

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

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



N° d'ordre : ...

Série :

Thèse

Présentée pour Obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES DES MATERIAUX

THEME :

Etude Théorique des Défauts dans ZnO: Effet de l'hydrogène

OPTION : SEMICONDUCTEURS

Présentée par

Mohamed Ali Lahmer

Soutenue le 14/06/2015

Devant le jury :

Zaabat Mourad	Pr Université d'Oum El Bouaghi	Président
Guergouri Kamel	Pr Université d'Oum El Bouaghi	Directeur de thèse
Boudine Azzedine	Pr Université d'Oum El Bouaghi	Examinateur
Boudjaadar Smail	Pr Université Frères Mentouri-Constantine	Examinateur
Ouli Zineddine	Pr Université Frères Mentouri-Constantine	Examinateur
Takkouk Zahi	Pr Université de Jijel	Examinateur

بسم الله الرحمن الرحيم

قال الله عز و جل:

"وقل ربي زدني علما"

"وفوق كل ذي علم عليم"

"وما أوتيتم من العلم إلا قليلا"

"قل هل يستوي الذين يعلمون والذين لا يعلمون"

وقال رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"طلب العلم فريضة على كل مسلم"

"من سلك طريقاً يلتمس فيه علماً سهل الله له طريقاً إلى الجنة"

الحمد لله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

الحمد لله وحده

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été proposé et dirigé par le Professeur K. Guergouri, et effectué au sein du laboratoire de physique-chimie des Semiconducteurs, dans le groupe de recherche travaillant sur les propriétés physiques et chimiques de ZnO.

Je prie Monsieur Kamel Guergouri de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail et pour l'intérêt qu'il m'a accordé durant l'accomplissement de celui-ci, ainsi que pour les conseils et les discussions dont il ne m'a pas privé tout au long de la réalisation de cette thèse. Je voudrais aussi mettre en avant sa confiance en mes capacités.

Je tiens à remercier Monsieur Zaabat Mourad, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, d'avoir accepté la présidence du jury, qu'il trouve également toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mr Boudine Azzedine, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, m'a fait l'immense plaisir de participer au jury, je lui présente mes meilleurs remerciements.

Mr Boudjaadar Smail, Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine, a accepté de participer au jury je lui exprime toute ma gratitude et mes remerciements.

Je remercie aussi Mr Ouili Zineddine, Professeur à l'Université Frères Mentouri-Constantine, pour son acceptation à faire partie du jury, qu'il trouve ici toute ma gratitude.

Ma gratitude et mes remerciements vont également à Mr Takkouk Zahi, Professeur à l'Université de Jijel, qui a accepté de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et qui ont contribué aussi à la réalisation de ce travail, je cite, en particulier, S. Bellala (Département de physique UMBB) pour son aide et son soutien, surtout dans mes premiers pas dans le domaine de la modélisation par la méthode DFT. Mes chers collègues au département de physique de l'université de Boumerdes : Bencharif M. Fakhri, Bouaouina Boudjema, Kenieche Daoud, Boukerboua Noureddine sont bien remerciés pour leurs encouragements et leurs soutiens morales.

A la fin je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à mes parents, mes frères et sœurs pour m'avoir soutenu et encouragé durant toutes mes études et d'avoir puisé dans leur patience et leur soutien inépuisable.

DEDICACE

A la mémoire de ma très chère mère

A mon père

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A ma femme

A Ma chère petite : Meriem

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I l'Oxyde de Zinc (ZnO)	4
I.1 Propriétés structurales et cristallographiques	5
I.2 Propriétés électriques de ZnO	9
I.2.1 Dopage de ZnO	9
I.2.1.a Dopage de type n	11
I.2.1.b Dopage de type p	11
I.2.1.c ZnO Semi-isolant	12
I.2.2 Effet des conditions de croissance et des traitements thermiques sur les propriétés électriques de ZnO	13
I.3 Les propriétés optiques de ZnO	14
I.4 Les défauts ponctuels intrinsèques dans ZnO	16
I.4.1 Les lacunes	17
I.4.1.a Les lacunes d'oxygène	17
I.4.1.b Les lacunes de zinc	18
I.4.2 Les interstitiels	18
I.4.2.a Les interstitiels de zinc	18
I.4.2.b L'interstitiel d'oxygène	19
I.4.3 Les antisites	20
I.5 Etude de l'effet de surface sur les propriétés de ZnO	20
I.5.1 Effet des états de surface	20
I.5.2 L'effet de polarité dans ZnO	21

I.6	L'hydrogène dans ZnO	22
I.6.1	Effet de l'hydrogène sur les propriétés des semiconducteurs	22
I.6.2	Méthode d'introduction de l'hydrogène	23
I.6.3	L'hydrogène en volume pour ZnO : structure et propriétés	24
I.6.4	L'interaction de l'hydrogène avec la surface de ZnO: adsorption de l'hydrogène	27
Chapitre II Méthodes atomistiques pour la simulation des phénomènes physiques		29
II.1	Introduction	29
II.2	La méthode Monte Carlo	31
II.2.1	Les générateurs des nombres aléatoires	32
II.2.2	L'algorithme de <i>Metropolis</i>	33
II.3	La méthode de Monte Carlo cinétique KMC (Kinetic Monte Carlo)	34
II.4	La méthode de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)	35
II.4.1	Principe de la méthode DFT	35
II.4.1.a	Le théorème de Hohenberg et Kohn (HK)	38
II.4.1.b	Méthode de Kohn-Sham	38
II.4.2	Les effets d'échange et de corrélation électronique	39
II.4.3	L'approximation de la densité locale (LDA)	40
II.4.4	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	40
Chapitre III Etude de la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO par la méthode Monte Carlo Cinétique (KMC)		42
III.1	Introduction	42
III.2	Méthode de calcul	42
III.2.1	Formation de la molécule H ₂ et des autres complexes	43

III.2.2 Boite de simulation et conditions périodiques	44
III.3 Résultats et discussions	45
III.3.1 Comportement de l'hydrogène à T=300K	45
III.3.2 Effet du recuit thermique sur la stabilité de l'hydrogène	48
III.4 Conclusion	55
Chapitre IV Etude de l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés des surfaces ZnO(000$\bar{1}$) non dopées et dopées par Mg	56
IV.1 Introduction	56
IV.2 Méthode de calcul	57
IV.2.1 Choix du modèle	57
IV.2.2 Calcul de l'énergie d'adsorption	59
IV.3 Résultats et discussions	62
IV.3.1 Les propriétés structurales et électroniques de la surface ZnO(000 $\bar{1}$)	62
IV.3.2 Effet de dopage par des atomes Mg sur les propriétés de la surface ZnO(000 $\bar{1}$)	64
IV.3.3 Effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés de la surface ZnO(000 $\bar{1}$)	67
IV.3.4 Etude de l'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$) dopée par Mg	73
IV.4 Conclusion	79
Conclusion générale	80
Annexe A	83
Annexe B	87
Références	91

Introduction Générale

Dans la famille des semiconducteurs II-VI, le ZnO a connu un vif regain d'intérêt dans ces dernières années, à cause de ses propriétés qualifiées uniques : il présente une large bande interdite (3.34 eV à 300 K), une bonne conductivité thermique, comparée à d'autres oxydes, une bonne dureté et une forte énergie de liaison.

Depuis la découverte de ce matériau, un grand effort a été effectué pour exploiter ses propriétés et les utiliser dans des applications diverses, malheureusement les difficultés rencontrées dans l'élaboration et la réalisation du dopage de type p ont limité son utilisation. ZnO est surtout utilisé dans le domaine des varistances, des détecteurs de gaz, en catalyse et comme films minces transparents pour les cellules solaires.

Il faudra noter, cependant, que le grand développement de la cristallogenèse de ZnO dans les dernières années, surtout avec l'utilisation de la méthode de transport chimique en phase vapeur, la croissance à partir de liquide et la méthode hydrothermale a permis l'obtention de gros monocristaux de ZnO avec une haute qualité cristalline, ce qui offre la possibilité de l'utiliser dans le domaine de la photonique et dans l'optoélectronique.

Les résultats publiés récemment concernant l'obtention de ZnO de type p par différentes méthodes et avec des larges concentrations des trous, et sous différentes formes : couches minces, monocristaux, ainsi que le développement des méthodes d'isolation et ont fait de ce matériau un bon candidat pour la nouvelle génération de composants électroniques et optoélectroniques.

Le développement et le contrôle des propriétés électriques des couches minces transparentes de ZnO ont conduit à l'appariation de ce qu'on appelle actuellement l'électronique transparente. Une nouvelle génération de composants électroniques transparents tels que ; FET, MOSFET, TFET, ..etc à base de ZnO a déjà vue la lumière.

D'autre part, ZnO est un candidat potentiel pour l'émission dans le bleu, l'UV et comme substrat pour l'épitaxie de GaN, avec lequel il présente un faible désaccord de maille (1.8 %), ce qui en fait l'hétérosubstrat le plus faiblement désaccordé des matériaux actuellement envisagés pour l'épitaxie de GaN. Sa bande excitonique très large (60 meV) permet d'observer l'effet excitonique à haute température, et par conséquent d'exploiter cette propriété dans le domaine des lasers.

Son module de cisaillement, qui a été identifié comme une signature structurale clé des matériaux semiconducteurs, se révèle le plus élevé dans la famille II-VI, en dépit de la très forte iconicité de la liaison chimique compensée par une faible distance interatomique.

La simple modulation de la concentration des porteurs libres, le contrôle parfait de dopage type n, la possibilité de transformer ce matériau facilement de l'état semiconducteur à l'état conducteur, semi-isolant ou isolant ainsi que la grande valeur de la vitesse de saturation, tous cela fait de ZnO un bon matériau pour la réalisation des composants ultrarapides.

En ce qui concerne les applications de ZnO, on pourra dire que ce matériau est très recommandé pour un grand nombre d'applications, parmi les quelles on peut citer :

La catalyse, les varistances, la peinture, la détection des gaz, la fabrication des diodes LED et LASER, des couches minces transparentes pour le photovoltaïque. Il peut servir également en piézoélectricité, et pour la photodétection en UV. C'est également le substrat idéal pour l'épitaxie de GaN. En plus de tout cela on l'utilise pour la fabrication des guides d'ondes, des diodes Schottky, des photodiodes et composants électroniques (MSM, transistors,.....).

Malgré toutes ces propriétés fulgurantes et tout l'arsenal de recherche focalisé sur ce matériau il reste cependant quelques éclaircissements à apporter sur certain nombre de problèmes tel que le sujet abordé dans ce travail.

Pour réaliser notre objectif on a envisagé ce travail de thèse, qui se présente en quatre grands chapitres : le premier concerne une étude bibliographique regroupant les principales propriétés de ZnO, l'état actuel des recherches ainsi que les derniers résultats obtenus concernant le dopage, les propriétés des défauts ponctuels, les propriétés des surfaces de ZnO, et l'effet de l'hydrogène.

Le deuxième chapitre est réservé à la description des méthodes atomistiques qui ont été utilisées pour réaliser ce travail. Une idée générale sur le principe de la méthode Monte Carlo (MC) ainsi que celui de la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC) ont été exposés. Ces méthodes sont largement utilisées dans le domaine de sciences des matériaux et en particulier pour l'étude des phénomènes de diffusion, de croissance cristalline et stabilité thermique. Une autre méthode qui est devenu populaire dans le monde entier et qui est très connue par sa précision est la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les principes de base de cette méthode ont été exposés.

Le troisième chapitre est consacré à mettre en évidence l'effet des défauts ponctuels, de la température de recuit thermique, du type et de la concentration d'hydrogène dans ZnO sur la stabilité thermique de ce défaut. Une étude cinétique détaillée par la méthode de Monte Carlo cinétique a été effectuée dans le but de comprendre le comportement thermique de ce défaut ainsi que le rôle des défauts ponctuels.

Le quatrième chapitre représente une contribution à l'étude de l'effet de dopage par des atomes de magnésium (Mg) et de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et

optiques de la surface polaire ZnO(000 $\bar{1}$). La méthode de la fonctionnelle de la densité, avec ses deux approximations (LDA et GGA), a été adoptée.

En fin ce travail est terminé par une conclusion générale, faisant apparaître les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

L'Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semiconducteur transparent avec un gap direct de 3.4 eV (à 0 °K) qui appartient à la famille II-VI des semiconducteurs. L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie. Cependant, comme d'autres composés il présente certains risques pour la santé et l'environnement. Il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété par exemple. Notons que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique.

A partir de l'année 1998, ce matériau a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés uniques (dans la famille II-VI) et la preuve peut être constatée dans le nombre croissant des publications qui traitent de ses propriétés comme le montre la figure I.1 (source : ISI web knowledge).

Dans ce chapitre nous allons essayer de donner une idée générale sur ces propriétés.

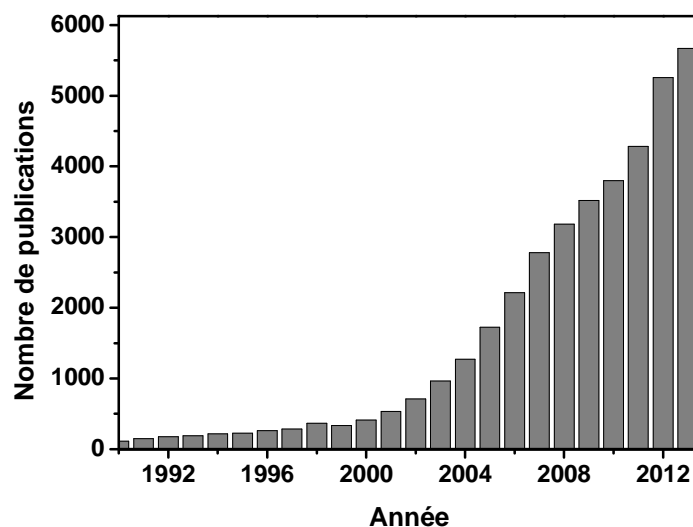


Fig.I.1. Le développement du nombre de publications qui traitent des propriétés de ZnO.

I.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur constitué d'un atome du group II qui est le zinc (Zn) et un atome du groupe VI qui est l'oxygène (O). L'atome du zinc possède 5 isotopes stables dans la nature, les plus disponibles sont ^{64}Zn (48.89%), ^{66}Zn (27.81%) et ^{68}Zn (18.57%), cependant l'oxygène le plus disponible est l'isotope ^{16}O (99.76%). La configuration électronique de ces deux atomes est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ pour Zn et $1s^2 2s^2 2p^4$ pour O.

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral (Zincite) [1], cette dernière a été découverte en 1810 par Bruce et Franklin (New Jersey, USA). La couleur de la zincite est généralement rouge ou orange à cause de la présence des impuretés et en particuliers les atomes de Manganèse.

L'oxyde de zinc est un matériau qui appartient au groupe spatial $p6_3mc$ et qui se cristallise dans les conditions normales dans la structure würtzite (la structure la plus stable) [2, 3], dans laquelle, les atomes de zinc et d'oxygène constituent un empilement AaBbA de plans Zn et O successivement. Cependant, le ZnO peut exister sous d'autres types de structures (Fig.I.2), selon les conditions d'élaboration, telles que la structure cubique, qui est instable, et qui apparaît sous des pressions élevées, et la structure Rock-Salt qui apparaît sous des pressions très élevés [4, 5].

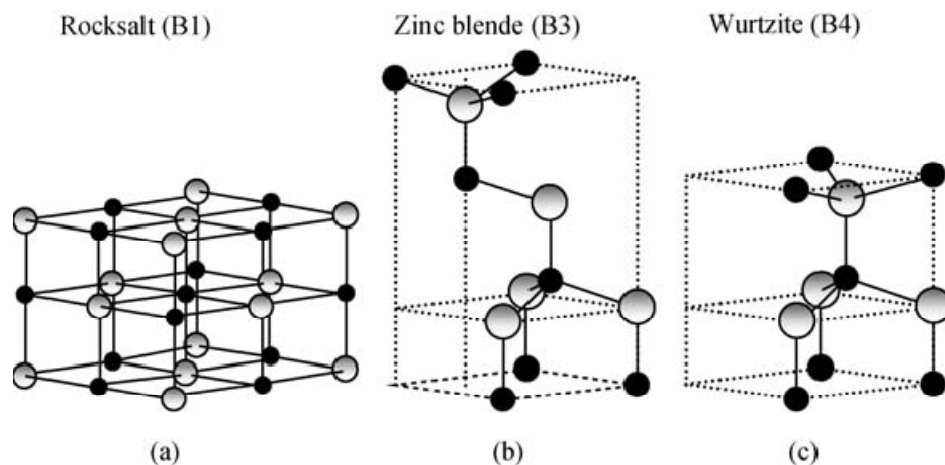


Fig.I.2. Les différentes structures cristallines de ZnO: (a) Rocksalt, (b) Cubique et (c) Würtzite.

ZnO cristallise selon la structure la plus stable, c'est à dire la structure würtzite avec un empilement AaBbA de plans Zn et O successivement (Fig.I.3).

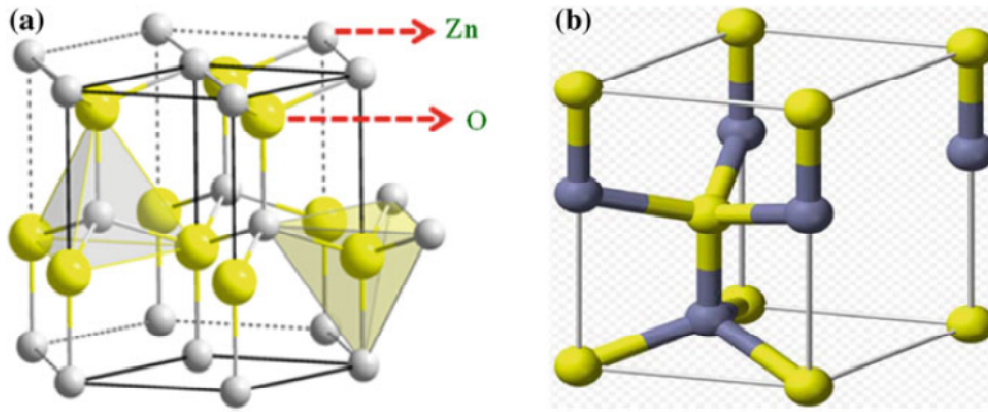


Fig.I.2. Structure wurtzite de ZnO.

La maille élémentaire est de type prismatique, constituée de :

- deux atomes de Zn occupant les sites : $(0,0,0)$ et $(1/3,2/3,1/2)$
- deux atomes de O occupant les sites : $(0,0,3/8)$ et $(1/3,2/3,7/8)$

L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial $P6_3mc$, il possède :

- un réseau primitif
- un axe hélicoïdal 6_3 d'ordre 6, parallèle à l'axe $[0001]$, constitué d'une rotation de $\pi/6$ autour de l'axe c plus une translation de $\frac{1}{2}c$.
- un miroir plan de type $(01\bar{1}0)$ perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan formé par les axes a et c .
- un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe $[01\bar{1}0]$ et parallèle au plan $(01\bar{1}0)$, qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de $\frac{1}{2}c$.

D'autre part le ZnO (WZ) appartient à la classe cristalline $6mm$.

La structure cubique ZB (Zinc Blende) de ZnO peut être considérée comme un arrangement de deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre par $1/4$ suivant la direction de l'axe radial. La maille élémentaire de cette structure est un parallélépipède qui contient une paire d'atomes Zn-O. Cette structure appartient au groupe spatial $F\bar{4}3m$.

La structure Rocksalt est une structure cubique de type NaCl : chaque atome dans cette structure est entouré par 6 proches voisins de l'autre espèce, et à cause de la diminution des distances interatomiques le caractère ionique de la liaison Zn-O et par conséquent de la structure RS est dominant par rapport au caractère covalent. D'autre part, Cette structure appartient au groupe spatial $Fm\bar{3}m$. La structure Rocksalt (RS) n'apparaîtra que sous des pressions très élevées (Fig.I.3).

