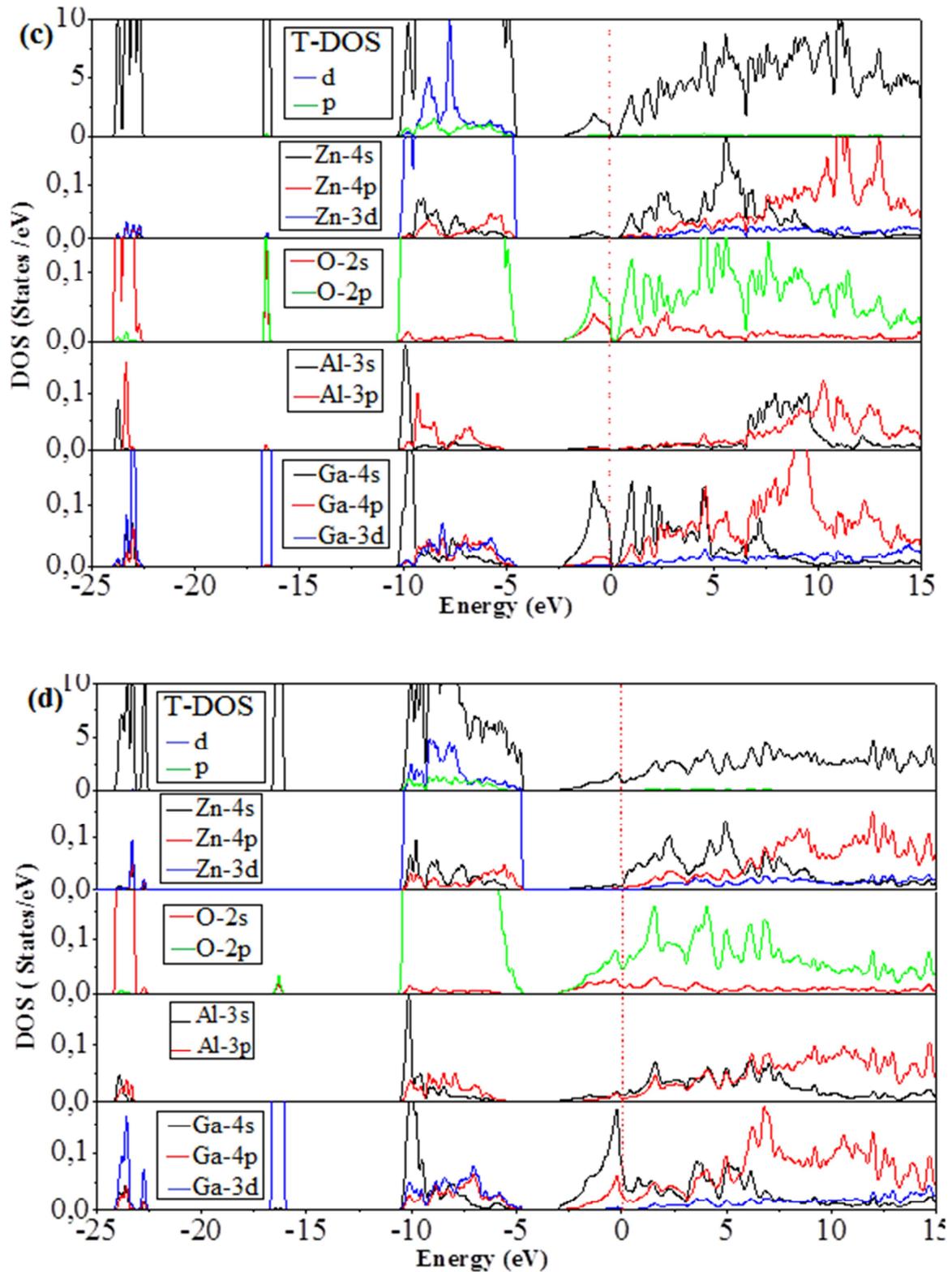
- la bande de valence supérieure comprise entre  $-10,49$  et  $-4,69$  eV dont les excitations électroniques des états O-2p occupés aux états Al-3p et Ga-3d, conduisant à un déplacement du bord d'absorption optique par rapport au ZnO pure. On voit clairement à partir de la figure III.22 que les états Zn-3d sont les plus dominants dans cette bande de valence.
- La bande de valence comprise entre  $-20$  et  $-15$  eV dont le pic pointu qui se déplace vers une énergie plus élevée avec l'augmentation de la concentration, est principalement formé par les états orbitaux Ga-3d.
- la bande de valence inférieure comprise entre  $-25$  et  $-20$  eV est principalement formée par les états orbitaux O-2 et Ga-3d.

La bande de conduction proche du niveau d'énergie de Fermi est :

- principalement dominée par les états orbitaux Al-3s, Ga-4s, Zn-4s et O-2p. Nous constatons de PDOS que la valeur des états Ga-4s au niveau de Fermi est relativement importante, et contribue largement au TDOS de AGZO.

Les états occupés autour du niveau de Fermi sont liés aux concentrations des donneurs qui pourraient être considérés comme l'origine de la conductivité et qui augmente avec l'augmentation de la concentration (Al-Ga) de ZnO co-dopée. Ceci est prouvé par la zone de ces états occupés qui deviennent plus larges avec l'augmentation de la concentration et qui sont de 1.81, 2.15 et 3.01 eV pour 6.25, 12.5, 25 % respectivement. Cependant, ces états occupés pourraient être considérés comme une barrière supplémentaire qui doit être surmontée avant que les électrons ne puissent transiter vers la bande de conduction.





**Figure III.22** : Densités d'états (totales et partielles) de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$   
 (a) : 0%, (b) : 6.25%, (c) : 12.5%, (d) : 25%.

## III.12. Propriétés optiques

### III.12.1. Fonction diélectrique

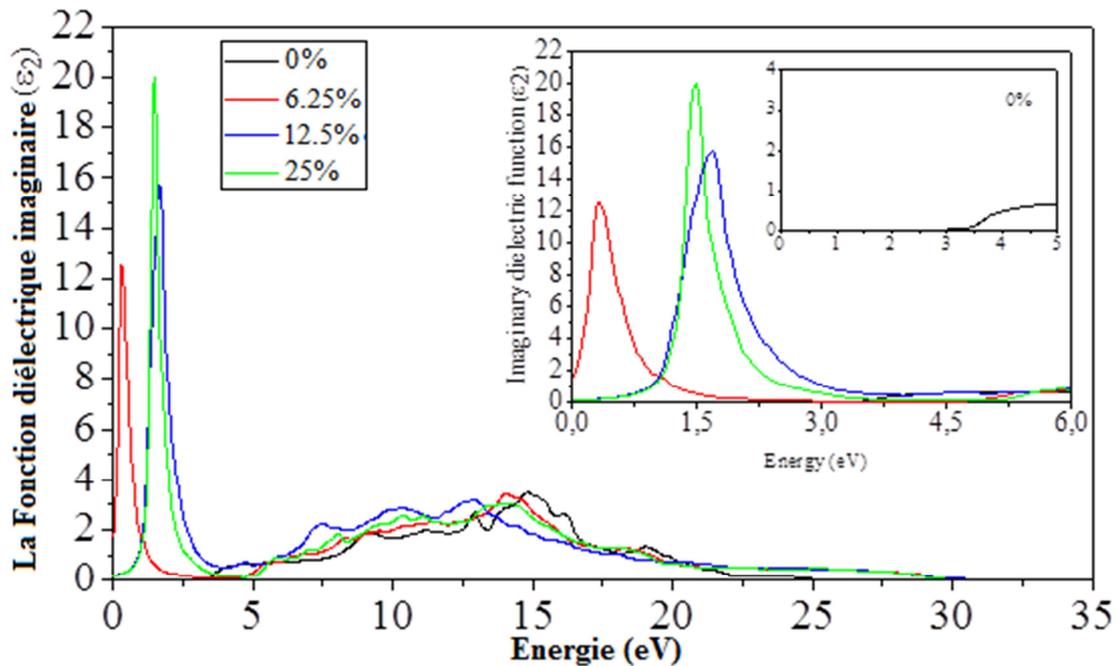
Dans cette section, nous discutons les propriétés optiques du ZnO co-dopé (Al-Ga) en différentes concentrations (6.25, 12.5, 25 %). Comme on le sait, les propriétés optiques du milieu peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ .

La figure III.23 présente la fonction diélectrique imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  pour ZnO pure et AGZO à différentes concentrations du (Al-Ga). En combinant cette figure avec les analyses de DOS, nous remarquons clairement que le pic situé à l'énergie d'environ 3.2 eV de ZnO pure correspond à la valeur de l'énergie de gap, résultant de la transition optique entre le maximum de la bande de valence formée par les états orbitaux O-2p et le minimum de la bande de conduction constituée par les états orbitaux mixtes de Zn-4s et Zn-4p. Trois autres pics sont distingués; le premier à 4.15 eV résulte des transitions entre les états O-2p occupés dans la bande de valence et les états Zn-4 non occupés, le second à 9.18 eV résulte des transitions entre les états Zn-3d et O-2p et le dernier à 14.84 eV résulte des transitions entre les états Zn-3d et les états O-2s.

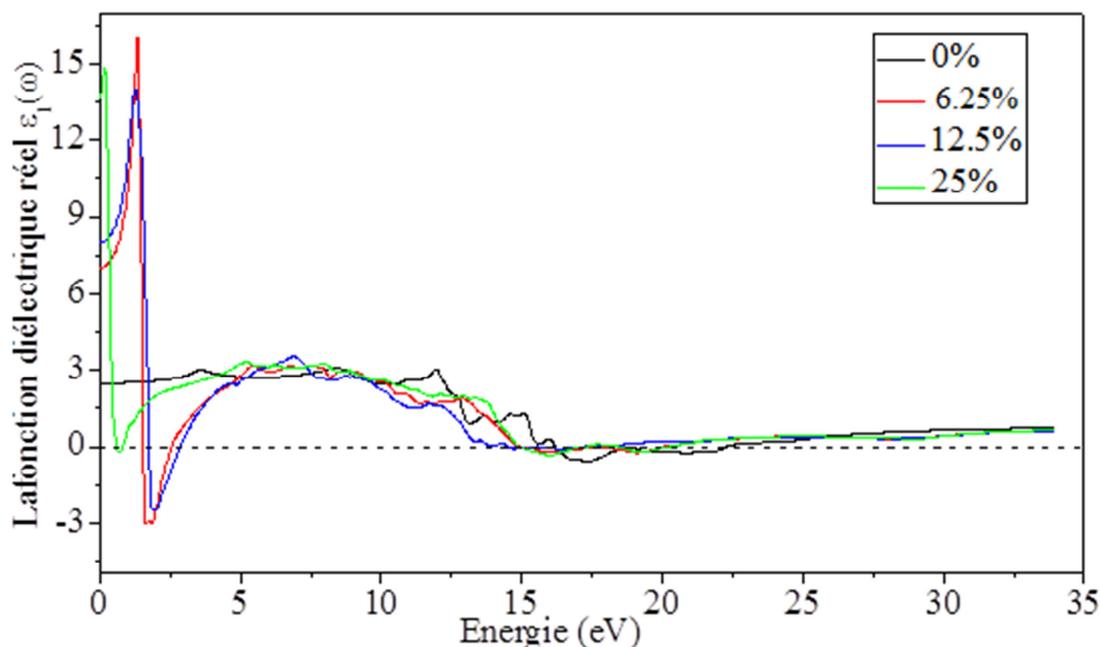
Cependant, après le co-dopage avec (Al-Ga) du ZnO à différentes concentrations, des pics remarquables apparaissent dans la partie d'énergie faible de 0 à 3.0 eV, en raison de la transition des états occupés par les impuretés donneurs Ga-4s ou Al-3s autour du niveau de Fermi vers les états non occupés Zn-4s et Zn-4p dans la bande de conduction. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la concentration, jusqu'au 12.5%, puis diminue pour la concentration 25% et ceci avec l'augmentation de l'énergie. En les comparant à celui du ZnO pure, nous remarquons que :

- les pics sont plus haut que celui du ZnO pure dans la région moyenne entre 6 eV jusqu'au 14.52 eV
- Ces pics sont légèrement augmentés aussi bien dans la région à haute énergies qui est de 21.60 eV jusqu'au 30 eV.
- Dans la région comprise entre 14.52 eV à 21.60 eV, les pics sont légèrement diminués par rapport à celui du ZnO pure.
- Le spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  disparaît à une énergie de 25 eV pour ZnO pur et à une énergie plus élevée de 30 eV pour l'AGZO à différentes concentrations.

La fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  pour le ZnO pure et l'AGZO, à différentes concentrations (Al-Ga) est représentée dans la figure III.24. Pour le système AGZO, nous observons des pics remarquables (moins prononcés à 6.25%) qui ont augmenté et ont diminué dans la plage d'énergie faible de 0 à 3.0 eV qui représentent les mêmes transitions d'états, déduit de  $\epsilon_2(\omega)$ . Au-delà de 3.0 eV, la tendance de la variation pour les trois concentrations est semblable au ZnO pure. La valeur calculée de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  de AGZO dans (0, 6.25, 12.5, 25 %) est respectivement de 2.50, 4.47, 7.33 et 7.34.



**Figure III.23 :** Fonction diélectrique imaginaire de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$   
( $x=0, 6.25, 12.5, 25\%$ ).

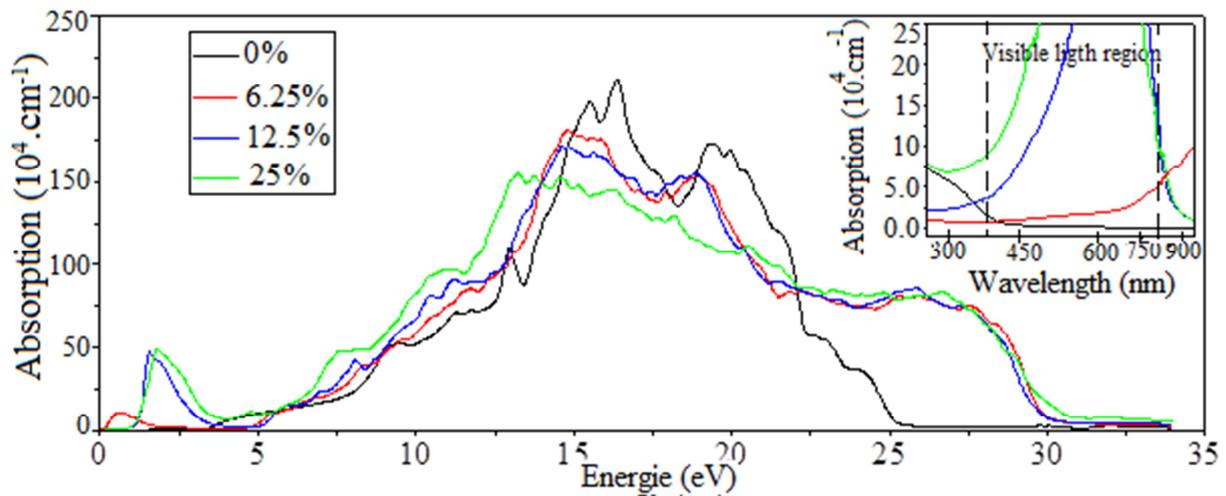


**Figure III.24 :** Fonction diélectrique réelle de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$

( $x = 0, 6.25, 12.5, 25\%$ ).

### III.12.2 Autres propriétés optiques

La figure III.25 montre les spectres d'absorption optique du ZnO pure et de l'AGZO à différentes concentrations. Le coefficient d'absorption du ZnO pure est faible dans la région visible, ce qui est en bon accord avec les études expérimentales sur les couches minces [82, 83]. Lorsque nous avons co-dopé le ZnO par (Al-Ga), les pics forts dans la région 0-3 eV sont attribués aux dopants Ga et Al. Les états occupés proches de la bande de conduction minimale sont des états de donneurs peu profonds. En effet, ces états induisent une absorption significative dans la région IR, et augmentent l'absorption dans la région visible avec un seuil de bord de bande d'absorption qui change avec les concentrations (Al-Ga). Il est également noté à partir de cette figure, que dans la région d'énergie comprise entre 3.0 eV et 13.82 eV, le spectre d'absorption augmente avec l'augmentation de la concentration (25% est la plus forte), alors qu'entre les énergies 14-22.03 eV, ce spectre d'absorption diminue avec l'augmentation de la concentration (25% est la plus faible), puis il devient similaire à des énergies plus élevées. De plus, l'absorption d'AGZO en différentes concentrations est présentée même dans les grandes énergies par rapport au ZnO pure.

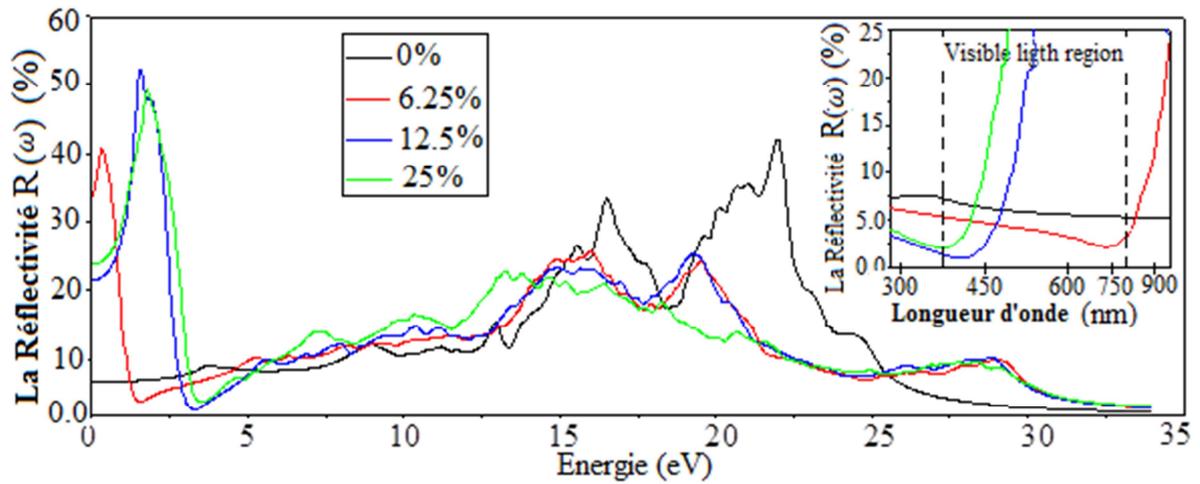


**Figure III.25 :** Spectre d'absorption de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$

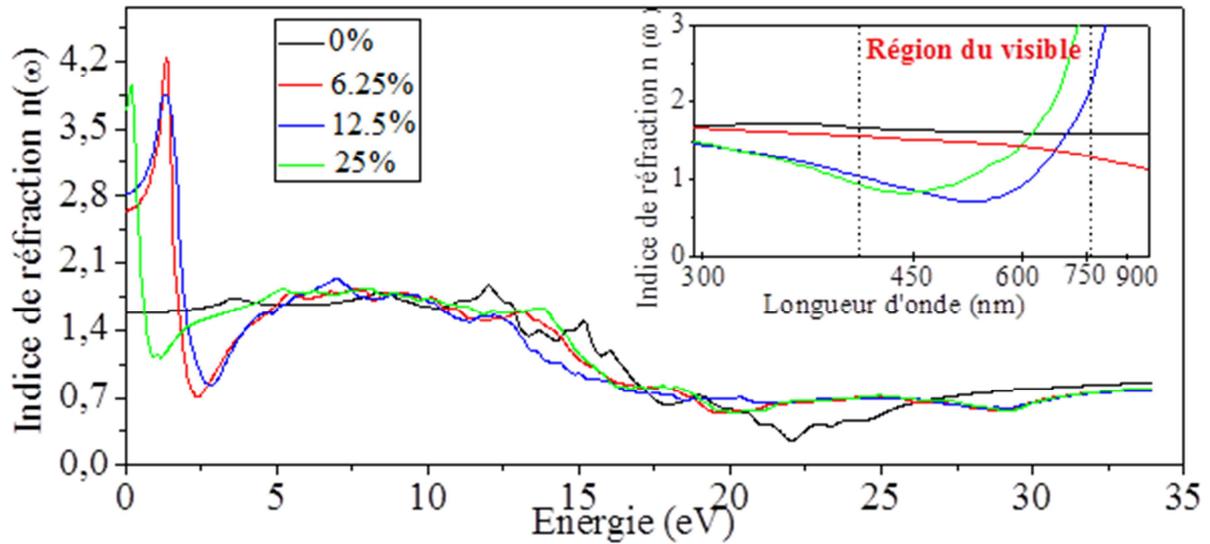
( $x=0, 6.25, 12.5, 25\%$ ).

