

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques, Informatiques et Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière  
Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM)

## THÈSE

En Vue de l'Obtention du Diplôme de  
Doctorat en Troisième Cycle

Domaine : Sciences de la Matière      Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée par

**DOGHMANE Nozha El Ahlem**

*Intitulée*

**Etude des propriétés physico-chimiques d'un oxyde semi-conducteur dopé**

Soutenue le : .../.../2024

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

M <sup>r</sup> MEDDOUR Athmane	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Président
M <sup>me</sup> CHETTIBI Sabah	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
M <sup>r</sup> TOUAM Tahar	Prof.	Univ. Badji Mokhtar – Annaba	Co-encadreur
M <sup>r</sup> HADJOUJJA Bouzid	Prof.	Univ. Badji Mokhtar – Annaba	Examinateur
M <sup>r</sup> BELFARHI Brahim	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examinateur

**Année Universitaire : 2023/2024**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail, comme preuve de respect, de gratitude et de reconnaissance à :*

*L'âme de mes GRANDS PARENTS*

*La mémoire de ma tante Ilhem*

*L'être la plus chère de ma vie, l'amour, qui m'a bénie par ses prières, sa présence dans ma vie et la référence de ma réussite : Très chère Mamita Naziha*

*Mon support dans la vie, mon précieux offre de Dieu qui n'a pas cessé de m'encourager, me soutenir et m'inculquer les bonne valeurs : Mon cher Papitou Aziz*

*Mon adorable frère Housseem*

*Je ne saurai te remercier comme il se doit*

*Mon cher Mari Elfahem*

*Pour ton soutien, ta présence et ta gentillesse*

*Ma grand-mère, mes oncles et mes tantes.  
Que Dieu vous protège et vous offre le meilleur.*

*Ma belle famille*

*Je voudrais vous exprimer mes affections et mes gratitudees*

*Tous ceux qui me sont chers...*

*Nozha El Ahlem*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma. Je remercie vivement **Prof. Sabah CHETTIBI**, Directrice du L2PM et Directrice de la Thèse de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire et d'avoir accepté de diriger les travaux de recherche présentés dans cette thèse. Je tiens à affirmer que vos encouragements, votre accompagnement, votre confiance, votre simplicité et votre disponibilité ainsi que votre modestie et vos discussions fructueuses m'ont été d'un grand apport pour mener à bien ce travail de recherche d'actualité. Qu'il me soit permis de vous présenter à travers ce travail le témoignage de mon grand respect et l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement mon co-encadreur **Prof. Tahar TOUAM**, Laboratoire des Semi-Conducteurs (LSC), Université Badji Mokhtar -Annaba. Vous m'avez fait un grand honneur en dirigeant et en suivant ce sujet de recherche d'actualité. Je vous remercie de votre disponibilité, de vos encouragements, vos précieux conseils, votre gentillesse, et vos qualités humaines. Veuillez croire à l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon grand respect.

Je suis infiniment sensible à l'honneur que **Prof. Athmane MEDDOUR**, Doyen de la Faculté des Mathématiques, Informatiques et Sciences de la Matière, m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je vous remercie pour votre soutien et particulièrement pour votre sympathie.

Mes considérations les plus distinguées vont au **Prof. Bouzid, HADJOUJJA**, LSC, Université Badji Mokhtar-Annaba pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance.

Mes chaleureux remerciements vont également au **Prof. Brahim BELFARHI**, Directeur du Centre Intensif des Langues, Université 8 Mai 1945 Guelma qui a accepté aimablement de juger ce travail. Cet honneur me touche infiniment.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres des autres Laboratoires ayant collaboré de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail de recherche. Je les remercie pour leur soutien et leur aide, en particulier :

**Prof. Abdellaziz DOGHMANE**, Directeur du Laboratoire des Semi-Conducteurs, Université Badji Mokhtar –Annaba

**Prof. Azeddine CHELOUCHE**, Laboratoire de Génie de l'Environnement, et Chef de Département de Physique, Université de Bejaia.

**Dr. Fatiha CHALLALI**, *Prof. Associée*, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR CNRS 3407, Université Sorbonne Paris Nord, France.

**Dr. Mohamed BAAZAOU**, *Prof. Associé*, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Université de Monastir, Tunisie.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance au **Dr. Malika DOGHMANE**, L2PM, (MCA) Université 8 Mai 1945 Guelma pour son aide, ses conseils, sa disponibilité et sa patience. Merci pour tout.

J'apprécie également le soutien, la présence et la gentillesse de mon Mari que je remercie infiniment.

Mes sincères remerciements vont à tous mes enseignants qui m'ont guidée vers le chemin de la réussite ; j'espère que cette thèse soit le reflet de la bonne formation que j'ai reçue.

Que mes collègues étudiants et doctorants soient remerciés pour la bonne ambiance qui a régné durant toutes les années d'études et particulièrement pour le partage des expériences et la collaboration. Merci à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, *aux plus merveilleux de tous les parents, j'exprime ici l'expression de ma profonde affection, mon amour et ma reconnaissance. Votre dévouement, vos sacrifices et vos conseils sont pour moi une référence. Votre confiance, votre soutien, vos encouragements, votre présence dans ma vie et toutes les valeurs que vous m'avez inculquée m'ont été d'une importance capitale dans la réalisation de ce travail.*

## ملخص

يحظى حالياً أكسيد الزنك ZnO، كأكسيد ناقل شفاف، باهتمام متزايد لتطوير تطبيقات تكنولوجية جديدة بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية الممتازة بالإضافة إلى وفرته وتكلفته المنخفضة وعدم ساميته. وبالتالي، لتحسين والتحكم في أداء مركباته، فإن الفهم الأفضل لخصائصه والظواهر الفيزيائية المتولدة أصبحت أولوية عالمية. في هذا السياق، وباستخدام المقاربة النظرية والتجريبية، قمنا في هذه الأطروحة بدراسة هذا النصف الناقل بشكله الحجمي وبطبقات رقيقة. تم إجراء التحقيقات النظرية بواسطة برنامج الحساب Wien2k لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية والكهروحرارية لهذه المادة المتعددة الأشكال. من بين التقريبات المختلفة التي تمت دراستها، اخترنا الأكثر دقة والأكثر ملاءمة وهي التقريب المشترك PBE و PBE-mBJ لدراسة خصائص الطور الأكثر استقراراً، wurtzite، من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالألمنيوم (AZO) بتركيزات مختلفة 2%، 6.25%، 12.5%، حيث أظهرت نتائجنا أن أكسيد الزنك النقي لديه فجوة طاقة مباشرة تبلغ 2.81 إلكترون فولط، وسلوك نصف ناقل من النوع n، وأقوى امتصاص يحدث في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، أعلى من 9 إلكترون فولط، وانتقال عالي في الطيف المرئي وعتبة الناقلية الضوئية عند 2.8 إلكترون فولط. أدت دراسة وتحليل الخواص الحرارية (S,  $\sigma$ ,  $\kappa$ , FP, ZT) عند درجات حرارة مختلفة (300 كلفن – 900 كلفن) إلى استنتاج مفاده أن أكسيد الزنك يمكن اعتباره مادة كهروحرارية جيدة بسبب القيمة العالية لمعامل التميز الذي يقترن من الوحدة. أما بالنسبة لـ AZO، فقد سجلنا انخفاضاً في حجم الخلية الفائقة، وزيادة في الفجوة الضوئية، وانخفاضاً في الانعكاسية، وزيادة في معامل الامتصاص، وامتصاصاً أكبر في الاتجاه zz للأشعة تحت الحمراء. لقد أظهرنا أيضاً أن AZO مادة كهروحرارية جيدة وأن ناقلية الحرارة تعتمد بشدة على درجة الحرارة. علاوة على ذلك، بالنسبة للدراسة التجريبية، تم استخدام نظام الرش المغناطيسي RF متعدد المصادر في تكوين متحد البؤر لوضع، فوق مساند من الزجاج والكوارتز، طبقات ثنائية AZO/Cu بسمك ثابت قدره 65 نانومتر من AZO وبسمك متغير للنحاس: 4 نانومتر، 7 نانومتر، 10 نانومتر و13 نانومتر. تمت دراسة العينات التي تم الحصول عليها بعدة تقنيات (XRD، AFM، قياس الطيف الضوئي، تأثير هول) لتحديد خصائصها الميكروبنوية (الحجم البلوري)، والمورفولوجية (الخشونة)، والضوئية (النفاذية والتألق الضوئي) والخصائص الكهربائية ( $\mu$ ،  $\rho$ ، n). استنتجنا أن هذه الطبقات الثنائية هي من النوع n بسبب هيمنة طبقة ZnO. إضافة على ذلك، تتأثر الخصائص الفيزيائية والإلكترونية الضوئية بسمك طبقة النحاس والمسند. ولوحظ أفضل أداء إلكتروني ضوئي مع الزجاج كمسند وسمك النحاس 13 نانومتر. أظهرت كذلك الدراسة المقارنة بين البنيات Cu/AZO/glass و AZO/Cu/glass أن الخواص الضوئية والكهربائية تتأثر كثيراً بسمك طبقة النحاس بطريقة متشابهة نوعياً لكلا البنيتين. ومع ذلك، فإن استخدام البنية AZO/Cu/glass يحسن الخصائص، وخاصة الناقلية، للطبقات الثنائية للتطبيقات الجديدة المحتملة.

**الكلمات المفتاحية:** ZnO، طبقات رقيقة، Wien2k، الخصائص البنوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية، الخصائص الكهروحرارية، الرش المغناطيسي RF

## Abstract

Zinc oxide, ZnO, as a transparent conductive oxide, is currently receiving a great interest for the development of new technological applications due to its excellent physicochemical properties as well as its abundance, low cost and non-toxicity. Thus, to improve and control the performance of its devices, a better understanding of its characteristics and the physical phenomena generated has become a universal priority. In this context, using both theoretical and experimental approaches, we studied in this thesis this semiconductor in its bulk form and as thin layers. Theoretical investigations were carried out by the Wien2k code to determine the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of this polymorph. Among the various approximations tested, we opted for the most precise and the most adequate which is the combined PBE and PBE-mBJ approximation to study the properties of the most stable phase, wurtzite, of pure and Al-doped ZnO (AZO) with different concentrations: 2%; 6.5% and 12.5%. It was found that pure ZnO has a direct energy gap of 2.81 eV, an n-type semiconductor behavior, the strongest absorption is in the UV region, above 9 eV, high transmission in the visible spectrum and an optical conductivity threshold at 2.8 eV. The study and analysis of the thermoelectric properties ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ , FP, ZT) at different temperatures (300 K – 900 K) led to the conclusion that ZnO can be considered as a good thermoelectric material due to its high value of the merit factor which approaches unity. While for the AZO, we obtained a decrease in the volume of the supercell, an increase in the optical gap, a reduction in reflectivity, an increase in the absorption coefficient and a greater absorption along the  $zz$  direction in the IR. We also showed that AZO is a good thermoelectric material and its thermal conductivity is strongly dependent on temperature. Furthermore, for the experimental study, the multi-source RF magnetron sputtering system in confocal configuration was used to deposit AZO/Cu bilayers with a constant thickness of 65 nm of AZO on glass and quartz substrates and varying Cu thicknesses: 4 nm, 7 nm, 10 nm and 13 nm. The samples obtained were characterized by several techniques (XRD, AFM, spectrophotometry, Hall effect) to determine their microstructural (crystallite size), morphological (roughness), optical (transmittance and Photoluminescence) and electrical ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $n$ ) characteristics). It was shown that these bilayers are n-type due to the dominance of the ZnO layer. Moreover, the physical and optoelectronic properties depend on the thickness of the Cu layer and the substrate. The best optoelectronic performance was noted with glass as substrate and a Cu thickness of 13 nm. The comparative study between the Cu/AZO/glass and AZO/Cu/glass structures showed that both the optical and electrical properties strongly depend on the Cu layer thickness in a qualitatively similar way for both structures. However, the use of AZO/Cu/glass configurations improves the properties, particularly the conductivity, of the bilayers for possible new applications.

**Keywords:** *ZnO, thin films, Wien2k, structural properties, electronic properties, optical properties, thermoelectric properties, RF magnetic sputtering.*

## Résumé

L'oxyde de zinc, ZnO, en tant qu'oxyde conducteur transparent, reçoit actuellement un intérêt croissant pour le développement de nouvelles applications technologiques grâce à ses excellentes propriétés physico-chimiques ainsi que son abondance, son faible coût et sa non-toxicité. Ainsi, pour améliorer et maîtriser les performances de ses dispositifs, une meilleure compréhension de ses caractéristiques et des phénomènes physiques engendrés est devenue une priorité universelle. Dans ce contexte, en utilisant les deux approches théorique et expérimentale, nous avons étudié dans cette thèse ce semi-conducteur sous sa forme massif et en couches minces. Les investigations théoriques ont été effectuées par le code Wien2k pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de ce polymorphe. Parmi les diverses approximations testées, nous avons opté pour la plus précise et la plus adéquate qui est l'approximation combinée PBE et PBE-mBJ pour étudier les propriétés de la phase la plus stable, wurtzite, de ZnO pur et dopé à l'Al (AZO) avec différentes concentrations : 2 % ; 6,5 % et 12,5 %. Nos résultats ont démontré que le ZnO pur possède un gap d'énergie direct de 2,81 eV, un comportement semi-conducteur de type n, la plus forte absorption est dans la région UV, au-dessus de 9 eV, une transmission élevée dans le spectre visible et un seuil de conductivité optique à 2,8 eV. L'étude et l'analyse des propriétés thermoélectriques ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $FP$ ,  $ZT$ ) à différentes températures (300 K – 900 K) a permis de conclure que ZnO peut être considéré comme un bon matériau thermoélectrique grâce à sa valeur élevée du facteur de mérite qui s'approche de l'unité. Quant à l'AZO, nous avons enregistré une diminution du volume de la supercellule, une augmentation du gap optique, une réduction de la réflectivité, une augmentation du coefficient d'absorption et une absorption plus importante le long de la direction zz dans l'IR. Aussi, nous avons montré que l'AZO est un bon matériau thermoélectrique et sa conductivité thermique est fortement dépendante de la température. Par ailleurs, pour l'étude expérimentale, le système de pulvérisation magnétron RF multi-sources en configuration confocale a été utilisé pour déposer, sur des substrats en verre et en quartz, des bicouches AZO/Cu avec une épaisseur constante de 65 nm d'AZO et des épaisseurs variables de Cu : 4 nm, 7 nm, 10 nm and 13 nm. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, AFM, spectrophotométrie, effet Hall) pour déterminer leurs caractéristiques microstructurales (taille des cristallites), morphologiques (rugosité), optiques (transmittance et photoluminescence,) et électriques ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $n$ ). Il en résulte que ces bicouches sont de type n dû à la dominance de la couche de ZnO. De plus, les propriétés physiques et optoélectroniques dépendent de l'épaisseur de la couche de Cu et du substrat. La meilleure performance optoélectronique a été relevée avec le verre comme substrat et une épaisseur de Cu de 13 nm. En outre, l'étude comparative entre les structures Cu/AZO/verre et AZO/Cu/verre a montré qu'aussi bien les propriétés optiques qu'électriques dépendent fortement de l'épaisseur de la couche Cu d'une façon qualitativement similaire pour les deux structures. Cependant, l'utilisation des configurations AZO/Cu/verre améliore les propriétés en particulier la conductivité des bicouches pour d'éventuelles nouvelles applications.

**Mots clés :** ZnO, couches minces, Wien2k, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, propriétés thermoélectriques, pulvérisation magnétique RF.

# Sommaire

ملخص	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviations et symboles	xv
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Propriétés fondamentales et applications de ZnO pur et dopé</b>	
I.1 INTRODUCTION	10
I.2 STRUCTURE CRISTALLINE	11
I.2.1 Caractéristiques	11
I.2.2 Phase wurtzite	12
I.2.3 Phase zinc blende	13
I.2.4 Phase rock salt	14
I.2.5 Stabilité des phases ZnO	16
I.3 DOPAGE DE ZnO	17
I.3.1 Importance du dopage	17
I.3.2 ZnO pur et dopé	18
I.3.3 Éléments dopants de ZnO	19
1.3.3.1 Dopage aux métaux de transition	19
1.3.3.2 Dopage aux éléments de terres rares	20
1.3.3.3 Dopage aux métaux nobles	22
I.4 DOPAGE DE ZnO PAR L'ALUMINIUM	23
I.5 PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES	24
I.5.1 Caractéristiques générales	24
I.5.2 Paramètres optiques	2
I.5.2.1 Absorbance	26
I.5.2.2 Coefficient d'absorption	26
I.5.2.3 Coefficient d'extinction	27
I.5.3 Structure des bandes d'énergie	28
1.5.3.1 Diagramme des bandes d'énergie	28
1.5.3.2 Effet de la température	29
I.5.4 Énergie de liaison de l'exciton	29
I.6 APPLICATIONS	30
I.7 CONCLUSIONS	33
REFERENCES	34

**Chapitre II : Méthodes de calculs**

II.1	INTRODUCTION	46
II.2	ÉQUATION DE SCHRÖDINGER	47
	II.2.1 Mise en équation	47
	II.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	49
II.3	SOLUTIONS DE <i>SE</i> VIA LA FONCTION D'ONDE	50
	II.3.1 Approximation de Born–Oppenheimer	50
	II.3.2 Théorie de Hartree	51
	II.3.3 Théorie de Hartree - Fock	52
II.4	THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	53
	II.4.1 Notions de base	53
	II.4.2 Théorie classique de la fonctionnelle de la densité	50
	II.4.3 Théorie générale	55
II.5	DEVELOPPEMENT DE LA DFT	56
	II.5.1 Contexte de la DFT	56
	II.5.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	57
	II.5.3 Théorie de Kohn-Sham	58
	II.5.4 Théorie de la DFT corrigée en densité	60
	II.5.6 Stratégie d'amélioration de la DFT	60
II.6	RÉSOLUTION DE L'ÉCHANGE ET DE LA CORÉLATION	61
	II.6.1 Approximation de la Densité Locale	62
	II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé	64
	II.6.3 Paramétrage de LDA et GGA	65
	II.6.3.1 LDA-VWN et LDA-PWC	65
	II.6.3.2 PBEsol	66
	II.6.4 TB-mBJ	67
II.7	APPRENTISSAGE PAR MACHINE	68
	II.7.1 Notions introductives	68
	II.7.2 Processus <i>ML</i> dans la découverte de nouveaux matériaux.	68
II.8	CONCLUSIONS	69
	RÉFÉRENCES	72

**Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation de ZnO**

III.1	INTRODUCTION	84
III.2	MÉTHODES D'ÉLABORATION DE COUCHES MINCES	85
	III.2.1 Dépôt physique	86
	III.2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur	86
	III.2.1.2 Évaporation thermique	87
	III.2.1.3 Pulvérisation	88
	III.2.2 Dépôt chimique	90
	III.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur	90
	III.2.2.2 Méthode sol - gel	91

III.3 SYNTHÈSE DE ZnO	92
III.3.1 ZnO monocristallin massif	92
III.3.2 Synthèse de couches minces de ZnO	93
III.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	96
III.4.1 Diffraction des rayons X	96
III.4.1.1 Montage expérimental	96
III.4.1.2 Principe	97
III.4.1.3 Utilisations	98
III.4.2 Spectroscopie Raman	99
III.4.2.1 Instrumentation et principe	99
III.4.2.2 Utilisations	100
III.4.3 Microscope à force atomique	101
III.4.3.1 Instrumentation et principe	102
III.4.3.2 Utilisations	104
II.4.4 Effet Hall	105
II.4.4.1 Historique	105
III.4.4.2 Principe	107
III.4.4.3 Utilisations	108
III.5 CONCLUSIONS	109
RÉFÉRENCES	110

## **Chapitre IV : Détermination de l'approximation optimale, de la stabilité de phases et des propriétés du ZnO pur**

IV.1 INTRODUCTION	118
IV.2 DÉTAILS DE CALCUL	119
IV.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	120
IV.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	125
IV.4.1 Structure de bandes	125
IV.4.2 Densité d'état	127
IV.5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES	127
IV.5.1 Fonction diélectrique	129
IV.5.2 Indice de réfraction	131
IV.5.3 Coefficient d'extinction.	132
IV.5.4 Réflectivité	133
IV.5.5 coefficient d'absorption et conductivité optiques	134
IV.6 PROPRIÉTÉS THERMOELECTRIQUES	136
IV.6.1 Coefficient de Seebeck	136
IV.6.2 Conductivité électrique	137
IV.6.3 Conductivité thermique	138
IV.6.4 Facteur de puissance	139
IV.6.5 Facteur de mérite	140
IV.7 CONCLUSIONS	141
RÉFÉRENCES	143

## Chapitre V : Investigation des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'AZO

V.1	INTRODUCTION	151
V.2	METHODOLOGIE	152
V.3	PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	154
	V.3.1 Paramètres du réseau	154
	V.3.2 Diffraction des rayons-X	155
V.4	PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	157
	V.4.1 Structure de bandes d'énergie	157
	V.4.2 Densité d'états	160
V.5	PROPRIÉTÉS OPTIQUES	162
	V.5.1 Fonction diélectrique	162
	V.5.2 Réflectivité	164
	V.5.3 Coefficient d'absorption	165
IV.6	PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES	167
	IV.6.1 Coefficient de Seebeck	167
	IV.6.2 Conductivité thermique	170
	IV.6.3 Facteur de puissance	171
	IV.6.4 Facteur de mérite	172
IV.7	CONCLUSIONS	173
	RÉFÉRENCES	175

## Chapitre VI : Détermination expérimentale des propriétés de bicouches AZO/Cu et Cu/AZO : effets du substrat et de l'épaisseur de Cu

VI.1	INTRODUCTION.	183
VI.2	ELABORATION DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO	184
VI.3	ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'AZO/Cu	185
	V.3.1 Analyse par DRX	185
	V.3.2 Taille des cristallites	188
VI.4	TOPOGRAPHIE DE BICOUCHES AZO/Cu	189
VI.5	CARACTERISATIONS OPTIQUES AZO/Cu	192
	V.5.1 Transmittance	192
	V.5.2 Photoluminescence	195
VI.6	PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'AZO/Cu	199
VI.7	ÉTUDE COMPARATIVE DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO	203
	VI.7.1 Analyse structurale et topographique	204
	VI.7.2 Propriétés optiques	204
	VI.7.3 Paramètres électriques	206
VI.7	CONCLUSIONS	208
	RÉFÉRENCES	210

**Conclusion générale** 214

**Annexe : Méthodes à ondes planes augmentées** 220

## Liste des figures

Figure	Légende	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1.</b>	Photographies typiques des cristaux de ZnO	12
<b>Figure I.2.</b>	Structures cristallines de ZnO wurtzite : (a) coordination tétraédrique des atomes de Zn et O, (b) cellule unitaire et (c) Paramètres hexagonale wurtzite	13
<b>Figure I.3.</b>	Structure cristalline de ZnO zinc blende	14
<b>Figure I.4.</b>	Structure cristalline de ZnO rock salt	15
<b>Figure I.5.</b>	Énergie totale par rapport au volume pour les trois phases de ZnO; le zéro d'énergie est la somme des énergies totales d'un Zn isolé et d'un atome d'O isolé	16
<b>Figure I.6.</b>	Structure d'une supercellule de (a) ZnO et (b) ZnO dopé au Cu	20
<b>Figure I.7.</b>	Structure atomique autour de l'atome d'Eu substitué en ZnO. Les sphères bleues, rouges et grises sont respectivement des atomes d'Eu, O et Zn	21
<b>Figure I.8.</b>	Structure atomique de la super-cellule ZnO 3×3×2 dopée avec Ag en remplacement des atomes d'oxygène (AgO), en remplacement des atomes Zn (AgZn) et en position interstitielle (Ag <sub>i</sub> )	22
<b>Figure I.9.</b>	Diagramme schématique montrant le voisinage de l'impureté Al dans la structure wurtzite de ZnO	23
<b>Figure I.10.</b>	Description schématique visualisant les propriétés structurales, optiques, électriques de ZnO	25
<b>Figure I.11.</b>	Gaps d'énergie optiques extraits de $(\alpha.E)^2$ en fonction de l'énergie photonique du film mince de ZnO à 78 et 300 K	27
<b>Figure I.12.</b>	ZnO hexagonal (a) diagramme de bandes et (b) structure et symétries	28
<b>Figure I.13.</b>	Différents domaines d'applications de ZnO pur et dopé	31
<b>Figure I.14.</b>	Différents dispositifs à base de ZnO pur et/ou dopé	32

<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1.</b>	Étapes habituelles de la DFT	55
<b>Figure II.2.</b>	Illustration des quatre étapes d'apprentissage automatique appliqué pour la prédiction de nouveaux matériaux	68
<b>Figure II.3.</b>	Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger	71
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1.</b>	Carte conceptuelle illustrant les techniques physico-chimiques d'élaboration de couches minces	85
<b>Figure III.2.</b>	Schéma PVD	86
<b>Figure III.3.</b>	Schéma de l'évaporation thermique. (a) Évaporation thermique résistive. (b) Évaporation par faisceau d'électrons	87
<b>Figure III.4.</b>	Schéma du système de pulvérisation	89
<b>Figure III.5.</b>	Processus de pulvérisation RF	89
<b>Figure III.6.</b>	Processus de dépôt chimique en phase vapeur	90
<b>Figure III.7.</b>	Schéma représentatif du procédé sol-gel pour l'élaboration de couches minces de ZnO	91
<b>Figure III.8.</b>	Monocristal d'oxyde de zinc élaboré par procédé hydrothermal	93
<b>Figure III.9.</b>	Représentation schématique de la dépendance de la structure du revêtement en fonction de la température du substrat et de la pression de l'argon pour le dépôt par pulvérisation cathodique	94
<b>Figure III.10.</b>	Photo du diffractomètre à poudre PT-APXRD	97
<b>Figure III.11.</b>	Illustration de la diffraction des rayons X	98
<b>Figure III.12.</b>	Schéma du spectromètre Raman	99
<b>Figure III.13.</b>	AFM de type Nanosurf, équipement de Laboratoire de recherche	101
<b>Figure III.14.</b>	Diagramme schématique des principes de fonctionnement de l'AFM	102
<b>Figure III.15.</b>	Illustration schématique des principes de l'AFM. Le scanner est composé de trois composants piézoélectriques qui contrôlent le mouvement horizontal (x et y) et vertical (z) de l'échantillon	103
<b>Figure III.16.</b>	Représentation schématique des effets Hall, (a) effet Hall conventionnel, (b) effet Hall anormal (AHE), (c) effet Hall de spin	106

	(SHE), (d) effet Hall quantique (QHE), (e) effet Hall anormal quantique (QAHE) et (f) effet Hall de spin quantique (QSHE)	
<b>Figure III.17.</b>	Système de mesure effet Hall HMS-3000	107
<b>Figure III.18.</b>	Schéma illustratif de l'effet Hall	107
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Figure IV.1.</b>	Cellules unitaires de : (a) RS-ZnO, (b) ZB-ZnO et (c) WZ-ZnO	120
<b>Figure IV.2.</b>	Énergie totale en fonction du volume pour (a) B1-ZnO, (b) B3-ZnO et (c) B4-ZnO pur calculée par différentes approximations (LDA, WC, PBEsol, PBE)	122
<b>Figure IV.3.</b>	Spectres DRX pour (a) RS-ZnO, (b) ZB-ZnO et (c) WZ-ZnO	124
<b>Figure IV.4.</b>	Structures des bandes électroniques des trois phases de ZnO calculées avec les approximations PBE et PBE-mBJ: (a) PBE-B1, (b) PBE-B3, (c) PBE-B4, (d) PBE-mBJ-B1, (e) PBE-mBJ-B3, (f) PBE-mBJ-B4. Le niveau de Fermi est situé à $E = 0$ eV	125
<b>Figure IV.5.</b>	TDOS (a) et PDOS (b et c) de la phase wurtzite-ZnO pur	128
<b>Figure IV.6.</b>	Fonction diélectrique de B4-ZnO pur : (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.	130
<b>Figure IV.7.</b>	Indice de réfraction de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires dans les approximations TB-mBJ	132
<b>Figure IV.8.</b>	Coefficient d'extinction de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires dans les approximations TB-mBJ.	133
<b>Figure IV.9.</b>	Coefficient de réflexion de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires avec les approximations TB-mBJ	134
<b>Figure IV.10.</b>	Influence de l'énergie sur (a) le coefficient d'absorption optique et (b) la conductivité optique de B4-ZnO pur, pour les composantes parallèles et perpendiculaires.	135
<b>Figure IV.11.</b>	Coefficient de Seebeck pour B4-ZnO pur en fonction (a) du potentiel chimique à différentes températures et (b) de la température.	137

<b>Figure IV.12.</b>	Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K.	138
<b>Figure IV.13</b>	Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K	139
<b>Figure IV.14.</b>	Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K	140
<b>Figure IV.15.</b>	Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K	141
<b>Chapitre V</b>		
<b>Figure V.1.</b>	Structure de la supercellule hexagonale 2×2×6 de ZnO dopé : (a) AZO à 2 % Al, (b) AZO à 6,25 % Al et (c) AZO à 12,5 % Al.	153
<b>Figure V.2.</b>	Spectres DRX pour (a) AZO à 2 % Al, (b) AZO à 6,25 % Al et (c) AZO à 12,5 % Al.	156
<b>Figure V.3.</b>	Structure des bandes d'énergie pour (a) AZO à 2 %, (b) AZO à 6,25 % et (c) AZO à 12,5 %.	158
<b>Figure V.4.</b>	Variation du gap optique en fonction des concentrations d'Al incorporés dans le ZnO	160
<b>Figure V.5.</b>	TDOS et PDOS de ZnO dopé en Al: (a) AZO à 2 % et (b) AZO à 12,5 %.	161
<b>Figure V.6.</b>	Fonction diélectrique de ZnO dopé en aluminium à 2% et à 12,5%: (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire	163
<b>Figure V.6.</b>	Réflectivité calculée pour ZnO pur et dopé en Al à 2 % et à 12,5 %	164
<b>Figure V.7.</b>	Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie calculée pour ZnO dopé en Al à 2 % et à 12,5 %	166
<b>Figure V.8.</b>	Variations du coefficient de Seebeck en fonction (a) du potentiel chimique et (b) de la température pour 2 % Al	168
<b>Figure V.9.</b>	Variations de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour 2% Al à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K	170
<b>Figure V.10.</b>	Variations du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour 2 % Al à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K	171

<b>Figure V.11.</b>	Variations du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour 2% AZO à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K	172
<b>Chapitre VI</b>		
<b>Figure VI.1.</b>	Représentation schématique du système de pulvérisation RF multi-sources en configuration confocale	184
<b>Figure VI.2.</b>	Spectres DRX des couches AZO et bicouches AZO/Cu déposées sur des substrats (a) en verre et (b) en quartz	186
<b>Figure VI.3.</b>	Taille des cristallites des couches AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■)	189
<b>Figure VI.4.</b>	Images 2D obtenues par AFM pour les couches AZO et les bicouches AZO/Cu bicouches déposées sur verre (a) et sur quartz (b) pour différentes épaisseurs de Cu	190
<b>Figure VI.5.</b>	Rugosité de la couche AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■)	191
<b>Figure VI.6.</b>	Spectres de la transmittance optique des couches AZO et des bicouches AZO/Cu à des épaisseurs différentes de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz	193
<b>Figure VI.7.</b>	Transmittance moyenne de la couche AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).	195
<b>Figure VI.8.</b>	Spectres de la photoluminescence dans l'intervalle 375 – 650 nm pour les couches AZO et bicouches AZO/Cu à différents épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz.	196
<b>Figure VI.9.</b>	Spectres de la photoluminescence dans l'intervalle 730 – 800 nm des couches AZO et bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz	198
<b>Figure VI.10.</b>	<b>Figure VI.10.</b> Variation de la résistivité (a), de la concentration des électrons (b) et de la mobilité (c) des bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).	200

<b>Figure VI.11.</b>	Effets de l'épaisseur de Cu sur les figures de mérite des bicouches AZO/Cu déposées sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).	202
<b>Figure VI.12.</b>	Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde de bicouches Cu/AZO déposées sur du verre pour différentes épaisseurs de Cu.	205
<b>Figure VI.13.</b>	Transmittance moyenne de bicouches Cu/AZO (●●●) et AZO/Cu (■ ■ ■) déposées sur des substrats en verre	206
<b>Figure VI.14.</b>	Variation de la résistivité de bicouches Cu/AZO (●●●) et AZO/Cu (■ ■ ■) déposées sur des substrats en verre	207

# Liste des tableaux

Tableau	Légende	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I.1.</b>	Caractéristiques de ZnO	15
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Tableau IV.1.</b>	Données et paramètres utilisés dans le présent le calcul	120
<b>Tableau IV.2.</b>	Paramètres des propriétés structurales des 3 phases de ZnO : Résultats obtenus par différentes approximations dans ce travail et ceux rapportés dans la littérature	123
<b>Tableau IV.3.</b>	Valeurs du gap d'énergie déduites dans ce travail à partir des approximations GGA et PBE-mBJ et celles rapportées dans la littérature pour les trois phases de ZnO	126
<b>Chapitre V</b>		
<b>Tableau V.1.</b>	Paramètres caractéristiques de l'AZO à différentes concentrations	155
<b>Tableau V.2.</b>	Gap optique déterminés pour ZnO pur et dopé en Al à 2 %, 6,25 % et 12,5 %	159
<b>Tableau V.3.</b>	Quantification des diminutions relatives de l'AZO	165
<b>Tableau V.4.</b>	Effet de la température sur le c coefficient de Seebeck pour ZnO pur et dopé en Al à 2 % et 12,5%	169
<b>Chapitre VI</b>		
<b>Tableau VI.1.</b>	Position des pics (2 $\theta$ ), FWHM, taille des cristallites, D, et rugosité, R <sub>rms</sub> , des couches AZO et bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs, déposées sur verre et quartz	187
<b>Tableau VI.2.</b>	Valeurs déterminées des paramètres ( $\rho$ , n, $\mu$ , T, FOM) des couches AZO et bicouches AZO/Cu à différents épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en verre et quartz	203
<b>Tableau VI.3.</b>	Valeurs mesurées de paramètres électriques de bicouches Cu/AZO/verre	207

## Liste des abréviations et symboles

Abréviation/ Symbole	Signification
<i>a</i>	Constante du réseau
<i>A</i>	Absorbance
<b>AFM</b>	Microscope à force atomique ( <i>Atomic Force Microscope</i> ).
<b>Ag</b>	Argent
<b>AHE</b>	Effet Hall anormal ( <i>Abnormal Hall Effect</i> ).
<b>Al</b>	Aluminium
<b>ALD</b>	Dépôt de couches atomiques
<b>Ar</b>	Argon
<b>Au</b>	Or
<b>AZO</b>	Oxyde de zinc dopé Al ( <i>Aluminum Doped ZnO</i> )
<b>B</b>	Bore
<i>B</i>	Module de compressibilité
<i>b</i>	Constante du réseau
<b>Bi</b>	Bismuth
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>B-O</b>	Approximation de Born–Oppenheimer
<b>Br</b>	Brome
<b>BV</b>	Bande de Valence.
<b>B3LYP</b>	Fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke et fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr
<i>B<sub>0</sub></i>	Module de compressibilité à pression nulle
<i>B<sub>0</sub>'</i>	Dérivée du module par rapport à la pression,
<i>C</i>	Taux d'activation thermique de l'exciton libre
<b>CCD</b>	( <i>Charged Coupled Devices</i> )
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>CdO</b>	Oxyde de cadmium
<b>Ce</b>	Cesium
<b>Cl</b>	Chlore
<b>Co</b>	Cobalt
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone
<b>CFC</b>	Cubique à face centré
<b>CSF</b>	Fonction d'état de configuration ( <i>Configuration State Function</i> )
<b>Cr</b>	Crome
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> ).

$d$	Épaisseur des films
$D$	Taille des cristallites
<b>DC</b>	Courant continu ( <i>Direct Current</i> )
<b>DC-DFT</b>	DFT corrigée en densité, ( <i>Density-Corrected DFT</i> )
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density Functional Theory</i> )
<b>DOS</b>	<i>Density Of States</i>
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X.
<b>Dy</b>	Dysprosium
$e$	Charge électrique de l'électron
$E$	Énergie
$E_a$	Énergie d'activation
$E_c$	Niveau d'énergie de la bande de conduction
$E_f$	Niveau d'énergie de Fermi
$E_g$	Energie du gap optique
$E_v$	Niveau d'énergie de la bande de valence
<b>EL</b>	Électroluminescence
$E_{Ch.}$	Énergie de cohésion
$E_{ext}$	Énergie potentielle externe
$E_H$	Énergie de Hartree
$E_i$	Énergie de l'électron dans le $i^{\text{ème}}$ état
$E_{KS}$	Énergie de Kohn-Sham
<b>Er</b>	Erbium
$E_{XC}$	Énergie d'échange-corrélation,
<b>Eu</b>	Eurpium
$E_0$	Énergie de l'état fondamental
$E(V)$	Énergie totale
<b>F</b>	Fluor
<b>Fe</b>	Fer
<b>FWHM</b>	Largeur à mi-hauteur ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ).
$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$	Fonctionnelle universelle de la densité électronique dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn
<b>FLAPW</b>	Méthode: <i>Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave</i>
<b>FOM</b>	Figure de mérite ( <i>Figure Of Merit</i> )
<b>FP-LAPW</b>	Méthode: <i>Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave</i>
$F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$	Facteur d'amélioration
<b>FWHM</b>	<i>Full-Width at Half Maximum</i>
<b>GD</b>	Décharge luminescente ( <i>Glow Discharge</i> )
<b>GaAs</b>	Arséniure de gallium
<b>Ga</b>	Gallium
<b>GaN</b>	Nitride de galium
<b>Ge</b>	Germanium
<b>GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé, ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
$G_{max}$	Paramètre d'expansion de Fourier
<b>H</b>	Hamiltonien

<b><math>H_e</math></b>	Hamiltonien électronique
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HK</b>	Hohenburg-Kohn
<b>HT</b>	Haute température
<b>HOMOCV</b>	CVD homogène ( <i>Homogenous CVD</i> ),
<b>I</b>	Courant
<b><math>I_t</math></b>	Intensité de la lumière transmise
<b><math>I(T)</math></b>	Intensité absorbée à une température finie T
<b><math>I_0</math></b>	Intensité absorbée à une température T = 0 K
<b>In</b>	Indium
<b>IR</b>	Infra rouge ( <i>Infra Red</i> )
<b>ITO</b>	Oxyde d'indium dopé à l'étain, ( <i>ITO: Indium Tin Oxide</i> )
<b><math>K_{\max}</math></b>	Maximum du vecteur d'onde dans le réseau réciproque
<b><math>k(\omega)</math></b>	Coefficient d'extinction
<b>L</b>	Longueur du trajet optique
<b>LaO</b>	Lanthane d'alumine
<b>k</b>	Points-k
<b><math>k_F(\mathbf{r})</math></b>	Vecteur d'onde de Fermi
<b>KS-DFT</b>	(Kohn-Sham)-DFT
<b>La</b>	Lanthane
<b>LCD</b>	Affichage à cristaux liquides ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
<b>LED</b>	Diode électroluminescent ( <i>Ligh Emitting Diode</i> )
<b>LDA</b>	Approximation de la Densité Locale ( <i>Local Density Approximation</i> )
<b>LDA-PWC</b>	LDA-(Perdew-Wang)
<b>LDA-VWN</b>	LDA-(Vosko-Wilk-Nusair)
<b>Li</b>	Lithium
<b>LPCVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ( <i>Low Pressure CVD</i> ).
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale ( <i>Local Spin Density Approximation</i> )
<b><math>L[\rho]</math></b>	Lagrangien
<b>M</b>	Matrice dipolaire,
<b>MBE</b>	Epitaxie par jets moléculaires ( <i>Molecular Beam Epitaxy</i> ).
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage.
<b>Mg</b>	Magnésium
<b>MgO</b>	Oxyde de magnésium
<b>ML</b>	Apprentissage par machine ou automatique ( <i>Machine Learning</i> )
<b>ML-DFT</b>	DFT à apprentissage par machine ( <i>Machine Learning -DFT</i> ),
<b>Mn</b>	Manganèse
<b>Mo</b>	Molybdène
<b>MOCVD</b>	Métal organique CVD ( <i>Metal Organic CVD</i> )
<b>MS</b>	Pulvérisation magnétron ( <i>Magnetron Spottering</i> )
<b>n</b>	Densité des porteurs de charge (électrons)
<b><math>n(\omega)</math></b>	Indice de réfraction
<b>N</b>	Nombre d'électrons
<b>Nb</b>	Niobium
<b>NBE</b>	<i>Near-Band-Edge</i>
<b>Nd</b>	Néodyme
<b>Ni</b>	Nickel

<b>NIR</b>	Infrarouge proche ( <i>Near Infra Red</i> )
<b>O</b>	Oxygène
<b>P</b>	Phosphore
<b><i>p</i></b>	Pression
<b>Pd</b>	Palladium
<b>PBE</b>	Perdew – Burke – Ernzerhof
<b>PBEsol</b>	Perdew–Burke–Ernzerhof pour les solides
<b>PECVD</b>	Plasma CVD assisté pa plasma ( <i>Plasma Enhanced CVD</i> )
<b>PE-MBE</b>	MBE assistée par plasma ( <i>Plasma Enhanced-MBE</i> )
<b>PLD</b>	Dépôt par laser pulsé ( <i>Pulsed laser deposition</i> ),
<b>Pm</b>	Prométhium
<b>Pr</b>	Praséodyme
<b>PW91</b>	Perdew–Wang 91
<b>PBE</b>	Perdew – Burke – Ernzerhof
<b>PBEsol</b>	Perdew–Burke–Ernzerhof pour les solides
<b>PDOS</b>	<i>Partial Density Of States</i>
<b>PECVD</b>	CVD assisté par plasma ( <i>Plasma Enhanced CVD</i> )
<b>PES</b>	Énergie potentielle surfacique ( <i>Potential Energy Surface</i> )
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>PLD</b>	Ablation laser pulsé ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> ).
<b>Pt</b>	Platine
<b>PVD</b>	Dépôt physique en phase vapeur ( <i>Physical Vapor Deposition</i> ).
<b>PW91</b>	Perdew–Wang 91
<b>P6<sub>3mc</sub></b>	Groupe d'espace de ZnO wurtzite
<b>QHE</b>	Effet Hall quantique ( <i>Quantum Hall Effect</i> ),
<b>QSHE</b>	Effet Hall de spin quantique ( <i>Quantum Spin Hall Effect</i> )
<b>QM</b>	Mécanique quantique ( <i>Quantum Mechanics</i> )
<b>QMC</b>	Quantum Monte Carlo
<b>RE</b>	Terres rares ( <i>Rare Earth</i> )
<b>RE</b>	Radio Fréquence
<b>R<sub>H</sub></b>	Coefficient de Hall
<b>rms</b>	Moyenne de la racine carrée ( <i>Root Mean Square</i> ).
<b>R<sub>rms</sub></b>	Rugosité (rms)
<b>R<sub>MT</sub></b>	Rayon de Muffin-Tin
<b>RPBE</b>	<i>Revised Perdew–Burke–Erzernhof</i>
<b>RS</b>	Rock salt
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance carrée ( <i>Sheet resistance</i> )
<b>RPBE</b>	Revised Perdew–Burke–Erzernhof
<b>RT</b>	Température ambiante ( <i>Room Temperature</i> )
<b>r<sub>s</sub></b>	Rayon de Seitz ou de Wigner-Seitz
<b>R(<math>\omega</math>)</b>	Réflexivité
<b>S</b>	Soufre
<b>Sb</b>	Antimoine
<b>SE</b>	Équation de Schrödinger ( <i>Schrödinger Equation</i> )
<b>SCF</b>	Champ auto-cohérent ( <i>Self-Consistent Field</i> )
<b>SHE</b>	Effet Hall de spin ( <i>Spin Hall Effect</i> )
<b>Si</b>	Silicium

<b>SiC</b>	Carbure de silicium
<b>SEM</b>	Microscope électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de silicium, silica
<b>Sm</b>	Samarium
<b>Sn</b>	Étain
<b>Sol-gel</b>	Solution-gélification.
<b>STM</b>	Microscope à effet tunnel ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> )
<b>S(r)</b>	Gradient de densité réduit, sans dimension
<b>T</b>	Transmittance optique
<b><math>\hat{T}</math></b>	Opérateur d'énergie cinétique
<b>TB-mBJ</b>	Tran–Blaha modifié par Beck Johnsonson
<b>TCO</b>	Oxyde conducteur transparent ( <i>Transparent Conductive Oxide</i> )
<b>TDOS</b>	<i>Total Density Of States</i>
<b>T<sub>e</sub></b>	Énergie cinétique totale des électrons
<b>T<sub>n</sub></b>	Énergie cinétique totale des noyaux
<b>T<sub>s</sub></b>	Énergie cinétique du système sans interaction
<b>T<sub>s</sub>[<math>\rho(\mathbf{r})</math>]</b>	La somme des énergies cinétiques des électrons
<b>TCO</b>	Oxyde transparent conducteur ( <i>Transparent Conductive Oxide</i> ).
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>UV-vis</b>	Ultraviolet-visible
<b>V</b>	Volume
<b>vdW</b>	van der Waals
<b>V<sub>e-e</sub></b>	Énergie d'interaction de Coulomb entre paires d'électrons
<b>V<sub>eff</sub></b>	Potentiel effectif
<b>V<sub>ext</sub>(r)</b>	Potentiel externe du noyau
<b>V<sub>H</sub></b>	Potentiel de Hartree
<b>V<sub>n-e</sub></b>	Énergie d'interaction noyaux – électrons
<b>V<sub>n-n</sub></b>	Énergie d'interaction des noyaux deux à deux
<b>V<sub>S</sub></b>	Tension de sortie
<b>VWN-BP</b>	(Vosko–Wilk–Nusair)-(Becke–Perdew)
<b>V<sub>xc</sub></b>	Potentiel d'échange-corrélation
<b>V<sub>0</sub></b>	Volume initial
<b>WFT</b>	Théorie de la fonction d'onde ( <i>Wave Function Theory</i> )
<b>WZ</b>	Wurtzite
<b>XC</b>	<i>Exchange</i>
<b>Y</b>	Yttrium
<b>ZB</b>	Zinc blende
<b>Zn</b>	Zinc
<b>ZnO</b>	Oxyde de zinc
<b>ZnS</b>	Sulfure de zinc
<b>Å</b>	Angström
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficient d'absorption
<b>B</b>	Largeur à mi-hauteur du pic RDX
<b><math>\varepsilon(\omega)</math></b>	Fonction diélectrique
<b><math>\varepsilon_1(\omega)</math></b>	Partie réelle de $\varepsilon(\omega)$
<b><math>\varepsilon_2(\omega)</math></b>	Partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$
<b><math>\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]</math></b>	Énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme ayant une densité [ $\rho(\mathbf{r})$ ]

$\Psi$	Fonction d'onde
$\kappa$	Conductivité thermique
$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu$	Mobilité de porteurs de charge
$\mu'$	Potentiel chimique
$\omega$	Fréquence de l'énergie des photons incidents
$\rho$	Résistivité électrique
$\rho_{e\uparrow}$	Densité des électrons de spin <i>up</i>
$\rho_{e\downarrow}$	Densité des électrons de spin <i>down</i>
$\rho(\mathbf{r})$	Densité électronique
$\rho_0(\mathbf{r})$	Densité électronique exacte de l'état fondamental
$\sigma$	Conductivité électrique
$\sigma(\omega)$	Conductivité optique
$\theta$	Angle de diffraction des rayons X
$1/\sqrt{N!}$	Facteur de normalisation

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

L'évolution croissante récente des exigences de notre niveau de vie a poussé les chercheurs à découvrir de nouveaux matériaux pour concevoir des composants adéquats aux technologies actuelles. Ainsi, d'autres approches peu coûteuses, efficaces, sans danger pour l'environnement et basées sur de bonnes propriétés physiques des semi-conducteurs deviennent une priorité mondiale et un domaine de recherche très intéressant. Les matériaux les plus prometteurs pour relever ce défi, sont les semi-conducteurs à large gap en particulier la nouvelle classe d'oxydes conducteurs transparents (*TCO : Transparent Conductive Oxide*) qui présentent simultanément transparence dans la région visible et conductivité électrique. Ces TCOs en couches minces génèrent la base matérielle d'un certain nombre de technologies bien établies et même de nouvelles classes de dispositifs électroniques et optoélectroniques [1,2]. En effet, ils sont appliqués dans plusieurs autres secteurs tels que le solaire et le photovoltaïque, l'affichage par diodes et cristaux ainsi que divers composants optoélectroniques [3-6].

Parmi ces oxydes les plus utilisés pour les photo-électrodes, l'oxyde de zinc, ZnO, est particulièrement attrayant en grâce à son énergie de liaison excitonique et son large gap direct de 3,37 eV. Il est également caractérisé par une mobilité électronique plus élevée que celle de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) une bonne transparence dans le domaine visible, une stabilité électrochimique élevée [3, 4], une piézoélectricité importante, un pouvoir antibactérien cohérent et un haut indice de réfraction (environ 2 dans la plage visible) [7]. En plus d'être peu coûteux et sans danger pour l'environnement, les électrodes en ZnO possèdent une durée de vie plus longue que celles des électrodes en dioxyde de titane [8]. Également, les films de ZnO sont actuellement au centre d'un intérêt croissant de la communauté scientifique afin de développer pour découvrir de nouveaux composants et de nouvelles applications surtout en électronique flexible [9]. Ils sont également étudiés pour l'amélioration et la diversification leurs applications, en particuliers dans la détection UV, les LEDs, le photovoltaïque et les capteurs de gaz [10, 11]. Ainsi, le ZnO est le meilleur et le plus prometteur des TCOs grâce à ses excellentes qualités ; il reste un sujet fédérateur pour dévoiler toutes ses qualités et concurrencer commercialement avec d'autres matériaux tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain et le nitrure de gallium, etc.

Néanmoins, la conductivité limitée et la faible concentration de porteurs sont les problèmes les plus fréquemment rencontrés avec les films minces de ZnO, qui finissent par réduire l'efficacité d'un dispositif [12]. Une stratégie importante pour améliorer le transport des électrons dans ce semi-conducteur serait le remplacement ions de zinc par celles des

métaux [13]. Ainsi les éléments Al, In, Ga, etc., sont très utilisés en tant que donneurs sachant l'aluminium reste l'élément le plus largement utilisé pour obtenir du ZnO de type n avec une conductivité élevée, une qualité cristalline adéquate et de bonnes propriétés optiques [14]. En effet, l'oxyde de zinc dopé aluminium, (AZO : *Al-doped ZnO*), présente la plus faible résistivité et une bonne transparence dans les régions visible et proche infrarouge, principalement en raison de la longueur de liaison covalente similaire d'Al–O (0,192 nm), comparable à celle de Zn–O (0,197 nm) [15].

Par ailleurs, l'oxyde de zinc peut être déposé en couches minces par diverses techniques qui sont généralement regroupées en deux familles distinctes : les procédés physiques et les procédés chimiques. Parmi ces techniques on cite notamment la pulvérisation RF [16], le CVD [17] le procédé sol-gel [18], le dépôt par laser pulsé [19], la pyrolyse par pulvérisation [20], etc. Le choix d'une technique est dicté par la production à grande échelle, l'uniformité, la qualité et la reproductibilité des films. Ainsi, les méthodes de pulvérisation magnétron RF ou DC offrent divers avantages par rapport aux autres techniques. Les avantages de La pulvérisation cathodique à plusieurs avantages tels que: basse température de dépôt, taux de dépôt rapides, simple design, haute rentabilité. Cette technique produit couches minces de haute qualité avec une grande uniformité, une densité de dépôt élevée et une forte adhérence entre le substrat et le film même à des taux de croissance rapides [21].

En conséquence, pour enrichir, améliorer, comprendre ce domaine d'actualité et d'avenir, particulièrement ce semi-conducteur à large gap, nous développons dans le cadre de cette thèse plusieurs travaux de recherche à objectifs multiples. En effet, nos investigations aussi bien théoriques qu'expérimentales traitent : (i) ZnO pur et dopé par Al, (ii) ZnO massif et en couches minces, (iii) AZO en films et bicouches avec Cu, (iv) l'élaboration par pulvérisation magnétron RF des couches minces d'AZO et de Cu, (v) dépôt de ces couches de substrats en verre et quartz et (vi) investigations de différentes propriétés de ZnO et d'AZO.

Cette thèse est structurée en six chapitres. Dans le premier nous décrivons la structure cristalline de l'oxyde de zinc avec la stabilité des phases : wurtzite (B4), zinc blende (B3), et rock salt (B1). Ensuite, nous nous sommes intéressés au dopage de ZnO avec plusieurs métaux (transition, éléments de terres rares, nobles, etc.) avec une attention particulière accordée au dopage à l'aluminium (AZO). Enfin, nous avons résumé quelques caractéristiques et propriétés de ZnO pur et dopé ainsi que leurs applications.

Les méthodes de calculs ont fait l'objet du second chapitre. Tout d'abord nous rappelons l'équation de Schrödinger avec diverses approximations et théorie. Ainsi, les notions de base, la théorie classique et générale de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont données. Ensuite, nous avons réservée une section importante au développement de la DFT : son contexte, la stratégie de son amélioration et son analyse. La résolution de l'échange et de la corrélation a été également prise en compte via les approximations de la Densité Locale et du Gradient Généralisé ainsi que leurs paramétrages et leurs variantes. Ce chapitre a été clôturé par des notions introductives de l'apprentissage par machine.

Au troisième chapitre, certaines méthodes d'élaboration (physique et chimiques) de couches minces ont été décrites : (i) dépôt physique en phase vapeur, (ii) évaporation thermique, (iii) pulvérisation, (iv) dépôt chimique en phase vapeur et (v) sol – gel. Pour la caractérisation des échantillons élaborés, l'instrumentation, le principe et l'utilisation de plusieurs techniques ont été décrites : diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscope à force atomique et effet Hall.

Nous avons consacré le quatrième chapitre au choix de l'approximation optimale de calcul, à la stabilité de phases et les propriétés de l'oxyde de zinc ZnO pur. Ainsi, pour déterminer l'approximation la plus précise et la phase la plus stable, nous avons étudié la structure des trois phases principales via différentes variantes de la DFT a été effectuée. Ensuite, la structure des bandes pour les trois phases a été déterminée par les approximations : PBE et PBE-mBJ. Quant à la densité d'états, elle a été calculée pour la phase B4 via PBE-mBJ. Nous avons également déterminé les propriétés optiques de B4-ZnO pur (fonction diélectrique, indice de réfraction, réflectivité, conductivité et le coefficient d'absorption, etc.) ainsi que les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, conductivité thermique, facteurs de puissance et de mérite, etc.).

Puisque l'amélioration des performances des composants à base de ZnO passe par son dopage par Al, nous avons réservé le chapitre cinq aux résultats obtenus par le package Wien2k concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'AZO en utilisant le package Wien2k. Ainsi, nous avons déduit numériquement toutes ces propriétés pour la structure wurtzite dopé à 2% Al et à 12.5% Al. Également, tout en gardant à l'esprit les aspects comparatifs, nous effectuons une analyse et interprétation pour mettre en valeur les différences et les améliorations de différentes propriétés de ZnO pur et dopé.

Au sixième chapitre, nous donnons l'essentiel de l'investigation expérimentale des propriétés des bicouches AZO/Cu et Cu/AZO déposées, sur différents substrats, par pulvérisation RF. En effet, ces nouvelles structures bicouches sont actuellement développées pour mieux améliorer les propriétés générales de l'AZO. Ainsi, après la présentation de la méthode de préparation et des conditions optimales, nous présentons les résultats obtenus à travers la caractérisation structurale, topographique, optiques et électriques des bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu. Notons qu'aussi bien les effets du type de substrat que ceux l'épaisseur du film mince du cuivre ont été pris en considération. Par ailleurs, une analyse comparative de différentes propriétés a été effectuée entre les deux types de bicouches AZO/Cu et Cu/AZO.

Enfin, cette thèse est bouclée par une conclusion générale regroupant l'essentiel des travaux de recherches qui ont été couronnés par une riche production scientifique (publications internationales, communications internationales et nationales). Des perspectives pour la continuité de ces travaux sont également proposées.

## RÉFÉRENCES

- [1] Chavan, G. T., Kim, Y., Khokhar, M. Q., Hussain, S. Q., Cho, E. C., Yi, J., Ahmad Z, Rosaiah P, & Jeon, C. W. (2023). A Brief Review of Transparent Conducting Oxides (TCO): The Influence of Different Deposition Techniques on the Efficiency of Solar Cells. *Nanomaterials*, 13(7), 1226. <https://doi.org/10.3390/nano13071226>
- [2] Xu, R., Min, L., Qi, Z., Zhang, X., Jian, J., Ji, Y., Qian F., Fan, J., Kan, C., Wang, H., Tian, W., Li, L., Li, W., & Yang, H. (2020). Perovskite transparent conducting oxide for the design of a transparent, flexible, and self-powered perovskite photodetector. *ACS applied materials & interfaces*, 12(14), 16462-16468. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01298>
- [3] Kim, D. J., Kim, H. J., Seo, K. W., Kim, K. H., Kim, T. W., & Kim, H. K. (2015). Indium-free, highly transparent, flexible Cu<sub>2</sub>O/Cu/Cu<sub>2</sub>O mesh electrodes for flexible touch screen panels. *Scientific reports*, 5(1), 16838. <https://doi.org/10.1038/srep16838>
- [4] Allen, K., Connelly, K., Rutherford, P., & Wu, Y. (2017). Smart windows—Dynamic control of building energy performance. *Energy and Buildings*, 139, 535-546. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.12.093>
- [5] Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12), 809-817. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>
- [6] Granqvist, C. G. (2007). Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar energy materials and solar cells*, 91(17), 1529-1598. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>
- [7] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons.
- [8] Sufyan, M., Mehmood, U., Gill, Y. Q., Nazar, R., & Khan, A. U. H. (2021). Hydrothermally synthesize zinc oxide (ZnO) nanorods as an effective photoanode material for third-generation Dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Materials Letters*, 297, 130017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130017>
- [9] Pereira, H. J., & Hatton, R. A. (2019). High figure-of-merit transparent copper–zinc oxide window electrodes for organic photovoltaics. *Frontiers in Materials*, 6, 228. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00228>

- [10] Bayraklı Sürücü, Ö. (2019). Characterization of GZO thin films fabricated by RF magnetron sputtering method and electrical properties of In/GZO/Si/Al diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(21), 19270-19278. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02286-w>
- [11] Rahman, F. (2019). Zinc oxide light-emitting diodes: a review. *Optical Engineering*, 58(1), 010901-010901. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>
- [12] Ge, Z., Wang, C., Chen, T., Chen, Z., Wang, T., Guo, L., Qi J. & Liu, J. (2021). Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 150, 109833. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109833>
- [13] Nomoto, J. I., Hirano, T., Miyata, T., & Minami, T. (2011). Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions. *Thin solid films*, 520(5), 1400-1406. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.003>
- [14] Hirahara, N., Onwona-Agyeman, B., & Nakao, M. (2012). Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films*, 520(6), 2123-2127. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.08.100>
- [15] Samadi, M., Shivaee, H. A., Zanetti, M., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. (2012). Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.019>
- [16] Sin, J. C., Lam, S. M., Satoshi, I., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2014). Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148, 258-268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.001>
- [17] Meléndrez, M. F., Solis-Pomar, F., Gutierrez-Lazos, C. D., Flores, P., Jaramillo, A. F., Fundora, A., & Pérez-Tijerina, E. (2016). A new synthesis route of ZnO nanonails via microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Ceramics International*, 42(1), 1160-1168. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.046>
- [18] Kamalasanan, M. N., & Chandra, S. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin solid films*, 288(1-2), 112-115. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08864-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08864-5)

- [19] Al-Assiri, M. S., Mostafa, M. M., Ali, M. A., & El-Desoky, M. M. (2014). Synthesis, structural and electrical properties of annealed ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition (PLD). *Superlattices and Microstructures*, 75, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.043>
- [20] Derbali, L., Bouhjar, F., & Derbali, A. (2024). Photocurrent performance and enhancement of opto-electronic properties of spray pyrolysis deposited ZnO thin films via V-doping. *Modern Physics Letters B*, 38(09), 2450060. <https://doi.org/10.1142/S021798492450060X>
- [21] Choudhary, N., Kumar, A., Hemalata, H., & Dharmaraju, R. (2024, January). Growth and characterization of highly transparent and hydrophobic ZnO thin film via radio frequency magnetron sputtering. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2995, No. 1). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0183409>

# Chapitre I

## PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES ET APPLICATIONS DE ZnO PUR ET DOPÉ

I.1	INTRODUCTION	10
I.2	STRUCTURE CRISTALLINE	11
	I.2.1 Caractéristiques	11
	I.2.2 Phase wurtzite	12
	I.2.3 Phase zinc blende	13
	I.2.4 Phase rock salt	14
	I.2.5 Stabilité des phases ZnO	16
I.3	DOPAGE DE ZnO	17
	I.3.1 Importance du dopage	17
	I.3.2 ZnO pur et dopé	18
	I.3.3 Éléments dopants de ZnO	19
	1.3.3.1 Dopage aux métaux de transition	19
	1.3.3.2 Dopage aux éléments de terres rares	20
	1.3.3.3 Dopage aux métaux nobles	22
I.4	DOPAGE DE ZnO PAR L'ALUMINIUM	23
I.5	PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES	24
	I.5.1 Caractéristiques générales	24
	I.5.2 Paramètres optiques	26
	I.5.2.1 Absorbance	26
	I.5.2.2 Coefficient d'absorption	26
	I.5.2.3 Coefficient d'extinction	27
	I.5.3 Structure des bandes d'énergie	28
	1.5.3.1 Diagramme des bandes d'énergie	28
	1.5.3.2 Effet de la température	29
	I.5.4 Énergie de liaison de l'exciton	29
I.6	APPLICATIONS	30
I.7	CONCLUSIONS	33
	REFERENCES	34

## I.1 INTRODUCTION

Actuellement, les composés II-VI constituent le centre des préoccupations de nombreux chercheurs. Il est prévu que ces composés génèrent la base matérielle d'un certain nombre de technologies bien établies et même de nouvelles classes de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Toutefois, les caractéristiques de fonctionnement de ces dispositifs dépendent fortement des propriétés physiques et structurales des matériaux constitutifs, telles que différentes phases cristallines qui sont souvent transformées en structures quantiques complexes pour confiner les porteurs de l'ordre du nanomètre. Pour exploiter cette flexibilité à la fois dans la physique fondamentale et dans les dispositifs, les composés II-VI doivent être classifiés sur les mêmes phases structurales.

Parmi ces composés II-VI, un grand intérêt est accordé aux matériaux à base d'oxyde de zinc, ZnO, en raison de son utilité, ses applications multiples en haute technologie, son faible coût, sa disponibilité, sa non-toxicité et sa très haute stabilité thermique/chimique [1]. Le ZnO est également un matériau robuste avec une température de fusion élevée,  $T = 2300$  K et possède une bonne capacité à transporter des courants importants sans rupture de matériau [2]. L'intérêt principal du ZnO réside dans ses perspectives dans les écrans plats, les cellules solaires, affichage transparent électronique, capteurs, et une commercialisation significative de différents dispositifs optoélectroniques [3, 4]. Aussi, ZnO a été utilisé avec succès pour la construction de diodes laser bleues et aussi d'électrodes pour cellules solaires et au panneau d'affichage [5].

A température ambiante, l'énergie de liaison des excitons dans le ZnO pur est de 60 meV [6], plus avantageuse que celle de GaN (25 meV), qui lui permet d'obtenir, sous stimulation, une densité d'excitons bien élevées et produire des sources de lumière intenses, monochromatiques et cohérentes. Cela le rend utile pour les dispositifs optoélectroniques à température ambiante tels que les diodes laser et les LED [7]. Par ailleurs, pour améliorer ses propriétés optiques et électriques, le ZnO peut être dopé (type n ou type p), par plusieurs éléments métalliques et non-métalliques appartenant à divers groupes : métaux de transition, métaux nobles, terres rares, etc. Ainsi, il serait bien de noter que la compréhension et la maîtrise des propriétés de ZnO pur et dopé permet l'amélioration des performances de nombreux composants en électronique, optoélectroniques et en applications piézoélectriques et énergétiques.

Bien que les premiers travaux de diffraction électronique de ZnO remontent à 1935 [8] et depuis plusieurs décennies les chercheurs ont étudié ses paramètres de réseau [9], ses propriétés optiques [10] et ses propriétés vibrationnelles [11], le ZnO reste le sujet d'un intérêt croissant pour dévoiler toutes ses qualités afin de concurrencer commercialement avec d'autres matériaux (ITO, GaN, etc.). C'est dans ce contexte que nous avons réservé ce premier chapitre à une revue sur les propriétés fondamentales de ZnO pur et dopé. Ainsi, après la présentation des propriétés structurales du matériau avec ses trois différentes phases et ses avantages, nous consacrons une section au dopage et co-dopage de ZnO, suivie d'un rappel de ses importantes propriétés. En conclusion de ce chapitre, nous abordons les applications de ce matériau, souvent désigné comme un semi-conducteur capable de susciter de nombreuses et nouvelles applications potentielles.

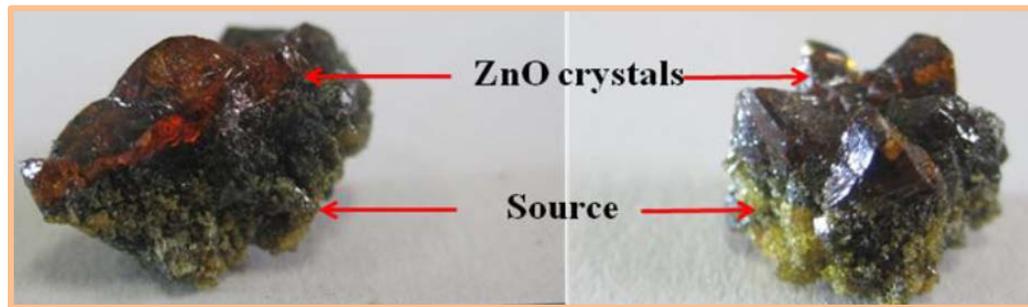
## I.2 STRUCTURE CRISTALLINE

Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent fortement des propriétés physiques et structurales des matériaux constitutifs, telles que différentes phases cristallines. Ces propriétés dépendent à leur tour de la croissance cristalline de ces matériaux qui détermine le type d'application de composants. Le ZnO, un semi-conducteur composé binaire à large gap, existant sous plusieurs phases parmi celles-ci on trouve la phase wurtzite (WZ ou B4), rock salt (RS ou B1) et zinc blende (ZB ou B3). A température et pression ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est la wurtzite, qui est également la plus étudiée. La structure de type zinc blende du ZnO ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques. En revanche, la structure de type rock salt (NaCl), peut être obtenue à des pression relativement élevées.

### I.2.1 Etat stœchiométrique et couleur de ZnO

Les caractéristiques aussi bien macroscopiques que microscopiques varient selon les conditions de croissance et les phases obtenues. A titre d'exemple, la couleur du cristal d'oxyde de zinc, ZnO, change du rouge à l'orange au vert pâle [13]. Des photographies typiques des cristaux de ZnO de plusieurs millimètres sur le matériau source sont illustrées par la figure I.1. Les surfaces frontales plates observées indiquent la mono-cristallinité des cristaux obtenus. Le matériau source était de couleur jaune foncé et les cristaux de ZnO étaient de couleur rouge foncé, ce qui est attribué aux défauts natifs causés par le changement

de stœchiométrie de Zn [14]. La couleur des cristaux peut également être influencée par le recuit en vapeur de Zn [15] ou par croissance de vapeur d'oxyde de zinc dans l'atmosphère  $\text{CO}_2$  avec ajout de Zn en excès [16]. Un recuit après la croissance conduit à des cristaux presque incolores. Cependant, un recuit alterné dans une atmosphère d'oxygène et une vapeur de zinc entraîne un changement de l'incolore à rouge-orange dû au changement de la stœchiométrie lors du recuit en atmosphère riche en zinc [17].



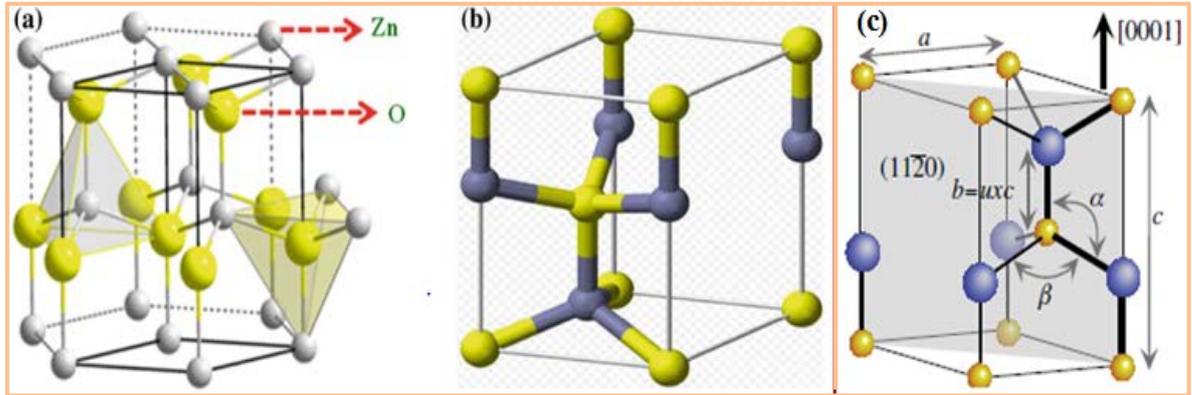
*Figure I.1. Photographies typiques des cristaux de ZnO [13]*

## I.2.2 Phase wurtzite

Comme la plupart des semi-conducteurs composés II-VI, l'oxyde de zinc trouve sa stabilité dans la structure hexagonale wurtzite en raison de son ionicité qui se situe exactement à la frontière entre les matériaux covalents et ioniques; c'est le prototype des semi-conducteurs ioniques à coordination tétragonale. Le ZnO wurtzite a un manque de centre de symétrie d'inversion en raison du groupe d'espace  $P6_3mc$ , qui est à l'origine de sa piézoélectricité. Dans cette configuration, chaque anion est entouré de quatre cations au coin d'un tétraèdre et vice versa dont les liaisons sont généralement covalentes. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison covalente  $sp^3$ , mais ce matériau possède également un caractère ionique important.

La figure I.2 montre la structure cristalline et la cellule unitaire de la phase wurtzite de ZnO [18, 19]. Le réseau hexagonal de ZnO est caractérisé par deux sous-réseaux interconnectés de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$ , de telle sorte que chaque ion Zn est entouré d'un tétraèdre d'ions O, et vice-versa [20]. Ainsi, chaque sous-réseau contient 4 atomes par cellule unitaire, autrement dit : la maille élémentaire de ZnO contient 4 atomes de zinc et 4 atomes d'oxygène. Cette structure peut être simplement décrite comme un certain nombre de plans composés d'ions  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  à coordination tétraédrique, empilés en alternance le long de l'axe  $c$ . Suite

à cette coordination tétraédrique, ZnO a un caractère polaire, donnant lieu à une polarisation électrique spontanée. La propriété piézoélectrique qui en découle de ZnO est très importante pour comprendre le comportement des dispositifs à base de ZnO.



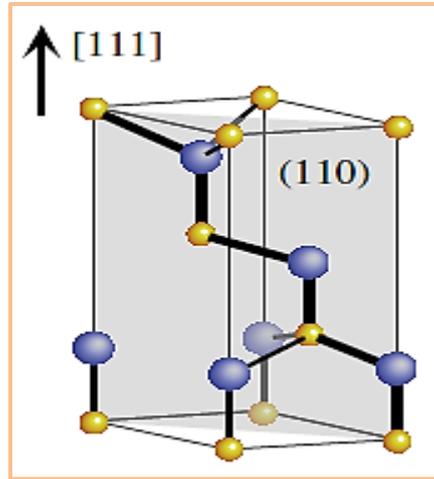
**Figure 1.2.** Structures cristallines de ZnO wurtzite : (a) coordination tétraédrique des atomes de Zn et O, (b) cellule unitaire [18] et (c) Paramètres hexagonales [19].

La cellule unitaire de la structure wurtzite est définie par le paramètre de base du plan de réseau,  $a$ , et celui axial,  $c$ . La structure idéale de ZnO wurtzite possède un rapport  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$  [19]. Les angles de liaisons sont idéalement égaux à  $109,47^\circ$ . De plus, un autre paramètre important est défini comme  $u = 3/8 = 0,375$ ; ce qui représente le rapport entre la longueur de la liaison (ou distance entre plus proche voisin le long de l'axe  $c$ ) et le paramètre de réseau  $c$  [18.]. Dans la littérature, les paramètres de la structure de ZnO wurtzite montrent des plages de variations déterminé expérimentalement et/ou par simulation, soit: (3,198 - 3,26 Å) pour  $a$ , (5,13 - 5,43Å) pour  $c$ , (1,604 - 1,6656) pour  $c/a$  et (0,383-0,856) pour  $u$  [21 – 25].

### I.2.3 Phase zinc blende

Contrairement au ZnO wurtzite qui a été largement étudié, très peu d'investigations expérimentales et théoriques ont été effectuées sur la croissance métastable de la phase zinc blende de ZnO ainsi que de ses propriétés fondamentales. Les matériaux zinc blende ont une ionicité inférieure à celle des wurtzite et sont parfaitement covalents et viables pour une application dans la technologie des semi-conducteurs [26]. La structure zinc-blende de ZnO (Fig. I.3), dite également la structure cubique, est composée de deux sous-réseaux cubiques déplacés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Dans cette phase,

similaire à la structure wurtzite, chaque atome de Zn ou O est entouré de quatre plus proches voisins et douze seconds proches voisins. Ainsi, la différence entre les deux structures n'apparaît qu'au troisième niveau de proches voisins.



**Figure I.3.** Structure cristalline de ZnO zinc blende. [19]

Bien que la phase zinc blende ne se distingue de la phase wurtzite que par la séquence d'empilement des couches d'atomes ; il est bien de noter que pour des raisons de stabilité, la phase zinc blende ne peut être déposée que sur des substrats cubiques tels que le GaAs, ZnS, etc. [27]. Par ailleurs, en raison de sa symétrie cristallographique plus élevée, la structure zinc blende présente, dans la conception des dispositifs, plusieurs avantages tels qu'une faible diffusion des porteurs, une forte efficacité de dopage, une fabrication plus facile de la cavité laser le long de la direction [110] avec un gain optique plus élevé, etc. [28]. Également, la phase zinc blende sous contrainte dans la direction [001] est dotée de la plus haute symétrie compatible avec l'existence d'une polarisation piézoélectrique qui offre une plateforme attirante pour explorer les fonctionnalités des systèmes d'exciton sans perturbation de champ [29].

#### I.2.4 Phase rock salt

La structure rock salt peut être obtenue suite à l'application de pressions hydrostatiques externes relativement élevées sur le ZnO wurtzite. En effet, lorsque le ZnO est soumis à des conditions de haute pression (10-15 GPa) [30, 31], il subit une transformation de la phase de la structure wurtzite à rock salt. Cette dernière est plus comprimée que la phase wurtzite, ce qui donne un volume,  $V$ , de la phase rock salt de ZnO plus petit. D'autre part, l'énergie de cohésion,  $E_{Ch}$ , pour la structure wurtzite est plus grande que celle de la phase rock salt, ce

qui confirme que la structure wurtzite est la structure de l'état fondamental de ZnO. A titre indicatif, certains paramètres des trois phases de ZnO sont regroupés dans le tableau I.1

Tableau I.1. Caractéristiques de ZnO

Paramètres	Wurtzite	Ref.	Zinc blende	Ref.	Rock salt	Ref.
$a$ (Å)	$a = 3,24$	[32]	4,18	[33]	4,267	[32]
$E_g$ (eV)	3,37	[27]	3,12	[33]	6,54	[34]
$V$ (Å <sup>3</sup> )	23,80	[34]	24,65	[34]	20,28	[34]
$B$ (GPa)	146.649	[35]	151.238	[35]	191.868	[35]
Stabilité thermodynamique	Plus stable à pression atmosphérique	[27]	croissance sur substrat cubiques	[27]	Haute pression 10 à 15 GPa	[27]

En effet, la réduction des dimensions du réseau provoque des interactions coulombiennes inter-ionique qui favorisent davantage l'ionicté par rapport à la nature covalente. Notons que cette structure ne peut pas être stabilisée par croissance épitaxiale [36]. Pour ZnO, la transition de la phase wurtzite à la phase rock salt se produit à environ 10 GPa [37] et une diminution importante du volume (Tableau I.1). Contrairement aux structures de zinc blende et wurtzite, dans la structure rock salt, chaque Zn ou O est entouré par six plus proches voisins. (Fig. I.4). Les anions  $O^{2-}$  sont disposés dans un réseau cubique à face centrées, CFC, et les cations  $Zn^{2+}$  sont placés dans les sites interstitiels octaédriques, créant également un réseau CFC de cations [38].