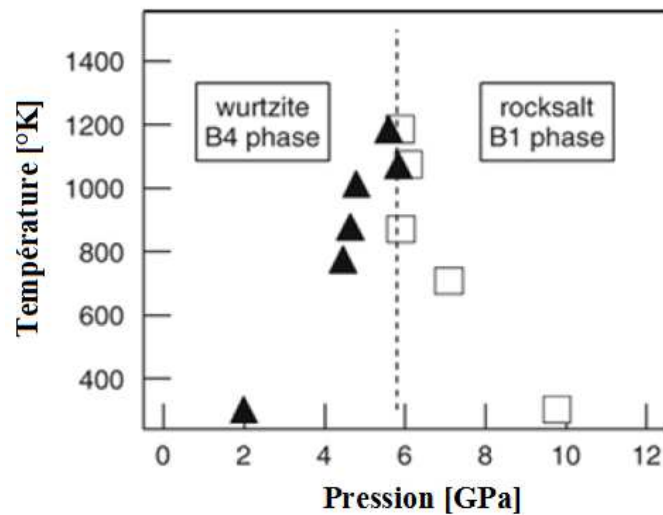


Fig.I.3. Conditions d'apparition des deux phases WZ et RS de ZnO.

Le tableau I.1. Illustre la différence entre les différentes structures cristallines possibles de ZnO avec les conditions d'apparition de chaque structure.

	Structure WZ	Structure ZB	Structure RS
a (Å)	3.249 (6)[2]	4.47	4.271-4.283
c (Å)	5.208 (20)[2]		
B (GPa)	136-183	145	170-228
B' (dB/dP)	3.6-4	3.6-4.4	3.5-4
C_{11} (GPa)	207-210	193	
C_{12} (GPa)	121	121	
C_{44} (GPa)	43-45	54	
Densité (gr.cm ⁻³)	5.7	6.9	
Gap (eV)	3.34	3.27	4.5
Type de gap	Direct	Direct	Indirect
Groupe spatial	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	$Fm3m$
Conditions d'apparition	Pression Atm	$p \geq 100$ kbar	Pression très élevée
Coordinance(z)	2	4	4

Tab.I.1. Quelques différences entre les structures possibles de ZnO.

Vu la disposition alternée des atomes, la structure würtzite de ZnO présente une polarité cristallographique le long de l'axe [0001] (Fig.I.4).

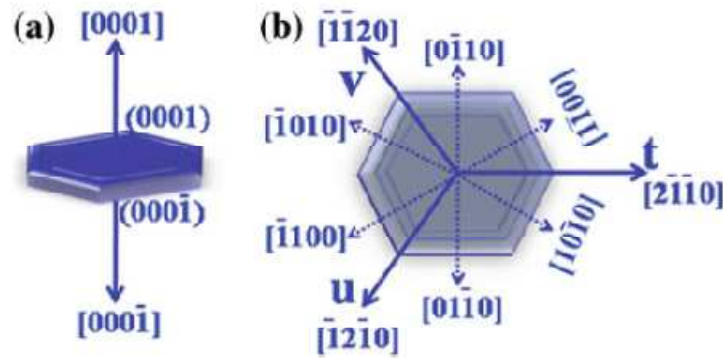


Fig.I.4. a) Les plans polaires et non polaires de la structure w-ZnO, b) les directions cristallines les plus importantes de la structure wurtzite.

Les surfaces (0001) terminées par les atomes du groupe II (Zn) sont désignées par surfaces (0001) ou surfaces A et celles terminées par les atomes du groupe VI (O) sont désignées par surfaces (000 $\bar{1}$) ou surfaces B. L'existence de la polarité cristallographique le long de l'axe [0001] leur confère des propriétés physiques et chimiques différentes [6, 7].

Une étude théorique très récente a démontré en utilisant la méthode *ab initio* [8] que l'orientation préférentielle du ZnO dépend des conditions de croissance de ce matériau. La surface (2 $\bar{1}\bar{1}$ 0) est la plus stable parmi toutes les autres surfaces de ZnO, cependant, le matériau préparé sous des conditions riches en oxygène change son orientation préférentielle de (2 $\bar{1}\bar{1}$ 0) à (000 $\bar{1}$).

Le caractère ionique élevé des liaisons de ZnO (une des plus fortes ionicités des composés II-VI, plus que 0.62) [2] conduit à supposer l'existence d'un renforcement des concentrations des défauts natifs, favorisés notamment par la présence de charges électriques aux différents sites atomiques. Un rôle très important est généralement attribué à ces défauts intrinsèques dans les phénomènes d'auto-compensation des matériaux de cette famille.

Les paramètres cristallins du réseau wurtzite de ZnO varient avec la température, comme le montre la figure I.5, qui nous permet de remarquer que la variation du paramètre a est plus rapide que celle de c , ce qui nous permet de conclure que la dilatation des cristaux ZnO à températures élevées sera plus importante dans la direction [10 $\bar{1}$ 0] que dans la direction [000 $\bar{1}$].

La variation des paramètres de réseaux en fonction de la température, $a(T)$ et $c(T)$ pour la structure WZ est donnée par les expressions analytiques suivantes [5]:

$$a(T) = 3.2468 + 0.623 \times 10^{-5} T + 12.94 \times 10^{-9} T^2$$

$$c(T) = 5.2042 + 0.522 \times 10^{-5} T + 12.13 \times 10^{-9} T^2$$

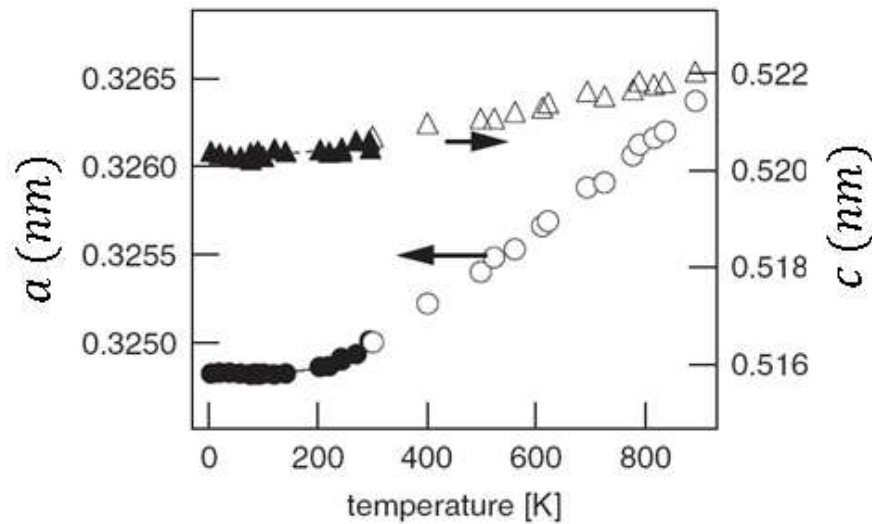


Fig.I.5. La variation des paramètres cristallins a et c de ZnO en fonction de la température [5].

Le tableau 1.2 donne quelques propriétés générales de ZnO. Il est très clair que ce matériau possède une température de fusion très élevée, ce qui donne une idée sur la puissance de la liaison Zn-O.

Densité (g/cm^3)	Température de fusion	Enthalpie de formation	Solubilité dans H_2O à 29°C
5.6	1975°C	83.17 k cal/mole	0.00016 g/100ml

Tab.I.2. Quelques propriétés générales de ZnO.

I.2. Propriétés électriques de ZnO

I.2.1. Dopage de ZnO

Le ZnO brut de croissance est un matériau de type n [9, 10], l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établie jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux défauts intrinsèques de type donneur existant dans le matériau tels que les lacunes d'oxygène (V_O) et les interstitiels de zinc (Zn_i) [11-13], d'autres proposent l'interstitiel d'hydrogène (H_i) comme source de cette conductivité [14]. Des études théoriques plus récentes ont montré que Zn_i et V_O sont soit des donneurs profonds (V_O) soit ils ont des énergies de formation très élevées (Zn_i) et par conséquent ne peuvent pas être la source de la conductivité de type n observée dans ZnO brut de croissance [15-18]. D'autres chercheurs, par contre attribuent cette conductivité aux impuretés résiduelles de type donneur qui peuvent exister dans le matériau telles que Al et Ga [19].

Quelques propriétés électriques de ZnO sont données dans le tableau I.3.

Nature de la bande interdite	directe
Largeur de la bande interdite à 4.2 k	3.4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K	3.3 eV
Dépendance de E_g avec la température	$\alpha = 3.7 \cdot 10^{-4}$ eV/K
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.60 m_0
Densité d'états dans BC	$3.72 \cdot 10^{18}$ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19}$ cm ⁻³
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7$ cm.s ⁻¹
Vitesse thermique des trous	$1.5 \cdot 10^7$ cm.s ⁻¹

Tab.I.3. Quelques propriétés électriques de ZnO.

L'identification des niveaux énergétiques ainsi que les énergies d'ionisation associées aux défauts intrinsèques, responsables de la conductivité de type n dans ZnO brut de croissance, reste également une question sans réponse définitive. Les résultats obtenus indiquent qu'il y a une liaison directe entre le défaut dominant et l'historique du matériau (méthode de croissance et détails de préparation). Auret et al [20] ont déterminé par des mesures DLTS deux niveaux associés aux donneurs dominants dans le monocristal non dopé de ZnO préparé par CVT : ces donneurs sont caractérisés par des énergies d'ionisation égales à 0.12 eV et 0.57 eV respectivement. D.C. Look et al [21] ont obtenu des énergies d'ionisation très petites par rapport aux résultats précédents d'Auret et al. Ils ont trouvés que leurs monocristaux de ZnO contiennent deux donneurs dominants caractérisés par des énergies d'ionisation de l'ordre de 37 meV et 67 meV respectivement. Le défaut ayant une énergie d'ionisation égale à 37 meV est dominant pour ZnO brut de croissance, mais il disparaît quasiment après recuit thermique à haute température, donnant lieu à l'apparition du deuxième défaut. Le défaut ayant une énergie d'ionisation égale à 37 meV est aussi dominant dans les monocristaux de ZnO irradiés par des électrons de haute énergie [22]. Le complexe $Zn_i - N_o$ a été proposé comme candidat pour ce défaut [23]. D'autre part, Frank et al [24] ont mesurés par DLTS des énergies d'ionisation égales à 0.14 eV et 0.54 eV et ils les attribués aux transitions (+/+ +) et (0/+) du défaut V_o . Une étude récente de Seghier et al [25] sur des films ZnO préparés par la méthode du laser pulsée a révélé la présence d'un défaut donneur résiduel dans les films bruts. Ce dernier est caractérisé par une énergie d'ionisation de l'ordre de 15 meV seulement. Une étude très récente de Bollmann et al [26] sur des monocristaux ZnO préparés par la méthode hydrothermale a démontré l'existence d'un défaut dominant de type donneur

dans ces monocristaux. Ce défaut est caractérisé par une énergie d'ionisation de l'ordre de 341 meV, et il est attribué à l'interstitiel de zinc (Zn_i). D'autre part, le complexe $Zn_i - V_O$ est un autre défaut donneur de type superficiel, qui peut exister dans ZnO brut de croissance et peut être la source de la conductivité intrinsèque de type n [27, 28].

I.2.1.a. Dopage de type n

Le dopage de type n de ZnO est très facile à avoir, il peut être réalisé avec des atomes comme : Al, Ga In, des atomes de la colonne IIIB (Y et Sc), des atomes de la colonne IV (Si, Ge et Sn) et des atomes de la colonne VII du tableau périodique comme; Cl et F. Ces atomes occupent un site substitutionnel dans la structure cristalline de ZnO. Al et Ga occupent un site Zn (cation) donnant naissance aux défauts Al_{Zn} et Ga_{Zn} . Par contre des dopants comme Cl et F occupent un site O (anion) donnant naissance aux défauts Cl_O et F_O . Certains de ces atomes existent toujours dans ZnO brut de croissance [29-32]. Les atomes Al, Ga et In ont une grande solubilité dans ZnO et par conséquent de fortes concentrations de dopants de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} [33] peuvent être facilement atteintes. De plus, ces dopants sont des donneurs superficiels, ce qui signifie qu'ils ont de faibles énergies d'ionisation. Les niveaux donneurs E_d des atomes Al, Ga et In sont situés à; $E_c - 52 \text{ meV}$, $E_c - 55 \text{ meV}$ et $E_c - 63 \text{ meV}$ respectivement [34, 35].

I.2.1.b. Dopage de type p

Pour l'utilisation de ZnO en applications photoniques, optiques et optoélectroniques, la fabrication de ZnO de type p de haute qualité soit en couches minces soit en substrat (massif) est nécessaire et indispensable. Cependant, cette étape reste jusqu'à ce jour un grand défi pour la technologie ZnO. Il est très difficile, à des degrés divers, d'obtenir un dopage de type p dans les semiconducteurs à large bande interdite tels que ZnO, GaN, ZnS, CdS et ZnSe. Les difficultés peuvent être attribuées à une variété de causes. Les dopants pouvant donner le type p peuvent être compensées par les défauts intrinsèques de type donneur comme Zn_i ou V_O , ou par des impuretés résiduelles existant dans le matériau brut telles que l'hydrogène (H). Desnica [36] a étudié en détail les origines physiques du problème de non symétrie du dopage dans les semiconducteurs II-VI. En résumé il identifiera les origines physiques de ce problème en donnant une ou plusieurs causes parmi les causes suivantes : la compensation des dopants accepteurs par les défauts donneurs intrinsèques, la faible solubilité du dopant, le problème de précipitation et le problème d'activation.

Contrairement au cas du dopage de type n, il existe un nombre limité d'atomes accepteurs qui peuvent être des candidats pour l'obtention de ZnO avec dopage de type p. Des atomes comme N, Sb, Ag, Na, Li, P, K, Cu et As sont des accepteurs dans ZnO [37-40].

L'azote est l'élément le plus utilisé pour la réalisation du dopage type p dans ZnO. Différents travaux [41-45] ont reporté que l'obtention de ZnO de type p est possible par l'utilisation de différentes formes de N tels que ; N_2 , NO, NH_3 et N_2O . Cependant, il apparaît que la qualité des films ou des cristaux ZnO dopé par l'azote dépend beaucoup des conditions d'élaboration et de la source de l'azote utilisée durant le dopage [46,47]. Des études théoriques récentes basées sur l'utilisation de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré que l'atome de l'azote (N_O) n'est plus un accepteur superficiel dans ZnO, au contraire c'est un accepteur profond et par conséquent l'utilisation de N comme dopant ne conduit pas à la réalisation du dopage de type p de haute qualité [48]. D'autre part, l'accepteur N_O peut être compensé par des défauts donneurs intrinsèques ou par la formation du complexe (N_2)_O [49-51], comme il peut être passivé par des atomes d'hydrogène [52, 53]. Toutes ces difficultés ont incité les chercheurs à travers le monde entier d'essayer d'autres éléments. Des rapports ont mentionné la réalisation du dopage de type p de ZnO par des éléments comme ; P [54, 55], K [56], Li [57-60], Ag [61, 62], Na [63, 64], As [65-67] et Sb [68, 69].

Vu les problèmes rencontrés avec la méthode du monodopage, la défiance et la non satisfaction des résultats de dopage de type p obtenus par cette méthode, une nouvelle méthode basée sur le dopage dual (codoping method) a été proposée par Yamamoto et Katayama-Yoshida [70]. D'après ces auteurs le dopage de ZnO par des atomes de type donneur tels que ; Al, Ga et In diminuera l'énergie de Madelung dans le matériau, par contre, le dopage par des atomes accepteurs comme l'azote (N) va augmenter cette énergie. L'idée donc était de combiner entre les deux cas en réalisant un dopage dual par des dopants réactifs comme ; Al-N, In-N et Ga-N. les calculs théoriques par DFT ont montré que l'utilisation d'un dopage dual comme Ga-N ou Al-N va augmenter la solubilité des atomes d'azote (N) dans ZnO et en plus agir sur le niveau électronique de ces atomes initialement de type accepteur profond pour le transformer en un niveau accepteur superficiel [70-72]. Depuis la proposition de cette méthode, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été effectuées dans le but d'obtenir le meilleur dopage de type p possible en utilisant différents dopants comme ; Ga-N [73-78], Ga-P [79], P-N [80-83], Al-N [84-90], Li-N [91, 92], Li-F [93], Al-As [94], Ag-S [95-97], As-N [98], In-N [99,101], B-N [102, 103] et Ag-N [104].

I.2.1.c. ZnO Semi-isolant

Pour la préparation des substrats de ZnO semi-isolants, le Lithium (Li) apparaît comme un bon candidat, les atomes de Li introduisent un niveau accepteur dans la bande interdite de ZnO et par conséquent contribuent dans la compensation des charges positives, résultat confirmé par les expériences de N.Y. Grace et ces collaborateurs [105], qui ont montré qu'un recuit des cristaux de ZnO initialement de type n sous une atmosphère de LiF pendant 22h rend ces cristaux semi-isolants.

D'autre part, J.C. Li et ces collaborateurs [106] ont réalisé des couches minces semi-isolantes de ZnO par dopage dual Cu-Li. Le caractère semi-isolant de ces couches a été attribué à la formation du complexe $Cu_{Zn}-Li_i$.

Du point de vue pratique, ce résultat est très important surtout dans le domaine d'optoélectronique, car ZnO est très utilisé comme substrat pour la fabrication des émetteurs optiques (LED, LASER,...) à base de GaN. Cependant les atomes de Li ne peuvent pas être utilisés dans la préparation des cristaux de ZnO (p) parce que les niveaux qui leur sont associés sont des niveaux accepteurs profonds.

I.2.2. Effet des conditions de croissance et des traitements thermiques sur les propriétés électriques de ZnO

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, les défauts ponctuels et les impuretés résiduelles chargés existent toujours dans ZnO brut de croissance, ce qui implique qu'ils vont jouer un rôle important dans le contrôle des propriétés électriques de ce matériau.

Tuzemen et ces collaborateurs [107] ont remarqué dans leurs travaux que des cristaux de ZnO présentent un comportement de type p pour des basses températures ($T < 170$ °K), l'origine de ce phénomène n'est pas claire et il peut être attribué aux lacunes V_O qui changent leurs charges et leur comportement électrique à fur et à mesure que la température s'abaisse. Ce résultat est très important car il offre la possibilité d'obtenir des cristaux ZnO (p) par recuit.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps, cela leur a permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne leur permet pas une compétition dans le domaine des composants électroniques. Ce problème a, cependant, été résolu par l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) et la méthode Hydrothermale (HT) dans la préparation des monocristaux de ZnO, où des mobilités de l'ordre de $2000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K ont été enregistrées [108, 109].

Les propriétés électriques des cristaux de ZnO, surtout les cristaux non dopés, dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux. Hong et ses collaborateurs [110] ont étudié l'effet du recuit thermique dans une atmosphère d'oxygène (O_2) sur les propriétés électriques et optiques de ZnO, ils ont constaté que la concentration des donneurs, et par conséquent des électrons, a diminué 5 fois après un recuit à 1000°C en présence de l'oxygène. D'autre part, Krajewski et ses collaborateurs [111] ont montré que les propriétés électriques des couches minces de ZnO sont très sensibles au recuit thermique sous air ou sous une atmosphère d'azote (N_2).

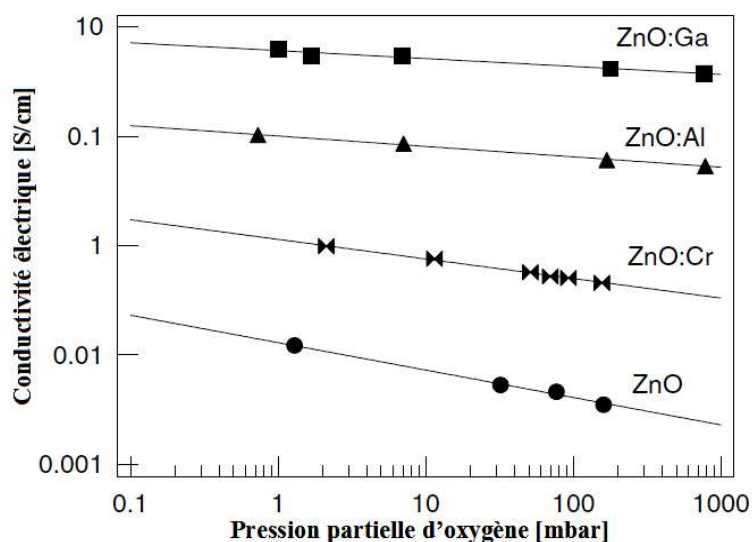


Fig.I.6. Effet de la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) sur la conductivité de ZnO non dopé et dopé par Al, Ga et Cr [112].