La figure III.26 et la figure III.27 présentent la réflectivité et l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie de ZnO pure et du ZnO co-dopé (Al-Ga) respectivement. Dans les régions visibles et IR, le ZnO pure a une faible réflectivité (moins de 10%). Cependant, cette réflectivité a significativement augmenté dans la région IR jusqu'au bord de la région du visible et elle a diminué à partir de la région du visible jusqu'à la région UV.

Pour l'AGZO, à des concentrations plus élevées de (Al-Ga) (12.5 et 25%), La réflectivité au-dessus de 400 nm a augmenté. En effet, l'incorporation de (Al-Ga) a diminué la réflectivité pour des longueurs d'onde comprises entre 300-370 nm, 300-397 nm et 300-821 nm pour 25%, 12.5% et 6.25% respectivement (voir la figure III.26). De même, L'indice de réfraction au-delà de 360 nm et 530 nm a augmenté, pour des concentrations (Al-Ga) élevées 12.5% et 25% respectivement. Les mêmes transitions d'états observée dans les spectres de  $\epsilon_2(\omega)$  peuvent être observée dans les spectres de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$ , comme le montre les figures III (26 et 27), respectivement. Lorsque l'énergie est égale à zéro, l'indice de réfraction  $n(0)$  est égal à 1.58, 2.08, 2.72 et 2.70 et la réflectivité  $R(0)$  est égale à 0.05, 0.33, 0.20 et 0.22 pour (0, 6.25, 12,5, 25 %) respectivement.



**Figure III.26 :** Réflectivité de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$   
( $x=0, 6.25, 12.5, 25\%$ ).



**Figure III.27 :** Indice de réfraction de  $Zn_{1-2x}Ga_xAl_xO$   
( $x=0, 6.25, 12.5, 25\%$ ).

## **Conclusion**

Dans cette dernière partie, les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO co-dopé (Al-Ga) ( $Zn_{1-2x}Al_xGa_xO$ ) sont étudiées à différentes concentrations ( $x = 0, 6.25, 12.5, 25\%$ ). Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW avec le potentiel d'échange de Becke-Johnson (mBJ). Nous avons constatés que les structures électroniques montrent que le niveau de Fermi de ZnO co-dopé (Al-Ga) se déplace vers le haut dans la bande de conduction, ce qui indique que le matériau étudié a une conductivité de type n, et une énergie du gap optique supérieure à celle du ZnO dopé-Ga. De plus, cette incorporation crée des états de donneurs peu profonds d'Al-3s et de Ga-4s autour du niveau de Fermi dans le minimum de la bande de conduction; où la densité d'état partielle des états Ga-4s est plus large que celle des états Al-3s. En plus, nous avons observé que l'absorption est significative dans la région IR et augmente dans les régions du visible en fonction de la concentration du (Al-Ga). La réflectivité est inférieure à 10% dans la région IR et elle diminue à partir de la région du visible jusqu'à la région de UV pour ZnO pure. Pour l'AGZO, la réflectivité est inférieure à 7% et diminue avec l'augmentation des concentrations (Al-Ga) dans la région IR, ainsi elle commence à augmenter à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm pour le (12.5, 25%) et supérieure de 800 nm pour 6.25%. Ces caractéristiques font de ZnO co-dopé (Al-Ga) une électrode conductrice transparente pour des applications de dispositif optoélectroniques.

## **Bibliographies**

- [59] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 81(12) (1997) 7764.
- [60] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, *Thin Solid Films*, 427 (1-2) (2003) 401.
- [61] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, *Vacuum*, 64(2002) 281.
- [62] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [63] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J. M. Osorio Guillen, G. A. Gehing, *Nature Mater.* 2 (2003) 673.
- [64] Bhosle V, Tiwari A, Narayan J. *Appl Phys Lett* 2006;88:032106.

- [65] Bhosle V, Narayan J. J Appl Phys 2006;100:093519.
- [66] Gomez H, de la L. Olvera M. Mater Sci Eng B 2006;134:20.
- [67] Berry JJ, Ginley DS, Burrow PE. Appl Phys Lett 2008;92:193304.
- [68] J.J. Ding, H.X. Chen, S.Y. Ma, Applied Surface Science 256 (2010) 4304.
- [69] W.Lee, S. Shin, D. Jung, J. Kim, Thin Solid Films, 531 (2013) 238.
- [70] T.L. Yang, D.H. Zhang, J. Ma, H.L. Ma, Y. Chen, Thin Solid Films 326 (1998) 60.
- [71] Kang J, Kim HW, Lee C. J Korean Phys Soc 56 (2010) 576.
- [72] Lin YC, Chen TY, Wang LC, Lien SY. J Electrochem Soc 159 (2012) 599.
- [73] K. W. Seo, H.S. Shin, J. H. Lee, K. B. Chung, H. K. Kim, Vacuum, 101 (2014) 250.
- [74] C. A. Gupta, A. Mishra, S. Mangal, U. P. Singh, Physics of Semiconductor Devices, Environmental Science and Engineering,80 (2014) 319.
- [75] O. Makuku, F. Mbaiwa, T.S. Sathiaraj, Ceramics International, 42 (2016) 14581.
- [76] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [77] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak, Phys. Stat. Solidi b 244 (2007) 3154.
- [78] H.C. Wu, Y.C. Peng, C.C. Chen, Optical Mater., 35 (2013) 509.
- [79] A. Slassi, S. Naji, A. Benyoussef, A. El Kenz, J. Alloys Compd., 605 (2014) 118.
- [80] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, Phys. Rev. B 62 (2000) 1660.
- [81] S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58 (1998) 14102.
- [82] A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz, L. Kranz, J. Perrenoud, C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 101 (2012) 283.
- [83] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, J. Alloys Comp. 542 (2012) 151.

### III.13. Discussion comparative sur le dopage et le co-dopage

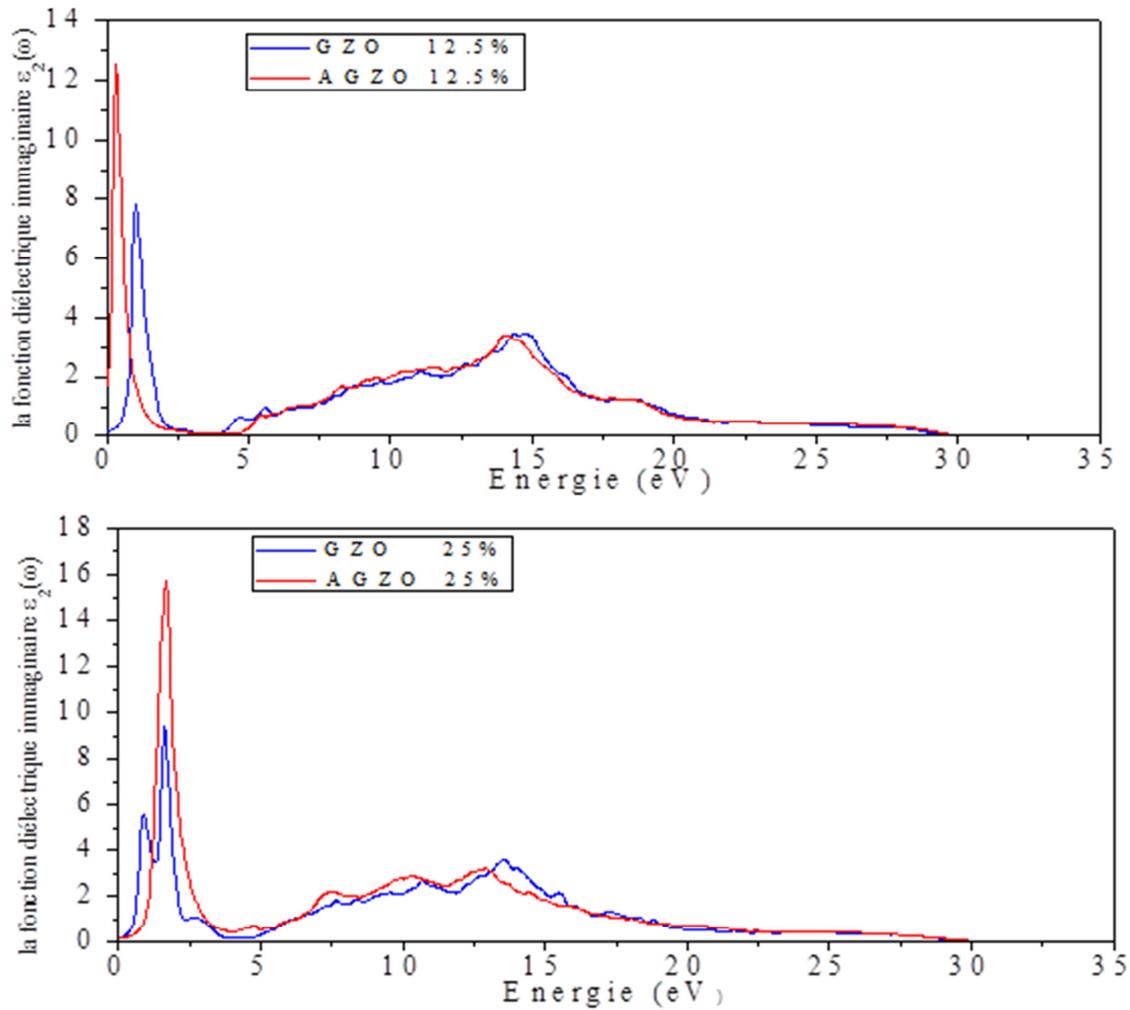
✓ Les valeurs de l'énergie du gap du GZO et d'AGZO calculées entre la bande de valence maximale (VBM) et le niveau de Fermi dans la bande de conduction, pour les deux concentrations de 12.5% et 25% sont représenté dans le tableau III.7 :

- Nous constatons que la valeur d'intervalle de l'énergie du gap dans l'AGZO est supérieure par rapport à celle du GZO pour les mêmes concentrations. Ce qui signifie qu'après l'ajout d'Al à GZO, dans les deux super-cellules, le gap optique augmente.

Concentrations (%)	$E_g$ (eV) GZO	$E_g$ (eV) AGZO
6.25	3.78	-
12.5	4.05	4.47
25	4.33	4.56
50	-	4.67

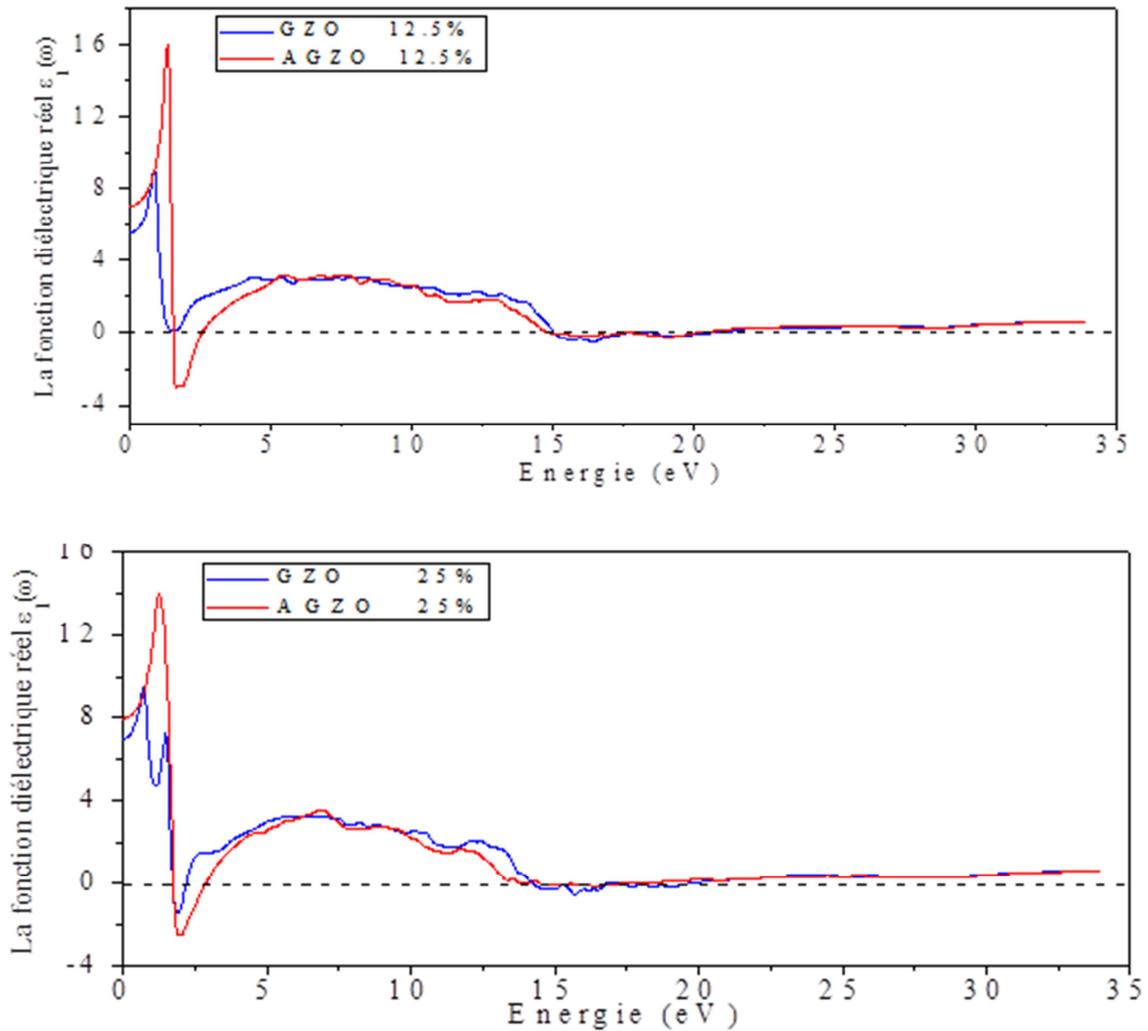
**Tableau III.7-** Les calculs de band gap de GZO et AGZO dans différentes concentrations.

- ✓ En comparaison la fonction diélectrique imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de GZO avec celle d'AGZO (voire la figure III.28), nous constatons les points suivants:
- les pics formés par les états occupés de l'AGZO entre (0 et 5 eV) sont plus hauts que ceux formés par les états occupés de GZO, pour les mêmes concentrations (12.5% et 25%).
  - les pics d'AGZO sont légèrement plus hauts que ceux du GZO dans la région intermédiaire entre (6 et 14 eV).
  - Les spectres de  $\epsilon_2(\omega)$  de GZO et d'AGZO à des énergies plus élevées entre (15 et 30 eV) prennent les mêmes trajets pour les mêmes concentrations.



**Figure III.28 :** La fonction diélectrique imaginaire de GZO et AGZO pour les mêmes concentrations (12.5% et 25 %).

✓ Nous constatons pour la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  présentée dans la figure III.29 pour le GZO et l'AGZO dans les mêmes concentrations, que les pics remarquables d'AGZO augmentent et diminuent plus que ceux de GZO, et ceci dans la plage d'énergie faible de 0 à 3 eV de AGZO. Au-delà de 3 eV, la tendance de variation pour l'AGZO est semblable au GZO.



**Figure III.29 :** La fonction diélectrique réelle de GZO et AGZO pour les mêmes concentrations (12.5% et 25 %).

✓ Dans la figure III.30 qui présente l'indice de réfraction en fonction de l'énergie et en fonction de la longueur d'onde, nous constatons que l'indice de réfraction dans l'AGZO est plus bas que celui de GZO, à partir de la région IR jusqu'aux valeurs de (630-500 nm) dans la région de visibles. Au-delà de 650 nm dans la région de visible jusqu'au la région UV l'indice de réfraction de l'AGZO est plus haut que celui de GZO.

- Toujours à des énergies comprises entre 0-5 eV, les pics remarquables d'AGZO augmentent et diminuent plus que ceux de GZO, puis la tendance de variation du spectre d'indice de réfraction  $n(\omega)$  pour l'AGZO est semblable au GZO.

Lorsque l'énergie est égale à zéro, les valeurs de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction  $n(0)$  pour les différentes concentrations d'AGZO et de GZO sont présentées dans le tableau III.8.

Concentrations (%)	GZO		AGZO	
	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
6.25	3.78	1.94	-	-
12.5	5.62	2.36	4.47	2.08
25	6.98	2.65	7.33	2.70
50	-	-	7.34	2.72

Tbleau III.8 - Paramètres optiques calculés de GZO et d'AGZO dans les différentes concentrations.

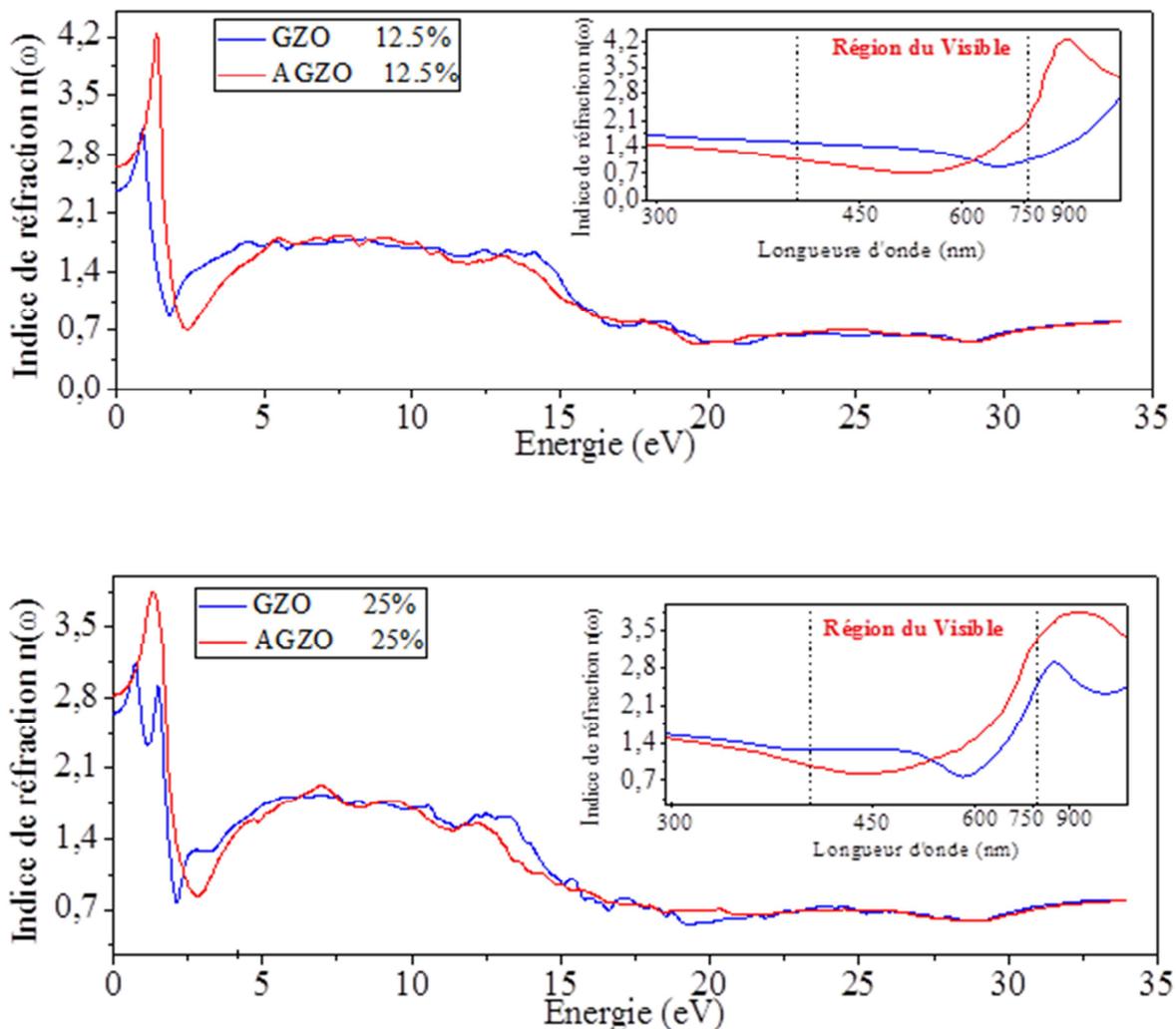


Figure III.30 : L'indice de réfraction de GZO et AGZO pour les mêmes concentrations (12.5% et 25 %).