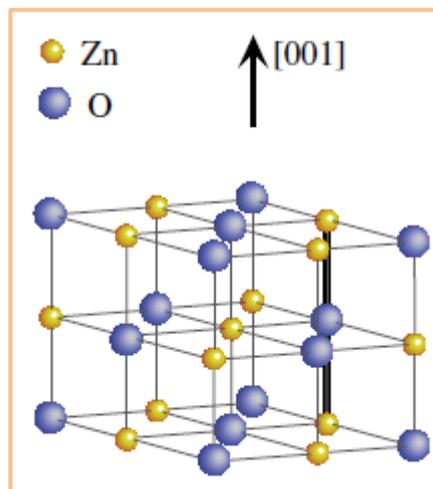


Figure I.4. Structure cristalline de ZnO rock salt [19].

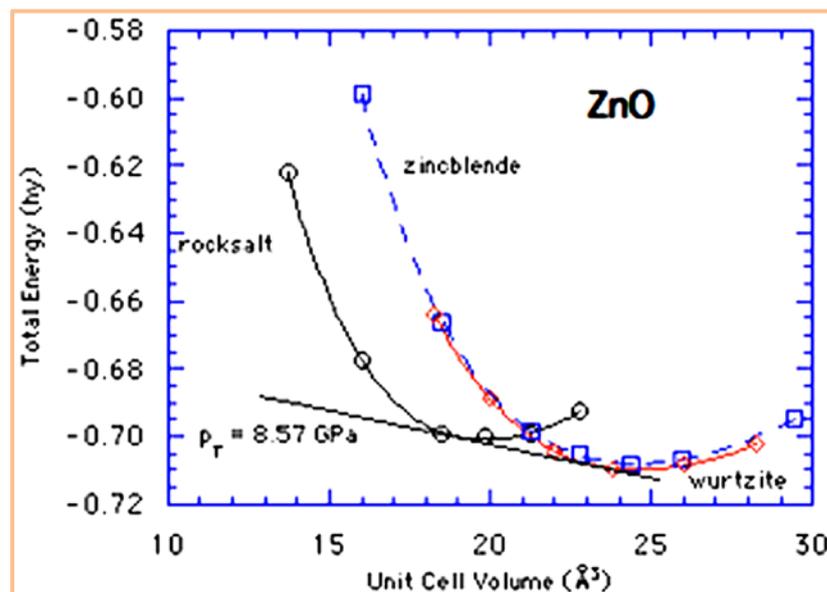
Notons que les composés II-VI de phase rock salt métastable présentent un intérêt pour diverses raisons. En effet, les niveaux d'énergie supérieurs de la bande de valence possèdent une haute densité de trous, ce qui entraîne des propriétés de transport inhabituelles dans les échantillons de type p. De plus, grâce aux changements de symétrie, par rapport à la basse pression habituelle, ces structures peuvent conduire à d'autres règles de sélection qui, avec la densité modifiée et l'hybridation de bande, mènent à des propriétés optiques inhabituelles.

### I.2.5 Stabilité des phases

La figure I.5 montre l'énergie totale de ZnO pour les trois phases wurtzite, zinc blende et rock salt en fonction du volume de la cellule unitaire. Les ajustements à la forme fonctionnelle empirique, de l'équation de Murnaghan de troisième ordre, sont utilisés pour calculer les propriétés structurales dérivées selon la relation [39]:

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

où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$ , sont respectivement l'énergie totale, le volume par unité de formule de ZnO et le module de compression à pression nulle et  $B'$  est supposé être constant.



**Figure I.5.** Énergie totale par rapport au volume pour les trois phases de ZnO; le zéro d'énergie est la somme des énergies totales d'un Zn isolé et d'un atome d'O isolé [39].

Il est clair que l'énergie totale de la structure wurtzite ZnO est inférieure à celle de la phase de zinc blende de 50 meV, indiquant la possibilité d'obtenir du zinc blende ZnO métastable. En utilisant les calculs des premiers principes, la constante de réseau ZnO zinc blende est évaluée dans l'intervalle 4,58 à 4,62 Å. Quant à la différence d'énergie entre les phases wurtzite et zinc blende, elle a été estimée entre 50 et 150 meV/atome. Également, il a été rapporté que la phase métastable ZnO zinc blende est plus covalente que la phase wurtzite [40] puisque la charge effective de Mullikan pour le Zn dans la wurtzite est estimée à 0,82e, alors qu'elle est de 0,81e pour la structure zinc blende. De plus, la constante diélectrique calculée pour le zinc blende est de 6,0 contre 4,7 pour la phase wurtzite [40]. Notons qu'une plus grande constante diélectrique conduit à un indice de réfraction plus grand de 2,49 (l'indice de réfraction de la phase wurtzite est 2,0), et une densité optique plus élevée. Ainsi, la phase zinc blende peut avoir des applications distinctes dans certains dispositifs optiques tels que les cristaux photoniques.

## I.3 DOPAGE

### I.3.1 Importance du dopage

Le dopage, qui consiste à incorporer intentionnellement des impuretés (atomes dopants) dans le réseau atomique d'un matériau, est d'une grande importance pour améliorer les propriétés physiques et diversifier les applications de divers matériaux, notamment les semi-conducteurs. Cette notion a été largement utilisée pour des applications extrêmement réussies dans l'industrie des semi-conducteurs. De petites quantités de dopants déterminent les concentrations de porteurs et par conséquent la conductivité électrique des matériaux. Fondamentalement, un bon dopant doit atteindre une solubilité idéale dans son matériau hôte et doit présenter un faible niveau de défauts. Le ZnO pur se présente comme un semi-conducteur de type n, mais ses caractéristiques photoélectriques ne sont pas suffisamment stables et sont fortement affectées par des facteurs environnementaux. Par ailleurs, il a été montré qu'un film mince de ZnO avec une bonne stabilité peut être obtenu en dopant le ZnO par une petite quantité d'éléments spécifiques [41- 43].

Pour les matériaux à large gap, certaines limites apparaissent, telles que (i) le dopage de type n est difficile en raison d'une énergie minimale de bande de conduction élevée, (ii) le dopage de type p est difficile pour les faibles énergies maximales de la bande de valence et (iii) le dopage bipolaire [44, 45]. Par conséquent, une solution possible serait d'incorporer

simultanément certaines quantités de dopants accepteurs et donneurs afin de réduire leur énergie de formation, ce qui est également le principe fondamental du co-dopage compensé. Le dopage peut provoquer des améliorations très intéressantes dans les propriétés électroniques, optiques et magnétiques en modifiant la structure électronique de l'oxyde de zinc [46, 47].

### I.3.2 ZnO pur et dopé

Le ZnO pur possède une conduction de type n. Ce comportement, est principalement dû aux impuretés présentes pendant le processus de croissance. En effet, dans le ZnO non dopé, les niveaux de défauts intrinsèques sont situés à environ 0,01 à 0,05 eV en dessous de la bande de conduction conduisant à un dopage de type n. Ces défauts ont été principalement attribués aux interstitiels de Zn, aux lacunes en oxygène et aux impuretés d'hydrogène induites par le processus d'élaboration.

Ainsi, le dopage intentionnel de type n de ZnO est relativement facile à effectuer en introduisant un excès de zinc ou en dopant avec des éléments du groupe III (Al, Ga et In) comme substituants des atomes Zn. Les éléments du groupe VII (F, Cl, Br et I) pourraient également conduire à ZnO de type n de haute qualité, car ils occupent des sites oxygène et apportent des électrons [48]. Notons que des concentrations d'électrons élevées ( $10^{20}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) et une faible résistivité,  $\rho$  ( $\sim 10^{-4}$   $\Omega$  cm) ont été obtenues avec des dopants Ga, Al et codopage Ga-In et Ga-Al réalisés par des techniques en phase vapeur [48].

Contrairement au dopage de type n, la conduction de type p est difficile à réaliser. En effet, l'un des plus grands défis de la technologie de ZnO est la fabrication d'un matériau ZnO stable de type p, nécessaire pour une variété de dispositifs électroniques bipolaires. De tels matériaux doivent non seulement présenter des propriétés de transport stables, mais également être préférentiellement de haute qualité cristalline, dépourvus d'agrégation/ségrégation d'accepteurs aux limites des grains ainsi qu'avec une faible densité de centres de recombinaison non radiatifs. Il existe de nombreux accepteurs potentiels pour le ZnO, notamment des éléments des groupes IA, IB et V, mais aucune issue commercialement adoptée n'a été signalée.

La difficulté à réaliser des composants bipolaires est un phénomène assez courant dans les semi-conducteurs à large gap. Ainsi, pour obtenir du ZnO de type p, les progrès récents dans le dopage de ZnO par des accepteurs comprennent trois approches principales : (i) la substitution d'éléments du groupe IA (métaux alcalins) sur un site de zinc, (ii) la

substitution d'éléments du groupe VA sur un site d'oxygène et (iii) le codopage avec des donneurs et d'accepteurs [49]. Notons également que le site occupé par l'atome dopant est d'une très grande importance pour le type de dopage obtenu et par conséquent la conception de dispositifs à base de ZnO. En effet les études de ZnO dopé au Si à différents sites [50] ont montré que des niveaux donneurs sont générés lorsque l'atome Zn est substitué par Si. Cependant, une faible transformation en type p est obtenue lorsque l'atome O est remplacé.

### 1.3.3 Éléments dopants de ZnO

Comme évoqué précédemment, le ZnO peut être dopé de type n ou de type p avec plusieurs éléments métalliques et non métalliques du tableau périodique: Al, Ag, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Ga, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Nd, Ni, P, Pm, Pr, Sb, Sm, Sn, S, Y, etc. [48 - 62]. Ces éléments dopants peuvent être regroupés en différentes familles telles que : métaux de transition, métaux de terres rares, métaux nobles, etc.

#### 1.3.3.1 Dopage aux métaux de transition

Ces dernières années, les métaux de transition (Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt) sont progressivement devenus le centre de recherche pour le dopage de ZnO en raison de leur structure électronique [61]. En effet, ces métaux possèdent une sous-couche *d* non remplie et un rayon atomique comparable à celui du zinc, ce qui facilite leur incorporation. De nombreux métaux de transition, tels que le Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Vd et le zirconium ont été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement, pour le dopage de ZnO [62]. Parmi ces éléments, le cuivre reste le dopant le plus efficace pour le ZnO car il remplace uniformément les positions Zn [63]. Les structures de ZnO pur et dopé au Cu sont illustrées par la figure I.6 a et b. Pour le ZnO non dopé, tous les atomes de Zn sont des particules identiques ainsi que ceux de l'oxygène. Une fois dopé, certains atomes de Zn sont remplacés par des atomes de Cu, la nouvelle structure ainsi obtenue est dotée de plusieurs résultats intéressants, tels que :

- Le gap d'énergie de ZnO calculé ou mesuré expérimentalement est de 3,37 eV.
- Une concentration élevée du dopage par des atomes de Cu entraîne une énergie totale plus grande et en conséquence le système se déstabilise.
- Le dopage en cuivre entraîne une réduction du gap d'énergie. Par conséquent, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction diminue et l'absorption lumineuse subit un phénomène de décalage vers le rouge.

- Le dopant Cu, est souvent sélectionné pour améliorer la conductivité et l'activité photocatalytique du réseau ZnO [64].

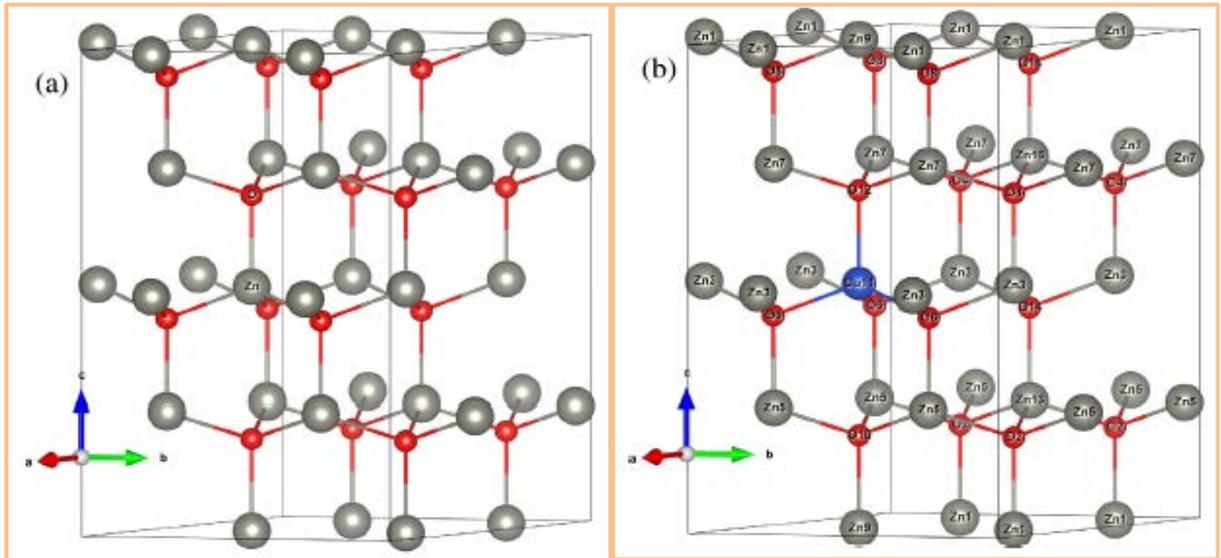


Figure 1.6. Structure d'une supercellule de (a) ZnO et (b) ZnO dopé au Cu [64].

### 1.3.3.2 Dopage aux éléments de terres rares

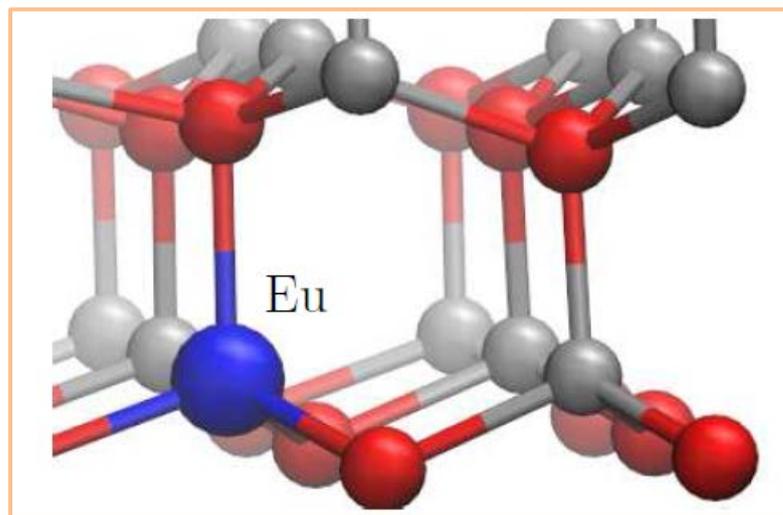
Les métaux de terres rares (*RE: Rare Earth*) : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm et Eu sont de bons éléments dopants qui peuvent être utilisés pour modifier la structure électronique de ZnO et augmenter l'absorption de la lumière visible [65, 66]. Les semi-conducteurs à large gap dopés aux lanthanides ou RE, y compris le ZnO, suscitent un intérêt en tant que photocatalyseurs potentiels ou dispositifs optoélectroniques. Pour les applications comprenant l'émission de lumière UV, visible et infrarouge, le dopage des semi-conducteurs à large gap par les métaux de terres est toujours d'actualité. Par rapport aux semi-conducteurs à faible gap, ceux à large gap ont moins d'extinction thermique des émissions. Des études de la luminescence verte de ZnO dopé au Tb et de la luminescence rouge de ZnO dopé à l'Eu montrent que ces matériaux pourraient être efficaces dans les applications optoélectroniques [67].

Le dopage de ZnO par des éléments de terres rares est prometteur pour modifier la structure électrique et étendre l'absorption vers la lumière visible. Pour le gap d'énergie, les changements sont liés aux fluctuations possibles des impuretés ionisées, des métaux de terres rares qui développent des niveaux d'impuretés localisées et au transfert de charge entre les bandes de ZnO (valence/conduction) et les états 4f et 5d des métaux de terres rares. Également, ce dopage supprime efficacement la recombinaison électron/trou photo-générée

en raison de la capacité des métaux de terres rares à piéger les électrons. Néanmoins, malgré les avantages du dopage de ZnO par des métaux de terres rares, ces derniers peuvent présenter certains inconvénients. En effet, une faible concentration d'ions de ces métaux suffit à saturer le réseau de l'oxyde de zinc en raison des différences de charge, de taille ionique et de la position des niveau d'énergie des ions de terres rares, qui ne sont pas appropriés en relation avec les bandes de valence et de conduction de ZnO [68].

Le système le plus étudié est le ZnO dopé à l'euporium, Eu, [67, 69] illustré par la figure I.7 qui représente la structure atomique autour de l'atome d'Eu substitué en Zn sans présence de défauts intrinsèques. Les sphères bleues, rouges et grises sont respectivement des atomes d'Eu, O et Zn [69]. Plusieurs remarques peuvent être formulées, dont :

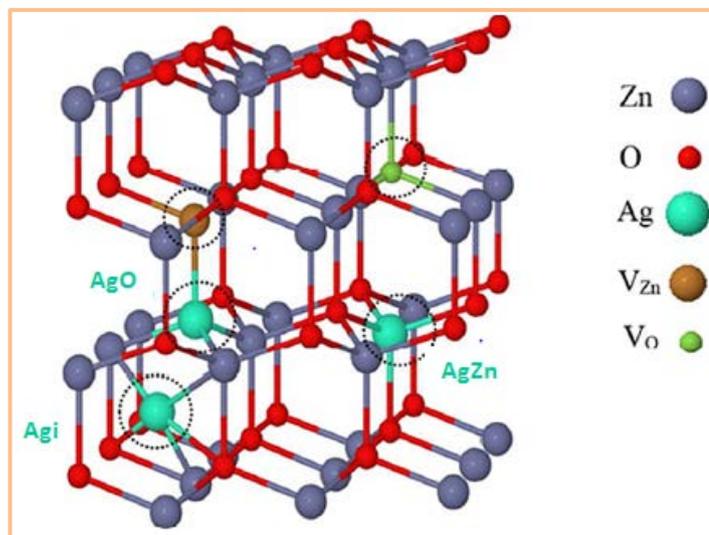
- le dopage avec Eu entraîne généralement une diminution de l'énergie du gap [70].
- la résistivité électrique des films de ZnO est fortement diminuée avec l'incorporation d'Euporium [71].
- le spectre d'absorption des systèmes à mono-dopage est décalé vers le rouge [70].
- l'absorption lumineuse augmente avec l'augmentation de la teneur en Eu [72] avec un léger décalage, du bord d'absorption optique, vers le rouge.



**Figure I.7.** Structure atomique autour de l'atome d'Eu substitué en ZnO. Les sphères bleues, rouges et grises sont respectivement des atomes d'Eu, O et Zn [69].

### 1.3.3.3 Dopage aux métaux nobles

Les métaux nobles tels que l'or, Au, et l'argent, Ag, ou métaux précieux ayant un travail de sortie approprié tels que le platine, Pt, et le palladium, Pd sont bien adaptables avec le dopage de ZnO [7374]. Parmi ces métaux, le dopant noble le plus utilisé reste l'Ag en raison de son faible coût [74, 75]. Différentes structures d'incorporation de l'Ag dans le réseau ZnO peuvent être proposées [75]. En raison de la grande différence des rayons ioniques entre Ag et O ou Zn et en raison de la facilité relative de changement de configuration électronique externe, Ag peut en effet occuper différentes positions dans la matrice hôte ZnO (Fig. I.8): il peut être trouvé en site substitutionnel de Zn ( $\text{AgZn}$ ) ou dans un site de substitution O ( $\text{AgO}$ ) ou dans les positions interstitiels ( $\text{Ag}_i$ ) [69, 75].



**Figure I.8.** Structure atomique de la super-cellule ZnO  $3 \times 3 \times 2$  dopée avec Ag en remplacement des atomes d'oxygène ( $\text{AgO}$ ), en remplacement des atomes Zn ( $\text{AgZn}$ ) et en position interstitielle ( $\text{Ag}_i$ ) [69]

L'occupation de différentes positions dans le cristal d'origine donne naissance à des propriétés structurales et électroniques considérablement différentes. En principe, appartenant au groupe IB, Ag devrait agir comme un accepteur lorsqu'il est introduit dans la matrice ZnO au niveau des sites substitutionnels de Zn. Ainsi, le dopage par des atomes d'Ag a été proposé comme une possibilité d'obtention du ZnO de type p. Bien que certains résultats controversés puissent exister, les constatations suivantes sont à retenir :

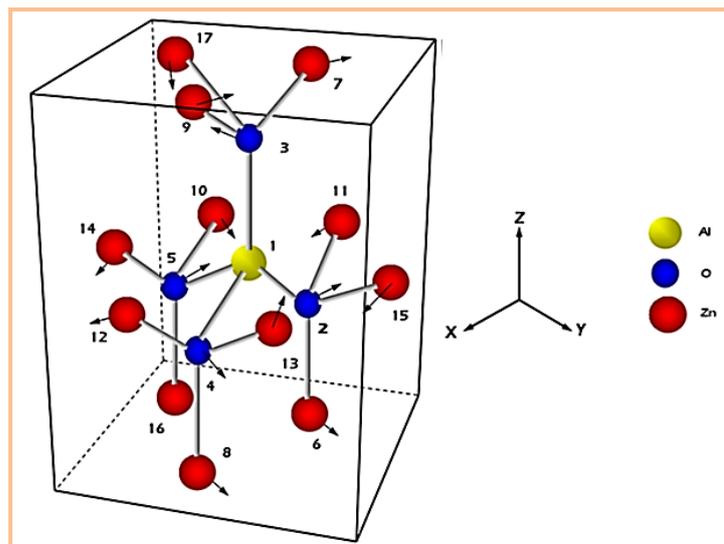
- Le dopage à l'Ag est plus efficace à basses températures (220 - 300 °C) et la résistance électrique de ZnO dépend moins de la température que du dopage [76].
- La diminution des valeurs du gap d'énergie [77].
- L'amélioration de l'activité photocatalytique et la photo-stabilité de ZnO [78].

- L'augmentation considérable de l'intensité de la photoluminescence de ZnO, avec la croissance de la teneur en dopants et de la température d'élaboration [76].
- L'amélioration significative des propriétés optiques de ZnO dopé Ag par rapport aux propriétés standards de ZnO intrinsèque [79].

#### I.4 DOPAGE DE ZnO PAR L'ALUMINIUM

Les éléments trivalents ou famille du bore comptent trois électrons de valence et appartiennent au groupe IIIa du tableau périodique. Ils auront donc tendance à donner facilement trois électrons pour saturer le niveau d'énergie et à créer un cation de charge +3:  $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , etc. formant ainsi du ZnO de type n. Parmi ces éléments, l'aluminium a attiré une grande attention dans le dopage de ZnO en raison de son faible coût, de sa non-toxicité et d'autres avantages qui font de lui l'un des meilleurs dopants de ZnO pour produire des films minces conducteurs et transparents dans le spectre visible. Ainsi, plusieurs études ont été menées sur le ZnO dopé à l'Al (AZO : *Aluminum-doped Zinc Oxide*) [80-82]

Dans la phase stable de structure hexagonale de ZnO, la longueur de la liaison Zn-O dans la direction de l'axe  $c$  est de 0,199 nm et les autres directions sont de 0,197 nm. Dans le cristal de ZnO, chaque atome de Zn se situe dans les espaces tétraédriques formés par quatre atomes d'O adjacents et les atomes d'O sont disposés de la même manière. La figure I.9 représente une supercellule dans laquelle un atome de Zn est remplacé l'Al [82].



**Figure I.9.** Diagramme schématique montrant le voisinage de l'impureté Al dans la structure wurtzite de ZnO [82].

Le dopage de ZnO par éléments divers entraîne plusieurs variations dans ses différentes propriétés. Ainsi, des études [83] ont montré que la constante de réseau,  $a$ , aussi bien de l'AZO massif qu'en monocouches, diminue avec l'augmentation de la concentration en Al dû au fait que le rayon de l'atome d'Al est plus petit que celui de Zn. De plus, d'autres travaux [84] sur l'AZO à concentrations distinctes et déposés sur des substrats en verre ont montré la variation des constantes de réseau. En effet, la constante de réseau  $a$  est réduite à une valeur minimale de 3,2533 Å avec une augmentation de Al à 3 % pour les films minces, puis elle augmente en augmentant Al jusqu'à 7 %, ensuite elle reste constante. Quant à la constante de réseau  $c$ , elle a un comportement approprié ; autrement dit qu'elle croît avec l'augmentation de la concentration en Al et que la valeur maximale de la constante de réseau  $c$  est de 5,2216 Å à 7 % d'Al, puis elle diminue jusqu'à 5,2185 nm lorsque la concentration en Al atteint les 10 %. Par ailleurs, il a été montré que :

- Le gap varie avec le dopage de l'aluminium [83].
- Le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction et introduction d'un niveau donneur peu profond [83].
- La conductivité électrique est améliorée par le dopage à l'Al et présente une valeur relativement élevée [83, 85].
- Le spectre d'absorption est décalé vers les longueurs d'ondes les plus grandes.

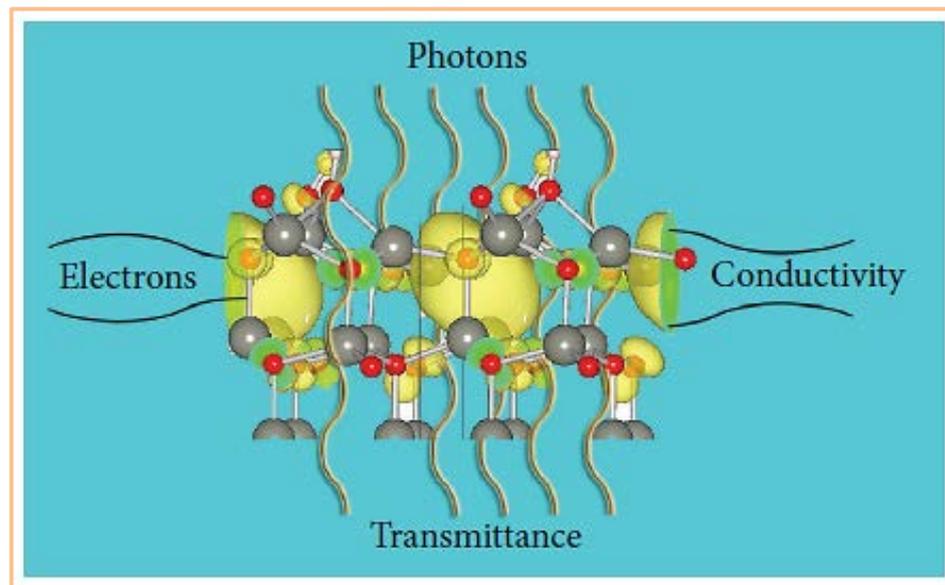
## I.5 PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES

### I.5.1 Caractéristiques générales

ZnO est un semi-conducteur intéressant doté de nombreuses propriétés qui le rendent largement étudié dans la communauté des sciences de matériaux, de la physique, de la chimie, de la biochimie et de l'électronique. Sa transparence, la possibilité d'ingénierie de son gap d'énergie, la possibilité de le doper à des concentrations élevées ou avec de nombreux métaux de transition ou de terres rares, ainsi que les nombreuses structures qu'il peut former expliquent l'intérêt intense et ses nombreuses applications. Ainsi, la détermination précise des propriétés et paramètres de ZnO telles que l'absorption,  $A$ , le coefficient d'absorption,  $\alpha$ , le coefficient d'extinction,  $k$ , le gap optique d'énergie,  $E_g$ , l'indice de réfraction, etc. est cruciale pour prédire l'applicabilité et les performances dans de multiples domaines d'actualité micro- et nano-technologiques.

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap ( $E_g = 3,37$  eV) transparent dans la gamme des longueurs d'onde visibles et adapté aux applications optoélectroniques UV et bleues avec un faible indice de réfraction de 2,05 lui permettant une extraction plus facile de la lumière à partir d'un dispositif optique. Sa bonne conductivité électrique contrôlable par dopage lui ouvre de potentielles applications en composants micro- et nano électroniques. Sa structure cristalline de wurtzite et les grandes constantes piézoélectriques lui offrent une forte polarisation piézoélectrique conduisant à la possibilité de fabrication de dispositifs piézoélectriques. De plus, ZnO forme des alliages de wurtzite ternaires qui lui permettent l'ingénierie de son gap d'énergie et la croissance de structures de puits quantiques de haute qualité élargissant ainsi ses domaines d'application.

Ainsi, les propriétés optiques et piézoélectriques uniques de ZnO peuvent être associées à ses caractéristiques électriques spécifiques comme visualisées schématiquement par la figure I.10) [86]. Appartenant aux semi-conducteur II-IV, le ZnO présente généralement une conductivité de type n avec des mobilités de porteurs élevées de l'ordre de  $100$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , même s'il n'est pas intentionnellement dopé. D'autres propriétés moins connues de ZnO incluent une dureté élevée aux radiations, une conductivité thermique élevée et un fort comportement optique non linéaire, ce qui rend le ZnO intéressant, pour les applications spatiales, les générateurs thermoélectriques et les éléments optiques non linéaires.



**Figure I.10.** Description schématique visualisant les propriétés structurales, optiques, électriques de ZnO [86]

## I.5.2 Paramètres optiques

### I.5.2.1 Absorbance

L'absorption optique implique l'absorption d'un photon avec un changement conséquent dans l'énergie d'un électron, entraînant généralement le passage de cet électron de la bande de valence à la bande de conduction. Quant à l'absorbance est un terme sans dimension symbolisé généralement par,  $A$ , qui mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière. En négligeant la diffusion, l'absorbance  $A$  est exprimée par la loi de Beer Lambert qui décrit la relation entre l'absorbance et la transmission comme suit [87] :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = -\log_{10} T \quad (\text{I.2})$$

où  $I_t$ ,  $I_0$  et  $T$  sont respectivement les valeurs de l'intensité de la lumière transmise, de l'intensité de la lumière incidente et de la transmission. Lorsque le faisceau lumineux traverse le matériau, une absorption, une diffusion ou une transmission peuvent se produire. C'est la structure moléculaire du matériau qui détermine l'absorbance.

### 1.5.2.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption,  $\alpha$ , de dimension  $\text{m}^{-1}$ , est défini comme la quantité de photons absorbée par unité de longueur lorsque le milieu est infiniment mince (c'est-à-dire, la longueur du trajet optique,  $L \rightarrow 0$ ) :

$$\alpha \text{ (m}^{-1}\text{)} = \frac{(1 - I/I_0)}{L}. \quad (\text{I.3})$$

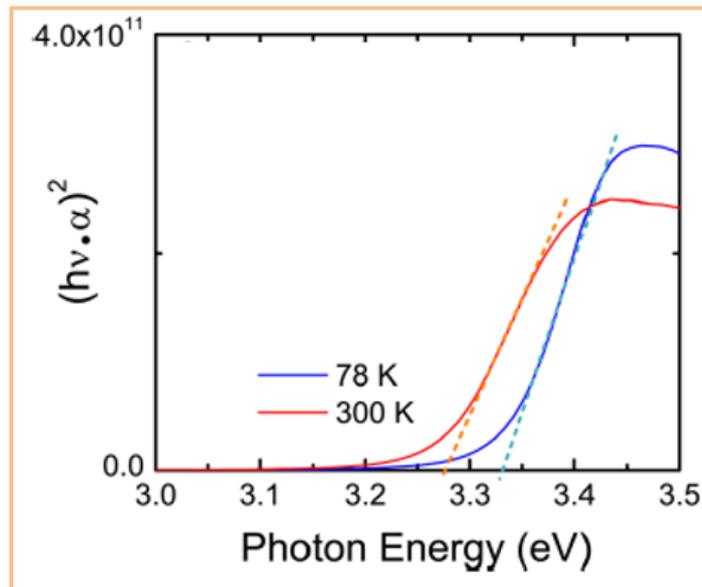
Notons que tous les paramètres sauf  $L$  sont spectraux (dépendants de la longueur d'onde,  $\lambda$ ). Le coefficient d'absorption détermine la capacité d'un matériau à absorber la lumière à une certaine longueur d'onde. Il est non seulement un des paramètres importants pour étudier les variations du gap d'énergie dans la structure des bandes, mais il reste aussi un critère essentiel pour comparer des matériaux d'épaisseurs différentes du fait que  $\alpha$  est relié à l'absorbance d'un échantillon d'épaisseur,  $d$ , par :

$$\alpha = \frac{(2,303)A}{d} \quad (\text{I.4})$$

D'autre part, le coefficient d'absorption de ZnO est une fonction parabolique de l'énergie incidente,  $h\nu$ , et du gap optique [87, 88]:

$$\alpha h\nu = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (I.5)$$

où  $A^*$  est une caractéristique du matériau qui dépend de son indice de réfraction, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide. En utilisant la relation (I.3), le gap optique de ZnO peut être évalué de manière standard à partir d'un tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon incident et en extrapolant la partie linéaire de la courbe (figure I.11) pour intercepter l'axe de l'énergie [89]. Notons que cette méthode souffre d'incertitude. Néanmoins, elle permet d'obtenir une estimation acceptable du gap d'énergie.



**Figure I.11.** Gaps d'énergie optiques extraits de  $(\alpha.E)^2$  en fonction de l'énergie photonique du film mince de ZnO à 78 et 300 K [89]

### I.5.2.3 Coefficient d'extinction

Un autre paramètre intéressant dans les études des propriétés optiques de ZnO est le coefficient d'extinction,  $k$ . Ce coefficient est capital pour la caractérisation des matériaux photoniques. Il est essentiel à la sélection et le choix de matériaux pour les applications optoélectroniques. Dans un milieu donné,  $k$  mesure l'énergie électromagnétique perdue, par unité de longueur, en raison de la diffusion et de l'absorption ; il exprime la probabilité des

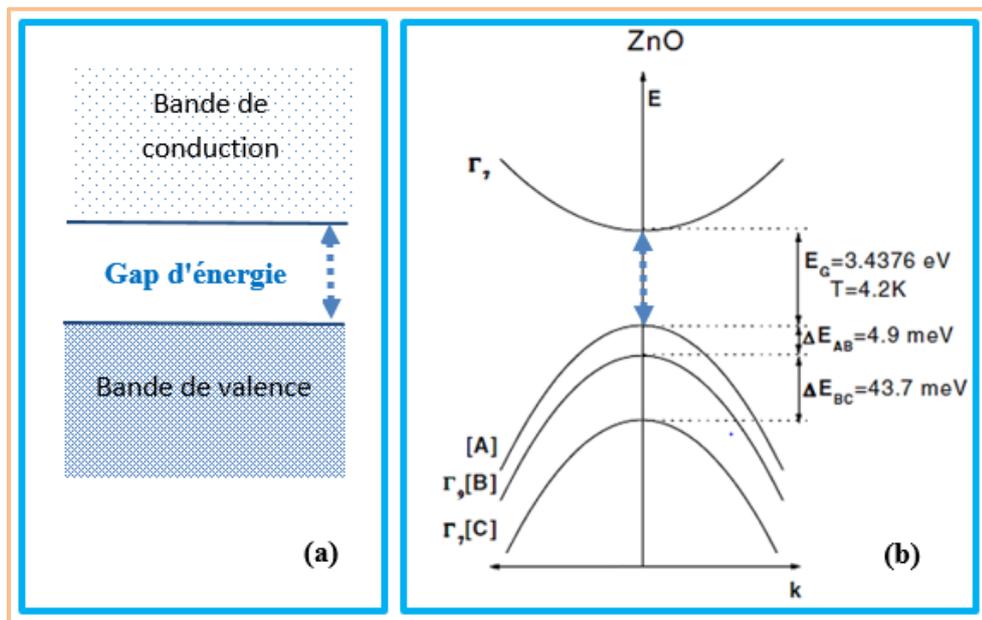
transitions électroniques. Le coefficient d'extinction qui est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est souvent déterminé en utilisant la relation suivante :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{I.6})$$

### I.5.3 Structure des bandes d'énergie

#### 1.5.3.1 Diagramme des bandes d'énergie

Le diagramme de bandes d'énergie des matériaux semi-conducteurs est constitué d'une bande de conduction (BC), d'une bande de valence (BV) et d'un gap d'énergie séparant ces deux bandes permises (Fig. I.12a). Dans son diagramme de bandes d'énergie, la bande de valence de ZnO qui est un semi-conducteur à gap directe est divisée par l'interaction du champ cristallin et de l'orbite de spin en trois états nommés A, B et C (Fig. I.12b) [90]. La zone centrale de la bande de conduction ressemble à une symétrie  $\Gamma_7$ . Cependant, l'ordre de symétrie des bandes de valence dans ZnO a fait l'objet de nombreuses discussions. Certains chercheurs placent la bande à  $\Gamma_7$  au-dessus de la bande à  $\Gamma_9$ . D'autres chercheurs inversent l'ordre de symétrie de la bande de valence, plaçant la bande à  $\Gamma_9$  au-dessus de la bande à  $\Gamma_7$ . Ainsi, si l'on suppose que la bande  $\Gamma_9$  s'approprie l'énergie la plus élevée, alors la structure de la bande de valence, au point  $\Gamma$ , centre de la zone, est celle illustrée sur la figure I.12b [90].



**Figure I.12.** ZnO hexagonal (a) diagramme de bandes et (b) structure et symétries [90].

### 1.5.3.2 Effet de la température

Un autre phénomène important dans les semi-conducteurs est l'effet de la variation du gap d'énergie en fonction de la température, souvent attribué à : (i) l'interaction électron-phonon et (ii) la dilatation du réseau. Cet effet a été étudié et quantifié par plusieurs relations empiriques ou semi-empiriques. L'équation la plus souvent utilisée parmi les relations décrivant la dépendance du gap d'énergie en fonction de la température est la suivante [91] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma T^2}{(T + \zeta)} \quad (I.6)$$

où  $E_g(0)$  est le gap d'énergie à  $T = 0$  K,  $\gamma$  et  $\zeta$  sont des constantes caractéristiques du matériau.

En effet, à partir de la figure I.11, on peut constater que le gap d'énergie extrait de  $(\alpha \cdot E)^2$  en fonction de l'énergie photonique du film mince de ZnO dépend de la température [89] ; il est plus faible à température ambiante à comparer à une plus basse température (77 K). Par ailleurs, notons que la valeur de  $E_g = 3,4376$  eV, indiquée sur la figure I.12 représente celle obtenue à basse température (4,2 K) et elle est bien supérieure à celle de 3,37 eV rapportée dans littérature [27].

### I.5.4 Énergie de liaison de l'exciton

Dans les semi-conducteurs, les effets excitoniques, qui sont déterminés non seulement par les énergies des quasi-particules (QP), mais également par l'interaction électron-trou, jouent un rôle essentiel dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes. La force de l'interaction électron-trou est caractérisée par l'énergie de liaison de l'exciton,  $E_a$ , qui peut varier de quelques meV à environ 100 meV dans les semi-conducteurs inorganiques technologiquement importants. Cette variation assez importante de l'énergie de liaison des excitons dans les semi-conducteurs massifs n'est pas bien comprise à partir des principes fondamentaux. Même des matériaux structurellement et/ou électroniquement similaires peuvent avoir des  $E_a$  très différents.

Dans ZnO, l'activation thermique de l'exciton peut être déterminée en mesurant l'intensité absorbée du pic de l'exciton dans les spectres d'absorption. En raison de leur grande énergie de liaison, les processus d'activation des excitons dans ZnO peuvent être décrits par une fonction exponentielle dite équation d'Arrhenius donnée ci-dessous [91] :

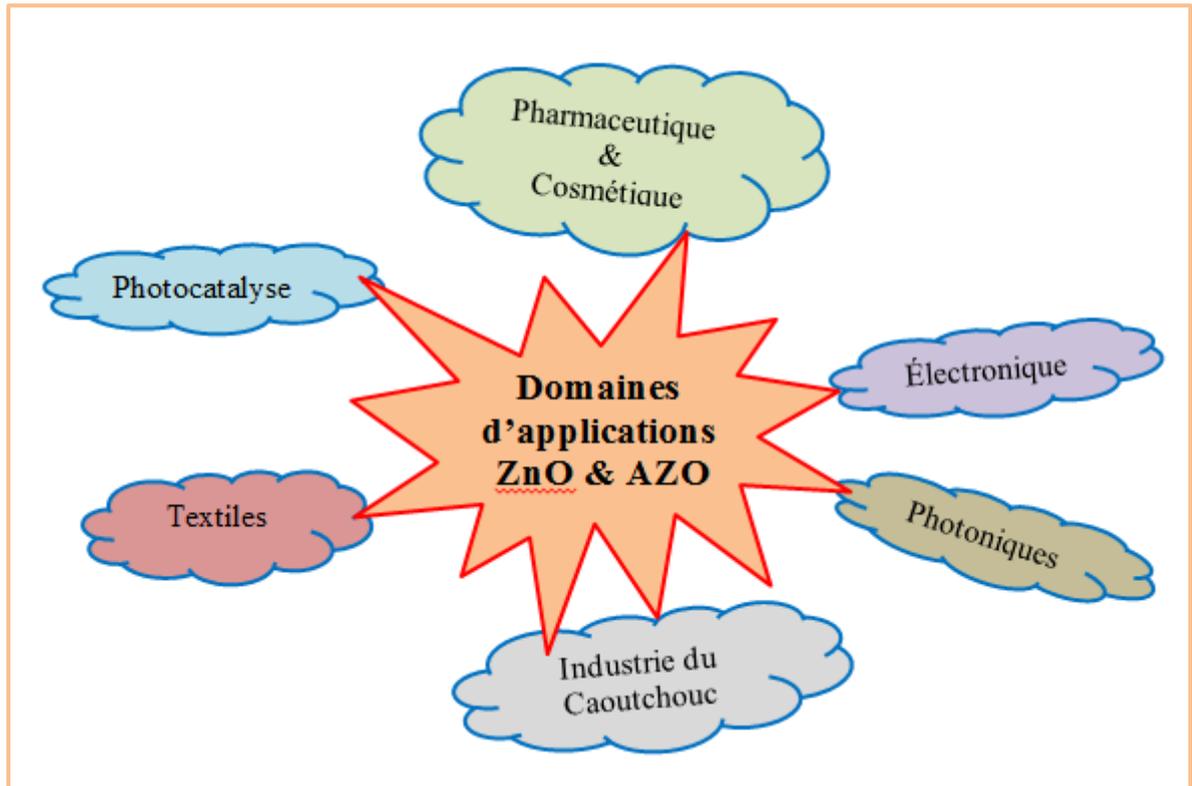
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/kT)} \quad (I.7)$$

où  $I(T)$  et  $I_0$  sont respectivement l'intensité absorbée à une température finie  $T$  et  $0$  K,  $E_a$  est l'énergie d'activation thermique, qui correspond à l'énergie de liaison d'un exciton libre. La constante  $C$  représente le taux d'activation thermique de l'exciton libre. Le meilleur ajustement d'Arrhenius aux données (en utilisant l'équation (I.7)) donne l'énergie de liaison de l'exciton libre,  $E_a = 64 \pm 7$  meV, ce qui correspond à la valeur connue de 60 meV et le taux d'activation thermique,  $C = 11 \pm 3$  [89]. Ainsi, l'énergie de liaison des excitons libres de ZnO s'élève à 60 meV. Cette grande énergie de liaison d'exciton donne au ZnO une émission excitonique efficace et une bonne stabilité à température ambiante.

## I.6 APPLICATIONS

Une grande attention a été portée aux oxydes conducteurs transparents, TCO, en raison de leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques, les écrans plats, cellules solaires et revêtements antistatiques et les panneaux. Il est à noter que pour les applications photovoltaïques, la réduction du coût des matériaux et du coût de leur traitement sont deux facteurs clés du processus de production. Bien que l'ITO reste le TCO d'anode le plus largement utilisé dans les écrans en raison de sa transmittance visible élevée et sa faible résistivité électrique, il souffre de plusieurs inconvénients : tels que sa rareté, cherté et sa mauvaise stabilité dans le plasma d'hydrogène. C'est ainsi que le ZnO pur ou dopé a été activement étudié comme matériau alternatif à l'ITO sachant que le ZnO est un matériau non toxique, peu coûteux et abondant [3, 7, 27, 42].

Ainsi, le ZnO et l'amélioration de ses propriétés par le dopage est devenue un sujet émergent pour l'adaptation de ses propriétés optiques, structurales, électriques et magnétiques pour des applications spécifiques. De ce fait, ce matériau se présente comme le TCO le mieux adapté pour les investigations scientifiques en particulier le développement intéressant dans plusieurs domaines d'applications (figure I. 13) tels que : l'optoélectronique, l'électronique, photonique, catalyse, textile, industrie plastique, pharmaceutique, cosmétique, etc.



*Figure I.13. Différents domaines d'applications de ZnO pur et dopé*

Par ailleurs, le ZnO pur et dopé est à la base de la conception et la fabrication d'une multitude de composants (Fig. I.14) grâce à sa haute conductivité électrique, son large gap, sa transparence, son activité catalytique élevée, sa luminescence, la mobilité électronique élevée des porteurs de charge et sa température d'utilisation sans oublier la conduction ferromagnétique dans diverses structures comme les monocristaux, les films minces, les poudres et les nanostructures [92-98].

Outre son application en cellules solaires, émetteur de lumières, le ZnO trouve une large application dans les transistors en films minces, les photo-catalyseurs et les composants à ondes de surface. En plus, le dépôt de ce TCO sur divers substrats a permis son utilisation dans la fabrication d'autres composants tels que: transducteurs/nano-détecteurs, nano-photonique, détecteurs de gaz, détecteurs d'humidités, détecteur de biomolécules, UV photo-détecteurs, varistances, nano-générateurs d'électricité, composants spintroniques, etc.



Figure I.14. Différents dispositifs à base de ZnO pur et/ou dopé

Le ZnO est également utilisé comme additif dans un nombre toujours croissant de produits industriels tels que la peinture, le caoutchouc, les cosmétiques et les revêtements. Les nanostructures de ZnO sont également intéressantes pour les cellules solaires et dans les écrans à cristaux liquides. Particulièrement, la structure wurtzite de ZnO, associée à de grands effets de couplage électromécanique dans les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques, cette phase peut être appliquée dans les capteurs piézoélectriques et les actionneurs mécaniques. Par ailleurs, le ZnO est résistant aux radiations, les appareils électroniques peuvent donc fonctionner dans des satellites tournant sur des orbites terrestres basses.

## 1.7 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons mis en valeur les qualités et les avantages de ZnO pur et dopé. En effet, ce semi-conducteur à large gap reçoit un regain d'intérêt en raison de son utilité, ses multiples applications en haute technologie, son faible coût, sa disponibilité, sa non-toxicité et sa très haute stabilité thermique/chimique. Ses propriétés électriques, optiques, thermoélectriques, mécaniques, etc. sont améliorables à travers son dopage par différents éléments. Parmi ces éléments dopants, le ZnO dopé Al reste le meilleur et le plus prometteur des TCOs grâce à ses excellentes qualités pour remplacer l'ITO qui est très utilisé commercialement malgré ses inconvénients.

Le ZnO, un semi-conducteur composé binaire du groupe II-VI, existe sous plusieurs polymorphes parmi lesquels les plus importantes phases sont: wurtzite (B4), zinc blende (B3) et rock salt (B1). Les structures de chacune de ces phases ainsi que leurs caractéristiques sont décrites. Dans les conditions environnementales, la structure wurtzite est la plus stable et elle est donc la plus courante. L'élaboration de ZnO sur des substrats à réseau cubique conduit à la stabilité de la forme zinc blende. Seulement, à des pressions considérablement élevées, ZnO se transforme en phase rock salt. Le rapport des constantes de réseau de la structure  $c/a$  de l'ordre de 1,60 est très proche du cas idéal de la cellule hexagonale de 1,633. La liaison moléculaire de ZnO est complètement ionique ( $Zn^{2+}-O^{2-}$ ) avec un rayon correspondant d'environ 0,074 nm pour  $Zn^{2+}$  et 0,140 nm pour  $O^{2-}$ .

Le dopage de ZnO par l'Al permet de remplacer dans le réseau cristallin les cations  $Zn^{2+}$  par une quantité d' $Al^{3+}$ . Cet effet de dopage agit non seulement pour augmenter la conductivité du semi-conducteur ZnO, mais aussi donne une excellente transparence dans la région de la lumière visible. Ainsi un film mince d'AZO de haute qualité peut être utilisé comme une électrode transparente à oxyde conducteur, tout comme les autres éléments du groupe III (B, Ga et In) dans le dopage des films ZnO.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Zaki, R. M., Jusoh, R., Chanakaewsomboon, I., & Setiabudi, H. D. (2023). Recent advances in metal oxide photocatalysts for photocatalytic degradation of organic pollutants: A review on photocatalysts modification strategies. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.102>
- [2] Clarke, D. R. (1999). Varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 485-502. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>
- [3] Oh, B. Y., Jeong, M. C., Moon, T. H., Lee, W., Myoung, J. M., Hwang, J. Y., & Seo, D. S. (2006). Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays. *Journal of Applied Physics*, 99(12). <https://doi.org/10.1063/1.2206417>
- [4] Shankar, U., Oberoi, D., & Bandyopadhyay, A. (2022). A review on the alternative of indium tin oxide coated glass substrate in flexible and bendable organic optoelectronic device. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(10), 3078-3111. <https://doi.org/10.1002/pat.5797>
- [5] Wang, Q., Tong, Y., Yang, M., Ye, H., Liang, X., Wang, X., & Xiang, W. (2022). ZnO induced self-crystallization of CsPb (Br/I) 3 nanocrystal glasses with improved stability for backlight display application. *Journal of Materials Science & Technology*, 121, 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.12.060>
- [6] Prasad, S., Bansal, S., Mansoori, A., Bala, M., & Sharma, P. (2023). Effect of Annealing Temperature on Excitonic Binding Energy and Other Optical Properties of Mn-Ni Co-Doped Transparent ZnO Thin Films. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 82(1), 31-39. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2022.2160376>
- [7] Wang, D., Liu, M., Shang, S., Wan, P., Shi, D., Kan, C., Li, B., & Jiang, M. (2023). An individual ZnO microwire homojunction LED with ultraviolet electroluminescence spectrally purified using Pt nanoparticles cladding. *Optics & Laser Technology*, 160, 109052. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.109052>
- [8] Yearian, H. J. (1935). Intensity of diffraction of electrons by ZnO. *Physical Review*, 48(7), 631. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.631>
- [9] Reeber, R. R. (1970). Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. *Journal of applied physics*, 41(13), 5063-5066. <https://doi.org/10.1063/1.1658600>
- [10] Park, Y. S., & Schneider, J. R. (1968). Index of refraction of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 39(7), 3049-3052. <https://doi.org/10.1063/1.1656731>

- [11] Cheng, B., Xiao, Y., Wu, G., & Zhang, L. (2004). The vibrational properties of one-dimensional ZnO: Ce nanostructures. *Applied physics letters*, 84(3), 416-418. <https://doi.org/10.1063/1.1639131>
- [13] Fan, L., Jiang, T., Xiao, T., Chen, J., Peng, L., Wang, X., Wu, W., & Wu, W. (2018). Growth of bulk ZnO crystals by self-selecting CVT method. *Journal of Crystal Growth*, 490, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.001>
- [14] Kumarappan, K. (2015). Études de photoémission du nettoyage de surface ex-situ et in-situ et des propriétés électroniques des surfaces de ZnO (thèse de doctorat, Dublin City University). <https://doras.dcu.ie/20827/>
- [15] Yu, B., Zhu, C., Gan, F., & Huang, Y. (1998). Electron spin resonance properties of ZnO microcrystallites. *Materials Letters*, 33(5-6), 247-250. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00117-1)
- [16] Mikami, M., Hong, S. H., Sato, T., Abe, S., Wang, J., Masumoto, K., Marsa, C., & Isshiki, M. (2007). Growth of ZnO by chemical vapor transport using CO<sub>2</sub> and Zn as a transport agent. *Journal of crystal growth*, 304(1), 37-41. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.02.031>
- [17] Mikami, M., Eto, T., Wang, J., Masa, Y., & Isshiki, M. (2005). Growth of zinc oxide by chemical vapor transport. *Journal of crystal growth*, 276(3-4), 389-392. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.431>
- [18] Senthil Kumar, E., Singh, S., & Ramachandra Rao, M. S. (2013). Zinc oxide: the versatile material with an assortment of physical properties. In *ZnO nanocrystals and allied materials* (pp. 1-38). New Delhi: Springer India. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-1160-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-81-322-1160-0_1)
- [19] Özgür, Ü., Avrutin, V., & Morkoç, H. (2018). Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. In *Molecular Beam Epitaxy* (pp. 343-375). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00016-5>
- [20] Evans, J. E. (2014). Growth and functionalisation of zinc oxide nanowires for biosensing applications. Swansea University (United Kingdom). <https://www.proquest.com/openview/fa4165376120818bc19afabb09da60a6/>
- [21] Catti, M., Noel, Y., & Dovesi, R. (2003). Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 64(11), 2183-2190. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00219-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00219-1)

- [22] Serrano, J., Romero, A. H., Manjón, F. J., Lauck, R., Cardona, M., & Rubio, A. (2004). Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Physical Review B*, 69(9), 094306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094306>
- [23] Haynes, W. M. (Ed.). (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press.
- [24] Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., & Mohamad, A. A. (2020). DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. *Results in Physics*, 16, 102829. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102829>
- [25] Mondal, S., Ayon, S. A., & Billah, M. M. (2023). Comparative study of structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO synthesized by chemical coprecipitation and modified sol–gel methods. *Surface and Interface Analysis* <https://doi.org/10.1002/sia.7210>.
- [26] Murayama, M., & Nakayama, T. (1994). Chemical trend of band offsets at wurtzite/zinc-blende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49(7), 4710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4710>
- [27] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [28] Park, S. H., & Chuang, S. L. (2000). Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects. *Journal of Applied Physics*, 87(1), 353-364. <https://doi.org/10.1063/1.371915>
- [29] Goel, S., & Kumar, B. (2020). A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>
- [30] Sokolov, P. S., Baranov, A. N., & Solozhenko, V. L. (2023). Phase stability and thermal expansion of ZnO solid solutions with 3d transition metal oxides synthesized at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 180, 111437. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111437>
- [31] Solozhenko, V. L., Kurakevych, O. O., Sokolov, P. S., & Baranov, A. N. (2011). Kinetics of the wurtzite-to-rock-salt phase transformation in ZnO at high pressure. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(17), 4354-4358. <https://doi.org/10.1021/jp201544f>

- [32] Ul Haq, B., Afaq, A., Ahmed, R., & Naseem, S. (2012). A comprehensive DFT study of zinc oxide in different phases. *International Journal of Modern Physics C*, 23(06), 1250043. <https://doi.org/10.1142/S012918311250043X>
- [33] Lee, G. H., Kawazoe, T., & Ohtsu, M. (2005). Room temperature near-field photoluminescence of zinc-blend and wurtzite ZnO structures. *Applied surface science*, 239(3-4), 394-397. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.004>
- [34] Fan, C., Wang, Q., Li, L., Zhang, S., Zhu, Y., Zhang, X., Ma, M., Liu, R., & Wang, W. (2008). Bulk moduli of wurtzite, zinc-blende, and rocksalt phases of ZnO from chemical bond method and density functional theory. *Applied Physics Letters*, 92(10). <https://doi.org/10.1063/1.2895635>
- [35] Khuili, M., Fazouan, N., & Abou El Makarim, H. (2015). DFT study of physical properties of wurtzite, zinc blende, and rocksalt phases of zinc oxide using GGA and TB-mBJ potential. In 2015 3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) (pp. 1-4). <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7454962>
- [36] Bates, C. H., White, W. B., & Roy, R. (1962). New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science*, 137(3534), 993-993. <https://doi.org/10.1126/science.137.3534.993.a>
- [37] Lakehal, H., Chorfi, H., Zouchoune, B., Lobato, Á., Franco, R., Pertierra, P., Salvado, M. A., & Recio, J. M. Atomic Contributions to ZnO Mechanical Properties at Negative and Positive Pressures. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4700424>
- [38] Mitchell, B. S. (2004). *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. John Wiley & Sons.
- [39] Jaffe, J. E., & Hess, A. C. (1993). Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11), 7903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>
- [40] Ashrafi, A. B. M. A., & Jagadish, C. (2007). Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7). <https://doi.org/10.1063/1.2787957>
- [41] Yang, A., Yang, Y., Zhang, Z., Bao, X., Yang, R., Li, S., & Sun, L. (2013). Photoluminescence and defect evolution of nano-ZnO thin films at low temperature annealing. *Science China Technological Sciences*, 56, 25-31. <https://doi.org/10.1007/s11431-012-5064-6>

- [42] Joshi, A. S., Leela, S., Elamurugu, E., & Deeparani, T. (2024). Influence of GO and rGO on the structural and optical properties of ZnO photoelectrodes for energy harvesting applications. *Materials Science and Engineering : B*, 299, 116938. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116938>
- [43] Itas, Y. S., Razali, R., Khandaker, M. U., Tata, S., & Boukhris, I. (2024). Structural, mechanical, electronic and optical properties of Si decorated zinc oxide nanotube photocatalyst for hydrogen evolution via overall water splitting: A DFT study. *Physica B: Condensed Matter*, 673, 415493. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415493>
- [44] Freysoldt, C., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J., Kresse, G., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2014). First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of modern physics*, 86(1), 253. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253>
- [45] Gontrand, C. (Ed.). (2024). *Analog Devices and Circuits 2: Analog Circuits*. John Wiley & Sons.
- [46] Manohar, A., Kompa, A., Christopher, B., Shil, S., Rao, K. M., Udayshankar, N. K., Mahesha, M. G., Singh, V., & Chaitra, U. (2024). Modified matrix of ZnO prismoid structures for improved photocatalytic activity: A theoretical and experimental insight. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111807. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111807>
- [47] Thirumoolan, D., Ragupathy, S., Renukadevi, S., Rajkumar, P., Rai, R. S., Kumar, R. S., Kumar, R. M. S., Hasan, I., Durai, M., & Ahn, Y. H. (2024). Influence of nickel doping and cotton stalk activated carbon loading on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115300. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115300>
- [48] Xiu, F., Xu, J., Joshi, P. C., Bridges, C. A., & Parans Paranthaman, M. (2016). ZnO doping and defect engineering—A review. *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*, 105-140. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7_4)
- [49] Gao, C., Zhao, Y., Li, W., Qiao, Y., Wang, Z., Jing, L., Sheng, J., & Fei, W. D. (2022). Large linear electrostrain of acceptor-donor Co-doped ZnO films. *Journal of Materials Science & Technology*, 109, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.068>
- [50] Chowdhury, R., Rees, P., Adhikari, S., Scarpa, F., & Wilks, S. P. (2010). Electronic structures of silicon doped ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 405(8), 1980-1985. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.084>

- [51] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Vertruyen, B., & Closset, R. (2020). Structural and optical characterization of nitrogen and gallium co-doped ZnO thin films, deposited by sol-gel method. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127773. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127773>
- [52] Chand, S., & Azad, S. (2024). Growth and characterization of pure and doped ZnO thin films. *Bulletin of the American Physical Society*. <https://meetings.aps.org/Meeting/MAR24/Session/B20.2>
- [53] Doghmane, N. E. A., Chettibi, S., Doghmane, M., Othmane, D. B., & Touam, T. (2023). Comparative investigations of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of pure and 2 at.% Al-doped ZnO. *Journal of Molecular Modeling*, 29(11), 343. 1-15 <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05750-x>
- [54] Yang, J., Jiang, Y., Li, L., & Gao, M. (2017). Structural, morphological, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO transparent conducting thin films. *Applied Surface Science*, 421, 446-452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.079>
- [55] Khuili, M., Fazouan, N., Abou El Makarim, H., Atmani, E. H., Abbassi, A., & Rai, D. P. (2020). (Li, F) co-doped ZnO: Optoelectronic devices applications. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106645. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106645>
- [56] Neal, J. R., Behan, A. J., Ibrahim, R. M., Blythe, H. J., Ziese, M., Fox, A. M., & Gehring, G. A. (2006). Room-temperature magneto-optics of ferromagnetic transition-metal-doped ZnO thin films. *Physical review letters*, 96(19), 197208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.197208>
- [57] Yeliz, İ. P. E. K., & AYHAN, N. K. (2021). Rare Earth Element Doped ZnO Thin Films and Applications. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(2), 305-313. <https://doi.org/10.29132/ijpas.944792>
- [58] Rahman, M. H., Rahaman, M. Z., Chowdhury, E. H., Motalab, M., Hossain, A. A., & Roknuzzaman, M. (2022). Understanding the role of rare-earth metal doping on the electronic structure and optical characteristics of ZnO. *Molecular Systems Design & Engineering*, 7(11), 1516-1528. <https://doi.org/10.1039/D2ME00093H>
- [59] Gong, X., Jiang, H., Cao, M., Rao, Z., Zhao, X., & Vomiero, A. (2021). Eu-doped ZnO quantum dots with solid-state fluorescence and dual emission for high-performance luminescent solar concentrators. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(12), 4746-4755. <https://doi.org/10.1039/D1QM00178G>

- [60] Malyutina-Bronskaya, V., Zalesski, V., Zhyhulin, D., & Mudryi, A. (2022). Structural, optical and photoelectric properties of Tb doped ZnO thin films for device applications. *Optical Materials*, 127, 112305. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112305>
- [61] Ramírez, A. E., Montero-Muñoz, M., López, L. L., Ramos-Ibarra, J. E., Coaquira, J. A., Heinrichs, B., & Páez, C. A. (2021). Significantly enhancement of sunlight photocatalytic performance of ZnO by doping with transition metal oxides. *Scientific Reports*, 11(1), 2804. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78568-9>
- [62] Vallejo, W., Cantillo, A., Salazar, B., Diaz-Uribe, C., Ramos, W., Romero, E., & Hurtado, M. (2020). Comparative study of ZnO thin films doped with transition metals (Cu and Co) for methylene blue photodegradation under visible irradiation. *Catalysts*, 10(5), 528. <https://doi.org/10.3390/catal10050528>
- [63] Khan, M., Alam, M. S., & Ahmed, S. F. (2023). Synthesis and Characterization of Copper Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by RF/DC Sputtering Technique. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 28(2), 172-179. <https://doi.org/10.1007/s12204-022-2462-1>
- [64] Xia, C., Wang, F., & Hu, C. (2014). Theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of Cu-doped ZnO. *Journal of alloys and compounds*, 589, 604-608. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.066>
- [65] Hou, Q., Yang, A., & Zhao, C. (2022). First-principle study of new insights on the magnetic mechanism of ZnO through rare-earth Nd doping and Zn vacancies. *Materials Today Communications*, 31, 103608. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103608>
- [66] Ren, J., Wu, J. X., & Liu, P. P. (2023). Controlling the electronic and magnetic properties of ZnO monolayer by rare-earth atoms substitutional doping. *Physica B: Condensed Matter*, 652, 414661. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414661>
- [67] Touri, F., Sahari, A., Zouaoui, A., Deflorian, F., & Guerbous, L. (2020). Optical, Structural, and Morphological Properties of Undoped and Europium Doped ZnO. *Surface Review and Letters*, 27(03), 1950114. <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501142>
- [68] Krajewski, T. A., Ratajczak, R., Kobayakov, S., Wozniak, W., Kopalko, K., & Guziewicz, E. (2022). Electrical properties of ZnO films implanted with rare earth and their relationship with structural and optical parameters. *Materials Science and Engineering : B*, 275, 115526. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115526>

- [69] Lorke, M., Frauenheim, T., & Da Rosa, A. L. (2016). Many-body electronic structure calculations of Eu-doped ZnO. *Physical Review B*, 93(11), 115132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115132>
- [70] Kumar, V., Kumar, V., Som, S., Duvenhage, M. M., Ntwaeaborwa, O. M., & Swart, H. C. (2014). Effect of Eu doping on the photoluminescence properties of ZnO nanophosphors for red emission applications. *Applied Surface Science*, 308, 419-430. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.192>
- [71] da Fonseca, A. F. V., Siqueira, R. L., Landers, R., Ferrari, J. L., Marana, N. L., Sambrano, J. R., La Porta, F. A., & Schiavon, M. A. (2018). A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 939-947. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.262>
- [72] Al-Otaibi, A. L., Howsawi, E., & Ghrib, T. (2020). Structural and optical characteristics of pure and 5% RE (Tb, Y and Eu) doped ZnO. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 24, 100551. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100551>
- [73] Mujahid, M., & Al-Hartomy, O. A. (2023). Fabrication and synthesis of dye-sensitized solar cells (DSSC) using Pd doped ZnO photoanodes and extract of plant leaves as a natural dye. *Materials Research Innovations*, 27(3), 194-203. <https://doi.org/10.1080/14328917.2022.2113270>
- [74] Rilda, Y., Puspita, F., Refinel, R., Armaini, A., Agustien, A., Pardi, H., & Sofyan, N. (2024). Biosynthesis of Ag-doped ZnO nanorods using template *Bacillus* sp. and polyethylene glycol via sol-gel-hydrothermal methods for antifungal application. *South African Journal of Chemical Engineering*, 47(1), 91-97. <https://hdl.handle.net/10520/ejc-chemeng-v47-n1-a11>
- [75] Masoumi, S., Nadimi, E., & Hossein-Babaei, F. (2018). Electronic properties of Ag-doped ZnO: DFT hybrid functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(21), 14688-14693. <https://doi.org/10.1039/C8CP01578C>
- [76] Ievtushenko, A., Karpyna, V., Eriksson, J., Tsiaoussis, I., Shteplyuk, I., Lashkarev, G., Yakimova, V., & Khranovskyy, V. (2018). Effect of Ag doping on the structural, electrical and optical properties of ZnO grown by MOCVD at different substrate temperatures. *Superlattices and Microstructures*, 117, 121-131. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.029>

- [77] Salem, M., Ghannam, H., Almohammed, A., Salem, J., Litaïem, Y., Massoudi, I., Gassoumi, M., & Gaidi, M. (2023). Ag Doped ZnO Thin Films Deposited by Spin Coating for Silicon Surface Passivation. *Silicon*, 15(17), 7321-7326. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02586-1>
- [78] Thabit, H. A., Kabir, N. A., Ismail, A. K., Alraddadi, S., Bafaqeer, A., & Saleh, M. A. (2022). Development of Ag-doped ZnO thin films and thermoluminescence (TLD) characteristics for radiation technology. *Nanomaterials*, 12(17), 3068. <https://doi.org/10.3390/nano12173068>
- [79] Rahmah, M. I., Majdi, H. S., Al-Azzawi, W. K., Rasn, M. J., Jasim, H. H., Jabir, M. S., Alkarim, R. A. S., & Rashid, T. M. (2023). Synthesis of ZnO/Ag-doped C/N heterostructure for photocatalytic application. *International Journal of Modern Physics B*, 2350239. <https://doi.org/10.1142/S0217979223502399>
- [80] Doghmane, N. E. A., Chettibi, S., Challali, F., Chelouche, A., & Touam, T. (2022). Confocal magnetron sputtering deposition of Cu/AZO bilayer structures: effect of Cu thickness on microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(36), 26717-26727. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09338-8>
- [81] Petrov, V. V., Ignatieva, I. O., Volkova, M. G., Gulyaeva, I. A., Pankov, I. V., & Bayan, E. M. (2023). Polycrystalline transparent Al-doped ZnO thin films for photosensitivity and optoelectronic applications. *Nanomaterials*, 13(16), 2348. <https://doi.org/10.3390/nano13162348>
- [82] Maldonado, F., & Stashans, A. (2010). Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(5), 784-787. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.02.001>
- [83] Wu, M., Sun, D., Tan, C., Tian, X., & Huang, Y. (2017). Al-doped ZnO monolayer as a promising transparent electrode material: a first-principles study. *Materials*, 10(4), 359. <https://doi.org/10.3390/ma10040359>
- [84] Rasheed, R. A., & Alias, M. F. A. (2020, March). The role of aluminum doping on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by PLD. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 757, No. 1, p. 012056). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/757/1/012056>

- [85] Mian, M. S., Nakano, T., & Okimura, K. (2023). Improvement of the uniformity of structural and electrical properties of transparent conductive Al-doped ZnO thin films by inductively coupled plasma-assisted radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 769, 139752. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139752>
- [86] Li, H., Schirra, L. K., Shim, J., Cheun, H., Kippelen, B., Monti, O. L., & Bredas, J. L. (2012). Zinc oxide as a model transparent conducting oxide: a theoretical and experimental study of the impact of hydroxylation, vacancies, interstitials, and extrinsic doping on the electronic properties of the polar ZnO (0002) surface. *Chemistry of Materials*, 24(15), 3044-3055. <https://doi.org/10.1021/cm301596x>
- [87] Zainudin, A. A., Fen, Y. W., Yusof, N. A., & Omar, N. A. S. (2017). Structural, optical and sensing properties of ionophore doped graphene based bionanocomposite thin film. *Optik*, 144, 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.07.001>
- [88] Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin*, 3(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
- [89] Rai, R. C., Guminiak, M., Wilser, S., Cai, B., & Nakarmi, M. L. (2012). Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition. *Journal of Applied Physics*, 111(7). <https://doi.org/10.1063/1.3699365>
- [90] Meyer, B. K., Alves, I. H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Strasburg, M., Dworzak, M., Habocek, U., & Rodina, A. V. (2004). Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, 241(2), 231-260. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301962>
- [91] Krustok, J., Collan, H., & Hjelt, K. (1997). Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy?. *Journal of applied physics*, 81(3), 1442-1445. <https://doi.org/10.1063/1.363903>
- [91] Varshni, Y. P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *physica*, 34(1), 149-154. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)
- [92] Sun, Y., Chen, L., Bao, Y., Zhang, Y., Wang, J., Fu, M., Wu, J. & Ye, D. (2016). The applications of morphology controlled ZnO in catalysis. *Catalysts*, 6(12), 188. <https://doi.org/10.3390/catal6120188>

- [93] Lu, Y., Emanetoglu, N.W., & Chen, Y., 2006. ZnO piezoelectric devices. In: Jagadish, C., Pearton, S.J. (Eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 443\_489. <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50013-0>
- [94] Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D., & Lin, Y. (2015). Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Analytical chemistry*, 87(1), 230-249. <https://doi.org/10.1021/ac5039863>
- [95] Wang, J. X., Sun, X. W., Yang, Y., Huang, H., Lee, Y. C., Tan, O. K., & Vayssieres, L. (2006). Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology*, 17(19), 4995. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/037>
- [96] Wang, X., Song, J., Liu, J., & Wang, Z. L. (2007). Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 316(5821), 102-105. <https://doi.org/10.1126/science.1139366>
- [97] Ali, J., Bibi, S., Jatoi, W. B., Tuzen, M., Jakhriani, M. A., Feng, X., & Saleh, T. A. (2023). Green synthesized zinc oxide nanostructures and their applications in dye-sensitized solar cells and photocatalysis: A review. *Materials Today Communications*, 106840. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106840>
- [98] Li, Y., Feng, J., Zhao, Y., Wang, J., & Xu, C. (2022). Ultrathin flexible linear-piezoelectric ZnO thin film actuators: Tuning the piezoelectric responses by in-plane epitaxial strain. *Applied Surface Science*, 599, 153969. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153969>

## Chapitre II

### MÉTHODES DE CALCULS

II.1	INTRODUCTION	46
II.2	ÉQUATION DE SCHRÖDINGER	47
	II.2.1 Mise en équation	47
	II.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	49
II.3	SOLUTIONS DE <i>SE</i> VIA LA FONCTION D'ONDE	50
	II.3.1 Approximation de Born–Oppenheimer	50
	II.3.2 Théorie de Hartree	51
	II.3.3 Théorie de Hartree - Fock	52
II.4	THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	53
	II.4.1 Notions de base	53
	II.4.2 Théorie classique de la fonctionnelle de la densité	50
	II.4.3 Théorie générale	55
II.5	DEVELOPPEMENT DE LA DFT	56
	II.5.1 Contexte de la DFT	56
	II.5.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	57
	II.5.3 Théorie de Kohn-Sham	58
	II.5.4 Théorie de la DFT corrigée en densité	60
	II.5.6 Stratégie d'amélioration de la DFT	60
II.6	RÉSOLUTION DE L'ÉCHANGE ET DE LA CORÉLATION	61
	II.6.1 Approximation de la Densité Locale	62
	II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé	64
	II.6.3 Paramétrage de LDA et GGA	65
	II.6.3.1 LDA-VWN et LDA-PWC	65
	II.6.3.2 PBEsol	66
	II.6.4 TB-mBJ	67
II.7	APPRENTISSAGE PAR MACHINE	68
	II.7.1 Notions introductives	68
	II.7.2 Processus <i>ML</i> dans la découverte de nouveaux matériaux.	68
II.8	CONCLUSIONS	69
	RÉFÉRENCES	72

## II.1 INTRODUCTION

En sciences des matériaux, il existe une forte relation entre la structure et les propriétés dont la détermination est devenue possible grâce à l'équation de Schrödinger. Le développement de la mécanique quantique a fourni une base théorique rigoureuse pour la compréhension des liaisons interatomiques. De plus, l'évolution rapide des technologies informatiques, a permis la mise au point d'un programme appelé Gaussian 70 connu dans la littérature par calcul *ab initio*: Il s'agit d'utiliser les lois fondamentales de la physique afin de prévoir le comportement de molécules de taille moyenne [1].

En effet, grâce au développement de la mécanique quantique et d'algorithmes et de supercalculateurs, aujourd'hui, des systèmes contenant des milliers d'ions et d'électrons en interaction peuvent être décrits à l'aide d'approximations des lois physiques qui régissent le monde de l'échelle atomique [2–4]. De nos jours, la physique théorique est de plus en plus utilisée dans la prédiction, avec des applications allant du développement de catalyseurs jusqu'à la proposition de nouveaux matériaux en passant par la conception de médicaments assistée par ordinateur [5].

Par ailleurs, l'informatique à haut débit a permis aux scientifiques de calculer les propriétés de matériaux solides, dont le nombre d'atomes est très élevé, en une seule investigation. Parmi les méthodes couramment bien pratiquées, la théorie de la fonctionnelle de la densité, (*DFT : Density Functional Theory*) [6, 7] a retenu l'attention des chercheurs. En effet, avec ses différentes applications, elle constitue actuellement une méthode de calcul très prometteuse, particulièrement en sciences physiques, pour étudier la structure, les propriétés et le comportement des matériaux solides [8–11]. Par conséquent, la DFT est à l'origine du développement de bases de données qui s'intéressent aux calculs des propriétés de systèmes connus et hypothétiques, y compris les cristaux organiques et inorganiques, les molécules simples et les alliages [12–14]. En effet, à partir de modèles théoriques, il est important de prédire la dynamique des porteurs libres qui jouent un rôle capitale dans les propriétés des matériaux. Cette prédiction via la DFT a révolutionné les recherches en sciences de matériaux [15–17]. Les méthodes DFT pour le calcul de plusieurs fonctions sont toujours d'actualité avec la déduction de nombreuses propriétés de diverses structures [18–22]. Ainsi, il devient possible de prédire des propriétés de matériaux avant même qu'ils ne soient fabriqués aux laboratoires.