La figure I.6 montre l'effet de la pression partielle d'oxygène (conditions de croissance) sur la conductivité électrique de ZnO brut de croissance et dopé par des éléments divers comme : Al, Ga et Cr [112].

I.3. Les propriétés optiques de ZnO

ZnO, comme tous les composés II-VI, possède une large bande interdite ($E_g = 3.3$ eV à température ambiante) ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'ultra violet (UV), et c'est pour cette raison que ce matériaux est très utilisé dans la détection UV ainsi que pour la réalisation des émetteurs (LED, LASER,.....) dans le bleu et l'UV. Certaines propriétés optiques de ce matériau sont données dans le tableau I.4.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (visible)	> 90%

Tab.I.4. Quelques propriétés optiques de ZnO.

La structure de bandes d'énergie de ZnO est montrée sur la figure I.7. Il est clair que ce matériau possède un gap direct, ce qui lui permet des utilisations en photonique et en optoélectronique. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (= 60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI, ce qui nous permet de remarquer l'effet excitonique à la température ambiante et même à des températures plus hautes (jusqu'à 700°C) [113].

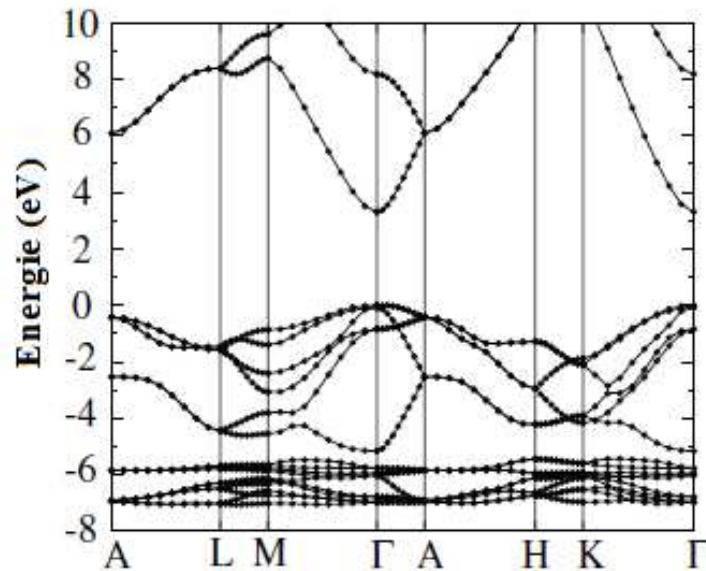


Fig.I.7. Structure de bandes d'énergie de ZnO.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [2]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [114]. M. Šćepanović et ses collaborateurs ont constaté que la variation de la stœchiométrie de ZnO conduit à un changement considérable des propriétés optiques [115]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Le gap du matériau peut être modulé et contrôlé par addition d'autres éléments du tableau périodique comme : Be, Mg, Te, Cd, S et Se en formant des alliages ternaires : $Z_{1-x}Be_xO$, $Z_{1-x}Mg_xO$, $Z_{1-x}Te_xO$, $Z_{1-x}Cd_xO$, $ZnO_{1-x}S_x$ et $ZnO_{1-x}Se_x$ respectivement, ce qui permet de varier le gap du matériau de 1.0 eV jusqu'à 10.5 eV [116,117].

D'autre part, le ZnO est très connu par son émission dans le visible (1.6 eV à 2.8 eV). Cette émission est le sujet d'un grand nombre d'études [118-133]. Cependant l'origine exacte de cette émission reste jusqu'à ce jour un sujet de débats n'ayant pas atteint son épilogue. Certains chercheurs l'ont attribué aux impuretés extrinsèques telles que ; Cu, K, Na et Li. D'autre part certains chercheurs ont remarqué une certaine corrélation entre l'intensité de l'émission visible et la concentration de quelques défauts ponctuels tels que la lacune d'oxygène (V_O) et la lacune de zinc (V_{Zn}).

L'utilisation des méthodes *ab initio* a permis de conclure que tous les défauts ponctuels de nature intrinsèque tels que; la lacune d'oxygène, la lacune de zinc, l'interstitiel de zinc, l'interstitiel d'oxygène ainsi que le complexe Zn_i-V_O peuvent être la source d'une émission visible [134]. La figure I.8 illustre la position des niveaux énergétiques introduits par certains défauts ponctuels dans la bande interdite de ZnO avec les différentes transitions possibles [135].

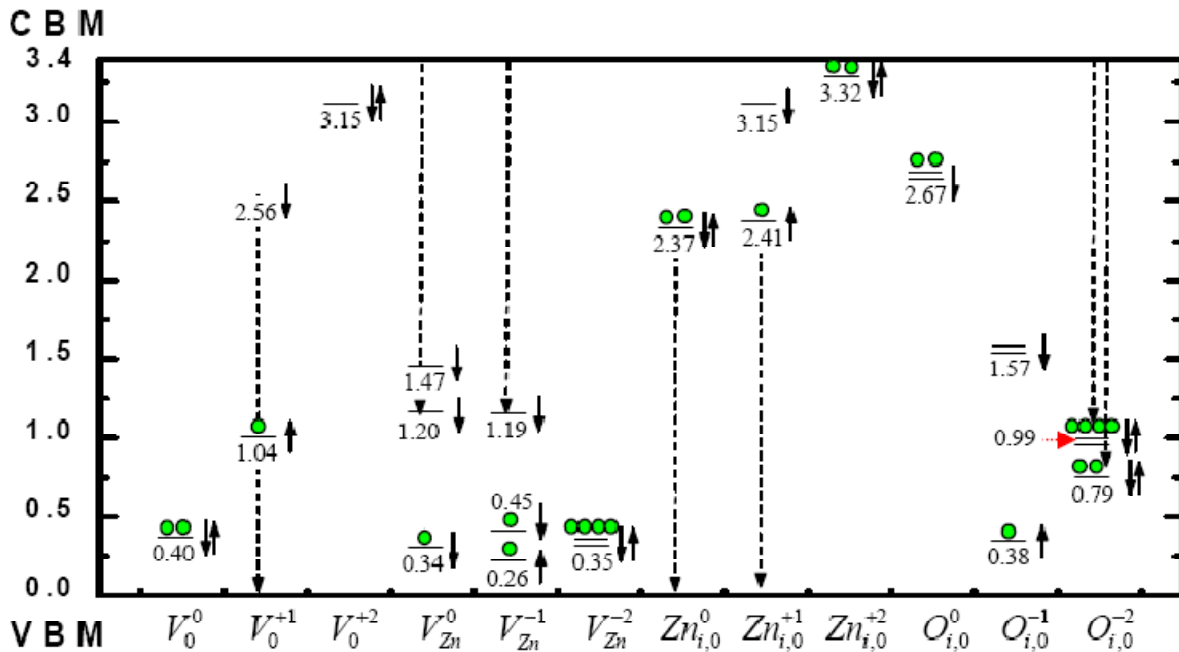


Fig.I.8. Niveaux énergétiques et émissions optiques associés aux défauts ponctuels dans ZnO [135].

Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés. Les études par photoluminescence [105] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrée autour de 600 nm, cette émission noté DAP résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur sur le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe^{+3} donne elle aussi naissance à une émission visible centrée autour de 700 nm. D'autre part, on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence de centres isoélectroniques tel que Hg par exemple, ces centres jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Dans le cas de Hg l'étude réalisée par Th. Agne et ces collaborateurs [136] a montré l'existence d'une bande d'émission située entre 3.28 et 2.85 eV reliée directement à la présence de Hg.

I.4. Les défauts ponctuels intrinsèques dans ZnO

Ce sont les lacunes, les antisites et les interstitiels qui, à leur tour, introduisent pour les matériaux II-VI des niveaux d'énergie dans le gap. La concentration des défauts présents dans ZnO dépend de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau.

Comme dans le cas de tous les semi-conducteurs de type MO (M : métal, O : oxyde) le problème de non stœchiométrie est présent et donne naissance à plusieurs types de défauts. Parmi les défauts intrinsèques dans ZnO on peut citer :

I.4.1. Les lacunes

I.4.1.a. La lacune d'oxygène (V_O)

L'apparition de ces lacunes est liée directement à la non stœchiométrie de la composition (Fig.I.9), et on peut distinguer trois types de lacune O suivant leur charge: V_O^0 , V_O^{+1} et V_O^{+2} . Ces défauts introduisent des niveaux donneurs dans la bande interdite de ZnO [11], et influencent considérablement ses propriétés électriques et optiques.

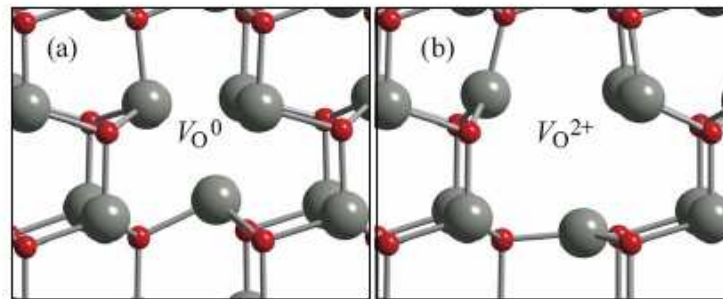


Fig.I.9. La structure de la lacune d'oxygène avec différentes charges ;a) neutre et b) +2 [139].

Tous les calculs effectués par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) [15,16,137-143], HF [144] ou par la méthode GW [145] indiquent que la lacune d'oxygène est un défaut donneur profond. Cependant, il y a une grande différence entre les valeurs rapportées par ces études concernant l'énergie d'ionisation de ce défaut. Des valeurs entre 0.9 eV et 2.7 eV sont proposés pour la position du niveau $E^{+2/0}$. F.A. Selim et ses collaborateurs ont confirmé expérimentalement par des mesures optiques et par la méthode d'annihilation des positrons que la lacune d'oxygène est un défaut de type donneur profond dont le niveau qui lui associé est situé à $E_C - 0.7$ eV [146]. La même valeur a été obtenue par M.H. Weber et son équipe [147]. Une autre valeur de $E_C - 0.53$ eV a été proposé par D.M. Hofmann et son équipe [148] pour la position du niveau $E^{+2/0}$ de ce défaut.

D'autre part toutes les études *ab initio* mentionnés précédemment ont montré que ces lacunes ont un comportement dit de type U-négatif, car l'énergie de transition de ces lacunes de l'état chargé +2 à +1 $E^{+2/+1}$ est supérieure à celle de la transition +1 à 0 $E^{+1/0}$, c-à-d $E^{(+2/+1)} > E^{(+1/0)}$, en d'autre terme l'énergie effective de l'interaction coulombienne électron-électron dans l'orbital de défaut donnée par :

$$U = \Delta H(V^{2+}) + \Delta H(V^0) - 2\Delta H(V^{+1}) \quad (1.2)$$

est négative dans le cas des lacunes d'oxygène, et c'est de cela que vient le nom de centre U-négatif.

Du point de vue stabilité thermique, les calculs par la méthode DFT effectués par Jannotti et Van de Walle [139] donnent des énergies de migration de 1.70 eV et 2.36 eV pour les défauts V_O^{+2} et V_O^0 respectivement.

I.4.1.b. Les lacunes de zinc

Comme dans le cas de l'oxygène, les cristaux de ZnO contiennent toujours des lacunes de Zn (Fig.I.10), et on distingue deux structures électroniques différentes basées soit sur V_{Zn}^- , soit sur V_{Zn}^{-2} . La lacune de zinc introduit un niveau accepteur dans la bande interdite de ZnO. Les niveaux $E^{0/-}$ et $E^{-/-2}$ sont situés à $E_V + 0.16$ eV et $E_V + 0.9$ eV respectivement [139]. D'autre part, ce défaut possède une énergie de formation très basse sous conditions riche en oxygène, ce qui signifie qu'il a un effet important sur les propriétés électriques et optiques de ZnO. D'après la référence [133] ce défaut est responsable de l'émission visible à 2.35 eV.

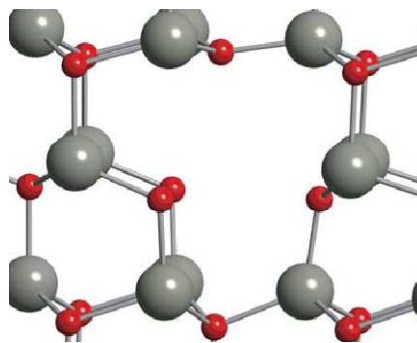


Fig.I.10. La structure de la lacune de zinc (V_{Zn}) [139].

Du point de vue stabilité thermique, ce défaut est stable pour des températures inférieures à 540 K. La barrière du potentiel pour la diffusion de la lacune de zinc dans sa charge la plus stable est autour de 1.40 eV.

I.4.2. Les interstitiels

I.4.2.a. Les interstitiels de zinc

La structure würtzite présente des sites interstitiels assez larges, ce qui facilite la diffusion des atomes de Zn en excès vers ces sites. La position la plus stable de l'interstitiel de zinc est un site

octaédrique le long de canal c (Fig.I.11). Du point de vue électronique, deux structures électroniques peuvent être liées à ce type de défauts Zn_i^+ et Zn_i^{2+} , et les deux sont des donneurs.

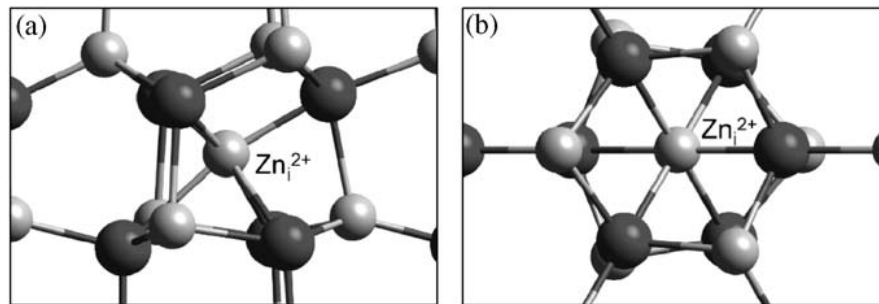


Fig.I.11. La structure de l'interstitiel de zinc (Zn_i^{2+}); a) vue latérale et b) vue verticale [139].

Les calculs par la méthode *ab initio* indiquent que malgré que ce défaut soit un donneur superficiel avec une énergie d'ionisation inférieure à 50 meV [134], il est fort possible qu'il n'ait pas un grand rôle dans la conductivité électrique type n dans ZnO brut de croissance, et cela pour deux raisons : a) ce défaut possède une énergie de formation (E_f) très élevée par rapport à d'autres défauts comme V_O , V_{Zn} et H_i surtout dans le matériau type n, b) ce défaut possède une faible énergie de migration (0.57 eV seulement [139]) ce qui signifie qu'il est thermiquement instable (il est mobile à partir de $T > 219 K$).

I.4.2.b. L'interstitiel d'oxygène

Comme dans le cas de Zn_i , il y a deux sites possibles qui peuvent être occupés par l'interstitiel d'oxygène, le premier est le site tétraédrique (Fig.I.12.a) dans lequel O_i va former une liaison directe avec un autre atome d'oxygène donnant naissance à un complexe appelé par certains auteurs O_2 . Le deuxième, est le site octaédrique (Fig.I.12.b).

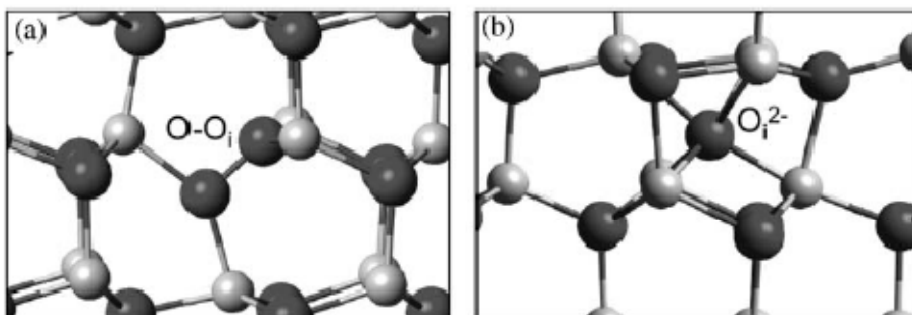


Fig.I.12. Les différentes structures du défaut O_i dans ZnO; a) site tétraédrique. b) site octaédrique [139].

Les calculs de Van de Walle et autres, par la méthode DFT [138,139] indiquent que O_i^{tet} est neutre, par contre O_i^{oct} est un accepteur profond. Des énergies de migration entre 0.87 eV et 1.09 eV sont obtenues pour O_i^{tet} neutre [139,149]. Pour O_i^{oct} les calculs basés sur la méthode DFT donne une valeur de 1.14 eV [139].

I.4.3. Les antisites :

Par définition ce sont les atomes d'une espèce qui occupent un site appartenant à l'autre espèce, ce qui est souvent le cas des composés binaires. Ce type de défauts existe dans la structure de ZnO (Fig.I.13), nous pouvons citer par exemple l'antisite de zinc : O_{Zn} , qui joue le rôle d'un accepteur ainsi que l'antisite d'oxygène : Zn_O qui joue le rôle d'un donneur [139]. Ces défauts possèdent des énergies de formation très élevées et par conséquent ils ne peuvent pas exister avec des concentrations élevées et c'est pour ce raison qu'ils n'ont pas probablement un effet remarquable sur les propriétés électriques de ZnO.

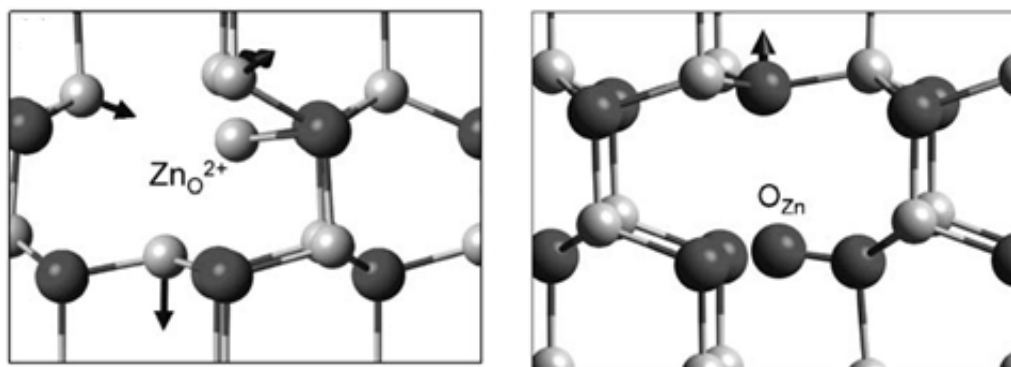


Fig.I.13. La structure des antisites Zn_O et O_{Zn} [139].

I.5. Etude de l'effet de surface sur les propriétés de ZnO

I.5.1. Effet des états de surface

Les états de surface rencontrés dans les semiconducteurs sont un agent nuisible pour la réalisation de composants de bonne qualité. Leur effet sur les propriétés de ces matériaux est d'autant plus important que leur concentration est grande, car ils jouent le rôle de pièges et de centre de recombinaison pour les porteurs de charge [150, 151].

D'autre part la présence d'une surface, qui est par définition un écart à la périodicité du réseau est donc un défaut, favorise la présence de ces états de surface, ce qui conduit à la formation d'une zone de charge d'espace au niveau de la surface, ce qui influence beaucoup les propriétés électroniques, optiques et optoélectroniques des composants à base de ZnO [152].