# *CONCLUSION GENERALE*

# CONCLUSION GENERALE

**L**e travail présenté dans cette thèse porte sur une étude théorique ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO pure, du ZnO dopé en gallium (GZO) avec différentes concentrations et du ZnO co-dopé en Aluminium et en Gallium (AGZO) avec différentes concentrations.

Pour le ZnO pure, nous avons étudiés ces propriétés pour la phase zinc-blende (ZB) et pour la phase wurtzite (WZ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-EV pour le terme d'échange et de corrélation. Les paramètres de maille à l'équilibre ( $a$ ,  $a$  et  $c$ ), le paramètre interne  $u$  et les modules de compressibilité obtenus sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques.

La GGA-EV a donné une bande de valence plus large et une bande interdite plus étroite par rapport à GGA-PBE. Ainsi, l'intervalle de l'énergie du gap (bande interdite) a été amélioré par la GGA-EV, dont une répulsion entre les états de Zn-d et les états d'O-p ont entraîné une grande séparation qui sont de (-1.80 eV et 1.532 eV) pour le WZ et le ZB respectivement. Les calculs montrent que le bord d'absorption optique, l'indice de réfraction et la réflectivité obtenus par la GGA-EV sont meilleurs à ceux obtenus par la GGA-PBE.

Une optimisation sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO dopé au gallium (GZO) avec différentes concentrations  $Zn_{1-x}Ga_xO$  (Ga : 6.25, 12.5 et 25 %) a été effectuée en utilisant la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) associée au potentiel d'échange de Becke-Johnson (mBJ). Nous avons montré que les paramètres de réseau calculés pour le ZnO pure sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et d'autres résultats expérimentaux. Grâce à ce potentiel de Becke-Johnson modifiée (mBJ), la valeur de l'énergie du gap est améliorée de façon significative (3.27 eV), elle reste ainsi comparable à la valeur expérimentale qui est de 3.44 eV.

L'incorporation de Ga dans le ZnO augmente l'énergie du gap optique selon les valeurs suivantes : 3.78, 4.33 et 4.05 eV pour (6.25, 12.5 et 25 %) du Ga respectivement. Cette incorporation fait augmenter aussi la concentration des donneurs, selon les valeurs suivantes : 1.19, 1.57 et 2.92 pour (6.25, 12.5 et 25 %) du Ga respectivement, ce qui conduit à une

augmentation de la conductivité. Cependant, les états donneurs peu profonds (Ga-4s) sont créés par cette incorporation dans la partie inférieure de la bande de conduction, près du niveau de Fermi.

Finalement, nous avons obtenus les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et la fonction de perte d'énergie des électrons (energy loss function) où nous avons constatés :

- Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique, le bord d'absorption est déplacé vers des énergies supérieures en augmentant la concentration de Ga.
- L'indice de réfraction et la réflectivité du GZO augmente avec l'augmentation des concentrations de Ga.
- Dans le spectre de perte d'énergie, nous avons remarqué un pic unique et fort à 22,30 eV pour le ZnO pure; qui concorde bien avec les caractéristiques de  $\epsilon_1(\omega)$ . Il y a donc une seule région pour le ZnO qui présente le caractère métallique. Deux pics sont observés pour le GZO, un petit, autour de 2 eV, dû au dopage de Ga et un second à des énergies plus élevées indiquant que le caractère métallique est plus présent dans le GZO que dans le ZnO pure.

En utilisant toujours le potentiel de Becke-Johnson modifiée (mBJ), les propriétés structurales, électroniques et optiques du ZnO co-dopé (Al-Ga) ( $\text{Zn}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Ga}_x\text{O}$ ) sont étudiées à différentes concentrations ( $x= 6.25\%$ ,  $12.5\%$ ,  $25\%$ ). Les résultats des structures électroniques obtenus montrent que le niveau de Fermi de ZnO co-dopé (Al-Ga) se déplace vers le haut dans la bande de conduction, ce qui indique que le composé a une conductivité de type n, et augmente l'énergie du gap optique plus que dans le ZnO dopé-Ga. Ces valeurs sont de 4.47, 4.56 et 4.67 eV pour 6.25%, 12.5% et 25 % respectivement.

L'incorporation de l'Al dans le GZO (AGZO) crée des états de donneurs peu profonds de Al-3s et de Ga-4s autour du niveau de Fermi dans la bande de conduction minimale, la valeur PDOS des états de Ga-4s, est relativement grande comparée aux états Al-3s.

En plus, nous avons observé que l'absorption est significative dans la région IR et qui augmente dans les régions du visibles avec des changements des concentrations (Al-Ga). La réflectivité est inférieure à 10% dans la région IR et elle diminue à partir de la région du visible jusqu'à la région de l'UV pour le ZnO pure.

Dans l'AGZO, la réflectivité est inférieure à 7% et diminue avec les augmentations des concentrations (Al-Ga) dans la région IR, ainsi elle commence à augmenter à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm pour le (12.5%, 25%) et supérieure de 800 nm pour 6,25%.

Ces contributions font que :

- Le dopage de ZnO par le Ga peut présenter une solution intéressante pour le TCO, par exemple dans les applications photovoltaïques solaires, en remplaçant des couches d'ITO, avec des propriétés structurales, électroniques et optiques avantageuses sans l'inconvénient de l'intégration d'un composé à base d'indium.
- Le ZnO co-dopé (Al-Ga) est une excellente électrode conductrice transparente pour des applications à base de dispositifs optoélectroniques.

# Materials Research Express



## PAPER

# First principle study of structural stability, electronic structure and optical properties of Ga doped ZnO with different concentrations

RECEIVED  
14 December 2016

REVISED  
6 February 2017

ACCEPTED FOR PUBLICATION  
14 February 2017

PUBLISHED  
3 March 2017

H I Berrezoug<sup>1</sup>, A E Merad<sup>1</sup>, M Aillerie<sup>2,3</sup> and A Zerga<sup>4</sup>

<sup>1</sup> University Abou-Bekr Belkaïd, Theoretical Physics Laboratory, Solid State Physics Team, PO Box 119, 13000, Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Université de Lorraine, LMOPS, EA-4423, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France

<sup>3</sup> CentraleSupélec, LMOPS, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France

<sup>4</sup> University Abou-Bekr Belkaïd, URMER, PO Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

E-mail: [aemerad@gmail.com](mailto:aemerad@gmail.com) and [k\\_merad@mail.univ-tlemcen.dz](mailto:k_merad@mail.univ-tlemcen.dz)

**Keywords:** Ga-doped ZnO, FP-LAPW method, mBJ potential, electronic structures, optical properties

## Abstract

Structural, electronic and optical properties of pure and Ga doped ZnO (GZO), with different concentrations ( $x = 6.25\%$ ,  $12.5\%$  and  $25\%$ ) are investigated by the *ab initio* full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, using the exchange and correlation potential within the generalized gradient approximation and the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential. In the present work, some electronic properties, such as the band structure and the density of states as well as some optical properties, such as the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$ , the refractive index  $n(\omega)$ , the reflectivity  $R(\omega)$  and the electron energy-loss  $L(\omega)$  were improved. The calculated lattice constants and the optical band gap (3.27 eV) of pure ZnO were found to be in good agreement with the experimental results. We have shown that the increase of the Ga concentration in ZnO creates shallow donor states Ga-4s in the minimum of the conduction band around the Fermi level, increasing the optical band gap and the conductivity. The absorption edge, presents in the imaginary part of the dielectric function, moves to higher energy levels with increasing Ga concentration. The static refractive index and the reflectivity of GZO increased with the increasing Ga concentrations. The  $L(\omega)$  spectrum shows a single metal property for pure ZnO, and two peaks were observed for GZO, a small one around 2 eV originated from Ga doping and a second moved to higher energies indicating that the metallic character is more present in GZO than in pure ZnO.

## 1. Introduction

Zinc oxide compounds possess numerous features, including semi-conducting, piezoelectric, electro-optic and optoelectronic properties. Pure ZnO is a polar semiconductor, having n-type conductivity, generally low in normal conditions, depending essentially on the carrier concentration contributed by the oxygen vacancies or interstitial zinc atoms [1]. The improvement or control of its electrical and optical properties is generally achieved by doping ZnO with donor elements such as In, Al, Sn, Si... ions [2–5]. Because of its wide band gap (3.4 eV) [6] and large binding energy (60 meV) [7, 8] (values are given for pure), ZnO can be integrated to develop or improve the efficiency of many devices, such as light emitting diodes [9], gas sensors [10] or even as transparent conducting oxide (TCO) top layers, in photovoltaic solar cells [11].

Transparent conducting oxides (TCOs) have been intensively investigated in opto-electronic devices applications, due to their specific properties such as low absorption and reflectivity, with high electrical conductivity and optical transmission in the visible spectrum region [12]. Regarding the TCO applications, ZnO can be considered as an alternative candidate to the current indium oxide (ITO), widely used in commercial applications, due to the high toxicity, paucity and cost of Indium [13, 14]. Thus, it is urgent to explore high-performance and low-cost new TCO materials, especially those of the ZnO family, and to optimize their electronic and optical properties through doping.

In this aim, Lalanne *et al* in [15] and Phan *et al* in [16] and some others [18, 19] have proposed to dope ZnO with Ga atoms, as a promising solution for TCO applications as n-type dopant in ZnO will increase the carrier concentration and thereby its conductivity. Yamamoto and Katayama-Yoshida have shown using first principle

calculations that the codoping of Ga (as reactive donors) and N (as acceptors) simultaneously is very effective in order to fabricate low-resistivity p-type ZnO [20, 21]. This fabrication was successfully reported with a resistivity obtained equal to  $2 \Omega \text{ cm}$  and a hole concentration of  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at room temperature [22].

Additionally, in this new compound, noted GZO,  $\text{Ga}^{3+}$  atoms substitute  $\text{Zn}^{+2}$  atoms and due to their similar ionic radii, the substitution is achieved with only a little distortion of the host lattice [23, 24]. Indeed, the ionic radii of  $\text{Ga}^{+3}$  and  $\text{Zn}^{+2}$  are 0.06 and 0.062 nm, respectively, and the covalent bond lengths of Ga–O and Zn–O are 0.192 and 0.197 nm, respectively [25]. Therefore, considering their low cost, with a transmittance up to 90% in the visible region, and a low resistivity (as low as  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ), in addition to their high optical band gap, GZO films are viewed as an interesting alternative to Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) films for TCO applications [26, 27].

These previous works, was limited to only few concentrations of Ga up to maximum 10.81% [15–19]. However, it is not clear in these publications how the properties of GZO change with Ga incorporation in the ZnO lattice, even if it is fundamental to optimize the design of the corresponding optoelectronic devices with respect to Ga concentrations. In this contribution, we analyze, the structural, electronic and optical properties of Ga-doped ZnO, i.e.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$  with different concentrations ( $x = 6.25\%$ ,  $12.5\%$  and  $25\%$ ). The results were obtained by means of the full potential linearized augmented plane-wave plus local orbital (FP-(L)APW + lo) method, designed within the framework of the density functional theory (DFT), and introducing the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange potential.

This paper is organized as follows. In the second part, a brief description of the method of calculation is given. The third part discusses the obtained results in view of the dopant concentration, compared with the results found in the literature. A conclusion is given in the final part.

## 2. Computational method

The structural, electronic and optical properties of pure ZnO and Ga-doped ZnO were investigated. The total energies as well as all derived quantities were obtained using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, as implemented in the WIEN2K package [28]. This method is based on the first principle calculations by the density functional theory (DFT), who's the self-consistent resolution of Khon–Sham (KS) equations [29] in two regions (sphere muffin tin, interstitial space). This has become the most used, precise and practical way to calculate the band structure of solids. In our calculations, the structural properties were calculated by the Generalized Gradient Approximation (GGA), as parameterized by Perdew *et al* method [30]. This potential as it is known, reproduces rather well the band structure of even complicated metallic systems, but fails underestimates up to 50% the band gap of semiconductors compared to the experimental one. For this reason, in our calculations of the electronic and optical properties, we have used the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange correlation potential, as introduced by Tran and Blaha [31]. This potential reproduces the experimental gap of a large variety of semiconductors and insulators. The mBJ potential is defined as:

$$V_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (1)$$

where  $\rho_\sigma(r)$  is the electron density,  $t_\sigma(r)$  the kinetic energy density and  $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$  is the Becke–Roussel (BR) exchange potential [32], which was proposed to model the Coulomb potential created by the exchange hole.

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

In equation (2),  $x_\sigma$  is determined from a nonlinear equation involving  $\rho_\sigma$ ,  $\nabla\rho_\sigma$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma$  and  $t_\sigma$ , then  $b_\sigma$  is calculated with  $b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}/(8\pi\rho_\sigma)]^{1/3}$ . The asymptotic behavior of  $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}$  is that of the exact KS exchange potential. The  $\sqrt{t/\rho}$  term was introduced to reproduce the step structure of the optimized effective potential in atoms and can be considered as a kind of screening term [33].

The actual value of  $c$  in the mBJ potential (equation (1)) is calculated for every system studied by:

$$c = \alpha + \beta\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}}\int\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}d^3r\right)^{1/2} \quad (3)$$

where  $V_{\text{cell}}$  is the unit cell volume,  $\alpha$  and  $\beta$  are two free parameters whose values are  $\alpha = -0.012$  and  $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ , according to a fit of experimental results.

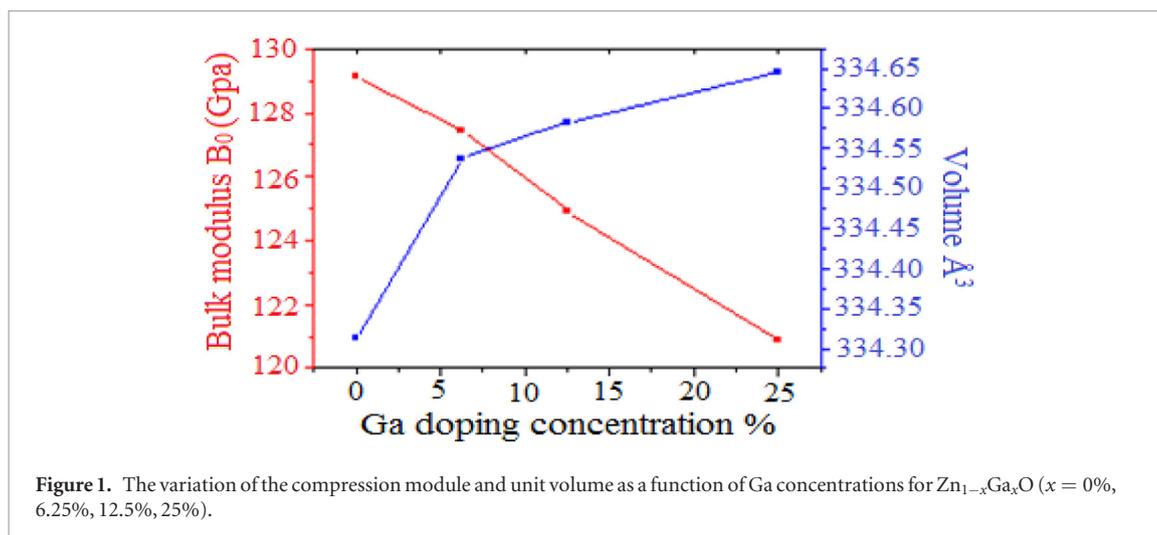
Calculations of the convergence test have shown that 100  $k$ -points and 75  $k$ -points in the irreducible part of the Brillouin zone are sufficient to obtain a good accuracy of total energy minimization for ZnO and GZO respectively. An energy cut-off of the plane wave expansions in the interstitial region yielding to  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  is set to be 8.5 and 7, for ZnO and GZO, respectively where  $R_{\text{MT}}$  and  $K_{\text{max}}$  are respectively the smallest radius of muffin-tin spheres and the maximum value of reciprocal lattice vectors used in the expansion wave plane. The radii values of the muffin-tin atomic spheres  $R_{\text{MT}}$  were equal to 1.84, 1.77, and 1.5 nm for Zn, Ga and O atoms, respectively. The

**Table 1.** Calculated results of lattice parameters, bulk modulus and its pressure derivate for  $Zn_{1-x}Ga_xO$  at different Ga concentrations.

X (%)	$a$ (Å)		$c$ (Å)		$B_0$ (GPa)		$B'$	
	Our cal.	Others	Our Cal.	Others	Our cal.	Others	Our cal.	Others
0	3.294	3.25 [37], 3.258 [45]	5.252	5.232 [37], 5.221 [45]	129.135	—	4.424	—
6.25	3.298	3.254 [37], 3.2641 [45]	5.255	5.255 [37], 5.243 [45]	127.463	—	4.583	—
12.5	3.299	3.256 [37]	5.377	5.283 [37]	124.934	—	4.598	—
25	3.311	3.261 [37]	5.379	5.318 [37]	120.868	—	4.607	—

Note: Reference [37] theoretical calculation using CASTEP code.

Reference [45] theoretical calculation using Crystal09 code.



**Figure 1.** The variation of the compression module and unit volume as a function of Ga concentrations for  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x = 0\%$ , 6.25%, 12.5%, 25%).

Fourier charge density  $G_{\max}$  was taken to be 12 (Ry). Regarding the wave expansion inside the atomic sphere, the maximum quantum number  $l_{\max}$  was taken as 10. This study examined the effect of different concentrations of Ga in the ZnO, where Zn atom is replaced by Ga one. The considered possible super-cell models for 6.25, 12.5 and 25% of Ga concentrations are the 32 atoms with  $(2 \times 2 \times 2)$  dimensions, 16 atoms with  $(1 \times 2 \times 2)$  dimensions and 8 atoms with  $(1 \times 1 \times 2)$  dimensions, respectively.