Un autre domaine qui a évolué rapidement ces dernières années est l'apprentissage automatique ou par machine (*ML: Machine Learning*) avec une infrastructure croissante d'outils pour générer, tester et affiner des modèles scientifiques. De telles techniques conviennent pour résoudre des problèmes complexes impliquant des espaces combinatoires massifs ou des processus non linéaires, que les procédures conventionnelles ne peuvent pas résoudre ou ne peuvent résoudre qu'à un coût de calcul élevé. Ainsi, l'apprentissage ML a connu un grand avancement dans de nombreuses applications et il est maintenant appliqué au calcul de la structure électronique. Ce récent succès de ML pourrait améliorer amplement la précision et l'utilité des calculs DFT sans augmenter le coût.

Dans ce chapitre, après un aperçu sur l'équation de Schrödinger, nous présentons tout d'abord les méthodes de sa résolution via les fonctions d'ondes. Après une brève description de l'approximation de Born–Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock, nous passons en revue les aspects fondamentaux et pratiques de la DFT. D'autre part, une attention particulière est accordée aux : (i) théorèmes de Hohenberg-Kohn, (ii) la théorie de Kohn-Sham, (iii) la fonctionnelle de corrélation d'échange, (iv) l'approximation de la densité locale (*LDA: Local Density Approximation*) et (v) l'approximation du gradient généralisé (*GGA: Generalized Gradient Approximation*). Finalement, ce chapitre sera clôturé par un bref rappel sur l'apprentissage par machine, notamment son utilité, son processus et ses limites.

## II.2 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

### II.2.1 Mise en équation

La dualité onde-particule qui définit une particule comme une onde est l'un des concepts fondamentaux de la mécanique quantique (*QM: Quantum Mechanics*) qui stipule que tout objet présente simultanément des propriétés d'ondes et de particules. Cette théorie a été proposée par Schrödinger par analogie avec la théorie ondulatoire de la lumière. En effet, Schrödinger considère le solide cristallin comme un système unique composé d'électrons et de noyaux dont l'état stationnaire est décrit par l'équation (*SE: Schrödinger Equation*) indépendante du temps suivante [23]:

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

où:

- $\Psi$  est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux,  $R_\alpha$ , et des électrons,  $r_i$ , et qui contient toutes les informations relatives au système:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots; R_1, R_2, R_3, \dots) = \Psi(r_i; R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

- $\hat{H}$  est l'hamiltonien qui inclut toutes les formes d'énergie (cinétique et potentielle), aussi bien celles apportées par les noyaux que par les électrons,
- $E$  est l'énergie totale du système.

Il est à noter que cette célèbre équation (II.1), introduite par Erwin Schrödinger en 1926 devait décrire l'onde de la matière,  $\psi$ , en fonction de l'énergie,  $E$ , dans un potentiel [23]. L'approche des premiers principes est basée sur la mécanique quantique, qui exprime la disposition des électrons et des noyaux atomiques dans toutes les conditions. Ainsi, l'équation (II.1), dont le principe est capital pour la physique et possède un pouvoir prédictif bien précis, est l'équation de base de ce calcul.

D'autre part, selon la charge des particules (ions, électrons, etc.), l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal, soumis à l'action d'un potentiel, est le résultat de la contribution des forces d'interactions électrostatiques de répulsion ou d'attraction; il peut être écrit comme suit [24]:

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

où  $T_n$  est l'énergie cinétique totale des noyaux,  $T_e$  l'énergie cinétique totale des électrons,  $V_{n-n}$  l'énergie d'interaction des noyaux deux à deux,  $V_{e-e}$  l'énergie d'interaction de Coulomb entre toutes les paires d'électrons et  $V_{n-e}$  l'énergie d'interaction noyaux – électrons.

Ainsi, en remplaçant l'hamiltonien  $\hat{H}$  par la relation (II.3), l'équation (II.1) devient :

$$(T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{n-e})\Psi(r_i; R_\alpha) = E\Psi(r_i; R_\alpha) \quad (\text{II.4})$$

En physique, les différentes variantes des équations précédentes (II.1 – II.4) constituent le point de départ d'une large investigation : physique atomique, physique nucléaire, statistique d'équilibre mécanique, physique de la matière condensée, etc. Cependant, dès

son apparition, l'équation *de* Schrödinger a été considérée comme non soluble sauf pour quelques cas particuliers [25].

Néanmoins, depuis 2000, une méthode générale de sa résolution a été formulée pour les atomes et les molécules sous forme d'expansion analytique [26–28]. Ainsi, la solution exacte de l'équation (II.4) ne peut être obtenue qu'en moyennant un certain nombre d'approximation. De ce fait, il existe plusieurs façons d'obtenir des solutions de l'équation de Schrödinger. En physique quantique, l'accent est souvent mis sur le comportement d'un certain nombre de particules tels que les électrons dans les semi-conducteurs. Par ailleurs, l'étude de la structure et des propriétés des atomes et des molécules simples serait une des préoccupations à s'en occuper. Aussi, il est de noter que les grosses molécules avec de nombreux électrons posent de sérieux problèmes de calcul et s'éloignent d'un calcul précis.

## II.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit le mouvement des électrons aussi bien dans les atomes que dans les molécules et les solides. Seulement, pour obtenir une solution exacte, la complexité de calcul augmente de façon exponentielle avec le nombre d'électrons,  $N$ . Aussi, l'interaction des électrons et des noyaux qui constituent le matériau qui sont fortement interférents, rend la résolution de l'équation de Schrödinger très difficile. Les problèmes de structure électronique peuvent être abordés au moyen d'une variété de méthodes de plus en plus nombreuses, faisant appel à la fois à des comparaisons explicites et implicites. Le calcul exact de la fonction d'onde de l'état fondamental atteint un coût exorbitant lorsque  $N$  dépasse quelques dizaines. Pour surmonter ce grand défi, il devient primordial de développer une méthode numérique puissante et précise pour calculer les structures électroniques. Les méthodes actuelles, disponibles pour résoudre l'équation de Schrödinger, peuvent être regroupées en deux classifications (i) la théorie de la fonction d'onde (*WFT: Wave Function Theory*) et (ii) les méthodes itératives.

La fonction d'onde à plusieurs corps (une fonction de variables de coordonnées  $3N$ ) est directement traitée par la théorie de la fonction d'onde afin d'établir de bonnes approximations de la fonction d'onde exacte. Les méthodes itératives nécessitent des intégrations numériques répétées de l'équation de Schrödinger, accompagnées d'ajustements des valeurs de l'énergie [29–31]. Initialement, une valeur propre est estimée et la fonction propre correspondante sera calculée par intégration numérique.

La détermination de la fonction propre permet le calcul d'une valeur propre améliorée, qui fournit l'entrée à l'itération suivante, et ainsi de suite. Parmi les méthodes itératives, la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, qui utilise la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme variable fondamentale est souvent choisie. En effet, la DFT réduit considérablement le coût de calcul. En plus, elle reste la méthode la plus amplement utilisée pour les calculs de structure électronique des solides.

## II.3 SOLUTIONS DE LA SE VIA LA FONCTION D'ONDE

Les méthodes de fonctions d'onde, établies par la diagonalisation matricielle, représentent la fonction d'onde comme un ensemble fini de fonctions de base [32, 33]. Ces dernières peuvent être (i) sélectionnées à partir d'un ensemble orthogonal complet ou (ii) choisies pour des propriétés spécifiques telles que la symétrie et le comportement spatial. Dans les deux cas, la diagonalisation d'une matrice hamiltonienne conduit la détermination des valeurs propres et des fonctions propres désirées.

### II.3.1 Approximation de Born–Oppenheimer

L'approximation de Born–Oppenheimer, B-O, est utilisée en physique atomique et moléculaire pour comprendre la liaison atomique [34]. Elle exploite le grand rapport de l'échelle de temps entre le mouvement des noyaux atomiques et celui des électrons. En effet, il s'agit d'une conséquence du grand rapport de la masse du noyau à celle de l'électron. Les électrons répondent presque instantanément au mouvement des noyaux.

Également, l'approximation B-O est souvent utilisée pour calculer les propriétés physiques d'un système moléculaire. Dans cette approximation, les mouvements électroniques sont séparés de ceux nucléaires [35]. En outre, le mouvement des noyaux est négligé du fait qu'ils sont beaucoup plus lourds que les électrons conduisant ainsi à négliger l'énergie cinétique des noyaux,  $T_n$ . Cependant, l'énergie potentielle noyaux – noyaux,  $V_{n-n}$ , devient une constante et elle peut être choisie comme la nouvelle origine des énergies [34]. Ainsi, l'équation suivante peut être formulée:

$$H_{tot} = H_e + V_{n-n} \quad (\text{II.5})$$

avec :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II.6})$$

où  $H_e$  est l'hamiltonien électronique. Ainsi, la situation se limite aux caractéristiques des électrons et l'équation de Schrödinger à résoudre devient :

$$H_e \psi = E_e \Psi \quad (\text{II.7})$$

En conséquence, l'approximation B-O réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour la description de la fonction. Ainsi, les solutions de l'hamiltonien électronique donnent un concept très efficace et pratique de l'énergie potentielle surfacique (*PES: Potential Energy Surface*). Le concept PES présente de nombreux avantages tels que la distance interatomique d'équilibre du point le plus bas du PES, l'excitation entre les états électroniques et vibrationnels et les états de transition. Cependant, en physique, il existe de nombreuses situations problématiques pour lesquelles les effets quantiques des noyaux sont essentiels. Il est donc difficile de décrire ces phénomènes quantiques nucléaires via l'approximation B-O.

### II.3.2 Théorie de Hartree

Bien que des approximations aient été établies par Born-Oppenheimer, l'équation (II.7) ne peut être résolue sans la réduire à une équation relative à une seule particule. C'est dans ce contexte que Hartree a proposé un modèle de particules indépendantes, dans lequel l'électron peut être considéré comme se déplaçant autour d'un champ central créé par les noyaux et la moyenne du champ de répulsion des autres électrons, en négligeant les interactions inter-électroniques instantanées [36, 37]. Ainsi, la méthode Hartree, également appelée l'approximation du champ central ou l'approximation des électrons libres, recherche les fonctions propres de  $H$  indépendamment du spin tout en négligeant la répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique.

Les équations de champ auto-cohérentes relativistes, utilisant une fonction d'onde antisymétrique, sont connues depuis de nombreuses années [37, 38], mais très peu de calculs ont été effectués à cause de leurs complications. Cependant, pour les atomes lourds où les corrections relativistes sont particulièrement significatives, quelques résultats de calculs utilisant l'approximation relativiste de Hartree ont été récemment rapportés [39, 40]. Il a été montré que, pour traiter le problème de la structure des atomes lourds, il est plus important, dans certains cas, d'inclure les effets relativistes que ceux d'échange. Également, dans la région d'énergie modérée ( $\approx 1$  keV), il a été montré que l'approximation

de Hartree donne une bonne précision du traitement aussi bien de la diffusion que de la polarisation élastiques d'électrons libres d'atomes lourds. Néanmoins, l'extension de cette approximation à des énergies inférieures n'est pas valable. En dessous de 500 eV, il est fortement conseillé de tenir compte des effets d'échange, de corrélation et de diffusion inélastique. Aussi, l'inconvénient majeur de la théorie de Hartree est qu'elle ne prend pas en compte le principe de Pauli.

### II.3.3 Théorie de Hartree-Fock

La théorie de Hartree-Fock, HF, initiée par D. R. Hartree à la fin des années 1920 et développée par V. Fock en 1930 [36, 41] et qui tient compte du principe de Pauli, est essentielle pour plusieurs travaux de structures électroniques. Elle est fondamentale pour la théorie des orbitales moléculaires [42] qui stipule que le mouvement de chaque électron peut être décrit par une fonction à une seule particule (orbitale) ne dépendant pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons. L'omniprésence des concepts orbitaux témoigne du pouvoir prédictif et de l'attrait intuitif de la théorie Hartree-Fock. Cependant, il est important de se rappeler que ces orbitales sont des constructions mathématiques qui ne font qu'approximer la réalité.

Ainsi, similairement aux méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, la théorie de Hartree-Fock donne aussi une solution approximative à plusieurs éléments dans l'état fondamental. En effet, la fonction d'onde Hartree-Fock [36, 41] est antisymétrique et tient compte du principe de Pauli sous la forme d'un déterminant de Slater, qui sera nul dans le cas où deux lignes ou colonnes sont égales. Donc, la probabilité pour que deux électrons soient au même endroit au même moment est nulle, créant un trou de Fermi. Ainsi, l'expression hamiltonienne non relativiste habituellement considérée dans les calculs de structure électronique devient [43] :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.8})$$

où  $\hat{T}$  est l'opérateur d'énergie cinétique. En fait, pour satisfaire le principe de Pauli, Fock propose le remplacement de la fonction d'onde (utilisée dans la théorie de Hartree) par une combinaison linéaire appropriée, connue sous le nom de déterminant de Slater [44].

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Psi_1 \ \Psi_2 \ \dots \ \Psi_N) \quad (\text{II.9})$$

où  $1/\sqrt{N!}$  est le facteur de normalisation. En réalité, le déterminant assure l'antisymétrie de la fonction d'onde du système, lors de l'échange d'une paire d'électrons.

Autrement dit, lors de la permutation d'un électron par un autre, la fonction d'onde reste inchangée à l'exception d'un changement de signe. Une conséquence intéressante du déterminant de Slater est que les électrons sont tous indiscernables, ce qui est cohérent avec les résultats de la mécanique quantique. Chaque électron est associé à une orbitale. Ce point s'oublie très facilement, d'autant plus qu'il est contrariant d'écrire tout le déterminant qui est nécessaire à cette indiscernabilité. En effet, l'hypothèse que chaque électron se déplace indépendamment de tous les autres sauf qu'il ressent la répulsion coulombienne équivaut à l'hypothèse que les électrons peuvent être décrits par un produit antisymétrique (déterminant de Slater). Par conséquent, la théorie de Hartree-Fock est également appelée modèle de particules indépendantes ou théorie du champ moyen. Enfin, la fonction  $\psi_e$  (II.9) conduit aux équations de H-F pour un système à une particule [45].

D'autre part, l'approximation de Hartree-Fock, considérée meilleure que celle de Hartree, améliore la densité électronique et lie les atomes en molécules et en solides. Cependant, cette liaison est généralement trop faible du fait que les électrons sont encore traités indépendamment, en négligeant leur corrélation, ce qui est bien sûr incorrect. Néanmoins, tant que les molécules sont considérées proches de leur état d'équilibre, généralement la théorie de Hartree-Fock fournit un bon point de départ pour des méthodes théoriques plus accommodées qui conduisent à de meilleures approximations de l'équation électronique de Schrödinger.

## II.4 THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

### II.4.1 Notions de base

La solution directe de l'équation de Schrödinger pour les électrons, connue en quantique sous le nom de *ab initio*, donne des valeurs des énergies bien précises. Néanmoins, son applicabilité habituelle est limitée aux petites molécules en raison de

l'augmentation des coûts de calcul avec la taille du système. Alors que la théorie de la fonctionnelle de la densité gagne du terrain en tant qu'outil de modélisation moléculaire important [46]. Bien que la DFT ne soit pas pratique pour les systèmes plus complexes, elle reste efficace pour la prédiction des propriétés inhérentes de matériaux cristallins en considérant, pour la résolution de l'équation de Schrödinger, le système à un seul électron soumis à des potentiels simples. Ainsi, la prédiction des propriétés de matériaux nécessite la simplification de la complexité des problèmes physiques. En conséquence, l'approximation d'une solution de l'équation de Schrödinger à plusieurs particules, conduit à la détermination de l'état d'énergie du système [47].

Dans la DFT, les électrons sont définis comme des particules indiscernables et inséparables. Ainsi, un électron ne peut pas être localisé en tant que particule distinctive. En conséquence, il devient indispensable de considérer la probabilité de sa présence dans un élément de volume. Par conséquent,  $\rho(\vec{r})$  est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons, elle est exprimée par la relation [48]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_1 \dots \int dr_{n-1} \Psi^*(r_1 \dots r_{n-1}, r_n) \Psi(r_1 \dots r_{n-1}, r_n) \quad (\text{II.10})$$

$\rho(\vec{r})$  est une fonction positive qui dépend uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace qui tend vers zéro quand  $\vec{r}$  tend vers l'infini.

## II.4.2 Théorie classique de la fonctionnelle de la densité

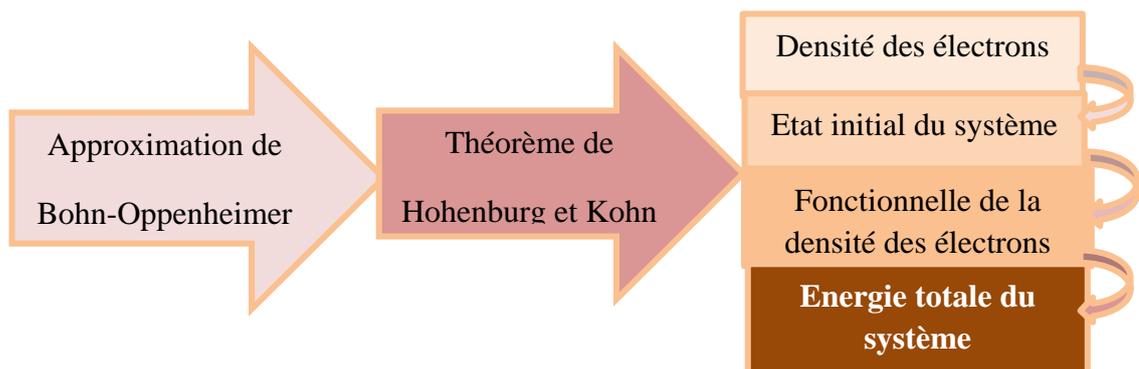
La théorie classique de la fonctionnelle de la densité est un outil polyvalent pour l'étude des propriétés de systèmes inhomogènes telles que les interfaces fluides et les solides à des échelles moléculaire [49]. Conceptuellement, les calculs DFT impliquent la minimisation d'une fonctionnelle de la densité locale résultant à la fois de la distribution de densité d'équilibre et de l'énergie libre du système. Les importantes applications récentes incluent la description des phénomènes d'hydratation, le calcul des énergies libres d'hydratation, la structure microscopique des solutés moléculaires et la description des étapes de cristallisation [50, 51]. Une partie importante de son intérêt réside dans la description très développée des corrélations dues aux effets de volume qui se produisent chaque fois que des molécules interagissent via des potentiels ayant une répulsion divergente à courte portée, comme pour le cas des fluides simples.

Bien que plusieurs progrès aient été obtenus, certains problèmes ont ralenti l'application de la DFT particulièrement aux systèmes inhomogènes tels que la phase solide pour laquelle la densité locale varie de plusieurs distances sur le diamètre moléculaire. L'application du mécanisme complet de la DFT à la phase solide qui n'a commencé qu'en 2010 [52] reste relativement peu utilisé. La principale raison est souvent accordée aux premiers calculs qui semblaient très délicats et souffrent d'instabilités numériques. Cela a conduit, par exemple, à ce que les calculs ne soient possibles qu'à un nombre de particules fixe plutôt qu'à un potentiel chimique fixe. Enfin, il a été proposé que ces difficultés soient attribuées aux instabilités inhérentes à certains modèles ainsi qu'à certaines incohérences dans la mise en œuvre des calculs [53].

### II.4.3 Théorie générale

En principe, la fonction d'onde de la mécanique quantique contient toutes les informations sur un système quantique donné. Pour déterminer l'énergie d'un système, l'équation de Schrödinger peut être résolue afin d'obtenir la fonction d'onde et par suite trouver ses états d'énergie. Cependant, au vue de l'impossibilité de résoudre cette équation directement pour un système quantique à  $N$  particules avec un grand nombre d'éléments, il est nécessaire de passer par des approximations telles que la DFT.

L'approche principale de la DFT consiste à réduire le nombre de degrés de libertés d'un système à plusieurs particules. Elle est réalisée en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose que les fonctions d'onde des noyaux atomiques et des électrons, dans une molécule, peuvent être traitées séparément du fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Hohenburg et Kohn, ont démontré qu'il existe une fonctionnelle des densités d'électrons minimisée dont l'intégrale au nombre total d'électrons, répartis sur une structure périodique, donne l'énergie exacte de l'état fondamental du système (Fig. II.1).



**Figure II.1. Étapes habituelles de la DFT**

L'énergie exacte de l'état fondamental est calculée lorsque le nombre d'électrons est soumis à un potentiel externe. La technique DFT utilise ce concept et applique la densité électronique comme fonctionnelle qui est fonction de l'espace et du temps. L'objectif principal de l'approche est de développer une équation de Schrödinger efficace de type électron uniquement pour l'ensemble du système. L'énergie totale du système peut ainsi être obtenue en considérant comme l'approche B-O, basée sur l'énergie potentielle ion-ion, l'énergie potentielle ion-électron, l'énergie potentielle électron-électron, l'énergie cinétique et l'énergie d'échange-corrélation. Le but est de développer des techniques DFT pour évaluer la contribution de toutes ces énergies en tant que fonctionnelle de la densité électronique locale [54].

Généralement, les études de la DFT constituent un ensemble de méthodologies, pour l'électronique, la mécanique quantique, le calcul de structure, applicable même aux systèmes compliqués sans augmentation supplémentaire du temps de calcul [54]. Dans le groupe des fonctionnelles dites hybrides, la bonne précision des résultats calculés est obtenue par la combinaison de la DFT et la méthode classique Hartree-Fock. Contrairement aux méthodes ab-initio, les méthodes DFT, peuvent être utilisées pour les calculs impliquant des métaux [55]. Dans la méthode DFT, les formules hybrides consistent à utiliser l'approche de la fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke [56] avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [57] (B<sub>3</sub>LYP) pour le calcul des structures et énergies des composés organiques et inorganiques ainsi que des réactions chimiques [58].

**II.5 DÉVELOPPEMENT DE LA DFT**

En principe, pour la solution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons, la théorie de la fonctionnelle de la densité est considérée être plus exacte à comparer à d'autres méthodes. Le développement de nouvelles fonctionnelles de densité est un domaine de recherche encore d'actualité. En effet, il reste encore de nombreux défis pour les fonctionnelles de densité approchées. Tout au long de cette section, nous passons en revue les développements et les applications de ces fonctionnelles.

### II.5.1 Contexte de la DFT

La DFT a été considérée comme l'approche la plus courante pour les systèmes à plusieurs électrons, tels que les systèmes organiques complexes et les solides sous la forme de la densité électronique pour le système tridimensionnel. La plupart des calculs récents de la DFT sont basés sur le concept de Kohn–Sham, qui fait appel au remplissage des électrons sans interaction dans les  $N$  orbitales de spin d'une seule particule fictive. En revanche, la théorie de la fonction d'onde (*WFT: Wave Function Theory*) décrit les  $N$  électrons du système par une fonction d'onde antisymétrique à  $3N$  dimensions [48].

Les méthodes WFT sont régulièrement améliorées et peuvent donner une excellente précision pour les petites molécules et parfois même révéler des expériences. Cependant, le coût de calcul des méthodes WFT est trop élevé pour être appliqué aux systèmes périodiques avec des centaines d'atomes. Par ailleurs, la DFT est en concurrence avec WFT en termes de rapport coût/performance. Enfin, Hohenberg et Kohn [6] ont prouvé que l'énergie totale, d'un système de  $N$  électrons en interaction formé par un ensemble d'atomes, de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique :  $\rho_e = \rho_{e\uparrow} + \rho_{e\downarrow}$  où  $\rho_{e\uparrow}$  et  $\rho_{e\downarrow}$  sont respectivement les densités d'électrons de spin ascendant (*up*) et descendant (*down*).

### II.5.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de Hohenberg et Kohn, HK, [6] peut être considérée comme la base principale pour la DFT [46]. Elle stipule que l'énergie de l'état fondamental de nombreux systèmes d'électrons est une densité fonctionnelle de la densité des électrons. Ainsi, en se focalisant sur la prédiction des propriétés fonctionnelles des matériaux cristallins, la DFT en tant qu'outil de simulation est devenue fortement contributive grâce à sa capacité de prédire l'énergie de l'état fondamental de tout système cristallin. En effet, Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes formellement simples qui offrent la possibilité d'utiliser la DFT et résument les bases théoriques sur lesquelles repose toute cette approximation [6].

Le premier théorème HK permet d'établir une correspondance entre la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système multiélectronique à l'état fondamental et le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  du noyau de manière à pouvoir décrire la valeur de toute observable comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte spécifique à cet état fondamental. Il en découle que la variation du potentiel externe implique alors une

variation de la densité électronique. Il permet de définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique,  $F_{HK}[\rho(r)]$  dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, de telle sorte que l'énergie de l'atome s'écrive selon l'équation suivante [48] :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)d^3r \quad \text{II.11}$$

où  $F_{HK}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle inconnue donnée par la relation suivante:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.12}$$

$T_s[\rho(r)]$  est la somme des énergies cinétiques des électrons, le deuxième terme est l'énergie potentielle d'interaction de Coulomb et  $E_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation.

Le second théorème HK concerne un principe variationnel semblable à celui proposé par l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais, dans ce cas, il est appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce deuxième théorème peut être exprimé ainsi : pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électrons  $N$  et un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$ , exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique, atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . La minimisation de l'énergie passe par l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un lagrangien donné par l'équation [48] :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu'[\int \rho(r)dr - N] \quad \text{II.13}$$

avec :

$$\mu' = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext} + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.14}$$

ou  $\mu'$  est le potentiel chimique du système. Ainsi, la connaissance de la fonctionnelle permet de résoudre la densité et l'énergie de manière variationnelle.

### II.5.3 Théorie de Kohn-Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, KS-DFT, est un moyen efficace de résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps avec

N électrons interférant, dans lequel la quantité de base est commutée à la densité électronique de l'état fondamental à partir des fonctions d'onde à plusieurs corps (II.10). L'idée clé de cette théorie consiste à introduire un système fictif d'électrons sans interaction qui a la même densité d'électrons que le système d'interaction réel [7]. Pour ce système fictif, les électrons sans interaction se déplacent dans un potentiel effectif,  $V_{eff}$ , et l'énergie totale peut être exprimée sous la forme d'une fonctionnelle :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (\text{II.15})$$

où  $T_s$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $E_H$  est l'énergie de Hartree décrivant l'interaction coulombienne classique des électrons,  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation et  $E_{ext}$  est l'énergie potentielle externe. Il convient de noter que des expressions explicites pour toutes les contributions énergétiques sont connues à l'exception de  $E_{xc}$ . Ensuite, la minimisation d' $E_{KS}$  par rapport à la densité électronique ou aux orbitales KS peut produire un ensemble d'équations KS non linéaires :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

avec  $V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$  est le potentiel effectif, le potentiel de Hartree,  $V_H$ , est donné par :

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.17})$$

et le potentiel d'échange-corrélation est le suivant :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Enfin, la densité électronique de l'état fondamental pour le système d'interaction réel peut être calculée en résolvant les équations KS.

Notons que la théorie KS-DFT est très populaire en tant que méthode de structure électronique [20]. Les progrès récents dans son développement se sont concentrés sur l'obtention d'une fonctionnelle de la densité plus précise et universelle. Elle a réussi à

décrire de nombreuses propriétés d'atomes, de molécules et de solides et de très grands systèmes peuvent être traités avec précision à un coût de calcul abordable.

Bien que de bonnes précisions pour de nombreuses propriétés utiles sont actuellement convenables, cette méthode souffre d'insuffisances bien connues, notamment des anions non liés, des valeurs propres mal positionnées, des courbes de dissociation moléculaire incorrectes, une sous-estimation de la barrière de potentiel et bien d'autres d'où la nécessité d'améliorer les fonctionnelles corrigées pour obtenir de meilleurs résultats [59]. En effet, elle subit les mêmes incertitudes que la plupart des calculs utilisant l'une des approximations standard disponibles, à savoir les approximations de gradient généralisées, GGA, ou des hybrides généraux avec certaines améliorations, telles que les corrections de Van der Waals [60] ou la correction de dispersion [61] qui reste essentiel pour une description précise des interactions non covalentes. Dans les applications pratiques, ces insuffisances sont considérées comme résultats de la nécessité d'approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation. Effectivement, la plupart des fonctionnelles approximatives souffrent d'une erreur d'auto-interaction, d'une erreur de délocalisation ou des deux et leur tâche est rendue particulièrement difficile par la nécessité de compenser la représentation de la densité en tant que fonction d'onde de référence à configuration unique correspondant à des électrons sans interaction.

#### II.5.4 Théorie de la DFT corrigée en densité

La théorie de la DFT corrigée en densité, (*DC-DFT: Density-Corrected DFT*) représente un cadre général pour identifier les erreurs des calculs de la DFT. Ces incertitudes ont été nettement séparées en deux contributions : (i) une erreur fonctionnelle et (ii) une erreur basée sur la densité, produisant ainsi un cadre formel dans lequel les deux erreurs pouvaient être indépendamment analysées [62]. Ainsi, la DC-DFT explique le succès des premiers travaux et fournit une procédure simple pour améliorer considérablement les résultats de calculs DFT semi-locaux dans de nombreuses situations. Par exemple, pour les liaisons faibles halogène et calogène, qui ont été utilisées dans les bases de données pour former les fonctionnelles de van der Waals, les erreurs sont dominées par les erreurs liées à la densité dans la fonctionnelle semi-locale, de sorte que ces bases de données ne peuvent pas être utilisées à cette fin sans correction [62]. En plus des fonctionnelles semi-locales standard, il a été montré que dans des situations spécifiques, la précision énergétique d'autres fonctionnelles de densité, telles que les

fonctionnelles non locales basées sur des modèles de connexion adiabatiques [63], peut être amplement améliorée en utilisant la densité HF et les orbitales.

### II.5.5 Stratégie d'amélioration de la DFT

Il est bien établi que la DFT évolue généralement favorablement, permettant le calcul de molécules avec des centaines d'atomes. L'évolution de cette applicabilité n'est pas injustifiée. L'efficacité de la stratégie d'amélioration de la DFT réside dans l'ajout de nouveaux paramètres. Souvent, chaque nouvel élément introduit, conduit à une précision améliorée. A titre d'exemples, nous citons : l'introduction de gradients de densité, l'échange Hartree–Fock, la densité d'énergie cinétique, diverses façons d'inclure la corrélation non locale et la séparation de plage. Ainsi, certains chercheurs ont tenté d'utiliser une combinaison de paramètres et de formes de fonctionnelles flexibles pour concevoir des fonctionnelles de densité universelle. Ils ont également proposé des fonctionnelles à usage spécifique dans le but de comprendre quels éléments d'une fonction affectent quelles propriétés [64].

## II.6 RÉOLUTION DE L'ÉCHANGE ET DE LA CORRÉLATION

Les équations effectives sans interaction de Kohn-Sham qui, en principe, donnent des énergies et des densités exactes de l'état fondamental, en pratique, elles nécessitent une petite fraction de l'énergie totale, appelée énergie d'échange-corrélation,  $E_{XC}$ , à approximer d'une manière incontrôlée. Actuellement, il existe des centaines d'approximations distinctes pour l'énergie  $E_{XC}$ , toutes disponibles en codes communs de structure électronique [63, 65]. En effet, certaines ont été conçues à partir de principes généraux de la physique, sans référence à aucune molécule spécifique ou à un système de matériaux. D'autres ont été établies et testées sur un échantillon de bases de données de systèmes moléculaires et des propriétés. Ces dernières donnent des résultats plus précis sur ces systèmes. Cependant, presque toutes ces approximations utilisent des données de base, telles que : la densité, son gradient et une fraction d'échange Hartree–Fock, comme elles s'inspirent de connaissances physiques ou chimiques.

Le traitement précis de la corrélation électronique constitue un problème central à la fois en DFT et en WFT. Il est souvent défini par rapport à une fonction d'onde HF, qui est une fonction d'onde à configuration unique obtenue en utilisant le principe variationnel

pour trouver les orbitales qui conduisent à la plus faible énergie. L'énergie de corrélation électronique est souvent quantifiée à peu près arbitrairement comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF d'un système à la limite complète de l'ensemble de base. Elle peut être facilement divisée en énergie de corrélation dynamique et statique [66].

L'énergie de corrélation, qui peut être traitée en ajoutant un petit nombre de fonctions d'état de configuration (*CSF* : *Configuration State Function*) presque dégénérées, à un point de départ à configuration unique est généralement appelée énergie de corrélation statique [67]. Un exemple frappant est l'énergie de corrélation gauche-droite associée à la quasi-dégénérescence des orbitales de liaison et anti-liaison lorsqu'une liaison est rompue. L'énergie de corrélation restante est alors dite dynamique. Cette dernière converge très lentement par rapport à l'ajout de CSF à un CSF de référence et c'est la principale raison du coût élevé des calculs WFT bien convergés.

Les systèmes à haute énergie de corrélation statique sont appelés systèmes fortement corrélés ou systèmes à référence unique et les autres systèmes sont appelés systèmes faiblement corrélés ou multi-références. Notons que, la frontière entre fortement corrélé et faiblement corrélé est imprécise. Néanmoins, il est possible de faire distinguer deux généralisations :

- (i) la corrélation dynamique devrait avoir un caractère très similaire dans tous les états, tandis que la corrélation statique devrait être très dépendante du système de l'état et même de la géométrie et
- (ii) les systèmes à forte corrélation statique qui sont difficiles à traiter avec précision si l'on utilise un seul CSF comme fonction de référence.

Il est important de noter que la précision des calculs basés sur la DFT dépend fortement du choix de la fonctionnelle de corrélation d'échange. Cependant, la détermination informatique de cette fonctionnelle est compliquée et pas très utile. Ainsi, le choix, des approximations LDA et GGA, est indispensable pour améliorer les résultats par rapport aux méthodes de la fonction d'onde conventionnelle telle que les approximations Hartree et Hartree-Fock.

### II.6.1 Approximation de la Densité Locale

L'approximation de la densité locale, LDA, est l'une des approximations de la fonction énergétique d'échange-corrélation ( $E_{XC}$ ) dans la DFT [68]. Elle suppose que

l'énergie d'échange-corrélation en un point est égale à l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme qui a la même densité en ce point. La méthode LDA est considérée comme relativement simple et possède de nombreuses applications. En général, pour un système non polarisé en spin, LDA pour l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int dr \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

où,  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme ayant une densité  $[\rho(\mathbf{r})]$ . Étant donné que  $E_{XC}^{LDA}$  ne dépend que de la valeur de la densité électronique en chaque point de l'espace ; autrement dit, elle ne dépend pas de la dérivée de la densité ou des orbitales de Kohn-Sham, cette méthode est donc appelée approximation de la densité locale [45]. Le terme  $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  peut être décomposé en deux termes : énergie d'échange et celle de corrélation exprimées comme suit:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.20})$$

Le terme d'énergie d'échange ( $\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})]$ ) a été calculé analytiquement par Dirac dans le cas d'un système homogène [25] :

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} = \frac{0,458}{r_S} \quad (\text{II.21})$$

où  $r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})}\right)^{1/3}$  est connu comme le paramètre de Wigner-Seitz. La valeur précise de l'énergie de corrélation a été déterminée analytiquement à partir des calculs Quantum Monte Carlo (QMC):

$$\varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] = \frac{0,44}{r_S+7,8} \quad (\text{II.22})$$

En remplaçant les équations (II.21) et (II.22) dans l'équation (II.20) on obtient :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{0,458}{r_S} + \frac{0,44}{r_S+7,8} \quad (\text{II.23})$$

En effet, l'approximation LDA, repose sur l'hypothèse suivante: les potentiels de corrélation d'échange dépendent uniquement des valeurs locales des densités auxquelles sont associées les énergies et potentiels d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons homogène de densité égale et constante et de même polarisation de spin. Ceci est répété pour chaque point de l'espace. Toutefois, dans le cas où le spin de l'électron est pris en considération, LDA est dite approximation de la densité de spin locale (*LSDA: Local Spin Density Approximation*). L'expression de LSDA peut être décrite comme suit :

$$E_{xc}^{LSDA}[n \uparrow + n \downarrow] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{homo} (n \uparrow + n \downarrow) \quad (11.24)$$

où,  $n \uparrow$  et  $n \downarrow$  désignent le spin vers le haut (*spin up*) ou vers le bas (*spin down*) des électrons.

Généralement, la méthode LDA fournit un résultat précis pour les systèmes dont la densité de charge varie lentement. Elle permet de calculer avec succès les propriétés de différents matériaux : métaux, isolants et semi-conducteurs avec une bonne précision [69]. Aussi, elle s'est avérée efficace dans les solides et les grosses molécules [70].

Cependant, la caractéristique localisée de LDA conduit à un traitement incorrect ou imprécis de la structure électronique de certains matériaux, en particulier dans un système à structure fortement corrélée [71]. A titre d'exemple, la prédiction LDA montre que les oxydes des métaux de transition XO ( $X = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs, alors que dans la configuration réelle, ce ne sont que des isolants de Mott. De plus, la LDA ne tient pas compte de la liaison de van der Waal. Cependant, les limitations de la méthode LDA constituent une motivation pour développer d'autre approximation telle que l'approximation généralisée du gradient.

### II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé

La méthode LDA qui dépend d'une distribution de charge homogène ne prédit pas régulièrement des propriétés de liaison chimique précises. Par conséquent, il est nécessaire de la modifier. De ce fait, des chercheurs ont introduit le gradient dans la densité électronique pour obtenir ce qui est nommé l'approximation du gradient généralisé, GGA. En conséquence, aussi bien la densité électronique que le gradient de densité se trouvent dans la fonctionnelle de corrélation d'échange.

Ainsi, la précision de LDA peut être améliorée par GGA [72, 73]. En effet, l'intégration de dérivés plus élevés de densité électronique et de gradient de densité fournit de meilleurs résultats par rapport à la méthode LDA. La forme générale de la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA est la suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II. 25})$$

où  $F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  est défini comme le facteur d'amélioration, qui dépend directement de la densité électronique et du gradient de la densité. Ce facteur (appelé aussi facteur de lissage) est exprimé en fonction du rayon de Seitz ( $r_s$ ) et d'un gradient de densité réduit sans dimension,  $S(\mathbf{r})$  donné par :

$$S(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (\text{II.26})$$

où,  $k_F(\mathbf{r})$  est le vecteur d'onde de Fermi, défini par :

$$k_F = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

Puisque GGA est une méthode fonctionnelle analytique, il devient possible d'obtenir un moyen efficace d'étudier et de comparer différents GGA, en traçant  $F_{XC}(r_s, S)$  en fonction de  $S$  pour différentes valeurs de  $r_s$ . Par ailleurs, GGA a montré une grande importance pour divers systèmes chimiques, en particulier les énergies et la distance des liaisons covalentes. Cependant, elle reste défailante dans la description de la liaison de van der Waals.

### II.6.3 Paramétrage de LDA et GGA

Il est bien établi que GGA est bien adaptée pour un système qui contient une densité électronique très élevée, dans lequel l'énergie de corrélation d'échange est la caractéristique clé [72, 73]. Cependant, LDA peut être considérée comme l'approximation d'ordre zéro pour être une expansion semi-classique de la matrice de densité en termes de densité et de sa dérivée. La méthode méta-GGA est une approximation semi-locale qui se développe par l'extension de la GGA avec prise en compte de la dérivée seconde de la densité [72, 73]. Puisqu'elle comprend des informations physiques similaires et une stabilité plus élevée, la densité d'énergie cinétique habituellement orbitale est utilisée à la place de la dérivée

seconde de la densité. Notons que les méthodes LDA et GGA sont généralement utilisées dans les calculs à l'état solide. Quant à la Meta-GGA, elle est fréquemment utilisée dans les simulations de chimie quantique pour la prédiction des propriétés moléculaires [74].

### II.6.3.1 LDA-VWN et LDA-PWC

La partie corrélation de LDA a été étudiée par plusieurs auteurs sur la base de schémas d'interpolation raffinée. La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ , la plus populaire a été développée par Vosko, Wilk et Nusair (LDA-VWN) [75], et l'expression la plus récente et probablement la plus précise de  $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$  était celle donné par Perdew et Wang (LDA-PWC) [76]. La fonctionnalité LDA-PWC de la fonctionnelle DFT reste la plus simple basée sur la densité électronique et suppose des électrons dans un modèle de gaz électronique homogène. Cette méthode fournit des résultats avec un coût de calcul inférieur, mais avec un niveau de précision également moindre [76]. Notons que la formule LDA utilisée dans les calculs DMol<sup>3</sup> [77] n'est pas la même que pour la méthode FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave*), car la méthode PWC est classiquement utilisée pour les calculs DMol/LDA. Enfin, l'expérience a montré que LDA peut déterminer avec succès les géométries optimisées [78] et les fréquences harmoniques [79]. Cependant, les énergies calculées avec la fonctionnelle LDA manquent de précision (en raison de l'hypothèse d'un gaz d'électrons homogène).

### II.6.3.2 PBEsol

Comme pour LDA, plusieurs paramétrisations sont utilisées pour GGA. Nous citons particulièrement : PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof), [80] PBEsol (Perdew–Burke–Ernzerhof pour les solides), RPBE (Revised Perdew–Burke–Ernzerhof), [81], PW91 (Perdew–Wang 91) [82] et VWN-BP (Vosko–Wilk–Nusair avec Becke–Perdew fonctionnel) [83]. L'une des fonctionnalités les plus populaires de la GGA est l'approximation fonctionnelle PBEsol [84] qui est utilisée dans de nombreux calculs de structure électronique dans la matière condensée et en science des matériaux.

La PBEsol a été développée spécifiquement pour améliorer la description des échanges dans les solides, résultant en de meilleures structures et énergies pour la matière compacte et ses surfaces. Cette fonctionnelle approximative décrit bien la corrélation à courte portée, montrant une liaison importante dans les matériaux en couches minces [85]. Notons que plusieurs calculs utilisent la fonctionnelle de l'approximation PBEsol, en

raison de sa popularité parmi les chercheurs et de son efficacité dans la grande précision et les bonnes performances dans différentes variétés de compositions chimiques et de propriétés. Cependant, comme dans le cas d'autres fonctionnelles semi-locales, à longue portée, la fonctionnelle PBEsol ignore complètement l'interaction van der Waals (vdW), qui est de nature non locale.

La PBEsol présente des erreurs systématiques et bien connues liées à l'auto-interaction électronique et ne parviennent pas à capturer la dispersion à moyenne et longue portée. [86]. Ces erreurs diminuent leur précision prédictive pour de nombreuses propriétés d'intérêt. Plus précisément, la PBE sous-prédit systématiquement l'ampleur des énergies de formation (c'est-à-dire sous-liaison), sur-prédit légèrement les paramètres de réseau et sous-estime gravement les gaps d'énergies des semi-conducteurs [87].

#### II.6.4 TB-mBJ

Le potentiel d'échange-corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran Blaha [88], noté TB-mBJ, a été développé à partir d'un potentiel d'échange semi-classique proposé par Becke et Johnson [89] pour reproduire la forme du potentiel d'échange exact et optimisé. La fonctionnelle TB-mBJ résultante de la combinaison de l'échange mBJ avec la corrélation LDA ou GGA, offre une meilleure description du potentiel d'échange-corrélation que les standards LDA et GGA, dont la sous-estimation des bandes interdites [90] est bien connue. En effet, cette approche est considérée comme plus précise pour obtenir des résultats du gap d'énergie similaires à ceux déterminés expérimentalement.

Ainsi, l'approche du potentiel TB-mBJ est souvent appliquée pour améliorer la précision des résultats des propriétés électroniques et optiques [91]. Enfin, il ressort que l'approche FP-LAPW avec le potentiel TB-mBJ est un outil efficace pour le calcul des structures électroniques et des propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs ; particulièrement pour une bonne estimation de l'énergie de la bande interdite et donc des propriétés physiques des matériaux. La méthode FP-LAPW avec le potentiel TB-mBJ s'est avérée être un outil prometteur pour une détermination précise de la structure électronique d'une large famille de semi-conducteurs et d'isolants [92]. Notons que la méthode TB-mBJ est implémentée dans le package FP-LAPW Wien2k que nous avons choisi comme outil de simulation afin de mener nos investigations rapportées dans cette thèse.

## II.7 APPRENTISSAGE PAR MACHINE

### II.7.1 Notions introductives

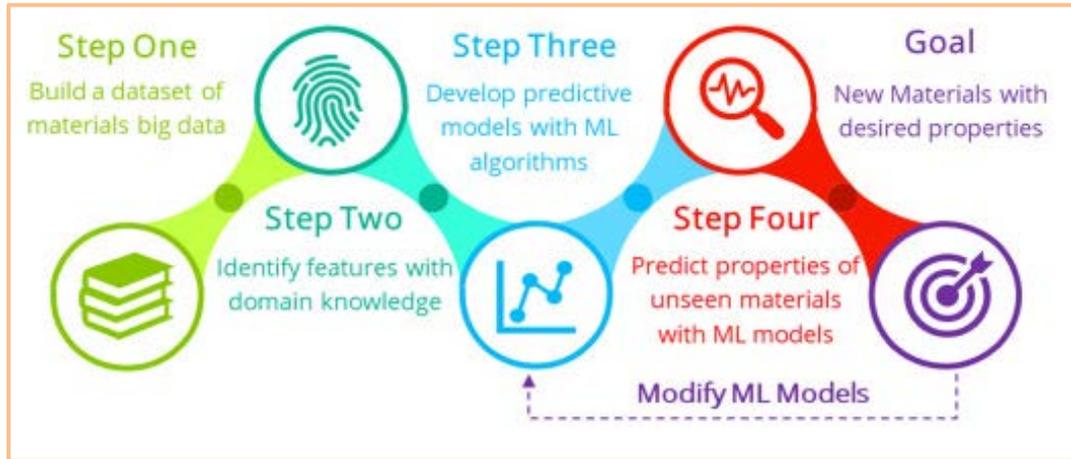
Pour les sciences des matériaux, avec l'éclatement de l'ère de l'information, les méthodes d'apprentissage automatique (ML) ont évolué pour intégrer les méga-données. Le principe de la DFT à apprentissage machine (ML-DFT : *Machine Learning–DFT*) a été établie depuis plus d'une dizaine d'années. L'idée consistait à trouver une approximation de la fonctionnelle en s'entraînant sur des exemples issus de calculs numériques précis [93]. La fonctionnelle résultante était bien plus précise que celles obtenue par les humains. Cependant, elle reste utile seulement pour les modèles simples. La valeur d'apprentissage associée était également faible, car des centaines d'exemples de formation étaient nécessaires pour atteindre une précision élevée dans un espace plutôt compact.

L'utilité pratique de la ML-DFT à travers des exemples réalistes, tels que le transfert de protons dans une simulation de dynamique moléculaire, a été démontrée lorsque la densité a été automatiquement déchiffrée à partir du potentiel externe [94]. Également, des chercheurs [95, 96] ont utilisé l'approche ML-DFT pour former des modèles de régression à l'aide de bases de données de propriétés de matériaux sur des surfaces de métaux de transition afin de prédire leurs énergies d'adsorption. Toutefois, contrairement aux approximations DFT traditionnelles, les modèles ML se généralisent rarement à travers des éléments.

De nombreuses tentatives ont été faites pour concrétiser la valeur du ML dans une construction fonctionnelle pratique et généralisable. Ces efforts peuvent être divisés en deux catégories : (i) ceux qui partent des formes approchées traditionnelles suggérées par les humains (qui sont déviées vers des approximations locales et semi-locales), et (ii) ceux qui utilisent la densité entière (c'est-à-dire une approximation non locale) souvent pas facile à comprendre. Ces dernières peuvent avoir une faible généralisation, car l'espace des caractéristiques d'entrée devient beaucoup plus compliqué que les formes locales et semi-locales qui ne dépendent que de la densité et de son gradient à chaque point.

### II.7.2 Processus ML pour la découverte de nouveaux matériaux

L'établissement d'un modèle requis pour une application réussie du ML dans un processus de découverte de matériaux nécessite, généralement, quatre étapes de base (figure II.2):



**Figure II.2.** Illustration des quatre étapes d'apprentissage automatique appliqué pour la prédiction de nouveaux matériaux [97]

- ✓ **Collecte de données** : Acquisition de données à partir d'expériences, de simulations ou d'autres sources.
- ✓ **Représentation des données** : traitement des données pour garantir leur exactitude, leur intégrité et leur transformation sous une forme adaptée au ML.
- ✓ **Choix du modèle** : sélection et développement des types de modèles ML utilisés pour représenter le problème.
- ✓ **Optimisation du modèle** : test rigoureux du ou des modèles résultants pour minimiser les erreurs et choisir la représentation optimale.

Notons que pour la découverte de nouveaux matériaux, les quatre étapes du processus général d'apprentissage automatique peuvent être regroupées en deux parties : (i) un système d'apprentissage et (ii) un système de prédiction. Le système d'apprentissage effectue les opérations de nettoyage des données, de sélection des caractéristiques et de formation et de test du modèle. Le système de prédiction applique le modèle obtenu à partir du système d'apprentissage pour la prédiction de composants et de structures. Les nouveaux matériaux sont souvent "prédits" via une approche de suggestion et de test : les structures candidates sont sélectionnées par le système de prédiction via la recommandation de composition et la recommandation de structure, et les calculs DFT sont utilisés pour comparer leur stabilité relative.

L'utilisation du ML présente certaines limites particulièrement en termes d'interprétation. Bien qu'il existe des modèles de régression dotés d'attributs pouvant

fournir des informations sur les propriétés, les techniques d'apprentissage automatique en profondeur tels que les réseaux de neurones ont tendance à être traitées comme une boîte noire. Cela entraîne des difficultés dans l'évaluation des modèles de régression en dehors de la précision du modèle et de l'observation des relations structure-propriété à partir de leurs résultats [98]. Il est prévu que cette lacune de la recherche peut être comblée en appliquant des méthodes d'interprétation post-hoc telles que l'importance des caractéristiques de permutation pour déterminer les contributions des caractéristiques dans le modèle prédictif. L'application de ces techniques sur les surfaces de métaux de transition pour l'adsorption atomique est une opportunité car ces surfaces disposent de nombreuses données sur les matériaux [99] et les études ML-DFT existantes n'ont pas encore appliqué ces méthodes sur ces surfaces.

## II.8 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux méthodes de résolutions de l'équation de Schrödinger qui reste essentielle pour déterminer diverses propriétés d'un système. Après avoir présenté ses solutions via la fonction d'onde, WFT, à savoir l'approximation de Born–Oppenheimer, la théorie de Hartree et celle de Hartree – Fock, nous avons passé en revue les avancées récentes de la théorie de la DFT. Il ressort Le moyen le plus efficace de la mettre en œuvre est la méthode proposée par Kohn et Sham. En fait, cette méthode est si largement utilisée que de nombreux chercheurs disent simplement DFT alors qu'ils sous entendent vraiment Kohn-Sham DFT (KS-DFT).

Par ailleurs, l'impossibilité d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs particules, fait appel à différentes approximations. De ce fait, plusieurs propositions ont été considérées, nous citons particulièrement : l'approximation de la densité locale, LDA, et l'approximation du gradient généralisé, GGA et leur paramétrage. Notons que le type d'approximation appliqué détermine l'utilité d'une méthode pour la détermination de diverses propriétés. Ainsi, nous avons présenté l'état actuel de rendre les fonctionnelles de corrélation d'échanges améliorées. On peut retenir que les progrès sont bien significatifs et que la DFT continue de s'améliorer à un rythme intéressant. Toutefois, il n'existe pas une voie systématique pour son amélioration.

Enfin, pour les matériaux, la valeur ajoutée des modèles proposés diminue rapidement à mesure que le coût d'acquisition augmente. Par ailleurs, les calculs DFT et la

justification des résultats de calcul présentent certains inconvénients. En particulier, les résultats calculés via la DFT varient clairement avec le choix de la méthode d'approximation. En conséquence, les résultats du calcul DFT doivent être vérifiés avec ceux expérimentaux.

Pour conclure et afin de pouvoir comprendre les relations entre les diverses méthodes, nous les regroupons dans une carte conceptuelle illustrée par la figure II.3. Cette carte réalisée dans le cadre de cette thèse donne un aperçu très clair sur les différentes façons de résoudre l'équation de Schrödinger. Comme, elle permet d'obtenir une vision globale quant à la définition des relations entre les concepts et les idées. Enfin, elle transmet un grand nombre d'informations, de manière claire et succincte organisée d'une façon logique et visuelle.

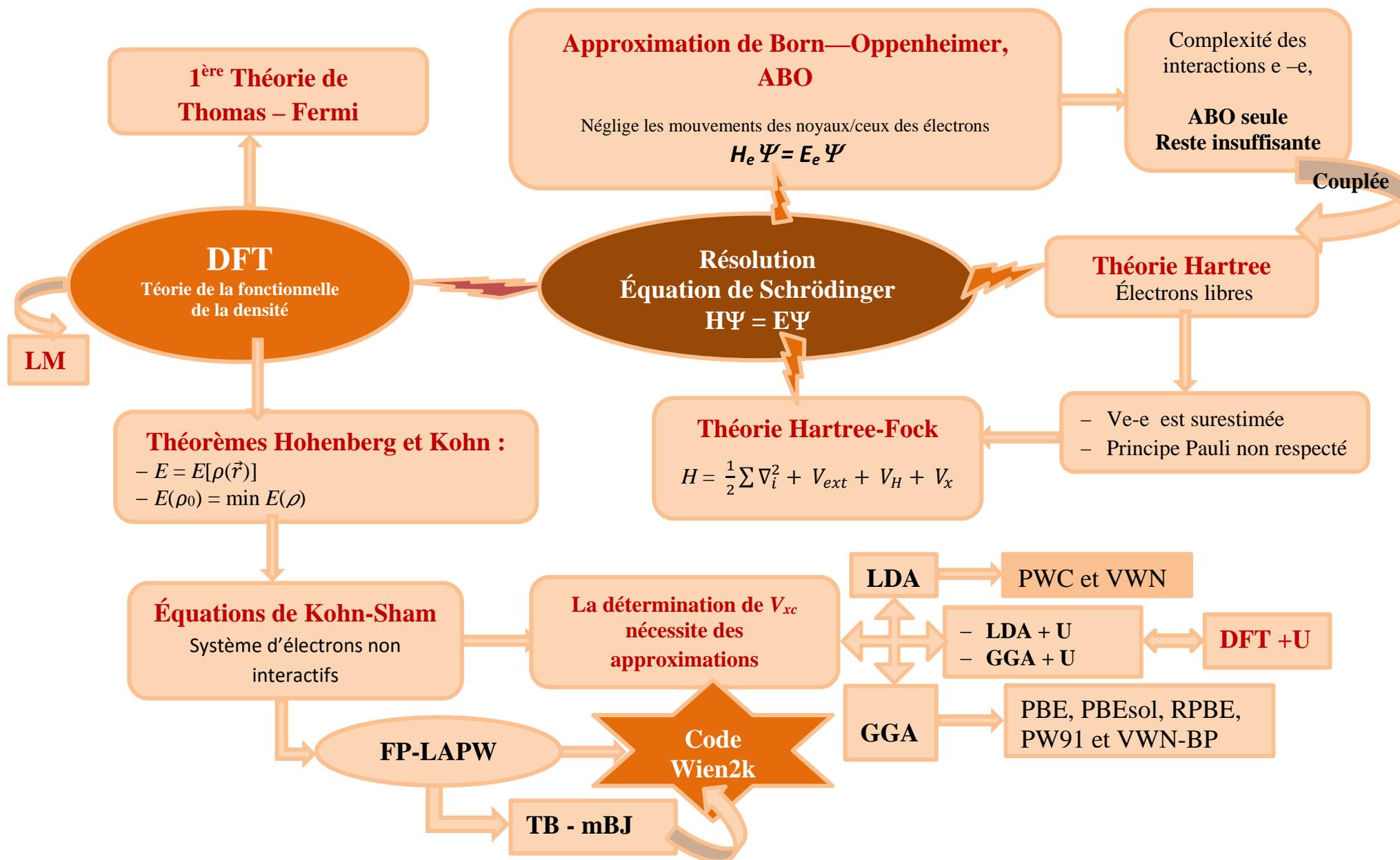


Figure II.3. : Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

**RÉFÉRENCES**

- [1] Pople, J. A. (1999). Quantum chemical models (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 38(13-14), 1894-1902. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990712\)38:13/14<1894::AID-ANIE1894>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1894::AID-ANIE1894>3.0.CO;2-H)
- [2] Arita, M., Bowler, D. R., & Miyazaki, T. (2014). Stable and efficient linear scaling first-principles molecular dynamics for 10000+ atoms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(12), 5419-5425. <https://doi.org/10.1021/ct500847y>
- [3] Wilkinson, K. A., Hine, N. D., & Skylaris, C. K. (2014). Hybrid MPI-OpenMP parallelism in the ONETEP linear-scaling electronic structure code: Application to the delamination of cellulose nanofibrils. *Journal of chemical theory and computation*, 10(11), 4782-4794. <https://doi.org/10.1021/ct500686r>
- [4] Havu, V., Blum, V., Havu, P., & Scheffler, M. (2009). Efficient O (N) integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions. *Journal of Computational Physics*, 228(22), 8367-8379. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2009.08.008>
- [5] Catlow, R., Sokol, A., & Walsh, A. (Eds.). (2013). *Computational approaches to energy materials*. John Wiley & Sons.
- [6] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [7] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [8] Lejaeghere, K., Bihlmayer, G., Björkman, T., Blaha, P., Blügel, S., Blum, V.,... & Cottenier, S. (2016). Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280), aad3000. <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>
- [9] Zhu, Q., & Hattori, S. (2023). Organic crystal structure prediction and its application to materials design. *Journal of Materials Research*, 38(1), 19-36. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00698-9>
- [10] Thomas, A., Khan, T. S., & Gupta, P. (2023). Density functional theory based indicators to predict the corrosion inhibition potentials of ceramic oxides in harsh corrosive media. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(3), 2537-2545. <https://doi.org/10.1039/D2CP05474D>

- [11] Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., holia, S., Gunter, D., Skinner, D., & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1). <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- [12] Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Atahan-Evrenk, S., Amador-Bedolla, C., Sánchez-Carrera, R. S., Gold-Parker, A., Vogt, L., Brockway, A. M., & Aspuru-Guzik, A. (2011). The Harvard clean energy project: large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(17), 2241-2251. <https://doi.org/10.1021/jz200866s>
- [13] Calderon, C. E., Plata, J. J., Toher, C., Oses, C., Levy, O., Fornari, M., Natan, A., Mehl, M. J., Hart, G., Nardelli, M. B., & Curtarolo, S. (2015). The AFLOW standard for high-throughput materials science calculations. *Computational Materials Science*, 108, 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.07.019>
- [14] Meng, W., Saparov, B., Hong, F., Wang, J., Mitzi, D. B., & Yan, Y. (2016). Alloying and defect control within chalcogenide perovskites for optimized photovoltaic application. *Chemistry of Materials*, 28(3), 821-829. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04213>
- [15] Kato, M., Fujiseki, T., Miyadera, T., Sugita, T., Fujimoto, S., Tamakoshi, M., ... & Fujiwara, H. (2017). Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials. *Journal of Applied Physics*, 121(11). <https://doi.org/10.1063/1.4978071>
- [16] Beheshti, A., Pourbasheer, E., & Ganjali, M. R. (2023). Density function theory calculation to study the oxidation potential of electron-donating compounds; affirming the oxidation mechanism by NICS calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 29(2), 32. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05431-1>
- [17] Provasi, P. F., Modesto-Costa, L., Sampaio, F., Silva, T., da Cunha, A. R., Andrade-Filho, T., & Gester, R. (2023). The Importance of the Density Functional Theory Exchange–Correlation Hartree–Fock Term in Magnetic Resonance: Application to an Aqueous Environment. *The Journal of Physical Chemistry A*, 127(3), 619-626. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c05623>
- [18] Gautam, S., & Gupta, D. C. (2023). Analysis of structural, electro-magnetic, mechanical, thermodynamic, and thermoelectric properties of potassium based perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 572, 170593. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170593>

- [19] Adara, P. P., Oyinbo, S. T., & Jen, T. C. (2023). Density functional theory simulation and modeling of the electrical and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CAO-CNT (3, 3) nanomaterial. *Computational Materials Science*, 218, 111939. <https://doi.org/10.1016/j.commsci.2022.111939>
- [20] Pribram-Jones, A., Gross, D. A., & Burke, K. (2015). DFT: A theory full of holes?. *Annual review of physical chemistry*, 66, 283-304. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121420>
- [21] Sun, J., Ruzsinszky, A., & Perdew, J. P. (2015). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical review letters*, 115(3), 036402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
- [22] Crisostomo, S., Pederson, R., Kozłowski, J., Kalita, B., Cancio, A. C., Datchev, K., ... & Burke, K. (2023). Seven useful questions in density functional theory. *Letters in Mathematical Physics*, 113(2), 42. <https://doi.org/10.1007/s11005-023-01665-z>
- [23] Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437-490.
- [24] Kiréev, P. (1975). *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir.
- [25] Dirac, P. A. M. (1929). Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792), 714-733. <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0094>
- [26] Nakatsuji, H., & Nakashima, H. (2005). Analytically solving the relativistic Dirac-Coulomb equation for atoms and molecules. *Physical review letters*, 95(5), 050407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.050407>
- [27] Kurokawa, Y., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. (2005). Free iterative-complement-interaction calculations of the hydrogen molecule. *Physical Review A*, 72(6), 062502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>
- [28] Nakatsuji, H., & Nakashima, H. (2019). Solving the Schrödinger equation with the free-complement chemical-formula theory: Variational study of the ground and excited states of Be and Li atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 150(4). <https://doi.org/10.1063/1.5065565>
- [29] Bass, J. N. (1972). Optimized calculations of vibrational-rotational states of diatomic molecules. *Journal of Computational Physics*, 9(3), 555-567. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(72\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(72)90011-3)

- [30] Teter, M. P., Payne, M. C., & Allan, D. C. (1989). Solution of Schrödinger's equation for large systems. *Physical Review B*, 40(18), 12255. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.12255>
- [31] Manzhos, S., Ihara, M., & Carrington, T. (2023). Using Collocation to Solve the Schrödinger Equation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(6), 1641-1656. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c01232>
- [32] Davis, M. J., & Heller, E. J. (1979). Semiclassical Gaussian basis set method for molecular vibrational wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 71(8), 3383-3395. <https://doi.org/10.1063/1.438727>
- [33] Inyang, E., Iwuji, P. C., Ntibi, J. E., William, E. S., & Ibanga, E. A. (2022). Solutions of the Schrödinger equation with Hulthén-screened Kratzer potential: application to diatomic molecules. *East European Journal of Physics*, (2), 12-22. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-2-02>
- [34] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 87(12), 457-484.
- [35] Born, M., & Oppenheimer, R. (2000). On the quantum theory of molecules. In *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers* (pp. 1-24). [https://doi.org/10.1142/9789812795762\\_0001](https://doi.org/10.1142/9789812795762_0001)
- [36] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [37] Swirles, B. (1935). The relativistic self-consistent field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 152(877), 625-649. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0211>
- [38] Grant, I. P. (1961). Relativistic self-consistent fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 262(1311), 555-576. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0139>
- [39] Pahlevanzadeh, B., Sahebsara, P., & Sénéchal, D. (2022). Charge order and antiferromagnetism in twisted bilayer graphene from the variational cluster approximation. *SciPost Physics*, 13(2), 040. <https://doi.org/10.21468/SciPostPhys.13.2.040>

- [40] Al-Naseri, H., & Brodin, G. (2023). Ponderomotive force due to the intrinsic spin for electrostatic waves in a magnetized plasma. *Physics of Plasmas*, 30(6). <https://doi.org/10.1063/5.0147440>
- [41] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- [42] Sherrill, C. D. (2000). An introduction to Hartree-Fock molecular orbital theory. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology.
- [43] Giarrusso, S., & Pribram-Jones, A. (2022). Comparing correlation components and approximations in Hartree–Fock and Kohn–Sham theories via an analytical test case study. *The Journal of Chemical Physics*, 157(5). <https://doi.org/10.1063/5.0097095>
- [44] Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10), 1293. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [45] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [46] Harrison, N. M. (2003). An introduction to density functional theory. *Nato Science Series Sub Series III Computer and Systems Sciences*, 187, 45-70.
- [47] Kiely, E., Zwane, R., Fox, R., Reilly, A. M., & Guerin, S. (2021). Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials. *CrystEngComm*, 23(34), 5697-5710. <https://doi.org/10.1039/D1CE00453K>
- [48] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The journal of physical chemistry*, 100(31), 12974-12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [49] Lutsko, J. F. (2010). Recent developments in classical density functional theory. *Advances in chemical physics*, 144, 1. <https://doi.org/10.1002/9780470564318>
- [50] Luukkonen, S., Levesque, M., Belloni, L., & Borgis, D. (2020). Hydration free energies and solvation structures with molecular density functional theory in the hypernetted chain approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 152(6). <https://doi.org/10.1063/1.5142651>
- [51] Lutsko, J. F. (2019). How crystals form: A theory of nucleation pathways. *Science advances*, 5(4), eaav7399. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav7399>

- [52] Oettel, M., Görig, S., Härtel, A., Löwen, H., Radu, M., & Schilling, T. (2010). Free energies, vacancy concentrations, and density distribution anisotropies in hard-sphere crystals: A combined density functional and simulation study. *Physical Review E*, 82(5), 051404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.051404>
- [53] Lutsko, J. F. (2020). Explicitly stable fundamental-measure-theory models for classical density functional theory. *Physical Review E*, 102(6), 062137. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.062137>
- [54] Eisberg, R., & Resnick, R. (1985). *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. John Wiley & Sons.
- [54] Van Mourik, T., Bühl, M., & Gageot, M. P. (2014). Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011), 20120488. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0488>
- [55] Ricca, A., & Bauschlicher, C. W. (1995). A comparison of density functional theory with ab initio approaches for systems involving first transition row metals. *Theoretica chimica acta*, 92, 123-131. <https://doi.org/10.1007/BF01134218>
- [56] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [57] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [58] Lu, L., Hu, H., Hou, H., & Wang, B. (2013). An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1015, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.04.009>
- [59] Sim, E., Song, S., Vuckovic, S., & Burke, K. (2022). Improving results by improving densities: Density-corrected density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 144(15), 6625-6639. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c11506>
- [60] Patra, A., Bates, J. E., Sun, J., & Perdew, J. P. (2017). Properties of real metallic surfaces: Effects of density functional semilocality and van der Waals nonlocality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(44), E9188-E9196. <https://doi.org/10.1073/pnas.1713320114>

- [61] Poier, P. P., Adjoua, O., Lagardère, L., & Piquemal, J. P. (2023). Generalized Many-Body Dispersion Correction through Random-Phase Approximation for Chemically Accurate Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(6), 1609-1617. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03722>
- [64] Verma, P., & Truhlar, D. G. (2020). Status and challenges of density functional theory. *Trends in Chemistry*, 2(4), 302-318. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005>
- [62] Kim, M. C., Sim, E., & Burke, K. (2013). Understanding and reducing errors in density functional calculations. *Physical review letters*, 111(7), 073003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.073003>
- [63] Vuckovic, S., Irons, T. J., Wagner, L. O., Teale, A. M., & Gori-Giorgi, P. (2017). Interpolated energy densities, correlation indicators and lower bounds from approximations to the strong coupling limit of DFT. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(8), 6169-6183. <https://doi.org/10.1039/C6CP08704C>
- [72] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [65] Goerigk, L., Hansen, A., Bauer, C., Ehrlich, S., Najibi, A., & Grimme, S. (2017). A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(48), 32184-32215. <https://doi.org/10.1039/C7CP04913G>
- [66] Mok, D. K., Neumann, R., & Handy, N. C. (1996). Dynamical and nondynamical correlation. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(15), 6225-6230. <https://doi.org/10.1021/jp9528020>
- [67] Yang, W. (2023). Overcoming delocalization and static correlation errors and describing photoemission and optical excitation with ground state DFT calculations. *Bulletin of the American Physical Society*. <https://meetings.aps.org/Meeting/MAR23/Session/N17.1>
- [68] Toulouse, J., Colonna, F., & Savin, A. (2005). Short-range exchange and correlation energy density functionals: Beyond the local-density approximation. *The Journal of chemical physics*, 122(1). <https://doi.org/10.1063/1.1824896>

- [69] Gerosa, M., Bottani, C. E., Di Valentin, C., Onida, G., & Pacchioni, G. (2018). Accuracy of dielectric-dependent hybrid functionals in the prediction of optoelectronic properties of metal oxide semiconductors: a comprehensive comparison with many-body GW and experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(4), 0444003. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9725>
- [70] Haas, P., Tran, F., & Blaha, P. (2009). Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, 79(8), 085104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085104>
- [71] Ting, Y. Y., & Kowalski, P. M. (2023). Refined DFT+ U method for computation of layered oxide cathode materials. *Electrochimica Acta*, 443, 141912. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141912>
- [72] Perdew, J. P., Yang, W., Burke, K., Yang, Z., Gross, E. K., Scheffler, M., ... & Görling, A. (2017). Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. *Proceedings of the national academy of sciences*, 114(11), 2801-2806. <https://doi.org/10.1073/pnas.1621352114>
- [73] Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., & Blaha, P. (1999). Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, 82(12), 2544. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2544>
- [74] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14), 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
- [75] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [76] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B*, 46(20), 12947. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.12947>.
- [77] Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics*, 113(18), 7756-7764. <https://doi.org/10.1063/1.1316015>

- [78] Andzelm, J., & Wimmer, E. (1992). Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies. *The Journal of chemical physics*, 96(2), 1280-1303. <https://doi.org/10.1063/1.462165>
- [79] Zhou, X., Wheelless, C. J., & Liu, R. (1996). Density functional theory study of vibrational spectra. 1. Performance of several density functional methods in predicting vibrational frequencies. *Vibrational Spectroscopy*, 12(1), 53-63. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(96\)00009-4](https://doi.org/10.1016/0924-2031(96)00009-4)
- [80] DiStasio Jr, R. A., Gobre, V. V., & Tkatchenko, A. (2014). Many-body van der Waals interactions in biology, chemistry, and physics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 26, 213202. [https://psi-k.net/download/highlights/Highlight\\_114.pdf](https://psi-k.net/download/highlights/Highlight_114.pdf)
- [81] Johnson, E. R., & Becke, A. D. (2006). A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *The Journal of chemical physics*, 124(17). <https://doi.org/10.1063/1.2190220>
- [82] Moellmann, J., & Grimme, S. (2014). DFT-D3 study of some molecular crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(14), 7615-7621. <https://doi.org/10.1021/jp501237c>
- [83] Bučko, T., Lebègue, S., Hafner, J., & Angyan, J. G. (2013). Tkatchenko-Scheffler van der Waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Physical Review B*, 87(6), 064110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.064110>
- [84] Constantin, L. A., Perdew, J. P., & Pitarke, J. M. (2009). Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces. *Physical Review B*, 79(7), 075126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.075126>
- [85] Ambrosetti, A., & Silvestrelli, P. L. (2016). Cohesive properties of noble metals by van der Waals-corrected density functional theory: Au, Ag, and Cu as case studies. *Physical Review B*, 94(4), 045124. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.045124>
- [86] Mardirossian, N., & Head-Gordon, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular physics*, 115(19), 2315-2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>

- [87] Isaacs, E. B., & Wolverton, C. (2018). Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials. *Physical Review Materials*, 2(6), 063801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.063801>
- [88] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1). [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/usersguide.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf)
- [89] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22). <https://doi.org/10.1063/1.2213970>
- [90] Wang, C. S., & Pickett, W. E. (1983). Density-functional theory of excitation spectra of semiconductors: application to Si. *Physical review letters*, 51(7), 597. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.597>
- [91] Moutassem, M., Seddik, T., Mohammed, D. S., Batouche, M., Khachai, H., Khenata, R., Ahmed, R., Srivastava, V. Bouhemoudou, A., Kushwaha, A. K., & Bin Omran, S. (2022). Metal to semiconductor transition and figure of merit enhancement of Li<sub>2</sub>CuAs compound by Na substitution. *Bulletin of Materials Science*, 45(3), 110. <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02695-4>
- [92] Bedjaoui, A., Bouhemadou, A., Aloumi, S., Khenata, R., Bin-Omran, S., Al-Douri, Y., Saaad Souad, F., & Bensalem, S. (2017). Structural, elastic, electronic and optical properties of the novel quaternary diamond-like semiconductors Cu<sub>2</sub>MgSiS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>MgGeS<sub>4</sub>. *Solid State Sciences*, 70, 21-35. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.007>.
- [93] Snyder, J. C., Rupp, M., Hansen, K., Müller, K. R., & Burke, K. (2012). Finding density functionals with machine learning. *Physical review letters*, 108(25), 253002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.253002>
- [94] Brockherde, F., Vogt, L., Li, L., Tuckerman, M. E., Burke, K., & Müller, K. R. (2017). Bypassing the Kohn-Sham equations with machine learning. *Nature communications*, 8(1), 872. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00839-3>
- [95] Nayak, S., Bhattacharjee, S., Choi, J. H., & Lee, S. C. (2019). Machine learning and scaling laws for prediction of accurate adsorption energy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(1), 247-254. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07569>

- [96] Wang, T. R., Li, J. C., Shu, W., Hu, S. L., Ouyang, R. H., & Li, W. X. (2020). Machine-learning adsorption on binary alloy surfaces for catalyst screening. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 33(6), 703-711. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp2004049>.
- [97] Xiong, J., Shi, S. Q., & Zhang, T. Y. (2020). A machine-learning approach to predicting and understanding the properties of amorphous metallic alloys. *Materials & design*, 187, 108378. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108378>
- [98] Murdoch, W. J., Singh, C., Kumbier, K., Abbasi-Asl, R., & Yu, B. (2019). Definitions, methods, and applications in interpretable machine learning. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(44), 22071-22080. <https://doi.org/10.1073/pnas.1900654116>
- [99] Winther, K. T., Hoffmann, M. J., Boes, J. R., Mamun, O., Bajdich, M., & Bligaard, T. (2019). Catalysis-Hub. org, an open electronic structure database for surface reactions. *Scientific data*, 6(1), 75. <https://doi.org/10.1038/s41597-019-0081-y>

## Chapitre III

### TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DE ZnO

III.1	INTRODUCTION	84
III.2	MÉTHODES D'ÉLABORATION DE COUCHES MINCES	85
III.2.1	Dépôt physique	86
III.2.1.1	Dépôt physique en phase vapeur	86
III.2.1.2	Évaporation thermique	87
III.2.1.3	Pulvérisation	88
III.2.2	Dépôt chimique	90
III.2.2.1	Dépôt chimique en phase vapeur	90
III.2.2.2	Méthode sol - gel	91
III.3	SYNTHÈSE DE ZnO	92
III.3.1	ZnO monocristallin massif	92
III.3.2	Synthèse de couches minces de ZnO	93
III.4	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	96
III.4.1	Diffraction des rayons X	96
III.4.1.1	Montage expérimental	96
III.4.1.2	Principe	97
III.4.1.3	Utilisations	98
III.4.2	Spectroscopie Raman	99
III.4.2.1	Instrumentation et principe	99
III.4.2.2	Utilisations	100
III.4.3	Microscope à force atomique	101
III.4.3.1	Instrumentation et principe	102
III.4.3.2	Utilisations	104
III.4.4	Effet Hall	105
III.4.4.1	Historique	105
III.4.4.2	Principe	107
III.4.4.3	Utilisations	108
III.5	CONCLUSIONS	109
	RÉFÉRENCES	110

### III.1 INTRODUCTION

La performance d'un matériau dans un environnement donné pour un usage précis dépend de ses propriétés dont l'analyse est cruciale. Ces propriétés sont fortement liées à sa composition chimique et à la disposition structurale de ses atomes constitutifs, autrement dit de sa phase. En effet, toute variation de sa phase entraîne une amélioration ou une dégradation de ses propriétés. Par ailleurs, la surface d'un matériau constitue sa région la plus importante, notamment du point de vue corrosion, frottement, adhésion, biocompatibilité, propriétés optiques et électriques. En effet, l'oxyde de zinc est composé d'ions très chimiquement actifs, ce qui fait de lui un semi-conducteur loin d'être inerte. Premièrement, il se prête facilement à la gravure chimique humide, ce qui simplifie le traitement du procédé d'épitaxie jusqu'à l'échelle du micron. De plus, cette réactivité est également bénéfique pour la fabrication de sa structure en qualité de matériau massif. Aussi, le ZnO forme facilement des précipités dans les solutions. Ainsi, une multitude de morphologies ZnO sont possibles à réaliser [1-3] selon les conditions de réaction,

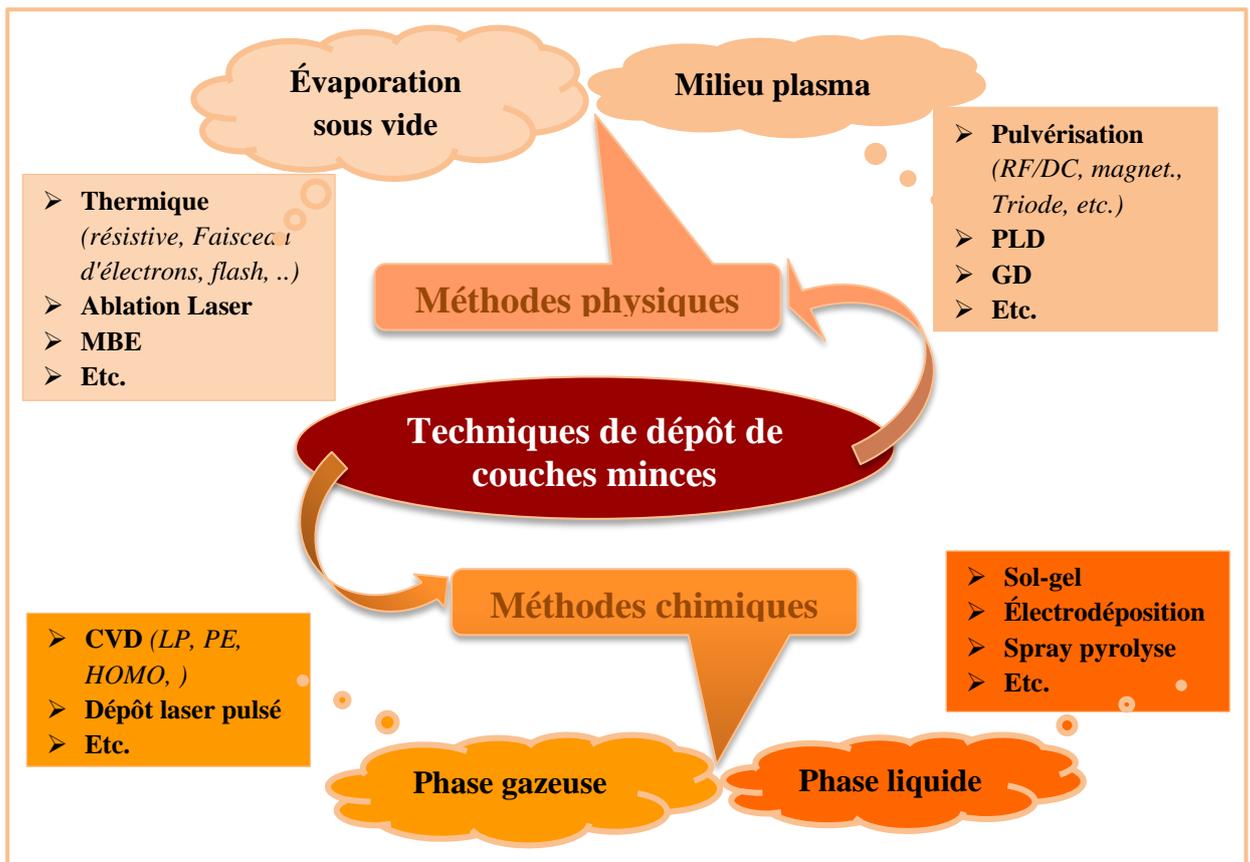
De ce fait, plusieurs techniques sont utilisées pour l'élaboration de ZnO massif et en couches minces, telles que : la pulvérisation magnétron [4], le laser pulsé [2], l'épitaxie par jet moléculaire [5], le dépôt chimique en phase vapeur [6], la pyrolyse par pulvérisation [7] et le sol-gel [8]. Il est à noter que la morphologie et les propriétés de ZnO obtenu dépendent fortement du processus d'élaboration, des réactifs chimiques, des conditions d'élaboration et du traitement thermique. Ainsi, la détermination des caractéristiques et des propriétés des matériaux est d'une importance capitale pour la fabrication de monocristaux, la restructuration des surfaces, la conception de dispositifs et de circuits intégrés.