I.5.2. L'effet de polarité dans ZnO :

L'effet de polarité est, par définition, le changement des propriétés physiques et chimiques d'un matériau, résultant de la variation de la composition de surface dans les composants semiconducteurs binaires ou ternaires.

Cet effet a une grande influence sur les propriétés électroniques, optiques, optoélectroniques et d'adsorption, surtout dans les semiconducteurs ioniques tels que ZnO et CdO [7].

Dans ZnO cet effet a pour origine la différence de la composition (distribution alternative) des plans (0001) le long de l'axe [0001]. On distingue donc deux faces différentes :

- la face notée A ou face (0001) qui est terminée par les atomes de Zn et qu'on appelle également face Zn.
- la face notée B ou face (000 $\bar{1}$) qui est terminée par les atomes de O et qu'on appelle également face O.

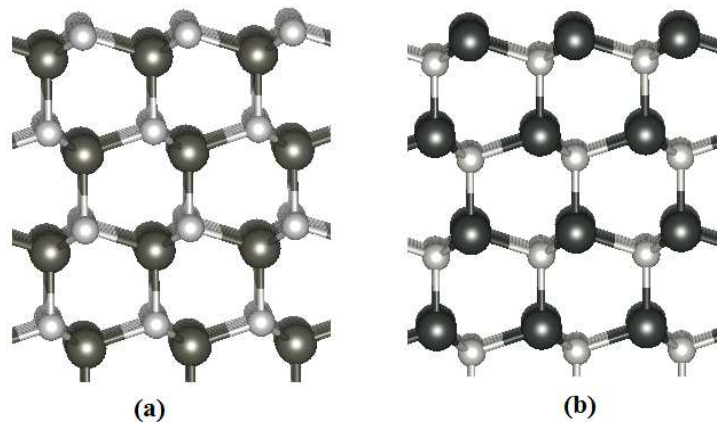


Fig.I.14. Les surfaces polaires de ZnO ; (a) surface-O, b) surface-Zn (l'atome de grande taille représente Zn et l'autre représente O).

N. Djedrecy et al [153,154] ont montré par des analyses structurales que les surfaces polaires et non-polaires de ZnO sont stabilisées différemment selon un processus mettant en jeu à la fois des relaxations et une nouvelle redistribution des atomes dans les dernières couches.

Une autre étude menée par A. Wander et son équipe [155] a montré que le processus de relaxation des surfaces polaires dans ZnO est un processus purement ionique qui met en jeu un transfert de charge de $0.17 e$ entre les deux surfaces. Dans le même contexte B. Meyer et D. Marx [156] ont montré que les deux surfaces polaires dans ZnO ne sont plus stables et qu'il existe un réarrangement ou en d'autres termes une redistribution des charges entre ces deux surfaces. Cette redistribution se fait à partir de ce modèle par le transfert des électrons de la face O vers la face Zn. Cependant il faut noter que le modèle de transfert des électrons n'est pas en bon accord avec les observations expérimentales.

H. Lúth [157] a montré par des mesures de photoconductivité l'existence de cet effet dans ZnO, il a montré l'existence de 4 types de transitions attribuées aux états de surface sur la face Zn, cependant il n'existe qu'un seul pic liée aux états de surface sur la face O. D'autre part Sikiguchi et al [158] sont arrivés au même résultat par l'utilisation de CLS (cathodoluminescence spectroscopie).

D. C. Look et al ont aussi remarqué l'existence de cet effet dans leurs travaux consacrés à l'effet d'irradiation par électrons sur les propriétés électriques et optiques de ZnO [6, 159], ils ont remarqué que la densité des défauts créés sur la face Zn est plus grande que celle des défauts créés sur la face O, et que le défaut qui domine après irradiation par des électrons d'énergie (≥ 1.6 MeV) est l'interstitiel de Zinc (Zn_i).

M. Suscavage et al sont également arrivés presque au même résultat [160]. Ils ont montré par la technique GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) que les faces Zn et O contiennent des densités différentes d'impureté comme Cu et que l'intensité de photoluminescence relative de l'émission excitonique à la température ambiante de est plus grande sur la face O par rapport à la face Zn.

Expérimentalement on peut identifier facilement ces deux faces à partir de leur comportement quant au traitement chimique (attaque chimique) [161], car une attaque chimique de ZnO par une solution de HCl se fait rapidement sur la face O par rapport à la face Zn.

I.6. L'hydrogène dans ZnO

I.6.1. Effet de l'hydrogène sur les propriétés des semiconducteurs

L'hydrogène est connu comme l'élément le plus disponible dans l'univers (plus que 90 %), il peut exister sous différentes formes :

- libre : monoatomique (H) où diatomique (H_2).
- Liée avec d'autres éléments (NH_3 , H_2O , CH_3 ,.....).

Vue sa disponibilité et sa taille très petite, l'hydrogène est présent dans la majorité des méthodes d'élaboration et de croissance, comme il est inévitablement incorporé dans tous les matériaux [162], son rayon atomique très petit lui permet de diffuser et d'occuper des sites dans les réseaux de ces matériaux et par conséquent d'influencer les propriétés de ces derniers.

Dans le cas des matériaux semiconducteurs, l'hydrogène joue un rôle très important dans le contrôle des propriétés électriques et optiques, il est utilisé généralement pour la passivation des défauts électriquement actifs dans ces matériaux. Cependant dans des cas particuliers sa présence devient un facteur nuisible.

Son caractère amphotère, sa diffusivité et sa réactivité chimique lui permettent de neutraliser les défauts existants dans les semiconducteurs et qui introduisent des niveaux d'énergie dans le gap, et par conséquent changer considérablement les propriétés de ces matériaux [162].

Le type d'interaction entre l'hydrogène et le matériau semiconducteur dépend fortement de la qualité cristalline, du degré de pureté et du type de dopage de ce dernier. Ces différentes interactions peuvent être résumées comme suit :

- réseau parfait : dans ce cas les atomes d'hydrogène en position interstitielle peuvent créer un réarrangement des atomes de semiconducteur (Fig.I.15.a).
- réseau non parfait : passivation des liaisons pendantes (Fig.I.15.a).
- semiconducteur dopée : neutralisation des donneurs ou accepteurs (Fig.I.51.b).
- avec lui même : formation de la molécule H₂ (Fig.I.15.c).

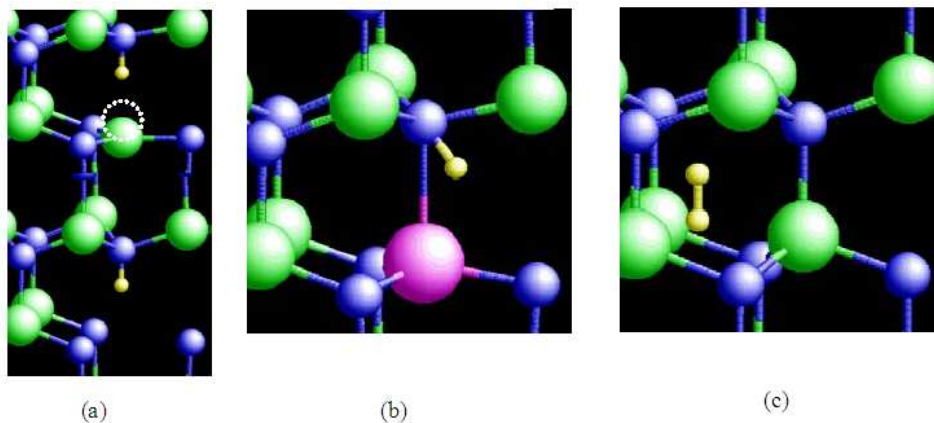


Fig.I.15. Possibles effets de H dans un semiconducteur.

Le phénomène de neutralisation et de passivation n'est pas simple, il met en jeu dans la plus part des cas étudiés, la formation de complexes de type : $(X_nH_m)^q$, où X représente l'impureté, n, m des nombres et q la charge du complexe.

Cependant, ces complexes peuvent être eux même électriquement actifs, comme dans le cas des complexe $V_{In}H_4$ dans InP, qui compense le défaut Fe^{+3} donnant naissance à Fe^{+2} , qui présente un niveau donneur superficiel [163].

Les travaux concernant l'effet de l'hydrogène sur les semiconducteurs connaissent actuellement un vif regain d'intérêt, le comportement de cet élément a été étudié depuis longtemps, il interagit fortement avec les défauts dans les semiconducteurs [164, 165], où il est largement utilisé pour réduire la concentration des liaisons pendantes.

I.6.2. Méthode d'introduction de l'hydrogène

Il existe quatre méthodes pour introduire l'hydrogène dans un semiconducteur :

- diffusion à haute température.
- implantation ionique.
- plasma.
- attaque chimique.

Le choix de la méthode d'introduction de l'hydrogène n'est pas arbitraire, mais dépend des expériences que nous voulons faire et du but de l'utilisation de l'hydrogène : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), résonance paramagnétique électronique (EPR).....etc.

La méthode de diffusion à haute température est la plus utilisée, parce qu'elle conduit à une distribution uniforme de l'hydrogène dans le semiconducteur.

La spectroscopie FTIR nous permet d'observer les modes vibrationnels localisés (LVM) et par conséquent de tirer des informations importantes sur les liaisons H-X, en même temps la technique EPR nous donne des informations sur la symétrie des défauts et des complexes existants dans le semiconducteur [166]. Les autres méthodes d'introduction de H donnent une distribution inhomogène, mais malgré cet inconvénient elles possèdent des avantages, par exemple les deux dernières méthodes sont utilisées généralement pour la DLTS, utilisée pour la détermination des niveaux énergétiques des différents défauts et pour l'étude de leurs stabilité thermique.

I.6.3. L'hydrogène en volume de ZnO : Structure et propriétés

La position de H dans le réseaux de ZnO n'est pas déterminé expérimentalement d'une façon définitive jusqu'à maintenant, cependant et d'après les calculs *ab initio* effectués par Van de Walle et autres [14, 167-169] la position la plus stable pour H^+ se situe au centre de la liaison Zn-O notée dans la littérature par BC (Bond Centred), ce qui donne naissance à la formation d'une liaison O-H (Fig.I.16). L'autre position est notée dans la littérature par AB (Anti-Bonding) et dans laquelle l'atome H forme une liaison OH dans le sens opposé de la liaison Zn-O.

La figure I.16 montre les positons possibles pour l'hydrogène dans ZnO. Les signes // et \perp indiquent si la liaison O-H est orientée parralèlement ou perpendiculairement à l'axe c respectivement.

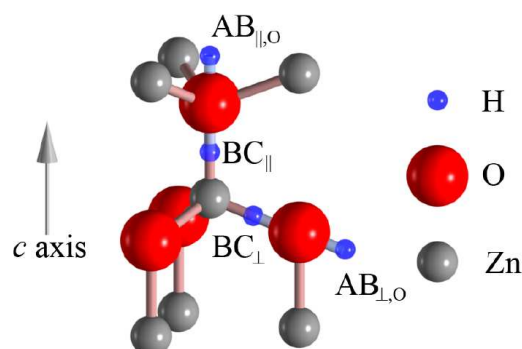


Fig.I.16. Différents sites possibles pour H dans ZnO.

Les calculs basés sur la méthode DFT indiquent que l'hydrogène interstitiel peut occuper n'importe quel site de ces 4 sites interstitiels parce qu'ils ont des énergies de formation très proches.

Le tableau I.5 indique les propriétés ainsi que l'énergie de formation de l'interstitiel de H^+ .

Site	ΔE (eV)	ω_{Har} (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	ω_{Corr} (cm ⁻¹)	ω_{Exp} (cm ⁻¹)
BC _{//}	0.00	3659	-282	3475	3611
BC _⊥	0.15	3706	-285	3519	
AB _{O,}	0.17	3370	-352	3116	3326
AB _{O,⊥}	0.14	3379	-323	3154	
H ₂ O		3815	-257	3657	3657

Tab.I.5. Les énergies de formation de H_i dans les différents sites possibles avec leurs fréquences de vibration (ω_{Har} : les fréquences calculées par DFT dans l'approximation Harmonique, ω_{Corr} : les fréquences obtenus par DFT après correction non-harmonique et ω_{Exp} : les fréquences obtenus expérimentalement) [167].

Pour H_2 les calculs supposent que la position stable pour cette molécule se trouve au site dit AB_{Zn} (antibonding) [14]. S. Zh. Karazhanov et A. G. Ulyashin ont proposé d'autres formes de structure pour la molécule H_2 dans ZnO [170]. Du point de vue expérimentale, la présence de cette molécule est confirmée [171] et elle est proposée comme candidat pour l'explication de la formation de ce qu'on appelle "Hidden Hydrogen" ou l'hydrogène caché.

Le comportement de l'hydrogène dans l'oxyde de zinc est unique, car dans tous les autres semiconducteurs H présente un caractère amphotère, il peut être présent dans le réseau de semiconducteur avec trois états de charge (H^+ , H^0 et H^-) ce qui lui permet de compenser, de passiver et de neutraliser les charges résultants des défauts et des impuretés, cependant ce n'est pas le cas pour l'oxyde de zinc.

a. L'interstitiel d'hydrogène (H_i)

D'après les calculs de Van De Walle [14], H^+ possède la plus faible énergie de formation, ce qui signifie que seulement H^+ est stable dans ZnO. La figure I.17 montre la variation de l'énergie de formation en fonction de la position du niveau de Fermi pour les différentes espèces d'hydrogène (H^+ , H^0 , H^- et H_2), il apparaît donc très clair que seulement H^+ est stable dans ZnO, ce qui signifie que l'hydrogène se comporte comme un donneur dans ce matériau et par conséquent sa présence augmente le nombre de porteurs de charge, résultat qui est en bon accord avec les observations expérimentales [172-176].

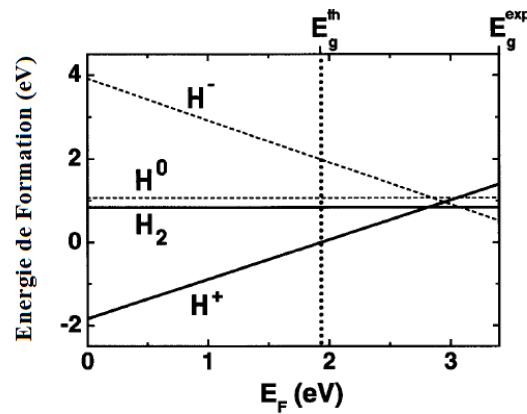


Fig.I.17. Energie de formation de l'interstitiel d'hydrogène (H_i) et de la molécule H_2 dans ZnO [14].

Notre recherche bibliographique nous a permis de se rendre compte des différences dans la localisation de la position du niveau donneur attribué aux atomes d'hydrogène dans ZnO, ce niveau est situé à $E_c - 35$ meV pour des uns et est situé $E_c - 48$ meV pour d'autres [173-175]. Il faut noter toutefois c'est un niveau superficiel et donc il contribue à la conductivité électrique du matériau.

D'autre part, l'interstitiel d'hydrogène (H_i) a un grand effet sur les atomes dopants dans ce matériau surtout les dopants de type accepteurs tel que N, P, Li et Na [177]. Les études basées sur la DFT montrent que H passive les atomes N qui sont des accepteurs profonds dans ZnO par formation du complexes N- H_{AB} [178]. La formation de ce complexe se traduit par l'apparition en spectrométrie IR d'un pic situé à 3159.6 cm^{-1} . Le complexe N- H_{AB} est très stable, il possède une énergie d'activation de l'ordre de 3.3 eV et il se dissocie à des températures entre 600°C et 800°C [179]. De plus, l'interstitiel de l'hydrogène peut interagir même avec les dopant donneurs dans ZnO.

Une étude récente menée par M. Matsubara et autres [180] a montré que l'hydrogène peut former un complexe donneur avec des atomes comme In, Al et Ga, ce qui conduit à une limitation de la solubilité de ces dopants dans ZnO.

L'interstitiel d'hydrogène peut aussi interagir avec les défauts ponctuels intrinsèques existant dans ZnO tels que les lacunes et les interstitiels. Des complexes comme : H_O ($H - V_O$), $V_{Zn}H$, $V_{Zn}H_2$ et $V_{Zn}H_n$ ont été étudiés théoriquement et expérimentalement [181-186].

La présence non volatile de l'hydrogène dans ZnO résultant de sa présence dans la majorité des techniques de croissance de ce matériau, ainsi que sa faible énergie d'ionisation ont incité beaucoup de chercheurs à considérer l'hydrogène comme une source de la conductivité de type n observée dans les cristaux ZnO bruts de croissance.

D'autre part, la valeur très faible de l'énergie de formation de H^+ dans l'oxyde de zinc signifie que l'hydrogène a une large solubilité dans ce matériau.

b. Le substitutionnel d'hydrogène H_O

Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) propose que ce défaut est également un donneur superficiel dans ZnO. Ce qui complique plus l'état dans ce matériau et pose la question sur la source de la conductivité de type n de ce matériau.

c. Stabilité thermique et diffusion de H dans ZnO

Généralement lorsque H est introduit dans un réseau cristallin d'un semiconducteur, il entre en interaction soit avec les atomes constituants du semiconducteur soit avec les défauts et les impuretés (dopants,...etc), en formant des complexes de type H-Défaut, qui sont plus ou moins stables selon leurs énergies de liaisons et d'activations. Ces complexes sont généralement stables à la température ambiante pour la majorité des semiconducteurs étudiés.

L'hydrogène est connu comme le diffuseur le plus rapide dans ZnO, il possède un coefficient de diffusion de l'ordre de $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 °C et une énergie d'activation de l'ordre de $0.17 \pm 0.12 \text{ eV}$ [187], ce qui lui permet d'atteindre des profondeurs de pénétration importantes, expérimentalement des profondeurs de pénétration $> 25 \mu\text{m}$ ont été observées par SIMS, pour des monocristaux de ZnO hydrogéné par plasma durant 0.5 h à 300°C. Cependant, l'hydrogène incorporé par cette méthode ou par diffusion à haute température n'est pas stable thermiquement, il peut être rejeté facilement à l'extérieur du cristal au cours d'un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [188,189], par contre celui incorporé par implantation ionique présente une stabilité thermique plus importante que celle des précédents [190].

Le coefficient de diffusion de H dans ZnO ainsi que son énergie d'activation ne sont pas déterminés d'une façon définitive jusqu'à ce jour. Les calculs par la méthode DFT donnent une valeur autour de 0.5 eV pour la barrière de diffusion de l'interstitiel d'hydrogène suivant un mécanisme interstitiel [191-193] et 1.7 eV pour H_O. Expérimentalement des valeurs de 0.19 eV [194], 0.17 eV – 0.37 eV [195, 196], 0.7 eV [197], 0.16 eV et 0.33 eV [198], et 1.8 eV – 2 eV [199] sont obtenues. D'autre part, Čížek et son équipe [200] ont démontré expérimentalement que la diffusion de l'hydrogène dans ZnO est anisotrope. Ils ont trouvé également que la diffusion de l'hydrogène dans la direction *c* est plus rapide que celle de la direction *a*.

I.6.4. L'interaction de H avec la surface de ZnO: l'adsorption de l'hydrogène

Dès qu'un semiconducteur se trouve en contact avec un milieu gazeux, sa surface commence à se couvrir de molécules gazeuses, c.à.d que le phénomène d'adsorption commence à se manifester.

Les gaz adsorbés dans le ZnO peuvent influencer considérablement les propriétés de ce matériau, spécialement les propriétés électriques [7, 201], ceci dépend bien sûr de la capacité d'adsorption et des caractéristiques physiques et chimiques des éléments adsorbés.

Le processus d'adsorption se poursuit tant qu'il n'est pas établi un équilibre entre la surface du semiconducteur et la phase gazeuse, et on distingue différents types d'adsorption :

- adsorption physique (physisorption).
- adsorption chimique (chimisorption).
- activée ou non.