### 3. Results and discussion

Structural, electronic and optical properties are obtained for both relaxed pure and Ga-doped ZnO with respect to the atomic positions.

#### 3.1. Structural optimization and properties

At normal temperature and pressure, ZnO has the hexagonal wurtzite structure, with the space group symmetry of P63-mc. The experimental lattice parameters are  $a = b = 3.25$  Å,  $c = 5.2066$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  and  $\gamma = 120^\circ$  [34]. The relaxation of the lattice parameters was achieved by calculating the total energy as a function of the unit cell volume around the equilibrium cell-volume  $V_0$ , as a function of the ratio  $c/a$  for pure and Ga-doped ZnO, in different used super-cells. The optimized lattice parameters for pure ZnO were found to be equal to  $a = b = 3.294$  Å and  $c = 5.252$  Å; these results are in good agreement with some theoretical and other experimental results [34–36]. The lattice parameters, bulk modulus and pressure derivative of Ga-doped ZnO, with different concentrations of Ga, i.e.  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x = 6.25, 12.5, 25\%$ ) are shown in table 1. It was found that the lattice parameters increase proportionally with the Ga concentration as observed also in other works [37]. In addition, the calculated bulk modulus indicates that  $Zn_{0.75}Ga_{0.25}O$  has greater rigidity than pure ZnO, corresponding to the lowest volume compared to 6.25 and 12.5% of Ga concentrations. Indeed, the changes in the unit volume and bulk modulus as a function of the Ga concentrations are shown in figure 1.

#### 3.2. Band structures, density of states and charge density contour

The calculated band structure and density of states were assessed; these are closely related to the optical properties for pure ZnO and  $Zn_{1-x}Ga_xO$  ( $x = 0\%, 6.25\%, 12.5\%, 25\%$ ). Figure 2 illustrates the calculated band structures using the modified Becke–Johnson (mBJ) exchange approach. The Fermi level was fixed at 0 eV. It is easily observed

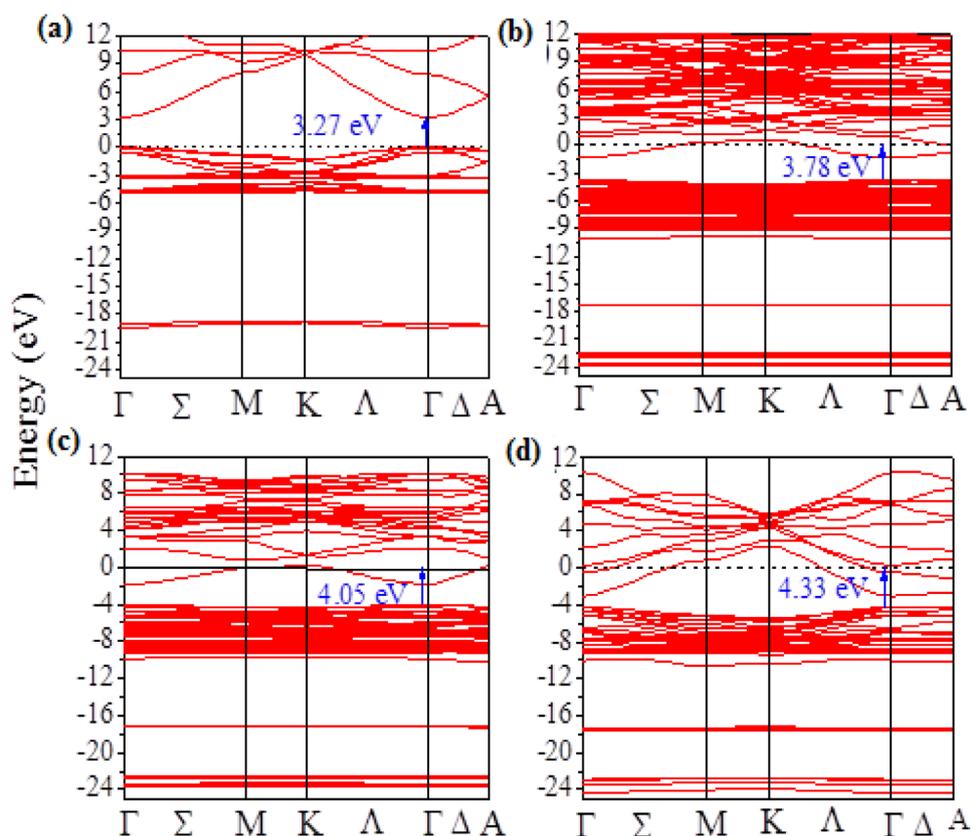


Figure 2. Calculated Band Structure of: (a) pure ZnO; (b)  $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ga}_{0.0625}\text{O}$ ; (c)  $\text{Zn}_{0.875}\text{Ga}_{0.125}\text{O}$ ; (d)  $\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}$ .

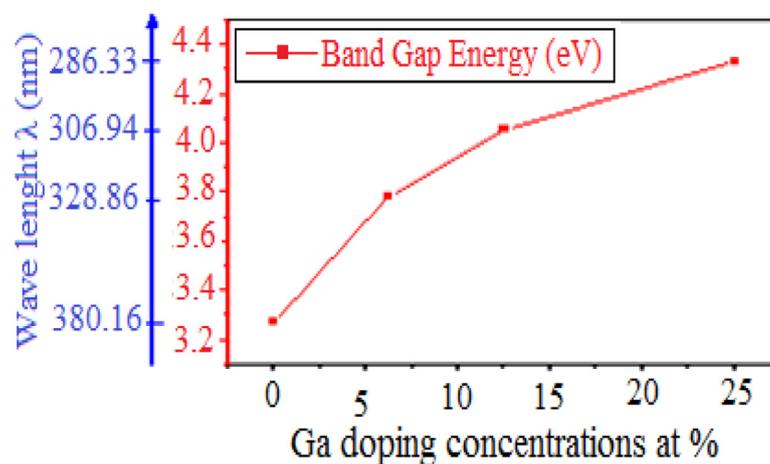
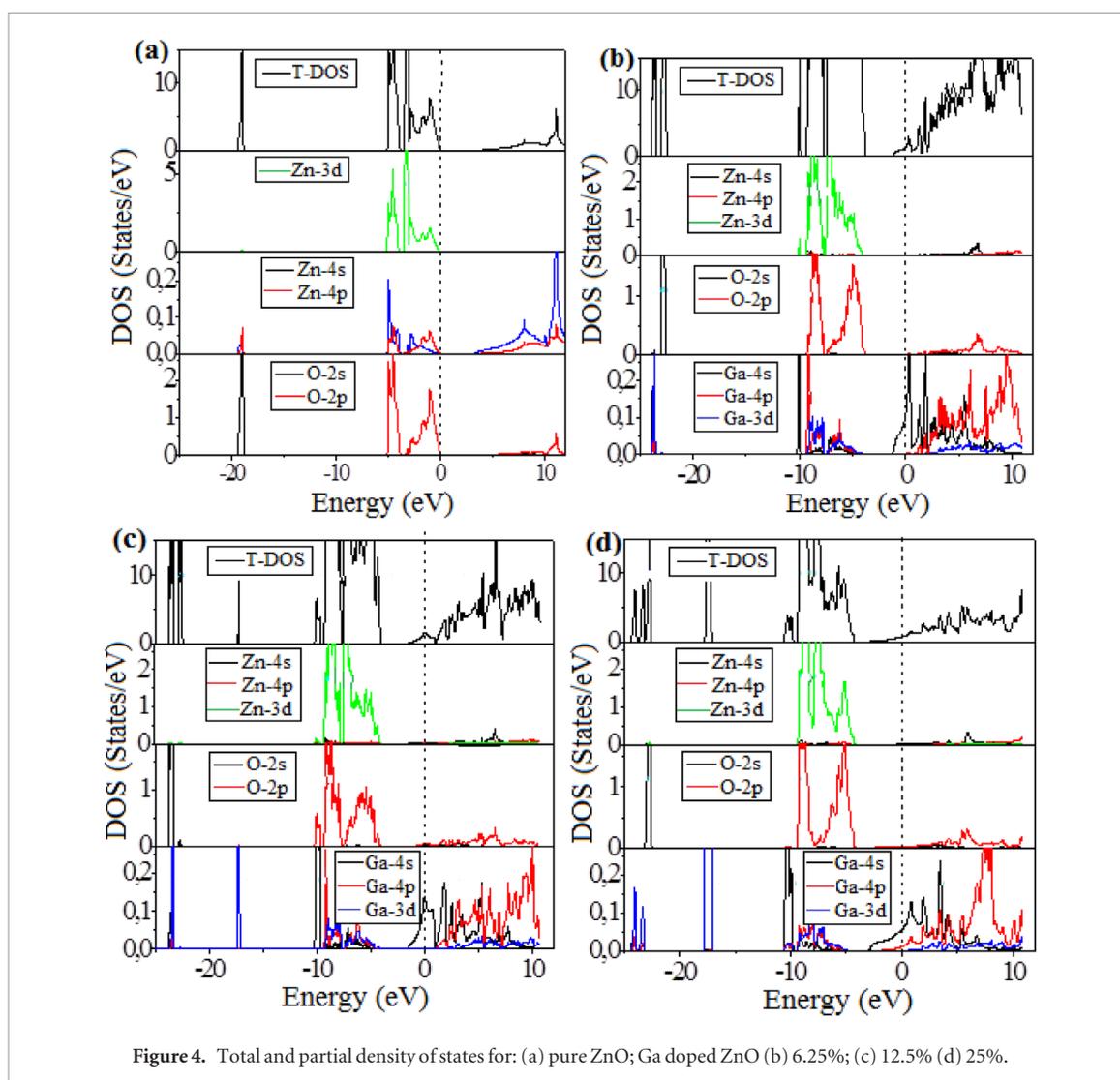


Figure 3. The calculated band gap energies and wavelength of the pure and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$  ( $x = 6.25\%$ ,  $12.5\%$  and  $25\%$ ) as a function of Ga doping proportion.

from figure 2(a) that the minimum of the conduction band and the maximum of the valence band for pure ZnO lie in the same  $K$ -point ( $\Gamma$ ), indicating that ZnO is a direct-gap semiconductor, with a band gap for pure ZnO of about 3.27 eV, which approaches to other theoretical calculations [38, 39] and is in good agreement with experimental results [40–42]. When ZnO is doped with Ga, some occupied states appear at the bottom of the conduction band, due to the valence of Ga which is greater than that of Zn. This causes the Fermi level to shift upward, into the conduction band, as shown in figures 2(b)–(d), which give the characteristic of the degenerate  $n$ -type semiconductor. The optical band gap calculated for  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ , with  $x = 25\%$ ,  $12.5\%$ , and  $6.25\%$  were found to be equal to 4.33, 4.05 and 3.78 eV, respectively. These values are considered to be improved because of the use of the mBJ approach as shown also in our recent works on GaN/ZnO superlattice [43] and Er-doped ZnO [44]. These values are also greater than those of pure ZnO, which means that after the replacement of one atom of Zn with another atom of Ga, in different super-cells, the band gap increased. These results have also been reported in



**Figure 4.** Total and partial density of states for: (a) pure ZnO; Ga doped ZnO (b) 6.25%; (c) 12.5% (d) 25%.

**Table 2.** Calculated width of occupied states for  $Zn_{1-x}Ga_xO$  at different Ga concentrations in (eV).

Concentrations	6.25%	12.5%	25%
The width of occupied states	1.19	1.57	2.92

other experimental and theoretical studies on ZnO doped with Ga, Al, Sn, and In [37, 45–47]. It should be noted here, that other approximations was also used in the past to improve the band gap for impurity doped wide band gap semiconductors such as Self-Interaction Corrected local density approximation (SIC-LDA) used for (Zn, TM) O (TM: V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) [48] or GGA + U (where U is the Hubbard correlation terms) used for (Zn, TM) O (TM: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu [49]. The variations of the band gap energy and corresponding wavelength, using the relationship  $E_g = hc/\lambda_g$  ( $h$ : Planck constant,  $c$ : speed of light and  $\lambda_g$ : wavelength) of pure ZnO and Ga-doped ZnO as a function of the Ga concentrations, are shown in figure 3. It can be observed that the band gap energy (wavelength) of Ga-doped ZnO increases (decreases) with the Ga concentrations.

Figure 4 depicts the total and partial densities of states (TDOS, PDOS) of pure and Ga-doped ZnO with various concentrations. For un-doped ZnO, shown in figure 4(a), it was found that the lower part of the valence band (around  $-20$  eV) is attributed to O-2s orbitals, while the upper part ( $-5$  to  $0$  eV) is mostly formed by Zn-3d and O-2p orbitals, giving rise to the p-d coupling. The lower part of the conduction band is essentially formed by Zn-4s and O-2p orbitals. As seen in figures 4(b)–(d), when one atom of Zn is replaced by one atom of Ga, at different concentrations, the localized Ga-3d orbital appears in the lower part of the valenceband, which moves to upper energies, as a function of the concentrations of Ga. The obtained energies for GZO compounds are  $\sim -24$ ,  $\sim -17.5$ , and  $\sim -17$  eV for the dopant concentrations equal to 6.25, 12.5, and 25%, respectively. The O-2s moves to the lower energy (around  $-22.66$  eV) which is kept for all Ga concentrations. The Ga-4s and Ga-4p orbitals contribute to the formation of the lower part of the conduction band. It is also clear that the Fermi level is in the conduction band and moves to the top of this band when Ga concentration increases. Such a behavior means

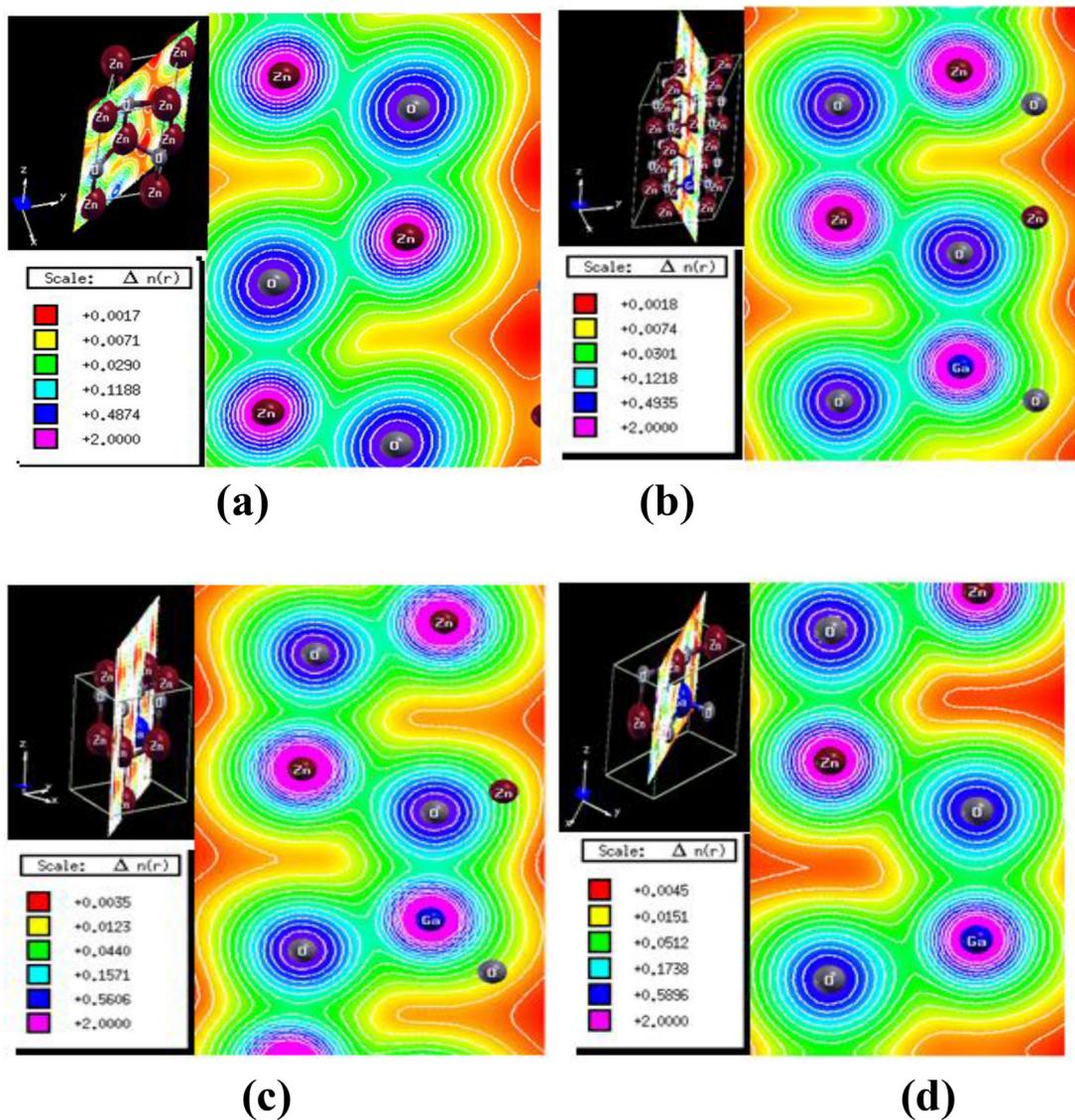


Figure 5. Electron charge density 2D observed in ZnO: (a) in the (110) plane for pure, (b) in the (430) plane for the 6.25% Ga doped; (c) in the (110) plane for the 12.5% Ga doped and (d) in the (110) plane for the 25% Ga doped.

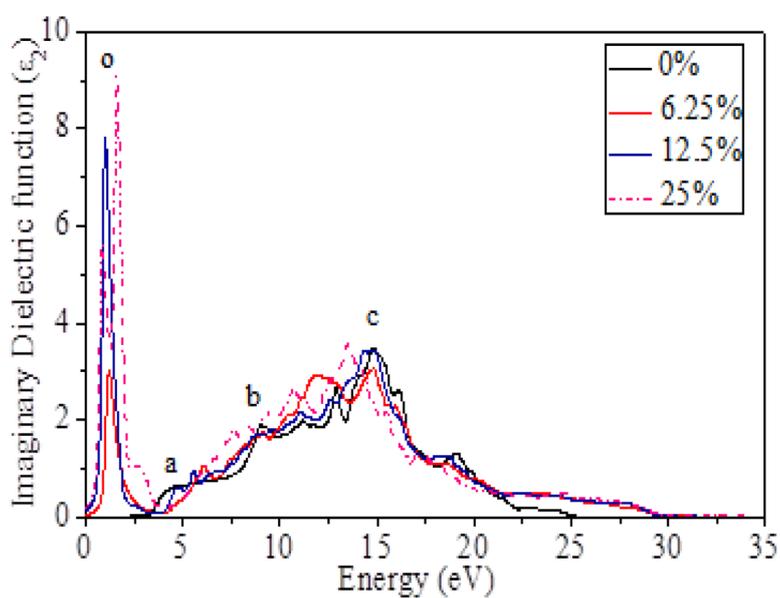


Figure 6. The imaginary part of the dielectric functions for various Ga concentrations.