La caractérisation de la morphologie des films minces peut être réalisée avec un microscope électronique à balayage. La topographie de surface est généralement obtenue grâce à la microscopie à force atomique. L'orientation cristallographique est déduite des spectres des rayons X. Quant aux caractérisations optiques, elles sont réalisées à l'aide d'un ellipsomètre UV-visible. Les propriétés électriques sont effectuées par effets Hall.

Ainsi, dans ce chapitre, nous rappelons certaines méthodes physiques et chimiques d'élaboration de couches minces. Ensuite, nous décrivons la synthèse de ZnO massif et en films. Enfin, nous présentons un aperçu sur les techniques de caractérisations (montage, principe, et utilisations) des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques.

### III.2 MÉTHODES D'ÉLABORATION DE COUCHES MINCES

Les techniques de dépôt de couches minces se distinguent par leur principe de fonctionnement et les facteurs influençant le processus de dépôt. Elles peuvent être regroupées en deux familles distinctes : les procédés physiques et les procédés chimiques (figure III.1). Dans les techniques de dépôt physique, telles que l'évaporation, la pulvérisation, décharge lumineuse (*GD : Glow Discharge*), l'ablation laser, dépôt par laser pulsé (*PLD : Pulsed laser deposition*), l'épithaxie par jet moléculaire (*MBE: Molecular Beam epitaxy*) etc., le dépôt est traité physiquement sans réactions chimiques. Quant aux techniques de dépôt chimique, telles que le sol-gel, l'électrodéposition, spray pyrolyse, les variantes de dépôt chimique en phase vapeur (*CVD : Chemical Vapor Deposition*) etc. elles reposent sur des réactions chimiques. Bien que ces dernières soient économiques plus facile à mettre en œuvre, elles peuvent rencontrer des limites dans le domaine de la production à grande échelle, de l'uniformité de la qualité et de la reproductibilité des films.

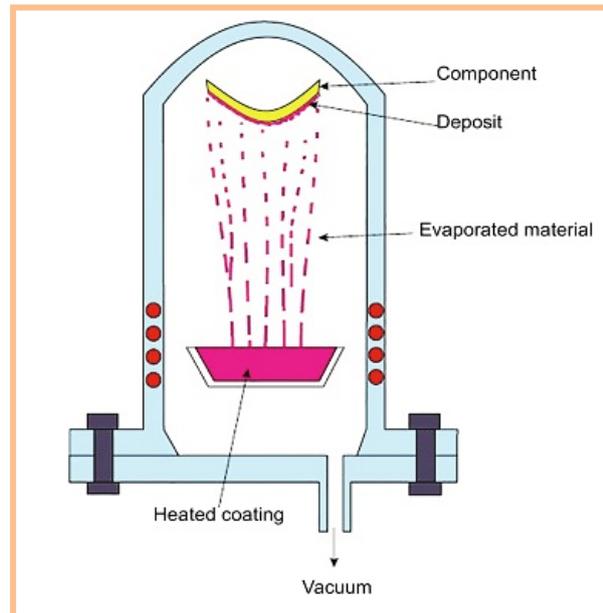


**Figure III.1.** Carte conceptuelle illustrant les techniques physico-chimiques d'élaboration de couches minces.

### III.2.1 Dépôt physique

#### III.2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur

La figure III.2 représente schématiquement le dépôt physique en phase vapeur, (*PVD: Physical Vapor Deposition*). Le processus du PVD se déroule dans une chambre à vide caractérisée entre autre par la pression résiduelle (de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-9}$  Pa). Les particules vaporisées du film à déposer sont produites principalement par une ou plusieurs sources d'évaporation ou de pulvérisation [9]. L'énergie cinétique des particules est de 100 à 200 MeV à l'évaporation thermique et de 5 à 10 eV pour les particules pulvérisées. Le transport des particules libres émises par les sources vers le substrat permet de manipuler leur charge électrique et leur énergie cinétique. Notons qu'une augmentation de la pression dans la chambre due au fonctionnement des sources indique directement que les gaz ou les vapeurs sont dissociés. Ce phénomène doit être considéré avec attention, car une partie de ces particules émigre directement sur le substrat et participe à l'évolution de la structure sous forme d'impuretés involontaires (défauts).



**Figure III.2.** Schéma PVD [10]

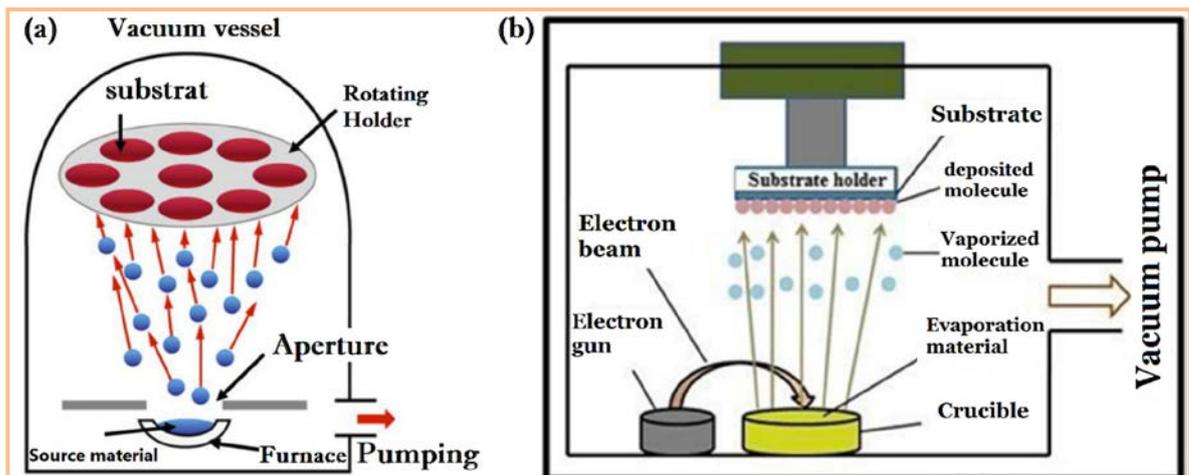
Le processus de PVD, s'effectue selon les étapes suivantes :

- (i) Le matériau solide à déposer est physiquement converti en phase vapeur.
- (ii) La phase vapeur est transportée à travers une région de pression réduite de la source vers le substrat.
- (iii) La vapeur se condense sur le substrat pour former le film mince.

Notons que la conversion de la phase solide en phase vapeur se fait par déplacement physique des atomes de surface par ajout de chaleur lors du dépôt par évaporation ou par transfert d'impulsion lors du dépôt par pulvérisation cathodique. La troisième catégorie de techniques PVD est le groupe des techniques dites à énergie augmentée comprenant les dépôts assistés par ions, plasma ou laser.

### III.2.1.2 Évaporation thermique

L'évaporation thermique (figure III.3) est l'un des procédés d'évaporation largement utilisés pour la préparation des couches minces. Un très grand nombre de matériaux peuvent être évaporés sous vide. Pour cela, il faut une source de vapeur qui soutiendra l'évaporant et fournira la chaleur de vaporisation tout en permettant à la charge d'évaporant d'atteindre une température suffisamment élevée pour produire la pression de vapeur souhaitée, et donc le taux d'évaporation sans réagir chimiquement avec l'évaporant. Pour éviter la contamination de l'évaporant et donc du film en croissance, le matériau de support lui-même doit avoir une pression de vapeur et une température de dissociation négligeables par rapport à la température de fonctionnement. Le matériau à déposer sur le substrat est évaporé en faisant passer un courant élevé à travers la source sous vide. Notons que la distance, entre le matériau source et le substrat, est suffisamment grande pour empêcher les particules non désirées d'atteindre le substrat.



**Figure III.3.** Schéma de l'évaporation thermique. (a) Évaporation thermique résistive. (b) Évaporation par faisceau d'électrons [11, 12].

Lors du processus de dépôt par évaporation thermique, les atomes évaporés du matériau source sont condensés sous vide sur un substrat situé en face du matériau source. Le dépôt de couches minces s'effectue généralement en trois étapes :

- (i) L'évaporation du matériau source,
- (ii) le transfert d'atomes/molécules de vapeur et leur condensation à la surface du substrat,
- (iii) la formation des couches minces.

Notons qu'il serait possible de monter la vapeur avec moins de contamination en utilisant un ultravide. L'évaporation de la matière source peut cependant être obtenue même à de faibles pressions de vapeur. Selon la source de chaleur utilisée, deux types d'évaporation thermique peuvent être distingués.

- **L'évaporation thermique résistive** (Fig. III.3a) : Elle consiste à chauffer le matériau source en chauffant le creuset par effet Joule. Dans ce cas, la chaleur peut être induite en utilisant un filament de tungstène.
- **Évaporation par faisceau d'électrons** (Fig. III.3b) : Un canon d'électrons est généré par émission thermoïonique. Grâce à l'application d'une haute tension, le faisceau d'électrons est ensuite accéléré vers le matériau source, entraînant son évaporation. L'évaporateur à faisceau d'électrons présente l'avantage de pouvoir atteindre les températures plus élevées nécessaires à l'évaporation de certains matériaux, ainsi qu'une vitesse de dépôt élevée. Cependant, il présente des problèmes de sécurité en raison des tensions appliquées élevées.

### II.2.1.3 Pulvérisation

La pulvérisation cathodique (figure III.4) désigne les processus dans lesquels les atomes/molécules d'un échantillon sont arrachés de la cible par le bombardement d'autres particules possédant de hautes énergies [13]. Ainsi, le dépôt par pulvérisation implique l'utilisation d'ions ou particules rapides, provenant généralement de gaz inertes ou de plasma. Les particules du matériau-cible (source) éjectées, avec une large distribution d'énergie de l'ordre de 10 eV, sont déposées sur la surface du substrat [14]. En principe, les ions pulvérisés s'éloignent du matériau cible (cathode) en ligne droite et se déposent sur le substrat (anode), et seulement 1 % des ions pulvérisés éjectés sont ionisés (figure III.4). En fonction du type d'énergie utilisée sur la cathode pour établir un plasma auto-entretenu et ionisé ses espèces gazeuses, la technique est subdivisée en pulvérisation DC ou RF [15].

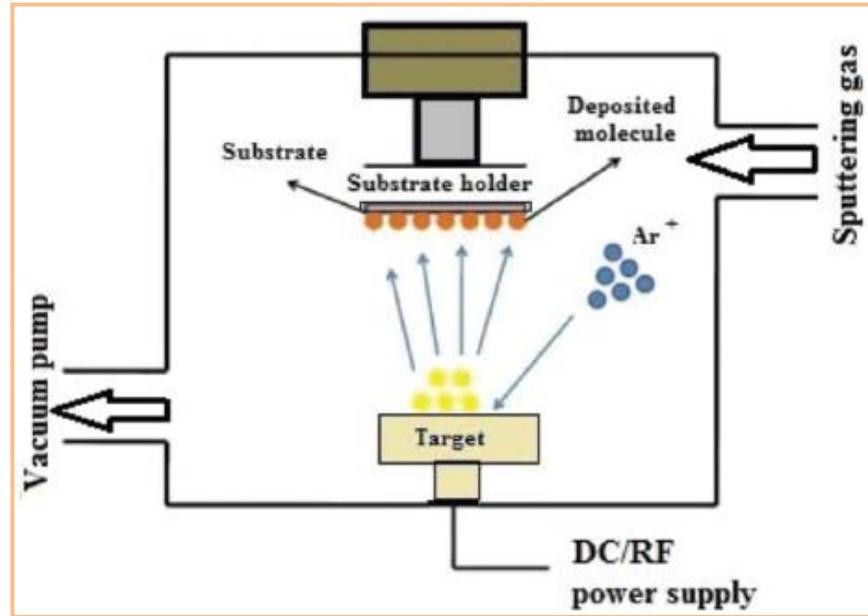


Figure III.4. Schéma du système de pulvérisation. [11]

Dans le cas d'un dépôt par pulvérisation radiofréquence, RF, une source d'énergie RF produit des ondes radio à travers les atomes de gaz ionisés dans la chambre. Les atomes ionisés sont accélérés vers le matériau cible et les atomes pulvérisés sont brisés en petites fractions. Les atomes pulvérisés se déplacent jusqu'à la surface du substrat et se déposent sur le substrat comme illustré par la figure III.5

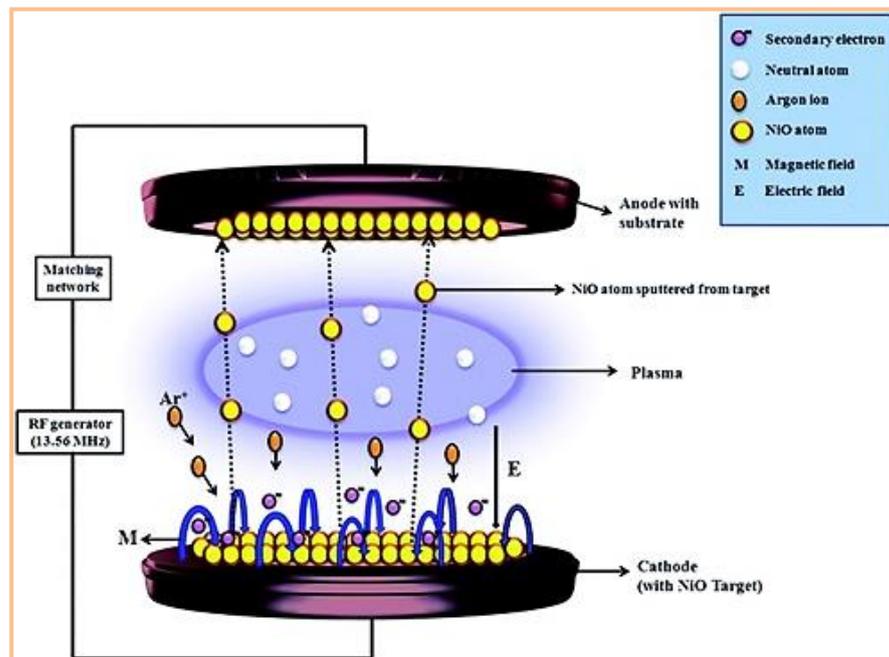


Figure III.5. Processus de pulvérisation RF [16]

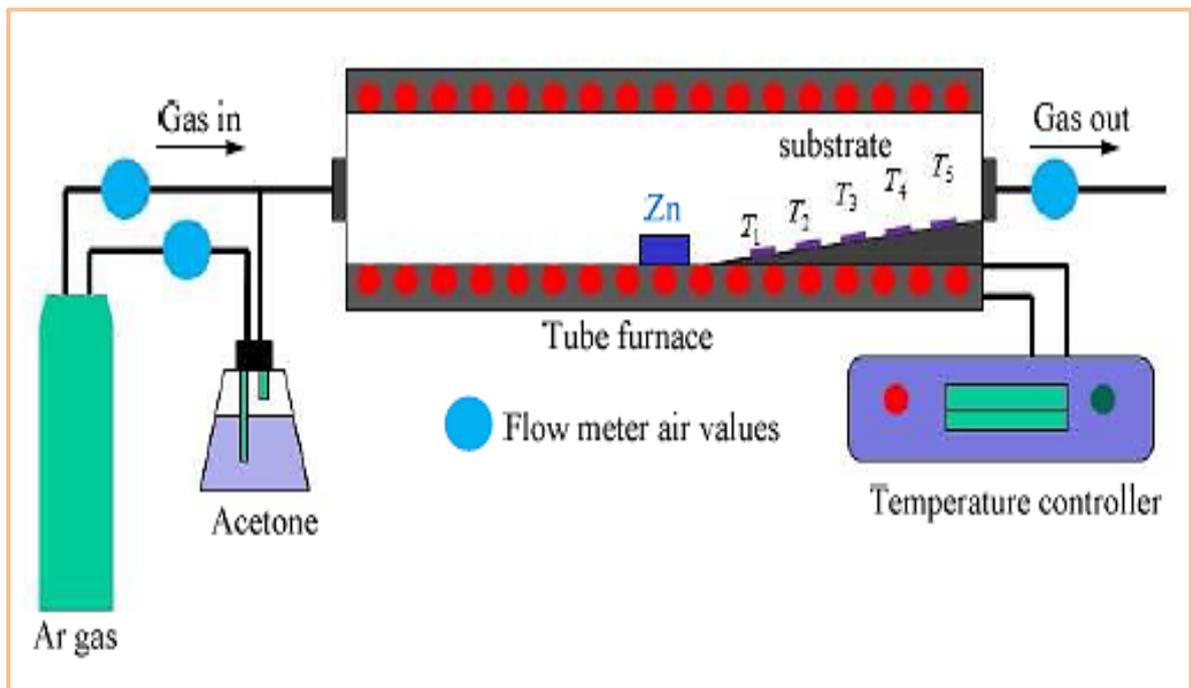
## III.2.2 Dépôt chimique

### III.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le processus de dépôt chimique en phase vapeur (figure III. 6) est très utilisé pour la préparation de matériaux sous différentes structures : cristallines, poly-cristalline ou amorphes à des températures de dépôt pour les cristaux entre 900 °C et 1100°C. Cependant, ces températures sont beaucoup plus basses pour les matériaux amorphes afin d'éviter la cristallisation. Le principe général consiste à :

- (i) faire passer un composé volatil, du matériau à déposer,
- (ii) décomposer thermiquement (à HT) les espèces,
- (iii) déposer les espèces sur le substrat.

Les exemples les plus connus sont les réactions hydrolytiques en présence de la vapeur d'eau, les réactions pyrolytiques en présence de l'oxygène et les réactions en chaîne dans la phase gazeuse. Plusieurs variantes de dépôt chimique en phase vapeur qui utilisèrent différents réacteurs existent telles que : LPCVD (*Low Pressure CVD*), PECVD (*Plasma Enhanced CVD*), HOMOCVD (*Homogenous CVD*), MOCVD (*Metal Organic CVD*), etc.

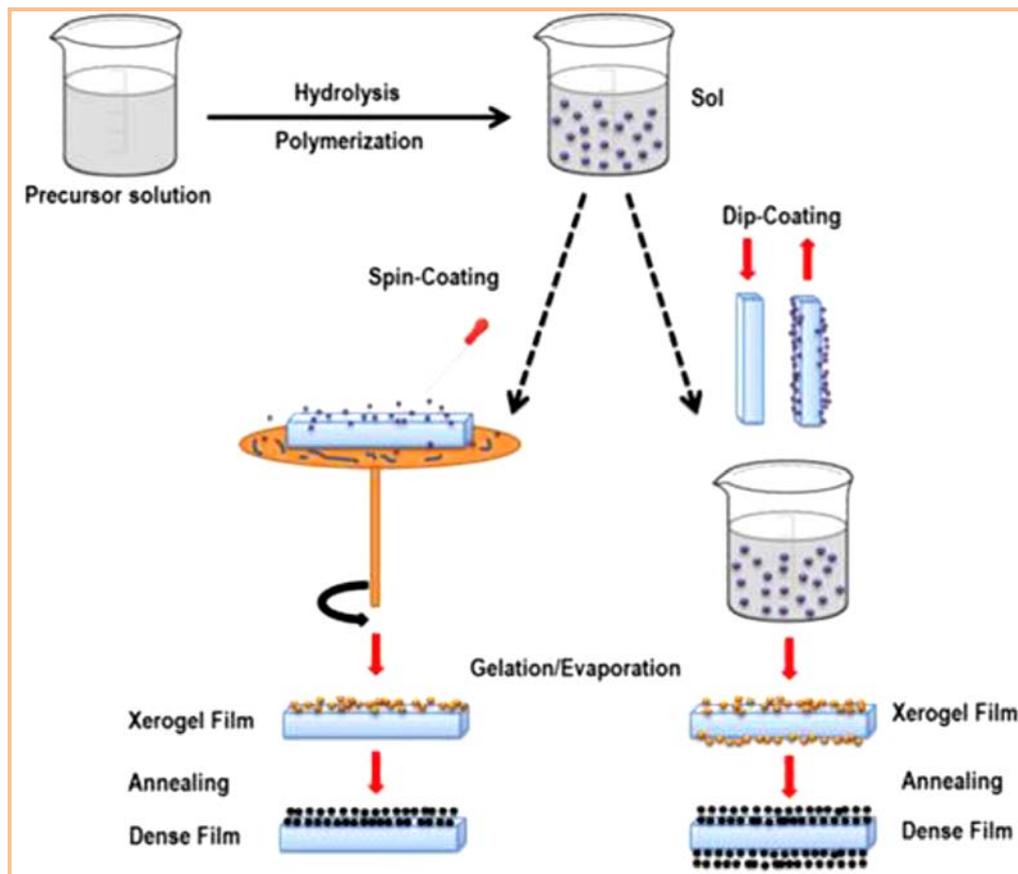


**Figure III.6.** Processus de dépôt chimique en phase vapeur [17]

### III.2.2.2 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel, appelé aussi chimie douce, permet d'élaborer un matériau solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou un gel comme étape intermédiaire et à des températures bien plus basses à comparer à d'autres méthodes de dépôt. La synthèse de matériaux solides via la "chimie douce" fait souvent appel à des réactions de chimie humide et de chimie sol-gel basées sur la transformation de précurseurs moléculaires en réseau d'oxydes par hydrolyse et par réactions de condensation [18].

La technique sol-gel est largement utilisée pour la synthèse des matériaux oxydes [19]. Elle est l'une des méthodes chimiques humides des plus connues. Elle fonctionne sous un traitement à basse température et donne une meilleure homogénéité pour les matériaux composés. Généralement, la méthode implique la transition de la solution vers une phase semi-solide, qui passe du "sol" liquide au "sol-gel" gels visqueux ou matériaux solides. La figure III.7 représente le procédé sol-gel pour l'élaboration de couches minces de ZnO.



**Figure III.7.** Schéma représentatif du procédé sol-gel pour l'élaboration de couches minces de ZnO [20].

Le procédé sol-gel peut être résumé en trois étapes :

- (i) Préparation de la solution précurseur.
- (ii) Dépôt du sol préparé sur le substrat par la technique choisie.
- (iii) Traitement thermique du film xérogel (gel séché à pression ambiante).

La technique Sol-Gel est flexible pour la préparation de matériaux innovants tels que la céramique et les matériaux inorganiques. Elle peut être utilisée pour la synthèse de revêtements en couches minces et de matériaux poreux. Pour préparer les précurseurs, généralement deux voies sont utilisées dans la synthèse des matériaux :

- La voie colloïdale qui utilise de l'eau comme solvant.
- La voie polymère qui utilise de l'alcool.

### III.3 SYNTHÈSE DE ZnO

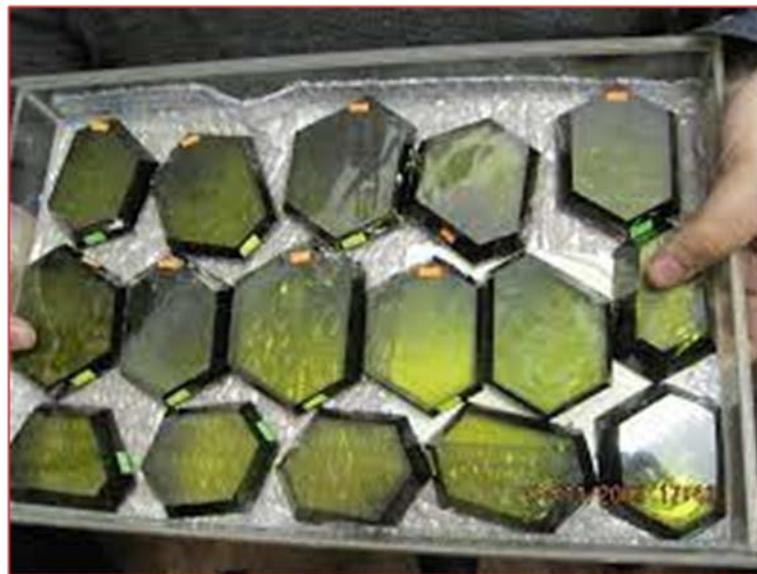
L'oxyde de zinc peut être fabriqué sous forme de monocristaux à grande échelle, de couches épitaxiées, de films minces ainsi que de nanostructures et de nanoparticules. Ses méthodes de fabrication sont aussi nombreuses que ces différentes structures et leurs applications. Elles sont généralement choisies en fonction de leurs possibilités et les limites intrinsèques de ZnO pour une synthèse d'une structure donnée.

#### III.3.1 ZnO monocristallin massif

La méthode dominante de fabrication du ZnO monocristallin massif est la croissance hydrothermale [21]. Cependant, des techniques de croissance en vapeur [22] sont également utilisées. Dans la méthode hydrothermale, la croissance de monocristaux se produit dans une solution à base d'eau, sous un gradient de température et une pression élevée. La haute pression (15-150 MPa) est nécessaire pour la dissolution des matières premières cristallines à une température plus basse (< 500 °C) que dans le cas de la pression ambiante.

Le processus s'effectue dans un four. Les matières premières sont la poudre de ZnO et de l'eau avec des ajouts de minéralisateurs alcalins pour augmenter la concentration en ZnO dans la solution jusqu'à une densité préférée, généralement autour de 5 % en poids. Dans la partie à température plus élevée du four, le ZnO se dissout dans l'eau désormais supercritique sous une pression élevée et les constituants sont transportés vers la partie à température plus basse où la croissance se produit sur un germe cristallin de départ.

La méthode est bien développée commercialement et les monocristaux fabriqués ont des diamètres allant jusqu'à 75 mm (figure III.8), avec de très faibles densités de dislocation ( $< 100 \text{ cm}^{-2}$ ), une bonne planéité et de faibles concentrations d'impuretés. Les cristaux ont une conductivité électronique et peuvent être rendus semi-conducteurs par dopage avec des accepteurs ou des donneurs provenant des minéralisateurs pendant la croissance [23]. Les cristaux obtenus constituent un bon substrat pour l'épitaxie de structures à base de ZnO. Les tendances actuelles dans la recherche sur la croissance hydrothermale des cristaux massifs de ZnO sont l'identification de la luminescence liée aux défauts, les propriétés de surface et les études sur la diffusion des dopants.



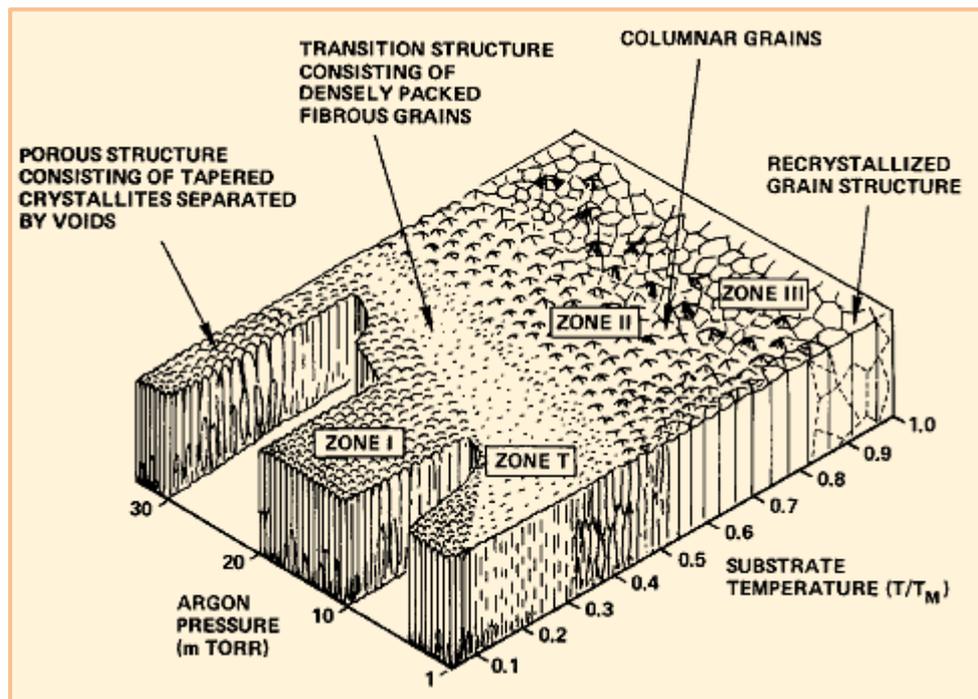
*Figure III.8. Monocristal d'oxyde de zinc élaboré par procédé hydrothermal [24]*

### III.3.2 Synthèse de couches minces de ZnO

Les couches forment les structures typiques pour l'ingénierie physique et électronique des composants semi-conducteurs. Les films épitaxiés de ZnO sont souvent synthétisés via l'épitaxie par jets moléculaires, (*MBE: Molecular Beam Epitaxie*), [25], en particulier la version assistée par plasma (*PE-MBE: Plasma Enhanced-MBE*) [26] en raison du besoin en oxygène actif pendant la croissance. La méthode PE-MBE utilise une chambre de réaction sous ultravide ( $10^{-8}$  à  $10^{-12}$  Torr) et des éléments ultra purs (à 99,999 % à 99,99999 %), qui sont tous deux nécessaires pour minimiser au maximum la concentration d'impuretés lors de la croissance épitaxiale.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, le Zn se trouve dans un creuset qui est chauffé pour produire un flux sortant d'atomes de Zn, tandis que l'O est généré à partir d'un plasma d'oxygène éloigné. En contrôlant les pressions partielles des deux espèces au niveau du substrat, ainsi que la température du substrat lui-même, une variété, de modes de croissance épitaxiale, peut être obtenue. Plusieurs investigations des structures épitaxiales de ZnO se sont concentrées sur l'obtention de la plus haute qualité cristalline des films, l'obtention d'un dopage de type p stable et reproductible ainsi que sur des études de phénomènes optiques [27 - 29].

Quant aux films minces de ZnO, de plusieurs nanomètres à quelques microns d'épaisseurs, ils sont principalement synthétisés via le dépôt par laser pulsé (*PLD: Pulsed Laser Deposition*), pulvérisation magnétron (*MS: Magnetron Spottering*), ou dépôt de couches atomiques (*ALD: Atomic Layer Deposition*). Le dépôt laser pulsé [30] est une technique sous vide, dans laquelle un faisceau laser pulsé de haute puissance est focalisé sur le matériau cible, conduisant à son chauffage local instantané et à son évaporation entraînant son dépôt sur le substrat. Les morphologies des films minces de ZnO sont généralement poly-cristallines et suivent celles décrites par le modèle de zone de Thornton (Fig. III.9).



**Figure III.9.** Schéma représentatif de la dépendance structurelle du revêtement en fonction de la température du substrat et de la pression de l'argon de dépôt par pulvérisation cathodique [31]

Pour le ZnO, la cible est soit Zn, soit ZnO et de l'oxygène peut être ajouté dans la chambre pour oxyder le film en croissance. La densité des sites de nucléation lors de l'évaporation est très élevée, bien plus élevée que dans le cas du MBE ou de MS, provoquant une croissance du film plus douce. Avec le chauffage du substrat (généralement autour de 350 °C), la technique PLD permet un écoulement progressif et une croissance épitaxiale. Un des avantages de cette technique est le temps de traitement relativement court.

Le processus de pulvérisation se déroule dans une chambre initialement sous vide ( $10^{-10}$ – $10^{-8}$  Torr) où de l'Ar est introduit avec de l'O<sub>2</sub> comme gaz réactif. Une tension d'environ 100 V est appliquée entre la cible et le substrat, créant une ionisation gazeuse en cascade (plasma) conduisant au bombardement de la surface cible et à l'éjection ou à la pulvérisation du matériau cible sur toutes les surfaces de la chambre, y compris le substrat. Habituellement, de films minces de ZnO sont déposés sur des substrats non chauffés, mais pour des films de meilleure qualité, le chauffage du substrat peut être appliqué entre 300 et 550 °C [32]. L'avantage de la pulvérisation cathodique réside dans l'uniformité à grande échelle, la bonne microstructure, ainsi que le contrôle de l'épaisseur et la reproductibilité des films déposés.

La technique ALD est la troisième technique couramment utilisée pour déposer des films minces de ZnO et contrairement aux deux précédentes, il s'agit d'une technique de dépôt chimique similaire au CVD. Comme ce dernier, on utilise également des précurseurs moléculaires de zinc et de l'eau ou de l'ozone pour l'oxygène. Lorsqu'elle est réalisée avec une bonne précision, cette technique peut entraîner une croissance couche par couche de monocouches de Zn et O [33].

Cependant, la pratique montre que la plupart des travaux se concentrent sur la croissance de films minces poly-cristallins de ZnO [34]. De nombreux travaux sur le dopage de l'oxyde de Zinc ont été réalisés au moyen d'ALD en raison de la relative facilité d'ajout de dopants.

Les avantages de la technique ALD sont les suivants :

- (i) une température de dépôt aussi basse que 100 °C,
- (ii) la possibilité de dépôt sur une grande surface,
- (iii) un revêtement conforme de toutes les formes et sur toutes les surfaces exposées du substrat, ce qui la rend utile pour des opérations de type encapsulation.

## III.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### III.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X, (DRX) est une technique non destructive puissante pour caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines préférées (texture) et d'autres paramètres structurels, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusés selon des angles spécifiques à partir de chaque ensemble de plans de réseau. Les intensités maximales sont déterminées par la répartition des atomes au sein du réseau. Par conséquent, le diagramme de diffraction des rayons X, pour un matériau donné, est l'empreinte digitale de la périodicité des arrangements atomiques.

#### III.4.1.1 Montage expérimental

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de haute énergie dont la longueur d'onde est comprise entre 380 nm et 1 nm [35]. La génération de rayons X est généralement réalisée par l'utilisation de tubes scellés, d'anodes tournantes ou de sources de rayonnement synchrotron. Les électrons générés en chauffant un filament de tungstène sous vide sont accélérés à travers un champ de potentiel élevé puis dirigés vers une cible qui émet ensuite des rayons X. Les électrons incidents induisent deux effets conduisant à la génération de rayons X : le premier est la décélération des électrons conduisant à l'émission de photons de rayons X avec une large distribution continue de longueur d'onde [36]. La seconde est l'ionisation des atomes impactés en éjectant les électrons des couches internes. Ces rayons X générés par un tube cathodique, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique collimaté pour ensuite être se concentrés et dirigés vers l'échantillon.

Un équipement DRX typique se compose de quatre éléments principaux : la source des rayons X, la platine d'échantillon, l'optique de réception et le détecteur de rayons X, (figure III.10). La source et le détecteur avec leurs optiques associées se trouvent sur la circonférence du cercle de focalisation et la platine d'échantillon au centre du cercle.

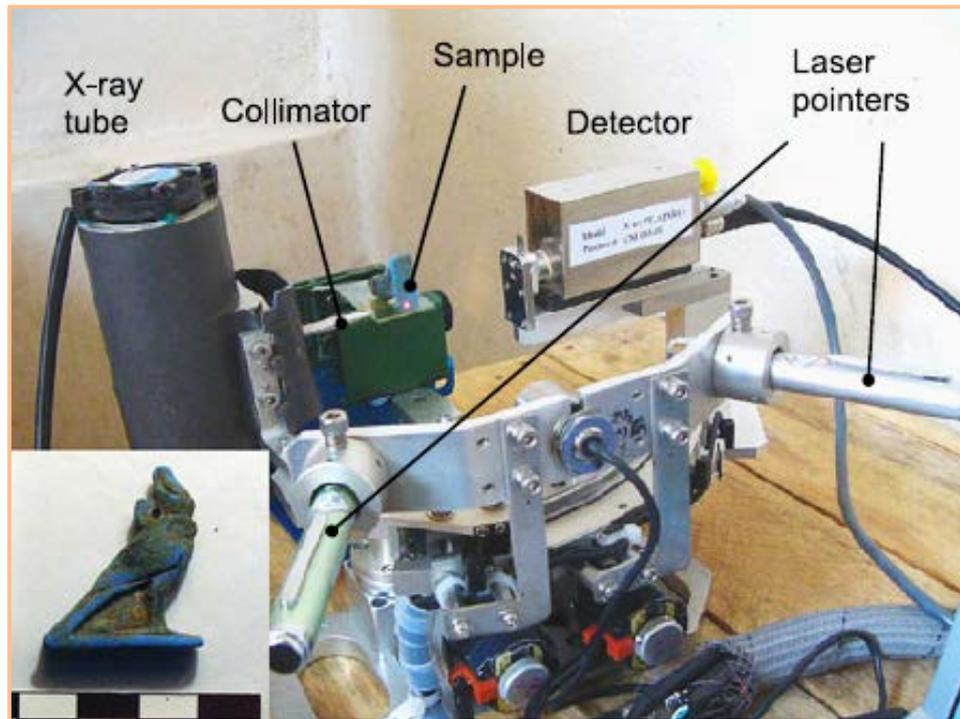


Figure III.10. Photo du diffractomètre à poudre PT-APXRD [37]

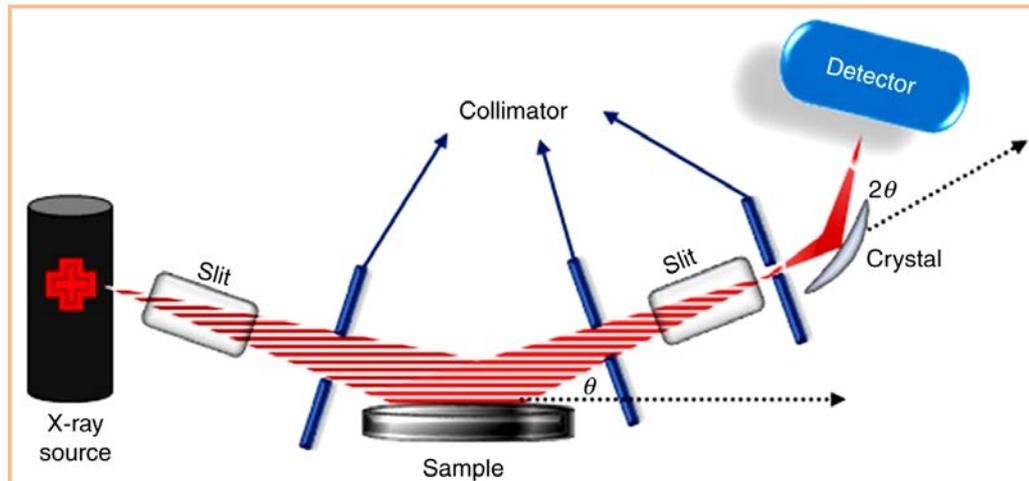
#### III.4.1.2 Principe

La DRX est basée sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Son principe repose sur la diffraction des rayons X par les plans atomiques périodiques et la détection du signal diffracté (figure III.11). Les rayons X diffusés par le tube à rayons X sont réfléchis par l'échantillon et sur le détecteur. Ces rayons diffusés interfèrent de manière constructive les uns avec les autres. Cette interférence peut être étudiée à l'aide de la loi de Bragg pour déterminer diverses caractéristiques des matériaux. Grâce à cette loi, il est possible de quantifier avec précision les résultats expérimentaux pour la détermination des structures cristallines. Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive sur l'échantillon, il est diffusé par chaque atome le constituant. Si les rayons diffusés sont en phase, ils interfèrent de manière constructive et on obtient l'intensité maximale à cet angle particulier.

La figure III.11 donne des détails sur la condition géométrique de diffraction et la détermination de la loi de Bragg donnée par la relation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (\text{III.1})$$

où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident en nm,  $d_{hkl}$  l'espacement du réseau en nm et  $\theta$  l'angle du faisceau diffracté en degrés.



**Figure III.11.** Illustration de la diffraction des rayons X [38]

En effet, l'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque la loi de Bragg est vérifiée. Ces rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. La conversion des pics de diffraction en espacements permet l'identification du composé car chaque composé possède un ensemble d'espacements uniques. Généralement, ceci est réalisé par comparaison des espacements avec des modèles de référence standard.

#### III.4.1.3 Utilisations

Les rayons X ont des longueurs d'onde comparables à la taille atomique. En conséquence, les diagrammes de diffraction sont utilisés pour exploiter les informations des structures atomiques. Par exemple, la DRX est utilisée pour examiner et caractériser la position des atomes, leur disposition dans chaque cellule unitaire et l'espacement entre les plans atomiques [39]. Elle offre une grande précision dans la mesure de l'espacement atomique et constitue la technique de choix pour déterminer les états de déformation dans les films minces. En effet, les diffractomètres des rayons X des matériaux fournissent une multitude d'informations, de la composition des phases à la taille des cristallites, de la déformation du réseau à l'orientation cristallographique. Nous citons particulièrement l'analyse des couches minces, l'évaluation de la texture des échantillons, la surveillance de la phase et de la structure cristallines et l'étude des contraintes et déformations des échantillons. Aussi, elle permet l'analyse d'une grande variété de matériaux, notamment les polymères, plastiques, métaux, semi-conducteurs, céramiques et cellules solaires [40]. Enfin, cette technique est également largement utilisée dans la production d'électricité, l'aérospatiale, la microélectronique et d'autres industries [41]

### III.4.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique spécialisée dans la mesure du décalage de fréquence de la lumière diffusée inélastique de l'échantillon lorsque l'énergie lumineuse repère une molécule et produit un photon diffusé [42, 43]. Généralement, Raman est basé sur la quantification du changement d'énergie du photon sortant. Le changement de longueur d'onde de la lumière diffusée dépend de la composition chimique des molécules responsables de la diffusion. L'intensité de la diffusion Raman est proportionnelle à l'ampleur du changement de polarisation moléculaire. Selon la règle de sélection Raman, le changement dans la polarisabilité moléculaire sera le résultat du déplacement des atomes constitutifs des positions d'équilibre en raison des vibrations moléculaires [44].

#### III.4.2.1 Instrumentation et principe

Un spectromètre Raman est composé d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'un porte-échantillon et d'un détecteur. La spectroscopie Raman dispersive et la spectroscopie Raman à transformée de Fourier (Fig. III.12) sont différentes par leurs sources laser et par la méthode de détection de la diffusion Raman. Les deux techniques ont montré des avantages uniques et la méthode la mieux adaptée à l'échantillon doit être privilégiée [45]. Plusieurs types de lasers peuvent être utilisés comme source d'excitation. Notons que l'utilisation d'un laser d'excitation proche IR (NIR) à 1064 nm provoque un effet fluorescent inférieur à celui des lasers à longueur d'onde visible [46].

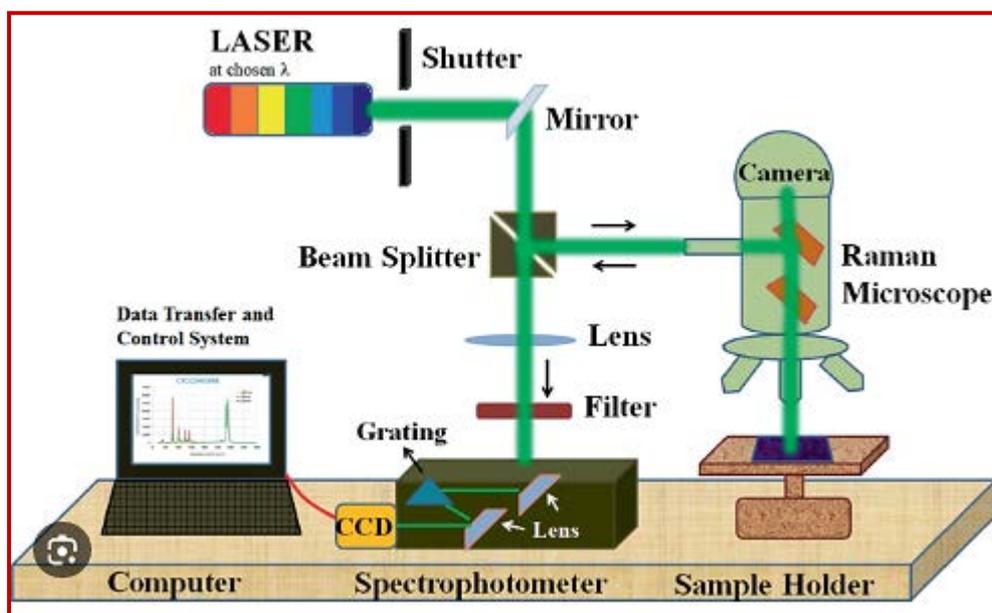


Figure III.12. Schéma représentatif d'un spectromètre Raman [47].

En spectroscopie Raman, l'échantillon est éclairé par un faisceau laser monochromatique qui interagit avec les molécules d'échantillon et génère une lumière diffusée. Cette dernière avec une fréquence différente de celle de la lumière incidente (diffusion inélastique) est utilisée pour construire des spectres Raman. En effet, lorsqu'un rayonnement monochromatique interfère avec les molécules d'un échantillon, il se diffuse dans toutes les directions. Une grande partie de ce rayonnement diffusé a une fréquence égale à la fréquence du rayonnement incident et constitue la diffusion Rayleigh. Seule une petite fraction du rayonnement diffusé, à une fréquence différente de la fréquence du rayonnement incident, constitue la diffusion Raman. Justement, un spectre Raman est présenté comme un décalage d'intensité en fonction de la longueur d'onde. Les empreintes vibratoires obtenues par spectroscopie Raman sont plus informatives que celle obtenues par infrarouge (IR): Un spectre Raman de 4000 à 10  $\text{cm}^{-1}$  peut être enregistré en un seul balayage [48]. Cependant, les modes de vibration actifs des molécules organiques se situent dans la plage 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, un spectre Raman est nettement plus simple que ses homologues IR, car dans les harmoniques Raman normales, les bandes de combinaison et de différence sont rares.

Aussi, lorsqu'un point est éclairé au niveau de l'échantillon, la lumière décalée est filtrée de la lumière laser par un miroir dichroïque et dispersée le long d'une ligne verticale sur le détecteur CCD (*Charged Coupled Devices*) bidimensionnel. En mode Slit-scan, de nombreux spectres sont acquis simultanément: chaque position le long de la ligne sur l'échantillon produit un spectre le long du détecteur CCD. Le spectre produit peut être traité comme un outil d'empreinte digitale pour différents composés [49]. De ce fait, ce spectre permet l'analyse qualitative des échantillons inconnus ou un mélange de composés.

#### III.4.2.2 Utilisations

La capacité de la spectroscopie Raman à délivrer l'identification chimique spécifique, associée au large éventail de méthodologies instrumentales et d'échantillonnage disponibles, a conduit à son utilisation continue dans plusieurs domaines. Des applications à la surveillance des réactions, à la détection chromatographique, à la surveillance de l'environnement et à la chimie des matériaux ont toutes été décrites. Actuellement, la spectroscopie Raman devient de plus en plus importante dans le domaine des couches minces [50]. La technique Raman peut révéler des informations sur la structure cristalline, la structure électronique, les vibrations du réseau et l'épaisseur des épaisseurs des couches minces, et être utilisée pour sonder la déformation, la stabilité, le transfert de chargeur,

stœchiométrie, ordres d'empilement des couches minces [50]. En particulier, les vibrations inter-couches uniques ont été utilisées pour développer une identification du numéro de couche afin de sonder la force du couplage inter-couche dans les hétéro-structures [51,52].

### III.4.3 Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (*AFM : Atomic Force Microscopy*) fait partie d'une série de microscopes à sonde à balayage inventés dans les années 1980. Cette série a commencé par le microscope à effet tunnel (*STM : Scanning Tunneling Microscopy*), qui a permis l'imagerie de surfaces de matériaux conducteurs et semi-conducteurs [53] et dont le dernier est justement l'AFM, inventé par Binnig *et al.* [54]. L'AFM, avec ses dispositifs tels que le microscope à force magnétique et le microscope à sonde Kelvin, est devenu le microscope à sonde à balayage le plus important. L'AFM a permis l'imagerie de la topographie de surfaces conductrices et isolantes, dans certains cas avec une résolution atomique. Par ailleurs, les mesures AFM peuvent être effectuées dans des conditions appropriées pour préserver l'intégrité de l'échantillon étudié.

Contrairement à d'autres techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'AFM ne nécessite pas de coloration de l'échantillon avec des substances de contraste, évitant ainsi tout problème de réaction avec les propriétés de l'échantillon à caractériser [55]. D'autre part, l'AFM est une technique destinée aux chercheurs qui s'intéressent aux mesures et l'analyse des forces et aux études de surface et d'interface. De nos jours, l'AFM avec une maturité suprême est commercialisé. Parmi les AFMs utilisés en laboratoire de recherche, nous citons le type Nanosurf illustré par la figure III.13.



**Figure III.13.** AFM de type Nanosurf, équipement de Laboratoire de recherche [56]

### III.4.3.1 Instrumentation et principe

L'appareil AFM est composé d'un tube céramique piézoélectrique, d'un générateur laser, d'un détecteur à photodiode sensible à la position, d'un contrôleur et d'une sonde AFM. La sonde AFM est un micro-cantilever flexible avec une pointe ultra-pointue fixée à son extrémité. La pointe réalise une imagerie de résolution nanométrique et le micro-cantilever est un capteur de force capable de détecter même une déformation infime d'un échantillon, permettant à l'AFM d'avoir une très haute sensibilité dans les mesures de force.

La figure III.14 montre un schéma du processus d'imagerie. Un faisceau laser, provenant d'une diode laser, est focalisé sur l'extrémité du cantilever, puis réfléchi sur un détecteur à photodiode à position positive après avoir été réfléchi par un miroir. Au fur et à mesure que la pointe se déplace en réponse à la topographie de l'échantillon pendant le balayage, l'angle réfléchi du faisceau laser change selon la loi de Hooke. Le changement de faisceau laser provoque le déplacement du point laser incident sur la photodiode, menant à des changements d'intensité en chacun de ses quadrants. La différence d'intensité laser entre les segments produit un signal électrique qui quantifie le mouvement normal de la pointe. Lorsque l'échantillon est scanné, la topographie de la surface de l'échantillon fait dévier le cantilever à mesure que la force entre la pointe et l'échantillon change. La carte de la topographie de la surface mesurée à partir de la déviation du cantilever est reproduite par ordinateur et est affichée sur un moniteur et la partie de contrôle est affichée sur un autre moniteur [57].

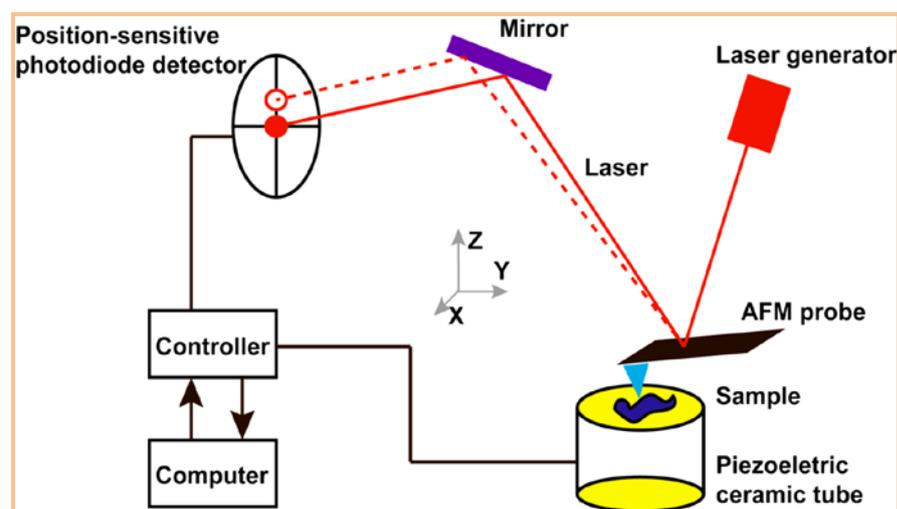
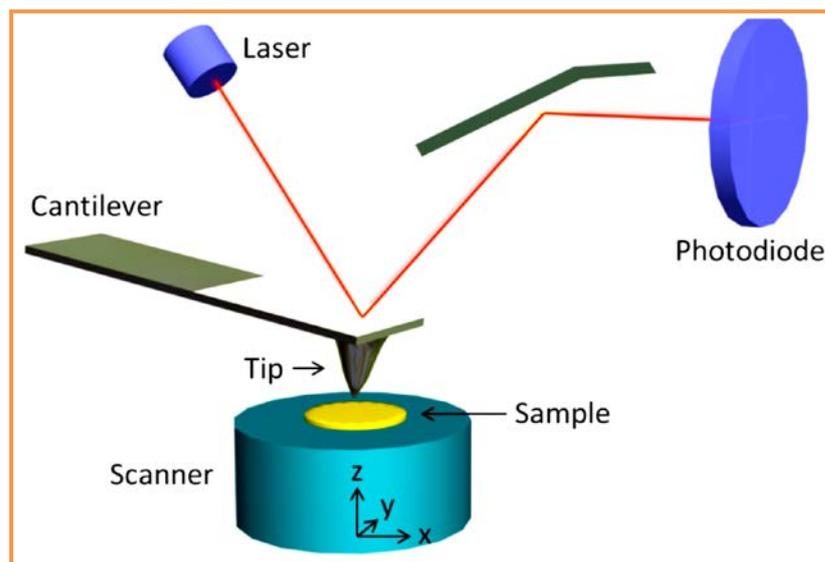


Figure III.14. Diagramme schématique des principes de fonctionnement de l'AFM [58].

L'AFM facilite la mesure de l'interaction entre la sonde et la surface d'un échantillon [59]. La sonde qui est fixée à un cantilever flexible et systématiquement déplacée de manière contrôlée sur la surface de l'échantillon, où elle subit diverses forces, telles que les forces de contact, électriques, magnétiques, électrostatiques et de Van der Waals. La déviation du cantilever est mesurée à l'aide d'un faisceau laser, qui est dirigé sur un détecteur sensible à la position après avoir été réfléchi par l'arrière du cantilever (figure III.15). Il est à noter que le scanner est composé de trois composants piézoélectriques qui contrôlent le mouvement horizontal ( $x$  et  $y$ ) et vertical ( $z$ ) de l'échantillon. Les informations de déflexion sont ensuite utilisées pour calculer les forces agissant entre la sonde et la surface de l'échantillon.



**Figure III.15.** Illustration schématique des principes de l'AFM. Le scanner est composé de trois composants piézoélectriques qui contrôlent le mouvement horizontal ( $x$  et  $y$ ) et vertical ( $z$ ) de l'échantillon [60]

Une caractéristique fondamentale de l'AFM est sa polyvalence dans le fonctionnement sous différents modes de numérisation, où chacun offrant des avantages et des limites uniques. La sélection d'un mode de numérisation repose sur des facteurs tels que le type d'échantillon, exigences de résolution et contenu d'informations souhaité.

**En mode contact :** la pointe maintient continuellement le contact avec la surface de l'échantillon et les données de déflexion acquises génèrent une image topographique de la surface. Il est le mode de numérisation le plus utilisé. En ce mode, le cantilever entre en contact direct avec la surface de l'échantillon et sa déviation est surveillée lorsque la sonde balaie la surface. Ce mode se distingue dans l'imagerie haute résolution de surfaces

présentant un contraste topographique important. Cependant, il peut potentiellement endommager la surface de l'échantillon et il a une sensibilité limitée quant aux autres propriétés de surface telles que les modules élastiques et la rugosité de la surface.

**En mode intermittent :** le cantilever vibre à sa fréquence de résonance, entrant périodiquement en contact avec la surface de l'échantillon. Cela minimise les dommages causés à la surface de l'échantillon et offre une excellente sensibilité aux caractéristiques non topographiques, telles que le contraste des matériaux, l'élasticité et la cartographie de la rigidité, ce qui le rend adapté à l'imagerie d'échantillons délicats ou mous. Néanmoins, ce mode peut compromettre la résolution spatiale et peut être plus complexe sur le plan opérationnel que le mode contact.

**En mode sans contact :** le cantilever reste à une distance fixe de la surface de l'échantillon, la pointe interagissant avec la surface grâce aux forces de Van der Waals, et présente une sensibilité élevée aux forces de surface, ce qui le rend approprié pour l'imagerie d'échantillons fragiles ou facilement affectés. Cependant, sa résolution latérale est limitée et peut être influencée par des facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité.

### III.4.3.2 Utilisations

Depuis sa découverte, l'AFM a permis l'étude d'une multitude de propriétés physico-chimiques de la matière. A comparer à d'autres techniques, l'AFM présente de nombreux avantages telle que la possibilité d'étudier des échantillons dans des environnements liquides. C'est ainsi que cette procédure peut être utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques de la matière molle en fonction du pH ou de la force ionique du milieu liquide [61]. De ce fait, les applications de l'AFM couvrent un large éventail de disciplines telles que les sciences naturelles, la physique du solide, les sciences et technologies des semi-conducteurs, l'ingénierie moléculaire, la chimie des surfaces, la biologie moléculaire, la biologie cellulaire, les nanosciences, la médecine, la chimie et la physique des polymères.

Par ailleurs, ces dernières années, la microscopie à force atomique a étendu son champ d'application à de nombreux domaines scientifiques et technologiques. L'imagerie à grande vitesse a ouvert de nouvelles possibilités d'exploration. Nous citons particulièrement des études topographiques et dynamiques de surfaces de nombreux matériaux, notamment des semi-conducteurs. La recherche fondamentale et la recherche appliquée dans les domaines

d'application émergents de la nanotechnologie, de la science et de l'ingénierie des interfaces, de la production avancée, de la catalyse et de la bio-ingénierie.

En plus de l'imagerie topographique à l'échelle nanométrique, le mode d'imagerie de phase participe activement à la cartographie de l'hétérogénéité de surface des composites et matériaux hybrides [62] car la réponse de phase du cantilever est sensible aux propriétés de la surface, telles que l'adhésion, la friction, les forces électriques, les forces magnétiques, la conductivité, la viscoélasticité, le potentiel de surface et la résistance. Aussi, l'utilisation du mode phase, permet de noter les différences entre les régions locales de l'échantillon, ce qui est également utile pour tester la cohérence des revêtements et pour détecter les fissures et autres caractéristiques de dégradation [63]. Enfin, il a été montré que l'AFM est capable de fournir des informations à la fois qualitatives et semi-quantitatives sur la détérioration et le vieillissement de matériaux au cours de la dégradation [64].

## II.4.4 Effet Hall

### II.4.4.1 Historique

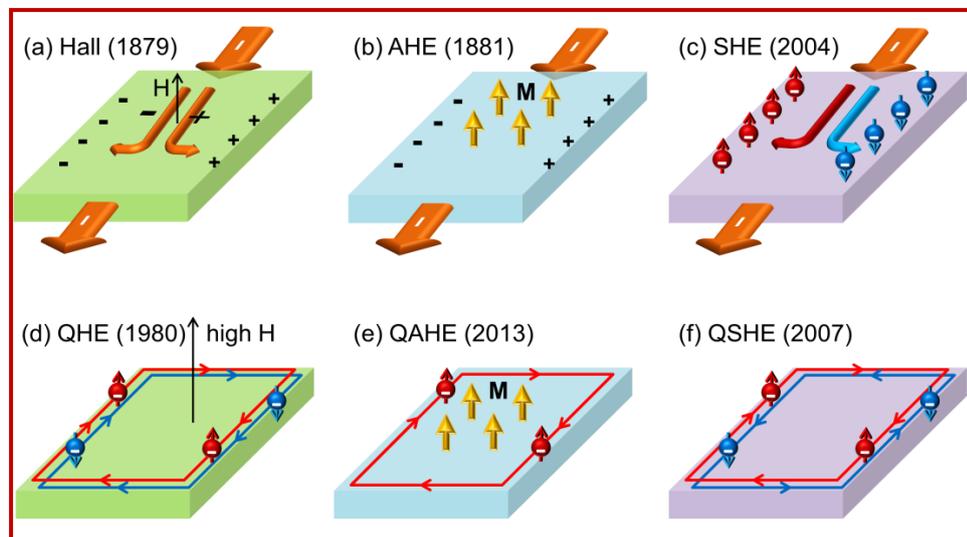
Le phénomène de production de tension aux bornes d'une bande conductrice de courant, lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique transversal, est appelé effet Hall dit aujourd'hui effet Hall classique. Ce phénomène découvert en 1879 par Edwin Hall [65] a été ensuite étudié pour la caractérisation de matériaux notamment les semi-conducteurs. Les travaux, effectués par E. Hall lui-même, sur les matériaux ferromagnétique (Ni et Co) ont mis en évidence un effet anormal qui a été appelé par la suite "effet Hall anormal" (*AHE: Abnormal Hall Effect*). Dans ce cas, la tension Hall est approximativement proportionnelle à la magnétisation.

L'effet Hall de spin (*SHE : Spin Hall Effect*), est un autre type du groupe Hall. Cet effet a été prédit pour la première fois en 1971 [66]. Par analogie avec le phénomène conventionnel, il a été proposé que l'effet Hall de spin se produise dans les systèmes paramagnétiques à la suite d'une interaction spin-orbite et fait référence à la génération d'un courant de spin pur transversal à un champ électrique appliqué, même en l'absence de l'application de champs magnétiques.

D'autre part, à basse température et à des champs magnétiques importants, où de phénomènes plus intéressants peuvent se produire, l'effet quantique apparait. Les premières expériences explorant le régime quantique de l'effet Hall ont été réalisées en 1980 [67] par

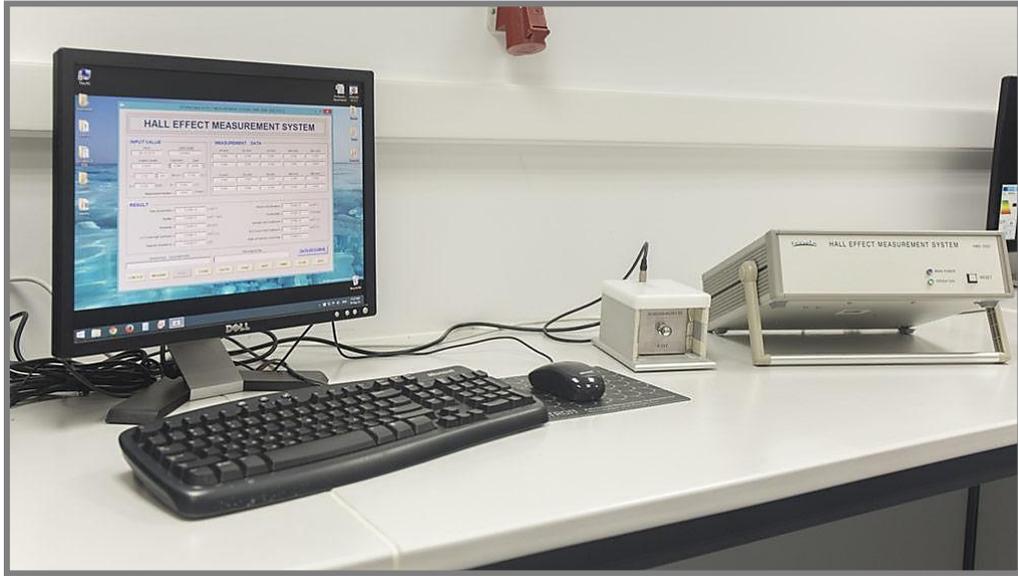
des investigations sur le transistor à effet de champ Si/SiO<sub>2</sub> dans un champ magnétique externe puissant. L'importance de l'effet Hall quantique (*QHE: Quantum Hall Effect*), est accordée au fait que les propriétés des particules chargées dans un champ magnétique ne sont pas seulement importantes en physique du solide mais aussi dans d'autres domaines comme la physique des hautes énergies, la physique atomique et astrophysique.

Après l'observation expérimentale de l'effet Hall quantique, il y a eu la proposition de la version quantifiée de l'effet Hall de spin, appelée effet Hall de spin quantique (*QSHE: Quantum Spin Hall Effect*) [68]. Tout le groupe de ces différents types d'effet Hall sont illustrés par la figure III.16.



**Figure III.16.** Représentation schématique des effets Hall, (a) effet Hall conventionnel, (b) effet Hall anormal (AHE), (c) effet Hall de spin (SHE), (d) effet Hall quantique (QHE), (e) effet Hall anormal quantique (QAHE) et (f) effet Hall de spin quantique (QSHE) [69]

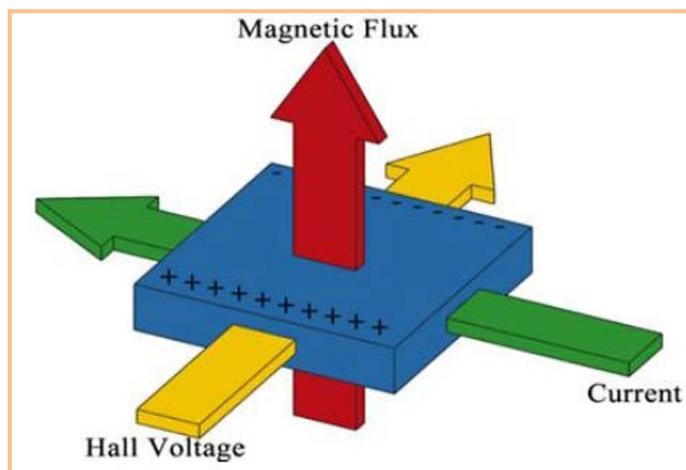
Actuellement, différents bancs de mesure par effet Hall sont commercialisés et utilisés par les chercheurs. Notons que le type HMS-3000 (figure III.17) qui est un système complet permettant de mesurer la résistivité, la concentration de porteurs et la mobilité des semi-conducteurs à l'aide de la méthode Van Der Pauw, reste souvent le plus utilisé dans les laboratoires de recherche.



*Figure III.17. Système de mesure effet Hall HMS-3000 [70]*

#### III.4.4.2 Principe

L'effet Hall apparait lorsqu'un champ magnétique perpendiculaire au courant,  $I$ , qui traverse un échantillon conducteur génère une tension Hall,  $V_H$ , perpendiculaire à la fois au champ magnétique et à la direction du courant (figure III.18). La constante de proportionnalité entre la tension et le courant de Hall est appelée résistance de Hall et dépend du rapport entre l'intensité du champ magnétique et de la densité des porteurs.



*Figure III.18. Schéma illustratif de l'effet Hall [71]*

L'amplitude de la tension de sortie,  $V_S$ , est donnée par :

$$V_S = R_H \frac{BI}{d} \quad (\text{III.2})$$

où  $R_H$  est le coefficient de Hall dépendant des propriétés du matériau et  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

Notons que la sensibilité du transducteur Hall dépend linéairement du courant d'entrée,  $I$ , et de l'intensité du champ magnétique appliqué. Le principe associé à cet effet est la force de Lorentz, autrement dit la force exercée sur une charge ponctuelle due au champ électromagnétique. La direction de la force de Lorentz appliquée à un porteur de charge est déterminée par la "règle des trois doigts" en tenant compte de la direction de son mouvement et de la direction du champ magnétique appliqué.

### III.4.4.3 Utilisations

L'effet Hall est un moyen précieux pour la caractérisation des matériaux. En effet, les mesures à effet Hall sont utilisées dans de nombreuses phases de l'industrie électronique, depuis la recherche sur les matériaux et le développement des composants jusqu'à la fabrication de dispositifs. Les domaines d'intérêt englobent la fabrication de cristaux, la production de circuits intégrés, les recherches aux laboratoires universitaires et en industrie, etc. En fait, un système de mesure à effet Hall peut être utilisé pour déterminer plusieurs paramètres de matériaux dont le principal est la tension Hall. D'autres paramètres importants tels que la mobilité des porteurs, la concentration des porteurs, le coefficient de Hall, la résistivité, la magnétorésistance et le type de conductivité (n ou p) sont tous dérivés de la mesure de la tension Hall. Par ailleurs, avec l'association de quelques autres instruments, des courbes de caractérisation  $I(V)$  peuvent être établies.

Les mesures à effet Hall sont indispensables pour caractériser pratiquement tous les matériaux utilisés dans la production des semi-conducteurs simples tels que le silicium et le germanium ainsi que la plupart des semi-conducteurs composés aussi bien les binaires (SiGe, SiC, GaAs, etc.) que les ternaires (AlGaAs, InGaAs, HgCdTe, etc.). Aussi, elles sont souvent utilisées pour caractériser des films minces de ces matériaux pour les cellules solaires, ainsi que pour les semi-conducteurs organiques et les nanomatériaux. Ces mesures sont également essentielles pour caractériser à la fois les matériaux à faible résistance (métaux, matériaux semi-conducteurs fortement dopés, supraconducteurs à hautes températures, semi-conducteurs magnétiques dilués, etc.) ainsi que les semi-conducteurs à large gap intrinsèques et dopés.

### III.5 CONCLUSIONS

La préparation des échantillons de ZnO s'effectue par différents procédés physico-chimique de dépôt. Par ailleurs, les effets de recuit, la nature du solvant ainsi que le type de substrat sont décisifs quant à l'orientation cristallographique, le comportement excitonique et des propriétés optiques, électrique et piézoélectriques. Le ZnO pourrait jouer un rôle fondamental dans le développement de technologies futures clés, notamment l'électronique, l'optoélectronique, la piézoélectricité ou les bicouches. Ainsi, la détermination de ses propriétés peut aider de manière significative à prédire sa performance dans certaines conditions d'intérêt. D'autre part, l'amélioration des propriétés structurelles, mécaniques, optiques et électriques constitue un moyen efficace d'atteindre les performances optimales de composants à base de ZnO.

Dans ce chapitre, une revue de certaines méthodes de dépôt, de la caractérisation des couches minces et de l'élaboration des principales morphologies de ZnO ont été étudiées. Ainsi, pour les méthodes physiques de dépôt de couches minces nous avons décrits le PVD, l'évaporation thermique et la pulvérisation. Quant aux méthodes chimiques, le CVD et le sol-gel ont été présentés. Ces méthodes sont utilisables pour l'élaboration de ZnO monocristallin massif et en couches minces.