De nombreux éléments peuvent être cités comme adsorbants dans le ZnO, citons: H₂, H₂O, CO, NO, O₂, CO₂.....etc [202-204].

Les atomes d'hydrogène adsorbés dans ZnO créent des niveaux donneurs à la surface, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité superficielle. Cependant cet effet dépend de la nature de l'hydrogène (atome ou molécule) ainsi que de la température.

Pour des températures supérieures à 300K, les molécules de H₂ n'ont pas d'effet sur la conductivité contrairement aux atomes d'hydrogène, ce résultat important est utilisé pour la construction des détecteurs de flux d'hydrogène à base de ZnO.

Des études théoriques récentes ont montré que l'adsorption de l'hydrogène peut changer complètement la nature électrique des surfaces en contact. Ce phénomène est appelé métallisation des surfaces ' surface metallization' [205]. Si la quantité d'hydrogène adsorbée dépasse un seuil bien déterminé ce phénomène apparaîtra. Le seuil dépend de la nature de la surface en considération et il varie d'une surface à l'autre, par exemple le seuil pour une surface ZnO (000 $\bar{1}$) est ½ ML par contre pour une surface ZnO (11 $\bar{2}$ 0) c'est 1/3ML. Des explications plus détaillées de ce phénomène seront discutées dans les prochains chapitres.

Chapitre II

Méthodes Atomistiques pour la simulation des phénomènes physiques

II.1. Introduction

La simulation représente l'expérimentation sur un modèle. Le modèle est une représentation abstraite, algébrique ou analytique, d'un phénomène physique. Les méthodes de simulation permettent l'étude des systèmes complexes et leurs comportements. Elles permettent de confronter les résultats de l'expérience réelle avec l'expérience théorique. Comme toute résolution théorique, les méthodes de simulation en physique font largement usage des techniques (mathématiques et algorithmiques) d'optimisation.

Les simulations dites atomistiques telles que la dynamique moléculaire, la méthode de Monte Carlo...etc, sont des méthodes numériques permettant l'étude d'un système à un niveau microscopique, voire atomique. Parmi ces méthodes, on peut distinguer celles utilisant les approches quantiques de celles utilisant les lois de la mécanique classique. Les premières sont très coûteuses en temps de calcul, et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, elles restent réservées à la description des systèmes contenant un nombre restreint d'atomes et sur un intervalle de temps relativement court (quelques picosecondes). Par contre, les méthodes basées sur la mécanique classique permettent d'étudier des systèmes assez larges (des systèmes contenant jusqu'à 10^6 atomes) et pour un intervalle de temps qui varie de quelques picosecondes à quelques heures selon les capacités de calcul disponibles.

Pour le chercheur en science des matériaux qui désire modéliser son système d'étude, un large éventail de méthodes s'offre à lui, mais chaque méthode est cloisonnée à des échelles spatiales et temporelles spécifiques. Voici ci-dessous une liste non exhaustive des méthodes de modélisation numérique implémentées en sciences des matériaux :

- Les calculs *ab initio* (dont fait partie la théorie de la fonctionnelle de densité: DFT) sont surtout utilisés en statique pour déterminer des structures de surface, des énergies de liaisons, des structures d'état de transition, des potentiels interatomiques,...etc.
- Les méthodes de dynamique moléculaire quantique de type *Carr-Parinello* permettent de simuler des phénomènes dynamiques mais impliquant un nombre très restreint d'atomes (une centaine) sur des échelles de temps extrêmement réduites (moins d'une picoseconde).
- Les modèles de *Dynamique Moléculaire* classiques, qui utilisent des potentiels empiriques pour représenter les interactions électroniques, permettent de simuler des systèmes de plus grande taille (jusqu'à 10000 atomes), sur des durées qui peuvent excéder la nanoseconde.
- Les modèles *Monte-Carlo* classiques de type *Métropolis* permettent de simuler des systèmes de taille comparable mais sans contrôle précis de leur dynamique.
- Les modèles *Monte-Carlo* cinétiques se situent entre l'échelle atomique et l'échelle des milieux continus, et ils sont capables de décrire à la fois des processus assez rapides, qui ne concernent que l'échelle atomique (diffusion de surface, réactions,...) et des évolutions beaucoup plus lentes, qui avoisinent la micro ou la méso-échelle (formation de microstructure).
- Les modèles utilisés pour simuler la microstructure à l'échelle micro ou mésoscopique (grains ou cristaux des films polycristallins,...) sont des modèles de *Potts*, des modèles *d'Automates* cellulaires, des modèles *géométriques*, des modèles aux *éléments finis*,...
- Les modèles macroscopiques (transferts thermiques, évolution des contraintes mécaniques...) sont généralement des modèles aux *volumes finis* ou aux *éléments finis* qui permettent de simuler la dynamique d'évolution d'un système en résolvant des systèmes d'équations aux dérivées partielles.

La Figure II.1 et le tableau II.1 présentent les échelles accessibles pour les principaux modèles de simulation qu'il est possible de mettre en œuvre en science des matériaux ainsi que le nombre d'atomes qui peut être traité par chaque méthode.

Modèle du potentiel	Type	Dépendance du temps	N_{\max}
HF	Mécanique quantique	$O(N^{4-8})/O(N)$	50
DFT	Mécanique quantique	$O(N^3)/O(N)$	200
TB	Mécanique quantique (semi-empirique)	$O(N^3)/O(N)$	1000 10000
Paire et multi-corps	Classique, semi-empirique	$O(N)$	10^7

Tab.II.1. Estimation du nombre d'atomes qui peut être simulé en DM selon le potentiel utilisé.

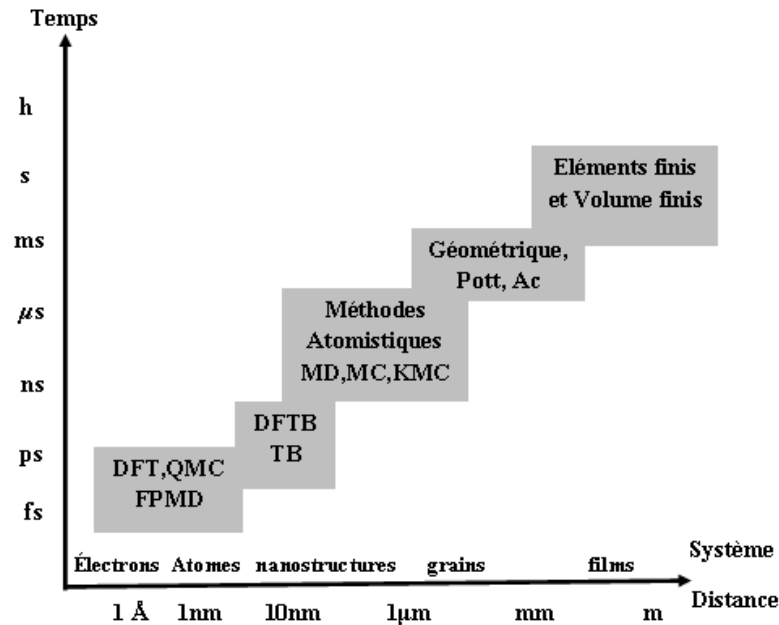


Fig.II.1. Principaux modèles de simulation utilisés en science des matériaux.

Dans ce qui va suivre, on essaiera de donner un aperçu sur les méthodes atomistiques utilisées pour réaliser ce travail en essayant de mettre en valeur le principe de chaque méthode.

II.2. La méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo (MC) a été introduite par *N. Metropolis* et ses collaborateurs [206, 207] à la fin de la seconde guerre mondiale, dans le but d'étudier les processus de diffusion. Cette méthode se prête bien à la modélisation de tel processus dans la mesure où elle possède un caractère purement stochastique.

La méthode MC est basée sur un principe développé par les statisticiens: c'est la technique d'échantillonnage. En effet, qu'il s'agisse d'un système en équilibre ou en évolution, celui-ci admet une multitude d'états microscopiques, liés à sa complexité, de telle sorte qu'il est impossible d'explorer toutes les éventualités. On introduit alors une description probabiliste du système à l'aide d'une fonction coût sur l'espace des configurations qui tend à raréfier les configurations à coût élevé. Finalement, on se contente souvent des solutions proches de l'optimale.

Appliquée aux problèmes posés par la physique (physique statistique principalement), la fonction coût est prise comme étant l'énergie totale du système.

Dans la mesure où c'est une méthode basée sur les lois probabilistes, elle fait un grand usage des nombres aléatoires. De plus, l'échantillonnage de l'espace nécessite la génération d'une série de

configurations, le passage d'une configuration à une autre étant gouverné par des probabilités de transitions.

Selon la nature de la résolution physique adoptée, la méthode MC peut être classique ou quantique.

- Dans le cas classique, les probabilités de transitions sont calculées et comparées aux lois de distributions classiques (gouvernées par les facteurs de distribution de Boltzmann).
- Dans le cas quantique, les probabilités de transitions sont calculées en utilisant les matrices densité (les intégrales de chemin de Feynman).

Dans ce qui suit, on essayera de donner un aperçu sur le principe de la méthode MC pour l'optimisation (minimisation de l'énergie dans notre cas) en essayant de mettre en valeur le principe de la méthode.

II.2.1. Les générateurs des nombres aléatoires

Comme la méthode Monte Carlo est basée sur le hasard et la statistique, il est indispensable d'utiliser un tel type de nombres pour exprimer le hasard. Les générateurs des nombres aléatoires sont des fonctions qui peuvent générer une suite de nombres aléatoires uniformes $u_n \in [0,1]$ à partir d'une suite de variables réelles indépendantes (x_1, x_2, \dots, x_n) . Cependant, il y a des contraintes et des exigences pour cette procédure.

Les procédures qui permettent d'obtenir de telles suites de nombres sont totalement déterministes et plus ou moins sophistiquées. Voici la liste des qualités que devrait avoir un algorithme de génération de nombres pseudo-aléatoires:

- Uniformité: la suite doit passer avec succès les tests d'uniformité et d'indépendance.
- Longue période: comme la plupart des générateurs utilisés sont des suites périodiques et les programmes font facilement appel à un grand nombre de valeurs de la suite, ceci impose la possession d'un générateur ayant une très longue période pour assurer le hasard.
- Reproductibilité: il faut reproduire la même suite des nombres générés.

Du point de vue pratique, La plupart des générateurs sont de type "**congruenciel**", c'est à dire qui fournissent une suite d'entiers $(x_n, n \geq 0)$ données par la relation de récurrence :

$$x_n = (ax_{n-1} + c) \bmod(m) \quad (2.1)$$

pour $n = 1, 2, \dots, N$ et a, c, m et x_0 étant des entiers positifs donnés.

La valeur de x_0 est appelé racine (*seed*), a est le multiplicateur, c est l'accroissement et m le module de la suite. La notation $\bmod(m)$ signifie qu'après avoir divisé $ax_{n-1} + c$ par m on ne considère que le reste de la division, qui constitue alors le nouveau nombre x_n .

Finalement, le nombre pseudo-aléatoire u_n , compris entre 0 et 1, est obtenu en divisant x_n par m :

$$u_n = \frac{x_n}{m} \quad (2.2)$$

Le choix de la valeur de m est critique parce que la longueur de cycle (la périodicité) de la suite défini précédemment dépend de la valeur de m .

Pour plus de détails sur les générateurs des nombres aléatoires les références 208 et 209 sont bien indiquées pour cela.

II.2.2. L'algorithme de *Metropolis*

La méthode de *Metropolis* est basée sur le principe suivant: partant d'une configuration initiale, on génère à chaque fois une configuration qui est supposée être la solution optimale. La génération de cette nouvelle configuration étant faite généralement par l'algorithme de marche au hasard de *Metropolis* et al. Cette méthode est largement utilisée surtout dans les problèmes de minimisation tels que la recherche de la structure d'équilibre, la recherche d'état fondamental, l'étude de la diffusion,etc.

Considérons un système physique (ensemble canonique) qui possède N configurations possibles et qui est en équilibre avec un bain de chaleur à la température T , la distribution des états est donnée par la fonction de répartition de Boltzmann.

La probabilité P_i de trouver le système dans un état i est donnée par :

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Avec E_i l'énergie de la configuration i , k_B la constante de Boltzmann.

La constante de normalisation Z est la fonction de partition, elle est définie par:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.4)$$

L'énergie totale du système est donc :

$$E = \sum_i E_i P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (2.5)$$

La méthode de *Metropolis* consiste à générer une nouvelle configuration candidate ($i + 1$) d'une manière aléatoire à partir d'une configuration initiale i . Si cette solution (nouvelle configuration) conduit à une décroissance de l'énergie totale du système ($\Delta E = E(i + 1) - E(i) < 0$) elle sera acceptée, sinon, la solution est acceptée en conformité avec une distribution exponentielle de probabilité P :

$$p = \begin{cases} \exp(-\beta \Delta E) & \text{si } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{si } \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

Une description de l'algorithme de *Metropolis* est la suivante:

1. Initialiser $i = 0$, T et N_{max} (nombre d'itérations). On choisit d'une manière aléatoire la configuration initiale $I_{(0)}$.

2. Générer aléatoirement une nouvelle configuration $I_{(i+1)}$.

3. Calculer la différence d'énergie $\Delta E = E(i + 1) - E(i)$.

4. Calculer la probabilité

$$p = \begin{cases} \exp(-\beta\Delta E) & \text{si } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{si } \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

5. Si $P = 1$, on accepte la configuration $I_{(i+1)}$, sinon, on tire aléatoirement un nombre $u \in [0,1]$.

Si $u \leq P$, on accepte la configuration $I_{(i+1)}$, sinon: $I_{(i+1)} = I_{(i)}$.

6. Incrémenter $i = i + 1$.

7. Si $i \leq N_{max}$, revenir en 2. Sinon, Arrêt.

Voir les références [210, 213] pour plus de détails sur la méthode Monte Carlo.

II.3. La méthode de Monte Carlo cinétique KMC (Kinetic Monte Carlo)

Les simulations *Monte-Carlo Metropolis* et ses variantes explorent l'espace des phases d'un système donné en satisfaisant à la règle d'échantillonnage selon l'importance, et en faisant appel à un test d'acceptation. Cependant, ces méthodes envisagent des changements de configurations qui ne sont pas forcément réalistes (il peut arriver que la configuration finale ne corresponde pas à la configuration recherchée ou configuration réelle), autrement dit, ce voyage dans l'espace des configurations ne correspond pas nécessairement à un processus d'évolution vraisemblable. Or, si ces techniques s'appliquent parfaitement à des systèmes dont on cherche l'équilibre, elles semblent inadaptées aux systèmes hors équilibre tel un matériau en cours de croissance sur un substrat ou un phénomène d'adsorption ou de diffusion sur une surface.

Donc pour étudier un tel type de système, dont plusieurs événements sont possibles ou dans l'évolution avec le temps est très rapide, d'une manière réaliste, on a besoin d'utiliser des probabilités réelles qui décrivent vraiment le processus en étude. Pour cela on a besoin de construire ce qu'on appelle les listes des événements possibles.

Chaque événement est défini par un taux $R_i(t)$ (par exemple en diffusion : la probabilité qu'un atome fasse un saut à travers une barrière de potentiel est : $E_m = \nu_0 e^{-\beta E_m}$).

Soit ;

$$R_{tot} = \sum_i R_i(t) \quad (2.8)$$

La probabilité pour qu'un événement se produise est égale donc à :

$$P_i = \frac{R_i}{R_{tot}} = \frac{R_i}{\sum_i R_i} \quad (2.9)$$

Une description de l'algorithme de la méthode KMC est la suivante [214] :

1. Initialiser $j = 0$, t_0 (temps initiale), T , N_{max} (nombre d'itérations), t_{max} ainsi que la configuration initiale $I_{(0)}$.
2. Définir les taux de tous les événements possibles R_i .
3. Former la liste des distributions cumulatives définis par :

$$P_i = \frac{\sum_{k=1}^i R_k}{R_{tot}} \quad (2.10)$$

4. Générer un nombre aléatoire $u \in [0,1]$.
5. Sélectionner l'événement i à se produire de telle sorte que : $P_{i-1} < uR_{tot} < P_i$.
6. Effectuer l'événement choisi.
7. Mise à jour de la liste des événements possibles ainsi que la liste des distributions cumulatives.
8. Générer un nombre aléatoire $u \in [0,1]$.
9. Incrémenter le temps par $\Delta t = -\frac{\ln(uR_{tot})}{R_{tot}}$ et $j = j + 1$.
10. Si $j \leq N_{max}$, ou $t \leq t_{max}$ revenir en 2, sinon, arrêter.

II.4. La méthode de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

II.4.1. Principe de la méthode DFT

Du point de vue de la mécanique quantique, la cohésion d'un matériau provient de l'interaction des électrons, c'est-à-dire c'est un problème à N corps. La description exacte d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul des fonctions d'onde correspondantes dépendant des 3N variables d'espace (sans inclure la dégénérescence de spin) et ceci est possible grâce à l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps.

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par *Thomas et Fermi* qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [215, 216]. En 1928, *Dirac* [217] introduit le terme d'échange prédit par *Hartree*, sans toutefois qu'il ait une prise en compte de la corrélation électronique, qui fût finalement ajoutée par *Wigner*. Dans ce modèle, les n électrons dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables.

L'état fondamental d'un tel système est décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ et une valeur propre de l'énergie E_0 . Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par une minimisation de l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien d'un tel système est donné par ;

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.11)$$

Avec ;

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \text{ qui représente l'énergie cinétique électronique.}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_N} \text{ qui représente l'énergie cinétique nucléaire (énergie cinétique des noyaux).}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ qui représente l'interaction coulombienne électron-électron.}$$

$$V_{eN} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \text{ qui représente l'interaction coulombienne électron-noyau.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{ qui représente l'interaction coulombienne noyau-noyau.}$$

Cette équation, résolue exactement dans le cas de l'atome d'hydrogène, demeure impossible à résoudre exactement pour les systèmes à N électrons du fait du potentiel d'interaction inter-électronique. Ce qui nécessite l'utilisation de certaines approximations.

La première approximation à utilisée est l'approximation **Born-Oppenheimer** ou approximation **adiabatique** [218]. Cette approximation offre la possibilité de traiter les électrons et les noyaux séparément en ce basant sur la différence de leurs masses. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion (noyau) est toujours inférieur à 10^{-4} . Donc, les noyaux, plus lourds que les électrons, ont un mouvement lent par rapport à ceux-ci et ne sont donc soumis qu'au potentiel moyen créé par le nuage électronique. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte qu'on peut séparer les variables électroniques et nucléaires. Les noyaux sont réduits à une charge positive qui est devenue *externe* au nuage électronique. Le problème à $(N + M)$ corps ($N^{electron} + M^{noyau}$) a été simplifiée maintenant et se réduit à un problème à N corps dans la mesure où seuls les électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel externe des noyaux seront traités. On résout alors le mouvement des noyaux indépendamment de celui des électrons. Dans le cadre de cette approximation, les électrons peuvent être traités de façon *adiabatique*. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) *non-adiabatique* qui expriment l'interaction électron-phonon.

Le nouvel Hamiltonien du système issu de l'approximation de **Born-Oppenheimer** devient donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (2.12)$$

$$\hat{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_N = T_N + V_{NN} \quad (2.14)$$

Avec ; H_e et H_N qui représentent l'Hamiltonien électronique et l'Hamiltonien nucléaire respectivement.

Le terme d'énergie cinétique nucléaire T_N , indépendant des électrons, s'annule, la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme de l'énergie potentielle répulsive noyau-noyau est remplacé par une constante évaluée pour une géométrie donnée.