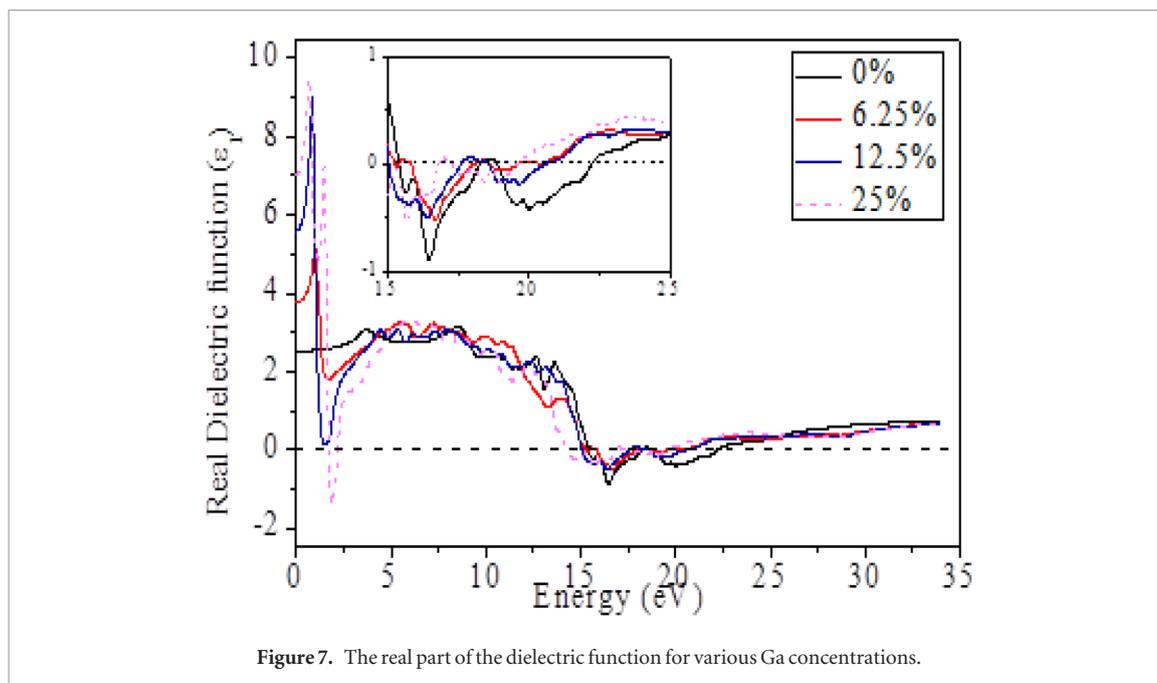


Figure 7. The real part of the dielectric function for various Ga concentrations.

Table 3. Calculated optical parameters for  $Zn_{1-x}Ga_xO$  at different Ga concentrations.

Concentrations $x(\%)$	Static dielectric constant $\epsilon_1(0)$	Refractive index $n(0)$	Reflectivity $R(0)$
0	2.50	1.59	0.05
6.25	3.78	1.94	0.10
12.5	5.62	2.36	0.16
25	6.98	2.65	0.20

that the number of electrons is not constant in the conduction band. As it can also be seen, the occupied states of electrons in the conduction band, near the Fermi level, are related to the concentrations of donor species. The width of these occupied states, presented in table 2, increases with Ga concentration, which leads to an increase in the conductivity. Our results are in good agreement with those presented by Wu *et al* in [37], obtained using the CASTEP code. These occupied states form an additional barrier that must be overcome before excitation of electrons from the valence band to the conduction band.

In order to examine the bond nature and the charge transfer between different atoms formed the studied materials, we have represented in figures 3(a)–(d) the electronic charge density contour for pure ZnO plotted in (1 1 0) plane and for Ga-doped ZnO ( $Zn_{1-x}Ga_xO$ ) with  $x = 25\%$ , 12.5% and 6.25% plotted in (1 1 0), (1 1 0) and (4 3 0) planes, respectively. We can see in figure 3(a) that Zn atoms have more core electrons accumulate near the nucleus, hence a charge density more higher in the vicinity of the nucleus, while the oxygen atoms are wider with the large number of valence electrons. The large difference of electronegativity between Zn and O results in a charge transfer from Zn to O atoms. The almost homogeneous distribution of the charge between Zn atoms suggests a significant degree of metallic bond between them. The contour plot of charge density reveals that the Zn and O atoms shared electron responsible for the strong covalent interaction of the Zn–O bonds yielding to the covalent bond ZnO with strong ionic characteristics.

The contour plot for the charge density of  $Zn_{1-x}Ga_xO$  shown in figures 5(b)–(d) indicates a charge transfer from Zn and Ga to O atoms and reveals that the O atoms are covalently bonded with both Zn and Ga atoms. A metal binding minus significant compared with that in ZnO appears between Zn and Ga atoms because of the less homogeneous charge distribution among them than between Zn atoms. In addition, we can see that when the electronic charges are accumulated along the Zn–O bond and are deflected to the oxygen atom, they are approximately equal in the Ga–O bond. Also, as the concentration of the Ga atoms increases, the deflection to oxygen atom along the Zn–O bond increases (see figures 5(b)–(d)). We believe that this behavior is produced in order to ensure the covalent strongly Ga–O bond. This feature can easily understood if we know that the principle covalent bonds (Zn–O and Ga–O) are imposed by the wurtzite crystalline structure in which the O atom must share the same electron quantity between Zn and Ga atoms.

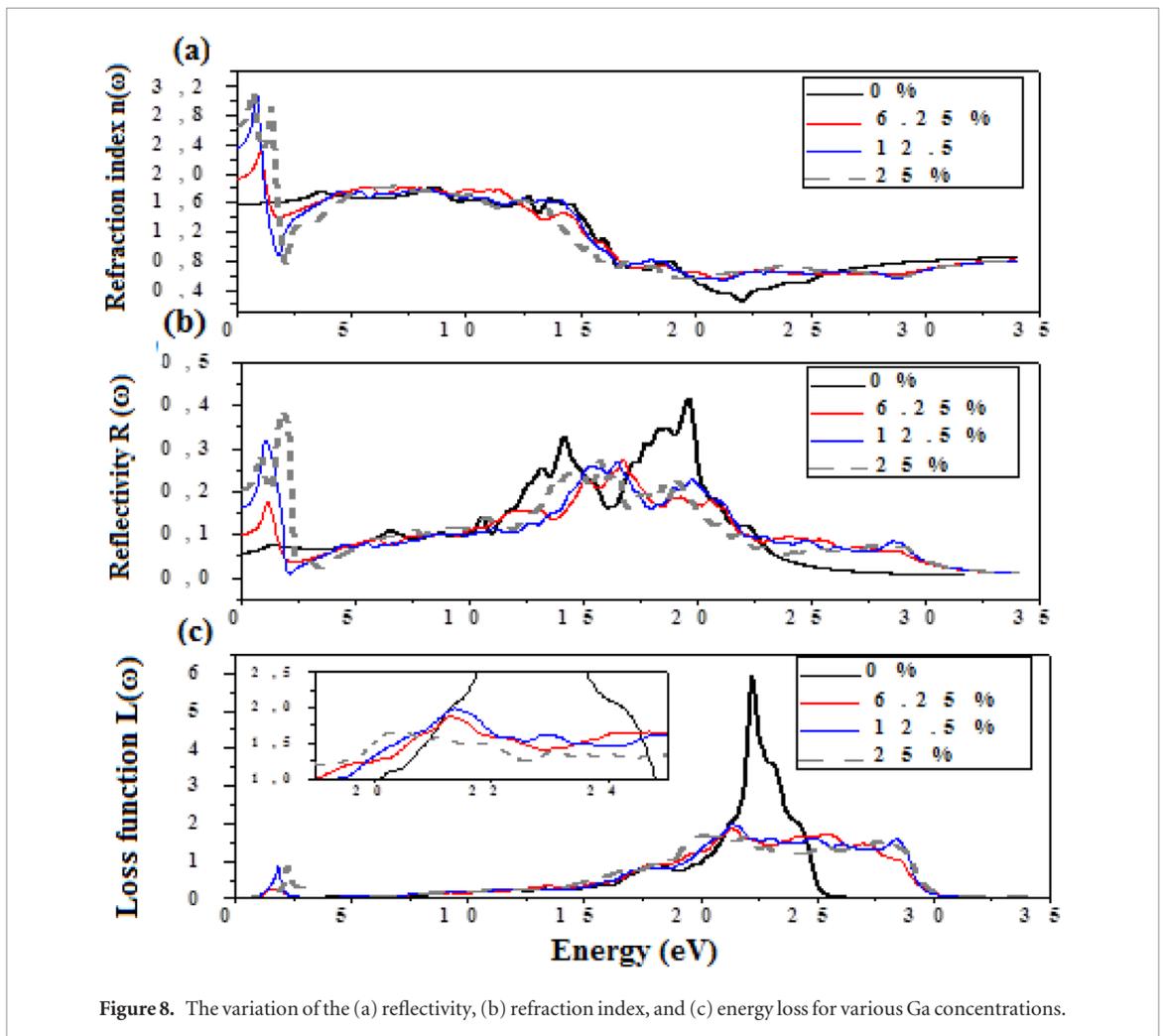


Figure 8. The variation of the (a) reflectivity, (b) refraction index, and (c) energy loss for various Ga concentrations.

### 3.3. Optical properties

The optical properties of pure and Ga-doped ZnO can be described by means of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$ , defined as the summation of their real and imaginary parts:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ .

$\varepsilon_2(\omega)$  is directly related to the electronic band structure [50] and may be derived from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states, while  $\varepsilon_1(\omega)$  can be determined using the Kramers–Kronig transformation that connects the real and imaginary parts [51]. On the other hand,  $\varepsilon_1(\omega)$  and  $\varepsilon_2(\omega)$  can be used to determine other optical properties such as the refractive index  $n(\omega)$ , the reflectivity  $R(\omega)$ , and the electron energy loss function  $L(\omega)$  as follows:

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - n(\omega)}{1 + n(\omega)} \right|^2 \quad (5)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \right) \quad (6)$$

Figure 6 displays the imaginary dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$  for ZnO and GZO, at various Ga concentrations. Three main peaks ‘a, b, c’ are observed for pure ZnO; they appear at 4.15, 9.18 and 14.84 eV, and are attributed to the transition between: Zn-4s and O-2p states, Zn-3d and O-2s states, and Zn-3d and O-2p states, respectively. The occupied states of GZO, previously seen in figure 5 form a peak ‘o’ at 1.05, 1.2 and 1.6 eV for Ga concentrations equal to 6.25, 12.5 and 25% respectively. Thus, we note that this peak increases with increasing Ga concentrations. The second peak observed at 2.96 eV, for 25%, is formed because of the large width of the occupied states found at this concentration. The real dielectric function is shown in figure 7. The main distinctive for pure ZnO are the three peaks observed at 3.65, 8.59, and 13.62 eV, which represent the same transitions of states, as viewed in  $\varepsilon_2(\omega)$ . After the third peak,  $\varepsilon_1(\omega)$  decreases toward zero, then becomes negative to finally reach a minimum value, and then again as light increase toward 0 then 1 at higher energies. For the GZO system, there is a steep decrease in

$\varepsilon_1(\omega)$  around 0.65, 0.90 and 1.06 for 6.26, 12.5, and 25% concentrations, respectively. Which goes toward zero, then becomes negative and reaches a minimum value. Finally, it goes back.

To highlight the changes in optical properties of Ga doped compared to pure ZnO, we calculated the refractive index  $n(\omega)$ , the reflectivity  $R(\omega)$  and the energy loss  $L(\omega)$  spectrum using equations (4) and (5). The same variation of transitions states viewed in  $\varepsilon_2(\omega)$  can be observed in the refractive index  $n(\omega)$  and reflectivity  $R(\omega)$ , as shown in figures 8(a) and (b), respectively. Between 13 eV and 27 eV, when compared to pure ZnO, the reflectivity of Ga doped crystals decreases and presents the same behavior with only small changes with Ga concentrations. When the energy is equal to zero, the values of the static dielectric constant  $\varepsilon_1(0)$ , the refractive index  $n(0)$  and the reflectivity  $R(0)$  for different Ga concentrations are shown in table 3. The interest of the  $L(\omega)$  function curve is to describe the energy losses by a fast electron crossing through the material; its main peak is generally defined as the bulk plasma frequency  $\omega_p$ , which occurs when  $\varepsilon_2(\omega) < 1$  and  $\varepsilon_1(\omega)$  reaches the value zero [52]. The remarkable peak of  $L(\omega)$  function, shown in figure 8(c), located at 22.30 eV for pure ZnO decrease strongly in magnitude with Ga doping ZnO, giving rise to the increase in the energy from 25 eV to 31 eV. We deduced that the metal property is maintained up to 31 eV, which indicated the importance of n-type doping. Also, comparing the density of charge (figure 5) with  $L(\omega)$  function represented in figure 8 for all samples, we can deduce that the metallic nature of pure ZnO indicated by the pronounced peak in  $L(\omega)$  is more higher than in Ga doped ZnO. We attribute this difference in  $L(\omega)$  response to the presence of homogeneous distribution of Zn ions in pure ZnO, i.e. a higher level of order in the structure unlike in Ga doped ZnO which possesses two types of metallic ions Zn and Ga resulting in an increase of the disorder, i.e. and increase of energy losses between ions of different natures, different electronic and physical characteristics. The peaks positions of the energy loss curves represent the passage from  $\varepsilon_1(\omega)$  positive to  $\varepsilon_1(\omega)$  negative, meaning a transition between the metal property to dielectric property. Also the occupied states of Ga doped ZnO are detected from the second peak located at around 2.6 eV.

## 4. Conclusion

This paper presents and analyzes the structural, electronic and optical properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ , for different Ga concentrations, using the density functional theory (DFT) associated to the Becke–Johnson (mBJ) exchange potential. It is shown that the band gap and lattice parameters calculated for pure ZnO are in a good agreement with other theoretical calculations and the experimental results. The incorporation of Ga in ZnO increased the optical band gap and the donor concentration, with increasing Ga concentrations, which leads to the increase in the conductivity. However, shallow donor states Ga-4s are created by this incorporation in the lower part of the conduction band, near the Fermi level. Finally, we have obtained the optical properties, like dielectric function, refractive index, reflectivity, and electron energy-loss function. The absorption edge present in the imaginary part of the dielectric function moved to the higher energy by increasing the concentration of Ga. In the energy-loss spectrum, there is a strong single peak at 22.30 eV for pure ZnO; that goes well with the features in  $\varepsilon_1(\omega)$ , so there is a single region for ZnO which presents the metallic character. Two peaks are observed for GZO, a small one, around 2 eV, due to Ga doping and a second one moving to higher energies indicating that the metallic character is more present in doped than in pure ZnO. The static refractive index and reflectivity of GZO increased with increasing Ga concentrations. This contribution shows that doping ZnO by Ga can present an interesting solution for TCO, as example in solar photovoltaic applications, in replacement of the ITO layers, with advantageous structural, electronic and optical properties without the drawback of the integration of indium based compound.

## Acknowledgments

This work is supported by ATRST agency with the thematic project N° 60/2015 and CNEPRU project N° D02020130069.

## References

- [1] Liang W Y and Yoffe A D 1968 Transmission spectra of ZnO single crystals *Phys. Rev. Lett.* **20** 59
- [2] Xie G C, Fanga L, Peng L P, Liu G B, Ruan H B, Wu F and Kong C Y 2012 Effect of In-doping on the optical constants of ZnO thin films *Phys. Proc.* **32** 651
- [3] Ding J N, Tan C B, Yuan N Y, Feng X W, Chang X Y and Ye F 2012 The preparation and properties of Al-doped ZnO thin films as transparent electrodes for solar cell *Phys. Proc.* **32** 789
- [4] Shelke V, Bhole M P and Ptil D S 2013 Opto-electrical characterization of transparent conducting sand dune shaped indium doped ZnO nanostructures *J. Alloys Compd.* **560** 147
- [5] Clatot J, Campet G, Zeinert A, Labrugère C, Nistor M and Rougier A 2011 Low temperature Si doped ZnO thin films for transparent conducting oxides *Sol. Energy Mater.* **95** 2357
- [6] Huang H H, Chu S Y, Kao P C, Chen Y C, Yang M R and Tseng Z L 2009 Enhancement of hole-injection and power efficiency of organic light emitting devices using an ultra-thin ZnO buffer layer *J. Alloys Compd.* **479** 520
- [7] Hvam J M 1978 Optical gain and induced absorption from excitonic molecules in ZnO *Solid State Commun.* **26** 987

- [8] Lu M P, Lu M Y and Chen L J 2012 p-type ZnO nanowires: from synthesis to nanoenergy *Nano Energy* **1** 247
- [9] Lei P H, Ding M J, Lee Y C and Chung M J 2011 Textured zinc oxide prepared by liquid phase deposition (LPD) method and its application in improvement of extraction efficiency for 650 nm resonant-cavity light-emitting diode (RCLED) *J. Alloys Compd.* **509** 6152
- [10] Chen J, Li J, Li J, Xiao G and Yang X 2011 Large-scale syntheses of uniform ZnO nanorods and ethanol gas sensors application *J. Alloys Compd.* **509** 740
- [11] Huang J, Yin Z and Zheng Q 2011 Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells *Energy Environ. Sci.* **4** 3861
- [12] Ginley D S and Bright C 2000 Transparent conducting oxides *MRS Bull.* **25** 15
- [13] Minami T 2005 Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes *Semicond. Sci. Technol.* **20** 35
- [14] Nomura K, Ohta H, Ueda K, Kamiya T, Hirano M and Hosono H 2003 Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor *Science* **300** 1269
- [15] Lalanne M, Soon J M, Barnabe A, Presmanes L, Pasquet I and Tailhades P 2012 Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering *J. Mater. Res.* **25** 2407
- [16] Phan D-T, Farag A M, Yakuphanoglu F and Chung G S 2012 Optical and photoluminescence properties of Ga doped ZnO nanostructures by sol–gel method *J. Electroceram.* **29** 12
- [17] Kim J, Naik G V, Gavrilenko A V, Dondapati K, Gavrilenko V I, Prokes S M, Glembocki O J, Shalaev V M and Boltasseva A 2013 Optical properties of gallium-doped zinc oxide—a low-loss plasmonic material: first-principles theory and experiment *Phys. Rev. X* **3** 041037
- [18] Prasad Rao T and Santhosh Kumar M C 2010 Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis *J. Alloys Compd.* **506** 788–793
- [19] Lee J-C, Kim Y-D and Song P-K 2008 Characteristic of Ga-doped ZnO films deposited by DC magnetron sputtering with a sintered ceramic ZnO: Ga target *J. Korean Phys. Soc.* **53** 416
- [20] Yamamoto T and Katayama-Yoshida H 2001 Physics and control of valence states in ZnO by codoping method *Physica B* **302** 155
- [21] Yamamoto T and Katayama-Yoshida H 1999 Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO *Japan. J. Appl. Phys.* **38** L166
- [22] Joseph M, Tabata H and Kawai T 1999 p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping *Japan. J. Appl. Phys.* **38** L1205
- [23] Han N, Tian Y, Wu X and Chen Y 2009 Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO *Sensors Actuators B* **138** 228
- [24] Kim K, Song Y-W, Chang S, Kim I-H, Kim S and Lee S Y 2009 Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO *Thin Solid Films* **518** 1190
- [25] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wenisch H, Yao T and Look D C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3761
- [26] Kim J H and Yer I H 2015 Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy *Ceram. Int.* **41** 10227
- [27] Kupreinaite S, Murauskas T, Abrutis A, Kubilius V, Saltyte Z and Plausinaitiene V 2015 Properties of In-, Ga-, and Al-doped ZnO films grown by aerosol-assisted MOCVD: influence of deposition temperature, doping level and annealing *Surf. Coat. Technol.* **271** 156
- [28] Madsen G K H, Blaha P, Schwarz K, Sjöstedt E and Nordström L 2001 Efficient linearization of the augmented plane-wave method *Phys. Rev. B* **64** 195134
- [29] Khon W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* **140** A1133
- [30] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Tran F and Blaha P 2009 Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [32] Becke A D and Roussel M R 1989 Exchange holes in inhomogeneous systems: a coordinate-space model *Phys. Rev. A* **39** 3761
- [33] Koller D, Tran F and Blaha P 2011 Merits and limits of the modified Becke–Johnson exchange potential *Phys. Rev. B* **83** 195134
- [34] Desgreniers S 1998 High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters *Phys. Rev. B* **58** 14102
- [35] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J and Bechstedt F 2006 First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs *Phys. Rev. B* **73** 245212
- [36] Erhart P, Albe K and Klein A 2006 First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects *Phys. Rev. B* **73** 205203
- [37] Wu H C, Peng Y C and Chen C C 2013 Effects of Ga concentration on electronic and optical properties of Ga-doped ZnO from first principles calculations *Opt. Mater.* **35** 509
- [38] Slassi A, Naji S, Benyoussef A and El Kenz A 2014 On the transparent conducting oxide Al doped ZnO: first principles and Boltzmann equations study *J. Alloys Compd.* **605** 118
- [39] Khan I, Ahmad I, Rahnamaye Aliabad H A and Maqbool M 2015 DFT-mBJ studies of the band structures of the II–VI semiconductors *Mater. Today Proc.* **2** 5122
- [40] Bedia A, Bedia F Z, Aillerie M, Maloufi N, Ould Saad Hamady S, Perroud O and Benyoucef B 2014 Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique *Opt. Mater.* **36–7** 1123
- [41] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S-J and Morkoç H 2005 A comprehensive review of ZnO materials and devices *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [42] Chang S H, Cheng H-M, Tien C-L, Lin S C and Chuang K P 2014 Optical, electrical and mechanical properties of Ga-doped ZnO thin films under different sputtering powers *Opt. Mater.* **38** 87
- [43] Boufatah M R and Merad A E 2014 Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende (GaN)<sub>1</sub>/(ZnO)<sub>1</sub> superlattice: modified Becke–Johnson exchange potential *Mater. Sci. Semicond. Process.* **19** 179
- [44] Alkahtani E A, Merad A E, Boufatah M R and Benosman A 2017 DFT investigation of structural, electronic and optical properties of pure and Er-doped ZnO: modified Becke–Johnson exchange potential *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* **128** 274
- [45] Sorokin A V, Zhukovskii Y F, Purans J and Kotomin E A 2012 The effect of Zn vacancies and Ga dopants on the electronic structure of ZnO: *ab initio* simulations *Mater. Sci. Eng.* **38** 012015
- [46] Bedia F Z, Bedia A, Maloufi N, Aillerie M, Genty F and Benyoucef B 2014 Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique *J. Alloys Compd.* **616** 312
- [47] Machado G, Guerra D N, Leinen D, Ramos-Barrado J R, Marotti R E and Dalchiale E A 2005 Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition *Thin Solid Films* **490** 124
- [48] Toyoda M, Akai H, Sato K and Katayama-Yoshida H 2006 Electronic structures of (Zn, TM) O (TM: V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) in the self-interaction-corrected calculations *Physica B* **376** 647