Par ailleurs, les techniques de caractérisation de films minces, en particulier de ZnO, telle que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique et l'effet Hall ont été brièvement résumées (instrumentation, principe et utilisations). Ces techniques permettent l'obtention d'importantes caractéristiques et propriétés des films minces: structure, topographie, propriétés optiques, propriétés électriques, etc.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Kräuter, M., Unger, K., Resel, R., & Coclite, A. M. (2023). Vapor Deposited Zeolitic Imidazolate Framework-8 Derived from Porous ZnO Thin Films. *Coatings*, 13(4), 718. <https://doi.org/10.3390/coatings13040718>
- [2] Syed, K., Krstulović, N., Casanova-Cháfer, J., Llobet, E., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., Shagieva, E., Ristić, D., Gebavi, H., Baran, N., & Ivanda, M. (2023). The role of the pulsed laser deposition in different growth atmospheres on the gas-sensing properties of ZnO films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 382, 133454. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133454>
- [3] TomaeV, V. V., Polishchuk, V. A., Leonov, N. B., & Vartanyan, T. A. (2023). Effect of Prolonged Annealing on the Morphology and Optical Properties of ZnO Films Produced via Magnetron Sputtering. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 87(10), 1478-1482. <https://doi.org/10.3103/S1062873823703525>
- [4] Shiravand, M., Ghobadi, N., & Hatam, E. G. (2023). The investigation of structural, surface topography, and optical behaviors of Al-doped ZnO thin films with annealing temperature deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(8), 713. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10110-9>
- [5] Ding, K., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., & Morkoç, H. (2020). Comparative study of BeMgZnO/ZnO heterostructures on c-sapphire and GaN by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(2). <https://doi.org/10.1116/1.5145206>
- [6] Vega, N. C., Straube, B., Marin-Ramirez, O., & Comedi, D. (2023). Low temperature chemical vapor deposition as a sustainable method to obtain c-oriented and highly UV luminescent ZnO thin films. *Materials Letters*, 333, 133684. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133684>
- [7] Cuadra, J. G., Estrada, A. C., Oliveira, C., Abderrahim, L. A., Porcar, S., Fraga, D., Trindade, T., Labrincha, J., & Carda, J. B. (2023). Functional properties of transparent ZnO thin films synthesized by using spray pyrolysis for environmental and biomedical applications. *Ceramics International*, 49(20), 32779-32788. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.246>
- [8] Vilà, A., Gómez-Núñez, A., Alcobé, X., Palacios, S., Puig Walz, T., & López, C. (2023). Influence of the Nature of Aminoalcohol on ZnO Films Formed by Sol-Gel Methods. *Nanomaterials*, 13(6), 1057. <https://doi.org/10.3390/nano13061057>

- [9] Chaudhari, M. N., Ahirrao, R. B., & Sanabhau, D. B. (2021). Thin film Deposition Methods: A Critical Review. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering*, 9, 5215-5232. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2021.36154>
- [10] Devasia, R., Painuly, A., Devapal, D., & Sreejith, K. J. (2021). Continuous fiber reinforced ceramic matrix composites. In *Fiber Reinforced Composites* (pp. 669-751). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821090-1.00022-3>
- [11] Jilani, A., Abdel-Wahab, M. S., & Hammad, A. H. (2017). Advance deposition techniques for thin film and coating. *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, 2(3), 137-149. <http://dx.doi.org/10.5772/65702>
- [12] Hussain, S., Chae, J., Akbar, K., Vikraman, D., Truong, L., Naqvi, B. A., Abbas, Y., Kim, H. S., Chu, S. H., Kim, G., & Jung, J. (2019). Fabrication of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst using Ag<sub>2</sub>Se by vacuum evaporation. *Nanomaterials*, 9(10), 1460. <https://doi.org/10.3390/nano9101460>
- [13] Sai, L. K., Swain, K. K., & Pradhan, S. K. (2023). Thin Film Fabrication Techniques. *Metal Oxide Nanocomposite Thin Films for Optoelectronic Device Applications*, 155-177. <https://doi.org/10.1002/9781119865636.ch6>
- [14] Heimann, R. B. (2023). The nature of plasma spraying. *Coatings*, 13(3), 622. <https://doi.org/10.3390/coatings13030622>
- [15] Choi, Y. H., Huh, J. Y., Park, J. K., Lee, W. S., & Baik, Y. J. (2023). Comparative Study on Residual Stress of Cubic Boron Nitride Films Deposited Using DC and RF Sputtering Sources. *Metals and Materials International*, 1-3. <https://doi.org/10.1007/s12540-022-01371-w>
- [16] <https://vaccoat.com/blog/what-is-rf-sputtering/>
- [17] Rodwihok, C., Gardchareon, A., Phadungthitidhada, S., Wongratanaphisan, D., & Choopun, S. (2014). Synthesis and characterization of vertically aligned ZnO nanowires by chemical vapor deposition. *Thai J. Phys*, 25001, 1-3. <https://www.researchgate.net/profile/Chatchai-Rodwihok/publication/273888542>
- [18] Coradin, T. (2022). Sol-Gel Process, Structure, and Properties. *Handbook of Cell Biosensors*, 497-516. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-23217-7\\_141](https://doi.org/10.1007/978-3-030-23217-7_141)
- [19] Livage, J., Sanchez, C., Henry, M., & Doeuff, S. (1989). The chemistry of the sol-gel process. *Solid state ionics*, 32, 633-638. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90338-X)

- [20] Mahmood, A., & Naeem, A. (2017). Sol-gel-derived doped ZnO thin films: Processing, properties, and applications. *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 169-193. <http://dx.doi.org/10.5772/67857>
- [21] Yu, L., Yuan, Z., Wang, B., Nie, F., He, J., & Wang, X. (2022). Hydrothermal growth of single-crystalline Ga-doped ZnO microrods for ultraviolet detection. *Micro and Nanostructures*, 166, 207214. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207214>
- [22] Hirose, M. (1971). Growth of zinc oxide single crystals by vapor phase reaction. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(4), 401. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.401>
- [23] Arlina, A., Ter, T. P., Ameram, N., Najwa, M. N., Norhafifi, A., Norsyazleen, M. P., & Shaari, A. H. (2022). Effect of heating times on the structural and optical properties of Al-doped ZnO via hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1444-1447. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.094>
- [24] <https://gemmakorea.wordpress.com/2015/07/27/we-provide-zno-material/>
- [25] Li, Q., Ying, M., Zhang, M., Cheng, W., Li, W., Liao, B., & Zhang, X. (2021). Structural characterization and surface polarity determination of polar ZnO films prepared by MBE. *Applied Nanoscience*, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01978-2>
- [26] Chen, Y., Bagnall, D. M., Zhu, Z., Sekiuchi, T., Park, K. T., Hiraga, K., Yao, T., Koyama, S., Shen, M. Y., & Goto, T. (1997). Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 181(1-2), 165-169. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00286-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00286-8)
- [27] Lu, L., Meng, W., Wang, Y., Qiang, J., & Mi, S. B. (2023). Unveiling interface structure and polarity of wurtzite ZnO film epitaxially grown on a-plane sapphire substrate. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 41(6). <https://doi.org/10.1116/6.0003163>
- [28] Maffei, R. M., di Bona, A., Sygletou, M., Bisio, F., D'Addato, S., & Benedetti, S. (2023). Suppression of grain boundary contributions on carrier mobility in thin Al-doped ZnO epitaxial films. *Applied Surface Science*, 624, 157133. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157133>
- [29] Wang, P., Pan, X., Wang, N., Zheng, S., Zhang, T., Liu, Y., Wang, Y., Wang, F., Zhu, G., Wang, J., & Ye, Z. (2022). Epitaxy and bonding of peelable ZnO film on graphene/ZnO substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 928, 167129. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167129>

- [30] Abbas, Z. M., & Abbas, Q. A. (2023). Aluminum-doped ZnO nano-laminar structures by pulsed laser ablation for gas sensing application. *Journal of Optics*, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s12596-023-01192-z>
- [31] Thornton, J. A. (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4), 666-670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
- [32] Puthiyottil, H., Thankamani, P. R., & Saji, K. J. (2023). Exploring the Effects of Substrate and Substrate Temperature on the Properties of Radio Frequency Magnetron Sputtered ZnO Thin Films. *Materials Today Communications*, 106455. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106455>
- [33] Särkijärvi, S., Sintonen, S., Tuomisto, F., Bosund, M., Suihkonen, S., & Lipsanen, H. (2014). Effect of growth temperature on the epitaxial growth of ZnO on GaN by ALD. *Journal of crystal growth*, 398, 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.04.006>
- [34] Shenouda, S. S., Saif, M., Baradács, E., Parditka, B., Fodor, T., & Erdélyi, Z. (2022). Optimization of the structural and optical properties of ALD grown ZnO thin films for photocatalytic applications: thickness dependence. *Physica Scripta*, 98(1), 015826. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aca93f>
- [35] Figura, L., & Teixeira, A. A. (2007). *Food physics: physical properties-measurement and applications*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/b107120>
- [36] Omar, A., Andreo, P., & Poludniowski, G. (2020). A model for the energy and angular distribution of x rays emitted from an x-ray tube. Part I. Bremsstrahlung production. *Medical Physics*, 47(10), 4763-4774. <https://doi.org/10.1002/mp.14359>
- [37] Nakai, I., & Abe, Y. (2012). Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials. *Applied Physics A*, 106, 279-293. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6694-4>
- [38] Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2017). Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. In *Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics* (pp. 67-108). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8>
- [39] Kiani, D. (2023). X-Ray Diffraction (XRD). In *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 519-539). Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_25)

- [40] Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., & Nénert, G. (2014). The highscore suite. Powder diffraction, 29(S2), S13-S18. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>
- [41] Bonvin, D., Yellepeddi, R., & Buman, A. (2000). Applications and perspectives of a new innovative XRF-XRD spectrometer in industrial process control. JCPDS—International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, 42, 126-136.
- [42] Moon, J., Cheng, Y., Wu, Z., & Ramirez-Cuesta, A. J. (2023). Neutron Scattering (NS) Spectroscopy. In Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization (pp. 493-516). Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_24)
- [43] Shah, K. C., Shah, M. B., Solanki, S. J., Makwana, V. D., Sureja, D. K., Gajjar, A. K., Bodiwala, K. B., & Dhameliya, T. M. (2023). Recent advancements and applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. Journal of Molecular Structure, 1278, 134914. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134914>
- [44] Cialla-May, D., Schmitt, M., & Popp, J. (2019). Theoretical principles of Raman spectroscopy. Physical Sciences Reviews, 4(6), 20170040. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0040>
- [45] Orlando, A., Franceschini, F., Muscas, C., Pidkova, S., Bartoli, M., Rovere, M., & Tagliaferro, A. (2021). A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. Chemosensors, 9(9), 262. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>
- [46] Gao, F., Ben-Amotz, D., Zhou, S., Yang, Z., Han, L., & Liu, X. (2020). Comparison and chemical structure-related basis of species discrimination of animal fats by Raman spectroscopy using near-infrared and visible excitation lasers. LWT, 134, 110105. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110105>
- [47] Pandey, D. K., Kagdada, H. L., Sanchora, P., & Singh, D. K. (2021). Overview of raman spectroscopy: Fundamental to applications. Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications, 145-184. [https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6_6)
- [48] Cullum, B. M., & Vo-Dinh, T. (2003). Sample collection and preparation of liquid and solids. Handbook of Spectroscopy, 2(1). <https://doi.org/10.1002/3527602305>
- [49] Amin, M. O., Al-Hetlani, E., & Lednev, I. K. (2022). Detection and identification of drug traces in latent fingerprints using Raman spectroscopy. Scientific Reports, 12(1), 3136. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07168-6>

- [50] Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science*, 101089. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>
- [51] Kim, J., Lee, J. U., & Cheong, H. (2020). Polarized Raman spectroscopy for studying two-dimensional materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(34), 343001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8848>
- [52] Liu, Y., Zhou, Y., Zhang, H., Ran, F., Zhao, W., Wang, L., Pei, C., Zhang, J., Huang, X., & Li, H. (2019). Probing interlayer interactions in WSe<sub>2</sub>-graphene heterostructures by ultralow-frequency Raman spectroscopy. *Frontiers of Physics*, 14, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0854-3>
- [53] Kaya, D. (2023). Scanning Tunnelling Microscopy: Beyond Imaging Surfaces, Atoms and Molecules. *Journal of materials and electronic devices*, 1(1), 18-32. <http://www.dergi-fytronix.com/index.php/jmed/article/view/230>
- [54] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [55] Schoeffmann, E. A., Mahendran, A. R., Zikulnig-Rusch, E., & Plank, H. (2023). Advancement and challenges in sample preparation for atomic force microscopy and infrared microscopy for wood-based materials. *Journal of microscopy*, 289(2), 80-90. <https://doi.org/10.1111/jmi.13154>
- [56] <https://cqm.uma.pt/services/afm>
- [57] Ishida, N., & Craig, V. S. (2019). Direct measurement of interaction forces between surfaces in liquids using atomic force microscopy. *KONA Powder and Particle Journal*, 36, 187-200. <https://doi.org/10.14356/kona.2019013>
- [58] Deng, X., Xiong, F., Li, X., Xiang, B., Li, Z., Wu, X., Guo, C., Li, X., Li, Y., Li, G., Xiong, W., & Zeng, Z. (2018). Application of atomic force microscopy in cancer research. *Journal of nanobiotechnology*, 16, 1-15. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0428-0>
- [59] Lostao, A., Lim, K., Pallarés, M. C., Ptak, A., & Marcuello, C. (2023). Recent advances in sensing the inter-biomolecular interactions at the nanoscale—A comprehensive review of AFM-based force spectroscopy. *International journal of biological macromolecules*, 124089. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124089>
- [60] Zeng, G., Duan, Y., Besenbacher, F., & Dong, M. (2012). Nanomechanics of amyloid materials studied by atomic force microscopy. In: *Atomic Force Microscopy Investigations into Biology-From Cell to Protein*, ed. Frewin C. L. (153-174) Intech

- [61] Cot, A., Rougeot, P., Lakard, S., Gauthier, M., & Dejeu, J. (2023). Repulsive Force for Micro-and Nano-Non-Contact Manipulation. *Applied Sciences*, 13(6), 3886. <https://doi.org/10.3390/app13063886>
- [62] Joshi, J., Homburg, S. V., & Ehrmann, A. (2022). Atomic force microscopy (AFM) on biopolymers and hydrogels for biotechnological applications—Possibilities and limits. *Polymers*, 14(6), 1267. <https://doi.org/10.3390/polym14061267>
- [63] Belioka, M. P., Markozanne, G., Chrissopoulou, K., & Achilias, D. S. (2023). Advanced Plastic Waste Recycling—The Effect of Clay on the Morphological and Thermal Behavior of Recycled PET/PLA Sustainable Blends. *Polymers*, 15(14), 3145. <https://doi.org/10.3390/polym15143145>
- [64] Desidery, L., & Lanotte, M. (2023). Identification of undisclosed modifiers and their effects on chemical, thermal, and microstructural properties of unaged and aged industrial high polymer-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 389, 131763. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131763>
- [65] Hall, E. H. (1879). On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3), 287-292. <https://doi.org/10.1038/021361b0>
- [66] Dyakonov, M. I., & Perel, V. I. (1971). Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors. *Physics Letters A*, 35(6), 459-460. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90196-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90196-4)
- [67] Klitzing, K. V., Dorda, G., & Pepper, M. (1980). New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. *Physical review letters*, 45(6), 494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.494>
- [68] Kane, C. L., & Mele, E. J. (2005). Quantum spin Hall effect in graphene. *Physical review letters*, 95(22), 226801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.226801>
- [69] Chang, C. Z., & Li, M. (2016). Quantum anomalous Hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(12), <https://doi.org/123002>. [10.1088/0953-8984/28/12/123002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/12/123002)
- [70] <https://emerge-infrastructure.eu/service/ecopia-hms-3000/>
- [71] Lee, J., & Lee, B. (2021). Synthesis and mechanical analysis of conductive polyurethane foams containing graphene and nanotube particles. *Bulletin of Materials Science*, 44(2), 168. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02458-7>

## Chapitre IV

### DÉTERMINATION DE L'APPROXIMATION OPTIMALE, DE LA STABILITE DES PHASES ET DES PROPRIÉTÉS DE ZnO PUR

IV.1 INTRODUCTION	118
IV.2 DÉTAILS DE CALCUL	119
IV.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	120
IV.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	125
IV.4.1 Structure de bandes	125
IV.4.2 Densité d'état	127
IV.5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES	127
IV.5.1 Fonction diélectrique	129
IV.5.2 Indice de réfraction	131
IV.5.3 Coefficient d'extinction.	132
IV.5.4 Réflectivité	133
IV.5.5 coefficient d'absorption et conductivité optiques	134
IV.6 PROPRIÉTÉS THERMOELECTRIQUES	136
IV.6.1 Coefficient de Seebeck	136
IV.6.2 Conductivité électrique	137
IV.6.3 Conductivité thermique	138
IV.6.4 Facteur de puissance	139
IV.6.5 Facteur de mérite	140
IV.7 CONCLUSIONS	141
RÉFÉRENCES	143

## IV.1 INTRODUCTION

L'oxyde de zinc, un semi-conducteur à bande directe avec une énergie de liaison d'exciton significative et un gain optique élevé ainsi que d'autres propriétés distinctives, suscite un grand intérêt aussi bien en recherche fondamentale qu'en appliquée et à échelle universelle [1 – 4]. En effet, il s'agit de l'un des semi-conducteurs binaires II-VI des plus attirants pour plusieurs applications potentielles dans de nombreux domaines tels que le stockage d'énergie, l'électronique, l'optoélectronique et la photocatalyse environnementale [5 – 9]. Le ZnO possède différentes caractéristiques importantes avec une transparence élevée, une stabilité antiradiation, une grande surface spécifique, une forte excitation ultraviolette, une bonne compatibilité, une piézo-électricité à température ambiante et un point isoélectrique élevé [10, 11].

Par ailleurs, à sa grande stabilité thermique et mécanique s'ajoutent sa résistance à l'oxydation, son prix abordable et sa non-toxicité. Le ZnO est l'un des candidats des plus viables pour les applications thermoélectriques telles que les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes et la production d'énergie solaire thermique et électrique. En fait, l'énergie thermoélectrique est considérée comme une énergie alternative renouvelable et verte [12, 13]. Ce semi-conducteur existe sous plusieurs polymorphes intéressants parmi lesquels les trois phases principales sont : les structures wurtzite (WZ ou B4), rock salt (RS ou B1) et zinc blende (ZB ou B3). Notons que la structure WZ, dont l'icongicité se situe entre celle des matériaux covalents et ioniques, est souvent la phase la plus étudiée [14, 16]. Bien que le ZnO, massif ou en couches minces, soit étudié depuis plusieurs décennies, ce semi-conducteur reçoit toujours un intérêt croissant pour résoudre d'autres questionnements de compréhension et d'amélioration de divers phénomènes et propriétés. Malgré ses divers domaines d'application et afin d'améliorer les performances de nouveaux dispositifs pour le développement des avancées technologiques, des travaux supplémentaires sont envisageables pour une meilleure compréhension, une bonne maîtrise et un bon contrôle de ses propriétés.

Dans ce contexte, nous menons une étude théorique approfondie et détaillée sur le ZnO pur. Ainsi, nous calculons numériquement les propriétés structurales de ses trois phases avec différentes approximations LDA, WC, PBEsol et PBE pour en déduire aussi bien la méthode optimale que la phase la plus stable de ce semi-conducteur. Ces résultats sont enfin utilisés pour déterminer et analyser les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de la phase la plus stable via la méthode optimisée.

## IV.2 DÉTAILS DE CALCUL

Pour le traitement de calculs et la collecte de données, nous avons utilisé le package de code Wien2k qui est un programme informatique écrit en Fortran avec des spécificités, des calculs et des applications. En effet, Wien2k qui effectue des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques, englobe :

- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total, FP-LAPW (Annexe), qui est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité
- Le potentiel d'échange et de corrélation qui est traité par différentes approximations.
- Les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel calculés d'une façon auto-cohérente (Self-consistent).

Les dernières quantités sont développées (i) dans une combinaison des harmoniques sphériques à l'intérieur des Sphères Muffin-Tin jusqu'à  $l_{max} = 10$  ou  $l_{max}$  est la valeur maximale du nombre quantique  $l$ , et (ii) en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure  $R_{MT}.k_{max}$ . Notons que  $R_{MT}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin et  $k_{max}$  est la plus grande valeur du vecteur d'onde.

L'optimisation et la stabilité de la structure joue un rôle important dans les calculs des propriétés physiques des matériaux. Ainsi, avant toute détermination de ses propriétés, et pour déduire les meilleures approximations qui améliorent les résultats, en moins de temps de calcul, nous avons (i) effectué les tests de convergences et (ii) calculé l'énergie totale. Cette opération a été effectuée en suivant les étapes ci-dessous :

- Tester la stabilité des trois phases de ZnO (rock salt, zinc blende et wurtzite) pour déterminer leurs propriétés structurales.
- Calculer l'énergie totale en utilisant différentes approximations : LDA, GGA et leurs paramétrages.
- Combiner PBE avec Becke-Johnson modifié, TB-mBJ [17, 18], pour déduire des propriétés électroniques et optiques.
- Utiliser le logiciel VESTA pour établir et déterminer les diagrammes de diffraction des rayons X.
- Utiliser le code BoltzTrap [19, 21] pour déterminer les propriétés thermoélectriques.

Par ailleurs, le tableau IV.1 regroupe les données et paramètres utilisés dans le présent le calcul. En effet, les emplacements des ensembles d'atomes de base du WZ-ZnO étaient  $(1/3, 2/3, 0)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/2)$  pour Zn et  $(1/3, 2/3, 3/8)$ ,  $(2/3, 1/3, 7/8)$  pour O [22, 23], et les

paramètres initiaux du réseau expérimental:  $a = b = 3,25$  et  $c = 5,207$  [24]. Pour la phase RS-ZnO qui peut être trouvée à une pression relativement élevée, les positions atomiques sont Zn (0, 0, 0) et O (1/2, 1/2, 1/2). La phase ZB-ZnO possède les positions atomiques Zn (0, 0, 0) et O (1/4, 1/4, 1/4), et les paramètres expérimentaux initiaux du réseau du RS et ZB sont respectivement égaux à 4,271 [25] et 4,67 [26].

Tableau IV.1. Données et paramètres utilisés dans le présent calcul

Groupe spatial			Emplacement des atomes	
	Groupe	n°	Zn	O
<b>Wurtzite</b>	P6 <sub>3</sub> mc	186	(1/3, 2/3, 0), (2/3, 1/3, 1/2)	(1/3, 2/3, 3/8), (2/3, 1/3, 7/8)
<b>Rock salt</b>	Fm3m	225	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)
<b>Zinc blende</b>	Fm43m	216	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)

### IV.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Afin d'étudier la stabilité des matériaux, tous les calculs d'optimisation ont été effectués avec relaxation de la structure pour les trois phases du ZnO qui appartiennent à différents groupes spatiaux (Table IV.1). Les résultats obtenus de la structure de la cellule unitaire pour B1, B3 et B4 sont illustrés par la figure IV.1.

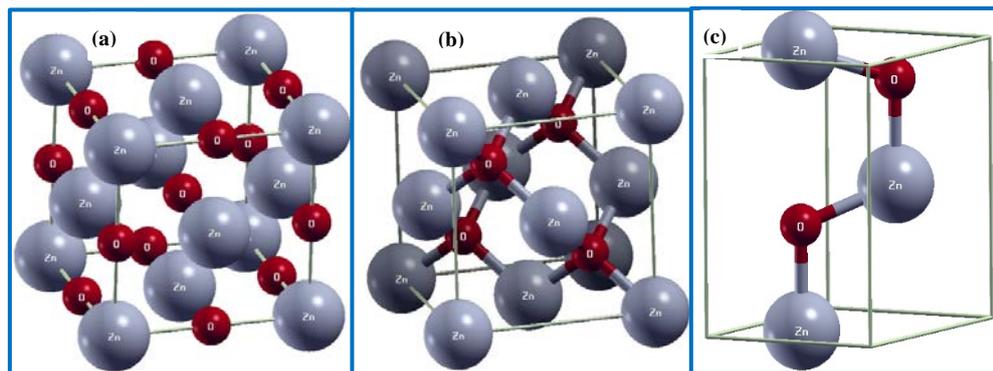


Figure IV.1. Cellules unitaires de : (a) RS-ZnO, (b) ZB-ZnO et (c) WZ-ZnO

L'obtention de l'énergie minimale, qui met en évidence la stabilité du ZnO, nécessite de passer par la minimisation de la géométrie via le calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire de la cellule. Par ailleurs, la détermination du volume d'équilibre,  $V_0$ , de l'énergie de l'état fondamental,  $E_0$ , du module de compressibilité à pression nulle,  $B_0$  et de sa

dérivée par rapport à la pression,  $B_0'$  est réalisée en introduisant l'énergie totale en fonction du volume réduit et étendu de la cellule unitaire dans l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre. Aussi, l'énergie totale,  $E(V)$ , et la pression  $P(V)$  en fonction du volume sont données par [27] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \times \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{IV.1})$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (\text{IV.2})$$

La détermination du volume d'équilibre,  $V_0$ , est relié aux paramètres de réseau  $a$  et  $c$  par :

$$V_{B4} = \frac{\sqrt{3}a^2c}{4} \quad (\text{IV.3})$$

$$V_{B1} = V_{B3} = \frac{a^3}{4} \quad (\text{IV.4})$$

Ainsi, par utilisation des équations précédentes, nous avons déterminé l'énergie totale en fonction du volume en utilisant différentes approximations : LDA, WC, PBEsol, PBE. Les courbes ainsi obtenues sont représentées par la figure IV.2 pour les trois phases de ZnO pur (a) B1-ZnO, (b) B3-ZnO et (c) B4-ZnO. Il est clair que la plus basse énergie de formation est obtenue par l'approximation PBE, pour les trois phases de ZnO pur, indiquant que cette approximation est la plus appropriée pour obtenir la meilleure stabilité. De plus, la structure wurtzite est la plus stable à comparer à B1 et B3

Par ailleurs, les valeurs calculées des constantes de réseau optimisées pour WZ-ZnO sont  $a = b = 3,2856 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,311 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,616$ , en bon accord avec les valeurs précédemment rapportées expérimentalement et théoriquement [22, 28–31]. Pour les phases B1 et B3, la constante de réseau  $a$ , est respectivement égale à  $4,3373 \text{ \AA}$  et  $4,634 \text{ \AA}$ . De plus, toutes les valeurs déduites dans ce travail par différentes approximations sont regroupées dans le tableau IV.2 pour tous les paramètres  $B$ ,  $B'$  et  $V$ . Il est facilement constatable que ces valeurs sont en accord avec les données rapportées dans la littérature [27, 32–37] numériquement ou expérimentalement. On note que l'approximation de GGA-PBE sous-estime le module de compressibilité, mais surestime les paramètres de réseau qui sont sous-estimés par l'approximation LDA, en accord avec les calculs ab-initio et l'étude expérimentale.

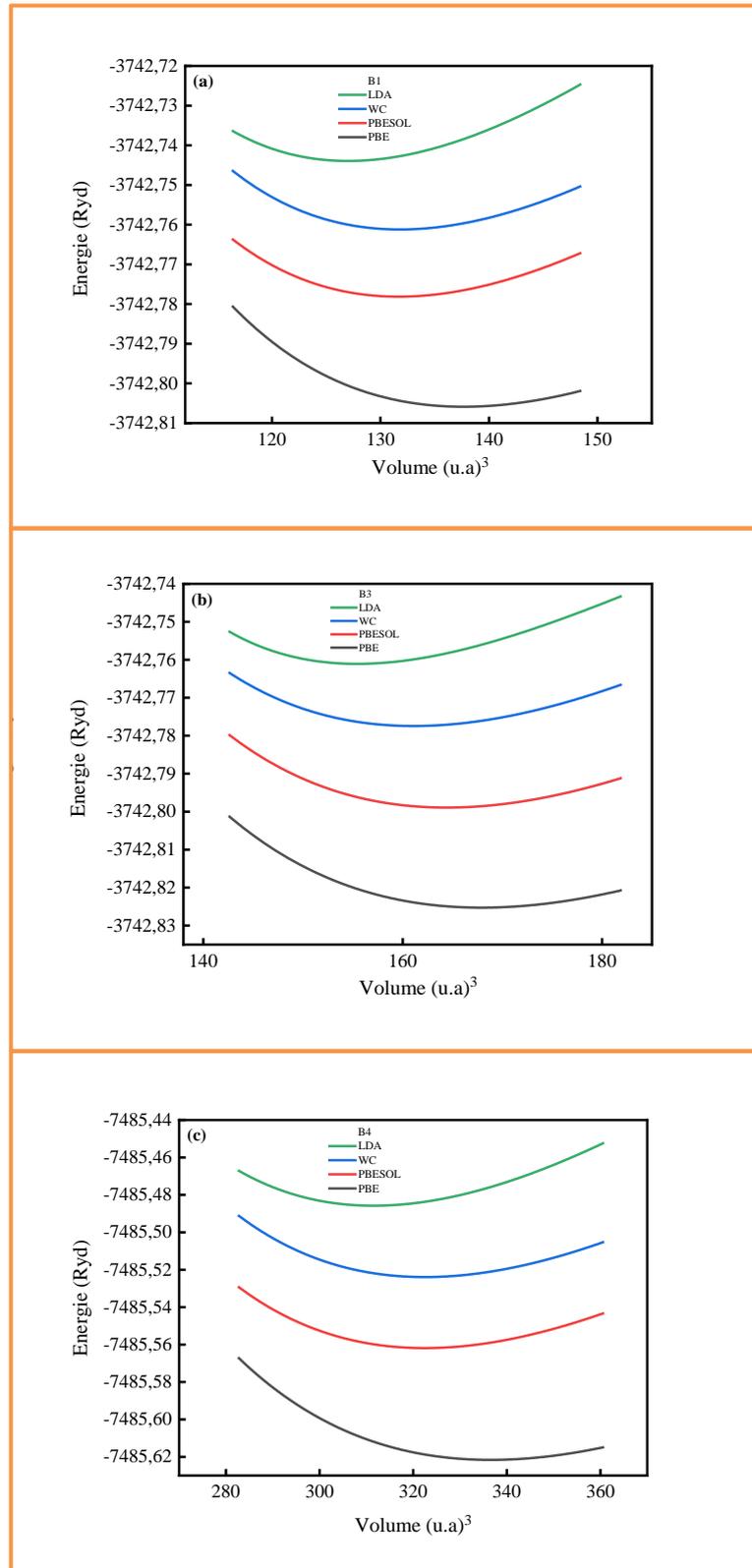


Figure IV.2. Énergie totale en fonction du volume pour (a) B1-ZnO, (b) B3-ZnO et (c) B4-ZnO pur calculée par différentes approximations (LDA, WC, PBESOL, PBE)

**Tableau IV.2.** Paramètres des propriétés structurales des 3 phases de ZnO : Résultats obtenus par différentes approximations dans ce travail et ceux rapportés dans la littérature [27, 32–37]

Phase	Paramètre	Ce travail				Autres résultats		
		LDA	PBE	PBEsol	WC	LDA	GGA	Exp.
Rock salt	$B$ (GPa)	211,41	161,10	189,52	190,59	210,1 [36] 207,06 [34]	161,45 [34]	202,5 [32]
	$B'$	4,74	5,04	4,6552	4,6811	4,44 [36] 4,79 [34]	4,66 [34]	4 [35]
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	18,819	20,398	19,507	19,529	18,78 [34]	20,39 [34]	19,6 [32]
	$a$ (Å)	4,2224	4,3373	4,2735	4,2748	4,211 [36] 4,215 [34]	4,334 [25]	4,271 [35] 4,283 [32]
Zinc blende	$B$ (GPa)	170,91	134,43	151,39	151,96	173,01[35]	133,7 [35]	174 [37]
	$B'$	5,3176	4,8634	4,735	5,0688	5,55 [39]	4,79 [39]	4,8[37]
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	23,074	24,882	23,886	23,870	22,99 [34]	24,86 [34]	24,65 [34]
	$a$ (Å)	4,519	4,634	4,571	4,570	4,514 [34]	4,61	4,62 [32]
Wurtzite	$B$ (GPa)	164,20	127,37	150,	151,70	156,3 [39] 145,9 [36]	128,72[32] 129,73[34]	142,6 [37] 173 [33]
	$B'$	4,520	4,872	4,6986	4,7082	4,24 [34] 3,72 [36]	4,38 [27] 4,68 [34]	4 [33] 4 [35]
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	22,888	24,828	23,921	23,92	22,93 [34]	24,61 [27] 24,939 [34]	23,81 [32] 23,99 [33]
	$a$ (Å)	3,1996	3,2856	3,239	3,2376	3,184 [36]	3,286 [27]	3,249 [40] 3,25 [33]
	$c$ (Å)	5,1632	5,3114	5,2651	5,2702	5,1623 [ ??]	5,269 [27]	5,206 [32] 5,204 [35]

Pour enrichir cette investigation structurale, les spectres DRX ont été également calculés numériquement avec le code VESTA [20]. Les résultats ainsi obtenus sont illustrés par la figure IV.3 pour les phases B1, B3 et B4 de ZnO pur. Les indexations des pics, comparées aux diagrammes de diffraction de poudre standards (carte JCPDS n° 36-1451), confirment le caractère cubique pour B1 et B3 et hexagonal pour B4 [36, 37]. Plusieurs pics intenses, situés à différentes valeurs de  $2\theta$ , sont observés. A titre d'exemple, pour le wurtzite ZnO, les pics intenses sont positionnés à  $31,49^\circ$  ;  $33,81^\circ$  et  $35,77^\circ$ . Les spectres de ZnO sont très similaires pour les phases cubiques en termes de positions de pics et assez différents dans leur intensité.

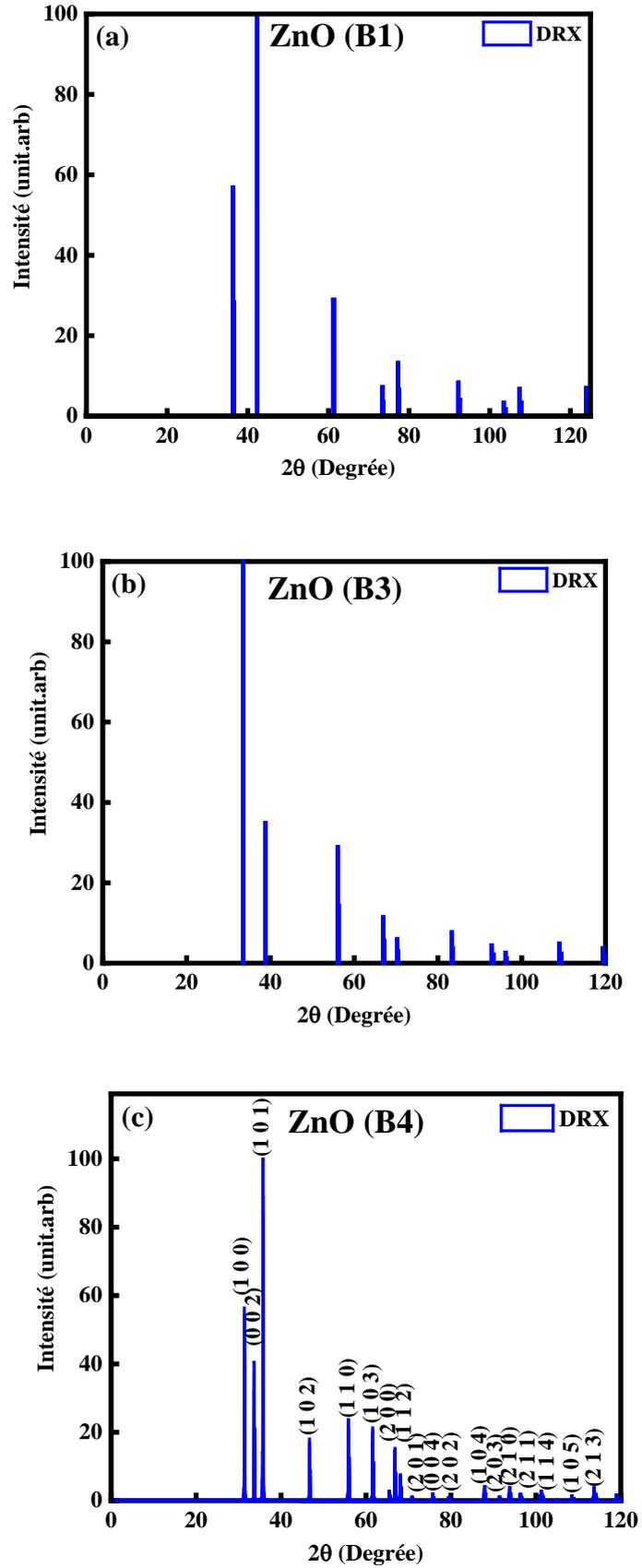
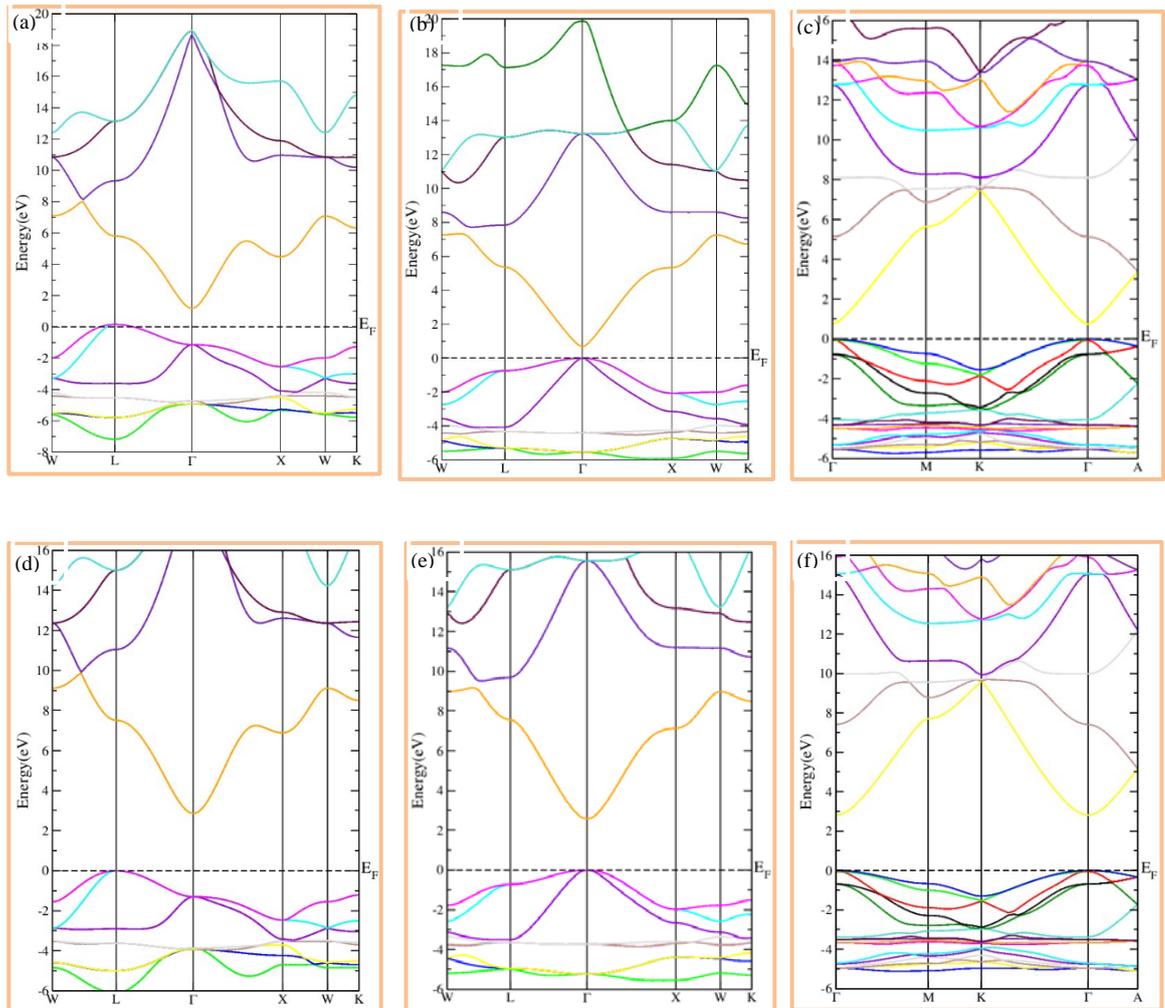


Figure IV.3. Spectres DRX pour (a) RS-ZnO, (b) ZB-ZnO et (c) WZ-ZnO,

## IV.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

### IV.4.1 Structure de bandes

Le calcul de la structure de bande et de sa densité d'états (*DOS: Density Of States*) des trois phases de ZnO pur reflète généralement la tendance de l'applicabilité de ce semi-conducteur en composants électroniques. La structure des bandes est évaluée à l'aide des paramètres de réseau optimisés (pour B4,  $a = b = 3,2856 \text{ \AA}$  et  $c = 5,311 \text{ \AA}$ , pour B1,  $a = 4,3373 \text{ \AA}$  et pour B3,  $a = 4,634 \text{ \AA}$ ). Étant donné que certaines approximations sous-estiment les calculs [38], tous les résultats suivants sont obtenus par PBE et sa combinaison avec mBJ. La figure IV.4 illustre les structures de bandes d'énergie ainsi calculées : (a) PBE-B1, (b) PBE-B3, (c) PBE-B4, (d) PBE-mBJ-B1, (e) PBE-mBJ-B3, (f) PBE-mBJ-B4.



**Figure IV.4.** Structures des bandes électroniques des trois phases de ZnO calculées avec les approximations PBE et PBE-mBJ: (a) PBE-B1, (b) PBE-B3, (c) PBE-B4, (d) PBE-mBJ-B1, (e) PBE-mBJ-B3, (f) PBE-mBJ-B4. Le niveau de Fermi est situé à  $E = 0 \text{ eV}$ .

Il est clair, pour les phases B4 et B3, que le maximum de la bande de valence, *VBM*, est exactement situé en dessous du minimum de la bande de conduction, *CBM*, au même point de haute symétrie  $\Gamma(0, 0, 0)$  de la première zone de Brillouin. Ainsi, ZnO en phase wurtzite et rock salt est un semi-conducteur à bande d'énergie directe. Alors que pour la phase B1, le gap d'énergie est indirect dû au fait que le *VBM* et le *CBM* ne sont pas situés sur le même point de symétrie : le *VBM* se situe au point "L" alors que le *CBM* se trouve au point "Γ". Les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence sont disposées de telle manière que le niveau fermi,  $E_F$ , se situe à une énergie nulle ( $E_F = 0$  eV). Les valeurs du gap d'énergie ainsi déduites, dans ce travail, à partir des approximations PBE et PBE-mBJ et celles rapportées théoriquement et expérimentalement dans la littérature [8, 39, 44] pour les trois phases de ZnO sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3.** Valeurs du gap d'énergie déduites dans ce travail à partir des approximations GGA et PBE-mBJ et celles rapportées dans la littérature [3, 34, 39] pour les trois phases de ZnO

		Ce travail		Autres travaux		
		PBE	PBE-mBJ	PBE	PBE-mBJ	Exp.
$E_g$ (eV)	B1	1,05	3,1	1,47 [34]	/	2,45 [34]
	B3	0,7	2,64	0,65 [34]	/	3,27 [34]
	B4	0,8	2,81	0,76 [34]	0,58 [39]	3,3 [3]

On peut clairement constater que les valeurs calculées du gap d'énergie par PBE sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques [34], mais sont très sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux. Cet inconvénient est dû à la simplicité et le manque de flexibilité des fonctionnelles d'échange pour obtenir simultanément des valeurs précises de l'énergie d'échange et de sa dérivée par rapport à la charge. Cependant, pour PBE-mBJ, nos valeurs calculées sont beaucoup plus comparables à celles rapportées expérimentalement.

En effet, pour la phase wurtzite par exemple, la valeur calculée du gap d'énergie est de 2,81 eV ; une valeur proche de celle rapportée expérimentalement, 3,3 eV [3] ; les mêmes remarques peuvent être formulées pour les phases B1 et B3 de ZnO pur. Ainsi, les valeurs obtenues par l'approximation PBE-mBJ sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales du fait que cette approximation tient compte d'un meilleur choix du potentiel d'échange. Donc, la combinaison de ces approximations confirme l'obtention de valeurs de gap d'énergie plus précises pour plusieurs semi-conducteurs et isolants [18, 19].

En conséquence, dans la suite de nos investigations, et grâce à un meilleur accord entre valeurs théoriques et expérimentales pour B4-ZnO pur, nous adoptons l'application de l'approximation PBE-mBJ pour la détermination de différentes propriétés de la phase la plus stable, wurtzite, de ZnO.

#### IV.4.2 Densité d'états

La densité totale d'états (*TDOS: Total Density Of States*), et la densité partielle d'états, (*PDOS: Partial Density Of States*), permettent de mieux comprendre la contribution des différents états aux bandes d'énergie. La figure IV.5 illustre le TDOS et le PDOS de ZnO. L'ensemble du spectre DOS (Fig. IV.5a) montre les variations de la bande de valence [ $-6 \text{ eV} - 0 \text{ eV}$ ] et de la bande de conduction [ $2,81 \text{ eV} - 16 \text{ eV}$ ] séparées par un écart énergétique (gap d'énergie) égal à  $2,81 \text{ eV}$ . La bande de conduction (Fig. IV.5b) est principalement constituée d'états 4s de zinc et d'états 2p d'oxygène, suivie d'une forte hybridation entre Zn-3p, Zn-3d et O-2p. Ces résultats sont en accord avec la littérature [40]. Pour la bande de valence (Fig. IV.5c), on constate clairement que les courbes DOS peuvent être divisées en trois régions :

- La première région (de  $-5,2 \text{ eV}$  à  $-3,8 \text{ eV}$ ) montre une forte contribution de Zn-3d ainsi qu'une faible contribution de O-2p.
- La deuxième région (de  $-3,8 \text{ eV}$  à  $-3,2 \text{ eV}$ ) provient principalement du Zn-3d.
- La troisième région (de  $-3,2 \text{ eV}$  à  $0 \text{ eV}$ ) est le résultat d'un mélange d'états O-2p et Zn-3d et d'une petite quantité d'états Zn-3p. Ceci est principalement dû à une hybridation p-d des états O-p et Zn-d.

#### IV.5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les propriétés optiques sont à la base de la conception et de la fabrication de composants en couches minces pour diverses applications en particulier l'optoélectronique et le photonique. Ainsi, la détermination et la compréhension de ces propriétés nécessitent l'investigation de certains paramètres optiques individuellement ou ensemble, tels que: la fonction diélectrique,  $\varepsilon(\omega)$ , la réflectivité,  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption,  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction,  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction,  $k(\omega)$  et la conductivité optique,  $\sigma(\omega)$  [41-45].

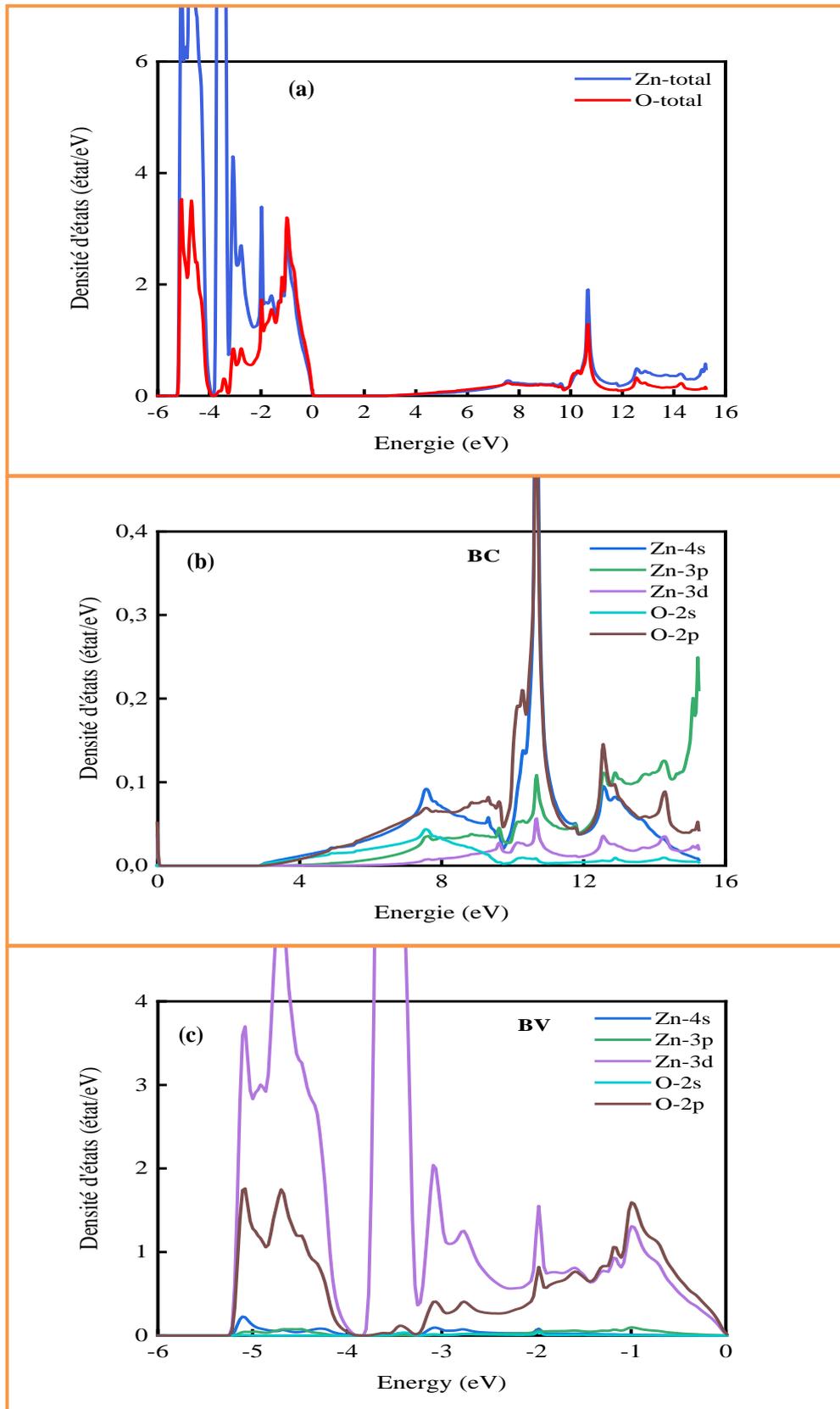


Figure IV.5. TDOS (a) et PDOS (b et c) de la phase wurtzite-ZnO pur

### IV.5.1 Fonction diélectrique

Les propriétés optiques sont calculées sur la base de la transition électronique telle que décrite par des perturbations dépendantes du temps de l'état électronique fondamental [46]. Étant donné que ZnO ne présente pas une symétrie cubique complète, la polarisation du champ électromagnétique est incluse dans le calcul pour désigner l'anisotropie des propriétés optiques. Fondamentalement, la constante diélectrique est la première à être évaluée, et les autres propriétés optiques sont exprimées en fonction de celle-ci. Dans le code Wien2k la fonction diélectrique est décrite comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.5})$$

avec  $\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle qui représente la dispersion des photons incidents par les matériaux et  $\varepsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire absorbante de la fonction diélectrique complexe décrite par l'expression suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{IV.6})$$

où  $\omega$  est la fréquence de l'énergie des photons incidents,  $e$  est la charge électronique,  $M$  est la matrice dipolaire,  $i$  et  $j$  sont respectivement les états initial et final,  $f_i$  est la distribution de Fermi en fonction du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron dans le  $i^{\text{ème}}$  état.

Quant à la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , elle peut être calculée à partir de la partie imaginaire par l'équation de Kramers-Kronig [42-45] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.7})$$

où  $p$  indique la valeur principale de l'intégrale. La connaissance de la fonction diélectrique est essentielle pour la détermination d'autres paramètres optiques :  $R(\omega)$ ,  $L(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$ . Puisque le ZnO wurtzite possède une symétrie hexagonale, il est nécessaire de calculer deux composantes principales indépendantes différentes pour  $\varepsilon(\omega)$  de sorte que  $\varepsilon_{zz}(\omega)$  et  $\varepsilon_{xx}(\omega)$  correspondent respectivement à la polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$ . Par conséquent, la comparaison entre les paramètres optiques doit être effectuée dans les deux sens.

La figure IV.6 représente la fonction diélectrique de ZnO wurtzite pur. De la partie réelle de  $\epsilon_1(\omega)$  (Fig. IV.6a), on peut constater que lorsque l'énergie augmente, nous obtenons une fluctuation à 3,63 eV pour  $\epsilon_1(\omega)_{xx}$  et  $\epsilon_1(\omega)_{zz}$ , dont l'apparition correspond à un premier point critique situé à 2,81 eV. Ce point critique est également obtenu sur la figure Fig. IV.6b pour les courbes  $\epsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie.

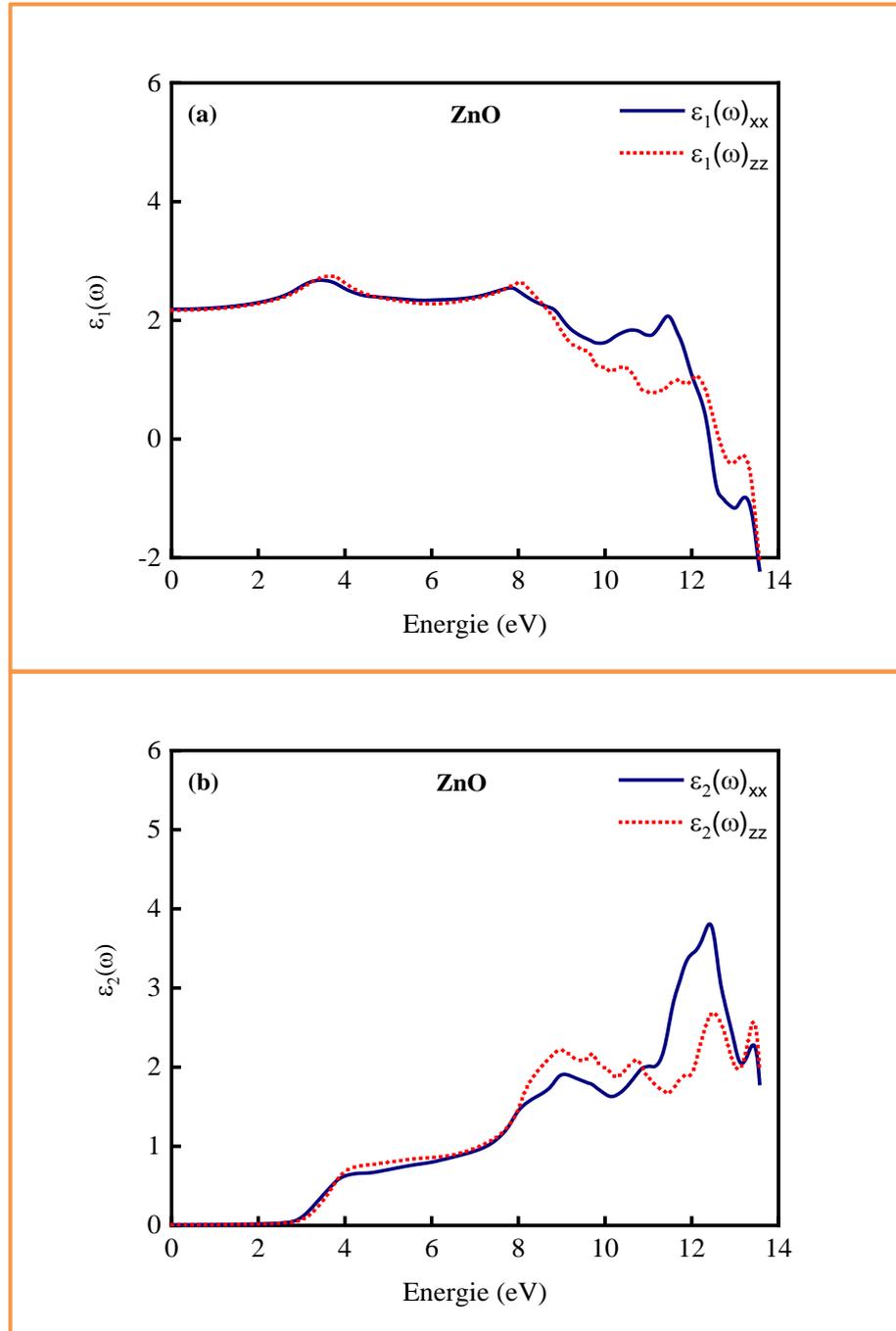


Figure IV.6. Fonction diélectrique de B4-ZnO pur : (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

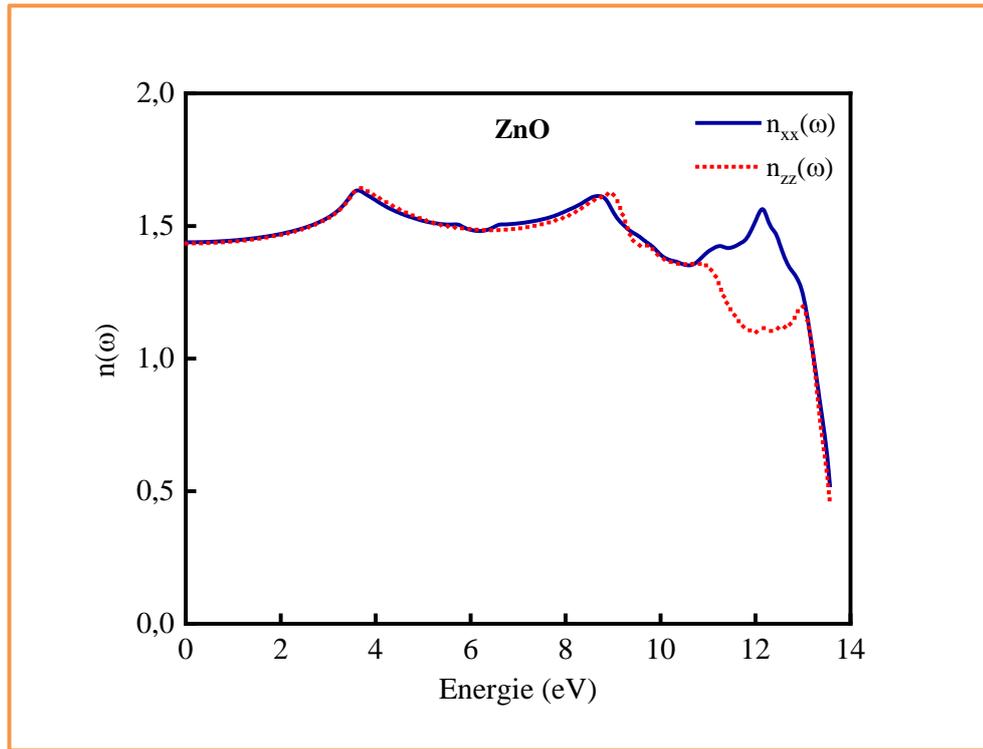
Ainsi, le seuil de l'augmentation des courbes, situé à 2,81 eV, qui se produit au même point critique pour  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  représente la séparation  $\Gamma_C - \Gamma_V$ . Donc, cette énergie indique le début (seuil) de transitions optiques directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la première bande de conduction. C'est ce qu'on appelle le seuil de l'absorption fondamentale qui correspond au gap énergétique fondamental, confirmant la valeur déduite dans la section précédente (§ IV.4.2) à savoir, 2,81 eV. De plus, on remarque également une anisotropie importante dans les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique au-delà de 8,2 eV, alors qu'elles possèdent un comportement isotrope pour les énergies inférieures. Cette anisotropie des propriétés optiques est souvent attendue pour les cristaux à faible symétrie.

### IV.5.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction, qui représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans un matériau, est une quantité sans dimension décrivant la propagation du faisceau à travers un support. L'indice de réfraction d'un matériau est lié aux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique par l'équation suivante [47-49] :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{IV.8})$$

La Figure IV.7 illustre l'influence de l'énergie sur l'indice de réfraction de B4-ZnO pur. La forme des raies des spectres  $n(\omega)$  est similaire à  $\varepsilon_1(\omega)$  en raison de la relation  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r}$  [50]. Il est clair que les spectres de  $n(\omega)$  montrent initialement une isotropie pour les valeurs élevés dans la région des basses énergies jusqu'à 10,5 eV. Ensuite, on observe un comportement d'anisotropie considérable, avec une forte réduction dans la région des hautes énergies. Il est à noter que plus l'indice de réfraction d'un matériau est élevé, plus il dévie la lumière à comparer à un autre matériau de faible indice de réfraction.



**Figure IV.7.** Indice de réfraction de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires dans les approximations TB-mBJ.

### IV.5.3 Coefficient d'extinction.

Le coefficient d'extinction qui est une mesure de la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde de la lumière est lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la relation [51] :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

Par ailleurs, le coefficient d'extinction est proportionnel au coefficient d'absorption (§I.5.2.3); il est souvent utilisé pour décrire de manière plus intuitive l'absorption de la lumière dans un matériau. La figure IV.8 représente le coefficient d'extinction de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires dans les approximations TB-mBJ. On constate que ce coefficient diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde (diminution de l'énergie), pour atteindre les plus faibles valeurs dans la plage visible et proche infrarouge aussi bien pour les composantes parallèles que celles perpendiculaires avec les approximations TB-mBJ. Aussi, la plus forte absorption est obtenue dans la région UV, au-dessus de 9 eV.

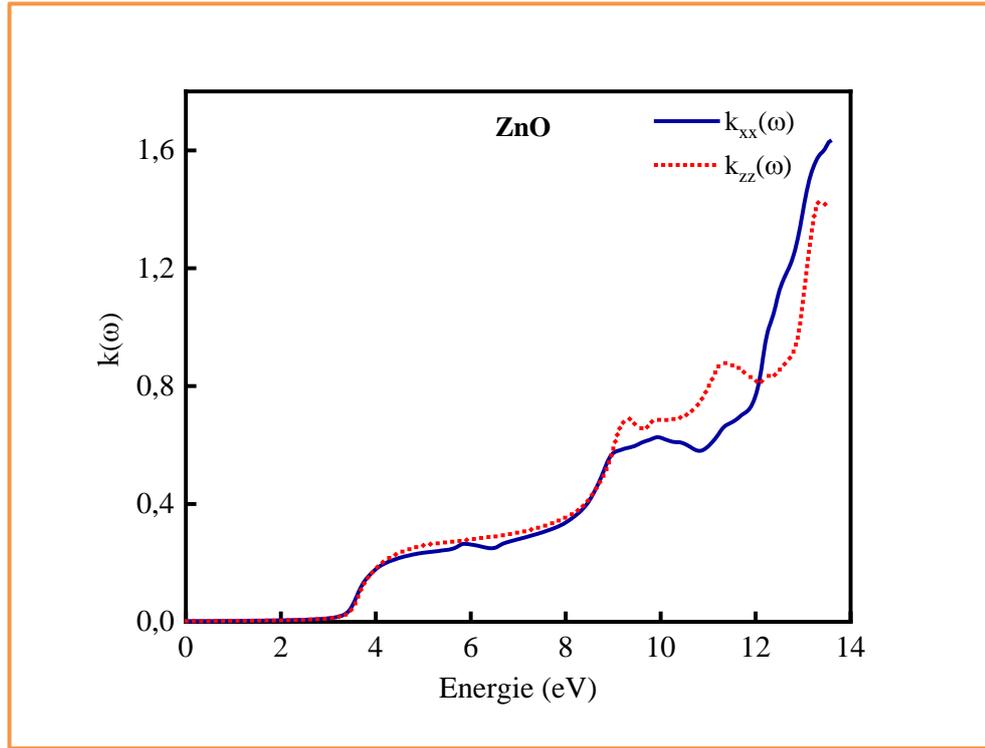


Figure IV.8. Coefficient d'extinction de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires.

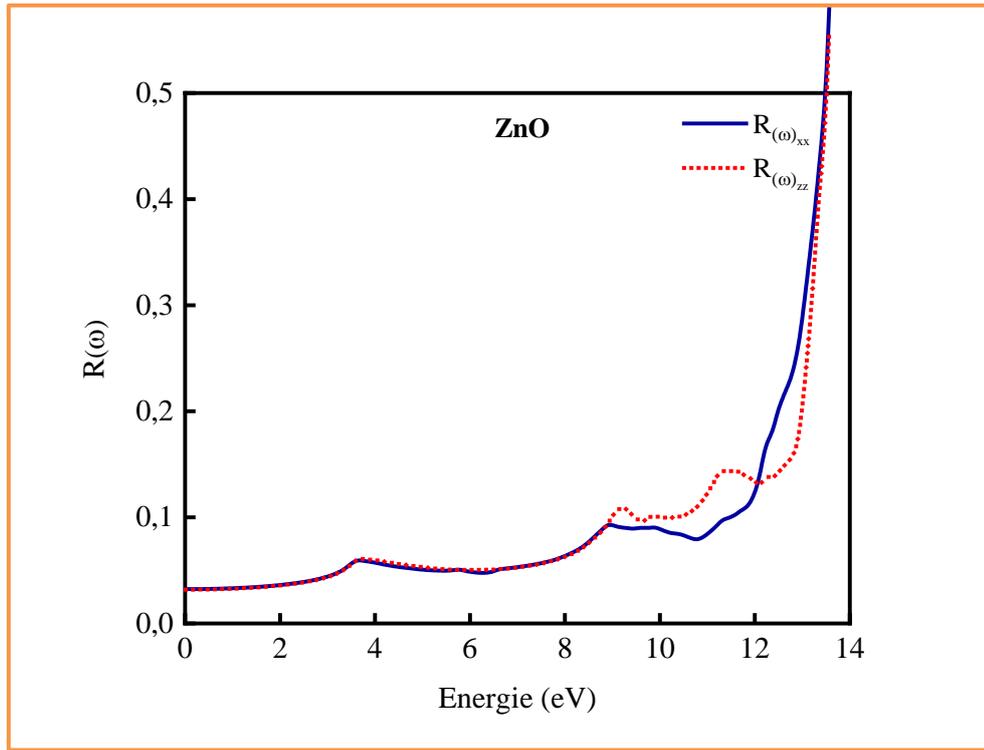
#### IV.5.4 Réflectivité

En optoélectronique, particulièrement pour les dispositifs transparents en couches minces et les cellules solaires qui nécessitent un contrôle de l'antireflet, de l'absorption ou de la réflectance, la réflectivité optique constitue une caractéristique essentielle. Notons que dans les films d'oxyde multicouches, la réflectance est soumise à la dispersion et à la variation de l'indice de réfraction. En plus, les niveaux pièges localisés dans la gap d'énergie favorisent l'absorption par les défauts, les processus impliquant des interactions multi-phonons et la diffusion ; tous ces phénomènes ont tendance à augmenter la réflectivité dont la quantification est déterminée via le coefficient de réflexion exprimé par la relation suivante [52 – 53] :

$$R(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right]^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.10})$$

La figure IV.9 montre les spectres  $R(\omega)$  du B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires avec les approximations TB-mBJ. Il est clair que lorsque l'énergie augmente, on constate que (i) la réflectivité commence à s'intensifier

très lentement jusqu'à  $E \approx 11$  eV puis elle subit une forte augmentation lorsque  $E$  dépasse cette valeur et (ii) le comportement d'anisotropie de B4-ZnO reste faible jusqu'à  $E \approx 10$  eV, en bon accord avec la littérature [53]. Les spectres théoriques montrent des pics beaucoup plus fins et prononcés. La raison importante de la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux concernant les positions des pics est une éventuelle déformation de l'échantillon [53].



**Figure IV.9.** Coefficient de réflexion de B4-ZnO pur en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires.

#### IV.5.5 Coefficient d'absorption et conductivité optiques

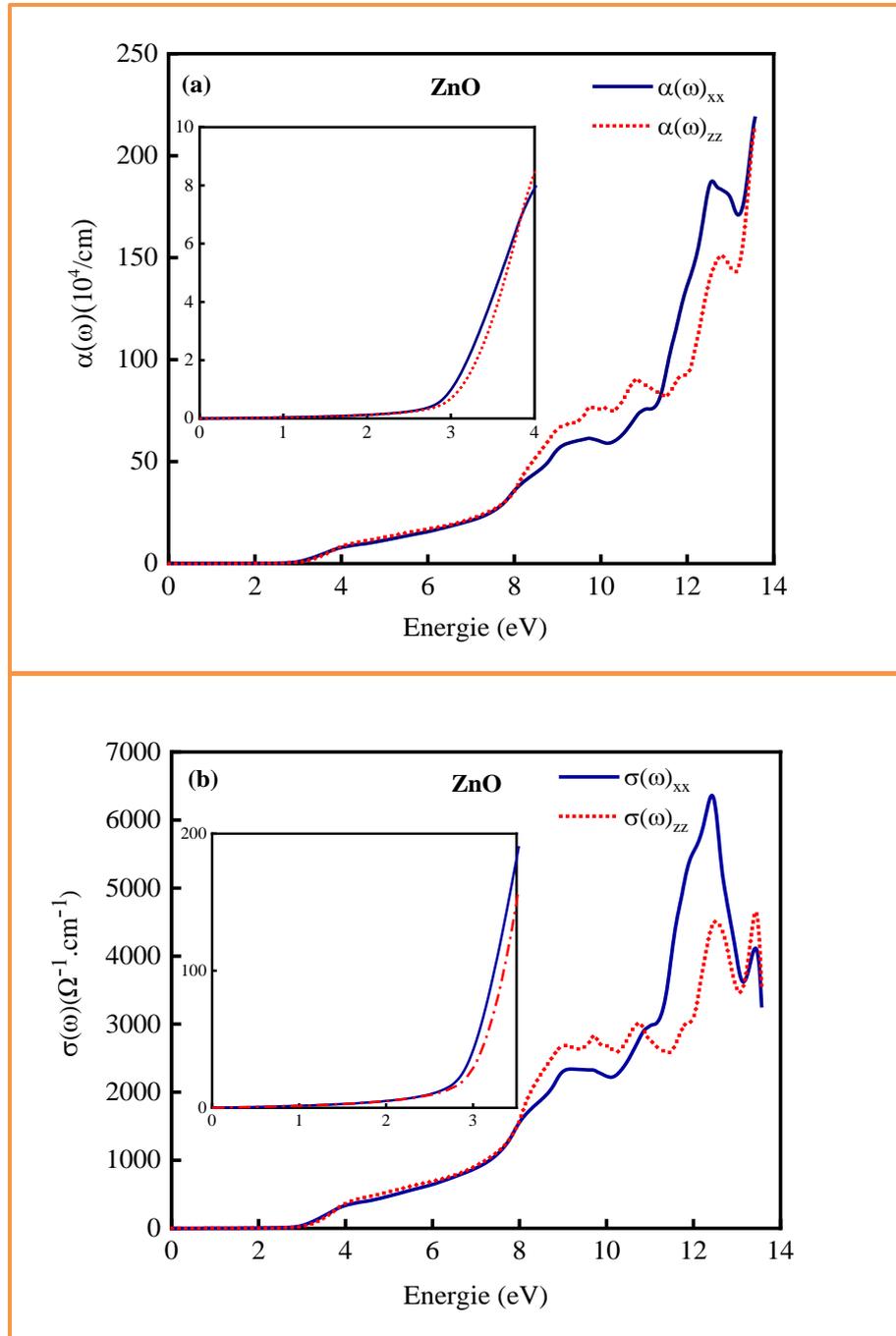
Le coefficient d'absorption,  $\alpha(\omega)$ , un facteur important pour l'évaluation des propriétés optiques des matériaux, est une fonction qui permet de mesurer la capacité du matériau à absorber l'énergie. Ce paramètre dépend de la fonction diélectrique comme suit [54] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

Par ailleurs, la conductivité optique est un autre important paramètre exprimée par la relation suivante [55] :

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad (\text{IV.12})$$

La figure IV.10 illustre le coefficient d'absorption (Fig. IV.10a) et la conductivité optique (Fig. IV.10b) en fonction de l'énergie pour ZnO pur pour  $\alpha(\omega)_{xx}$ ,  $\alpha(\omega)_{zz}$ ,  $\sigma(\omega)_{xx}$  et  $\sigma(\omega)_{zz}$ .



**Figure IV.10.** Influence de l'énergie sur (a) le coefficient d'absorption optique et (b) la conductivité optique de B4-ZnO pur, pour les composantes parallèles et perpendiculaires.

Plusieurs observations peuvent facilement être formulées, à savoir :

- Le coefficient d'absorption est très faible dans la gamme du spectre visible, indiquant une transmission élevée dans cette région.
- ZnO pur, absorbe au-dessus de 2,81 eV, c'est-à-dire. dans les UV et au-delà.

- Le phénomène d'anisotropie s'installe pour des énergies supérieures à 8,2 eV, au-delà desquelles une absorption importante est observée aux alentours de 9,2 eV selon zz et 10,1 eV selon xx.
- La conductivité optique commence à 2,8 eV dans les spectres  $\sigma(\omega)_{xx}$  et  $\sigma(\omega)_{zz}$ , ce qui confirme que ZnO est un semi-conducteur.
- Le pic optique le plus élevé est obtenu à 12,42 eV pour  $\sigma(\omega)_{xx}$  et à 13,42 eV pour  $\sigma(\omega)_{zz}$ . L'allure des courbes de  $\sigma(\omega)_{xx}$  et  $\sigma(\omega)_{zz}$  est similaire à celle des spectres  $\varepsilon_2(\omega)$ .

### III.6 PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

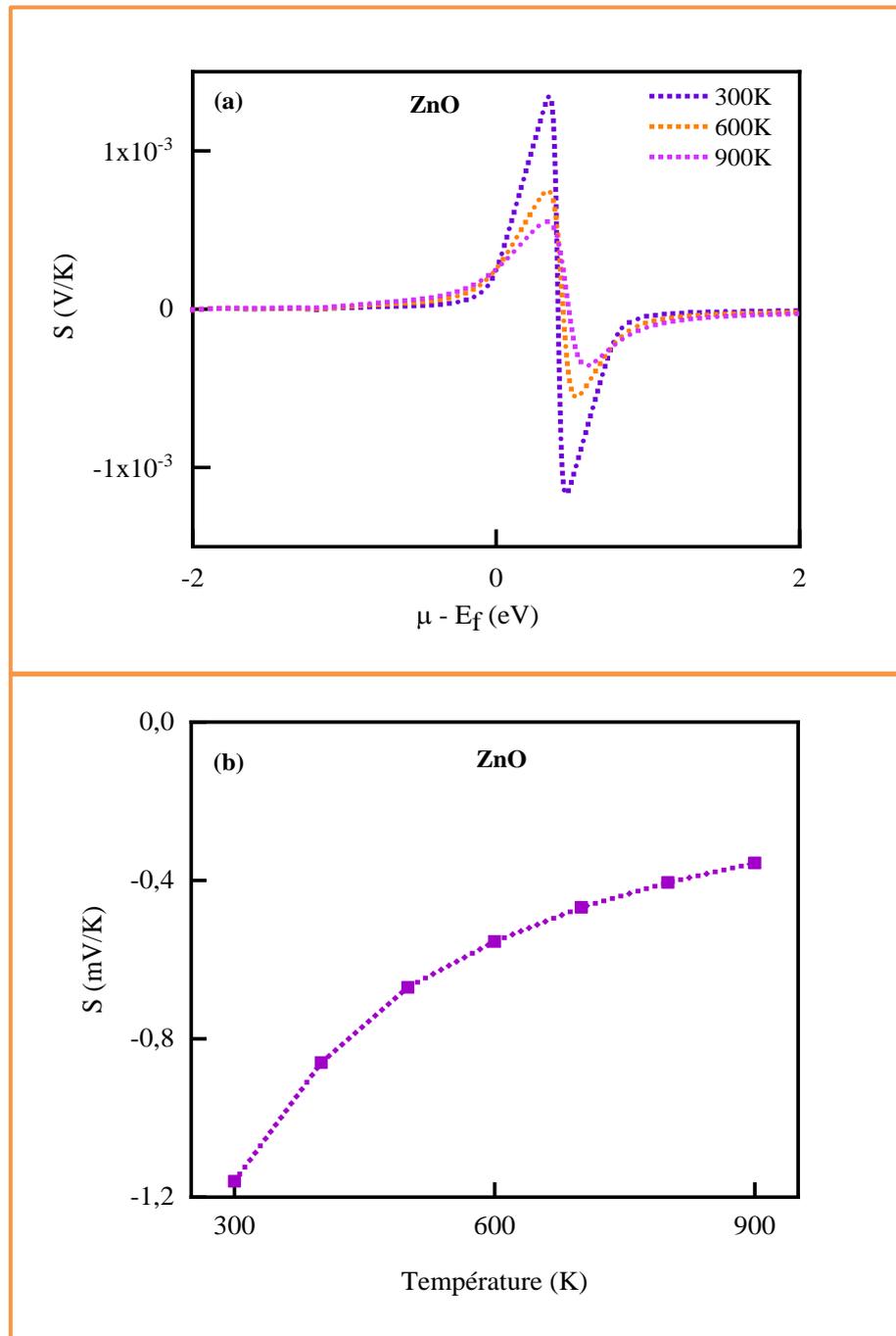
La thermoélectricité consiste à convertir l'énergie thermique directement en énergie électrique dans des matériaux solides. La détermination et la compréhension des propriétés thermoélectriques des matériaux nécessitent l'étude de certains paramètres interdépendants : coefficient de Seebeck,  $S$ , conductivité électrique,  $\sigma$ , conductivité thermique,  $\kappa$ , facteur de puissance,  $PF$  et facteur de mérite,  $ZT$  [13, 21, 55 – 60].

#### IV.6.1 Coefficient de Seebeck

La figure IV.11 illustre le coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour ZnO pur à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K. Il est clair que les courbes obtenues présentent un comportement global identique : une saturation initiale, un pic positif net, un pic négatif net et une saturation finale. Notons que les valeurs positives de  $S$  indiquent que le matériau est de type p alors que les valeurs négatives de  $S$  sont obtenues pour les semi-conducteurs de type n.

Pour mieux illustrer l'effet de la température sur le coefficient de Seebeck, et puisque le ZnO pur est de type n, nous représentons sur la figure IV.11b le coefficient  $S$  en fonction de  $T$  dans l'intervalle de 300 K - 900K. Les constatations à faire sont les suivantes :

- Avec l'augmentation des températures, la position du pic se déplace très légèrement vers des potentiels chimiques les plus élevés.
- La valeur la plus élevée du coefficient de Seebeck pour ZnO pur,  $S_{ZnO} = 1,329$  mV/K est obtenus pour  $T = 300$  K dans la région de type p. Dans la région n, la valeur absolue maximale est :  $S_{ZnO} = 1,16$  mV/K.
- Avec l'augmentation des températures absolues jusqu'à 900 K, la valeur absolue de  $S$  diminue jusqu'à  $S_{ZnO} = 0,551$  mV/K.