L'Hamiltonien du système devient :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + cte \quad (2.15)$$

L'approximation de **Hartree-Fock** consiste à utiliser comme fonction d'essai un déterminant de **Slater**, qui est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) satisfaisant à l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques par rapport à la permutation de 2 particules. On résout l'Hamiltonien électronique avec des positions d'ions fixes. L'Hamiltonien monoélectronique et le potentiel d'interaction inter-électronique s'écrit dans ce cas :

$$\hat{H}_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (2.16)$$

Avec

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V + V_{eff} \quad (2.17)$$

$$V_{eff} = V_H + V_x \quad (2.18)$$

où V_H et V_x représentent respectivement le potentiel de **Hartree** et le potentiel d'échange donnés par les expressions suivantes :

$$V_H = - \int \rho(\vec{r}') \frac{d\vec{r}'}{|r - \vec{r}'|} \quad (2.19)$$

$$V_x \varphi_i(r) = - \int d\vec{r}' \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(r)}{|r - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') \quad (2.20)$$

et

$$\rho(r) = -2 \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.21)$$

La résolution de ces équations se fait de manière auto-cohérente (Self-Consistent). Cette solution ne tient cependant pas compte de la corrélation et ne décrit donc pas correctement les interactions inter-électroniques. La corrélation implique un terme supplémentaire, l'énergie de corrélation qui est liée au fait que les électrons bougent de telle façon qu'ils s'évitent les uns les autres. On définit l'énergie de corrélation E_{cor} comme la différence entre l'énergie totale (E_{exa}) exacte et l'énergie de **Hartree-Fock** (E_{HF}) :

$$E_{Cor} = E_{exa} - E_{HF} \quad (2.22)$$

II.4.1.a. La théorie de Hohenberg et Kohn (HK)

Hohenberg et **Kohn** (HK) ont proposé en 1964 l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$ [219], par conséquent, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe, permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie est donnée par l'expression suivante :

$$E[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{eN}[\rho] = \hat{F}_{HK}[\rho] + \hat{V}_{eN}[\rho] \quad (2.23)$$

Avec

$$\hat{F}_{HK}[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] \quad (2.24)$$

$$\hat{V}_{eN} = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$.

Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et d'un terme non-classique d'échange-corrélation. Cependant, l'évaluation de ce dernier est très difficile.

Le deuxième théorème de **Hohenberg** et **Kohn** indique que pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et un nombre d'électrons n donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, ou en d'autres termes :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (2.26)$$

Après quelques lignes de calcul nous arrivons à l'expression suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta \hat{F}_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.27)$$

Cette équation constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

La quantité μ représente le potentiel chimique du système.

II.4.1.b. Méthode de Kohn-Sham

Kohn et **Sham** (KS) ont proposé en 1965 [220] une méthode dans laquelle la fonction d'onde ψ_{KS} décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS} \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.28)$$

et l'Hamiltonien total de système s'écrit donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^n \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (2.29)$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des Hamiltoniens mono-électroniques de l'Equation (2.29), permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n] \quad (2.30)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \left\langle \psi_{KS} \left| \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \psi_{KS} \right\rangle \quad (2.31)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.32)$$

D'autre part, on a :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}_{KS}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

Où $\hat{E}_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation définie précédemment. L'expression exacte de ce terme n'est connue que pour un gaz d'électrons libre.

II.4.2. Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultants des interactions entre les électrons sont divisés en deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques et il correspond au principe d'exclusion de **Pauli**, qui ne permet pas à deux électrons de même spin de se trouver en un même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte d'une façon exacte dans la méthode **Hartree-Fock** (HF).

Pour les effets de *corrélation*, nous pouvons distinguer deux types de corrélations : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique.

La *corrélation dynamique* est la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur, et elle est due à la charge de l'électron en étant indépendante de son spin.

La *corrélation non-dynamique* exprime la contribution d'autres phénomènes dans la corrélation électronique tels que la contribution de la corrélation gauche-droite qui est due à la localisation des électrons sur des fragments différents.

II.4.3. L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

C'est l'approximation la plus simple et la plus utilisée en physique. Elle consiste à traiter le système à N électrons comme un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Elle est basée sur les deux hypothèses suivantes :

1. Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité électronique située au point \vec{r} .
2. La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ peut s'écrire comme suit :

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (2.34)$$

Cette énergie peut être divisée en deux termes :

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (2.35)$$

Avec

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Dans le formalisme de la LDA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

II.4.4. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

Elle consiste à rendre le terme d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit dans ce cas :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.37)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées telles que : la fonctionnelle d'échange de **Becke** (B88) [221], la fonctionnelle de corrélation de **Lee, Yang et Par** (LYP) [222], la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par **Perdew et Wang** (PW91) [223], la fonctionnelle d'échange-corrélation de **Wu et Cohen** (WC) [224], et la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par **Perdew-Burke-Ernzerhof** (PBE) [225], qui a été utilisée dans ce travail. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de

meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Pour plus de détails sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses applications les références [226,230] sont très indiquées.

Chapitre III

Etude de la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO par la méthode Monte Carlo Cinétique (KMC)

III.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'hydrogène dans ZnO est connu comme un donneur superficiel qui possède une grande diffusivité et une faible énergie d'activation 0.5 eV. Cela signifie que l'interstitiel d'hydrogène souffre du problème d'instabilité thermique (il peut être mobile à température ambiante et même à basse température), et comme ce défaut contribue à la conductivité électrique du matériau, cela veut dire que les propriétés électriques de ZnO sont très sensibles aux traitements thermiques. De plus, les études expérimentales effectuées sur les monocristaux et les couches minces de ZnO hydrogénés, sous l'effet de recuits thermiques, indiquent la présence d'une fraction de l'hydrogène qui résiste au recuit thermique (ne quitte pas l'échantillon), et en même temps elle est invisible à la spectroscopie FTIR (hydrogène invisibles, en anglais : hidden hydrogen). Cependant, l'identification de la nature de ce type d'hydrogène reste jusqu'à ce jour un sujet de débat entre les chercheurs.

III.2. Méthode de calcul

La méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de H dans ZnO. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'utilisation de cette méthode nécessite la connaissance des événements qui pourraient se passer ainsi que leurs probabilités.

Dans ce travail, nous avons pris en considération les événements suivants :

- Saut de l'interstitiel de l'hydrogène (H_i) entre différents sites interstitiels.
- Saut du défaut (H_O) (substitutionnel d'hydrogène) entre différents sites substitutionnels possibles.
- Formation et dissociation de la molécule d'hydrogène ((H_2) et $(H_2)_O$).
- Formation et dissociation du complexe $V_{Zn}H$.
- Formation et dissociation du complexe $V_{Zn}H_2$.
- Formation et dissociation du complexe H_O-H_i .
- Formation et dissociation du complexe H_O .
- Saut des lacunes de zinc V_{Zn} et d'oxygène V_O .

La dissociation et la diffusion des défauts sont caractérisées par des probabilités de type :

$$p = \omega_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

ω_0 et E_a étant respectivement, la fréquence de vibration et la l'énergie d'activation de saut (ou énergie de dissociation) attribuée au défaut en considération.

Le tableau 3.1 indique les valeurs de E_a pour chaque défauts.

Défaut	H _i	H _O	H ₂	V _{Zn}	V _O	V _{Zn} H _n	H _i -H _O
E_a (eV)	0.5 [191]	1.66 [193]	0.90	1.40 [139]	1.77 [139]	0.96 [183]	0.54 [231]

Tab.III.1. Les différentes valeurs de E_a utilisés dans la simulation KMC.

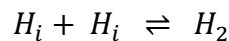
La valeur de ω_0 pour les défauts :(H_i), H₂, (H₂)_O, V_{Zn}H et V_{Zn}H₂ est égale à $10^{13} s^{-1}$ [192].

La valeur de ω_0 pour le reste des défauts est égale à $8 \times 10^{12} s^{-1}$. Cette valeur est inférieure à la précédente, et ceci est bien justifié, car la fréquence de vibration des lacunes et des défauts H_O est inférieure à celle de l'hydrogène interstitiel et des autres complexes.

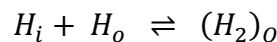
La distance entre premiers proches voisins est choisie comme longueur de saut pour les défauts mobiles tels que : l'interstitiel d'hydrogène, les lacunes et le substitutionnel d'hydrogène. Ce qui correspond dans la structure w-ZnO à une distance de 3.25 Å.

III.2.1. Formation de la molécule H₂ et des autres complexes

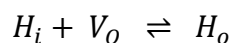
Dans cette simulation on a essayé de prendre en considération la formation et la dissociation des complexes liées à l'hydrogène dans le but de se rapprocher au maximum de la réalité. Pour cela, nous avons considéré que la formation de la molécule d'hydrogène (H₂) est favorable si deux atomes H_i sont voisins et séparés par une distance inférieure ou égale à 1.5 Å. Dans ce cas, ils seront retirés de la boîte de simulation et remplacés par une molécule H₂.

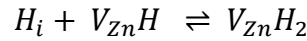
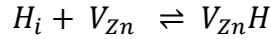
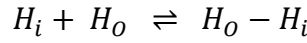


La formation de la molécule d'hydrogène (H₂)_O est favorable si un défaut H_i et un défaut H_O sont voisins et séparés par une distance inférieure ou égale à 1.5 Å. Dans ce cas, ils seront retirés de la boîte de simulation et remplacés par une molécule (H₂)_O.



La formation des complexes H_O, H_O-H_i, V_{Zn}H et V_{Zn}H₂ prendra lieu si un interstitiel d'hydrogène libre H_i est situé à une distance égale ou inférieure à 3.25Å par rapport aux défauts: V_O, H_O, V_{Zn} et V_{Zn}H respectivement, selon les réactions suivantes :





III.2.2. Boite de simulation et conditions périodiques

La boite de simulation est choisie sous forme d'un parallélépipède rectangle de dimension $10nm \times 20nm \times 1\mu m$ pour le cas d'un film mince et $10nm \times 20nm \times 2.5\mu m$ pour un monocristal. Les conditions périodiques sont appliquées dans le plan xy (les directions x et y) comme cela est indiqué sur les figures III.1.a et III.1.b.

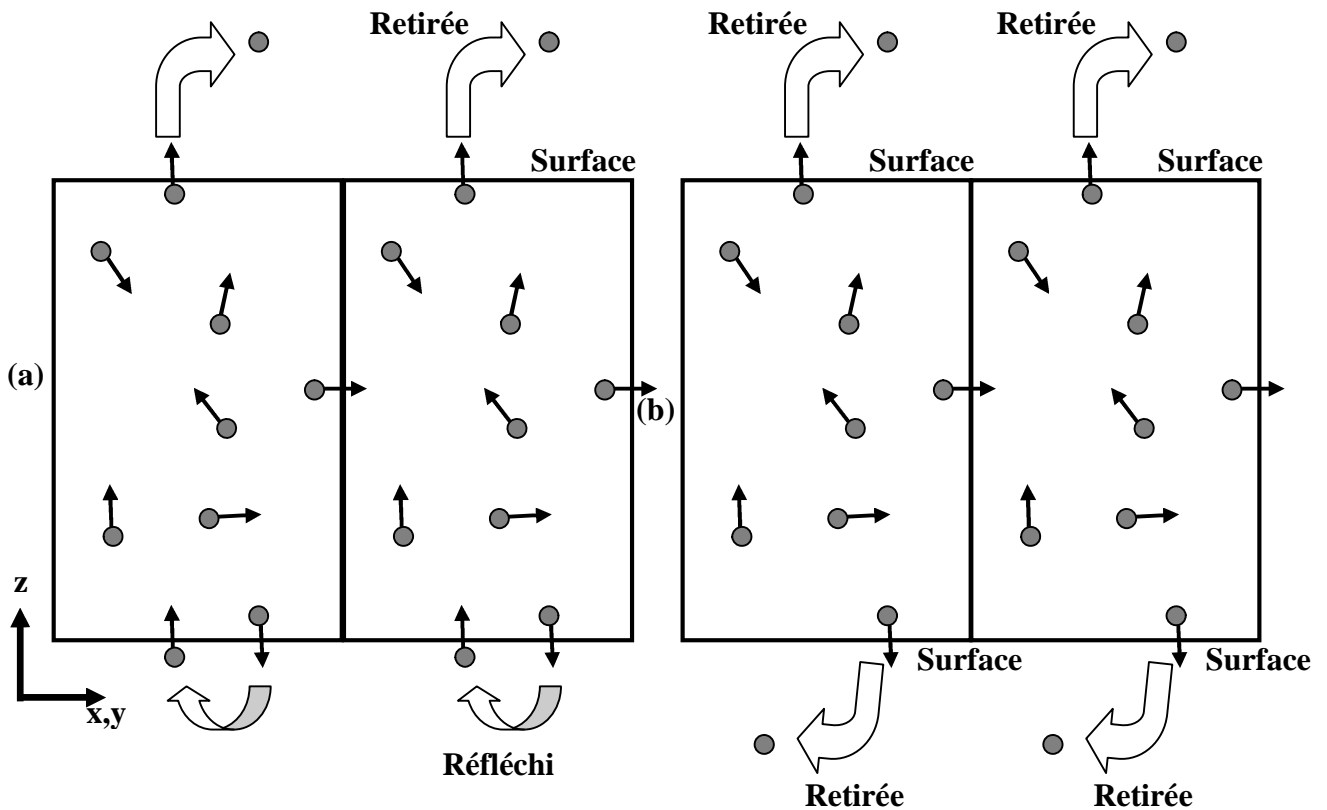


Fig.III.1. Les conditions périodiques appliquées sur la boite de simulation pour : a) un monocristal et b) un film mince.

Dans le cas d'un monocristal, si un défaut mobile tel que H_i , V_{Zn} ou V_O atteint la limite basse de la boite il sera réfléchi à nouveau vers la boite, par contre s'il arrive au sommet de la boite (surface) il sera retiré de la boite et considéré comme diffusé en dehors du monocristal (out diffusion) (Fig.III.1.a).

Dans le cas d'un film mince, si un défaut mobile atteint la limite basse ou la limite haute de la boite il sera retiré de la boite et considéré comme diffusé en dehors du monocristal (Fig.III.1.b).

Les concentrations initiales des défauts sont:

Monocristal:

$[H_i] = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[H_o] = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[V_o] = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[V_{Zn}] = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[V_{Zn}H] = 0 \text{ cm}^{-3}$ et $[V_{Zn}H_2] = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Film mince:

$[H_i] = 10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[H_o] = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[V_o] = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[V_{Zn}] = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[V_{Zn}H] = 0 \text{ cm}^{-3}$ et $[V_{Zn}H_2] = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

III.3. Résultats et discussions**III.3.1. Comportement de l'hydrogène à T=300K**

La figure III.2 indique la variation des concentrations des défauts H_i , H_o , H_2 et (H_2+H_o) dans ZnO à $T = 300\text{K}$. Nous pouvons remarquer directement une décroissance importante de la concentration de l'interstitiel d'hydrogène dans la boîte de simulation. En même temps, il y a croissance de la concentration de H_o ainsi que celle de la molécule d'hydrogène. Cela signifie qu'une fraction de la concentration initiale de l'interstitiel d'hydrogène a été transformée en d'autres formes et plus précisément en substitutionnel d'hydrogène et en molécule H_2 . Pour confirmer ce résultat, nous avons calculé et représenté la variation de la somme des concentrations de ces deux complexes en fonction du temps de simulation. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.2, la concentration des défauts (H_2+H_o) varie d'une façon inversement proportionnelle avec celle de l'interstitiel de l'hydrogène. A la fin de la simulation nous pouvons remarquer que cette concentration atteindra presque 80% de la concentration initiale de H_i . Le reste de H_i est soit diffusé à l'extérieure de ZnO à travers la surface ou capturé par d'autres défauts tels que la lacune de zinc pour former le complexe $V_{Zn}H_n$.

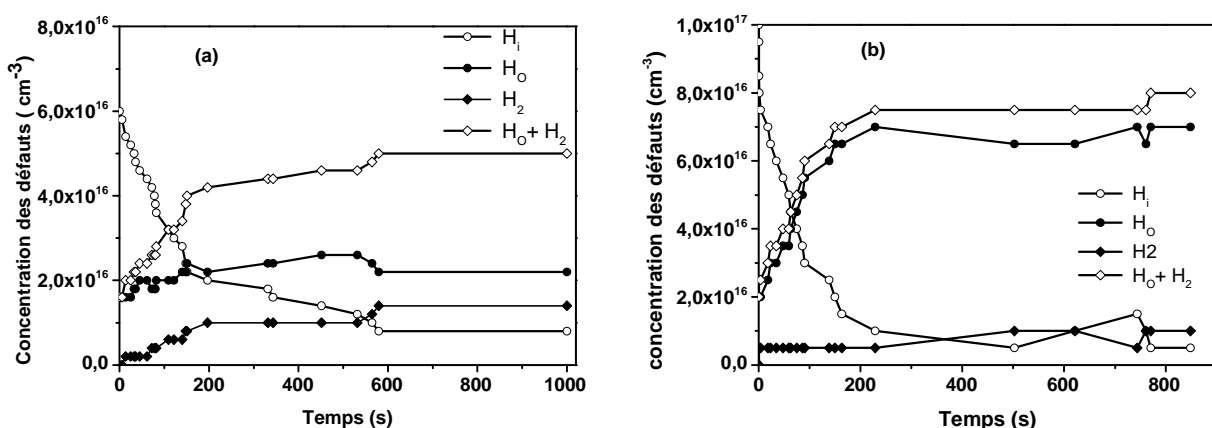


Fig.III.2. La variation de la concentration des complexes liés à l'hydrogène dans ZnO à 300K pour : a) un cristal massif et b) une couche mince.

Les fréquences de vibrations des complexes H_O et H_2 dans ZnO sont $742\text{-}792\text{ cm}^{-1}$ [232] et 4145 cm^{-1} [171] respectivement, donc ils sont en dehors de l'intervalle (1000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}), dans lequel les chercheurs ont l'habitude de chercher la fréquence de vibration de la liaison O-H, ceci explique bien pourquoi les chercheurs ne sont pas arrivés à observer et déterminer la nature de l'hydrogène caché.

D'autre part, nous pouvons remarquer clairement la différence qui existe entre le cas d'un cristal massif (Fig.III.2.a) et une couche mince (Fig.III.2.b). Pour une couche mince, la décroissance de la concentration de H_i avec le temps de maintien est plus rapide que celle du cas du cristal massif, et ce qui est tout à fait normal. Car l'épaisseur d'une couche mince est très petite devant celle du cristal massif, ce qui permet à une fraction plus importante des atomes H_i d'atteindre pour une courte durée la surface, comme première étape, puis de quitter l'échantillon en deuxième étape. Cependant, nous ne pouvons pas tirer de ces deux graphes des conclusions quantitatives parce que les deux boîtes de simulations utilisées pour modéliser la stabilité de H dans un cristal et une couche mince respectivement ne contiennent pas les mêmes concentrations initiales des défauts.

Ces résultats indiquent clairement que l'hydrogène souffre d'un problème de stabilité thermique dans l'oxyde de zinc, et cela est lié directement à la faible énergie de diffusion de ce défaut. D'autre part, ces résultats apparaissent en bon accord avec les observations expérimentales et notamment les mesures effectuées par Infra-Rouge. Les travaux réalisés par Jokela et ses collaborateurs [189, 233] dans ce sujet indiquent qu'il y a une décroissance de l'intensité du pic liée au complexe O- H_i dans ZnO ainsi que celle des porteurs de charge libres avec le temps de maintien des monocristaux ZnO hydrogénés (Fig.III.3).

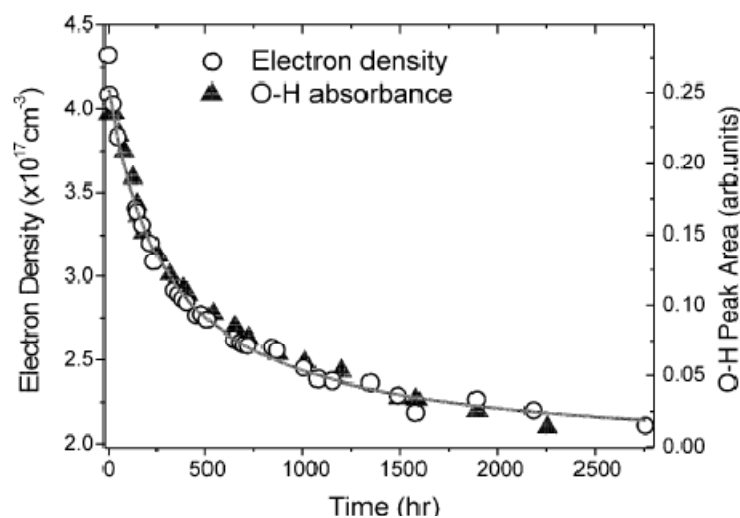


Fig.III.3. La variation de la densité des électrons et l'intensité IR du pic O-H dans ZnO à température ambiante [233].