- [49] Chien C H, Chiou S H, Guo G Y and Yao T D 2004 Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO *J. Magn. Magn. Mater.* **282** 275
- [50] Zhang Y G, Zhang G B and Wang Y X 2011 First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ce-doped ZnO *J. Appl. Phys.* **109** 063510
- [51] Kuzmenko A B 2005 Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra *Rev. Sci. Instrum.* **76** 083108
- [52] Saniz R, Ye L H and Shishidou T A J 2006 Freeman, structural, electronic, and optical properties of NiAl<sub>3</sub>: first-principles calculations *Phys. Rev. B* **74** 014209



International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15

## Simulation and modeling of structural stability, electronic structure and optical properties of ZnO

H.I.Berrezoug<sup>a</sup>, A.E. Merad<sup>a</sup>, A. Zerga<sup>b</sup>, Z.Sari Hassoun<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Theoretical Physics laboratory, physic Department, Abou-BakrBelkaid University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup>URMER, physic Department, Abou-BakrBelkaid University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>c</sup>MECACOMP, Mechanical Engineering Department, Abou-BakrBelkaid University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

### Abstract

We propose a generalized gradient approximation simple and effective Engel-Vosko (GGA-EV) to calculate the structural, electronic, optical properties of ZnO phases, namely, wurtzite, zincblende structures using an implementation of the FP method (L) APW in the framework of the density functional theory (DFT). For Choosing a good exchange and correlation potential for effective treatment of the excited state properties such as electronic band structure is necessary density functional. To validate our approach, we compare the results to those obtained using the parameterized generalized gradient approximation of Perdew et al. (GGA-PBE). We calculated the band structure, density of states, dielectric function, reflectivity, refraction index and absorption coefficient. GGA-EV yielded a wider valence band and narrower d-band in comparison to GGA-PBE. Thus an improved the energy band gap that has been caused by repulsion between the states of Zn-d and O-p states which resulted a large separation by GGA-EV. Our calculations show that the edges of the optical absorption, refraction index and reflectivity for GGA-EV are better in comparison to GGA-PBE.

© 2015 Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Peer-review under responsibility of the Euro-Mediterranean Institute for Sustainable Development (EUMISD)

*Keywords:* ZnO, the functional theory of density, the approach of the pseudo-potential, electronic properties, optical properties.

### 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a II–IV compound semiconductor with a wide direct band gap of 3.3eV [1] at room temperature and a free-exciton binding energy of 60meV [2]. ZnO has received considerable attention due to its applications such as: gas sensor devices [3], transparent electrodes [4], piezoelectric devices [5] and solar cells [6]. The theoretical and experimental efforts are huge in the study of the fundamental properties of existing materials

and new materials research. Theoretical studies are based on analytical models or computer simulations. The density functional theory (DFT) [7,8] is one of the most accurate and effective microscopic theories in computational materials science, which efficiently describes the ground-state physical properties of electronic systems using LDA-PW91 [8,9] or GGA-PBE [10,11] as the exchange-correlation energy functional. Calculations in these local (semi) approximations are sufficiently accurate and are helpful for interpretation of experimental data regarding ground-state properties [12]. However, DFT calculations with GGA-PBE do not properly interpret the excited-state properties, which results in underestimation of the band gap and over estimation of electron delocalization, particularly for systems with localized d and f electrons [13, 14]. In this approximation, the orbital-independent potential is taken in to account to calculate the Kohn–Sham energy gap, which is not comparable to the true gap, which is the ionization potential  $I$  minus the electron affinity  $A$  [12, 15, 16]. Another form of exchange correlation (XC) potential suggested by Engel and Vosko (GGA-EV) [17], yields better values for the electronic parameters [18–19]. In this study we investigated the use of GGA-EV for the band gap, electronic and optic properties of ZnO. The ZnO exists in hexagonal wurtzite WZ phase under ambient and can be obtained in zinc-blende (ZB) phase by growing it on a cubic substrate, which is important for controlled p-type conductivity [19, 20, 21,22,23]. Using the full potential linearized augmented plane-wave plus local orbital (FP-L (APW+lo)) method designed within the framework of DFT at the level of GGA-EV as the XC potential. We carried out a comprehensive study of the electronic and optical properties of ZnO in WZ and ZB phases to validate our approach, we compared the results obtained by GGA-EV with those obtained by GGA-PBE.

## 2. Method of calculation

The full-potential linear augmented plane waves plus local orbitals (FP-LAPW+lo) method was used to solve the Kohn–Sham equation within the density functional theory (DFT) [7, 8] formulation as employed in WIEN2k code [24]. The XC potential proposed by Engel and Vosko GGA- EV [17] was used to calculate electronic and optical properties of ZnO in WZ and ZB phases. To check the validity of this XC potential, calculations with GGA-PBE were also performed for comparison. The radius of muffin–tin (RMT) sphere values for Zn and O atoms were taken to be 1.85 and 1.64 a.u., respectively. The plane wave cut off parameters were  $RMT * K_{max} = 8.5$  (where  $K_{max}$  is the largest wave vector of the basis set). Regarding the number of k-points, 900 were used in these calculations, 120 k-points for wurtzite and 216 k-points for zinc-blende were used for the Brillouin zone integrations in the corresponding irreducible wedge. When the total energy convergence is less than  $10^{-4}$  Ry, the self-consistent calculation is considered to be stable.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The calculated structure parameter, the other theoretical prediction and the experiment results are presented in Table 1. It is shown that our calculation agrees well with the other experimental and theoretical results.

We calculated the total energy as a function of the unit-cell volume around the equilibrium cell volume  $V_0$ . Fig. 1 shows the calculated total energies versus volume for the wurtzite and zinc blend phases of ZnO, or we notice that the wurtzite structure has the lowest energy which means it is more stable than the zinc-blend phase. The calculated total energies are fitted to an-empirical functional form (the third-order Murnaghan equation) [25] to obtain an analytical interpolation of our computed points from which to calculate derived structural properties.

Table 1. Structures parameters of ZnO.

ZnO	WZ	Other cal.	Exp.values	ZB	Exp.values
a (Å)	3.294	3.283[41], 3.292[27]	3.258[42], 3.25[23]	4.6227	4.47[33]
c (Å)	5.316	5.309[41], 5.292[27]	5.22[42], 5.204[23]	4.6227	
u	0.378	0.3786[41], 0.380[27]	0.382[42]		
B <sub>0</sub> (GPa)	129.135	131.6[41], 133.7[27]	181[42], 183[23]	129.228	
B'	4.424	4.2[41], 4.05[27]	4[42, 23]	4.43	

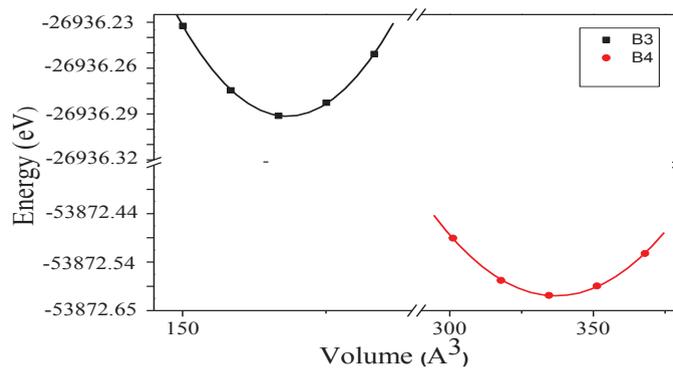


Fig. 1. The variation of the total energy as a function of the volume obtained for both zinc blende structure (B3), wurtzite (B4).

### 3.2. Electronic properties

To investigate the electronic and optical properties of ZnO, GGA-EV was used as the XC functional in DFT calculations. The electronic band structure of ZnO calculated for WZ and ZB phases within GGA-PBE and GGA-EV is shown in Fig.2. We note that the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at the  $\Gamma$  point in the Brillouin zone (BZ), resulting in a direct band gap. In the VB for WZ and ZB phases, the O-p orbital that exhibits  $t_{2g}$  symmetry is strongly hybridized to the Zn-d orbital with the same symmetry, resulting in a three-fold degenerate energy level at the  $\Gamma$  point in the BZ for ZB [28]. However, for WZ a two-fold degeneracy exists because of band folding along the [111]/ [0001] direction [27]. The band gap values computed according to GGA-PBE and GGA-EV are listed in Table2, along with experimental values and other theoretical calculations. It is evident from the data that the GGA-PBE band gap results are an excellent agreement with available theoretical results, but are underestimated in comparison to experimental data. This is because of the simpler form of these XC functional and their lack of flexibility in giving precise values of the XC energy and its charge derivative simultaneously. However, GGA-EV compensates this deficiency and reproduces better results for the band gap values. It has been successfully applied in several studies to investigate the electronic properties of solids and yields results that are comparable to experimental values because of a better choice of the XC potential in this approximation [18, 19].

Table 2. Band gap (eV) calculated for wurtzite and zinc-blend phases of ZnO.

ZnO	GGA-PBE	GGA-EV	Other cal.	Exp.values
WZ	0.783	1.80	0.98[35],0.80[36] 0.81[37]	3.44[40]
ZB	0.624	1.532	0.65[20], 0.64[27] 0.71[38]	3.27[39]

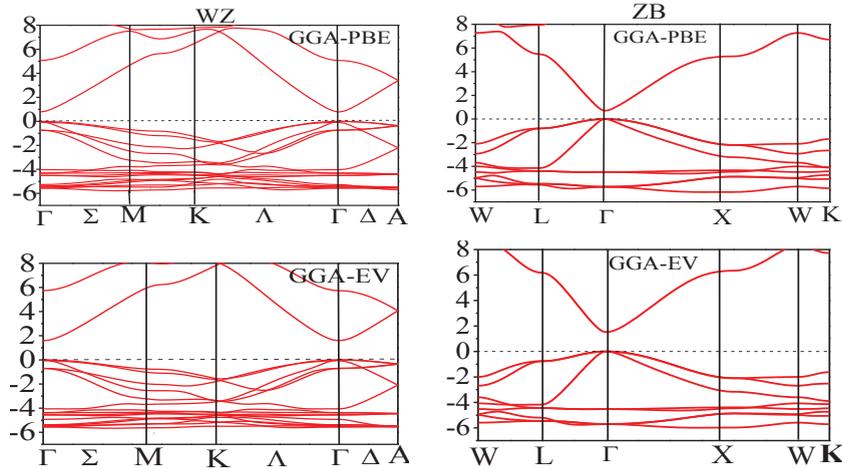


Fig. 2. Band structures of WZ, ZB of ZnO phases according to GGA-PBE and GGA-EV exchange correlation potentials.

Total density of states (DOS) results calculated for WZ and ZB of ZnO phases with GGA-PBE and GGA-EV are shown in Fig.3. Since the total and partial DOS profiles are similar for GGA-PBE and GGA-EV. The schematic representation of the total and partial DOS calculated using GGA-EV shows that the VB for ZnO is mostly dominated by Zn-d and O-p states. For the WZ phase the bands ranging from  $-6.6$  to  $-4$  eV are due to the Zn-3d states, whereas the O-2p states lie in the range from  $-5.941$  to  $0$  eV. For the ZB phase, Zn-d and O-p states appear in the energy range from  $-5.96$  to  $0$  eV, with maximum intensity at  $-5.55$  and  $-1.49$  eV, respectively. The two phases exhibit similar crystal symmetry and hybridization of states, with Zn atoms tetrahedral coordinated to O atoms. Both structural systems have strong hybridization of Zn-d and O-p states at the  $\Gamma$  point in the BZ, which causes coulomb repulsion and pushes the VB in the vicinity of Fermi level, and thus results in band gap narrowing [29].

### 3.3. Optical properties

#### Dielectric function

Among the most important parameter in an optical study, we can notice the dielectric function of the system. It is a complex quantity given as an addition of the real part  $\epsilon_1(\omega)$  and the imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  given by the following equation [30]:  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ .  $\epsilon_2(\omega)$  is directly related to the electronic band structure [45] and can be derived from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states, while  $\epsilon_1(\omega)$  can be obtained from  $\epsilon_2(\omega)$  using the Kramer–Kronig transformation [31]. A schematic over view of the dispersive part  $\epsilon_1(\omega)$  and the absorptive part  $\epsilon_2(\omega)$  for the tow ZnO phases calculated using GGA-PBE and GGA-EV are shown in Fig. 4. A shift in the absorption edge for  $\epsilon_2(\omega)$  towards higher energy is evident for GGA-EV compared to GGA-PBE.

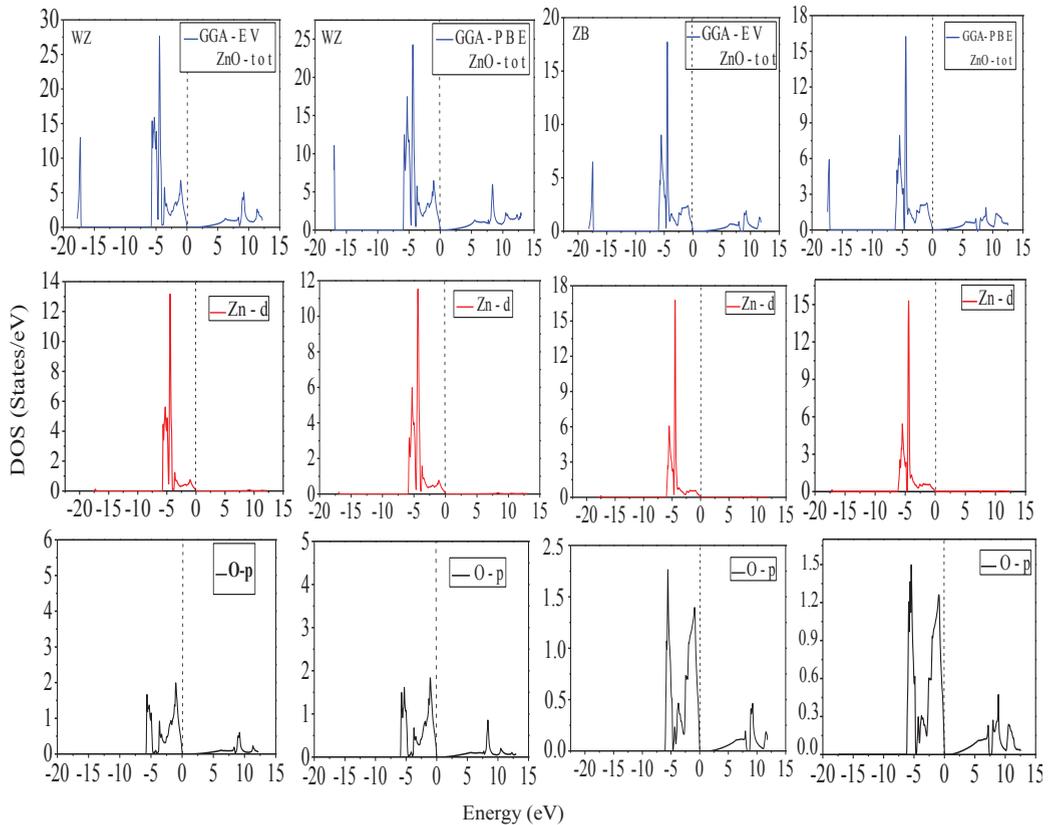


Fig. 3. Total and partial density of states for WZ, ZB of ZnO phases according to GGA-PBE and GGA-EV exchange correlation potentials.

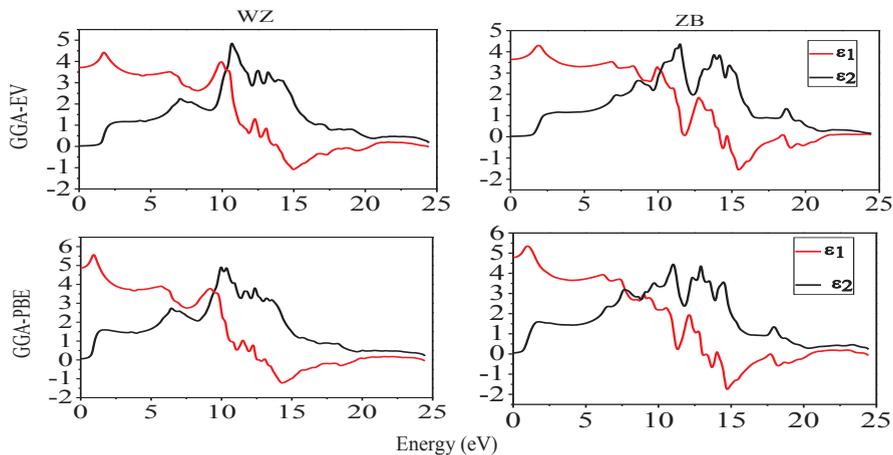


Fig. 4. Dielectric function for WZ and ZB of ZnO phases according to GGA-PBE, GGA-EV exchange correlation potentials. The black and red lines represent the imaginary and real parts of the dielectric function.