**Figure IV.11.** Coefficient de Seebeck pour B4-ZnO pur en fonction (a) du potentiel chimique à différentes températures et (b) de la température.

## IV.6.2 Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique est illustrée par la figure IV.12 pour ZnO pur, en termes de  $\sigma/\tau$  où  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions électroniques successives [21]. Les calculs ont été effectués à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K. Tout d'abord, on note que l'effet de la température sur

la conductivité électrique est pratiquement négligeable. Quant aux valeurs de la conductivité les plus basses, pour toutes les températures, sont obtenues dans un intervalle du potentiel chimique variant de 0 eV à ~ 1 eV.

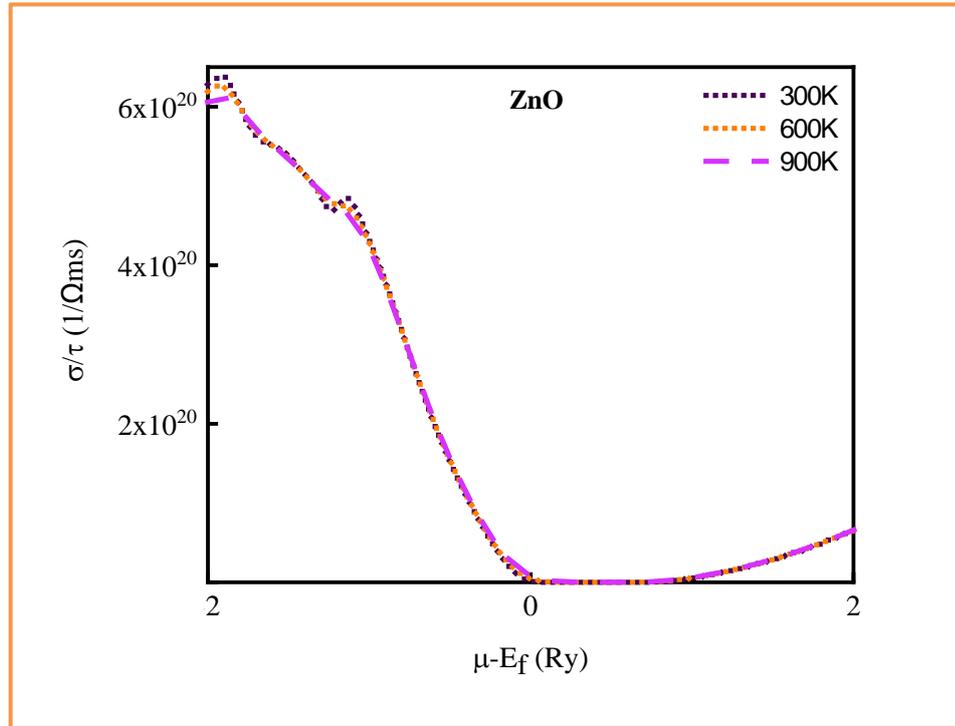


Figure IV.12. Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K.

### IV.6.3 Conductivité thermique

La variation de  $\kappa/\tau$  (ou  $\tau$  est le temps de relaxation qui représente le temps moyen entre deux collisions successives de l'électron) en fonction du potentiel chimique est représentée par la figure IV.13. On constate que, pour  $T = 300$  K, la variation de la courbe est similaire à celle de la conductivité électrique. En effet,  $\kappa/\tau$  diminue fortement dans la plage de potentiel chimique de -2 eV à ~ 0 eV, pour atteindre ses valeurs les plus basses dans l'intervalle  $[0 - \approx 1$  eV]. Enfin, une légère augmentation finale est observée au-delà de 1 eV. Cependant, la remarque la plus importante est que, contrairement à la conductivité électrique, la conductivité thermique dépend fortement de la température : lorsque  $T$  augmente,  $\kappa/\tau$  diminue de sa valeur la plus élevée de  $2 \times 10^{16}$  W/mKs à  $T = 300$  K pour atteindre  $4,5 \times 10^{15}$  W/mKs à 900 K.

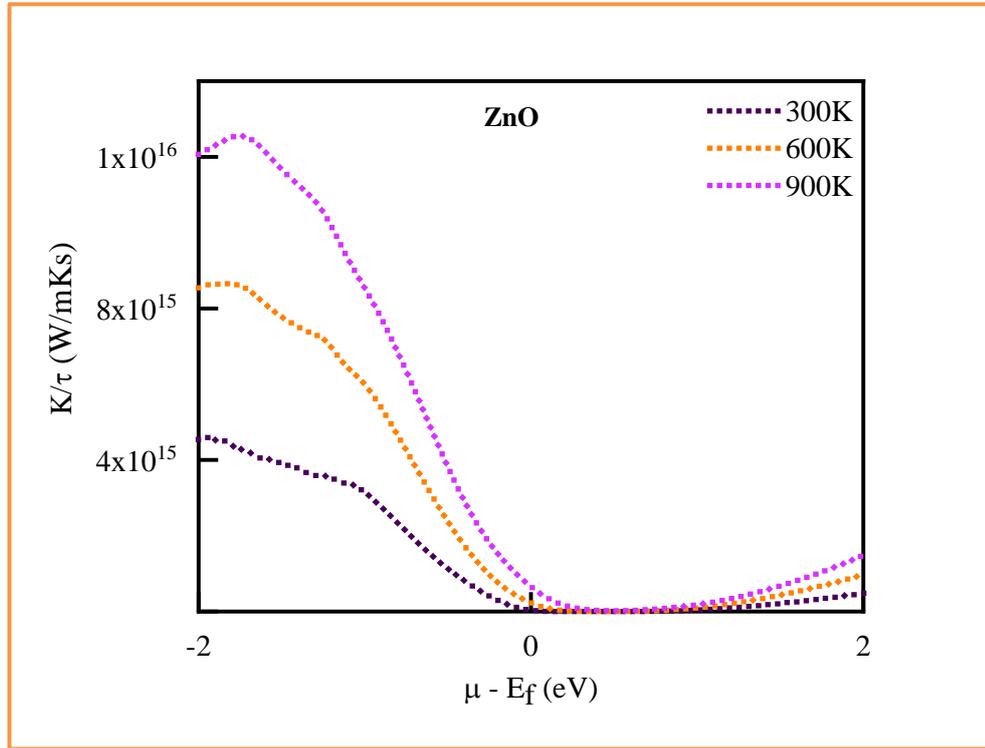


Figure IV.13 Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K

#### IV.6.4 Facteur de puissance

Le facteur de puissance thermoélectrique ( $PF$ : *Power Factor*) définit l'efficacité thermoélectrique ; cela dépend du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, tel que  $PF = \sigma S^2$  [12, 60 – 62]. La figure IV.14 représente le facteur de puissance, calculé à partir de  $PF = \sigma S^2/\tau$ , en fonction du potentiel chimique pour ZnO pur à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K. On constate que, ce facteur dépend de la température. En effet, les pics les plus élevés sont situés très près du niveau de Fermi et les valeurs maximales correspondantes de  $PF$  diminuent de  $8 \times 10^{11}$   $W/K^2ms$  à 300 K à  $2 \times 10^{11}$   $W/K^2ms$  à 900 K.

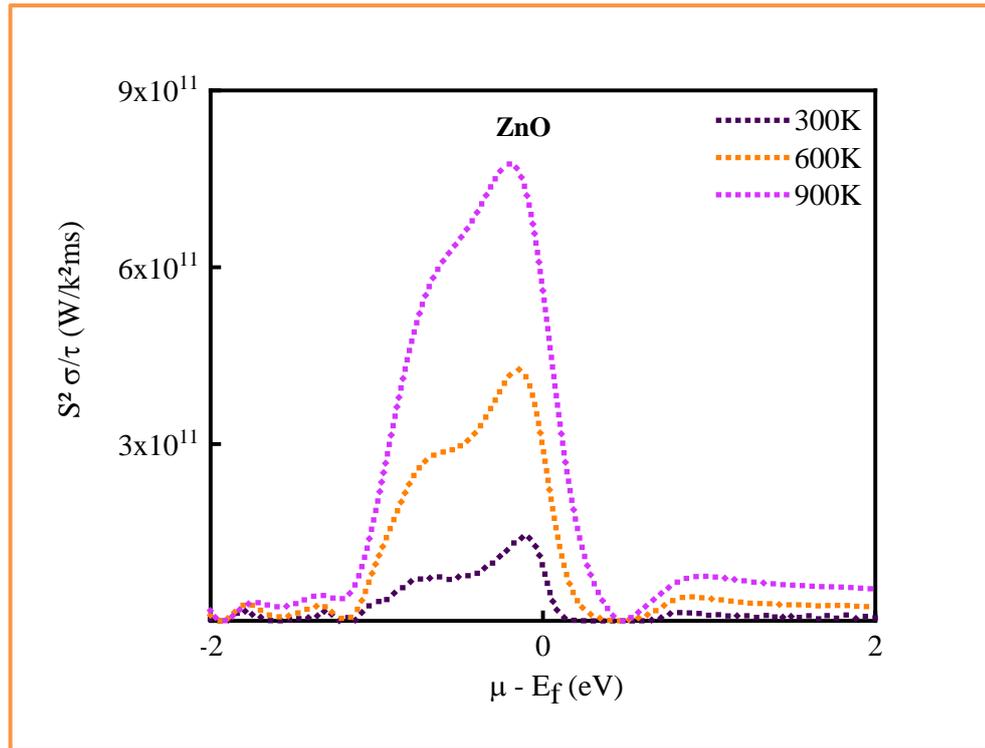


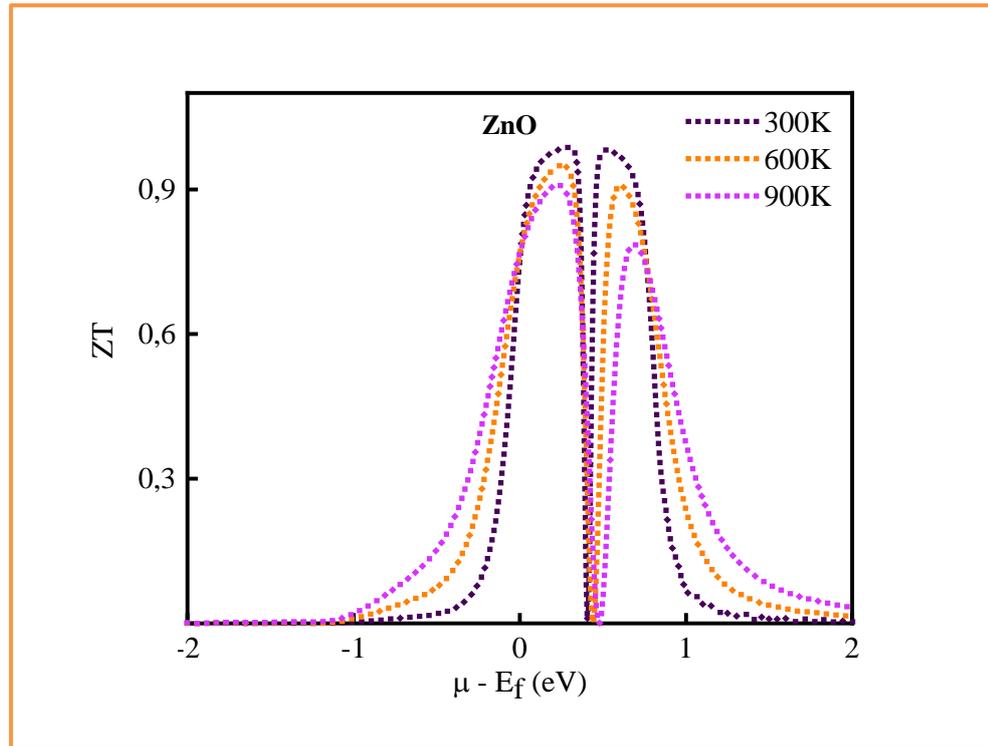
Figure IV.14. Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K

#### IV.6.5 Facteur de mérite

Le besoin d'un paramètre sans dimension nécessite l'utilisation du facteur de mérite,  $ZT$ , connu sous le nom de l'efficacité de conversion thermique, qui caractérise la capacité des matériaux à convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Elle dépend de la combinaison de trois paramètres physiques :  $S$ ,  $\sigma$  et  $\kappa$  ainsi que de la température absolue,  $T$ , selon la relation [12, 60 – 62] :

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa \quad (IV.13)$$

La figure IV.15 illustre le facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour ZnO pur à différentes températures. Le réseau de courbes montre deux pics élevés dont les valeurs maximales se rapprochent de l'unité à température ambiante. Ainsi, ZnO peut être considéré comme un bon dispositif thermoélectrique pour lequel  $ZT$  doit être aussi proche que possible de l'unité [21, 63, 64]. Lorsque la température augmente jusqu'à 900 K, les pics diminuent légèrement jusqu'à  $\sim 0,8$ .



**Figure IV.15.** Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour B4-ZnO pur à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K

## IV.7 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le package du code Wien2k, pour l'étude de différentes propriétés de ZnO pur afin de contribuer à une meilleure compréhension de ses caractéristiques pour optimiser et diversifier ses multiples applications. La détermination de l'approximation optimale parmi LDA, WC, PBEsol et PBE était l'un des premiers objectifs visés afin d'améliorer la précision des résultats obtenus. Ensuite, une considération particulière était accordée à la résolution de la stabilité des phases les plus courantes (B1, B3, B4). Ainsi, nous avons mis en évidence que la plus basse énergie de formation est obtenue par l'approximation PBE, pour les trois phases de ZnO pur, indiquant que cette approximation est la plus appropriée pour obtenir la meilleure stabilité. De plus, la structure wurtzite s'est avérée être la plus stable à comparer à celles de rock salt et zinc blende. Par ailleurs, l'investigation des propriétés électroniques à travers la détermination des structures de bandes et des densités d'états ont confirmés que le ZnO pur possède un gap d'énergie direct de 2,81 eV et un comportement semi-conducteur de type n. Également, il a été révélé que les meilleures concordances entre résultats théoriques et expérimentales sont obtenues

avec l'approximation combinée PBE-mBJ. En conséquence, nous avons adopté l'application de cette dernière (PBE-mBJ) pour la détermination des différentes propriétés de la phase la plus stable, wurtzite, de ZnO pur.

Afin de déterminer les propriétés optiques de B4-ZnO, plusieurs paramètres optiques [ $\epsilon(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$  et  $\sigma(\omega)$ ] ont été considérés. Pour la fonction diélectrique, le seuil de l'augmentation des courbes est situé à 2,81 eV. De plus, nous avons noté une anisotropie importante dans les parties réelles et imaginaires de cette fonction au-delà de 8,2 eV et un comportement isotrope pour les énergies inférieures. Les spectres de l'indice de réfraction ont montré une isotropie dans la région des basses énergies jusqu'à 10,5 eV. Ensuite, nous avons observé un comportement d'anisotropie considérable suivi d'une forte réduction pour les hautes énergies. Le coefficient d'extinction diminue avec la diminution de l'énergie pour atteindre les plus faibles valeurs dans la plage visible et proche infrarouge. Aussi, la plus forte absorption est obtenue dans la région UV, au-dessus de 9 eV. La réflectivité subit une faible augmentation jusqu'à  $E \approx 11$  eV puis elle croit rapidement lorsque  $E$  dépasse cette valeur. Par ailleurs, le comportement d'anisotropie de B4-ZnO reste faible jusqu'à  $E = 10$  eV. Enfin, le coefficient d'absorption indique une transmission élevée dans le spectre visible et la conductivité optique commence à 2,8 eV.

L'étude des propriétés thermoélectriques a été également menée à travers différents paramètres caractéristiques : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique, facteur de puissance et facteur de mérite. La valeur absolue maximale du coefficient de Seebeck est obtenue à  $T = 300$  K aussi bien pour le comportement de type p que pour le type n et elle est respectivement égale à 1,329 mV/K et 1,16 mV/K. Contrairement à la conductivité électrique, la conductivité thermique dépend fortement de la température. En effet, lorsque  $T$  augmente,  $k/\tau$  diminue de sa valeur la plus élevée de  $2 \times 10^{16}$  W/mKs à  $T = 300$  K pour atteindre  $4,5 \times 10^{15}$  W/mKs à 900 K. Quant au facteur de puissance, il dépend également de la température. Nous avons constaté que les pics les plus élevés sont situés très près du niveau de Fermi et leurs valeurs maximales diminuent de  $8 \times 10^{11}$  W/K<sup>2</sup>ms à 300 K à  $2 \times 10^{11}$  W/K<sup>2</sup>ms à 900 K. L'évaluation du facteur de mérite a permis de conclure que ZnO peut être considéré comme un bon matériau thermoélectrique car la valeur de  $ZT$  reste proche de l'unité.

## RÉFÉRENCES

- [1] Kathwate, L. H., Umadevi, G., Kulal, P. M., Nagaraju, P., Dubal, D. P., Nanjundan, A. K., & Mote, V. D. (2020). Ammonia gas sensing properties of Al doped ZnO thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 313, 112193. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112193>
- [2] Vidor, F. F., Wirth, G. I., & Hilleringmann, U. (2018). ZnO thin-film transistors for cost-efficient flexible electronics. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72556-7>
- [3] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S., -J., & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [4] Nagar, S., & Chakrabarti, S. (2017). Optimization of ZnO Thin Films: Implants, Properties, and Device Fabrication. Springer, Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0809-2>
- [5] Meena, J., Pavithra, G., Anusha, D., Kumar, A. S., & Santhakumar, K. (2023). The green approach of ZnO NPs and its Antioxidant, hemolytic, and photocatalytic activity and functionalized r-GO-ZnO for energy storage application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(14), 1131. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10373-2>.
- [6] Liu, Y., Wan, H., Islam, M., Hasan, K. F., Cao, S., Wang, Z., Xiong, Y., Lü, S., Liu, H., & Mahmud, S. (2022). Liquid exfoliated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanosheets as photocatalysts for degradation of azo dyes and detoxification of hexavalent chromium. *Materials Science and Engineering: B*, 285, 115898. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115898>.
- [7] Arumugasamy, S. K., Ramakrishnan, S., Yoo, D. J., Govindaraju, S., & Yun, K. (2022). Tuning the interfacial electronic transitions of bi-dimensional nanocomposites (pGO/ZnO) towards photocatalytic degradation and energy application. *Environmental Research*, 204, 112050. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112050>
- [8] Natu, K., Laad, M., Ghule, B., & Shalu, A. (2023). Transparent and flexible zinc oxide-based thin-film diodes and thin-film transistors: A review. *Journal of Applied Physics*, 134(19). <https://doi.org/10.1063/5.0169308>
- [9] Feng, Z. C. (Ed.). (2012). Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering. CRC press.

- [10] Gopalakrishnan, S., Shankar, R., Pazhanivel, T., Priyadharshini, M., & Maiyalagan, T. (2023). Optoelectronic properties of hollow spheroid (ZnO) m quantum dots with nanotube (carbon and ZnO) nanocomposites in the solvent phase–A DFT/TD-DFT study. *Materials Science and Engineering: B*, 287, 116129. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116129>
- [11] Shanmugam, N. R., Muthukumar, S., & Prasad, S. (2017). A review on ZnO-based electrical biosensors for cardiac biomarker detection. *Future science OA*, 3(4), FSO196. <https://doi.org/10.4155/fsoa-2017-0006>
- [12] Luu, S. D., Duong, T. A., & Phan, T. B. (2019). Effect of dopants and nanostructuring on the thermoelectric properties of ZnO materials. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10(2), 023001. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab22ad>
- [13] Hashir, P., Pradyumnan, P. P., Wani, A. F., & Kaur, K. (2022, October). Experimental and First-Principles Thermoelectric studies of Bulk ZnO. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1263, No. 1, p. 012025). IOP Publishing. <https://doi:10.1088/1757-899X/1263/1/012025>
- [14] Ashrafi, A. B. M. A., & Jagadish, C. (2007). Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7). <https://doi.org/10.1063/1.2787957>
- [15] Khuili, M., Fazouan, N., & Abou El Makarim, H. (2015, December). DFT study of physical properties of wurtzite, zinc blende, and rocksalt phases of zinc oxide using GGA and TB-mBJ potential. In *2015 3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 1-4). IEEE. <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7454962>
- [16] Shabbir, S., Shaari, A., Haq, B. U., Ahmed, R., & Ahmed, M. (2020). Investigations of novel polymorphs of ZnO for optoelectronic applications. *Optik*, 206, 164285. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164285>
- [17] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). D. of physics and NOL 70118 J. quantum theory group tulane university. *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [18] Jellal, I., Ahmoum, H., Khaaissa, Y., Nouneh, K., Boughrara, M., Fahoume, M., Chopra, S., & Naja, J. (2019). Experimental and ab-initio investigation of the microstructure and optoelectronic properties of FCM–CVD-prepared Al-doped ZnO thin films. *Applied Physics A*, 125, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2947-4>

- [19] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [20] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [21] Khuili, M., Bounbaa, M., Fazouan, N., Abou Elmakarim, H., Sadiki, Y., Al-Qaisi, S., Allaoui, I., Chahid, E. H., Maher, K., & Abba, E. H. (2023). First-principles study of structural, elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of B-site-ordered quadruple perovskite Ba<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>NaO<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 322, 123955. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123955>
- [22] Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Derkaoui, I., Mothudi, B. M., Zorkani, I., & Jorio, A. (2021). Effect of Yb concentration on the structural, magnetic and optoelectronic properties of Yb doped ZnO: first principles calculation. *Optical and Quantum Electronics*, 53, 1-14. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-877060/v1>
- [23] Valdez, L. A., Caravaca, M. A., & Casali, R. A. (2019). Ab-initio study of elastic anisotropy, hardness and volumetric thermal expansion coefficient of ZnO, ZnS, ZnSe in wurtzite and zinc blende phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134, 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.05.019>
- [24] Kisi, E. H., & Elcombe, M. M. (1989). *a* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45(12), 1867-1870. <https://doi.org/10.1107/S0108270189004269>
- [25] Mohammadi, A. S., Baizae, S. M., & Salehi, H. (2011). Density functional approach to study electronic structure of ZnO single crystal. *World Applied Sciences Journal*, 14(10), 1530-1536. [https://www.idosi.org/wasj/wasj14\(10\)11/13.pdf](https://www.idosi.org/wasj/wasj14(10)11/13.pdf)
- [26] Bragg, W. L., & Darbyshire, J. A. (1932). The structure of thin films of certain metallic oxides. *Transactions of the Faraday Society*, 28, 522-529. <https://doi.org/10.1039/TF9322800522>
- [27] John, R., & Padmavathi, S. (2016). Ab initio calculations on structural, electronic and optical properties of ZnO in wurtzite phase. *Crystal structure theory and applications*, 5(02), 24. <https://doi.org/10.4236/csta.2016.52003>

- [28] Naik, E. I., Naik, H. B., Viswanath, R., Kirthan, B. R., & Prabhakara, M. C. (2020). Effect of zirconium doping on the structural, optical, electrochemical and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. *Chemical Data Collections*, 29, 100505. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100505>
- [29] Meng, Z., Mo, X., Cheng, X., Zhou, Y., Tao, X., & Ouyang, Y. (2017). Interactions between Er dopant and intrinsic point defects of ZnO: a first-principles study. *Materials Research Express*, 4(3), 035903. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6292>
- [30] Khuili, M., Fazouan, N., Abou El Makarim, H., Atmani, E. H., Rai, D. P., & Houmad, M. (2020). First-principles calculations of rare earth (RE= Tm, Yb, Ce) doped ZnO: Structural, optoelectronic, magnetic, and electrical properties. *Vacuum*, 181, 109603. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109603>
- [31] Bouhouche, S., Bensouici, F., Toubane, M., Azizi, A., Otmani, A., Chebout, K., Kezzoula, F., Tala-Ighil, R., & Bououdina, M. (2018). Effect of Er<sup>3+</sup> doping on structural, morphological and photocatalytic properties of ZnO thin films. *Materials Research Express*, 5(5), 056407. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac4e8>
- [32] Desgreniers, S. (1998). High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, 58(21), 14102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102>
- [33] Decremps, F., Datchi, F., Saitta, A. M., Polian, A., Pascarelli, S., Di Cicco, A., Iltié, J. P., & Baudelet, F. (2003). Local structure of condensed zinc oxide. *Physical Review B*, 68(10), 104101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104101>
- [34] Charifi, Z., Baaziz, H., & Hussain Reshak, A. (2007). Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties for three phases of ZnO compound. *physica status solidi (b)*, 244(9), 3154-3167. <https://doi.org/10.1002/pssb.200642471>
- [35] Karzel, H., Potzel, W., Köfferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G. M., Blaha, P., Schwarz, K., & Pasternak, M. P. (1996). Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, 53(17), 11425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11425>
- [36] Cui, S., Feng, W., Hu, H., Feng, Z., & Wang, Y. (2009). Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. *Journal of alloys and compounds*, 476(1-2), 306-310. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.052>
- [37] Bragg, W. L., & Darbyshire, J. A. (1932). The structure of thin films of certain metallic oxides. *Transactions of the Faraday Society*, 28, 522-529. <https://doi.org/10.1039/TF9322800522>

- [38] Xiao, H., Tahir-Kheli, J., & Goddard III, W. A. (2011). Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 212-217. <https://doi.org/10.1021/jz101565j>
- [39] Alkahtani, E. A., Merad, A. E., Boufatah, M. R., & Benosman, A. (2017). DFT investigation of structural, electronic and optical properties of pure and Er-doped ZnO: Modified Becke-Johnson exchange potential. *Optik*, 128, 274-280. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.032>
- [40] Darma, Y., Setiawan, F. G., Majidi, M. A., & Rusydi, A. (2015). Theoretical investigation on electronic properties of ZnO crystals using DFT-based calculation method. *Advanced Materials Research*, 1112, 41-44. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.41>
- [41] Alkahtani, E. A., Merad, A. E., & Boufatah, A. B. M. (2016). First principle investigation of structural, electronic and optical properties of Er-doped (ZB) ZnO using modified Becke-Johnson exchange potential. In 7th African Conference on Non Destructive Testing ACNDT 2016 & the 5th International Conference on NDT and Materials Industry and Alloys (IC-WNDT-MI). <https://library.crti.dz/cf1626>
- [42] Pachuau, Z. (2023). First Principle Study of Electronic, Optical and Thermoelectric Properties of CuInS<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 61(2), 108-114. <https://doi.org/10.56042/ijpap.v61i2.67985>
- [43] Porrawatkul, P., Nuengmatcha, P., Kuyyogsuy, A., Pimsen, R., & Rattanaburi, P. (2023). Effect of Na and Al doping on ZnO nanoparticles for potential application in sunscreens. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 240, 112668. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2023.112668>
- [44] Saha, S., Sinha, T. P., & Mookerjee, A. (2000). Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 62(13), 8828. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8828>
- [45] Reshak, A. H., Kityk, I. V., Ebothe, J., Fedorchuk, A. O., Fedyna, M. F., Kamarudin, H., & Auluck, S. (2013). Crystallochemical affinity and optical functions of ZrGa<sub>2</sub> and ZrGa<sub>3</sub> compounds. *Journal of alloys and compounds*, 546, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.073>
- [46] Li, L., Wang, W., Liu, H., Liu, X., Song, Q., & Ren, S. (2009). First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8460-8464. <https://doi.org/10.1021/jp811507r>

- [47] Sun, J., Wang, H. T., He, J., & Tian, Y. (2005). Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Physical Review B*, 71(12), 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132>
- [48] Yakuphanoglu, F., Cukurovali, A., & Yilmaz, I. (2005). Refractive index and optical absorption properties of the complexes of a cyclobutane containing thiazolyl hydrazone ligand. *Optical Materials*, 27(8), 1363-1368. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.09.021>
- [49] Hadjab, M., Berrah, S., Abid, H., Ziane, M. I., Bennacer, H., & Reshak, A. H. (2016). First-principles investigation of the optical properties for rocksalt mixed metal oxide  $Mg_xZn_{1-x}O$ . *Materials Chemistry and Physics*, 182, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.021>
- [50] Adewale, A. A., Chik, A., Adam, T., Joshua, T. M., & Durowoju, M. O. (2021). Optoelectronic behavior of ZnS compound and its alloy: A first principle approach. *Materials Today Communications*, 27, 102077. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102077>
- [51] Fox, M. (2001) *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York. <https://doi.org/10.1119/1.1691372>
- [52] Hengehold, R. L., Almassy, R. J., & Pedrotti, F. L. (1970). Electron energy-loss and ultraviolet-reflectivity spectra of crystalline ZnO. *Physical Review B*, 1(12), 4784. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4784>
- [53] Schleife, A., Rödl, C., Fuchs, F., Furthmüller, J., & Bechstedt, F. (2009). Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations. *Physical Review B*, 80(3), 035112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035112>
- [54] Li, L., Wang, W., Liu, H., Liu, X., Song, Q., & Ren, S. (2009). First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8460-8464. <https://doi.org/10.1021/jp811507r>
- [55] Jin, Z., Qiao, L., Guo, C., He, Z., Liu, L., & Rong, M. (2016). First-principle study of electrical and optical properties of (Al, Sn) co-doped ZnO. *Optik*, 127(4), 1988-1992. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.224>
- [56] Li, Y., Hou, Q. Y., Wang, X. H., Kang, H. J., Yaer, X., Li, J. B., Wang, T. M., Miao, L., & Wang, J. (2019). First-principles calculations and high thermoelectric performance of La–Nb doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(1), 236-247. <http://doi.org/10.1039/C8TA10079A>

- [57] Al-Qaisi, S., Rached, H., Alrebdi, T. A., Bouzgarrou, S., Behera, D., Mukherjee, S. K., Khuili, M., Adam, M., Verma, A., S., & Ezzeldien, M. (2023). Study of mechanical, optical, and thermoelectric characteristics of Ba<sub>2</sub>XMoO<sub>6</sub> (X= Zn, Cd) double perovskite for energy harvesting. *Journal of Computational Chemistry*, 44(32), 2442-2452. <https://doi.org/10.1002/jcc.27209>
- [58] Goldsmid, H. J., & Goldsmid, H. J. (2016). The improvement of a specific material—bismuth telluride. *Introduction to Thermoelectricity*, 85-107. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_6)
- [59] Maskar, E., Lamrani, A. F., Belaiche, M., Es-Smairi, A., Khuili, M., Al-Qaisi, S., Vu, T. V., & Rai, D. P. (2021). Electronic, magnetic, optical and transport properties of wurtzite-GaN doped with rare earth (RE= Pm, Sm, and Eu): first principles approach. *Surfaces and Interfaces*, 24. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101051>
- [60] Ohtaki, M. (2010). Oxide thermoelectric materials for heat-to-electricity direct energy conversion. *Kyushu University Global COE Program Newsletter*, 3, 8 <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=841916c80b024446bd4990c2bb33b8267f5ba148>
- [61] Yang, J., Xi, L., Qiu, W., Wu, L., Shi, X., Chen, L., Yang, J., Zhang, W., Uher, C., & Singh, D. J. (2016). On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective. *NPJ Computational Materials*, 2(1), 1-17. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.15>
- [62] Siddique, M., Rahman, A. U., Iqbal, A., Haq, B. U., Azam, S., Nadeem, A., & Qayyum, A. (2019). A Systematic First-Principles Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, and Thermoelectric Properties of Thorium Monopnictides Th Pn (Pn= N, P, As): A Comparative Analysis of Theoretical Predictions of LDA, PBEsol, PBE-GGA, WC-GGA, and LDA+ U Methods. *International Journal of Thermophysics*, 40, 1-21. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2572-7>
- [63] Sun, J., Wang, H. T., He, J., & Tian, Y. (2005). Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Physical Review B*, 71(12), 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132-5>
- [64] Takeuchi, T. (2009). Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials transactions*, 50(10), 2359-2365. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009143>

## Chapitre V

### INVESTIGATION DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES, OPTIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES DE L'AZO

V.1	INTRODUCTION	151
V.2	METHODOLOGIE	152
V.3	PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	154
	V.3.1 Paramètres du réseau	154
	V.3.2 Diffraction des rayons-X	155
V.4	PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	157
	V.4.1 Structure de bandes d'énergie	157
	V.4.2 Densité d'états	160
V.5	PROPRIÉTÉS OPTIQUES	162
	V.5.1 Fonction diélectrique	162
	V.5.2 Réflectivité	164
	V.5.3 Coefficient d'absorption	165
V.6	PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES	167
	V.6.1 Coefficient de Seebeck	167
	V.6.2 Conductivité thermique	170
	V.6.3 Facteur de puissance	171
	V.6.4 Facteur de mérite	172
V.7	CONCLUSIONS	173
	RÉFÉRENCES	175

## V.1 INTRODUCTION

Afin de développer de nouvelles applications technologiques permettant de répondre à l'amélioration du niveau de vie des populations, de nouvelles approches basées sur des semi-conducteurs peu coûteux, efficaces, respectueux de l'environnement et possédant de bonnes propriétés physiques deviennent une priorité mondiale et un domaine de recherche très intéressant. Ainsi, plusieurs dispositifs TCO peuvent être conçus pour de nombreuses applications : dispositifs électroniques haute puissance et haute température, dispositifs capteurs, cellules solaires, écrans électroniques transparents, optoélectronique à courte longueur d'onde, spintronique, photocatalyse, etc. [1–5].

Parmi les TCOs, l'oxyde de zinc peut être dopé, de type n ou p, avec plusieurs éléments métalliques et non métalliques de différents groupes tels que les métaux de transition, les métaux nobles et les éléments de terres rares, par exemple: Al, Ag, B, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Ga, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Nd, Ni, P, Pm, Pr, Sb, Sm, Sn, S, Y, etc. [6–20]. Les avantages de l'incorporation de dopants, qui agissent comme donneurs ou accepteurs, résident dans l'amélioration des propriétés électriques et optiques via la génération de porteurs libres mobiles en excès (électrons ou trous) ainsi que dans les modifications introduites dans le gap d'énergie indiquant l'apparition des niveaux profonds ou pièges correspondant aux défauts de réseau dans la structure du matériau [21]. Le contrôle des différentes propriétés de ZnO, via le dopage, conduit à la conception de nouveaux dispositifs et à davantage de domaines d'applications.

L'aluminium, Al, un métal bon marché, durable, abondant et non toxique appartenant aux éléments du groupe III, est considéré comme le dopant le plus prometteur de ZnO en raison de l'amélioration de ses propriétés et de ses applications de production de masse dans les dispositifs photovoltaïques, la lumière organique, les diodes électroluminescentes, les capteurs, l'optoélectronique et l'affichage à cristaux liquides. Ainsi, l'oxyde de zinc dopé à l'Al, AZO, caractérisé par une conductivité élevée et une bonne transmission optique, s'est révélé être un excellent matériau TCO. En effet, l'AZO remplace l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) dans plusieurs applications, nous citons particulièrement : les électrodes conductrices transparentes qui suscitent une attention considérable dans les cellules solaires, les écrans à cristaux liquides, les couches antireflets, etc. [22–26].

Ainsi, une compréhension fondamentale des différentes propriétés de ZnO dopé est nécessaire pour améliorer ses performances, en tant que matériau de base, dans les dispositifs

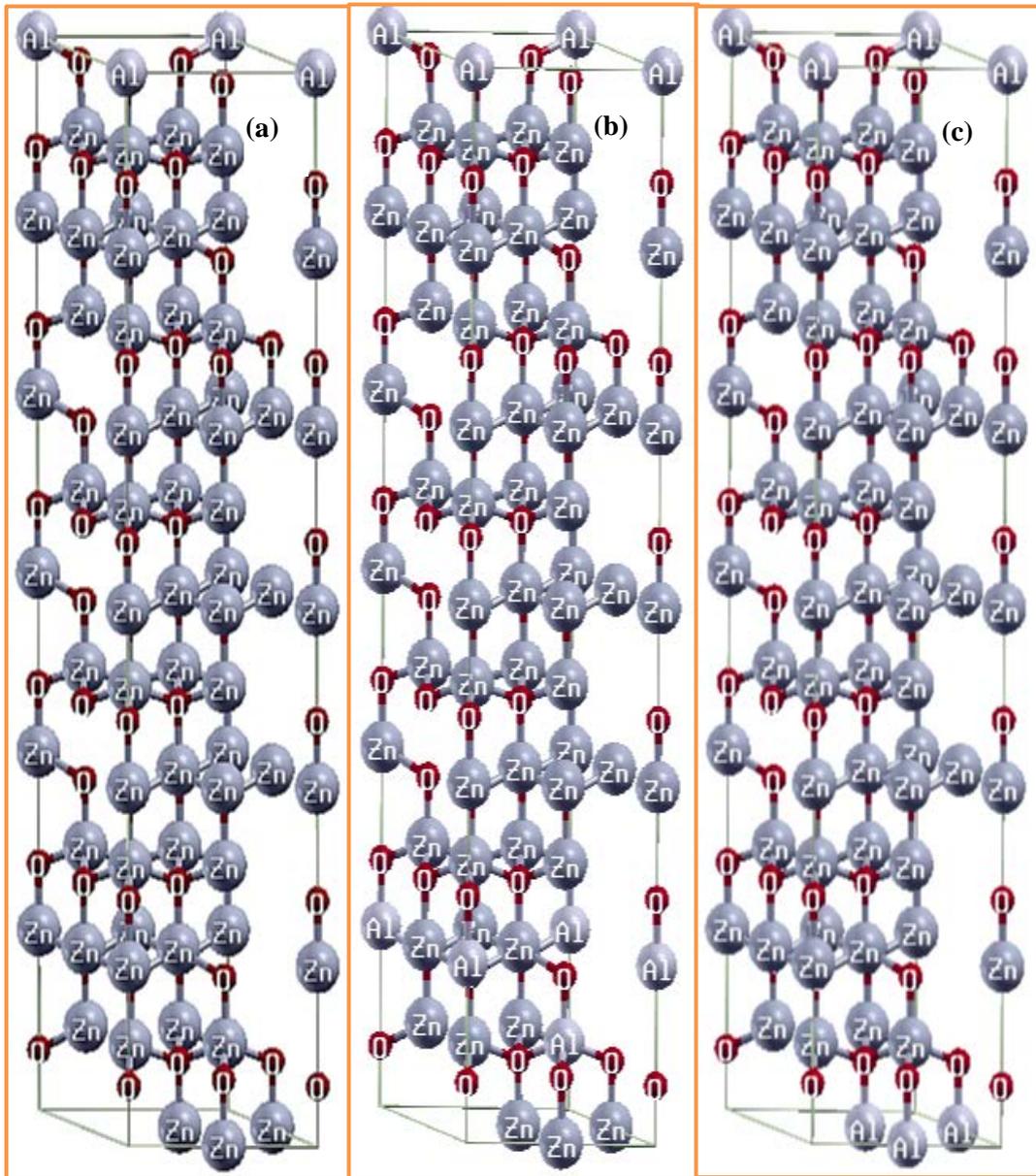
électroniques et optoélectroniques ainsi que dans les applications piézoélectriques et énergétiques. Cependant, le choix de la méthode appropriée et des conditions adéquates pour étudier ce matériau représente encore un grand défi pour obtenir des résultats précis en un temps d'investigation réduit. Bien que plusieurs approches expérimentales et théoriques soient en cours de développement pour déterminer les propriétés de l'AZO [27–31], on enregistre toujours un manque d'investigations sur le dopage à faible concentration en Al, en particulier le dopage à 2 % Al, avec très peu d'études expérimentales et une absence d'investigations théoriques.

Dans ce contexte, en utilisant le package Wien2k [32], nous déduisons dans ce chapitre numériquement les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de la phase wurtzite ZnO dopé en aluminium à 2 %, 6,25 % et 12,5 %. Également, tout en gardant à l'esprit les aspects comparatifs, nous effectuons une discussion pour mettre en évidence les différences et les améliorations de différentes propriétés de ZnO faiblement et fortement dopé en aluminium.

## V.2 MÉTHODOLOGIE

Au chapitre précédent, nous avons démontré que l'approximation GGA PBE-mBJ est la plus optimale pour la caractérisation de ZnO pur. Pareillement, nous avons mis en évidence que la phase wurtzite est la plus stable de ZnO. Cette dernière structure est donc choisie pour étudier l'effet du dopage en utilisant la même méthodologie et détails de calcul décrits au chapitre précédent (§ IV.2). Ainsi, le code WIEN2k est utilisé pour la détermination des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques par BolzTraP de ZnO dopé à différentes concentrations d'aluminium (2 %, 6,5 % et 12,5 %).

Afin de mener à bien nos investigations, nous avons considéré une supercellule hexagonale  $2 \times 2 \times 6$ , comprenant 48 atomes d'oxygène et 48 atomes de zinc dans laquelle un atome de Zn est remplacé en premier temps par un atome d'Al pour effectuer un dopage de 2 % (Fig. IV.1a). Ensuite, les atomes de Zn sont remplacés par trois atomes d'aluminium pour un dopage de 6,25 % (Fig. IV.1b) et par six atomes d'Al pour le dopage de 12,5 % (Fig. IV.1c). Autrement dit, nous considérons le composé  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  (avec  $x = 0,02083$ ,  $x = 0,0625$  et  $x = 0,125$ ). Pour obtenir une bonne convergence énergétique de l'AZO nous avons d'abord effectué des tests de convergence pour optimiser certains paramètres de calcul tel que le nombre de point  $k$  et la taille de la base.



**Figure V.1.** Structure de la supercellule hexagonale  $2 \times 2 \times 6$  de ZnO dopé : (a) AZO à 2 % Al, (b) AZO à 6,25 % Al et (c) AZO à 12,5 % Al.

Pour l'optimisation du nombre de points  $k$ , nous avons effectué des calculs DFT en utilisant un nombre croissant de points  $k$  tout en maintenant la taille de la base à sa valeur par défaut,  $R_{MT} \times k_{max} = 7$  et la précision du développement de Fourier de la densité de charge égale à  $12 \text{ u.a.}^{-1}$ . La détermination du maillage correct en  $k$  repose sur la convergence de l'énergie totale de la structure. Pour l'optimisation on a trouvé que l'énergie totale varie très peu et converge pour rester constante pour un nombre de points  $k$  égal à 250 pour la concentration 2 % et 150 pour les autres pourcentages. Tandis que, pour l'étude des propriétés optiques on a augmenté le nombre de point  $k$  jusqu'à 3000. Pour l'étude des

propriétés thermoélectriques, une grille de  $26 \times 26 \times 29$  de points  $k$  a été utilisée selon la théorie semi-classique du transport de Boltzmann dans BoltzTraP [33-35].

Après l'optimisation du nombre de points  $k$ , la deuxième étape consistait à s'occuper de la taille de la base  $R_{MT} \times k_{max}$ . Pour cela, nous avons fait varier sa valeur de 5,5 à 9,0 sachant que dans le code Wien2k, elle est prise par défaut égale à 7. Dans notre cas, le critère de convergence de l'énergie totale du système donne une valeur de  $R_{MT} \times k_{max} = 8$  pour les trois concentrations. Cette valeur de la taille de la base sera considérée dans tous nos calculs ultérieurs.

Quant au paramètre d'expansion de Fourier,  $G_{max}$ , dont la valeur par défaut dans le code Wien2K est  $12 \text{ u.a.}^{-1}$ , nous avons procédé par itération de calculs DFT avec un pas de  $1 \text{ u.a.}^{-1}$  dans l'intervalle  $[10 \text{ u.a.}^{-1} - 18 \text{ u.a.}^{-1}]$ . Ainsi, nous avons déduit que la convergence énergétique est atteinte pour une valeur de  $G_{max} = 16 \text{ u.a.}^{-1}$ . Par ailleurs, les critères de convergence sur la charge et l'énergie pour tous les tests de convergence sont respectivement égaux à  $10^{-5} \text{ C}$  et  $10^{-6} \text{ Ry}$ .

D'autre part, pour étudier la stabilité des structures, après dopage, nous avons calculé son énergie de formation qui dépend des énergies totales de ZnO pur ( $E_{pur}$ ) et dopé à l'Al ( $E_{dopé}$ ) ainsi que des potentiels chimiques de Zn ( $\mu_{Zn}$ ) et de l'Al ( $\mu_{Al}$ ), de telle sorte que [18]:

$$E_f = E_{dopé}(Al_{(Zn)}) - [E_{pur}(ZnO) - \mu_{Zn} + \mu_{Al}] \quad (V.1)$$

De ce fait, l'énergie de formation calculée pour ZnO dopé à 2 %, 6,25 % et 12,5 % Al s'est avérée respectivement égale à -2,5 eV, -3,1 eV et -3,9 eV; ces valeurs négatives indiquent, confirment et garantissent que ces matériaux sont stables.

## V.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

### V.3.1 Paramètres du réseau

Pour étudier l'effet du dopage de la supercellule ( $2 \times 2 \times 6$ ) de l'AZO, nous avons effectué une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de l'AZO afin de déterminer les paramètres structuraux à l'état fondamental: paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , paramètre de position des anions,  $u$ , (qui régit les positions des ions oxygène), volume d'équilibre,  $V$ , module de compressibilité,  $B$ , et sa dérivée par rapport à la pression,  $B'$ . Les résultats obtenus

sont regroupés dans le tableau V.1. Les valeurs ainsi déduites sont en accord avec les valeurs de la littérature [36, 37]. Notons également que le volume de la supercellule diminue avec l'augmentation du dopage en raison de la grande différence d'électronégativité et des rayons atomiques des atomes de Zn et d'Al.

**Tableau V.1.** Paramètres caractéristiques de l'AZO à différentes concentrations

Paramètres	2 % AZO		6,25 % AZO		12,5 % AZO	
	Ce travail	Ce Travail	Autres	Ce Travail	Autres	
	GGA-PBE	GGA-PBE	GGA	GGA-PBE	GGA-PBE	
$a$ (Å)	3,23215	3,23	3.249 [37] 3,312 [36]	3,223	3,29 [36]	
$c$ (Å)	5,1978	5,201	5.24 [37] 5,315 [36]	5,223	5,33 [36]	
$V$ (Å) <sup>3</sup>	23,513	23,491	25,24 [36] 23,95 [37]	23,479	24,98 [36]	

### V.3.2 Diffraction des rayons-X

Pour étoffer l'étude structurale de l'AZO différemment dopé, nous avons utilisé le code VESTA [38] pour calculer les spectres des rayons X. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure V.2 pour différents dopages en aluminium (a) 2 %, (b) 6,25 % et (c) 12,5 %. En ce qui concerne les positions des pics, les spectres de l'AZO sont similaires à ceux de ZnO pur (Fig. IV.3) ; par contre leurs intensités sont assez différentes.

Néanmoins, une analyse plus approfondie et comparative montre que, par exemple, les pics intenses situés à différentes valeurs  $2\theta$ , telles que  $31,49^\circ$  ;  $33,81^\circ$  et  $35,77^\circ$  dans les spectres de ZnO pur, se sont déplacés vers des valeurs  $2\theta$  plus élevées, autrement dit à  $31,94^\circ$  ;  $34,42^\circ$  et  $36,43^\circ$  pour l'AZO. Ce léger décalage, également observé expérimentalement pour des dopages similaires ou supérieurs [39, 40], confirme l'existence d'une diminution de la constante cellulaire avec l'incorporation des dopants d'Al.

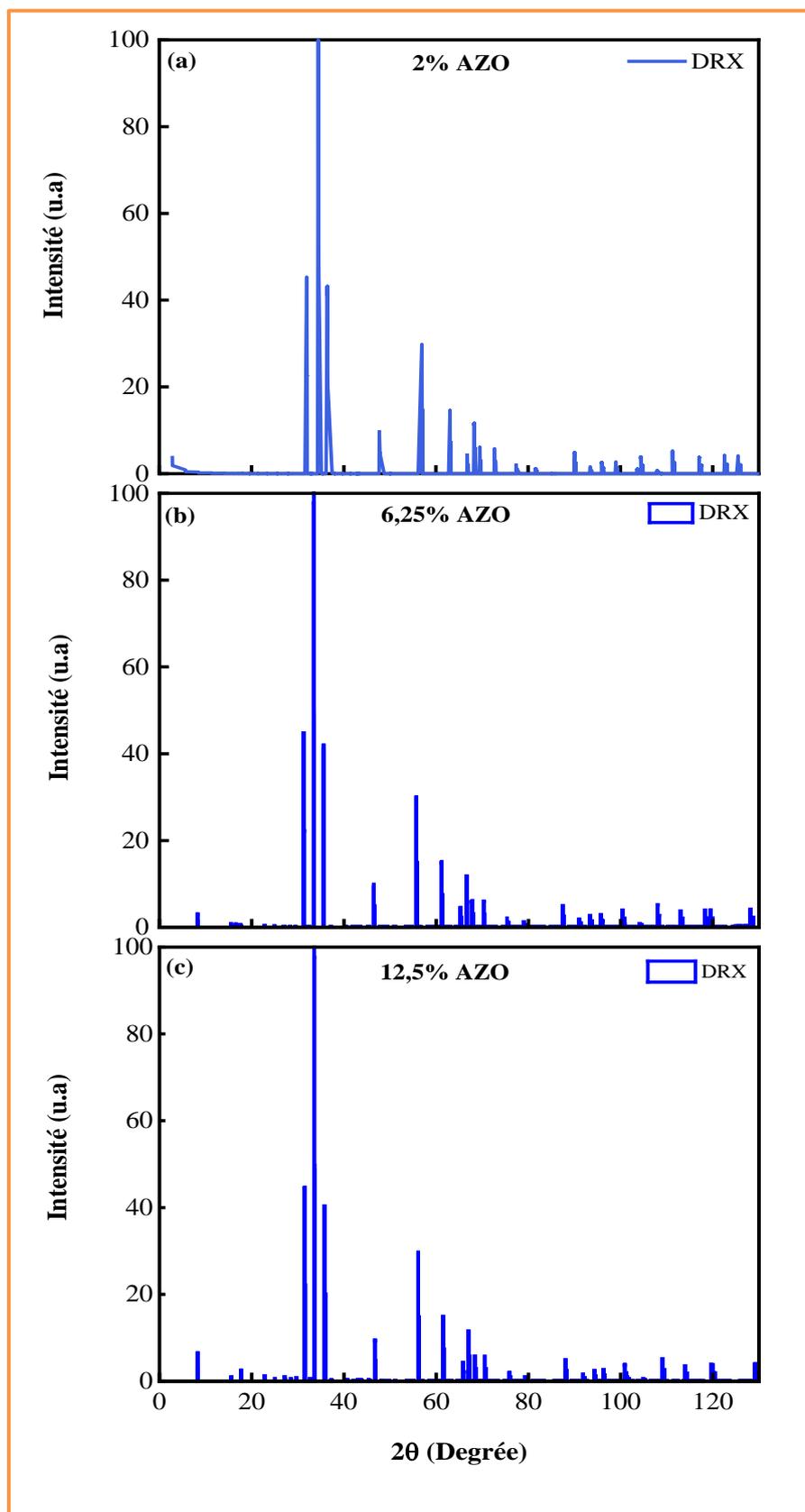


Figure V.2. Spectres DRX pour (a) AZO à 2 % Al, (b) AZO à 6,25 % Al et (c) AZO à 12,5 % Al.

## V.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

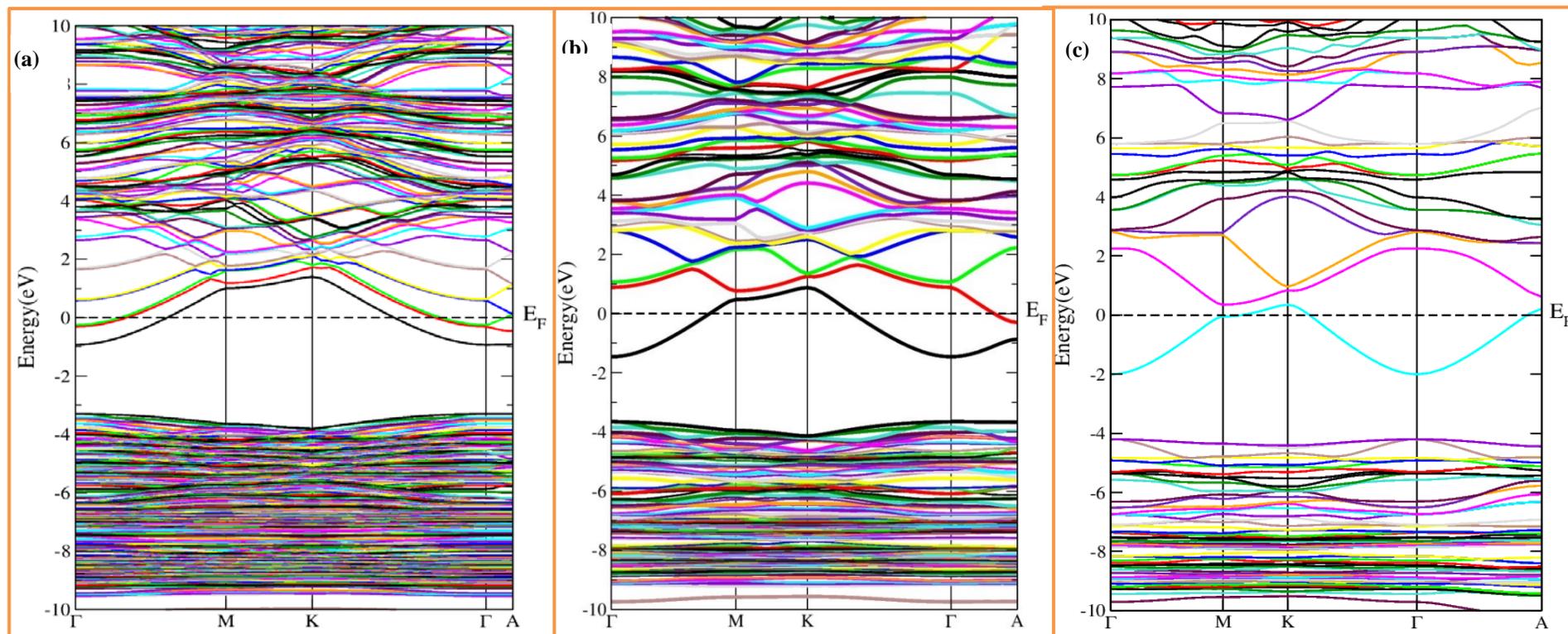
### V.4.1 Structure de bandes d'énergie

Pour étudier l'effet du dopage sur la structure des bandes, nous avons utilisé l'approximation PBE-mBJ. La figure V.3 illustre les résultats obtenus pour : (a) AZO à 2 %, (b) AZO à 6,25 % et (c) AZO à 12,5 %. Plusieurs observations peuvent être formulées :

- Une redistribution de la structure des bandes d'énergie.
- Un déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction.
- Un gap direct et situé au même point  $\Gamma$  que le ZnO pur.
- La largeur du gap d'énergie est modifiée.
- Plus la concentration en Al est élevée plus le gap optique devient important. En effet sa valeur augmente de 3.3 eV pour 2 % à 3,7 eV pour 6,25 % pour atteindre 4 eV pour 12,5 %.

A titre comparatif, nos résultats sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement à savoir (i) 3,3 eV, pour les films minces AZO préparés par la technique sol-gel avec une concentration de dopage par l'Al à 2,0 % [41] et (ii) 2,26 eV a été également rapporté pour l'AZO à 3,0 % préparé par la méthode de revêtement par centrifugation [19]. En outre, il est à noter que dans la structure ZnO, le dopant Al agit comme un donneur. Par conséquent, l'AZO se comporte comme un semi-conducteur de type n. Aussi, une hybridation est constatée en allant du centre  $\Gamma$  vers M ( $1/2, 0, 1/2$ ) et de K ( $2/3, 1/3, 0$ ) vers  $\Gamma$  ( $0, 0, 0$ ) ; l'hybridation se produit entre M et K et entre  $\Gamma$  et A ( $1/3, 2/3, 1/2$ ).

Ces résultats indiquent que le dopage de ZnO par l'aluminium entraîne un déplacement du niveau de Fermi au-dessus de la bande de conduction et par conséquent le niveau énergétique des atomes donneurs se situe à l'intérieur de BC. Ce phénomène physique peut être expliqué par l'effet du dopage d'un semi-conducteur sur la position énergétique du niveau de Fermi qui sépare les états occupés des états non-occupés. En effet, ce niveau est situé au milieu du gap d'énergie pour un semi-conducteur intrinsèque. Lorsque ce dernier est dopé par des donneurs (type n), la concentration des électrons augmente dans la BC et le niveau de Fermi se déplace vers la BC.



**Figure V.3.** Structure des bandes d'énergie pour (a) AZO à 2 %, (b) AZO à 6,25 % et (c) AZO à 12,5 %.

De plus, lorsque les densités de dopage atteignent des niveaux très élevés,  $E_F$  atteint non seulement le minimum de la bande de conduction mais le dépasse en pénétrant dans la bande de conduction. Ainsi, le semi-conducteur fortement dopé devient dégénéré. Ce phénomène physique, également connu sous le nom de Moss-Burstein, se produit lorsque certains des états les plus bas de la bande de conduction sont remplis. Cette situation est clairement visible dans les différents dopages de ZnO considérés dans cette étude (figure V.3).

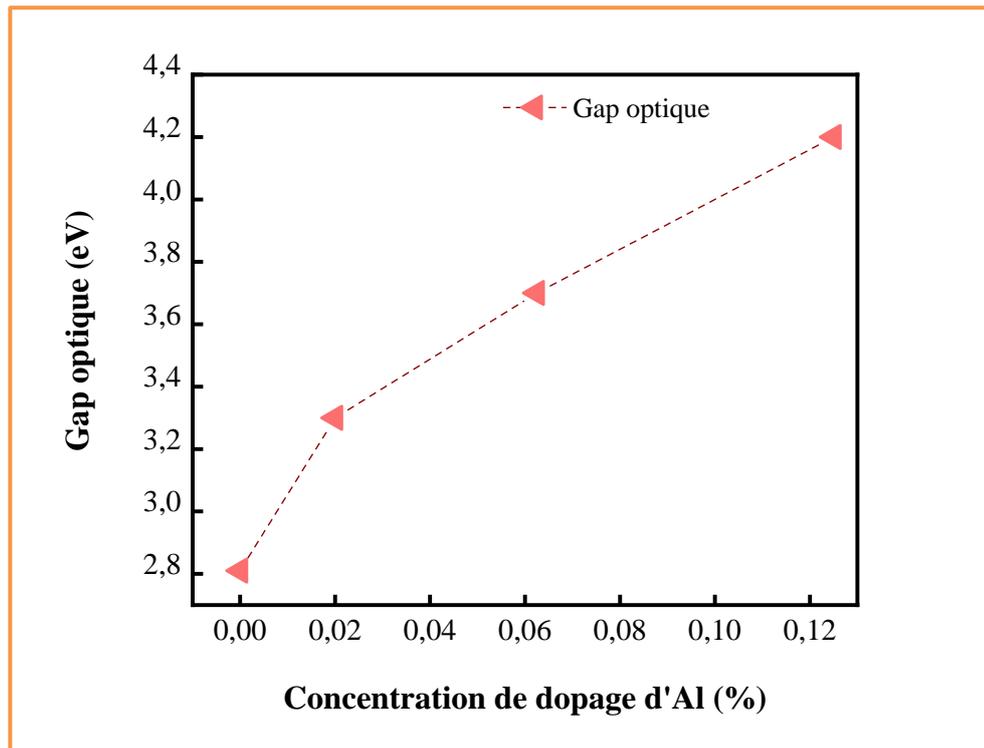
En fait, le gap optique (de  $E_F$  à VBM), est plus grand que le gap fondamental (de CBM à VBM) d'une valeur connue sous le nom de décalage de Moss-Burstein [42-44]. Ainsi, le dopage de ZnO par l'Al non seulement décale le niveau de Fermi au-dessus du minimum de la bande de conduction, mais aussi élargit le gap optique pour atteindre les valeurs égales à 3,3 eV (pour 2 % AZO); 3,7 eV (pour 6,25 % AZO) et 4,2 eV (pour 12,5 % AZO). Ces valeurs (tableau V.2) sont en bon accord avec la littérature [42, 45-48].

**Tableau V.2.** Gap optique déterminé pour ZnO pur et dopé en Al à 2 %, 6,25 % et 12,5 %.

	Ce travail		Littérature	
			Théorique	Expérimental
<b>12,5 % AZO</b>	4,2 eV		3,9 eV [45]	3,57 eV [46]
<b>6,25 % AZO</b>	3,7 eV		3,7 eV [45]	/
<b>2 % AZO</b>	3,3 eV		/	3,3 eV [42]
<b>ZnO pur</b>	2,81 eV		2,58 eV [47]	3,3 eV [48]

La variation du gap d'énergie est mieux illustrée par la figure V.4 en termes du gap optique en fonction des pourcentages de concentrations en Al incorporées dans la structure de ZnO. On remarque une augmentation du gap au fur et à mesure que le dopage augmente. L'élargissement du gap optique de l'oxyde de zinc dopé à l'Al par rapport aux films de ZnO pur a été attribué au décalage de Moss-Burstein qui apparaît dans les films de ZnO fortement dopés.

Enfin, il est à noter que l'augmentation du gap optique améliore simultanément la conductivité électrique et la transparence optique en accord avec la littérature [41, 49] et ouvre ainsi d'autres perspectives d'applications, telles que l'exploration de sources lumineuses alternatives, y compris la lumière visible, et l'évaluation de leur impact sur la photocatalyse de ZnO.



**Figure V.4.** Variation du gap optique en fonction des concentrations d'Al incorporés dans le ZnO

#### V.4.2 Densité d'états

Pour étudier l'effet du dopage de l'aluminium sur ZnO, nous considérons dans la suite de ce travail à titre indicatif les résultats typiques de la plus faible concentration de dopage de 2 % et la plus forte concentration de 12,5 %. Ainsi, les résultats obtenus de la densité totale et partielle d'états en fonction de l'énergie pour les concentrations retenues sont respectivement représentés par les figures V.5a et V. 5b. Plusieurs constatations peuvent être faites.

Pour le faible dopage de 2 % (Fig. V. 5b), la bande de valence est constituée de (i) O-2p, Zn-3d et Al-2s dans la plage d'énergie (-10,4 à -9,6 eV) et (ii) principalement Zn-3d et O-2p dans la gamme (-9,6 à - 3,3 eV). Alors que le bas de la bande de conduction est dû à une hybridation entre les orbitales atomiques Zn-4s et O-2p suivies des états Zn-4p et Al-3s pour les énergies plus élevées.

Cependant, pour la forte concentration de dopants considérée de 12,5% (Fig. V. 5b), on constate que la bande de valence est constituée de (i) Al-3s et O-2p dans la plage d'énergie (-0,4 à -9,7 eV) et (ii) principalement de Zn-3d et O-2p dans la gamme (-9,7 à -3,9 eV). Le bas de la bande de conduction est dû à une hybridation entre les orbitales atomiques Zn-4s

et O-2p suivies des états Zn-3p et Al-3p pour les énergies plus élevées. Ce comportement indique que le ZnO dopé par des concentrations d'aluminium égales ou supérieures à 2% devient un semi-conducteur dégénéré de type n, ce qui confirme les résultats des structures de bandes ci-dessus (Fig. V.3).

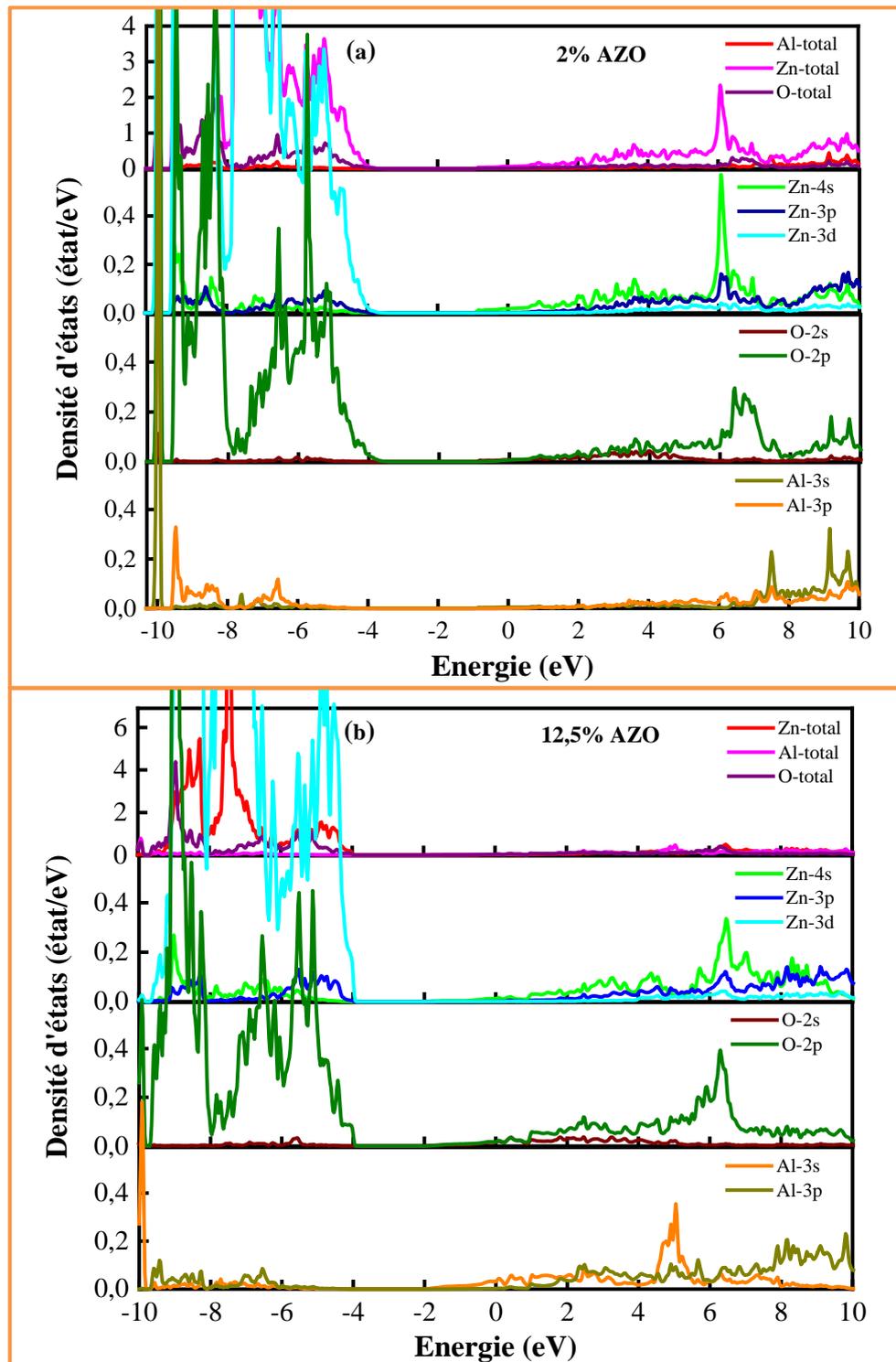


Figure V.5. TDOS et PDOS de ZnO dopé en Al: (a) AZO à 2 % et (b) AZO à 12,5 %.

## V.5 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

### V.5.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique,  $\varepsilon(\omega)$ , est une fonction complexe dont la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  représente le comportement dispersif des photons incidents et la composante imaginaire,  $\varepsilon_2(\omega)$ , le caractère absorbant du matériau. En utilisant les mêmes équations et étapes que pour le ZnO pur (Chapitre, IV; § IV.5.1), nous avons calculé et représenté sur la figure V.6 des résultats typiques pour la composante réelle (Fig. IV.6a) et la partie imaginaire (Fig. IV.6b) de la fonction diélectrique de ZnO dopé en aluminium à 2 % et à 12,5 %. Plusieurs observations peuvent être faites :

- Pour les faibles énergies, l'apparition (i) d'une fluctuation très forte dans les courbes  $\varepsilon_1(\omega)$  et (iii) d'un haut pic aigu pour les courbes  $\varepsilon_2(\omega) = f(E)$ . Ce phénomène est dû à une variation des liaisons moléculaires spécifiques, à la transition entre les états occupés au-dessous du niveau de Fermi et les états non occupés au-dessus de  $E_F$  dans la bande de conduction.
- Pour les énergies élevées, au-delà de 8,5 eV, on observe aussi bien pour la partie réelle qu'imaginaire une forte anisotropie entre zz et xx pour les deux matériaux AZO à 2% et AZO à 12,5%.
- Pour les énergies intermédiaires, les deux matériaux montrent un comportement isotrope.

Par ailleurs, l'agrandissement des courbe  $\varepsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie (insertion Fig. V.6b) montre clairement que le seuil de l'augmentation rapide se produit à 3,3 eV pour le 2 % Al et 4,2 eV pour le 12,5 % Al. D'autre part, le glissement de ce point critique, qui était observé à 2,81 eV pour le ZnO pur, vers des valeurs supérieures indique dans le cas du matériau dopé une transition de porteurs de la bande de valence vers l'intérieur de la bande de conduction.

Cette situation correspond à l'effet Moss-Burstein qui conduit au décalage du niveau de Fermi dans la bande de conduction et par conséquent, à l'élargissement du gap optique. Ainsi, cette augmentation du gap optique avec le dopage confirme celle déduite par les digrammes de structure des bandes, illustrée par la figure V.4 pour 2 % Al et 12,5 % Al.

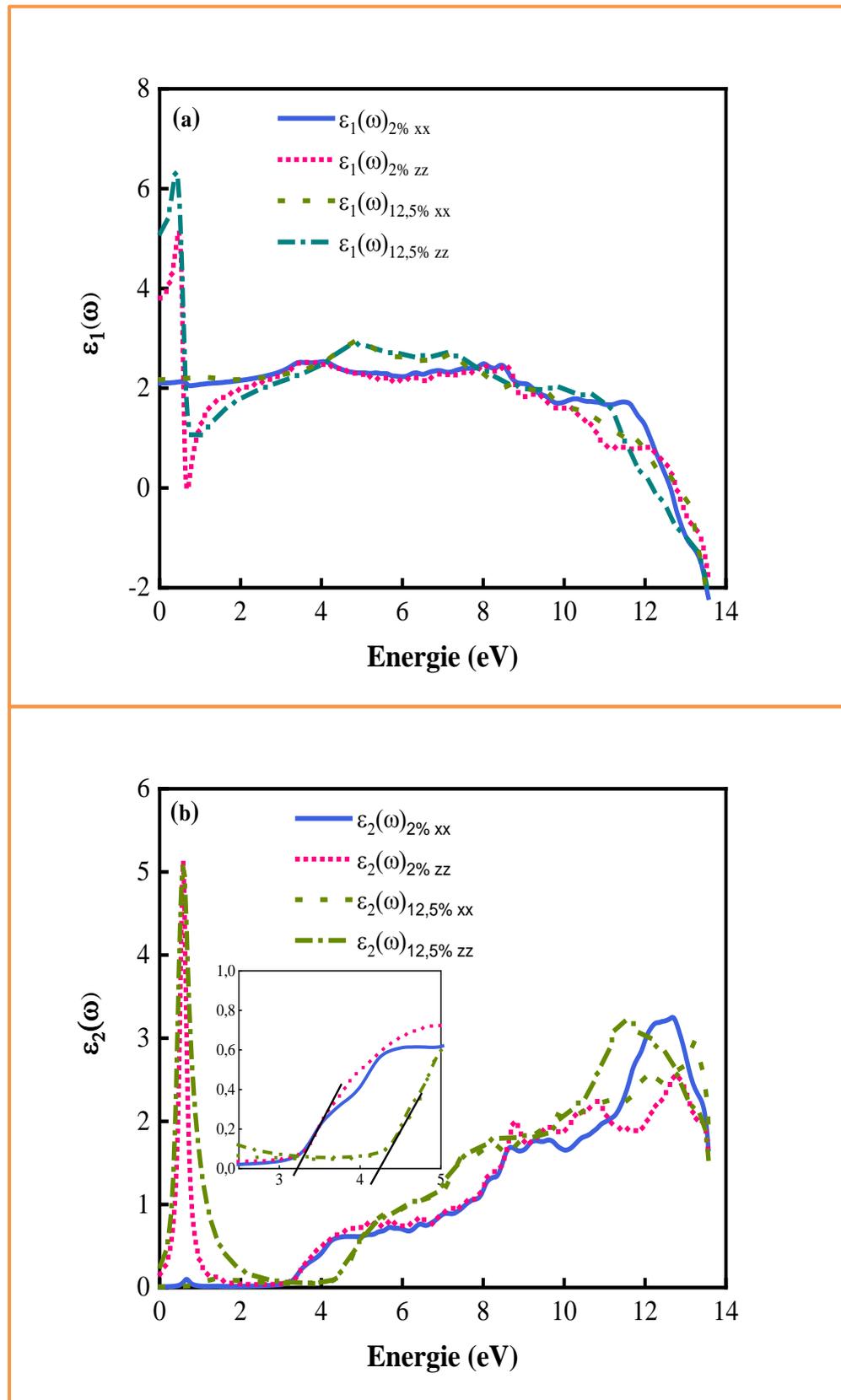
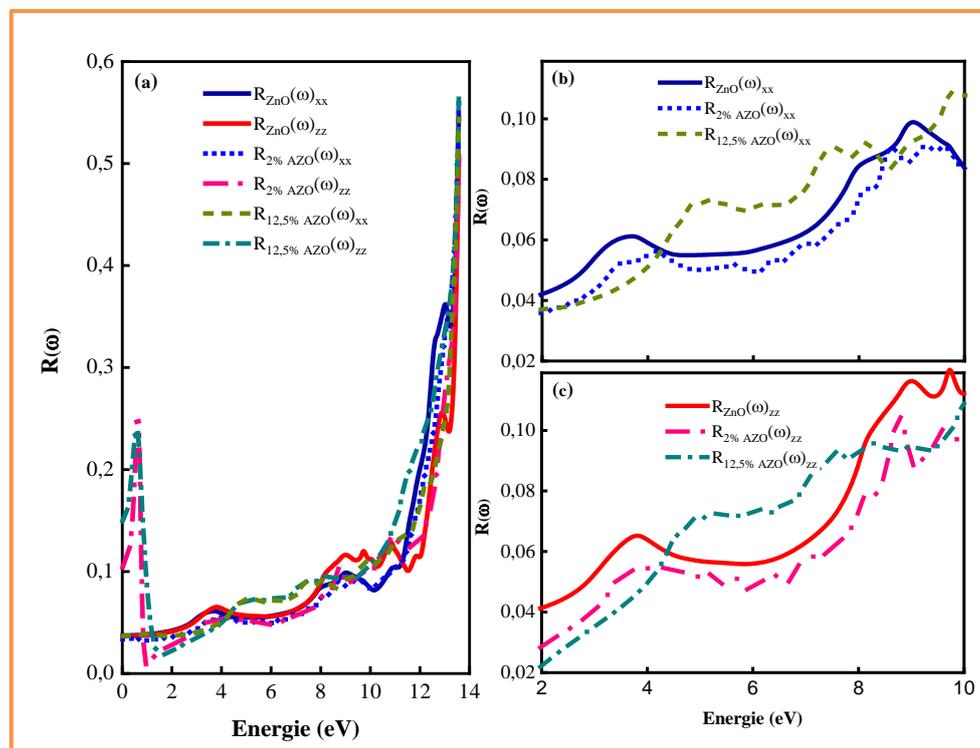


Figure V.6. Fonction diélectrique de ZnO dopé en aluminium à 2 % et à 12,5 %: (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire

## V.5.2 Réflectivité

La figure V.7 montre les spectres  $R(\omega)$  de ZnO pur et dopé en Al à 2 % et 12,5 % en fonction de l'énergie pour les composantes parallèles et perpendiculaires. Par rapport au ZnO pur, on remarque l'apparition dans la courbe  $R(\omega)_{zz}$  d'un nouveau pic élevé positionné à 0,96 eV et 1,64 eV respectivement pour 2 % Al et 12,5 % Al. Ce phénomène pourrait être attribué à la présence d'impuretés introduite par le dopage en aluminium. Notons également la bonne cohérence avec l'observation et l'analyse précédentes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.