Des mesures à différentes températures ont révélé une énergie d'activation de 0.96 eV pour le processus de formation de l'hydrogène caché [234].

Pour confirmer les conclusions précédentes concernant la nature de l'hydrogène caché (invisible) dans ZnO, nous avons simulé l'effet d'un recuit à 100°C sur un cristal massif de ZnO hydrogéné après un temps de maintien de 1000s. Pour ce faire, nous avons utilisé les résultats finaux de la figure III.2.a comme entrées pour une deuxième simulation à 100°C et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.4.

Nous remarquons une décroissance rapide de la concentration de 'l'hydrogène caché' ($H_2 + H_O$) avec le temps ainsi que celle de défaut H_2 . En même temps il y a une croissance de la concentration de l'interstitiel de l'hydrogène et celle du substitutionnel d'hydrogène. La diminution de la concentration de "l'hydrogène caché" peut être expliquée en terme de faible énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène dans ZnO, qui est autour de 0.9 eV seulement. Une telle valeur signifie que ce défaut peut se dissocier facilement à des faibles températures. La dissociation de la molécule H_2 donne naissance à deux interstitiels d'hydrogène H_i , qui sont eux mêmes instables et mobiles à une température pareille. Comme il existe des pièges pour H_i tels que les lacunes d'oxygène, les atomes d'hydrogène résultants de la dissociation de H_2 peuvent être piégés par ces lacunes en donnant naissance à H_O , ce qui explique la croissance de la concentration de H_i et de H_O après recuit thermique.

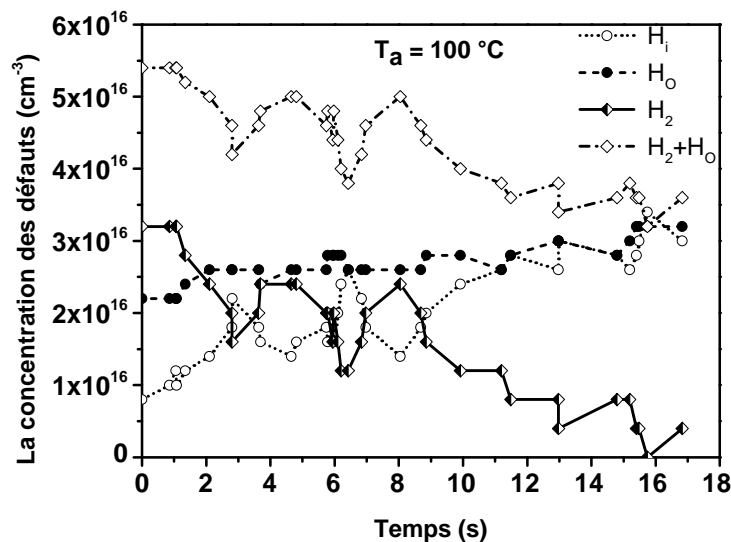


Fig.III.4. La variation de la concentration de : H_O , H_i , H_2 et ($H_2 + H_O$) en fonction du temps pour un recuit thermique à 100°C.

Ces résultats coïncident bien avec les résultats expérimentaux de M. D. Mc Cluskey et al [235] qui ont remarqué l'apparition à nouveau du pic O-H après recuit thermique. Les auteurs ont expliqué ces

observations par la dissociation d'un type d'hydrogène invisible à l'IR et qui joue le rôle d'un réservoir d'hydrogène dans ZnO.

III.3.2. Effet du recuit thermique sur la stabilité de l'hydrogène

Maintenant, on va essayer d'étudier par simulation Monte Carlo Cinétique (KMC) l'effet des traitements thermiques sur la stabilité de l'hydrogène dans ZnO. Les résultats obtenus dans le cas d'un cristal massif et d'une couche mince sont généralement similaires, et pour des raisons de temps de calcul et de comparaison avec les résultats publiés, l'étude de l'effet du recuit et des défauts sur la stabilité de H est limitée au cas d'une couche mince seulement. Donc, tous les résultats qui seront exposés dans les sections suivantes sont obtenus à partir d'une simulation KMC sur une couche mince.

a. Effet de la température de recuit

La figure III.5 illustre la variation de la concentration des différents complexes liés à l'hydrogène dans ZnO utilisant une simulation KMC d'un recuit thermique à une température constante. La durée de simulation est fixée à 1s.

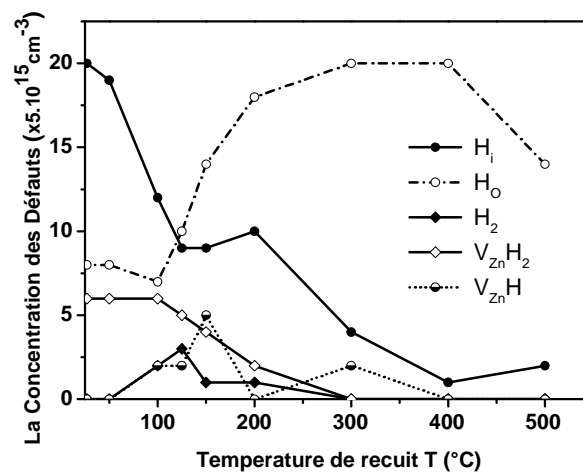


Fig.III.5. Variation des concentrations des différents complexes liés à l'hydrogène dans ZnO en fonction de la température de recuit.

D'après les résultats de la figure III.5 nous pouvons remarquer que le problème de la stabilité thermique de H dans ZnO est un problème très compliqué et plusieurs événements peuvent se passer durant un recuit thermique.

Commençons par l'interstitiel d'hydrogène, nous pouvons remarquer clairement que la concentration résiduelle de ce défaut dans ZnO dépend fortement de la température de recuit thermique et nous pouvons distinguer au minimum 4 intervalles différents :

De 27°C à 125°C:

Il y a une décroissance continue de la concentration de l'interstitiel d'hydrogène résiduel dans ZnO. Cette décroissance de $[H_i]$ est accompagnée par une croissance du nombre de molécules d'hydrogène $[H_2]$ formées, ainsi que celle du complexe $V_{Zn}H$. Pour $[H_O]$ il y a une légère décroissance, qui résulte de la formation du complexe $(H_2)_O$ pour des températures de recuit inférieures à 100°C.

D'autre part, la fraction d'hydrogène qui diffuse en dehors (*out diffusion*) de la boîte de simulation ne dépasse pas 10% de la concentration initiale. Ceci signifie que la formation de H_2 et la capture par d'autres défauts ponctuels tel que V_O et V_{Zn} sont dominants dans cet intervalle de températures. Donc, l'hydrogène caché formé par un recuit avec une température inférieure à 125°C est constitué des complexes $(H_O + H_2)$ avec une dominance de H_2 .

De 125°C à 200°C:

Pour des températures supérieures à 125°C, nous observons une décroissance de la concentration des molécules d'hydrogène, ce qui signifie que ces molécules ont été dissociées et qu'ils sont instables pour des températures de recuit supérieures à 125°C. La dissociation des molécules H_2 libère des interstitiels d'hydrogène (H_i), ce qui explique la croissance de la concentration de ce dernier ainsi que celle de H_O dans cet intervalle de températures.

Les complexes de type H-lacune de zinc ($V_{Zn}H_n$) sont aussi instables et ils commencent à être dissociés en libérant de plus des interstitiels d'hydrogène (H_i).

La fraction d'hydrogène qui diffuse en dehors (*out diffusion*) de la boîte de simulation sous l'effet d'un recuit thermique avec une température dans cet intervalle est entre 10% et 15% de la concentration initiale.

Donc, l'hydrogène caché formé par un recuit avec une température dans cet intervalle est constitué des complexes $(H_O + H_2)$ avec une dominance de H_O .

De 200°C à 400°C:

L'interstitiel d'hydrogène et la molécule d'hydrogène ne sont plus stables et ne résistent plus à un recuit avec une température appartenant à cet intervalle, ce qui explique la décroissance rapide de la concentration de ces défauts. Les complexes de type $V_{Zn}H_n$ sont plus ou moins stables selon la température de recuit, mais ils disparaissent carrément pour une température de recuit égale à 400°C. Le seul défaut qui résiste dans cet intervalle de températures est le substitutionnel d'hydrogène, ce qui est dû à son énergie de dissociation très élevée 1.7-2.2 eV, ce qui explique la croissance rapide de sa concentration.

La fraction d'hydrogène qui diffuse en dehors (*out diffusion*) de la boîte de simulation sous l'effet d'un recuit thermique avec une température dans l'intervalle [200°C-400°C] est entre 15% à (200°C) et 50% à (400°C) de la concentration initiale.

Donc, l'hydrogène caché formé par un recuit avec une température dans cet intervalle est constitué de H_0 seulement.

Température de recuit supérieure à 400°C:

Pour des températures de recuit supérieures à **400°C** le substitutionnel d'hydrogène commence à être dissocié donnant naissance à des interstitiels d'hydrogène, ce qui explique l'augmentation de la concentration de ce dernier dans cet intervalle de températures. La fraction d'hydrogène qui diffuse en dehors (*out diffusion*) de la boîte de simulation dans ce cas, augmente rapidement avec la température de recuit et peut atteindre 100% selon le choix de la température et le temps de recuit.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Maintenant on va comparer ces résultats avec les résultats de la bibliographie et les résultats expérimentaux. D'après nos recherches bibliographiques, il existe deux articles seulement qui parlent d'une simulation KMC pareille à celle décrite dans ce travail [192, 193], cependant, les auteurs de ces articles ont utilisé un nombre limité d'événements dans leurs simulations. Les résultats obtenus par J. Bang et K. J. Chang [192, 193] indiquent que l'interstitiel d'hydrogène est stable à des températures de recuit jusqu'à 125°C et que le substitutionnel d'hydrogène est stable à des températures de recuit jusqu'à 475°C. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans notre travail. Cependant, il y a une grande différence concernant le comportement de l'hydrogène et ceci est relié directement à la différence des détails de simulation entre leurs simulation et la notre.

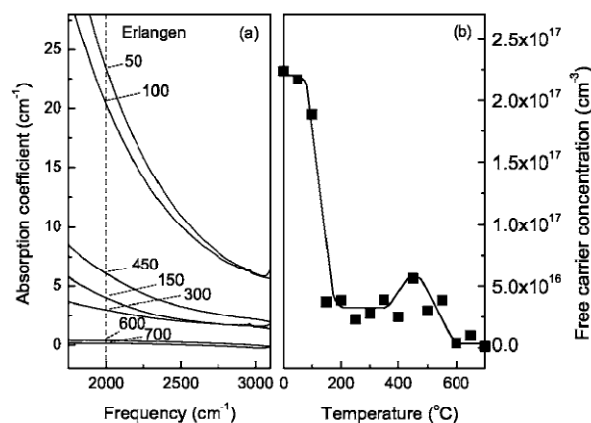


Fig.III.6. La variation du coefficient d'absorption (a) et de la concentration des porteurs de charges libres dans ZnO hydrogéné pour différentes températures de recuit (d'après [236]).

D'autre part, les résultats de ce travail sont en bon accord avec les résultats de G. A. Shi et ses collaborateurs [236], qui ont trouvé que 80% des porteurs de charges libres dans des monocristaux de ZnO hydrogénés ont disparu après un recuit thermique à 150°C (Fig.III.6) et que 10% de ces porteurs sont récupérés par un recuit thermique à 450°C. Ces auteurs ont aussi rapporté que le pic lié à l'interstitiel d'hydrogène à 3611 cm^{-1} a totalement disparu après un recuit thermique à 150°C, et qu'il est partiellement récupéré après un recuit thermique entre 350°C et 450°C. Une autre étude du même auteur [237] a démontré l'existence d'une source d'hydrogène invisible à l'IR dans ZnO brut de croissance. Lavrov et al [175] ont étudié le comportement de l'hydrogène dans ZnO sous recuit thermique et ils ont observé une décroissance rapide de l'intensité du pic situé à 3611 cm^{-1} avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 250°C puis elle devient constante sur l'intervalle 250°C- 350°C pour diminuer une deuxième fois à des températures de recuit supérieures à 350°C. Selon nos résultats, H_2 et $V_{Zn}H_n$ ($n = 1,2$) sont les possibles sources de l'interstitiel d'hydrogène sous recuit thermique avec une température de recuit dans l'intervalle 150°C- 350°C. Ces propositions sont supportées par les mesures Raman et CL (cathodoluminescence) obtenus par Chen et ses collaborateurs [238] ainsi que celles trouvés dans [239, 240].

D'autre part, Y. Li et ses collaborateurs [241] ont étudié l'effet de recuit thermique sur les propriétés des nano-fils ZnO et ils ont constaté que l'intensité de l'émission verte (attribuée généralement à V_O) augmente dramatiquement pour des températures de recuit supérieures à 500K. La croissance de l'émission verte est accompagnée par une décroissance de l'émission UV, ce qui signifie qu'un défaut-piège initialement passivé par l'hydrogène commence à être vidé (dissociation de ce complexe) pour des températures de recuit supérieures à 500K.

X. Xue et ses collaborateurs [242] ont étudié par différentes techniques la stabilité de l'hydrogène dans des nanoparticules de ZnO et ils ont constaté la présence de deux types de complexes liés à l'hydrogène dans leurs échantillons. L'un est attribué à l'interstitiel d'hydrogène (H_i) et l'autre au substitutionnel d'hydrogène (H_O). Ils ont observé une croissance de l'intensité du pic Raman lié à la lacune d'oxygène (V_O) à (583 cm^{-1}) avec l'augmentation de la température de recuit. Cette variation de l'intensité du pic 583 cm^{-1} est accompagnée d'une diminution de l'intensité de l'émission *NBE* (Near Band Edge emission). Ces résultats avec les résultats obtenus par photoluminescence (PL) [239,240] ont permis aux auteurs de conclure que l'interstitiel d'hydrogène est stable pour des températures de recuit inférieures à 150°C et que le substitutionnel d'hydrogène est stable pour des températures de recuit supérieures à 500°C (on peut aller jusqu'à 700°C).

Dans le même sujet, W. Chen et ses collaborateurs [243] ont constaté que la résistivité électrique des films ZnO hydrogénés diminue rapidement avec l'augmentation de la température de recuit thermique. Cette décroissance de la résistivité des films est plus importante dans l'intervalle [50°C-200°C] par rapport à des recuits réalisés avec des températures supérieures à 200°C. La diminution de

la résistivité électrique dans l'intervalle [50°C-200°C] a été attribué à la diffusion des interstitiels d'hydrogène en dehors des films ZnO (*Out diffusion*), ce qui correspond bien avec nos résultats.

b. Effet de la concentration des lacunes d'oxygène (V_O)

Les résultats discutés précédemment indiquent un rôle très important des lacunes d'oxygène dans le contrôle de la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO. Dans le but d'étudier l'effet de la concentration des lacunes V_O sur la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO, nous avons fixé le nombre des défauts H_i et H_O (même concentration pour les deux défauts) dans la boîte de simulation et nous avons joué sur le nombre des lacunes V_O libres.

Des concentrations : $[V_O] = 0 \text{ cm}^{-3}$, $[V_O] = 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[V_O] = 4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sont utilisées pour visualiser l'effet de ce défaut sur la stabilité de H dans ZnO. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.7.

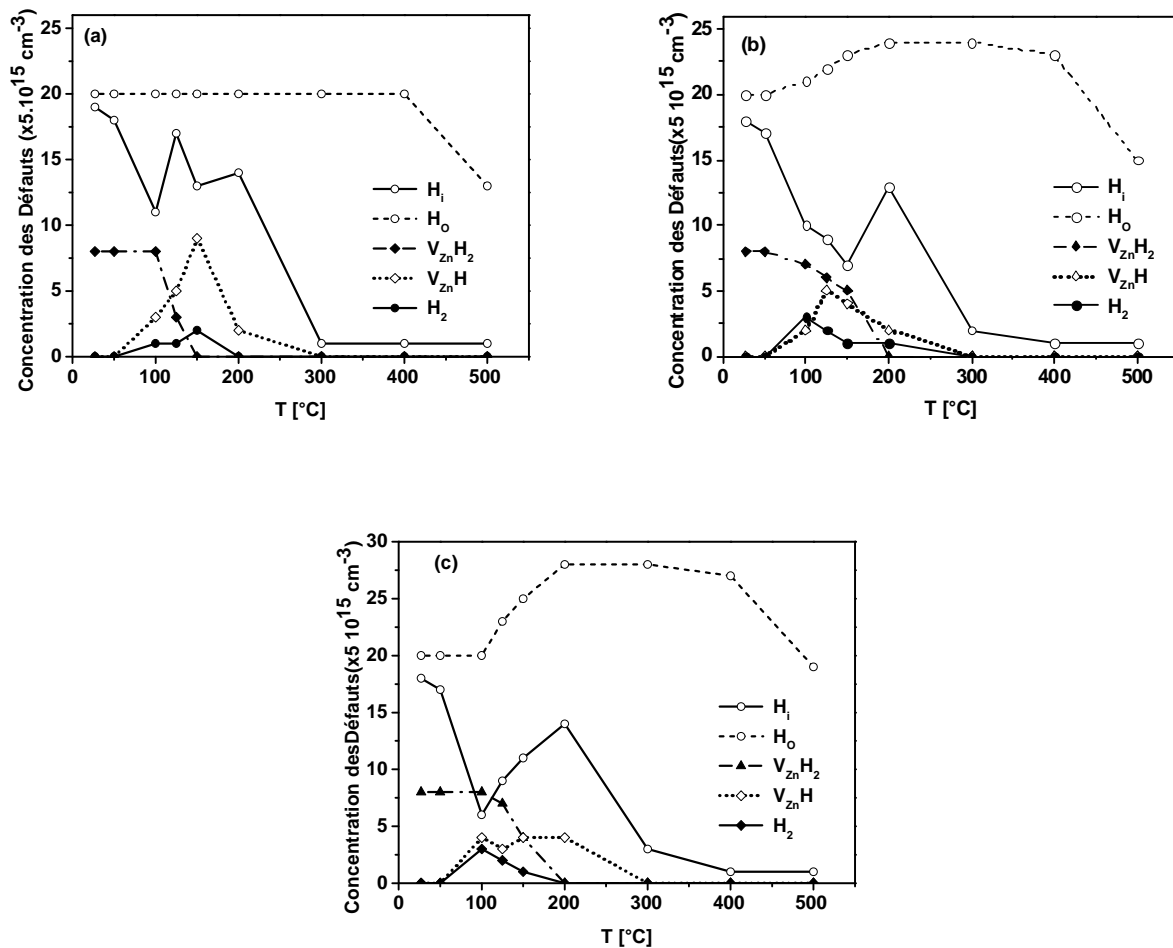


Fig.III.7. Effet du recuit thermique sur la stabilité de H dans ZnO pour différentes concentrations des lacunes d'oxygène : a) 0 cm^{-3} , b) $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et c) $4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.7 les lacunes d'oxygène ont un rôle majeur dans le contrôle de la stabilité thermique de l'hydrogène dans l'oxyde de zinc. Dans le cas d'absence des lacunes d'oxygène libres (Fig.III.7.a) nous constatons qu'il existe plus d'interstitiels d'hydrogène dans la boîte de simulation que dans les autres cas où il y a une concentration non nulle de V_O . La même remarque s'applique sur le complexe $V_{Zn}H$ où nous pouvons observer une concentration maximale de l'ordre de $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, qui a été formée à 150°C . Par contre dans les autres boîtes de simulation (b et c) elle ne dépasse pas $2.5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ces résultats peuvent être expliqués de la manière suivante : en absence des lacunes d'oxygène, un interstitiel de l'hydrogène mobile soit il va rester libre et il va diffuser librement dans la boîte de simulation, soit qu'il va être capturé par une lacune de zinc (V_{Zn}) pour former un complexe de type $V_{Zn}H_n$ surtout dans l'intervalle des températures [$100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$] où il y a une dissociation des molécules de H_2 , et ceci va conduire à une croissance de la concentration des défauts H_i et $V_{Zn}H$ respectivement.