This is in agreement with the electric transition theory of the dielectric response, according to which the low energy edge of  $\epsilon_2(\omega)$  is related to the selection rules for electron transition in an optical one-photon process. The starting point for the optical absorption edge should be at least greater than the energy gap of the electronic

structure [32] for photo electron- induced transition between occupied and unoccupied states. Since the dielectric function results obtained with GGA-PBE and GGA-EV are qualitatively similar. For the WZ phase,  $\epsilon_2(\omega)$  exhibits three major peaks at 2.82, 7.06 and 10.65 eV (Fig. 4.black lines). These peaks were at 1.52, 6.47 and 10.02 eV GGA-PBE pseudo-potential calculations. The first and third peaks originate from direct optical transition of electrons between Zn-4s and O-2p and between O-2s and Zn-3d states, respectively. The second peak may be due to electron transition between O-2p and Zn-3d states. Peaks for the ZB phase can mainly be attributed to electron transition between O-2p and Zn-3d states. The Fig. 4 with red lines represents the real part of the dielectric function  $\epsilon_1(\omega)$ , which has three major peaks for the WZ phase at 1.71, 6.47 and 9.93 eV. However, these peaks are at 0.93, 5.75 and 9.28 eV according to GGA-PBE. Moreover, the three peaks are more intense for GGA-EV than GGA-PBE results. There is a steep decrease in  $\epsilon_1(\omega)$  intensity after the third peak and the parameter reaches zero at 13.84 and 12.54 eV for GGA-EV and GGA-PBE, respectively. After reaching a minimum value at 15.01 and 14.30 eV for GGA-EV and GGA-PBE, respectively, the intensity of  $\epsilon_1(\omega)$  again starts to increase with energy. Furthermore, the peaks for  $\epsilon_1(\omega)$  correspond to troughs for  $\epsilon_2(\omega)$ .

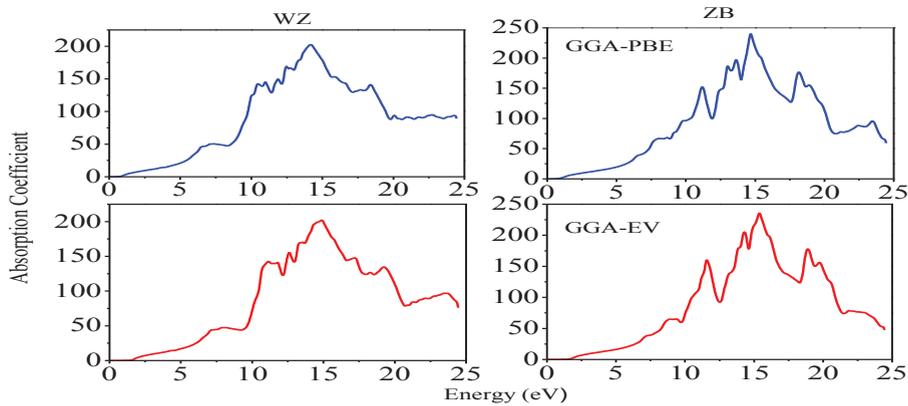


Fig. 5. Absorption coefficient for WZ and ZB phases according to GGA-PBE, GAA-EV exchange correlation potentials.

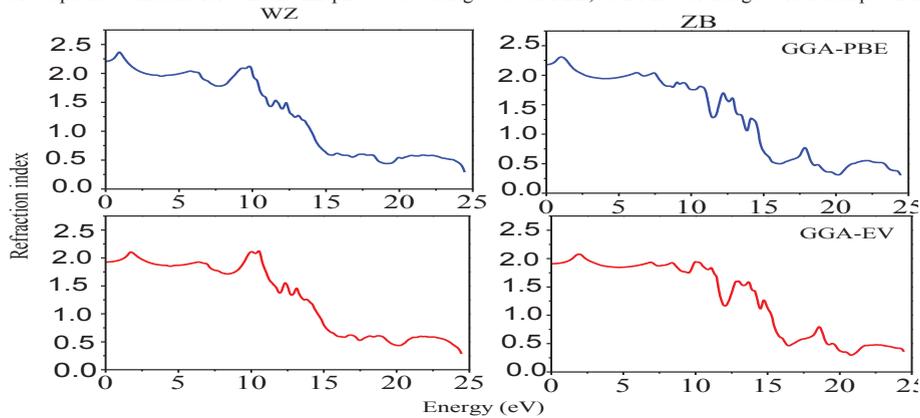


Fig. 6. Refraction index for WZ and ZB phases according to GGA-PBE, GAA-EV exchange correlation potentials.

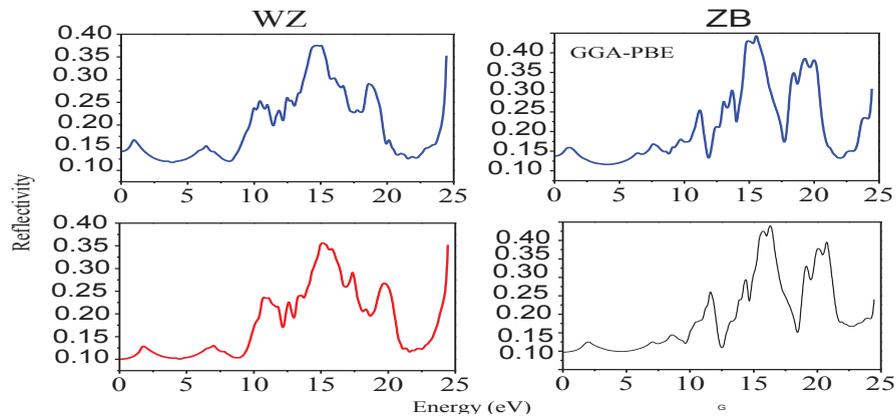


Fig. 7. Reflectivity for WZ and ZB phases according to GGA-PBE, GAA-EV exchange correlation potentials.

Other optical parameters such as absorption coefficient  $\alpha(\omega)$ , refractive index  $n(\omega)$  and reflectivity  $R(\omega)$  [43]. For optical devices, the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  is important. We first discuss  $\alpha$  and then discuss the other constants. From Fig.5. we can see the absorption coefficient of ZnO the major peak in the GGA-EV absorption spectrum for WZ is at 14.38 eV. However, in the GGA-PBE spectra it occurs at lower energy of and 14.12 eV. For ZB this peaks are in 15.40, 14.69 eV respectively. The optical absorption mainly originates from inter band electron excitation between the valence and the conduction bands. All of the absorption peaks can be corresponded to the peaks of  $\epsilon_2(\omega)$  spectra for GGA-EV and GGA-PBE in WZ and ZB phases deduced from the same electron transition. E.g. the first absorption peak corresponding to the first peak of  $\epsilon_2(\omega)$  spectra, deduced from the direct electron transitions from the O-2p states in valence band to the Zn-4s states in conduction band. The other optical constants are also important in designing optical devices. For example, the refraction  $n(\omega)$  and reflectivity  $R(\omega)$  shows in Fig.6. and Fig.7. respectively. When the energy is equal to zero, in WZ the refractive index  $n_0$  is 1.93 and 2.20 eV, and the reflectivity  $R_0$  is 0.10 and 0.14 eV for GGA-EV, and GGA-PBE, respectively. In ZB are  $n_0$  (1.91, 2.19eV),  $R_0$  (0.098, 0.13eV), respectively. The peaks of  $n(\omega)$  and  $R(\omega)$  can be observed in the curves, which are corresponding to the ones in  $\epsilon_2(\omega)$ , respectively.

#### 4. Conclusion

We studied the electronic and optical properties of WZ and ZB ZnO phases using GGA-PBE and GGA-EV for optical properties. The GGA-EV scheme yielded a wider VB and a narrower d band compared to the GGA-PBE results. The greater separation between O-p and Zn-d bands according to GGA-EV reduces the p-d repulsion and thus results in a wider band gap than GGA-PBE and is more consistent with experimental measurements. Optical properties calculated using GGA-EV was also in good agreement with experimental data and the results were better than for GGA-PBE. Our GGA-EV results for electronic properties are better in comparison to GGA-PBE; improvements in the XC functional are required for reliable results in DFT-based approaches for excited-state properties. Although GGA-EV results for optical properties are better in comparison to GGA-PBE.

## References

- [1] R. Ondo-Ndong, G.Ferblantier, M.AIKalfioui, A.Boyer, A.Foucaran, J.Cryst.Growth 255(2003)130.
- [2] Y.F.Gao, M. Nagai, Y.Masuda, F.Sato, K.Koumoto, J.Cryst. Growth 286 (2006)445.
- [3] A.P.chatterjee, P.M.Mitra, A.K.Mukhopadhyay, J.Mater.Sci.34 (1999)4225.
- [4] T.Minami, Semicond. Sci. Technol. 20(2005)35.
- [5] S.Saleh, H.Elsimary, A.Zaki, S.Ahmed, WSEAS Trans.Electron. 3(2006)192.
- [6] T.Minami, T.Miyata, K.Ihara, Y.Minamino, S.Tsukada, ThinSolid Films 494 (2006) 47.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 244.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [12] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [13] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [14] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 219.
- [15] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [16] L.J. Sham, M. Schluter, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1888.
- [17] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [18] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [19] Z. Charifi, H. Baaziz, A.H. Reshak, Phys. Stat. Solidi b 244 (2007) 3154.
- [20] A. Ashrzafi, C. Jagadish J. Appl. Phys. 102 (2007) 071101.
- [21] A. Segura, J.A. Sans, F.J. Manjon, A. Munoz, M.J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 278.
- [22] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjon, B. Mari, A. Munoz, M.J. Herrera- Cabrera, Microelectron. J. 36 (2005) 928.
- [23] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B 53 (1996) 11425.
- [24] P. Blaha, et al., Wien2k, in: K. Schwarz (Ed.), An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating the Crystal PropertiesVienna University of Technology, Austria, 2001.
- [25] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944)244.
- [27] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmuller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 73 (2006) 245212.
- [28] S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958.
- [29] X.B. Chen, L. Qi, M.Z. Ma, Q. Jing, G. Li, W.K. Wang, R.P. Liu, Solid State Commun. 145 (2008) 267.
- [30] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [31] H. Tributsch, Z. Naturf.A32 A (1977) 972.
- [32] R. Chowdhury, S.Adhikari, P.Rees, Physica B405 (2010) 4763.
- [33] U.Ozgurmetal., J. Appl. Phys. 98,041301 (2005)
- [34] S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58 (1998) 14102 5
- [35] S.X.Cui, W.X.Feng, H.Q.Hu, Z.B.Feng, Y.X.Wang, J.AlloysCmpds.476(2009)306
- [36] B.Amrani, I.Chiboub, S.Hiadi, T.Benmessabih, N.Hamdadou,SolidStateCommun.137 (2006)395.
- [37] U.H.Bakhtiar et al. /Materials Science in Semi-conductor Processing 16(2013)1162– 1169
- [38] Y.Z.Zhu, G.D.Chen, H.G.Ye, Phys.Rev.B77 (2008)245209.
- [39] A.Ashrafi, A.Ueta, H.Kumano, I.Suemune, J.Cryst.Growth 221(2000)435
- [40] A.Mang, K.Reimann, S.Rubenacke, Solid State Commun.94 (1995)251.
- [41] G.M.Kalvius, D.W.Mitchell, T.P.Das, P.Blaha, K.Schwarz, M.P.Pasternak, Phys.Rev.B53 (1996)11425.
- [42] F.S.Decremp, F.Datchi, A.M.Saitta, A.Polian, S.Pascarelli, A.DiCicco,P.Iti.e. J.F.Baudelet,Phys.Rev.B68(2003)104101.
- [43] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee, Physical Review B: Condensed Matter 62 (2000) 8828.
- [44] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B. H. Zhao, J. Appl. Phys. 101 (2007) 083705.
- [45] Y.G.Zhang,G.B.Zhang,Y.X.Wang,J.Appl.Phys.109(2011)063510.

# Ab-Initio Calculations of Structural, Electronic, and Dielectric Properties of ZnO

H.I. Berrezoug<sup>#1</sup>, A.E. Merad<sup>#2</sup>, A. Zerga<sup>\*3</sup>, Z. Sari Hassoun<sup>\*4</sup>

<sup>#</sup>Theoretical Physics laboratory, physic Department, Abou-Bakr Belkaïd University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>1</sup> hibaa.imane@yahoo.fr

<sup>2</sup> merad\_a@yahoo.fr

<sup>\*3</sup>URMER, physic Department, Abou-Bakr Belkaïd University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>3</sup> a\_zerga@yahoo.fr

<sup>\*4</sup>MECACOMP, Mechanical Engineering Department, Abou-Bakr Belkaïd University, P.O. Box 119 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>4</sup>sarihassounz@yahoo.com

**Abstract**— In the present study the results of an ab-initio theoretical study of the electronic structural and optical properties corrected by scissor of zinc oxide in wurtzite phase using an implementation of the FP method(L) APW in the framework of the density functional theory (DFT); the potential for exchange and correlation is treated within the generalized gradient approximation of the Engel-Vosko GGA-EV for the calculation of electronic and optical properties of ZnO. To validate our approach, we compare the results of electronic properties with those obtained using the generalized gradient approximation parameterized by Perdew, Burk and Emzerhop Perdew (GGA-PBE). The frequency dependent complex dielectric function  $\epsilon(\omega)$  is calculated as well as the reflectivity and absorption coefficient. Our calculations show that the optical absorption edge to  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$  are located around 3.19 eV. The structural properties, the band structure and density of states are present. The lattice constants of ZnO calculated in this study are in agreement with the experimental values and the band gap obtained by the GGA-EV yielded a broad and narrow valence band relative to GGA-PBE. Moreover, EV-GGA yielded a large separation between the states d of Zn and states p of O, thereby reducing the repulsion p-d and therefore improved the energy band.

**Keywords**— ZnO, the theory of density functional theory, the approach of pseudo-potential, electronic properties, optical properties.

## I. INTRODUCTION

A comprehensive understanding of the physical properties of materials from the macro level to the

atomic scale is required for device applications. Thus, tremendous theoretical and experimental efforts are to studying the fundamental properties of existing materials and to searching for new materials. Theoretical studies are based on analytical models or computer simulations. Calculations with analytical models are mostly based on experimentally derived parameters, but derivation of these parameters is often challenging. Moreover, local effects that usually occur at the atomic scale cannot be described by models based on mean field approximations. Hence, simpler microscopic theories are needed to provide information similar to simpler mean-field-like models [1]. To date, one of the most accurate and effective microscopic theories in computational materials science is density functional theory (DFT) [2, 3], which efficiently describes the ground-state physical properties of electronic systems using GGA-PBE [4, 5] as the exchange-correlation energy functional. However, DFT calculations with GGA-PBE do not properly interpret the excited-state properties, which results in underestimation of the band gap and over estimation of electron delocalization, particularly for systems with localized d and f electrons [6, 7].

In these approximations, the orbital-independent potential is taken in to account to calculate the Kohn-Sham energy gap, which is not comparable to the true gap, which is the ionization potential I minus the electron affinity A [8]. Several approaches for exchange correlation (XC) functional have been used to estimate the electronic band gap energy, including GW approximation and hybrid functional. Although the GW approach and hybrid functional reproduce the electronic band structure and the corresponding electronic band gap energy comparable to experimental measurements, deviations in the predicted energy gap have been noted, even with the HSE-like hybrid functional

[9]. GGA-EV, another form of XC potential suggested by Engel and Vosko [10], yields better values for the electronic parameters [11, 12]. In this study we investigated the use of GGA-EV for the band gap and electronic properties of ZnO.

ZnO is valuable for semiconductor applications because of its wide and direct band gap of 3.44 eV and high exciton binding energy of 60 meV. Suitable electronic, optical piezoelectric properties of ZnO make it a material of choice in the field of electronics, photonics, acoustics and sensing [13]. Many researchers have focused attention on ZnO for its potential use in the field of spin-tronics and opto-electronics.

However, for applications in opto-electronics, controlled p- type conductivity is required, which is still challenging to attain in ZnO.

ZnO exists in hexagonal wurtzite (WZ) phase under ambient and can be obtained in zinc blende (ZB) phase by growing it on a cubic substrate, which is important for controlled p-type conductivity. Many studies have reported on ZnO in WZ and ZB phases [14, 15]. To the best of our knowledge, the optical properties of ZnO have scarcely been reported and therefore further studies are warranted.

We carried out a comprehensive study of the electronic and optical properties of ZnO in WZ and ZB phases using the full potential linearized augmented plane-wave plus local orbital (FP-L(APW+lo)) method designed within the framework of DFT at the level of GGA-EV as the XC potential. To validate our approach, we compared the results obtained with those for GGA-PBE.

## II. METHODOLOGY

Calculations of the non-Centro-symmetric hexagonal semi-conductor ZnO with wurtzite structure are performed, the space group is P6<sub>3</sub>mc. We have used the experimental lattice constant [16, 13]. We carried out DFT calculations for the structural properties of ZnO in WZ and ZB type phases, electronic and optical properties in WZ phases using FP L(APW+lo) computational methodology. We used the XC potential proposed by Engel and Vosko, GGA-EV. To check the validity of this XC potential, calculations with GGA-PBE were also performed for comparison. All calculations were performed using WIEN2k code [17], which is a practical implementation of FP-L (APW +lo). In our computations, RMT values were chosen as 1.85u.a for zinc and 1.64u.a for oxygen. The plane-wave cut-off was taken such that  $K_{\max} \times R_{MT} = 8.5$ . For good energy convergence we used 445 k points in the special irreducible Brillouin zone (BZ). To obtain accurate results, the total energy was converged to  $10^{-4}$ Ryd/unit cell in our self-consistent calculations. An easy way to

comply with the conference paper formatting requirements is to use this document as a template and simply type your text into it.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Structural properties

We calculated the total energy as a function of the unit-cell volume around the equilibrium cell volume  $V_0$ . Fig.1 shows the calculated total energies versus volume for the wurtzite phase of ZnO. The calculated total energies are fitted to an empirical functional form (the third-order Murnaghan equation) [18] to obtain an analytical interpolation of our computed points from which to calculate derived structural properties.

The calculated structure parameter, the other theoretical prediction and the experiment results are presented in Table I. It is shown that our calculation agrees well with the other experimental and theoretical results.

TABLE I  
STRUCTURES PARAMETERS OF WURTZITE ZNO.

a(Å)	c(Å)	u	B0(GPa)	B'	Reference
3.294	5.316	0.378	129.1357	4.4240	This work
3.258	5.22	0.382	181	4	Exp. [19]
3.25	5.204		183	4	Exp. [20]
3.283	5.309	0.3786	131.6	4.2	Theor.[21]
3.292	5.2922	0.3802	133.7	4.05	Theor.[22]
3.292	5.292	0.3802	133.7	3.8	Theor.[23]

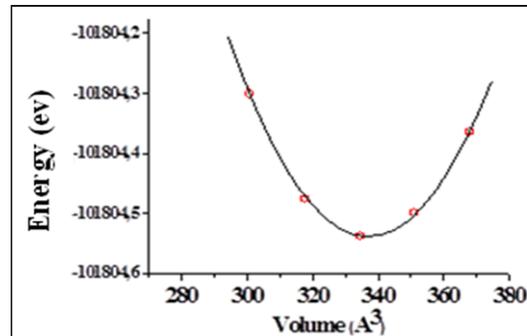


Fig. 1 The variation of the total energy as a function of volume in wurtzite phase (B4).