**Figure V.6.** Réflectivité calculée pour ZnO pur et dopé en Al à 2 % et à 12,5 %.

De plus, l'effet du dopage conduit à une réduction des valeurs de la réflectivité dans les deux directions de polarisation, cette tendance est mieux illustrée par l'agrandissement des courbes (Fig. V.7b et V.7c). Cette diminution varie selon la polarisation et la concentration de dopage. A titre d'exemple, les résultats obtenus à  $E = 2$  eV sont regroupés dans le tableau V.3.

Afin de mieux quantifier l'effet du dopage sur  $R(\omega)$ , nous avons calculé les variations relatives,  $\Delta R(\omega)$ , définies par la relation :

$$\Delta R_{ii}(\omega) = \frac{R_{n\%Al}(\omega)_{ii} - R_{ZnO}(\omega)_{ii}}{R_{ZnO}(\omega)_{ii}} \quad (V.2)$$

où les indices  $ii$  indiquent la polarisation selon  $xx$  ou  $zz$ ,  $R_{ZnO}(\omega)_{ii}$  est la réflectivité de ZnO pur et  $R_{n\%Al}(\omega)_{ii}$  est la réflectivité de ZnO dopé à  $n\%$  Al ( $n = 2$  et  $12,5$ ). Les variations relatives ainsi déduites sont regroupées au tableau V.3. On constate que  $R(\omega)$  subit une diminution qui peut dépasser 46 %, pour la polarisation  $zz$  pour le ZnO dopé à 12,5% Al. Cependant, pour la polarisation  $xx$ , la faible diminution avec le dopage en Al à 2 %, qui n'atteint que les 14,51 %, reste pratiquement constante pour les deux concentrations de dopage considérées.

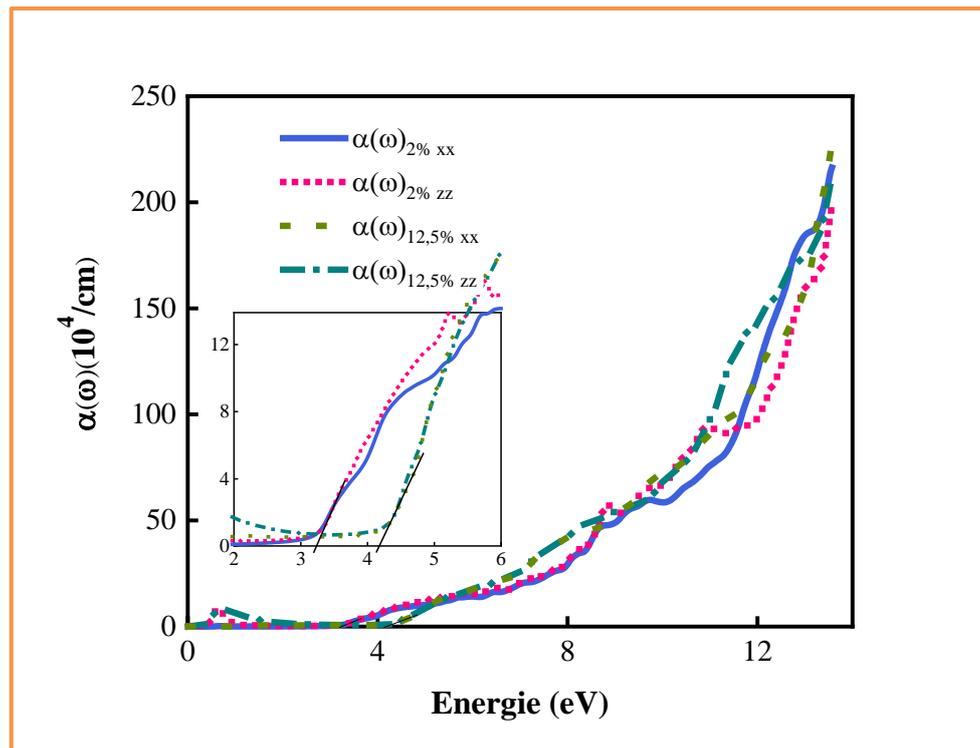
Ce résultat peut être interprété par le fait que l'augmentation du nombre d'atomes était choisie selon la polarisation  $zz$ . La tendance de diminution de la réflectivité avec le dopage de ZnO en aluminium est en bon accord avec les travaux expérimentaux [41] et théoriques [50]. D'autre part, il est bien de noter que la diminution de la réflectivité est un effet positif quant aux diverses applications en optoélectroniques [27]. Évidemment, plus la réflectivité d'un TCO est faible meilleure est son utilisation en composants optoélectroniques.

Tableau V.3. Quantification des diminutions relatives de l'AZO

Matériau	$R(\omega)_{xx}$	$\Delta R(\omega)_{xx}$ (%)	$R(\omega)_{zz}$	$\Delta R(\omega)_{zz}$ (%)
ZnO pur	0,04212	/	0,04138	/
AZO à 2 %	0,03602	14,48	0,02866	30,74
AZO à 12,5 %	0,03601	14,51	0,02228	46,16

### V.5.3 Coefficient d'absorption

La figure V.7 illustre le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour ZnO dopé en Al à 2% et 12,5% pour  $\alpha(\omega)_{xx}$  et  $\alpha(\omega)_{zz}$ . Plusieurs observations peuvent facilement être faites, à savoir :



**Figure V.7.** Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie calculée pour ZnO dopé en Al à 2 % et à 12,5 %.

- Le coefficient d'absorption est très faible dans la gamme du spectre visible pour les deux concentrations, indiquant une transmission élevée dans cette région, en bon accord avec les études expérimentales sur couches minces [51-54].
- L'apparition en AZO d'un nouveau pic élevé des courbes :  $\alpha(\omega)_{2\%zz}$  à 0,96 eV et  $\alpha(\omega)_{12,5\%xx}$  à 1,53 eV, confirmant le pic avec réflectivité obtenu précédemment.
- Pour ZnO dopé à 2 % Al et 12,5 % Al, le coefficient d'absorption est supérieur à celui de ZnO pur dans l'intervalle [3,1 – 6,2eV].
- Une absorption importante (fort pic) le long de la direction zz pour le 2 % Al et le long de la direction xx pour le 12,5 % Al se produise dans l'IR.
- Par rapport au ZnO pur, un phénomène de décalage vers le bleu du seuil de la bande d'absorption est observé qui change avec le dopage en aluminium.
- Le gap d'énergie est estimé à 3,3 eV pour le 2% Al et 4,2 eV pour le 12,5% Al.
- Le décalage vers le bleu qui change avec la concentration en Al est attribué principalement à l'effet Burstein – Moss et également rapporté dans de nombreuses études expérimentales concernant des films minces de ZnO dopés à l'Al [45 + 55-57]
- Toutes ces observations peuvent servir de base à l'étude et à la conception de dispositifs spécifiques de protection contre la lumière.

## V.6. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

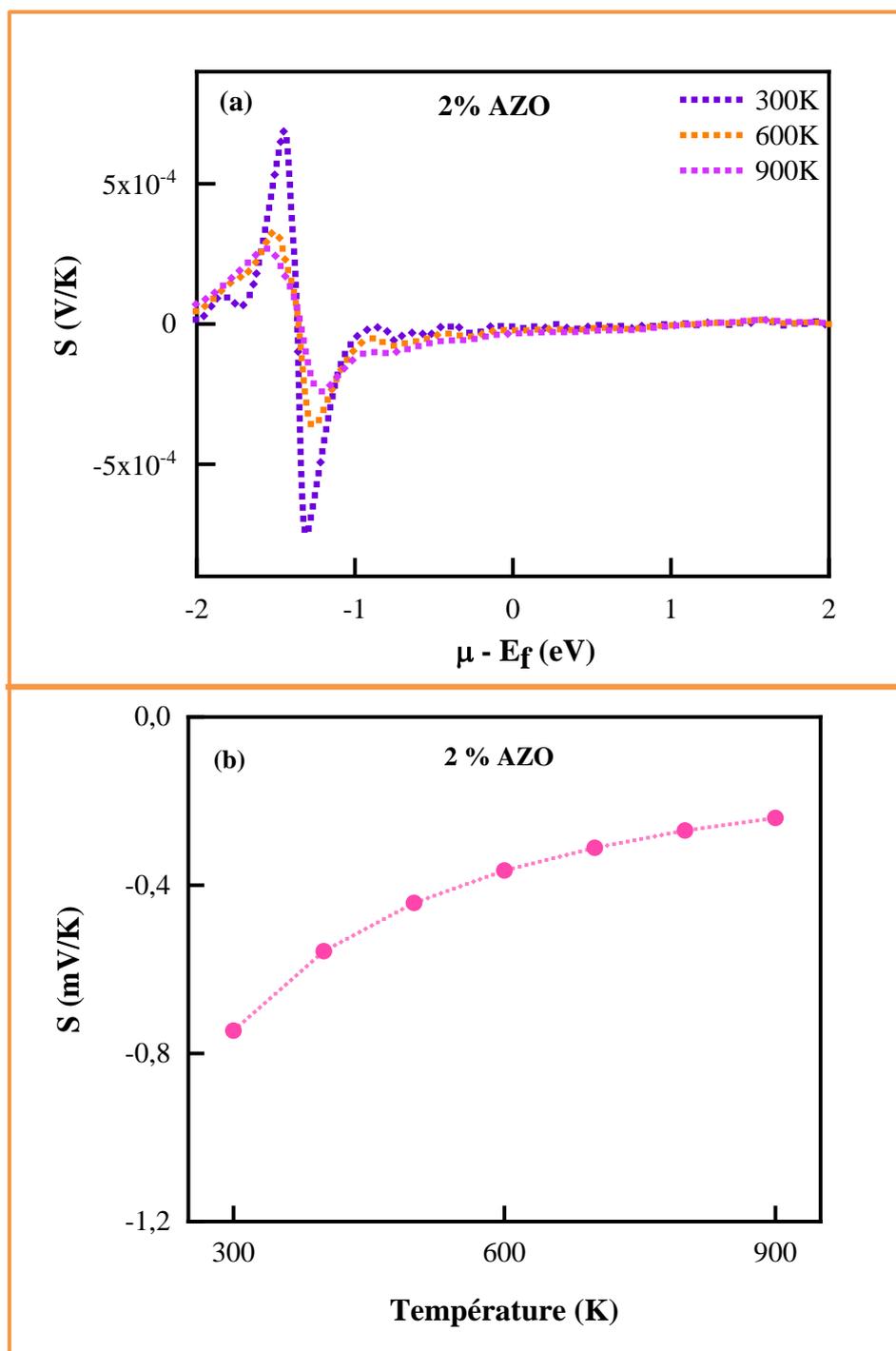
La qualité des matériaux thermoélectriques est déterminée par des paramètres avec des caractéristiques adéquates tels que : un coefficient Seebeck élevé, une haute conductivité électrique, une faible conductivité thermique, un facteur de mérite  $ZT$  élevé, etc. Par ailleurs, un bon rendement nécessite des températures élevées pour améliorer l'efficacité et l'applicabilité de ces matériaux. Ces paramètres ont été déterminés au chapitre précédent pour la phase wurtzite de ZnO pur, en utilisant l'approximation PBE-mBJ. Ainsi, dans cette section, nous suivons la même procédure et les mêmes étapes pour mettre en évidence l'effet de la température et du dopage de l'AZO à 2 % sur ces paramètres que nous comparons également aux data obtenus non seulement pour le ZnO pur mais également pour un dopage en Al plus élevé de 12%.

### V.6.1 Coefficient de Seebeck

La performance et l'efficacité des matériaux thermoélectriques dépendent fortement du coefficient de Seebeck. Ce coefficient indique le type de conduction dans un semi-conducteur : (i) type p lorsque les valeurs de  $S$  sont positives et (ii) type n pour ses valeurs négatives. La figure V.8 illustre le coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour l'AZO à 2% à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K.

Il est clair que les courbes obtenues montrent un comportement quasi-identique : un pic positif net, un pic négatif net et une saturation finale. Cependant, malgré les similitudes dans les allures des courbes, plusieurs divergences et remarques peuvent être faites comme suit :

- Avec l'augmentation des températures, la position du pic se déplace très légèrement vers des potentiels chimiques plus élevés.
- Par rapport au ZnO pur, les positions des pics dans l'AZO se sont déplacées vers des potentiels chimiques plus faibles autour de - 1,5 eV.
- La valeur la plus élevée du coefficient Seebeck,  $S_{AZO2\%} = 0,688$  mV/K pour 2 % Al, obtenu à 300 K dans la région de type p.
- Dans la région n, la valeur absolue maximale est :  $S_{AZO2\%} = 0,746$  mV/K.
- Avec l'augmentation des températures absolues jusqu'à 900 K, la valeur  $S$  (amplitude maximale) diminue jusqu'à  $S_{AZO} = 0,281$  mV/K pour 2 % Al.



**Figure V.8.** Variations du coefficient de Seebeck en fonction (a) du potentiel chimique et (b) de la température pour 2 % Al.

Pour expliquer les observations ci-dessus, rappelons que nous avons déduit que le dopage de ZnO avec l'aluminium conduit à un matériau de type n. De plus, le dopage à 2 at.% conduit à un semi-conducteur dégénéré du fait que la position énergétique du niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction comme l'illustre sa structure de bande électronique calculée (Fig. V.3a). On peut constater qu'au point de haute symétrie  $\Gamma(0, 0, 0)$ , le minimum de la bande de conduction est situé en dessous du niveau de Fermi (fixé à  $E = 0$

eV). Ainsi, cette position du minimum de la bande de conduction pourrait être en partie responsable du déplacement des positions des pics du coefficient de Seebeck (Fig. V.8a) en dessous du potentiel chimique (à  $E = 0$  eV) pour l'AZO à 2 %.

Étant donné que le ZnO pur est un semi-conducteur de type n et les atomes dopants d'Al agissent comme donneurs, nous ne considérons que les valeurs négatives du coefficient de Seebeck. Ainsi, pour mieux illustrer l'effet de la température nous traçons dans la figure V.8b la courbe de  $S$  en fonction de  $T$  dans la plage (300 K - 900 K) pour 2% Al. Il est clair que lorsque la température augmente, le coefficient de Seebeck passe de  $S = -0,746$  mV/K pour  $T = 300$  K à  $S = -0,24$  mV/K pour  $T = 900$ K. Pour comparaison, les valeurs déduites pour le ZnO pur et dopé en Al à 2% et 12,5 % sont regroupées dans le tableau V.4. On constate l'existence d'un double effet sur le coefficient de Seebeck : (i) effet du dopage et (ii) effet de la température.

**Tableau V.4.** Effet de la température sur le coefficient de Seebeck pour ZnO pur et dopé en Al à 2 % et 12,5 %.

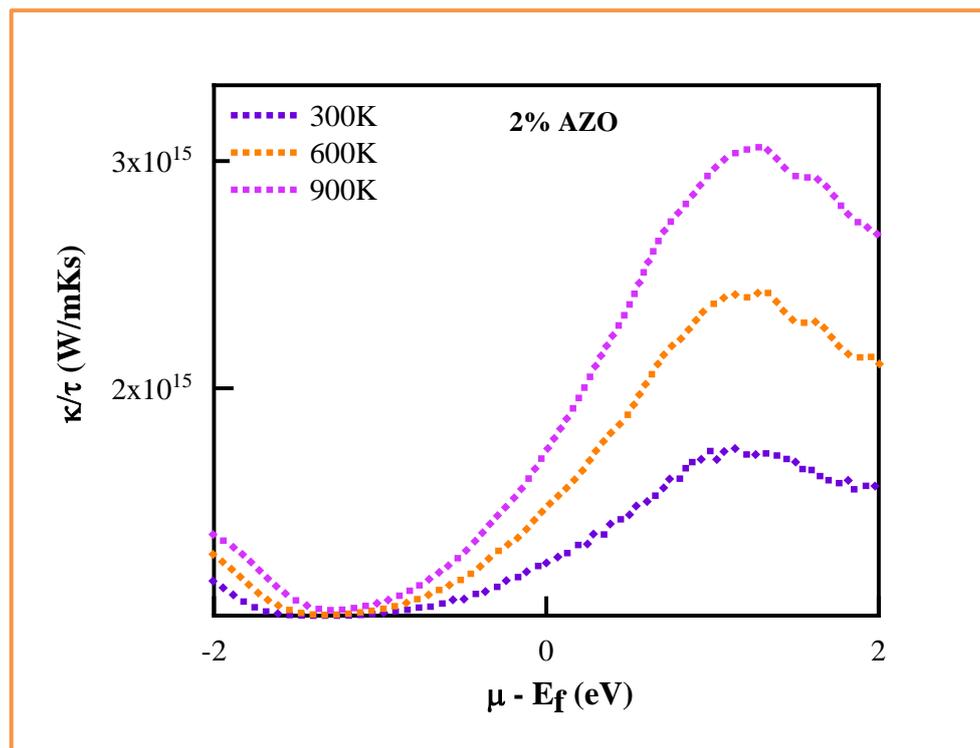
		300 K	400 K	500 K	600 K	709 K	800 K	900 K
$S$ (mV/K)	ZnO pur	-1,16	-0,86	-0,67	-0,554	-0,468	-0,405	-0,356
	2 % Al	-0,746	-0,557	-0,442	-0,365	-0,311	-0,27	-0,24
	12,5 % Al	-0,0177	-0,0142	-0,0155	-0,0129	-0,0118	-0,011	-0,0105

En effet, lorsque le dopage en Al augmente de zéro (ZnO pur) jusqu'à 12,5% le coefficient de Seebeck passe (i) de  $-1,16$  mV/K à  $-0,0177$  mV/K pour  $T= 300$  K et (ii) de  $-0,356$  mV/K à  $-0,0105$  mV/K pour  $T= 900$  K. Cette tendance est également valable pour le dopage à 2 % dans toute la gamme de températures étudiées (300 k – 900K). Par ailleurs, lorsque la température augmente, le coefficient de Seebeck du 12,5 % Al passe de  $(-0,0177$  mV/K à  $T = 300$  K) à  $(-0,0105$  mV/K à  $T = 900$  K) et celui de 2% AZO de  $(-0,0746$  mV/K à  $T = 300$  K) à  $(-0,024$  mV/K à  $T = 900$  K).

La variation du coefficient de Seebeck peut être expliquée par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges (les électrons) lors du dopage de ZnO par les atomes donneurs de l'aluminium. Ainsi, cette étude porte une nouvelle approche pour réaliser des matériaux à base de ZnO avec les coefficients de Seebeck élevés. Ces semi-conducteurs peuvent être utilisés pour les convertisseurs thermoélectriques et les applications des électrodes transparents.

## V.6.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique est un autre paramètre fondamental pour l'évaluation des performances photoélectriques [58]. La figure V.9 représente les variations typiques de  $\kappa/\tau$  en fonction du potentiel chimique à différentes températures (300 K, 600 K, 900 K) pour le ZnO dopé en Al à 2%. Lorsque le potentiel chimique augmente de -2 eV à +2 eV, on remarque que toutes les courbes possèdent une allure semblable : une diminution initiale, suivie d'une quasi-saturation pour les plus faibles valeurs de  $\kappa$  et enfin une forte augmentation finale pour les valeurs élevées de  $\kappa$ . La région de saturation des plus basses valeurs se situe autour de -1 eV et les valeurs maximales aux alentours de  $\approx 1,2$  eV. Cependant, l'allure générale de ces courbes décroît lorsque la température augmente. En fait, le maximum  $\kappa/\tau$  diminue de  $\sim 3.3 \times 10^{15}$  W/mKs à  $T = 900$  K à  $\sim 0,6 \times 10^{15}$  W/mKs à 300 K, donc la conductivité thermique dépend fortement de la température contrairement à la conductivité électrique.



**Figure V.9.** Variations de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour 2% Al à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K.

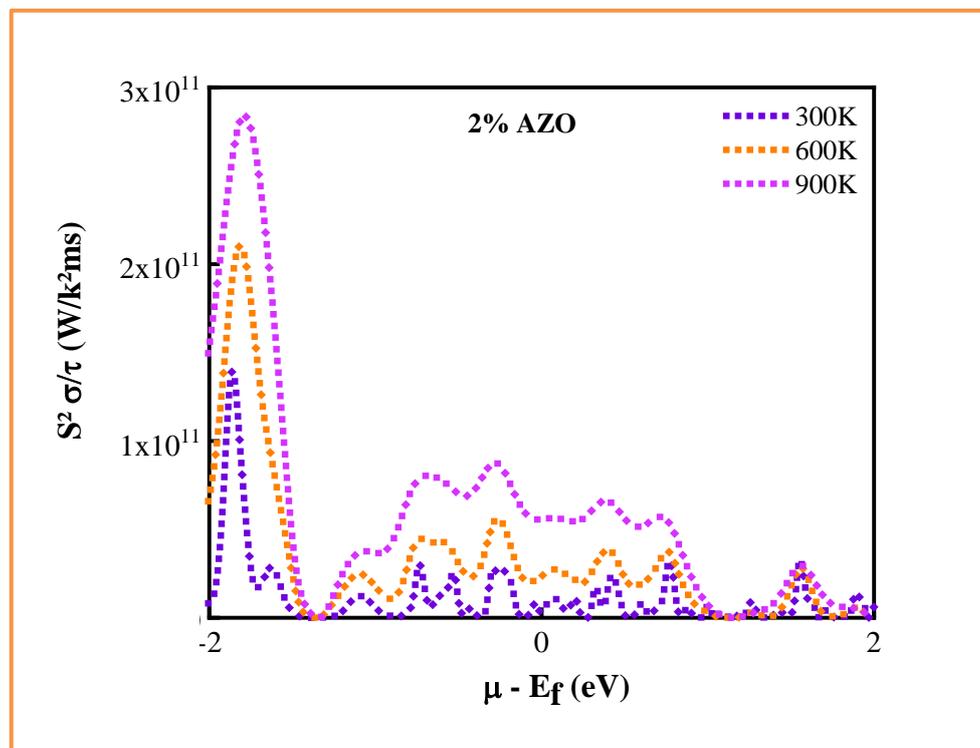
Par ailleurs, par rapport à ZnO pur (Fig IV. 13) la conductivité thermique de l'AZO à 2 % a diminué de  $2 \times 10^{16}$  W/mKs pour  $T = 900$  K à  $0,5 \times 10^{16}$  W/mKs pour  $T = 300$  K. Il est

à noter que cette diminution avec le dopage est obtenue pour toutes les autres températures dans la gamme (300 K - 900 K) aussi bien pour le faible dopage en Al à 2% que pour le fort dopage à 12,5%. Ce comportement est en bon accord avec la littérature [59, 60 – 62].

La valeur élevée de la conductivité thermique peut être attribuée à la structure du réseau de ZnO après le dopage en Al. Quant à la décroissance de la conductivité thermique avec l'augmentation du dopage, elle était confirmée par des travaux expérimentaux et attribué à l'amélioration de la diffusion des phonons [60, 61]. En outre, l'augmentation du taux de dopage peut entraîner une diffusion aléatoire de phonons induite par les sites Al [61]. Ainsi, la diminution de la conductivité thermique qui entraîne une amélioration des performances thermoélectriques [62] peut être réalisée grâce (i) au dopage de ZnO par l'aluminium à différentes concentrations et (ii) à l'augmentation de la température.

### V.6.3 Facteur de puissance

Le facteur de puissance,  $PF = \sigma S^2$ , représente la contribution électrique de l'ensemble des performances photoélectriques. Ce facteur, calculé à partir de  $PF = \sigma S^2/\tau$ , en fonction du potentiel chimique pour l'AZO dopé à 2 % est représenté par la figure V.10 à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K.

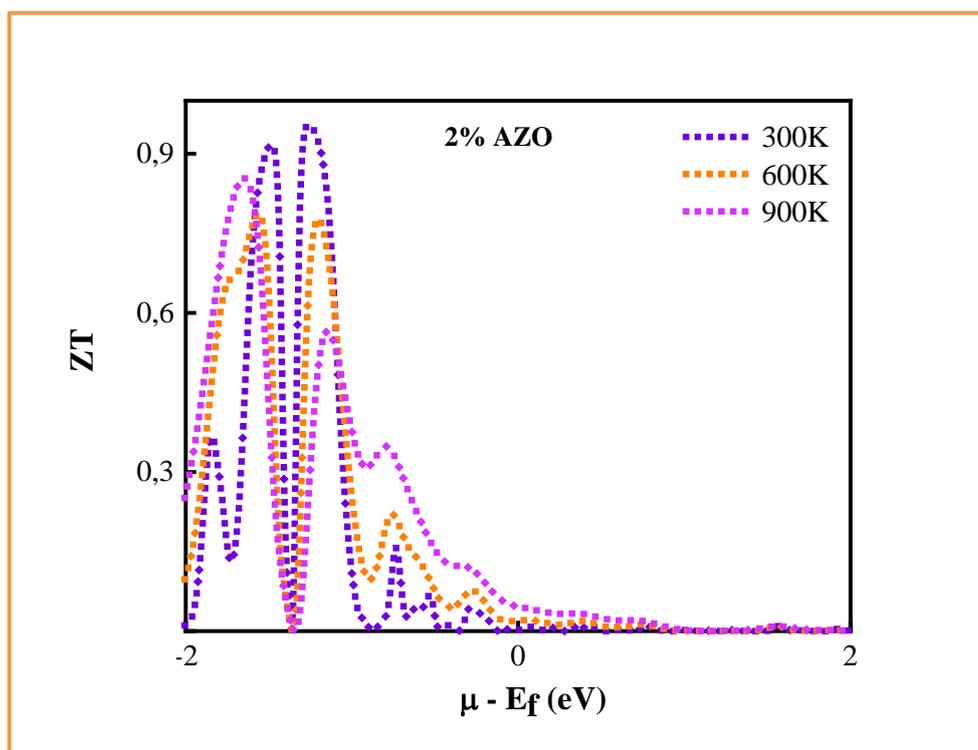


**Figure V.10.** Variations du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour 2 % Al à différentes températures : 300 K, 600 K et 900 K.

On constate que les valeurs maximales du facteur de puissance décroissent de  $2,9 \times 10^{11}$  W/K<sup>2</sup>ms à  $1,4 \times 10^{11}$  W/K<sup>2</sup>ms lorsque la température augmente respectivement de 300 K à 900 K. Par ailleurs, les positions des pics se sont déplacées, par rapport au ZnO pur, vers des niveaux inférieurs du potentiel chimique (-1,75 eV). En outre, cette diminution du coefficient de Seebeck avec l'augmentation de la température a été également obtenue pour le ZnO pur.

#### V.6.4 Facteur de mérite

Le défi de la communauté scientifique est de trouver des matériaux avec un facteur de mérite élevé. Le facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour AZO est illustré par la figure V.11 à différentes températures. On remarque deux pics élevés dont les valeurs maximales se rapprochent de l'unité à température ambiante. Lorsque la température augmente jusqu'à 900 K, la hauteur des pics diminue légèrement jusqu'à 0,8. Ainsi, ces matériaux peuvent être utilisés comme de bons dispositifs thermoélectriques pour lesquels ZT doit être aussi proche que possible de l'unité [58, 63,64].



**Figure V.11.** Variations du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour 2% AZO à différentes températures 300 K, 600 K et 900 K.

## V.7 CONCLUSIONS

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'oxyde de zinc dopé avec différentes concentrations d'aluminium ont été étudiées, analysées et comparées numériquement à l'aide du code Wien2k. Nos investigations ont été menées via l'approximation optimisée PBE-mBJ et sur la structure wurtzite qui est la plus stable de ZnO. Nous avons opté pour une supercellule hexagonale  $2 \times 2 \times 6$  qui comprend 48 atomes d'oxygène et 48 atomes de zinc dans laquelle un atome de Zn est remplacé par un atome d'Al ; correspondant ainsi à un dopage de 2 % at. D'autres dopages de 6,5 % et 12,5 % ont été également considérés. Plusieurs résultats intéressants ont été établis.

- ✓ Les paramètres de la cellule AZO diminuent avec le dopage entraînant une diminution du volume de la supercellule en raison de la grande différence d'électronégativité et de rayons atomiques des atomes de Zn et d'Al.
- ✓ Similairement au ZnO pur, le gap d'énergie est également direct pour l'AZO (au point de haute symétrie,  $\Gamma$ ).
- ✓ Le gap optique augmente de 2,81 eV pour ZnO pur pour devenir 3,3 eV pour 2 % Al; 4,2 eV pour 6,25 % Al et 4,2 eV pour 12,5 % Al. Cet élargissement du gap optique est attribué au décalage de Moss – Burstein qui apparaît dans les films de ZnO fortement dopés. Il est à noter que l'augmentation du gap optique améliore simultanément la conductivité électrique et la transparence optique et ouvre ainsi d'autres perspectives d'applications en optoélectronique.

De plus, aux basses énergies, la fonction diélectrique pour l'AZO à 2 % présente deux différences principales à comparer au ZnO pur l'apparition d'une très forte fluctuation de  $\epsilon_1(\omega)$  et d'un pic élevé pour les courbes  $\epsilon_2(\omega)$ . Quant à la réflectivité, un nouveau pic élevé de la courbe  $R(\omega)_{zz}$  est apparu à 0,96 eV, ce qui a été attribué au nouveau spectre d'impuretés introduit par le dopage à l'Al. Aussi, nous avons remarqué que l'effet dopant réduit les valeurs de la réflectivité beaucoup plus dans la direction  $zz$  jusqu'à 46,16 % à comparer à la polarisation  $xx$ . Pour l'absorption optique, outre les similitudes globales des courbes pour le ZnO pur et dopé, on observe pour ce dernier que (i) le coefficient d'absorption est plus élevé dans la gamme (3,1 – 6,2 eV), (ii) une absorption importante (fort pic) le long de la direction  $zz$  se produit dans l'IR, et (iii) un petit phénomène de décalage vers le bleu est obtenu dans le 2 at. % AZO.

Pour les propriétés thermoélectriques, nous avons étudié les effets du potentiel chimique sur le coefficient de Seebeck, les conductivités électriques et thermiques, le facteur de puissance et le facteur de mérite à des températures variant de 300 K à 900 K. Il ressort, tout comme le ZnO pur, l'AZO avec un facteur de mérite qui se rapproche, à température ambiante, de l'unité, est un bon matériau thermoélectrique et sa conductivité thermique est fortement affectée par l'augmentation de la température.

## RÉFÉRENCES

- [1] Galazka, Z. (2020). *Transparent Semiconducting Oxides: Bulk Crystal Growth and Fundamental Properties*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003045205>
- [2] Xu, R., Min, L., Qi, Z., Zhang, X., Jian, J., Ji, Y., Qian, F., Fan, J., Kan, C., Wang, H., Tian, W., Li, L., Li, L., & Yang, H. (2020). Perovskite transparent conducting oxide for the design of a transparent, flexible, and self-powered perovskite photodetector. *ACS applied materials & interfaces*, 12(14), 16462-16468. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01298>
- [3] Chavan, G. T., Kim, Y., Khokhar, M. Q., Hussain, S. Q., Cho, E. C., Yi, J., Ahmad, Z., Rosaiah, P., & Jeon, C. W. (2023). A Brief Review of Transparent Conducting Oxides (TCO): The Influence of Different Deposition Techniques on the Efficiency of Solar Cells. *Nanomaterials*, 13(7), 1226. <https://doi.org/10.3390/nano13071226>
- [4] Ginley, D. S., & Perkins, J. D. (2010). Transparent conductors. In *Handbook of transparent conductors* (pp. 1-25). Boston, MA: Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_1)
- [5] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor science and technology*, 20(4), S35. <http://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
- [6] Feng, C., Chen, Z., Li, W., Zhang, F., Li, X., Xu, L., & Sun, M. (2019). First-principle calculation of the electronic structures and optical properties of the metallic and nonmetallic elements-doped ZnO on the basis of photocatalysis. *Physica B: Condensed Matter*, 555, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.043>
- [7] Qi, K., Xing, X., Zada, A., Li, M., Wang, Q., Liu, S. Y., Lin, H., & Wang, G. (2020). Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: experimental and DFT studies. *Ceramics International*, 46(2), 1494-1502. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.116>
- [8] Hou, Q., Jia, X., Xu, Z., Zhao, C., & Qu, L. (2018). Effects of Li doping and point defect on the magnetism of ZnO. *Ceramics International*, 44(2), 1376-1383. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.002>
- [9] Daksh, D., & Agrawal, Y. K. (2016). Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review. *Reviews in Nanoscience and Nanotechnology*, 5(1), 1-27. <https://doi.org/10.1166/rnn.2016.1071>

- [10] Ren, J., Wu, J. X., & Liu, P. P. (2023). Controlling the electronic and magnetic properties of ZnO monolayer by rare-earth atoms substitutional doping. *Physica B: Condensed Matter*, 652, 414661. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414661>
- [11] Pathak, T. K., Swart, H. C., & Kroon, R. E. (2018). Structural and plasmonic properties of noble metal doped ZnO nanomaterials. *Physica B: Condensed Matter*, 535, 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.06.074>
- [12] Hou, Q., Xi, D., Li, W., Jia, X., & Xu, Z. (2018). First-principles research on the optical and electrical properties and mechanisms of In-doped ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 537, 258-266. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.026>
- [13] Wu, M., Yu, S., Chen, G., He, L., Yang, L., & Zhang, W. (2015). Structural, optical, and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 324, 791-796. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.039>
- [14] Tsay, C. Y., Cheng, H. C., Tung, Y. T., Tuan, W. H., & Lin, C. K. (2008). Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 517(3), 1032-1036. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.030>
- [15] Yang, J., Jiang, Y., Li, L., & Gao, M. (2017). Structural, morphological, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO transparent conducting thin films. *Applied Surface Science*, 421, 446-452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.079>
- [16] Li, C., & Hou, Q. (2018). Effects of Y doping with point defects on the ferromagnetic properties of ZnO (0001)-Zn polar surface. *Applied Surface Science*, 459, 393-396. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.012>
- [17] Jia, X. F., Hou, Q. Y., Xu, Z. C., & Qu, L. F. (2018). Effect of Ce doping on the magnetic and optical properties of ZnO by the first principle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.037>
- [18] Khuili, M., Fazouan, N., Abou El Makarim, H., Atmani, E. H., Abbassi, A., & Rai, D. P. (2020). (Li, F) co-doped ZnO: Optoelectronic devices applications. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106645. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106645>
- [19] El Hallani, G., Fazouan, N., Liba, A., & Khuili, M. (2016). The effect of sol aging time on Structural and Optical properties of sol gel ZnO doped Al. In *Journal of Physics: Conference Series*, 758, 1-012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/758/1/012021>
- [20] Khuili, M., Fazouan, N., Abou El Makarim, H., Atmani, E. H., & Houmad, M. (2020). Improvement of optical properties of Mg doped ZnO by nanostructuring for applications in optoelectronics. *Materials Research Express*, 7(2), 025043. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab748b>

- [21] Khuili, M., Fazouan, N., Abou El Makarim, H., Atmani, E. H., & Houmad, M. (2020). Improvement of optical properties of Mg doped ZnO by nanostructuring for applications in optoelectronics. *Materials Research Express*, 7(2), 025043. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.061>
- [22] Anandh, B. A., Shankar Ganesh, A., Sakthivel, R., Tamilselvan, K., & Kannusamy, R. (2018). Structural, morphological and optical properties of aluminium doped ZnO thin film by dip-coating method. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(3), 1619-1624. <http://ir.psgcas.ac.in/id/eprint/254>
- [23] Cranton, W. M., Kalfagiannis, N., Hou, X., Ranson, R., & Koutsogeorgis, D. C. (2016). Enhanced electrical and optical properties of room temperature deposited Aluminium doped Zinc Oxide (AZO) thin films by excimer laser annealing. *Optics and Lasers in Engineering*, 80, 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2015.12.010>
- [24] Karim, M. R., Sheikh, M. R. K., Yahya, R., Salleh, N. M., & Azzahari, A. D. (2015). Synthesis of polymerizable liquid crystalline monomers and their side chain liquid crystalline polymers bearing azo-ester linked benzothiazole mesogen. *Colloid and Polymer Science*, 293, 1923-1935. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3578-8>
- [25] Yan, X., Ma, J., Xu, H., Wang, C., & Liu, Y. (2016). Fabrication of silver nanowires and metal oxide composite transparent electrodes and their application in UV light-emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(32), 325103. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/32/325103>
- [26] Porrawatkul, P., Nuengmatcha, P., Kuyyogsuy, A., Pimsen, R., & Rattanaburi, P. (2023). Effect of Na and Al doping on ZnO nanoparticles for potential application in sunscreens. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 240, 112668. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2023.112668>
- [27] Zarhri, Z., Dzul, M. B. C., Ziat, Y., Torrez, L. F. J., Oubram, O., & Ifguis, O. (2022). Comparative study of optical properties of ZnO Zinc Blend and Rock Salt structures, TB-mBJ and GGA approximations. *Physica B: Condensed Matter*, 634, 413798. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413798>
- [28] Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Leontie, L., Doroftei, C., Carlescu, A., Bulai G, Mothudi B, Zorkani I, & Jorio, A. (2022). Microstructural, FTIR and Raman spectroscopic study of Rare earth doped ZnO nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, 53, 319-323. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.144>

- [29] Singh, R., & Mukherjee, S. K. (2022). Correlation of structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO TCOs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(9), 6969-6980. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07876-9>
- [30] Abd Hamid, N. E., Abdullah, M. H., Yusoff, M. Z. M., Azurahaman, C., & Abdullah, C. (2022). Simulation of Metal Contacts on the Al Doped ZnO Photoconductive Sensor. *Int. J. Electroactive Mater*, 10, 12-17. <https://www.electroactmater.com/index.php/volume-10-2022?id=60&subid=426>
- [31] Doghmane, N. E. A., Chettibi, S., Challali, F., Chelouche, A., & Touam, T. (2022). Confocal magnetron sputtering deposition of Cu/AZO bilayer structures: effect of Cu thickness on microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(36), 26717-26727. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09338-8>
- [32] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1). [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/usersguide.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf)
- [33] Qu, X., Wang, W., Lv, S., & Jia, D. (2011). Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. *Solid State Communications*, 151(4), 332-336. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.020>
- [34] Madsen, G. K., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>
- [35] Jantrasee, S., Moontragoon, P., & Pinitsoontorn, S. (2016). Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: experiment and simulation. *Journal of Semiconductors*, 37(9), 092002. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/9/092002>
- [36] Zhao, Y., Shang, Y., Li, C., Gong, J., & Yang, P. (2013). Comparisons of In/Al doped ZnO on the density of states based on first-principles. *International Journal of Materials and Structural Integrity*, 7(4), 270-279. <https://doi.org/10.1504/IJMSI.2013.057924>
- [37] Sikam, P., Moontragoon, P., Ikonic, Z., Kaewmaraya, T., & Thongbai, P. (2019). The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO: DFT and experimental approaches. *Applied Surface Science*, 480, 621-635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.255>
- [38] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

- [39] Sivaganesh, D., Saravanakumar, S., Sivakumar, V., Ali, K. S., Akapo, E., Alemayehu, E., Rajajeyaganthan, R., & Saravanan, R. (2019). Structural, optical and charge density analysis of Al doped ZnO Materials. *Journal of materials science: materials in electronics*, 30(3), 2966-2974. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00574-5>
- [40] Pham, A. T. T., Vo, P. T. N., Ta, H. K. T., Pham, N. K., Lai, H. T., Tran, H. N. T., Tran, V. C., Doan, T. L. H., Park, S., & Phan, T. B. (2020). Dopants and induced residual stress-controlled thermoelectric properties of ZnO thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 261, 114712. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114712>
- [41] Wang, M., Lee, K. E., Hahn, S. H., Kim, E. J., Kim, S., Chung, J. S., Shin, E.A., & Park, C. (2007). Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Materials Letters*, 61(4-5), 1118-1121. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.065>
- [42] Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical review*, 93(3), 632. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>
- [43] Moss, T. (1954). The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67(10), 775. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>
- [44] Dixon, S. C., Scanlon, D. O., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2016). n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(29), 6946-6961. <https://doi.org/10.1039/C6TC01881E>
- [45] Slassi, A., Naji, S., Benyoussef, A., Hamedoun, M., & El Kenz, A. (2014). On the transparent conducting oxide Al doped ZnO: First Principles and Boltzmann equations study. *Journal of alloys and compounds*, 605, 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.177>
- [46] Papadimitriou, D. N. (2022). Engineering of optical and electrical properties of electrodeposited highly doped Al: ZnO and In: ZnO for cost-effective photovoltaic device technology. *Micromachines*, 13(11), 1966. <https://doi.org/10.3390/mi13111966>
- [47] Alkahtani, E. A., Merad, A. E., Boufatah, M. R., & Benosman, A. (2017). DFT investigation of structural, electronic and optical properties of pure and Er-doped ZnO: Modified Becke-Johnson exchange potential. *Optik*, 128, 274-280. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.032>
- [48] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, A., Cho, A.-J., & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>

- [49] Sernelius, B. E., Berggren, K. F., Jin, Z. C., Hamberg, I., & Granqvist, C. G. (1988). Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B*, 37(17), 10244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10244>
- [50] Jin, Z., Qiao, L., Guo, C., He, Z., Liu, L., & Rong, M. (2016). First-principle study of electrical and optical properties of (Al, Sn) co-doped ZnO. *Optik*, 127(4), 1988-1992. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.224>
- [51] Crossay, A., Buecheler, S., Kranz, L., Perrenoud, J., Fella, C. M., Romanyuk, Y. E., & Tiwari, A. N. (2012). Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 101, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.008>
- [52] Kang, D. W., Kuk, S. H., Ji, K. S., Lee, H. M., & Han, M. K. (2011). Effects of ITO precursor thickness on transparent conductive Al doped ZnO film for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 138-141. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.068>
- [53] Li, J., Xu, J., Xu, Q., & Fang, G. (2012). Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process. *Journal of alloys and compounds*, 542, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.075>
- [54] Fang, D., Lin, K., Xue, T., Cui, C., Chen, X., Yao, P., & Li, H. (2014). Influence of Al doping on structural and optical properties of Mg-Al co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Journal of alloys and compounds*, 589, 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.061>
- [55] Liu, Y., Li, Q., & Shao, H. (2009). Optical and photoluminescent properties of Al-doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 485(1-2), 529-531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.019>
- [56] Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. (2008). Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), 1425-1428. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.06.085>
- [57] Mazilu, M., Tigau, N., & Musat, V. (2012). Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate. *Optical Materials*, 34(11), 1833-1838. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.010>

- [58] Khuili, M., Bounbaa, M., Fazouan, N., Abou Elmakarim, H., Sadiki, Y., Al-Qaisi, S., Allaoui, I., Maskar, E., Chahid, E., H., & Maher, K. (2023). First-principles study of structural, elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of B-site-ordered quadruple perovskite  $Ba_4Bi_3NaO_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 322, 123955. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123955>
- [59] Matiullah, Wang, C. L., Su, W. B., Zaman, A., Ullah, I., Zhai, J. Z., & Liu, D. K. (2018). Effects of sintering atmospheres on thermoelectric properties, phase, microstructure and lattice parameters c/a ratio of Al, Ga dual doped ZnO ceramics sintered at high temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 9555-9563. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8990-7>
- [60] Nam, W. H., Lim, Y. S., Choi, S. M., Seo, W. S., & Lee, J. Y. (2012). High-temperature charge transport and thermoelectric properties of a degenerately Al-doped ZnO nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29), 14633-14638. <https://doi.org/10.1039/C2JM31763J>
- [61] Cai, K. F., Müller, E., Drašar, C., & Mrotzek, A. (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 104(1-2), 45-48. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00280-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00280-0)
- [62] Zhang, L., Tosho, T., Okinaka, N., & Akiyama, T. (2008). Thermoelectric properties of solution combustion synthesized Al-doped ZnO. *Materials transactions*, 49(12), 2868-2874. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW200801>
- [63] Sun, J., Wang, H. T., He, J., & Tian, Y. (2005). Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Physical Review B*, 71(12), 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132>
- [64] Takeuchi, T. (2009). Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials transactions*, 50(10), 2359-2365. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009143>

## Chapitre VI

### DÉTERMINATION EXPERIMENTALE DES PROPRIÉTÉS DE BICOUCHES AZO/Cu et Cu/AZO: EFFETS DU SUBSTRAT ET DE L'ÉPAISSEUR DE Cu

VI.1	INTRODUCTION.	183
VI.2	ELABORATION DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO	184
VI.3	ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'AZO/Cu	185
	V.3.1 Analyse par DRX	185
	V.3.2 Taille des cristallites	188
VI.4	TOPOGRAPHIE DE BICOUCHES AZO/Cu	189
VI.5	CARACTERISATIONS OPTIQUES AZO/Cu	192
	V.5.1 Transmittance	192
	V.5.2 Photoluminescence	195
VI.6	PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES AZO/Cu	199
VI.7	ÉTUDE COMPARATIVE DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO	
	VI.7.1 Analyse structurale et topographique	204
	VI.7.2 Propriétés optiques	204
	VI.7.3 Paramètres électriques	206
VI.7	CONCLUSIONS	208
	RÉFÉRENCES	210

## VI.1 INTRODUCTION

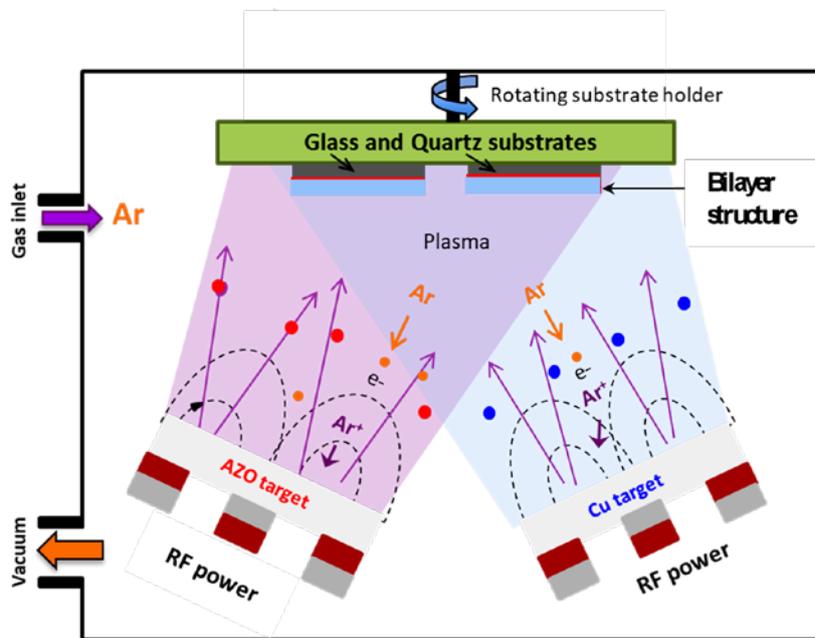
En raison de ses excellentes propriétés optiques et électriques, l'oxyde de zinc est considéré comme l'un des meilleurs candidats potentiels pour des applications performantes en composants optoélectroniques, capteurs, cellules solaires, dispositifs à l'échelle micro et nanométrique [1]. Ses propriétés peuvent être améliorées grâce à son dopage par un grand nombre d'éléments appartenant à différents groupes et familles, en particulier par l'aluminium (AZO), [2]. En outre, pour améliorer davantage les propriétés globales de l'AZO, de nouvelles structures bicouches et multicouches combinant métal et AZO, sont actuellement au centre d'intérêt croissant par la communauté scientifique afin de développer de nouveaux composants et de nouvelles applications surtout en électronique flexible [3].

Les bicouches AZO/métal et/ou métal/AZO qui peuvent être élaborées par plusieurs méthodes physiques, nécessitent un choix judicieux des conditions de dépôt pour obtenir des films uniformes et reproductibles avec une haute qualité et une épaisseur bien contrôlée. Ainsi, le système de pulvérisation magnétron radio fréquence multi-sources en configuration confocale [4] reste le plus adapté pour la préparation des structures combinée métal/AZO déposées sur différents types de substrats. Dans ce contexte, nous utilisons cette technique, pour élaborer et caractériser expérimentalement des bicouches AZO/Cu. Ces bicouches sont actuellement au centre d'intérêt de la recherche scientifique, pour une meilleure compréhension des phénomènes physiques et une optimisation de leurs propriétés structurales, optiques et électriques.

Dans ce chapitre, nous menons une investigation expérimentale qui englobe aussi bien la préparation que la caractérisation de bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en verre et en quartz cristallin. A cet effet, nous rappelons les conditions optimales d'élaboration de ces bicouches. Ensuite, nous présentons les résultats et les analyses de différentes propriétés obtenues par les techniques de caractérisation adéquates : propriétés structurales par la diffraction des rayons X (DRX), topographiques et rugosité de la surface par la microscopie à force atomique, caractérisations optiques par spectrophotométrie et mesures électriques par effet Hall. Enfin, pour enrichir et comparer les résultats précédents, nous considérons également des bicouches inversement déposées sous des substrats en verre, soit Cu/AZO, que nous caractérisons par les mêmes techniques précédentes.

## VI.2 ÉLABORATION DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO

Pour assurer la production de couches minces homogènes, reproductibles et de haute qualité, nous avons employé un système de pulvérisation magnétron RF multi-sources en configuration confocale, comme illustré schématiquement à la figure VI.1. Dans ce système, les substrats sont montés sur un support rotatif placé au centre de la chambre, tandis que les cibles sont disposées à un angle de 25° de part et d'autre de l'axe vertical. Il est important de noter que ce système de pulvérisation permet un contrôle précis de l'épaisseur des films à l'échelle nanométrique, grâce à un calibrage in situ effectué avec une microbalance en quartz cristallin.



**Figure VI.1.** Représentation schématique du système de pulvérisation RF multi-sources en configuration confocale.

Les couches AZO ou Cu sont consécutivement déposées à température ambiante. Pour les bicouches AZO/Cu, les couches minces de cuivre sont déposées en premier sur le substrat voulu suivies du dépôt de l'AZO avec une épaisseur fixe. Cette séquence est répétée pour obtenir différentes épaisseurs de Cu (4, 7, 10 et 13 nm) aussi bien sur les substrats en verre qu'en quartz. Cependant, pour les bicouches Cu/AZO, la couche AZO avec une épaisseur fixe est déposée en premier sur le substrat en verre, suivie du dépôt de Cu avec les mêmes épaisseurs que pour les bicouches AZO/Cu. Par ailleurs, avant chaque processus de dépôt, il est nécessaire (i) de nettoyer les substrats par ultrasons en utilisant l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée et (ii) d'effectuer une pré-pulvérisation afin d'éliminer les contaminants présents sur la surface de la cible et de stabiliser le processus de pulvérisation.

Pour mener à bien nos investigations, les conditions optimales et les procédures de dépôt suivantes ont été adoptées :

- Dépôt séquentiel de bicouches AZO/Cu avec différentes épaisseurs de Cu sur des substrats en verre ou en quartz (25 x 15 mm et 1 mm d'épaisseur).
- Utilisation de cibles circulaires (2 pouces de diamètre) : (i) cible ZnO céramique (99,99% de pureté), (ii) cible AZO céramique (99,99% de pureté, ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 98:2 wt%) et (iii) cible Cu métallique (99,995% de pureté).
- Pression de base dans la chambre à vide d'environ  $2 \times 10^{-5}$  Pa.
- Pression de travail fixée à 0,5 Pa et maintenue constante à l'aide d'un contrôleur de débit massique, avec un flux de 20 sccm d'argon (99,999% de pureté).
- Distance cible-substrat fixée à 9 cm.
- Vitesse de rotation du porte-échantillon maintenue à 10 tours par minute pour garantir l'uniformité du dépôt.
- Puissance de pulvérisation de 50 W pour les films AZO et de 10 W pour les couches de cuivre.
- Épaisseur des films d'AZO maintenue constante à 65 nm.
- Épaisseur des films de Cu variant de 4 à 13 nm.

## VI.3 ÉTUDE STRUCTURALE DE L'AZO/CU

### VI.3.1 Analyse par Diffraction des Rayons-X

La diffraction des rayons X, indispensable pour déterminer la structure, les phases et les orientations cristallographiques des solides, est essentielle pour la caractérisation des matériaux cristallins et avancés, qu'ils soient massifs ou sous forme de couches minces. L'étude de la structure cristallographique de nos échantillons a donc été réalisée à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex benchtop X-ray de Rigaku. Les spectres de rayons X ont été enregistrés sur une plage de  $25^\circ$  à  $60^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et une radiation Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,15406$  nm).

Les spectres DRX des configurations AZO/Cu/verre et AZO/Cu/quartz sont présentés respectivement sur les figures VI.2a et VI.2b pour la couche d'AZO seule et les bicouches AZO/Cu avec différentes épaisseurs de Cu : 4 nm, 7 nm, 10 nm et 13 nm. Il est évident que tous les spectres des structures film/substrat montrent un pic intense (002) et un pic très faible (101), indiquant une cristallisation des films d'AZO selon la phase hexagonale

wurtzite, et démontrant une croissance préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire au plan du substrat, en accord avec la littérature [5, 6]. L'orientation de croissance préférentielle (002) peut être attribuée à sa stabilité thermodynamique, due à une énergie de surface libre minimale [7, 8].

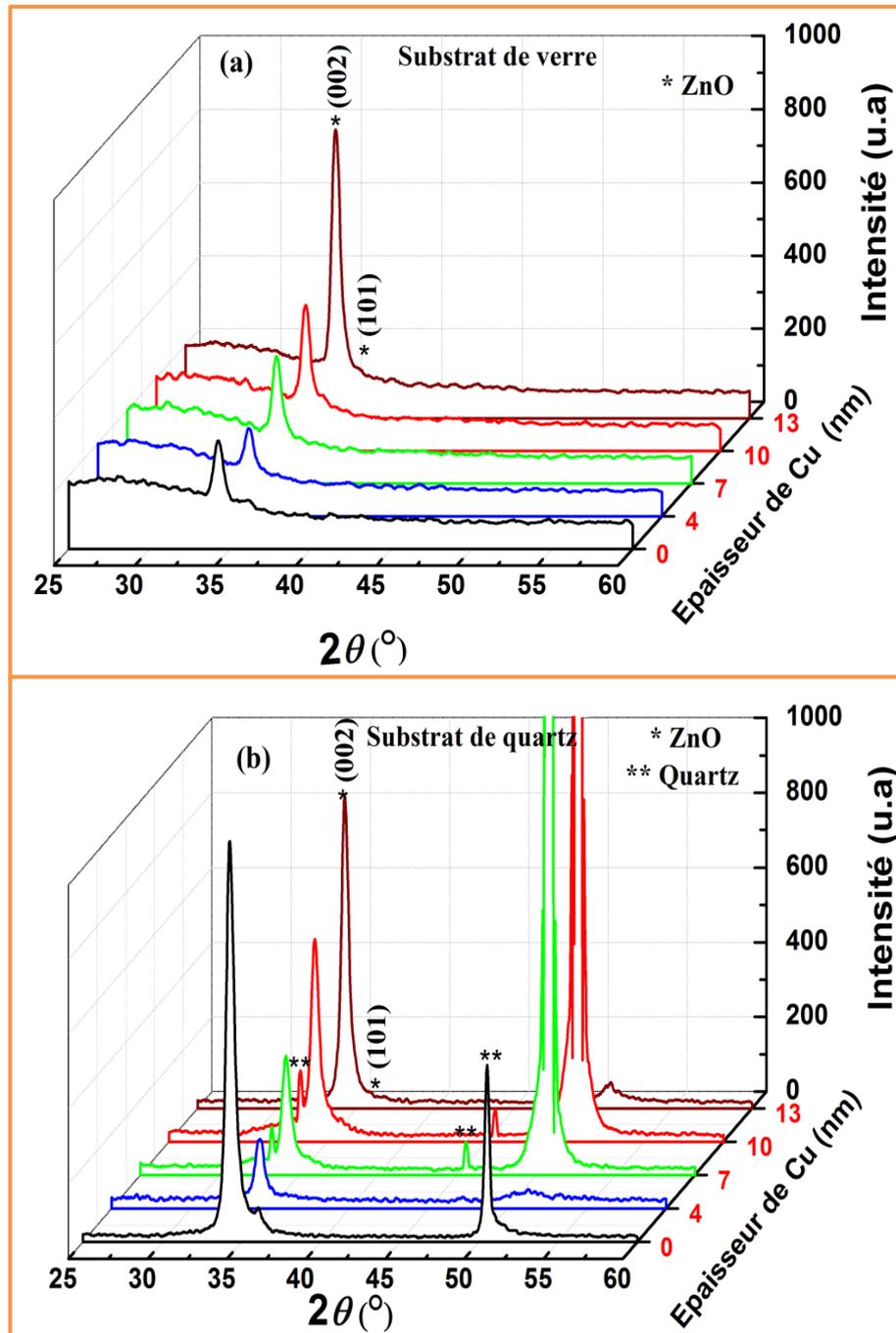


Figure VI.2. Spectres DRX des couches AZO et bicouches AZO/Cu déposées sur des substrats (a) en verre et (b) en quartz.

Tous les pics correspondants à la phase AZO (002) apparaissent dans la gamme (34,20° - 34,35°); les positions exactes sont rassemblées dans le Tableau VI.1. En outre, tous les échantillons déposés aussi bien sur le verre que sur le quartz ne montrent aucun pic de diffraction correspondant aux couches inférieures de Cu ni aux autres phases à l'exception des pics correspondant au substrat en quartz.

**Tableau VI.1.** Positions des pics ( $2\theta$ ), la largeur à mi-hauteur (FWHM), la taille des cristallites ( $D$ ) et la rugosité ( $R_{rms}$ ) des couches d'AZO et des bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs, déposées sur verre et quartz, ont été analysées en détail.

Type de Substrat	Épaisseur Cu (nm)	$2\theta_{(002)}$ (deg.)	FWHM <sub>(002)</sub> (deg.)	$D_{(002)}$ (nm)	$R_{rms}$ (nm)
Verre	0	34,276	0,689	12,1	1,92
	4	34,350	0,698	11,9	1,17
	7	34,279	0,684	12,2	1,12
	10	34,264	0,627	13,3	1,25
	13	34,326	0,616	13,5	1,34
Quartz	0	34,300	0,604	13,8	1,52
	4	34,348	0,649	12,8	0,80
	7	34,200	0,599	13,9	1,00
	10	34,209	0,558	14,9	1,22
	13	34,298	0,554	15,0	1,00

De plus, il est observé que l'intensité du pic (002) de la couche d'AZO et des bicouches varie en fonction du type de substrat et de l'épaisseur de Cu. Ces variations sont résumées ci-dessous :

- (i) L'intensité maximale du pic (002) est plus élevée pour les substrats en quartz que pour ceux en verre.
- (ii) L'intensité maximale du pic (002) est plus élevée pour la couche d'AZO seule que pour les bicouches AZO/Cu lorsque l'épaisseur de Cu est inférieure à 7 nm sur les substrats en verre et inférieure à 13 nm sur les substrats en quartz.
- (iii) La plus faible intensité du pic (002), observée pour une épaisseur de Cu de 4 nm, peut être attribuée à la discontinuité des îlots qui introduit plus de défauts dans le réseau cristallin ou à la mauvaise adaptation entre les îlots de Cu et les couches supérieures d'AZO, indiquant une cristallisation médiocre de ces couches [5].

- (iv) L'intensité du pic (002) des bicouches AZO/Cu augmente pour les deux types de substrat lorsque l'épaisseur de Cu augmente de 4 à 13 nm, en accord avec des observations similaires précédentes [6]. Ces augmentations indiquent une amélioration de la cristallinité de la structure AZO/Cu, indépendamment du type de substrat. En effet, la qualité de croissance de la couche supérieure d'AZO s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur des films de Cu, ceux-ci devenant de plus en plus uniformes et homogènes avec un réseau atomique continu.
- (v) Pour toutes les épaisseurs, la qualité cristalline des échantillons déposés sur des substrats en quartz est supérieure à celle des échantillons préparés sur des substrats en verre.

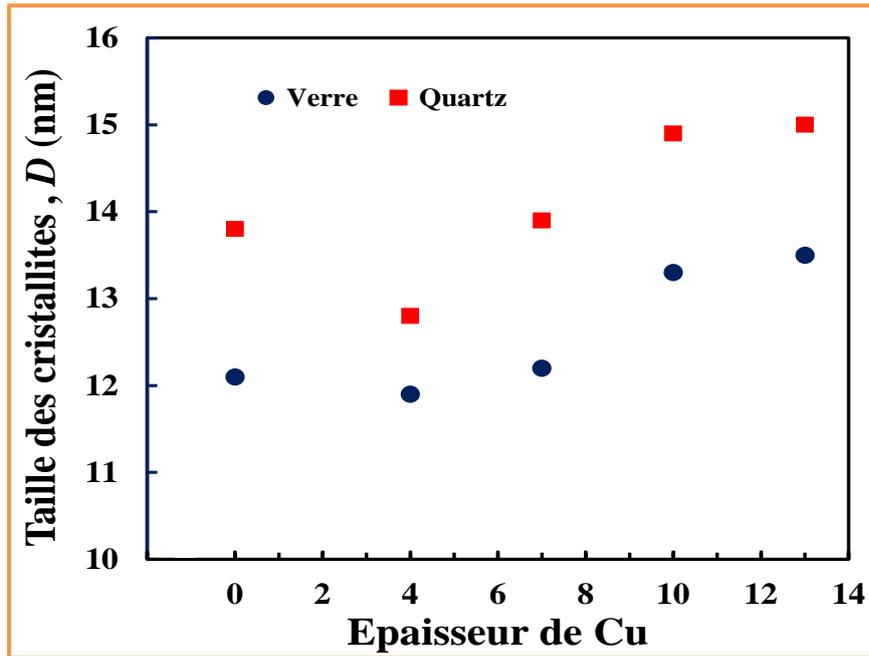
### VI.3.2 Taille des cristallites

Pour évaluer l'impact de l'épaisseur et du type de substrat sur la croissance des cristallites de tous les échantillons, nous avons déterminé la taille moyenne des cristallites ( $D$ ) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full-Width at Half-Maximum) du pic de diffraction (002) des spectres DRX. Cette détermination a été effectuée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [9].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{VI.1})$$

où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la radiation incidente (0,15406 nm),  $\theta$  l'angle de diffraction de Bragg, et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X le plus intense, localisé à cet angle spécifique.

Les données structurales obtenues pour la couche d'AZO et les bicouches AZO/Cu, variant en épaisseurs de Cu et déposées sur des substrats de verre et de quartz, sont systématiquement regroupées dans le Tableau VI.1. On observe que l'accroissement de l'épaisseur de Cu, de 0 à 13 nm, induit une modification notable de la taille des cristallites, avec des valeurs atteignant 13,5 nm pour les configurations AZO/Cu sur verre et 15 nm pour celles sur quartz. Ces variations de taille des cristallites pour la couche d'AZO et les bicouches AZO/Cu, en fonction de l'épaisseur de Cu, sont efficacement illustrées dans la Figure VI.3, représentant les résultats pour les substrats en verre avec des symboles en cercles (●●●) et ceux en quartz avec des symboles en carrés (■ ■ ■).



**Figure VI.3.** Taille des cristallites des couches AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■■■).

Il est clair que, pour les deux séries de mesures, la taille des cristallites la plus faible est observée pour une épaisseur de Cu de 4 nm, suivie d'une croissance progressive de la dimension D qui atteint son maximum à 13 nm de Cu. Par ailleurs, il est à noter que, pour l'ensemble des échantillons et à toutes les épaisseurs testées, les bicouches déposées sur des substrats de quartz possèdent des tailles de cristallites supérieures à celles déposées sur du verre, révélant ainsi une cristallinité améliorée. Cette augmentation de la qualité cristalline est en concordance avec les observations de la littérature [10, 11], qui traite l'influence significative du type de substrat sur les propriétés structurales des couches d'AZO et des structures multicouches AZO/Cu/AZO. Par conséquent, il est possible de conclure que la qualité cristalline des bicouches AZO/Cu peut être significativement améliorée grâce à une sélection judicieuse du substrat.

#### VI.4 TOPOGRAPHIE DE BICOUCHES AZO/Cu

L'investigation de la topographie et de la rugosité des surfaces des échantillons a été effectuée par la microscopie à force atomique en mode contact en utilisant l'instrument Nanosurf Flex AFM conjointement avec le logiciel Gwyddion [12]. Les images AFM ont été prises avec une résolution de 256 x 256 pixels sur une surface balayée de 2 x 2  $\mu\text{m}^2$ .

La figure VI.4 illustre les images topographiques en deux dimensions (2D), obtenues par microscopie à force atomique, des couches d'AZO et des bicouches AZO/Cu déposées

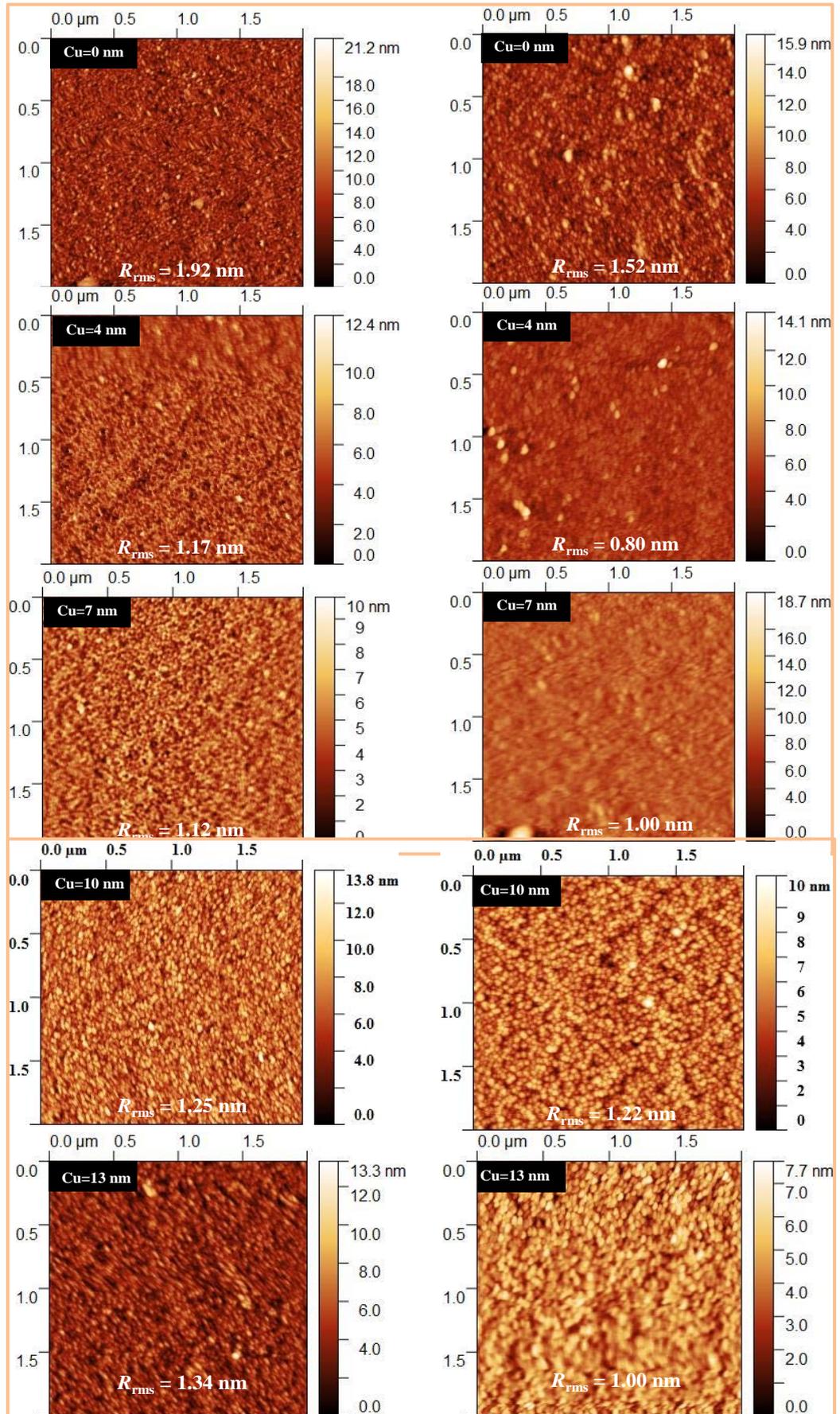
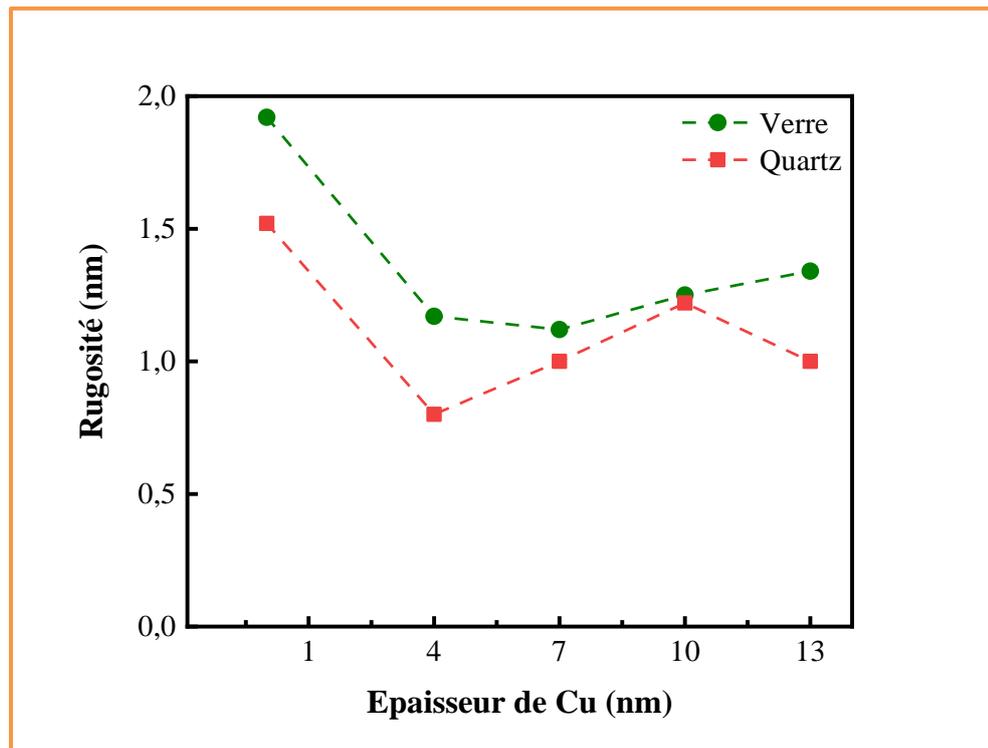


Figure VI.4 Images 2D obtenues par AFM pour les couches AZO et les bicouches AZO/Cu déposées sur verre (a) et sur quartz (b) pour différentes épaisseurs de Cu.

sur des substrats de verre (Fig. VI.4a) et de quartz (Fig. VI.4b), pour des épaisseurs de Cu variant de 4 à 13 nm. Pour l'ensemble des échantillons examinés, il est observable que la surface des couches exhibe une distribution dense et homogène de particules, caractérisées par une morphologie de nanoparticules quasi-sphériques. L'uniformité de la dispersion des nanoparticules sur les surfaces témoigne de la qualité de la technique de dépôt et des conditions de pulvérisation utilisées pour la fabrication des couches de ces échantillons.

En outre, les structures analysées présentent des surfaces exceptionnellement lisses, avec des valeurs moyennes de la rugosité en racine carrée moyenne ( $R_{rms}$  : *root mean square Roughness*) variant de 0,80 à 1,92 nm, comme indiqué dans le Tableau VI.1. L'impact de l'épaisseur des couches sur leur rugosité est plus clairement démontré dans la figure VI.5, qui illustre les variations de rugosité pour les couches d'AZO et les bicouches AZO/Cu déposées sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).



**Figure VI.5.** Rugosité de la couche AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).

Une analyse détaillée révèle que la rugosité superficielle est influencée tant par le type de substrat que par l'épaisseur des couches de Cu. Notamment, des surfaces plus lisses sont obtenues avec des substrats en quartz, ce qui peut être attribué à la meilleure qualité cristalline et à l'orientation hautement préférée le long du plan (002) des couches sur le quartz, confirmant ainsi les observations précédentes obtenues par analyse DRX [11, 13].

La rugosité maximale de surface est observée pour les couches AZO déposées sur les deux types de substrats, ce qui est cohérent avec les comportements rapportés dans la littérature pour les multicouches AZO/Cu/AZO [10, 14]. De plus, la rugosité de la surface de la couche supérieure d'AZO est significativement affectée par la présence de l'interface AZO/Cu, ainsi que par la rugosité et la continuité de la surface de la couche de Cu. Il est également noté que la continuité de la surface des films de Cu est influencée par leur épaisseur [15].

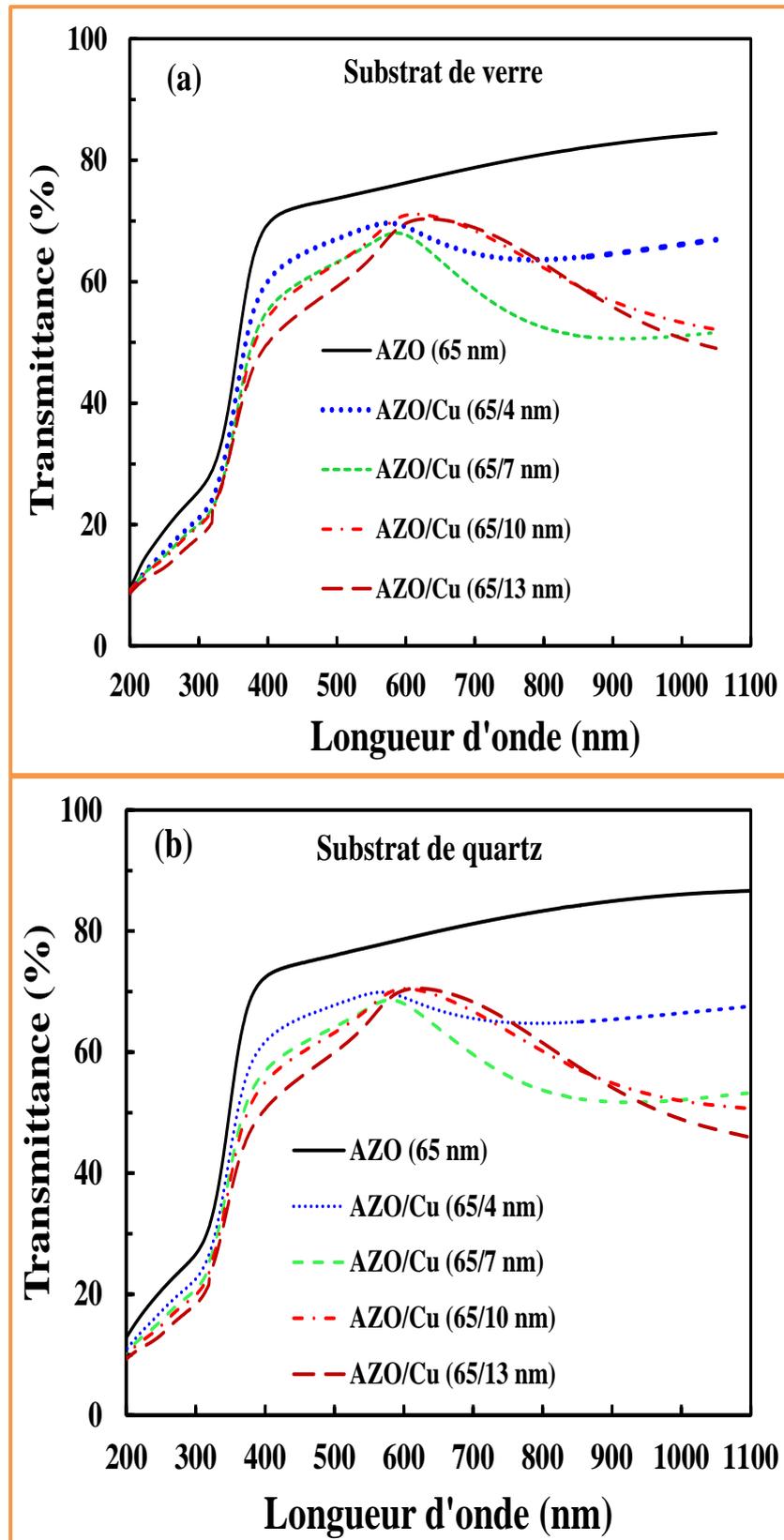
En outre, sur les deux types de substrats, la topographie de surface des bicouches AZO/Cu montre une augmentation légère mais notable de la taille des particules avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Cu. Cette augmentation est probablement due à l'amélioration de la qualité cristalline et de la taille des cristallites des bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu, comme le démontrent les spectres DRX précédents (Fig. VI.2) et des observations similaires pour les multicouches AZO/Cu/AZO [10]. Ainsi, l'incorporation de la couche de Cu dans la configuration AZO/Cu/substrat entraîne une bonne amélioration de la lissité des surfaces supérieures de l'AZO.

## VI.5 CARACTÉRISATIONS OPTIQUES DE L'AZO/Cu

Les propriétés optiques des couches AZO et des bicouches AZO/Cu ont été étudiées en utilisant un spectromètre Safas UVmc2 UV-Vis-NIR pour la transmission optique, et un spectrofluorophotomètre Shimadzu RF-6000 pour l'analyse de la photoluminescence (PL), avec une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et à l'air libre.

### VI.5.1 Transmittance

Les spectres de transmittance optique des couches AZO et bicouches AZO/Cu ont été enregistrés sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1100 nm. Ces spectres sont présentés dans la figure VI.6 pour les échantillons déposés sur verre (Fig. VI.6a) et sur quartz (Fig. VI.6b), avec une épaisseur constante de l'AZO de 65 nm et des épaisseurs variables de Cu : 4 nm (.....), 7 nm (- - -), 10 nm (- . -) et 13 nm (← - -). Des observations pertinentes ont été faites tant dans le domaine visible (400 – 700 nm) que dans la région du proche infrarouge (NIR : Near Infra Red) (700 – 1100 nm). Les principales observations dans l'intervalle visible sont résumées ci-dessous :



**Figure VI.6.** Spectres de la transmittance optique des couches AZO et des bicouches AZO/Cu à des épaisseurs différentes de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz.

- Pour les épaisseurs de couches de Cu de 0 nm, 4 nm, 7 nm, 10 nm et 13 nm, on obtient des valeurs moyennes de la transmittance respectivement égales à 77,3 %, 71,5 %, 72,8 %, 68,2 % et 69,1 % pour la combinaison AZO/Cu/verre et 74,9 %, 67,2 %, 63,9 %, 65,3 % et 63,6 % pour la structure AZO/Cu/quartz.
- Pour les deux substrats, la valeur moyenne de la transmittance est plus élevée pour la couche AZO que pour les bicouches AZO/Cu.
- La valeur moyenne de la transmittance de la couche AZO déposée sur verre est plus élevée que celle élaborée sur quartz.
- La valeur moyenne de la transmittance de la combinaison AZO/Cu/verre est plus élevée que celle de la structure AZO/Cu/quartz, indépendamment de l'épaisseur de Cu. Ce comportement peut être attribué à la haute réflexion causée par l'introduction de la couche de Cu qui se produit davantage sur le substrat de quartz. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [10, 11, 16] qui confirment qu'une meilleure transmittance est obtenue pour les couches AZO et les bicouches avec Cu ou Ag élaborées sur des substrats en verre que sur des substrats en quartz.
- Pour les épaisseurs de couches de Cu de 4, 7, 10 et 13 nm, la plus haute transmission optique se produit à des longueurs d'ondes respectivement égales à 566, 583, 588 et 626 nm pour le substrat en verre et à 566, 578, 602 et 620 nm pour le substrat en quartz.
- Le pic maximal de la transmittance montre également un décalage vers le rouge (*redshift*) avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu. Ce maximum et ce décalage peuvent être attribués d'une part à l'amélioration de l'effet de transparence sélectif résultant d'une compétition entre interférences constructives et destructives lorsque l'épaisseur de la structure varie pour annuler les réflexions de l'interface métal-film, et d'autre part, à l'augmentation de l'épaisseur globale des structures bicouches [17].

Ces observations sont mieux illustrées par la figure VI.7 en termes de la valeur moyenne de la transmittance en fonction de l'épaisseur du Cu pour les configurations AZO/Cu/verre (●●●) AZO/Cu/quartz (■ ■ ■). Cette réduction peut être attribuée aux changements morphologiques et aux pertes de réflexion élevées dues à la rugosité de la surface qui induit la diffusion dans les films comme l'ont montré les images AFM.

Dans la région NIR, les spectres de transmission des bicouches AZO/Cu révèlent une baisse de la transmission de lumière avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, attribuée principalement à la réflexion élevée de la lumière et à l'absorption par les couches de Cu en

raison des porteurs de charge du Cu [13]. De plus, les bicouches AZO/Cu sur quartz montrent une réflexion plus forte dans la région NIR que celles sur verre.

Ainsi, on peut conclure que la transmission optique dépend fortement de l'épaisseur de Cu et de la nature du substrat, et que l'absorption et la réflexion optique NIR de l'ensemble des structures AZO/Cu changent avec l'épaisseur de Cu, en particulier sur le substrat de quartz, sans détériorer significativement la transmission dans le visible.

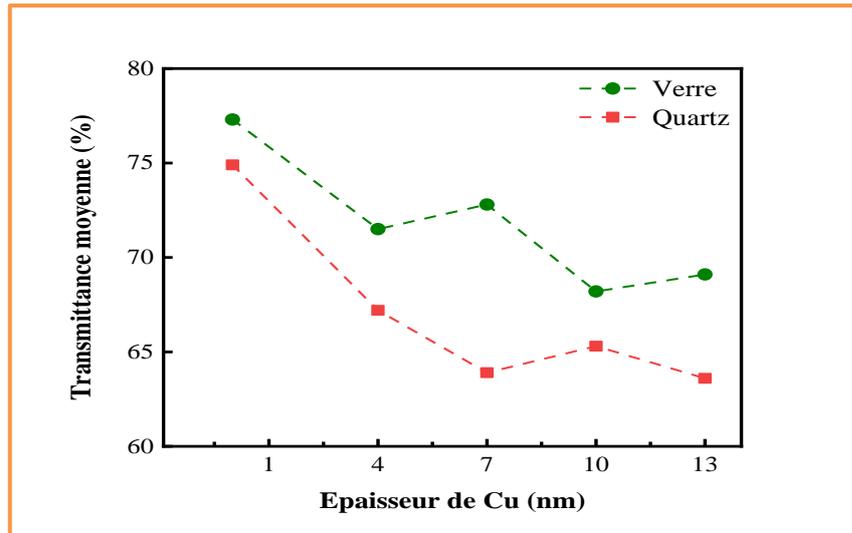
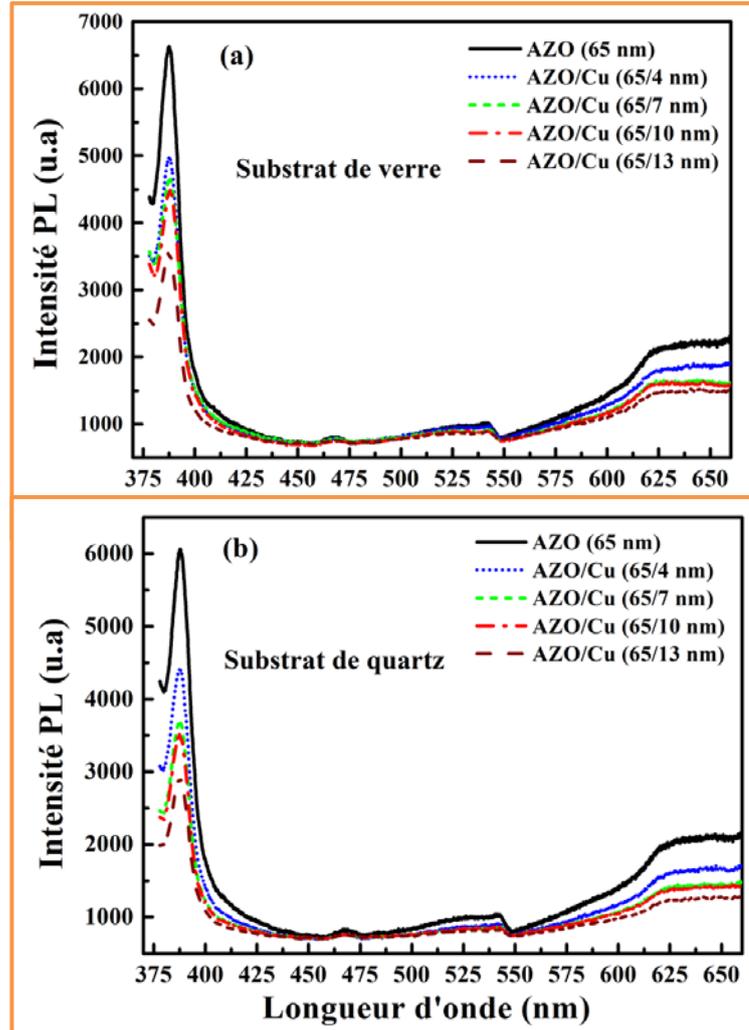


Figure VI.7. Transmittance moyenne de la couche AZO et bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu pour des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).

### VI.5.2 Photoluminescence

La figure VI.8 illustre les spectres de photoluminescence mesurés entre 375 et 650 nm à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 355 nm. Ces résultats concernent des échantillons déposés sur verre (Fig. VI.8a) et sur quartz (Fig. VI.8b), présentant une épaisseur constante de l'AZO et des épaisseurs de Cu variant : 4 nm (...), 7 nm (- - -), 10 nm (- . -) et 13 nm (----). Les spectres mettent en évidence des observations clés, notamment un pic UV net et intense centré à 387 nm sur tous les échantillons. Cette émission, désignée sous le terme d'émission en bande proche (*NBE: Near Band Emission*) due à la recombinaison excitonique, est une caractéristique bien du ZnO. Plusieurs observations peuvent être formulées, dont les plus intéressantes sont résumées ci-dessous.

- Tous les échantillons présentent une large émission orange-rouge, d'intensité relativement faible, qui peut être liée à des défauts associés à un excès d'oxygène, tels que des interstitiels d'oxygène [18].



**Figure VI.8.** Spectres de la photoluminescence dans l'intervalle 375 – 650 nm pour les couches AZO et bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz.

- Les spectres PL montrent une bande bleue et verte très faible. L'émission bleue est le résultat de la transition des électrons de la bande de conduction vers des niveaux de lacunes de zinc mono-ionisés [13]. D'autre part, la transition électronique des niveaux de lacunes d'oxygène mono-ionisés vers la bande de valence est responsable de la réponse verte [19].
- L'émission visible est très faible par rapport à l'émission UV, ce qui indique la haute qualité optique et la faible densité de défauts de tous les échantillons.
- Pour toutes les épaisseurs de Cu, l'émission PL des échantillons déposés sur verre est supérieure à celle des échantillons préparés sur quartz.

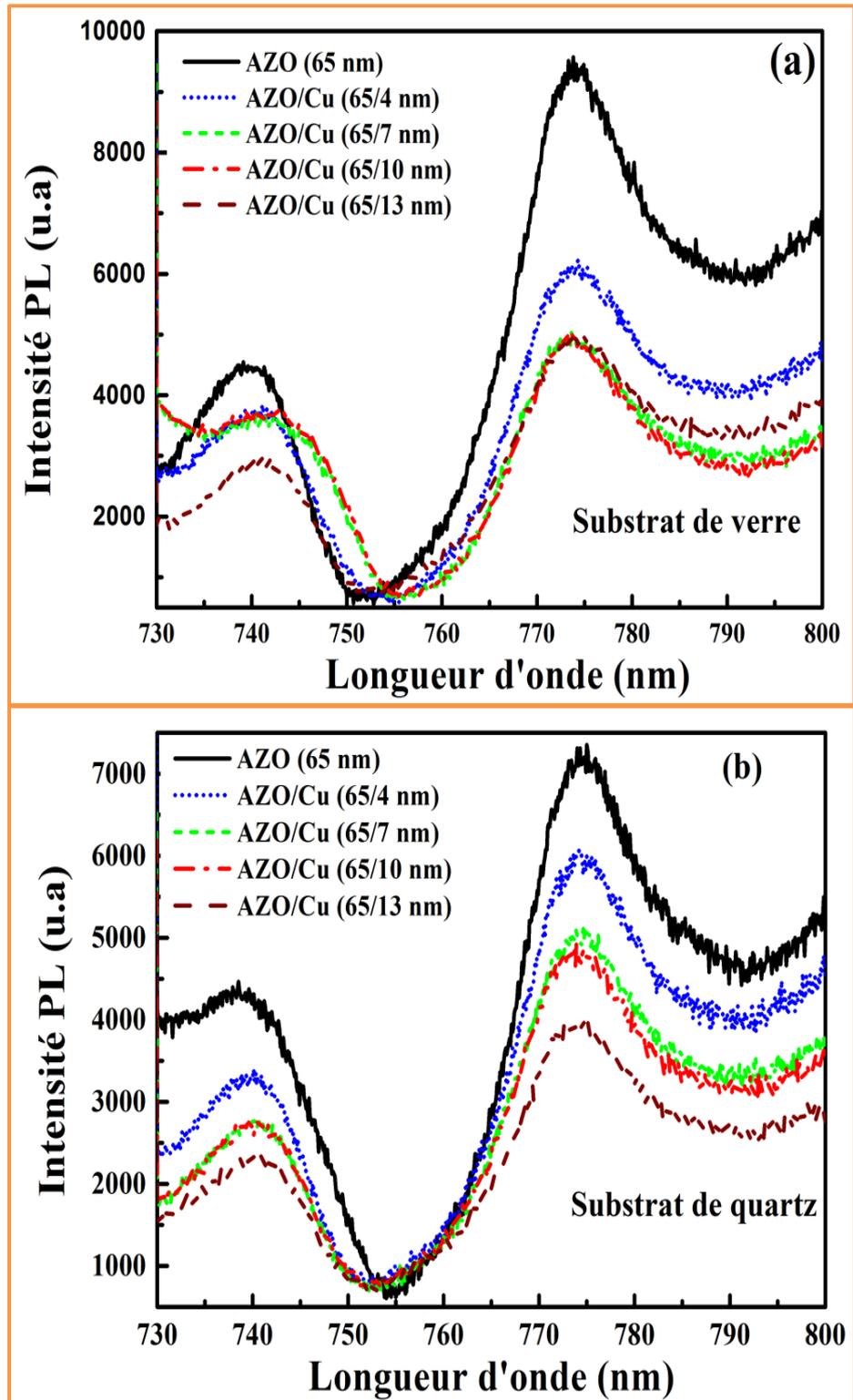
- Pour les deux substrats, les spectres PL, sont quasi identiques pour les couches de Cu de 7 nm et 10 nm. Ces similitudes peuvent être liées aux morphologies identiques de ces couches de Cu [15].

Les intensités des émissions en bande proche (NBE) et visible diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du Cu, en accord avec des comportements observés dans des structures multicouches AZO/Cu/AZO et AZO/Ag/AZO [13, 16]. En fait, il a été montré que la dynamique de charge à l'interface métal/AZO est responsable de la réduction de la PL. Ainsi, en raison des charges positives dans AZO et des charges négatives dans Cu, les électrons diffusent à travers l'interface entre les deux matériaux pour former une barrière Schottky qui empêche la recombinaison électron-trou. Par conséquent, une augmentation de l'épaisseur de Cu peut être responsable de l'amplification du transfert de charge de l'AZO vers Cu. Donc, la densité des trous dans l'AZO et la densité des électrons dans la couche de Cu augmentent, ce qui influence le taux de recombinaison électronique dans l'AZO ainsi que l'émission UV.

Une augmentation de l'épaisseur de Cu peut donc exacerber ce transfert de charge de l'AZO vers le Cu, augmentant ainsi la densité des trous dans l'AZO et celle des électrons dans la couche de Cu, affectant le taux de recombinaison électronique dans l'AZO et l'intensité de l'émission UV.

En complément, la photoluminescence dans la région du proche infrarouge a été mesurée pour tous les échantillons. La figure VI.9 montre les spectres PL entre 730-800 nm à température ambiante et à une longueur d'onde d'excitation de 355 nm pour les échantillons déposés sur verre (Fig. VI.9a) et sur quartz (Fig. VI.9b) avec une épaisseur constante de l'AZO et des épaisseurs de Cu variables.

Similairement à la région UV-Vis, l'intensité des bandes diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, en raison de la dynamique des charges aux interfaces AZO/Cu déjà discutée. Bien que les mécanismes exacts derrière les émissions NIR n'aient pas été entièrement élucidés, il est proposé qu'elles puissent être dues à un excès d'oxygène [20]. D'autres hypothèses suggèrent une recombinaison radiative entre divers niveaux défauts tels que Zn<sup>i</sup> et O<sub>i</sub> [21], VO et VZn [22], ainsi que des interactions entre les défauts O<sub>i</sub>/O<sub>i</sub><sup>-</sup> et les électrons piégés en surface [23]



**Figure VI.9.** Spectres de la photoluminescence dans l'intervalle 730 – 800 nm des couches AZO et bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en (a) verre et (b) quartz.

## VI.6 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'AZO/Cu

Les propriétés électriques des échantillons AZO/Cu ont été évaluées à température ambiante en utilisant un système de mesure à effet Hall HMS-5300 d'Ecopia, appliquant la méthode Van der Pauw. Les mesures, réalisées avec un courant de 1 mA et un champ magnétique de 0,55 T, ont été répétées dix fois pour chaque échantillon afin de garantir la reproductibilité et de minimiser l'incertitude des résultats. Les paramètres mesurés comprennent la résistivité ( $\rho$ ), la mobilité électrique ( $\mu$ ), et la densité des électrons ( $n$ ).

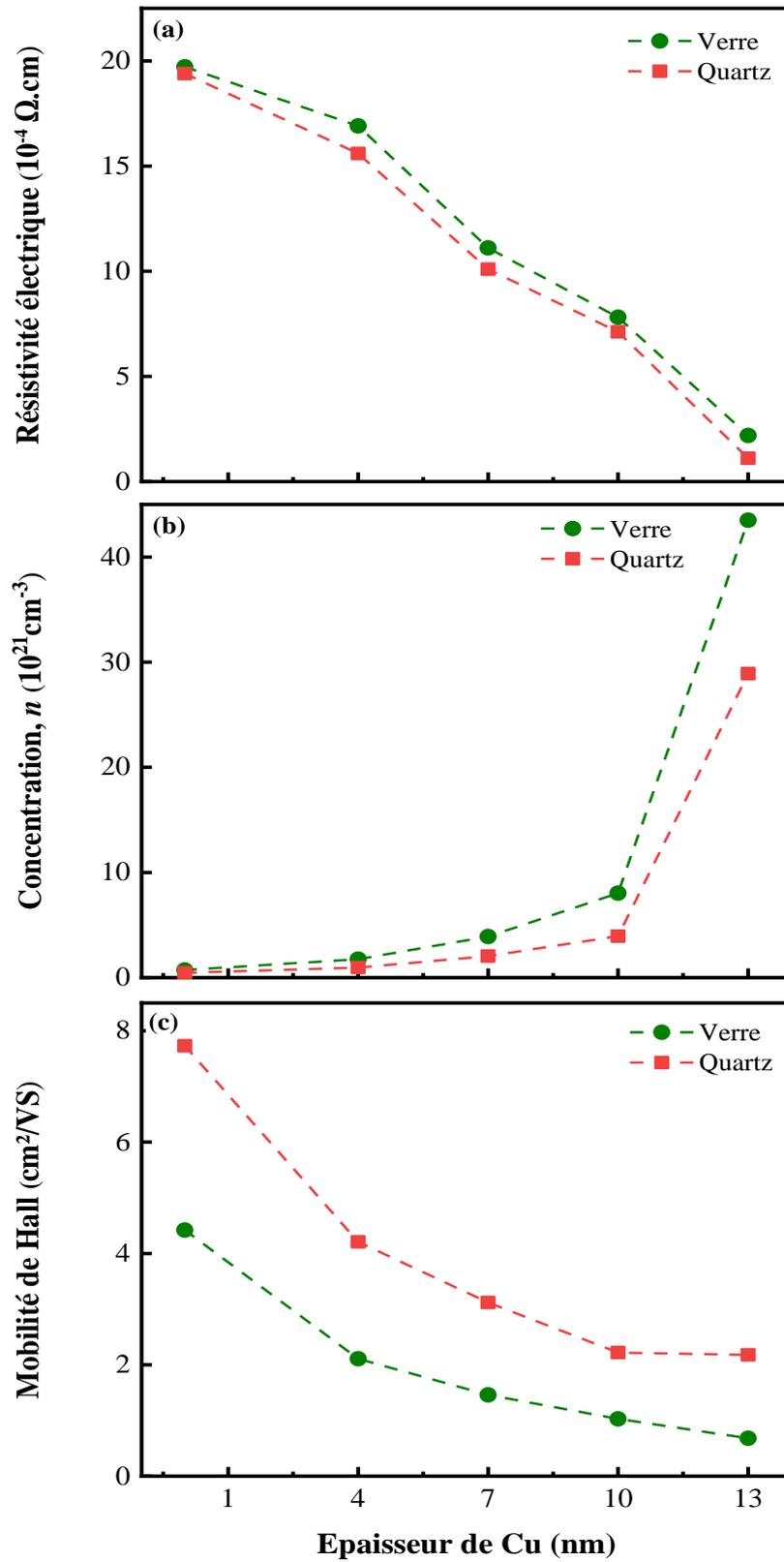
Les résultats montrent que, indépendamment de l'épaisseur de Cu, tous les échantillons manifestent une conduction de type n, ce qui est cohérent avec les comportements typiques des couches AZO. L'influence de l'épaisseur du Cu sur les propriétés électriques est significative, comme le démontre la figure VI.10, qui illustre les variations de la résistivité, de la densité des électrons, et de la mobilité électrique pour les bicouches AZO/Cu sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).

Pour la résistivité (Fig. VI.10a), on remarque que :

- La résistivité est inférieure dans les configurations AZO/Cu/quartz par rapport à celles sur verre, indiquant une meilleure conductivité sur les substrats en quartz cristallin.
- La résistivité des couches d'AZO est supérieure à celle des bicouches AZO/Cu, principalement en raison d'une concentration de porteurs plus faible.
- De manière générale, la résistivité des bicouches AZO/Cu diminue presque linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu. Par exemple, sur le substrat en verre, la résistivité passe de  $1,97 \times 10^{-3}$  à  $2,19 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  lorsque l'épaisseur de Cu augmente de 0 à 13 nm; sur le substrat en quartz, elle passe de  $1,94 \times 10^{-3}$  à  $1,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

Pour la concentration des électrons libres (Fig. VI.10b), on peut constater que:

- La concentration des électrons libres montre peu de variation pour des épaisseurs de Cu inférieures à 10 nm, suivie d'une augmentation substantielle au-delà de cette épaisseur.
- Ainsi, lorsque l'épaisseur de Cu passe de 0 à 13 nm, la concentration des électrons libres s'élève de  $0,72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $43,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour les substrats en verre et de  $0,46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $28,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour ceux en quartz.
- La couche de Cu, ayant une résistivité bien inférieure à celle de la couche AZO, influence de manière prédominante la résistivité globale de la bicouche AZO/Cu.



**Figure VI.10.** Variation de la résistivité (a), de la concentration des électrons (b) et de la mobilité (c) des bicouches AZO/Cu à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■■■).

Ainsi, l'épaisseur de la couche de Cu influence de manière significative les propriétés électriques des bicouches. La conductivité et la concentration des porteurs de charge augmentent avec l'épaisseur de Cu, en raison de l'amélioration de la continuité et de l'uniformité de la surface de cette couche [24]. Ces résultats sont en accord avec les observations rapportées pour les variations de résistivité et de concentration des porteurs en fonction de l'épaisseur de Cu dans les structures tri-couches AZO/Cu/AZO [10]. En outre, la concentration plus élevée de porteurs observée avec les substrats en verre, ainsi que son augmentation rapide avec l'épaisseur de Cu, peuvent être attribuées à une densité plus élevée de défauts donneurs, tels que les lacunes en oxygène et le zinc interstitiel, générés lors du dépôt sur le verre.

La mobilité des électrons dans les bicouches AZO/Cu diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Cu. En particulier, une variation de l'épaisseur de Cu de 0 à 13 nm entraîne une diminution de la mobilité de 4,4 à 0,68 cm<sup>2</sup>/Vs pour les substrats en verre, et de 7,7 à 2,18 cm<sup>2</sup>/Vs pour ceux en quartz. Cette diminution de la mobilité avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu peut être expliquée par l'augmentation de la dispersion et des collisions des porteurs de charge.

L'interdépendance entre la résistivité, la concentration des porteurs et la mobilité est gouvernée par la relation fondamentale suivante

$$1/\rho = e n \mu \quad (\text{VI.2})$$

où  $e$  représente la charge électrique de l'électron. Ainsi, l'augmentation significative de la concentration de porteurs avec l'épaisseur de Cu entraîne une diminution de la mobilité électronique en raison de l'augmentation des phénomènes de diffusion des électrons [25, 26]. De plus, la croissance des couches d'AZO dans de l'argon pur conduit à la formation de défauts stables de lacunes en oxygène, favorisant la création de centres de diffusion des défauts ionisés [27]. Par ailleurs, les substrats en quartz permettent une meilleure mobilité des électrons en raison de la qualité cristalline supérieure obtenue avec ces substrats.

Pour enrichir cette investigation des bicouches AZO/Cu déposées sur verre et quartz, il serait pertinent de mentionner leurs performances optoélectroniques. Le ZnO pur et dopé fait partie des oxydes conducteurs transparents, caractérisés par une haute conductivité et une bonne transparence optique dans le domaine visible. Pour estimer la performance optoélectronique des films, on utilise le facteur de mérite (*FOM: Figure Of Merit*), donné par la relation suivante [28]:

$$FOM = T^{10}/R_s \quad (VI.3)$$

où  $T$  est la transmittance optique moyenne dans le domaine visible et  $R_s$  est la résistance carrée, définie par le rapport entre la résistivité ( $\rho$ ) et l'épaisseur de la couche ( $d$ ), selon la relation :

$$R_s = \rho/d \quad (VI.4)$$

La variation du FOM des couches d'AZO et des bicouches AZO/Cu en fonction de l'épaisseur de Cu est illustrée dans la figure VI.11 pour les substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■). Il est évident que l'augmentation de l'épaisseur de Cu améliore nettement le FOM. Par exemple, une valeur élevée du FOM de  $8,86 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  indique que la meilleure performance optoélectronique est obtenue avec la bicouche AZO/Cu déposée sur un substrat en verre avec une épaisseur de Cu de 13 nm. Une valeur similaire de FOM ( $7,62 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ ) est également observée pour la configuration AZO/Cu/quartz avec une épaisseur de Cu de 13 nm.

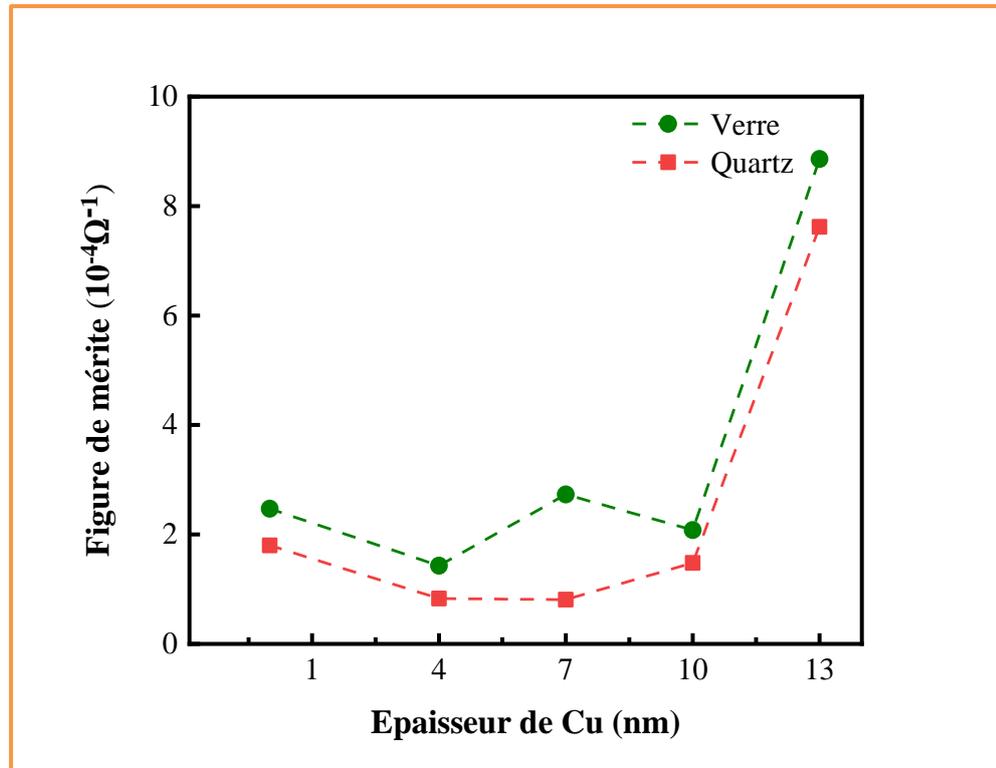


Figure VI.11. Effets de l'épaisseur de Cu sur les figures de mérite des bicouches AZO/Cu déposées sur des substrats en verre (●●●) et en quartz (■ ■ ■).

Il est également intéressant de récapituler les nombreux paramètres déterminés quantitativement pour les couches AZO et les bicouches AZO/Cu à température ambiante, à différentes épaisseurs de Cu. Ces paramètres incluent la résistivité électrique ( $\rho$ ), la concentration des porteurs ( $n$ ), la mobilité des électrons ( $\mu$ ), la transmittance moyenne ( $T$ ), et la figure de mérite (FOM). Les valeurs obtenues, regroupées dans le tableau VI.2, montrent une concordance avec les données de la littérature et sont en accord avec les observations qualitatives et les explications physiques fournies.

**Tableau VI.2.** Valeurs des paramètres ( $\rho$ ,  $n$ ,  $\mu$ ,  $T$ , FOM) des couches AZO et bicouches AZO/Cu déterminées à différentes épaisseurs de Cu déposées sur des substrats en verre et quartz

Type de Substrats	Épaisseur Cu (nm)	Épaisseur AZO/Cu (nm)	Résistivité électrique ( $10^{-4} \Omega \text{cm}$ )	Concentration des porteurs ( $10^{21} \text{cm}^{-3}$ )	Mobilité de Hall ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Transmittance moyenne (%)	Figure de mérite ( $10^{-4} \Omega^{-1}$ )
Verre	0	65	19,72	0,72	4,42	77,3	2,47
	4	69	16,91	1,76	2,11	71,5	1,43
	7	72	11,11	3,91	1,46	72,8	2,73
	10	75	7,81	8,04	1,03	68,2	2,08
	13	78	2,19	43,5	0,68	69,1	8,86
Quartz	0	65	19,4	0,46	7,73	74,9	1,80
	4	69	15,6	0,95	4,21	67,2	0,83
	7	72	10,1	2,05	3,12	63,9	0,81
	10	75	7,12	3,95	2,22	65,3	1,48
	13	78	1,11	28,9	2,18	63,6	7,62

\*

## VI.7 ÉTUDE COMPARATIVE DE BICOUCHES AZO/Cu ET Cu/AZO

Afin d'enrichir et de confirmer les résultats précédemment obtenus, nous avons étudié les bicouches Cu/AZO en inversant la structure, sous les mêmes conditions que celles des structures AZO/Cu. Des bicouches Cu/AZO ont été déposées sur des substrats en verre en utilisant le même système de pulvérisation magnétron RF multi-source en configuration confocale et selon les mêmes conditions de dépôt. Nous avons ensuite examiné l'effet de l'épaisseur de la couche de Cu (4, 7, 10 et 13 nm) sur les propriétés structurales, topographiques, électriques, optiques et de luminescence de la configuration Cu/AZO/verre en utilisant les mêmes techniques de caractérisation

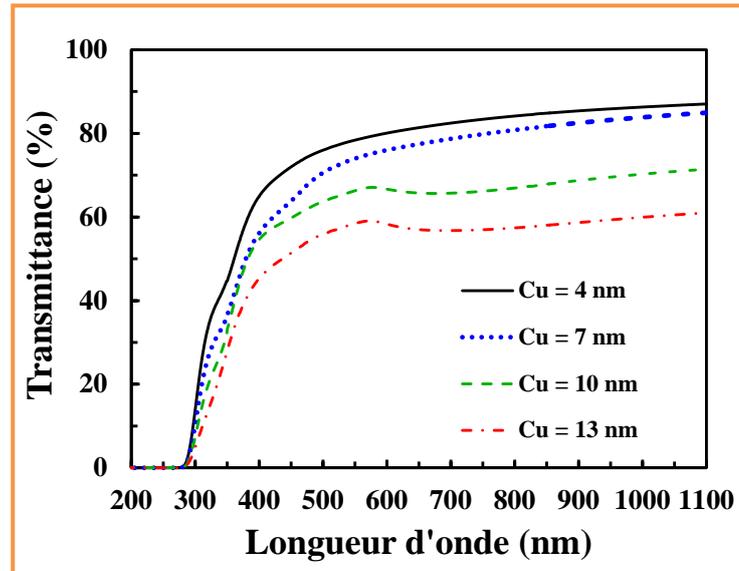
### VI.7.1 Analyse structurale et topographique

L'analyse par diffraction des rayons X de la structure Cu/AZO/verre a révélé, pour chaque épaisseur de Cu, l'existence d'un pic de diffraction correspondant au plan (002) de l'oxyde de zinc, indiquant une cristallisation des couches d'AZO suivant la phase hexagonale wurtzite et démontrant une croissance préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire au plan du substrat. L'épaisseur de Cu ne modifie pas cette orientation préférentielle initiale. Toutefois, la position et l'intensité du pic ZnO (002) semblent dépendre de l'épaisseur de la couche de Cu déposée, suivant une tendance similaire à celle observée pour la structure AZO/Cu/verre (§VI.3.1).

L'analyse topographique de la surface de la structure Cu/AZO/verre, réalisée par microscopie à force atomique (AFM), a permis d'examiner la croissance initiale des films de Cu déposés sur la couche inférieure d'AZO. Il a été constaté que les noyaux de Cu se développent principalement selon le mode de croissance Volmer-Weber (croissance par nucléation d'îlots) pour les 4 nm de Cu, avec des preuves d'amas à la surface. Cette nucléation incomplète pour les très faibles épaisseurs de films a également été observée dans la littérature [14, 24]. Par la suite, une couche de transition a été formée à partir des noyaux, et une couche continue a commencé à se développer en raison de l'agglomération et de la coalescence des grains, à mesure que l'épaisseur de Cu augmentait de 4 à 7 nm. Après cette couche de transition, le film de Cu s'est transformé en une couche homogène et continue à des épaisseurs de 10 et 13 nm. Ce processus de croissance par (i) îlots, (ii) agglomération d'îlots et (iii) formation d'une couche homogène et continue confirme le type de croissance observé pour la structure AZO/Cu/verre.

### VI.7.2 Propriétés optiques

Les spectres de transmission optique des bicouches Cu/AZO élaborées avec des épaisseurs de Cu de 4, 7, 10 et 13 nm, mesurés dans la gamme spectrale de 200 nm à 1100 nm, sont présentés dans la figure VI.12. Il est évident que ces courbes ont une allure générale similaire à celle de la structure AZO/Cu/verre (Fig. VI.6a). Toutes les courbes montrent une forte variation initiale en dessous de 400 nm, suivie d'une variation très légère aux longueurs d'onde plus élevées. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm correspond bien à l'absorption dans les couches d'AZO, attribuable à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.



**Figure VI.12.** Variation de la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde de bicouches Cu/AZO déposées sur du verre pour différentes épaisseurs de Cu.

Pour les longueurs d'onde élevées, il est évident que l'épaisseur de la couche de Cu influence considérablement la transparence de toutes les bicouches. Cette influence est mieux illustrée dans la figure VI.13, qui montre la transmittance moyenne en fonction de l'épaisseur de Cu pour les deux types de structures. On observe que, malgré une amélioration de la qualité cristalline, la transmittance optique des bicouches diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film de Cu. Cette diminution est principalement due à l'augmentation de l'absorption avec l'épaisseur de Cu. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour les bicouches où le Cu est situé au-dessus de la structure (Cu/AZO/verre).

. Il est bien établi que l'augmentation de l'épaisseur d'un film de Cu entraîne une absorption plus élevée. Par exemple, les bicouches Cu/AZO/verre préparées avec des épaisseurs de Cu de 4, 7, 10 et 13 nm présentent une absorbance optique moyenne dans le domaine visible respectivement égale à 11,5 %, 17 %, 19,3 % et 26 %. Ainsi, il est clairement démontré que l'absorbance optique moyenne dans le domaine visible augmente avec l'épaisseur de Cu, en bon accord avec la littérature [29, 30].

En outre, les spectres de photoluminescence sous excitation à 350 nm, mesurés à température ambiante pour des bicouches Cu/AZO de différentes épaisseurs de Cu, ont montré que la photoluminescence de tous les échantillons est composée de :

- (i) une intense et large émission centrée à 400 nm,
- (ii) une faible émission dans le bleu à 470 nm, et
- (iii) une autre faible émission dans le vert centrée à 520 nm.

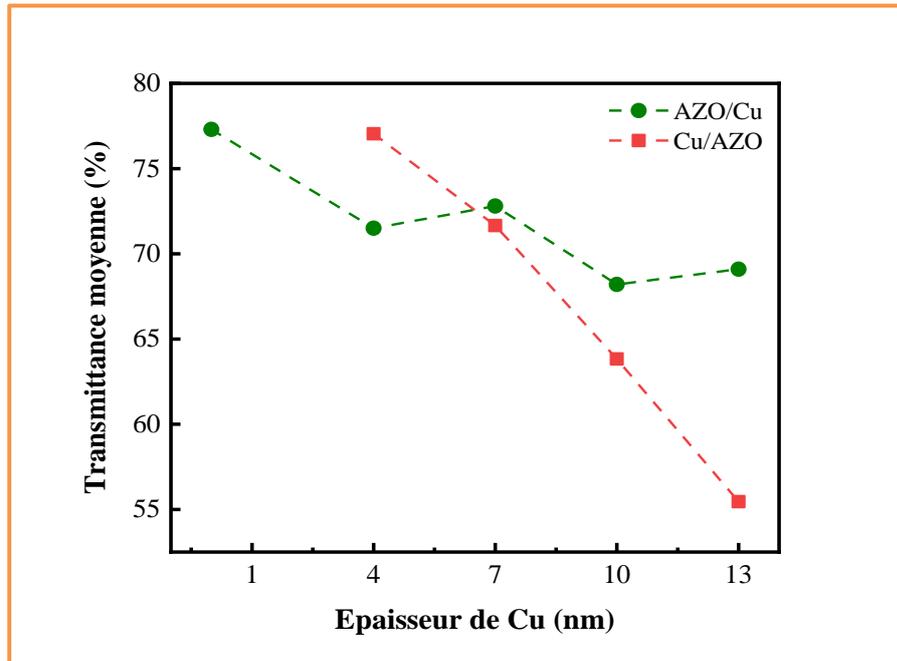


Figure VI.13. Transmittance moyenne de bicouches Cu/AZO (●●●) et AZO/Cu (■ ■ ■) déposées sur des substrats en verre.

### VI.7.3 Paramètres électriques

Les propriétés électriques des bicouches Cu/AZO déposées sur verre ont été mesurées à température ambiante à l'aide du banc de mesure à effet Hall. Les paramètres étudiés incluent le type de conduction, la résistivité, la mobilité électrique et la densité des porteurs, pour différentes épaisseurs de Cu (4, 7, 10 et 13 nm). Il a été observé que tous les échantillons, indépendamment de l'épaisseur de Cu, présentent une conduction de type n, ce qui est cohérent avec le mécanisme de conduction des films AZO et concorde avec les résultats des bicouches AZO/Cu sur verre.

Les paramètres électriques ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $n$ ) varient significativement en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu, comme le montre le tableau VI.3. La tendance des variations de ces paramètres avec l'épaisseur de Cu est qualitativement similaire à celle observée pour les bicouches AZO/Cu sur verre (tableau VI.2). Pour la structure Cu/AZO sur verre, il est clair que la densité des porteurs augmente avec l'épaisseur de Cu, passant de  $0,11 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour une couche de Cu de 4 nm à un maximum de  $36,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour une couche de Cu de 13 nm. Cependant, la mobilité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, passant de  $0,87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour 4 nm à  $0,23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pour 13 nm. Il est bien établi qu'une augmentation de la densité des porteurs contribue à réduire la mobilité en raison de l'accroissement des interférences et des collisions entre les porteurs.

Tableau VI.3. Valeurs mesurées de paramètres électriques de bicouches Cu/AZO/verre.

Épaisseur de Cu (nm)	Résistivité électrique ( $\Omega\text{cm}$ )	Concentration des porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ )	des Mobilité ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Transmittance moyenne (%)
4	$6,53 \times 10^{-2}$	$0,11 \times 10^{21}$	0,87	77,04
7	$3,64 \times 10^{-2}$	$0,255 \times 10^{21}$	0,67	71,66
10	$2,06 \times 10^{-3}$	$5,81 \times 10^{21}$	0,52	63,83
13	$0,759 \times 10^{-3}$	$36,2 \times 10^{21}$	0,23	55,46

La figure VI.14 illustre de manière comparative la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur de Cu pour les structures Cu/AZO/verre (●●●) et AZO/Cu/verre (■ ■ ■). Il est évident que, dans les deux configurations, la résistivité diminue à mesure que l'épaisseur de Cu augmente.

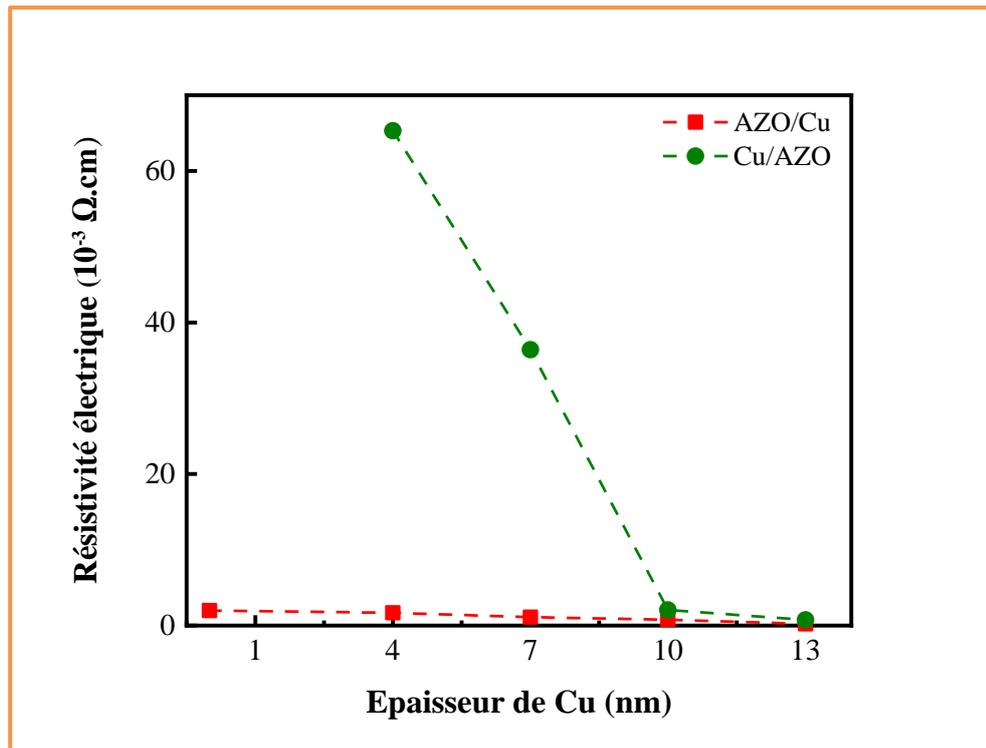


Figure VI.14. Variation de la résistivité de bicouches Cu/AZO (●●●) et AZO/Cu (■ ■ ■) déposées sur des substrats en verre.

Les valeurs élevées de résistivité observées pour une épaisseur de Cu de 4 nm ( $6,53 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) attribuées à la discontinuité de la surface de la couche. À partir de 7 nm, la couche commence à s'agglomérer et devient très uniforme à 10 nm, entraînant une diminution drastique de la résistivité, atteignant  $2,06 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

comportement est en bonne corrélation avec les propriétés structurales, indiquant une meilleure qualité cristalline à 10 nm par rapport à 4 nm d'épaisseur de Cu. Au-delà de 10 nm, la résistivité diminue légèrement, suggérant la probable coexistence d'une phase d'oxyde de cuivre avec celle du cuivre, ce qui conduit à une quasi-stagnation de la résistivité. Il est important de noter que, pour toutes les épaisseurs, les valeurs de résistivité de la configuration Cu/AZO/verre sont plus élevées que celles de la structure AZO/Cu/verre. Par conséquent, on peut conclure que l'utilisation des configurations AZO/Cu/verre améliore la conductivité des bicouches, ouvrant la voie à de potentielles nouvelles applications.

## VI.7 CONCLUSIONS

Le système de pulvérisation magnétron RF multi-sources en configuration confocale a été utilisé avec succès pour déposer des bicouches AZO/Cu sur des substrats en verre et en quartz, avec une épaisseur constante de 65 nm pour l'AZO et des épaisseurs variables de Cu (4 nm, 7 nm, 10 nm, et 13 nm). Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diverses techniques pour évaluer leurs caractéristiques microstructurales, morphologiques, optiques et électriques. Il a été démontré que les propriétés physiques et optoélectroniques dépendent à la fois de l'épaisseur de la couche de Cu et du type de substrat.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que tous les échantillons possèdent une structure hexagonale wurtzite avec une orientation préférentielle (002) le long de l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. De plus, les échantillons déposés sur substrat en quartz présentent une meilleure cristallinité et des tailles de cristallites plus grandes, qui augmentent avec l'épaisseur de Cu. Par conséquent, la qualité cristalline des bicouches AZO/Cu peut être améliorée par un choix approprié du substrat.

L'étude de la topographie et de la rugosité des surfaces des échantillons, réalisée par microscopie à force atomique (AFM), a confirmé que les couches préparées sur substrat en quartz possèdent des grains plus larges et des surfaces moins rugueuses. Ainsi, l'introduction de la couche de Cu dans la configuration AZO/Cu/substrat engendre des surfaces AZO plus lisses dans l'intervalle des épaisseurs étudiées.

Les mesures de transmittance dans le spectre visible ont montré des valeurs moyennes allant de 63,6 % à 77,3 %, qui diminuent avec l'introduction de couches de Cu, tout en étant plus élevées sur les substrats en verre. L'émission de photoluminescence (PL) à température ambiante, pour les deux substrats, diminue avec l'augmentation de l'épaisseur

de Cu, avec des intensités plus élevées pour les spécimens déposés sur verre. Ainsi, la transmission optique dépend fortement de l'épaisseur de Cu et de la nature du substrat. L'absorption et la réflexion optique dans le proche infrarouge (NIR) des structures AZO/Cu augmentent avec l'épaisseur de Cu, particulièrement sur le substrat de quartz, sans dégrader considérablement la transmission visible.

Les mesures des propriétés électriques par effet Hall ont montré que toutes les bicouches ont une conduction de type n. De plus, la résistivité et la mobilité décroissent avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, tandis que la concentration des électrons augmente. Il a été constaté que la bicouche AZO/Cu déposée sur verre avec une épaisseur de Cu de 13 nm offre la meilleure performance optoélectronique avec le facteur de mérite le plus élevé.

Pour la structure Cu/AZO/verre, des comportements similaires à la structure AZO/Cu/verre ont été observés. La présence du pic de diffraction correspondant au plan (002) du ZnO indique une croissance préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire au plan du substrat. L'épaisseur de Cu n'affecte pas l'orientation préférentielle initiale, mais influence la position et l'intensité du pic (002). La croissance commence par des îlots, suivie par l'agglomération des îlots, et finalement aboutit à une couche de Cu homogène et continue, confirmant ainsi le type de croissance observé pour la structure AZO/Cu/verre.

Pour les propriétés optiques, l'augmentation de l'épaisseur des films de Cu entraîne une diminution de la transmittance des bicouches et une augmentation de l'absorbance moyenne dans le domaine visible. Les paramètres électriques ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $n$ ) des bicouches Cu/AZO dépendent fortement de l'épaisseur de la couche de Cu de manière similaire à celle des bicouches AZO/Cu. En conclusion, l'utilisation des configurations AZO/Cu/verre améliore les propriétés, en particulier la conductivité des bicouches, pour d'éventuelles nouvelles applications.

## RÉFÉRENCES

- [1] Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., & Kumar, V. (2022). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3028-3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>.
- [2] Li, Y., Yao, R., Wang, H., Wu, X., Wu, J., Wu, X., & Qin, W. (2017). Enhanced performance in Al-doped ZnO based transparent flexible transparent thin-film transistors due to oxygen vacancy in ZnO film with Zn–Al–O interfaces fabricated by atomic layer deposition. *ACS applied materials & interfaces*, 9(13), 11711-11720. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02609>.
- [3] Pereira, H. J., & Hatton, R. A. (2019). High figure-of-merit transparent copper–zinc oxide window electrodes for organic photovoltaics. *Frontiers in Materials*, 6, 228. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00228>.
- [4] Challali, F., Touam, T., Bockelée, V., Chauveau, T., Chelouche, A., Stephant, N., Hamon, J., & Besland, M. P. (2023). Comprehensive characterization of Al-doped ZnO thin films deposited in confocal radio frequency magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*, 139947. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139947>
- [5] Wang, Y. P., Lu, J. G., Bie, X., Ye, Z. Z., Li, X., Song, D., Zhao, X. Y., & Ye, W. Y. (2011). Transparent conductive and near-infrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature. *Applied surface science*, 257(14), 5966-5971. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.068>.
- [6] Song, S., Yang, T., Lv, M., Li, Y., Xin, Y., Jiang, L., ... & Han, S. (2010). Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films. *Vacuum*, 85(1), 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.03.008>.
- [7] Necib, K., Touam, T., Chelouche, A., Ouarez, L., Djouadi, D., & Boudine, B. (2018). Investigation of the effects of thickness on physical properties of AZO sol-gel films for photonic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2236-2246. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.361>
- [8] Tüzemen, E. Ş., Eker, S., Kavak, H., & Esen, R. (2009). Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255(12), 6195-6200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.078>
- [9] Langford, J. I., & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, 11(2), 102-113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.

- [10] Mendil, D., Challali, F., Touam, T., Bockelee, V., Ouhenia, S., Souici, A., Djouadi, D & Chelouche, A. (2021). Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158470>.
- [11] Mohamedi, M., Challali, F., Touam, T., Mendil, D., Ouhenia, S., Souici, A. H., Djouadi, D., & Chelouche, A. (2022). Role of substrate and annealing on microstructural, optoelectronic and luminescence properties of RF magnetron sputtered AZO thin films in confocal configuration. *Journal of Luminescence*, 244, 118739,. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118739>.
- [12] Nečas, D., & Klapetek, P. (2012). Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics*, 10(1), 181-188. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [13] Mendil, D., Challali, F., Touam, T., Ouhenia, S., Boudaa, M., Souici, A., Djouadi, D., & Chelouche, A. (2022). Growth of AZO/Cu/AZO multilayer structures by confocal RF magnetron sputtering and their microstructural and optoelectronic properties before and after annealing. *Materials Science and Engineering: B*, 284, 115889. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115889>.
- [14] Dimopoulos, T., Radnoczi, G. Z., Horváth, Z. E., & Brückl, H. (2012). Increased thermal stability of Al-doped ZnO-based transparent conducting electrodes employing ultra-thin Au and Cu layers. *Thin Solid Films*, 520(16), 5222-5226. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.103>.
- [15] Doghmane, N. E. A., Chettibi, S., Challali, F., Chelouche, A., & Touam, T. (2022). Confocal magnetron sputtering deposition of Cu/AZO bilayer structures: effect of Cu thickness on microstructural and optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(36), 26717-26727. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09338-8>.
- [16] Mohamedi, M., Challali, F., Touam, T., Konstantakopoulou, M., Bockelée, V., Mendil, D., Ouhenia, S., Djouadi, D., & Chelouche, A. (2023). Ag thickness and substrate effects on microstructural and optoelectronic properties of AZO/Ag/AZO multilayer structures deposited by confocal RF magnetron sputtering. *Applied Physics A*, 129(8),. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06822-8>.
- [17] Kavei, G., & Nikbin, S. (2015). Substrate temperature effect on the nanoscale multilayer ZnS/Ag/ZnS for heat mirror application. *Materials Science-Poland*, 33(4), 760-766. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0103>.

- [18] Travlos, A., Boukos, N., Chandrinou, C., Kwack, H. S., & Dang, L. S. (2009). Zinc and oxygen vacancies in ZnO nanorods. *Journal of Applied Physics*, 106(10). <https://doi.org/10.1063/1.3259413>.
- [19] Marin, O., Grinblat, G., Tirado, M., & Comedi, D. (2021). Nonmonotonic excitation power dependence of the UV photoluminescence rate from large ZnO nanoparticle assemblies. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, 100734. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100734>.
- [20] Djurišić, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *Small*, 2(8-9), 944-961. <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>.
- [21] Nguyen, T., Tuan, N. T., Cuong, N. D., Kien, N. D. T., Huy, P. T., Nguyen, V. H., & Nguyen, D. H. (2014). Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation. *Journal of luminescence*, 156, 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.018>.
- [22] Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Jung Kim, E., Hong Hahn, S., & Gie Seong, S. (2012). Near-infrared photoluminescence from ZnO. *Applied Physics Letters*, 100(10). <https://doi.org/10.1063/1.3692584>.
- [23] Biroju, R. K., & Giri, P. K. (2017). Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation. *Journal of Applied Physics*, 122(4). <https://doi.org/10.1063/1.4995957>.
- [24] Zhang, W., Xiong, J., Liu, L., Zhang, X., & Gu, H. (2016). Influence of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of AZO/Pd/AZO films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 153, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.015>.
- [25] Rayerfrancis, A., Bhargav, P. B., Ahmed, N., Bhattacharya, S., Chandra, B., & Dhara, S. (2017). Sputtered AZO thin films for TCO and back reflector applications in improving the efficiency of thin film a-Si: H solar cells. *Silicon*, 9, 31-38. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9350-3>.
- [26] Leenheer, A. J., Perkins, J. D., Van Hest, M. F., Berry, J. J., O'Hayre, R. P., & Ginley, D. S. (2008). General mobility and carrier concentration relationship in transparent amorphous indium zinc oxide films. *Physical Review B*, 77(11), 115215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115215>.

- [27] Li, B. J., Li, Z. X., Huang, L. J., Wang, L., & Ren, N. F. (2023). Preparation of AZO-based multilayer thin films with high comprehensive properties by introducing Cu/Ag bimetallic layers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(9), 832. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10206-2>
- [28] Haacke, G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied physics*, 47(9), 4086-4089. <https://doi.org/10.1063/1.323240>
- [29] Sahu, D. R., & Huang, J. L. (2006). Dependence of film thickness on the electrical and optical properties of ZnO–Cu–ZnO multilayers. *Applied Surface Science*, 253(2), 915-918. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.035>
- [30] Miao, D., Jiang, S., Shang, S., Zhao, H., & Chen, Z. (2014). Transparent conductive and infrared reflective AZO/Cu/AZO multilayer film prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 5248-5254. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2297-0>

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

Les Semi-conducteurs à large gap sont très prometteurs et offrent des perspectives intéressantes quant aux applications: haute tension et haute température. Ainsi, un intérêt particulier est donné aux oxydes conducteurs transparents qui combinent conduction et transparence. Parmi ces derniers, le ZnO reste le meilleur candidat pour dominer le marché mondial en raison ses propriétés physico-chimiques intéressantes ainsi que son abondance, son faible coût et sa non-toxicité. De plus, ses propriétés peuvent être améliorées grâce à son dopage par l'aluminium (AZO). De nouvelles structures bicouches et multicouches combinant métal et AZO, sont actuellement au centre d'intérêt croissant par la communauté scientifique afin de développer de nouveaux composants et de nouvelles applications surtout en électronique flexible. Ainsi, pour une meilleure compréhension et une amélioration des propriétés de ce semi-conducteur à large gap, nous avons consacré cette thèse à l'investigation de ZnO pur et dopé à aluminium, sous forme massif, en couches minces simples et en bicouche avec Cu/verre et Cu/quartz.

Plusieurs objectifs ont été envisagés pour l'accomplissement de ce travail de recherche ; ils sont regroupés en deux volets : théorique et expérimental. Les objectifs du volet théorique consistent à mener des études numériques de simulations sur les propriétés de ZnO pur et dopé à l'aluminium avec différentes concentrations (2 %; 6.25 % et 12,5 %). Quant au volet expérimental des hétéro-structures AZO/métal et métal/AZO, il a pour objectifs : (i) préparation sur divers substrats sous les conditions optimales par pulvérisation magnétron, avec différentes épaisseurs de Cu, (ii) diverses caractérisations à l'aide des techniques adéquates et (iii) étude des propriétés physiques en relation avec la l'empilement, d'épaisseur et le substrat.

Pour une meilleure compréhension des caractéristiques de ce semi-conducteur à large gap et pour optimiser ses multiples applications, nous avons utilisé le code Wien2k pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques. Nous avons trouvé que les meilleures accords entre les résultats théoriques et expérimentaux ont été obtenus avec l'approximation combinée PBE et PBE-mBJ. Ainsi, pour étudier les propriétés de la phase la plus stable, wurtzite, nous avons opté pour cette dernière approximation (PBE-mBJ).

L'investigation des propriétés électroniques ont confirmés que le ZnO pur possède un gap d'énergie direct de 2,81 eV et un comportement semi-conducteur de type n. Par ailleurs, nous avons utilisé plusieurs paramètres optiques [ $\epsilon(\omega)$ ,  $R(\omega)$ ,  $k(\omega)$   $\alpha(\omega)$  et  $\sigma(\omega)$ ] pour étudier les propriétés optiques de B4-ZnO. Des résultats importants ont été établis,

nous citons particulièrement : une anisotropie importante dans les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, au-delà de 8,2 eV et un comportement isotrope pour les énergies inférieures. Ce résultat a été confirmé par les spectres de l'indice de réfraction qui ont montré une isotropie dans la région des basses énergies jusqu'à 10,5 eV. Le coefficient d'extinction diminue avec la diminution de l'énergie pour atteindre les plus faibles valeurs dans la plage visible et proche infrarouge. La plus forte absorption est obtenue dans la région UV, au-dessus de 9 eV. La réflectivité subit une faible augmentation jusqu'à  $E \approx 11$  eV puis elle croit rapidement lorsque  $E$  dépasse cette valeur. Enfin, le coefficient d'absorption indique une transmission élevée dans le spectre visible et la conductivité optique commence à 2,8 eV.

L'étude des propriétés thermoélectriques a été également menée à travers différents paramètres caractéristiques : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique, facteur de puissance et facteur de mérite. La valeur absolue maximale du coefficient de Seebeck est obtenue à  $T = 300$  K aussi bien pour le comportement de type p que pour le type n. La conductivité thermique ainsi que le facteur de puissance dépendent tous les deux de la température. L'évaluation du facteur de mérite a permis de conclure que ZnO peut être considéré comme un bon matériau thermoélectrique car la valeur de  $ZT$  reste proche de l'unité.

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'oxyde de zinc dopé avec différentes concentrations d'aluminium ont été étudiées, analysées et comparées numériquement à l'aide du code Wien2k. Nos investigations ont été conduites via l'approximation optimisée PBE-mBJ et sur la structure wurtzite qui est la plus stable de ZnO. L'étude a été menée via différentes concentrations de dopage : 2 % ; 6,5 % et 12,5 %. Les résultats trouvés sont d'une très grande importance. A comparer au ZnO pur, nous avons noté une diminution du volume de la supercellule en raison de la grande différence d'électronégativité et des rayons atomiques des atomes de Zn et d'Al. Une augmentation du gap optique de 2,81 eV pour ZnO pur à 3,3 eV pour 2 % Al; 4,2 eV pour 6,25 % Al et 4,2 eV pour 12,5 % Al. Aussi, nous avons remarqué que l'effet dopant réduit les valeurs de la réflectivité beaucoup plus dans la direction zz jusqu'à 46,16 % à comparer à la polarisation xx. Le coefficient d'absorption de l'AZO est plus élevé dans la gamme [3,1 – 6,2 eV] et l'absorption la plus importante le long de la direction zz se produit dans l'IR. Aussi, nous avons étudié les effets du potentiel chimique sur le coefficient de Seebeck, les conductivités électriques et thermiques, le facteur de puissance et le facteur de mérite à des

températures variant de 300 K à 900 K. Il ressort que l'AZO, avec un facteur de mérite qui se rapproche, à température ambiante, de l'unité, est un bon matériau thermoélectrique et sa conductivité thermique est fortement dépendante de l'augmentation de la température.

Le système de pulvérisation magnétron RF multi-sources en configuration confocale, a été utilisée pour déposer, sur des substrats en verre et en quartz, des bicouches AZO/Cu avec une épaisseur constante de 65 nm d'AZO et des épaisseurs variables de Cu : 4 nm, 7 nm, 10 nm and 13 nm. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques pour déterminer leurs caractéristiques microstructurales, morphologiques, optiques et électriques. Il a été mis en évidence que les propriétés physiques et optoélectroniques dépendent de l'épaisseur de la couche de Cu et du substrat. Aussi, nous avons noté que l'introduction de la couche Cu dans la configuration AZO/Cu/substrat engendre des surfaces supérieures plus lisses de l'AZO. La transmission optique dépend fortement de l'épaisseur de Cu et de la nature du substrat et l'absorption et la réflexion optique NIR de l'ensemble des structures AZO/Cu augmentent avec l'épaisseur de Cu.

Les mesures par Effet Hall des propriétés électriques ont montré que toutes les bicouches sont de type n avec une résistivité qui décroît avec la croissance de l'épaisseur de Cu accompagné d'une augmentation de la concentration des électrons. Enfin, la meilleure performance optoélectronique a été relevée avec le verre comme substrat et une épaisseur de Cu de 13 nm. De plus, afin d'enrichir cette investigation, nous avons procédé à une étude comparative entre les structures : Cu/AZO/verre et AZO/Cu/verre. Il en résulte qu'aussi bien les propriétés optiques qu'électronique dépendent fortement de l'épaisseur de la couche Cu d'une façon qualitativement similaire pour les deux structures. Cependant, l'utilisation des configurations AZO/Cu/verre améliore ces propriétés en particulier la conductivité des bicouches pour d'éventuelles nouvelles applications.

Enfin, en perspectives, il serait intéressant de compléter ces travaux de recherche par (i) étude de l'effet du codopage, (ii) simulation des bicouches métal/AZO et AZO/métal, et (iii) effet du recuit sur les propriétés des bicouches.

**ANNEXE**  
**Méthodes à ondes planes augmentées**

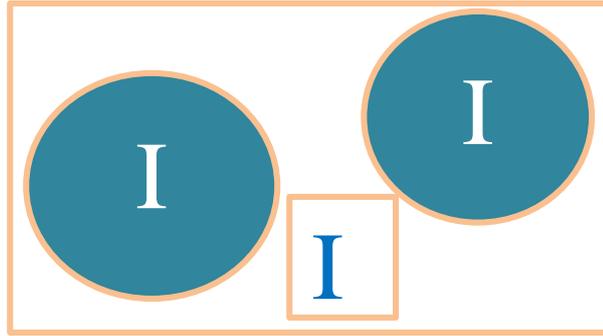
## 1. INTRODUCTION

Dans les solides périodiques, la base naturelle de calcul des fonctions d'onde à un électron, dépendantes de  $k$ , sont les ondes planes (plane wave, PW). Cependant, ces ondes planes constituent un ensemble insuffisant pour une description correcte de la fonction d'onde qui varie rapidement à proximité des noyaux. Afin de surmonter cette difficulté, on peut éliminer ces oscillations, dues à la présence des électrons centraux (comme dans les calculs de pseudo-potentiels) ou utiliser un ensemble de bases mixtes. Un exemple est la proposition des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves, APW) comme fonctions de base, suggérée par Slater [1] afin résoudre les équations à un électron, correspondant aux équations de Kohn-Sham.

Les méthodes à ondes planes augmentées sont utilisées pour résoudre la structure électronique via l'utilisation de la théorie de DFT [2]. Ce succès est principalement accordé au fait que la méthode APW, dans ses formes linéarisées du potentiel général moderne, combine une simplicité conceptuelle avec une grande précision. La méthode utilise un ensemble de base plus petit que les approches de base d'ondes planes pseudo-potentielles douces, mais toujours beaucoup plus grande que les méthodes de fonction locale comme la méthode linéaire-Muffin-tin-orbitale (linear-muffin-tin-orbital, LMTO) ou les techniques orbitales gaussiennes. Au cours des années, il y a eu plusieurs développements importants de la méthode APW initiale. Mais, l'étape la plus importante a été la linéarisation du problème séculaire proposée par Andersen [3].

## 2. CONCEPT DES ONDES PLANES AUGMENTÉES

L'APW est une procédure de résolution des équations de Kohn-Sham, analogue aux "méthodes de bandes d'énergie", pour la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système cristallin en utilisant des éléments de base spécialement adaptés au problème. En effet, pour résoudre les équations de Kohn-Sham, Slater [4] a introduit les ondes planes augmentées comme fonctions de base. Dans ce concept, la cellule élémentaire est divisée (figure 1) en des sphères atomiques non superposées centrées sur les sites atomiques (I), et des régions interstitielles (II). Ainsi, on utilise divers groupes de base pour les deux régions.



**Figure 1:** Partitionnement de la cellule primaire en sphères atomiques (I) et une région interstitielle (II).

Dans les régions (II), les ensembles de base consistent en une onde plane. Les ensembles de base, l'intérieur des sphères MT à une énergie donnée, sont décrits par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à une particule. Leurs dérivées énergétiques sont multipliées par des harmoniques sphériques. Ces fonctions radiales sont mieux adaptées pour décrire le comportement des fonctions propres de Bloch à proximité des sites atomiques. Notons qu'à l'intérieur de la sphère MT, une orbitale KS ne peut être décrite avec précision que si, dans les fonctions de base APW, elle est égale à l'énergie propre. Par conséquent, pour chaque énergie propre, un ensemble différent de fonctions de base APW doit être trouvé. Cela conduit à un problème de valeurs propres non linéaire qui est très exigeant en termes de calcul. Il s'agit du principal inconvénient du schéma APW dont le fonctionnement est d'autant plus correct que le système est simple, autrement dit avec peu de valeurs propres.

### 3. MÉTHODE A ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES

Plusieurs tentatives ont été proposées pour améliorer la dépendance énergétique des équations séculaires. Néanmoins, la première qui a vraiment réussi a été la linéarisation d'Andersen [3]. Ce travail a conduit à la première implémentation de LAPW dans laquelle, la dépendance énergétique de chaque fonction d'onde radiale, à l'intérieur de la sphère atomique, est linéarisée en prenant une combinaison linéaire d'une solution à une énergie de linéarisation fixe et de sa dérivée énergétique calculée à la même énergie. Les LAPW fournissent une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec des énergies propres autour de l'énergie de linéarisation qui peuvent être maintenues fixes. Cela a pour conséquence importante: toutes les énergies propres peuvent être obtenues avec une seule diagonalisation.

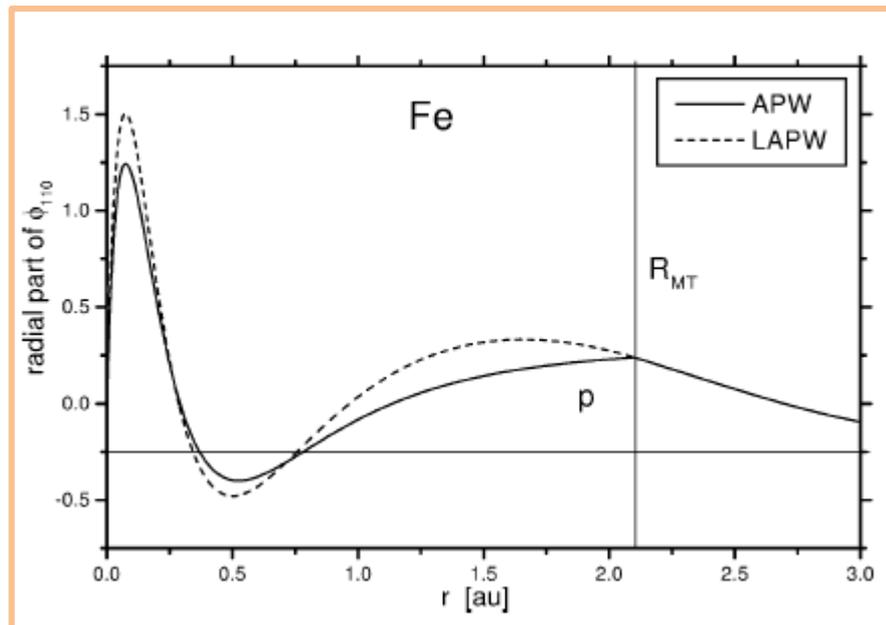
Afin d'effectuer des calculs de structure électronique pour les cristaux, La LAPW est très précises. Cette approximation est basée sur la DFT pour le traitement de l'échange et de la corrélation ; elle utilise également la LSDA. Plusieurs formes de potentiels LSDA existent dans la littérature, mais des améliorations sont souvent obtenues par l'approximation généralisée du gradient, GGA. Pour les états de valence, les effets relativistes peuvent être inclus soit dans un traitement relativiste scalaire soit avec la deuxième méthode variationnelle incluant le couplage spin-orbite. Quant aux états du noyau sont entièrement traités de manière relativiste [5].

Néanmoins, les LAPW ne sont pas adaptés au traitement d'états éloignés de l'énergie de linéarisation, tels que les états dits de semi-cœur qui ont un nombre quantique principal de moins que l'état de valence correspondant. De plus, la linéarisation n'est pas suffisamment précise pour les larges bandes de valence si l'onde partielle montre une grande variation d'énergie à l'intérieur de la sphère MT (comme les états d ou f). Pour améliorer la linéarisation, Singh a introduit les orbitales locales pour augmenter la base LAPW définie pour certaines valeurs de  $l$  [6].

#### 4. MÉTHODE DES ORBITALES LOCALES

Singh [6] était le premier à introduire les orbitales locales dans la méthode LAPW par Singh [6] pour traiter les états semi-cœur. Ils sont dits locaux car ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Pour trouver des solutions dans une région autour du paramètre d'énergie fixe, un ensemble de base APW indépendant de l'énergie ne fournit pas suffisamment de flexibilité. La liberté variationnelle peut être améliorée en utilisant un ensemble de base complémentaire constitué d'orbitales locales pour les nombres quantiques  $l$ , suffisamment importants. Autrement dit pour  $l \leq 3$  : les orbitales locales ne mettent aucune condition supplémentaire sur l'ensemble de base APW et le nombre des ondes planes dans l'interstitiel ne sont donc pas affectées.

Dans la méthode des orbitales locales, APW+lo, (local orbitals, lo), l'augmentation est similaire au concept APW initial. Cependant, le calcul de chaque fonction d'onde radiale est effectué à une énergie de linéarisation fixe pour éviter le problème de valeur propre non linéaire qui a compliqué la méthode APW [7]. Ainsi, seule la condition de continuité peut être requise et les fonctions de base peuvent contenir une courbure à la frontière de la sphère (Fig.2).



**Figure 2:** Augmentation d'un PW par une onde partielle de type  $p$  à l'intérieur de la sphère atomique de fer par APW (courbée) ou LAPW (dérivée lisse) [7].

Dans la méthode APW+lo, le terme dérivé d'énergie n'est inclus que dans quelques lo et non dans tous les PW, comme dans LAPW. Il n'est donc pas évident que la linéarisation de la base APW+lo soit aussi précise que le schéma LAPW. Mais en général, la méthode APW+lo non seulement converge plus rapidement vers la limite de l'ensemble de base, mais peut également atteindre la même précision que LAPW [8].

Également, elle permet de réduire "RKmax" d'environ un, conduisant à des ensembles de base significativement plus petits (jusqu'à 50 %) et donc à un temps de calcul considérablement réduit. De plus, on peut utiliser dans un même calcul une base mixte "LAPW et APW+lo", pour différents atomes et même différentes valeurs  $l$  pour le même atome [8]. En général, les orbitales qui convergent le plus lentement avec le nombre de PW (comme les états 3d TM) ou les atomes avec une petite taille de sphère peuvent être décrits par on décrit par APW + lo, mais le reste avec des LAPW ordinaires. On peut également ajouter un deuxième LO à une énergie différente afin que les états de semi-cœur et de valence puissent être décrites simultanément.

Cette méthode s'est avérée être l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans DFT, implémentée dans le code WIEN2k [9] et elle a été appliquée pour l'étude de structures, élastiques, électroniques, et des propriétés thermodynamiques.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Terry, L. (1967). Augmented Plane Wave Method
- [2] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [3] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [4] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [5] Desclaux, J. P. (1973). Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with  $Z= 1$  to  $Z= 120$ . *Atomic data and nuclear data tables*, 12(4), 311-406. [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(73\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0092-640X(73)90020-X)
- [6] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>
- [7] Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3)
- [8] Madsen, G. K., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134>
- [9] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of chemical physics*, 152(7). <https://doi.org/10.1063/1.5143061>

**LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS**

## PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- 1 **N.E.A. Doghmane**, S. Chettibi, F. Challali, A. Chelouche & T. Touam "Confocal magnetron sputtering deposition of Cu/AZO bilayer structures: Effect of Cu thickness on microstructural and optoelectronic properties" Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33 (2022) 26717-26727, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09338-8>
- 2 **N.E.A. Doghmane**, S. Chettibi, M. Doghmane, D. Ben Othmane & T. Touam "Comparative investigations of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of pure and 2 at. % Al-doped ZnO" Journal of Molecular Modeling 29 (2023) 343, <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05750-x>
- 3 **N.E.A. Doghmane**, D. Mendil, T. Touam, A. Chelouche, M. Boudaa, A. Souici, F. Challali, "Microstructural and optoelectronic properties of sputtered Al:ZnO films and Al:ZnO/Cu bilayer structures: Effects of substrate and Cu thickness" Thin Solid Films 803 (2024) 140482, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140482>

## COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. **N.E.A. Doghmane**, F. Challali, A. Chelouche, S. Chettibi & T. Touam "Copper thickness dependence of electrical and optical properties in RF sputtered Cu/AZO/glass configuration", ICHREME2023: 1st International Conference on Hydrocarbons, Renewable Energy, Materials and Environment, (29-30 Avril 2023) Adrar, Algeria.
2. **N.E.A. Doghmane**, W. Tayed Halais, M. Doghmane, T. Touam & S. Chettibi, "Accurate evaluation of zinc oxide physical properties for energy applications" ICESD-2022: International Congress of Engineering & Sustainable Development (27-29 Dec. 2022) Monastir, Tunisia.
3. **N.E.A. Doghmane**, M. Doghmane, S. Chettibi, & T. Touam, "Comparative study of structural, electronic and optical properties of TiO<sub>2</sub> polymorphs" Inno-MSD: 1<sup>st</sup> International Conference on Innovative Materials for Sustainable Development (13-15 Dec. 2022) Annaba, Algeria.
4. **N.E.A. Doghmane**, S. Chettibi, F. Challali, & T. Touam, "Preparation and characterization of copper/aluminum doped zinc oxide bi-layers for photovoltaic applications" EMS2022: International Conference on Energy and Materials Sciences (16-17 Nov. 2022) Skikda, Algeria.

## COMMUNICATIONS NATIONALES

- 1 **N.E.A. Doghmane**, D. Ben Othmane, K. Chaoui, L. Abid & N.E.I. Zeghoum "Influence of aluminum high doping on physical properties of hexagonal wurtzite ZnO" NCPA'2023: 1st National Conference on Physics and its Applications (02 Dec. 2023) Bousaada Algeria.
- 2 **N.E.A. Doghmane**, K. Chaoui, H.E. Doghmane, M. Doghmane, T. Touam & S. Chettibi "Theoretical investigation of europium doping effects on ZnO properties", JNSM'2023: Journées Nationales des Sciences de la Matière, (21-22 Juin 2023) Bejaia, Algeria