### B. Electronic properties

The electronic band structure of ZnO calculated for WZ phase within GGA-PBE and GGA-EV is shown in Fig.2 and Fig.3 respectively. The valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at the  $\Gamma$  point in the BZ, resulting in a direct band gap. In the VB, the O-p orbital that exhibits t<sub>2g</sub> symmetry is strongly hybridized to the Zn-d orbital with the same symmetry, two-fold degeneracy exists because of band folding along the [111]/[0001] direction. The band gap values computed according to GGA-PBE and GGA-EV are listed in Table II along with

experimental values and other theoretical calculations.

It is evident from the data that the GGA-PBE band gap results are in excellent agreement with available theoretical results, but are underestimated in comparison to experimental data. This is because of the simpler form of these XC functional and their lack of flexibility in giving precise values of the XC energy and its charge derivative simultaneously. However, GGA-EV compensates this deficiency and reproduces better results for the band gap values. It has been successfully applied in several studies to investigate the electronic properties of solids and yields results that are comparable to experimental values because of better choice of the XC potential in this approximation.

Total density of states (DOS) results calculated for WZ phase with GGA-PBE and GGA-EV are shown in Fig.4. Since the total and partial DOS profiles are similar for GGA-PBE, and GGA-EV, we only discuss the calculated GGA-EV DOS here. The schematic representation of the total and partial DOS calculated using GGA-EV shows that the VB for ZnO is mostly dominated by Zn-d and O-p states. The bands ranging from  $-6.6$  to  $-4$  eV are due to the Zn-3d states, whereas the O-2p states lie in the range from  $-5.941$  to  $0$  eV. This phase exhibit similar crystal symmetry and hybridization of states, with Zn atoms tetrahedral coordinated to O atoms. Both structural systems have strong hybridization of Zn-d and O-p states at the  $\Gamma$  point in the BZ, which causes coulomb repulsion and pushes the VB in the vicinity of Fermi level, and thus results in band gap narrowing.

### C. Optical properties

1) *Dielectric function:* The frequency dependent dielectric function  $\epsilon(\omega)$  that describes the optical properties of matter is defined as  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ; where  $\epsilon_1(\omega)$  and  $\epsilon_2(\omega)$  are the real and imaginary parts, respectively.

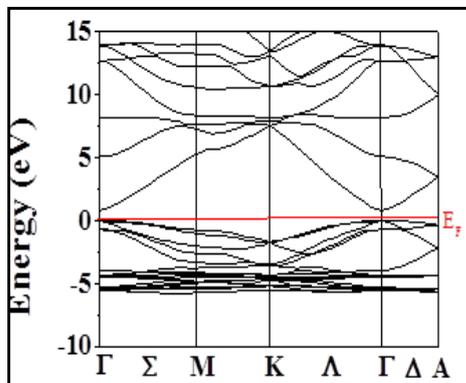


Fig. 2 Electronic band structure calculated by GGA-PBE of wurtzite ZnO

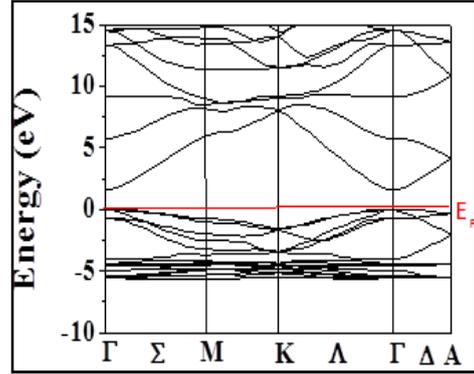


Fig. 3 Electronic band structure calculated by GGA-EV of wurtzite ZnO

TABLE III  
VALEURS DES ENERGIES DES BANDES INTERDITES DE LA PHASE WURTZITE.

ZnO	Our cal.		Other cal.	expt.
	GGA-PBE	GGA-EV		
$E_g(\Gamma v \rightarrow \Gamma c)$	0.783	1.80	0.764 <sup>a</sup> , 0.838 <sup>a</sup> , 1.702 <sup>a</sup> , 0.81 <sup>b</sup> , 0.80 <sup>c</sup> , 0.98 <sup>d</sup>	3.44 <sup>e</sup>
$M v \rightarrow M c$	6.051	6.753	6.260 <sup>f</sup> , 6.854 <sup>f</sup>	
$K v \rightarrow K c$	9.182	9.665	9.457 <sup>f</sup> , 8.915 <sup>f</sup>	
$A v \rightarrow A c$	3.806	4.304	3.652 <sup>f</sup> , 2.47 <sup>f</sup>	
Reference	<sup>a</sup> Ref[24], <sup>b</sup> Ref[25], <sup>c</sup> Ref[26] <sup>d</sup> Ref[27], <sup>e</sup> Ref[28], <sup>f</sup> Ref[29]			

$\epsilon_2(\omega)$  is directly related to the electronic band structure [30] and can be derived from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states, while  $\epsilon_1(\omega)$  can be obtained from  $\epsilon_2(\omega)$  using the Kramer-Kronig transformation [31]. Our optical properties are scissor corrected [32, 33] by 1.74eV. This value is the difference between the calculated (1.80 eV) and measured (3.54eV) energy gaps [34].

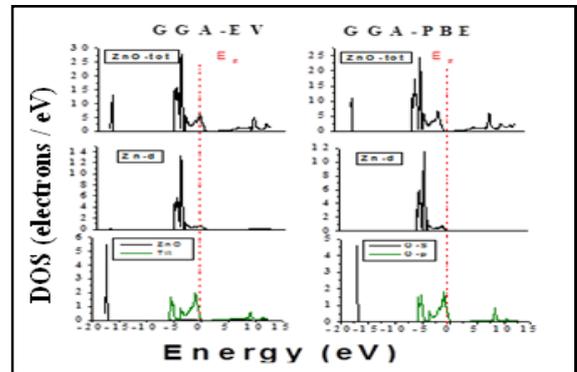


Fig. 4 Densities of states of ZnO (total and partial) to wurtzite phase

Fig.5 displays the variation of the imaginary (absorptive) part of the electronic dielectric

function  $\epsilon_2(\omega)$ . We note that there is a considerable anisotropy between  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ . Our analyses of the  $\epsilon_2(\omega)$  curve shows that the threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs around 3.19 eV. This corresponds to the  $\Gamma_v - \Gamma_c$  splitting which gives the threshold for direct optical transitions between the highest valence and the lowest conduction band. We can see from the figure that  $\epsilon_2(\omega)$  shows a sharp rise after 3.19eV. We define the absorption edge as the energy at which this sharp rise cuts the energy axis. Beyond this point, the curve rises rapidly due to the fact that the number of points contributing towards  $\epsilon_2(\omega)$  increases abruptly. The peaks in the optical response are caused by the electric-dipole transitions between the valence and the conduction bands. The critical points are followed by a small hump situated around 4.55eV for  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ . The principle peak in the spectra is situated around 12.44 and 14.42eV for  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$  respectively. The main peak in the  $\epsilon_2(\omega)$  spectra are followed by two small humps localized at around 8.86 eV for  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ , and 9.11 and 12.94 eV for  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ . From the imaginary part of the dielectric function  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$  the real part  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_1^{zz}(\omega)$  is calculated by using the Kramers–Kronig relations. The results of our calculated  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_1^{zz}(\omega)$  spectra are shown in Fig.6. The static dielectric constant  $\epsilon_1(0)$  is given by the low energy limit of  $\epsilon_1(\omega)$ . The calculated value of  $\epsilon_2^{xx}(0)$  and  $\epsilon_1^{zz}(0)$  the uniaxial anisotropy  $[\delta\epsilon = (\epsilon_{0//} - \epsilon_0) / \epsilon_{tot}]$  is 0.

2) *Optical constants:* The optical constant are important in designing optical devices. We used Eqs. (1)– (3) to calculate the constants: the absorption coefficient  $\alpha(0)$ , reflectivity  $R(0)$  and real part of the refractive index  $n(0)$  [35], respectively. The calculations are performed between 0 and 25 eV. The results are shown in Fig. 5.

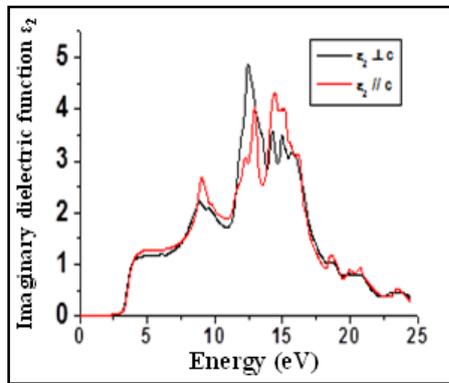


Fig. 5 The imaginary dielectric functions of ZnO.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (1)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (2)$$

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

For optical devices, the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  is important. We first discuss  $\alpha$  and then discuss the other constants. From Fig.7; we can see the absorption edge of ZnO is 3.33 eV, as we also note three important peaks 13.09, 16.46, 21.06 eV corresponding to the peak of  $\epsilon_2(\omega)$ . For the refractive index and the reflectivity are shown in Fig.8 and Fig.9 respectively. We can see that spectra show an anisotropic behaviour between the two components. So when the energy equal to zero, the refractive index  $n(0)$  is 1.76 and the reflectivity  $R(0)$  is 0.07, There are three major peaks for  $n(\omega)$  (3.55, 8.36, 12.23) and  $R(\omega)$  (12.95, 17.04, 21.63) following the direction xx corresponding to peaks in  $\epsilon_2(\omega)$ .

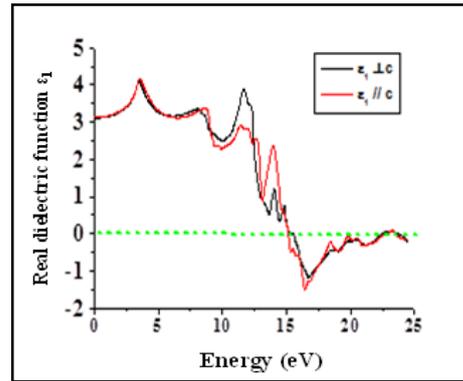


Fig. 6 The real dielectric functions of ZnO.

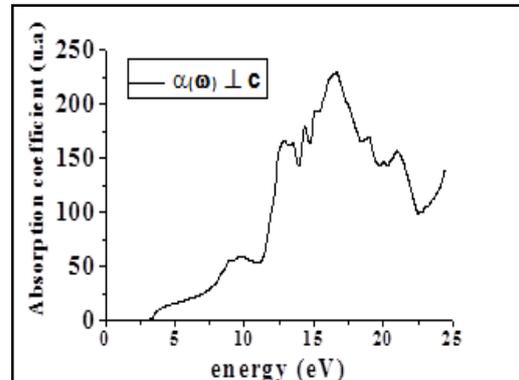


Fig. 7 Absorption coefficient of ZnO.

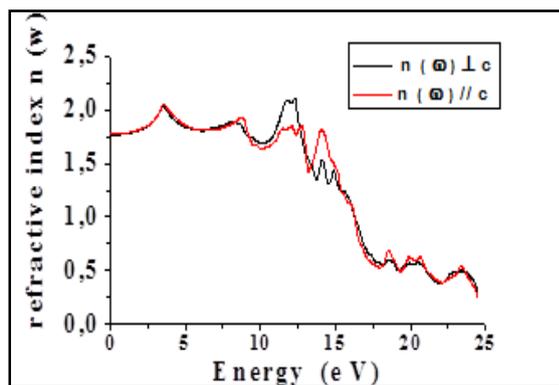


Fig. 8 Refractive index of ZnO.

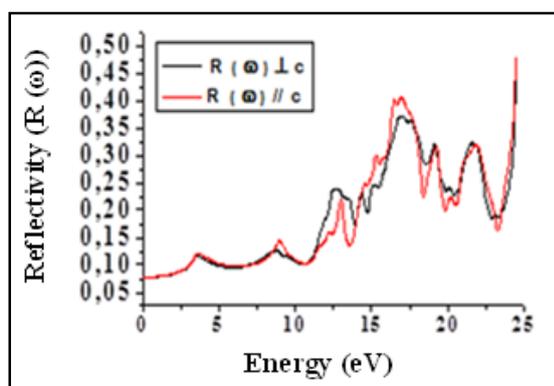


Fig. 9 The reflectivity of ZnO.

#### IV. CONCLUSION

We have performed first principle calculations of structural properties, band structure, density of states and optical properties susceptibilities, for the ZnO using the pseudo potential method. The structural properties are in agreement with the other theoretical and experimental results. It was accomplished by calculating the GGA-EV wide and narrow valence band compared with the results calculated by the GGA-PBE. The greater separation between O-p and Zn-d bands according to GGA-EV reduces the p-d repulsion and thus results in a wider band gap than GGA-PBE and is more consistent with experimental measurements. Our calculations show that the edges of optical absorption for  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  and  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$  are located around 3.19eV.

#### REFERENCES

[1] S.Sanvito,G.Theurich,N.A.Hill,J.Supercond.Nov.Mag.15 (2002)85  
 [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev.B136 (1964)684.  
 [3] W. Kohn, L. J. Sham, Phys.Rev.140 (1965) A1133.  
 [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett.77 (1996)3865.

[5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett.78 (1997)1396.  
 [6] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys.Rev.B44 (1991)943.  
 [7] M. V. Ganduglia Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Surf. Sci. Rep. 62(2007)219  
 [8] F. Tran, P. Blaha, Phys.Rev.Lett.102 (2009)226401.  
 [9] J. Uddin, G. E. Scuseria, Phys.Rev.B74 (2006)245115.  
 [10] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev.B47 (1993)13164.  
 [11] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B50 (1994)7279.  
 [12] Z. Charifi, H. Baaziz, A. H. Reshak, Phys. Stat. Solidib 244 (2007)3154.  
 [13] U. Özgüür, D. Hofstetter, H. Morkoc, Proc.IEEE98 (2010)1255.  
 [14] J.E.Jaffe, J.A.Snyder, Z.J.Lin, A.C.Hess, Phys.Rev.B62 (2000)1660.  
 [15] S. Lmpijumnong, S. Jungthawan, Phys.Rev.B70 (2004) 054104.  
 [16] S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58 (1998) 14102 5.  
 [17] 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.  
 [18] F. D. Murmaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944)244.  
 [19] F. S. Decrempe, F.Datchi, A.M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. DiCiccio, P. Iti. e. J, F. Baudelet, Phys. Rev. B68 (2003)104101.  
 [20] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller,  
 [21] G. M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Phys. Rev.B53 (1996) 11425.  
 [22] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev.B73 (2006) 24 5212.  
 [23] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, Phys. Rev. B 62 (2000) 1660.  
 [24] U.H. Bakhtiar, Materials Science in Semi-conductor Processing 16 (2013) 1162– 1169.  
 [25] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Solid State Commun.137 (2006)395.  
 [26] S.X. Cui, W.X. Feng, H.Q. Hu, Z.B.Feng, Y.X. Wang, J. Alloys Cmpds. 476 (2009) 306.  
 [27] X.B. Chen, L. Qi, M.Z. Ma, Q. Jing, G. Li, W.K. Wang, R.P. Liu, Solid State Commun.145 (2008) 267.  
 [28] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94 (1995) 251.  
 [29] S. Iardjane, Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de semi-conducteurs sous forme de couches minces: Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, Université of Tlemcen, 2008.  
 [30] Y.G. Zhang, G.B. Zhang, Y.X. Wang, J. Appl. Phys. 109 (2011) 063510.  
 [31] H. Tributsch, Z. Naturf.A32 A (1977) 972.  
 [32] B.F. Levine, Phys. Rev. B7 (1973) 2600 (and references there in).  
 [33] F. Nastos, B. Olejnik, K. Schwarz, J.E. Sipe, Phys. Rev. B72 (2005) 045223.  
 [34] Carbon 67 (2014) 214–220  
 [35] S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee, Physical Review B: Condensed Matter 62 (2000) 8828.

## Résumé

Les Oxydes Conducteurs Transparents (TCO) s'étudient actuellement pour des applications de dispositifs optoélectroniques, en raison de leurs propriétés spécifiques telles que faible absorption et réflectivité, avec une conductivité électrique élevée et une transmission optique dans la région du spectre visible. L'oxyde de zinc (ZnO) peut être considéré comme un candidat alternatif à l'oxyde d'indium (ITO), le dopage et le co-dopage de ZnO améliore ses propriétés électroniques et optiques.

Dans ce contexte, une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques tels que les structures de bandes, les densités d'états totales et partielles et les densités de charge, ainsi que les propriétés optiques telles que les fonctions diélectriques, l'indice de réfraction, la réflectivité, la réfraction et l'énergie loss sont effectuées pour le ZnO pure, le ZnO dopé en gallium (GZO) et le ZnO co-dopé en gallium et Aluminium (AGZO). La méthode utilisée est celle des pseudo-potentiels ondes planes augmentées et linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et avec le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ).

**Mots – clefs :** TCO, DFT, calcul ab-initio, (Ga, Al) dopé ZnO, Al-Ga co-dopé ZnO.

## Abstract

Transparent Conductive Oxides (TCOs) are currently being studied for applications of optoelectronic devices, due to their specific properties such as low absorption and reflectivity, with high electrical conductivity and optical transmission in the region of the visible spectrum. Zinc oxide (ZnO) can be considered an alternative candidate to indium oxide (ITO), doping and co-doping of ZnO improves its electronic and optical properties. In this context, an ab initio study of structural, electronic properties such as band structures, total and partial state densities and charge densities, as well as optical properties such as dielectric functions, refraction, reflectivity, refraction and loss energy are performed for pure ZnO, gallium-doped ZnO (GZO) and gallium- aluminum co-doped ZnO (AGZO). The method used is that of the augmented and linearized pseudo-potentials of planar waves in the framework of DFT and with the modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ).

**Keywords:** TCO, DFT, ab-initio calculation, (Ga, Al) doped ZnO, Al-Ga co-doped ZnO.

## ملخص

تدرس حاليا الموصلات المؤكسدة الشفافة (TCO) لتطبيقات الأجهزة البصرية الإلكترونية، بسبب خصائص محددة، مثل انخفاض الانعكاسية، والإمتصاص، مع الموصلية الكهربائية العالية والبث البصري في المنطقة الطيفية المرئية. يمكن اعتبار أكسيد الزنك (ZnO) كمرشح بديل لأكسيد الإنديوم (ITO). يحسن التدعيم الخصائص الإلكترونية والبصرية لأكسيد الزنك.

في هذا السياق، نقوم بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية مثل بنية الشريط، وكثافة الحالة الكلية والجزئية لكثافة الشحنة، وكذلك الخصائص البصرية مثل الوظائف العازلة، مؤشر الانكسار والانعكاس، وفقدان الطاقة. كل تلك الخصائص تدرس على أكسيد الزنك النقي، أكسيد الزنك المدعم بالغاليوم (GZO) وأكسيد الزنك المدعم بالغالسيوم والألومنيوم (AGZO). الطريقة المستخدمة في هذا البحث هي طريقة شبه الكمونات للموجات المستوية و المتصاعدة والخطية في إطار نظرية الوظيفة ذات الكثافة (DFT) و كذلك بواسطة الكمونات المتبادلة من نوع بيك-جونسون Becke-Johnson (mBJ).

كلمات مفتاحية: TCO, DFT, حساب طريقة ab-initio, ZnO مدعم Ga, ZnO مدعم Ga-Al.