D'autre part, dans le cas (b) et (c) nous pouvons remarquer clairement qu'à partir de 100°C il y a une croissance de la concentration de H_O dans la boîte de simulation, ce qui est dû à la capture des atomes H_i par les lacunes d'oxygène. Pour une température de recuit thermique égale à 200°C , toutes les lacunes V_O sont transformées en H_O ce qui coïncide parfaitement avec les résultats de [243] discutés précédemment.

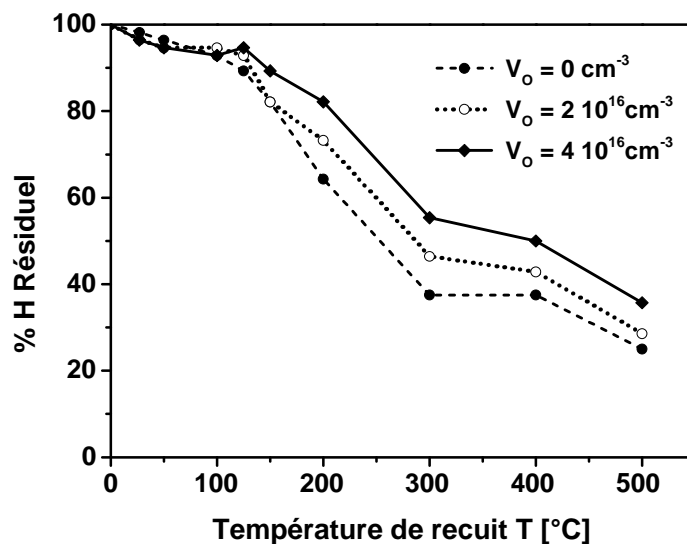


Fig.III.8. Pourcentage d'hydrogène résiduel dans ZnO en fonction de la température de recuit.

Dans le but de bien comprendre l'effet des lacunes d'oxygène sur la stabilité de l'hydrogène dans ZnO, nous avons calculé la concentration d'hydrogène résiduel dans la boîte de simulation en fonction de la température de recuit thermique, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8. Nous pouvons remarquer clairement que pour des températures de recuit inférieures à 125°C il n'y a pas une

différence notable entre les trois boîtes de simulation (a), (b) et (c) ce qui signifie que dans cet intervalle de températures les lacunes d'oxygène n'ont pas un grand effet sur la stabilité de l'hydrogène. Cependant, ce n'est pas le cas pour les températures supérieures à 125°C. Il est très clair dans ce cas que la concentration de l'hydrogène résiduel est proportionnelle à la concentration des lacunes libres. Une différence de 10% existe entre (a) et (b) ainsi qu'entre (b) et (c) pour des températures de recuit entre 200°C et 400°C. Pour des températures supérieures à 400°C cette différence diminue progressivement et ceci est lié à la dissociation du complexe H_O .

Une étude récente de S. G. Koch et ses collaborateurs [244] a démontré que la stabilité de l'hydrogène dans ZnO dépend de plusieurs paramètres tels que ; l'épaisseur des couches de ZnO, la concentration de l'hydrogène ainsi que la concentration des lacunes d'oxygène et leurs distribution dans le matériau.

c. Effet du rapport $[H_i]/[H_o]$

La dernière étape dans cette étude c'est l'étude de l'effet du rapport $[H_o]/[H_i]$ sur la stabilité de H dans ce matériau. Pour ce faire, nous avons changé le rapport (H interstitiel)/(H substitutionnel) dans la boîte de simulation en fixant bien sûr tous les autres paramètres. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.9.

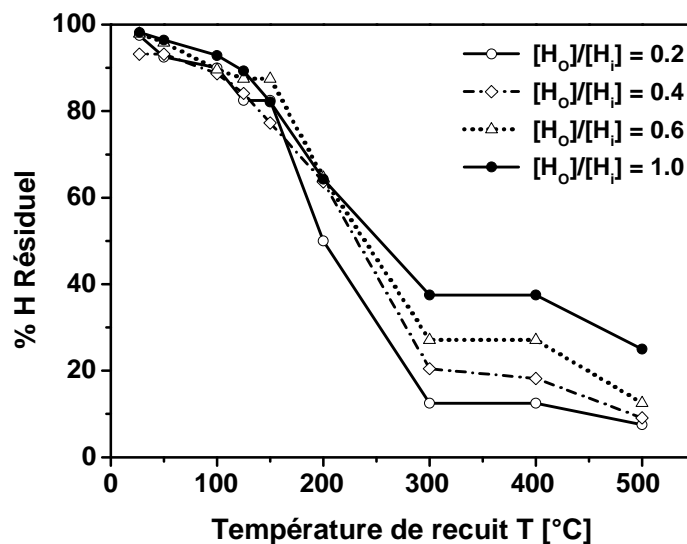


Fig.III.9. Effet de la différence de concentration entre H_i et H_o sur la stabilité de H dans ZnO.

Nous remarquons clairement que la différence de concentration entre ces deux formes essentielles de l'hydrogène dans ce matériau conduit à une différence majeure dans la stabilité de H. La concentration résiduelle de H augmente proportionnellement avec l'augmentation du rapport $[H_o]/[H_i]$ surtout dans l'intervalle [200°C – 400°C].

III.4. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans ce travail on peut affirmer que la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO est une question très compliquée et elle dépend de plusieurs paramètres tels que ; la concentration des défauts ponctuels, le type de ZnO (couche mince ou monocristal) et la température de recuit thermique.

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que l'interstitiel de l'hydrogène est stable sous recuit thermique pour des températures de recuit inférieures à 125°C, la molécule d'hydrogène est stable pour des températures de recuit un peu supérieures à celle de l'interstitiel de l'hydrogène et donc elle peut garder sa forme moléculaire pour des températures de recuit inférieures à 200°C . Les complexes de type $V_{Zn}H_n$ ($n=1,2$) sont plus stables et peuvent résister à des recuits thermiques de températures pouvant aller jusqu'à 350°C. Le substitutionnel de l'hydrogène est le plus stable parmi tous les complexes de type H-défaut ponctuels. Il est stable pour des températures de recuit inférieures à 450°C et par conséquent c'est la clé de la stabilité de l'hydrogène dans ZnO brut de croissance. Pour des températures de recuit thermique inférieures à 200°C, la quantité de l'hydrogène quittant l'échantillon ne dépasse pas 10% de la concentration initiale de H dans le matériau. Cependant, ce pourcentage augmente rapidement avec l'augmentation de la température de recuit.

Les lacunes d'oxygène ont un rôle majeure dans le contrôle de la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO,. Les résultats obtenus indiquent que la disponibilité de ce défaut empêche les atomes d'hydrogène de quitter le matériau et par conséquent augmente le pourcentage de l'hydrogène retenu.

Chapitre IV

Etude de l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés des surfaces $\text{ZnO}(000\bar{1})$ non dopées et dopées par les atomes de magnésium (Mg)

IV.1. Introduction

Les surfaces polaires des matériaux ioniques sont généralement instables à cause de l'existence d'un moment dipolaire non nul perpendiculaire à la surface, et ils sont généralement soumis, au moins, à un processus de stabilisation parmi les processus suivants : *i*) transfert de charges entre les deux surfaces polaires, et par conséquent la création d'états de surface, *ii*) reconstruction de la surface par la création de défauts ponctuels, et *iii*) adsorption des impuretés d'autres espèces sur la surface. Les deux premiers processus peuvent avoir lieu sous vide, par contre le troisième processus nécessite la présence d'un environnement chimique.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, les études effectuées ont montré que les surfaces polaires de ce matériau sont stables [245], ce qui pose une question très importante sur le mécanisme de stabilisation. A. Wander et al [245] ont proposé un mécanisme de stabilisation qui met en jeu un transfert d'une quantité de charge de $0.17 e$ entre les deux surface polaires de ce matériau. A. Calzolari et ses collaborateurs [246] ont étudié, en détails, la contribution des défauts ponctuels dans le processus de stabilisation de ces surfaces, et ont conclu que la reconstruction de la surface et l'adsorption de l'hydrogène jouent un rôle majeur dans ce processus. D'autre part, N. Moll et al [247] ont montré par des calculs *ab initio* que les surfaces polaires de ZnO et plus particulièrement la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ peuvent être stabilisés par un processus qui met en jeu les charges des atomes dopants. D'autres mécanismes de stabilisation sont proposés par Lauristen et al [248], qui ont démontré la possibilité de formation des surfaces de type (2×2) et (5×5) . Ce dernier résultat est très important, il signifie qu'une relaxation très large peut avoir lieu sur cette surface, ce qui nécessite l'utilisation des modèles

qui prennent en considération une telle relaxation, et ceci pour mieux comprendre les propriétés de ces surfaces. Notons ici qu'une étude récente de R. Wahl et al a donné la même conclusion [249].

M.A. Gluba et N.H. Nickel [250] ont construit à l'aide de la méthode DFT un diagramme de phases pour les surfaces polaires dans ZnO. Ils ont trouvé que les surfaces polaires de ce matériau sont stabilisées par une reconstruction qui met en jeu l'adsorption d'un atome de l'autre espèce (adsorption d'atome O sur une surface Zn et adsorption d'un atome Zn sur une surface O).

D'autre part, les calculs *ab initio* effectués par P.-L. Liu et Y.-J. Siao [251] indiquent que l'orientation préférée des couches ZnO est une surface de type $(2\bar{1}\bar{1}0)$ dans le cas des couches préparés sous des conditions riches en zinc (Zn-rich). Dans le cas d'une croissance sous des conditions riches en oxygène, cette étude indique que la surface polaire $(000\bar{1})$ (surface O) est la surface préférée.

Les surfaces polaires de ZnO ont attiré beaucoup d'attention, et plusieurs études ont été effectuées dans le but de maîtriser leurs propriétés d'un côté, et pour optimiser leurs utilisations dans le domaine de détection et de stockage des gaz d'un autre côté. La surface de type $(000\bar{1})$ ou surface 'O' a un caractère particulier due à sa réactivité chimique et sa stabilité, ce qui fait d'elle un excellent choix pour la fabrication des détecteurs de gaz ainsi que pour des utilisations dans le domaine de la catalyse.

Durant ces dernières années, plusieurs études théoriques et expérimentales se sont focalisées sur l'interaction des surfaces ZnO avec un grand nombre de gaz et particules dans le but de développer les performances des détecteurs de gaz à base de ZnO. Parmi ces gaz nous pouvons citer : H₂, Cl₂, CO, H₂O, H₂S, NO₂, SO₂, NH₃, CO₂, le méthane, et l'acétone [252-274].

Dans ce chapitre, nous proposons l'étude, par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), de l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des surfaces ZnO $(000\bar{1})$ sans et avec dopage par des atomes de magnésium (Mg).

IV.2. Méthode de calcul

VI.2.1. Choix du modèle

Tous les calculs effectués dans ce chapitre sont des calculs dits de premier principe, basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

Des bases de type NAO (Numerical Atomic Orbitals) comme implémentées dans le code SIESTA [275, 276] sont utilisées pour représenter les orbitales électroniques des atomes en considération. La méthode des pseudo-potentiels est utilisée pour représenter les électrons de valence de chaque atome. Ces pseudo-potentiels sont construits en utilisant le schéma développé par Troullier et Martins (TM)

[277]. Les interactions de type échange-corrélation sont décrits par la fonction d'échange-corrélation de Ceperley–Alder [278] pour l'approximation LDA et par la fonction PBE [225] pour l'approximation GGA.

Les pseudo-potentiels utilisés ici contiennent 12, 6, 2 et 1 électrons de valence pour représenter les atomes de Zn ($3d^{10}4s^2$), O($2s^22p^4$), Mg($3s^2$) et H($1s^1$) respectivement.

Pour modéliser la surface de ZnO, une super-cellule de type (2×2) contenant 5 couches de ZnO a été utilisée comme boîte de simulation (Fig.IV.1). Ces couches sont séparées par un vide de 12 Å suivant la direction z pour isoler les couches de leurs images.

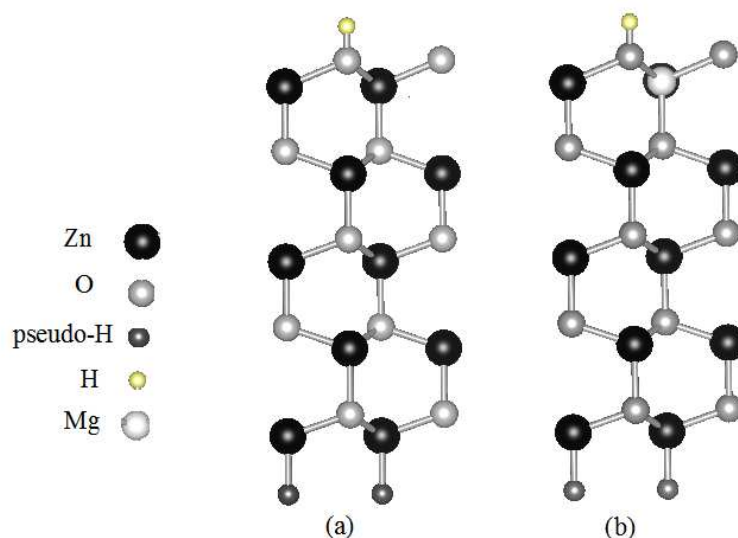


Fig.IV.1. Les super-cellules utilisées : a) non dopée et b) dopée par Mg.

Pour assurer une bonne description de la surface, au moins deux points essentiels doivent être respectés:

- Les atomes au centre de la couche doivent avoir les mêmes propriétés que les atomes en volume.
- Le vide doit être suffisamment grand pour éviter les interactions entre les deux surfaces.

Les trois couches ZnO supérieures ainsi que les atomes adsorbés sont libres à se relaxer, par contre les deux couches ZnO inférieures sont fixées à leurs positions en volume (couches rigides). Des pseudo-atomes de l'hydrogène avec une charge de $1.5 e$ sont utilisés pour passiver les liaisons manquantes dans la couche inférieure qui contient des atomes de Zn seulement.

Comme la méthode SIESTA utilise une combinaison linéaire des orbitales atomiques conjointement avec des bases de type NAO (Annexe a), une diversité de taille et de qualité peut être proposée quant au choix de ces bases (SZ, DZ, TZ, SZP, DZP, .. etc). En ce qui nous concerne, nous

avons choisi des bases de type DZP (Double Zeta plus Polarization) pour représenter les atomes Zn, O et Mg respectivement. Les atomes de l'hydrogène H sont représentés par des bases de type DZ. Une base de type SZ est associé aux pseudo-atomes d'hydrogène.

Une grille de points k de $4 \times 4 \times 1$ et une énergie de coupure de 350 eV ont été utilisés pour calculer les énergies, les structures électroniques et les propriétés optiques des différentes super-cellules.

Les positions atomiques dans les différentes super-cellules non relaxées sont construites à partir de celles de la maille élémentaire ZnO optimisée. La relaxation se fait par la méthode du gradient conjugué CG (Conjugate Gradient) jusqu'à ce que les forces qui s'exercent sur les atomes soient inférieures à 0.05 eV/Å.

Les structures optimisées de ZnO en volume sont obtenus en utilisant une grille de points k de $4 \times 4 \times 4$. Les paramètres de maille obtenus dans le cadre de l'approximation LDA et GGA sont illustrés sur le tableau IV.1.

	LDA	GGA	Exp
a (Å)	3.2261	3.2982	3.2489
c (Å)	5.2189	3.2987	5.2018
u	0.377	0.379	0.382
c/a	1.617	1.606	1.602

Tab. IV.1. Les paramètres optimisés de la structure w-ZnO.

Pour étudier l'effet de dopage par des atomes Mg sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de la surface ZnO (000 $\bar{1}$), nous avons remplacé un atome Zn de la couche supérieure dans la super-cellule par un atome Mg, comme indiqué sur la figure IV.1.b.

L'étude de l'adsorption de l'hydrogène sur la surface ZnO (000 $\bar{1}$) se fait par l'addition des atomes de H dans des sites appelés Top (Fig.IV.1) en formant des liaisons directes de type O-H. Pour simuler des conditions de couverture de : $1/4$ ML, $1/2$ ML, $3/4$ ML et 1 ML nous avons utilisé 1, 2, 3 et 4 atomes d'hydrogène respectivement.

IV.2.2. Calcul de l'énergie d'adsorption

Les grandeurs les plus importantes dans l'étude du phénomène d'adsorption sur les surfaces des matériaux sont : l'énergie de surface (γ_{surf}) et l'énergie d'adsorption (E_{asd}).

L'énergie d'une surface est donnée par :

$$\gamma = \frac{(E_S - NE_B)}{A} \quad (4.1)$$

Où E_S est l'énergie totale de la super-cellule de la simulation d'une surface, N le nombre des couches atomiques (de ZnO dans notre cas), A la surface de la super-cellule et E_B l'énergie d'une couche dans le cristal parfait (Bulk).

L'énergie d'adsorption de n_H atomes d'hydrogène sur une surface ZnO est donnée par :

$$E_a = E_{SZnO+nH} - E_{SZnO} - n_H\mu_H \quad (4.2)$$

Où $E_{SZnO+nH}$ est l'énergie totale de la surface ZnO avec n_H atomes adsorbés, E_{SZnO} est l'énergie de la surface ZnO parfaite et μ_H est le potentiel chimique de l'atome d'hydrogène.

Dans le cas d'une surface dopée par n_{Mg} atomes de magnésium (Mg), l'expression de l'énergie d'adsorption peut être écrite comme suivant :

$$E_a = E_{S+nH}(ZnO:Mg) - E_S(ZnO) - n_H\mu_H - n_{Mg}\mu_{Mg} + n_{Zn}\mu_{Zn} \quad (4.3)$$

Où $E_{S+nH}(ZnO:Mg)$ est l'énergie totale de la surface ZnO dopée avec n_H atomes adsorbés, $E_S(ZnO)$ l'énergie totale de la surface ZnO, n_H le nombre d'atomes adsorbés et n_{Zn} le nombre d'atomes de Zn qui sont remplacés par des atomes Mg. μ_{Zn} et μ_{Mg} sont les potentiels chimiques des atomes Zn et Mg respectivement. Notons que les potentiels chimiques des éléments en considération dépendent fortement des conditions de l'expérience (environnement de travail), et par conséquent ils ne peuvent pas être quelconques, au contraire, leurs valeurs dépendent des sources utilisées comme réservoirs ainsi que de la température.

Afin de réaliser une étude thermodynamique du phénomène d'adsorption de l'hydrogène sur des surfaces de ZnO, on a intérêt à balayer tous les intervalles possibles de μ_{Zn} , μ_O , μ_H et μ_{Mg} , ce qui nous permet de simuler différentes conditions expérimentales.

Les potentiels chimiques des éléments Zn et O sont liés l'un à l'autre par l'enthalpie de formation de ZnO comme suivant :

$$\Delta\mu_{Zn} + \Delta\mu_O = \Delta H_{ZnO}^f \quad (4.4)$$

Où $\Delta\mu_{Zn}$ est la variation de la valeur du potentiel chimique de l'atome de zinc dans ZnO par rapport à sa valeur dans l'élément pure (métal de Zn), $\Delta\mu_O$ est la variation de la valeur du potentiel chimique de l'atome d'oxygène dans ZnO comparée à sa valeur dans la phase gazeuse pure (gaz d' O_2) et ΔH_{ZnO}^f est l'enthalpie de formation de ZnO.

D'après l'équation précédente, nous pouvons remarquer l'existence d'une limite supérieure et une autre inférieure pour les valeurs possibles de μ_{Zn} :

$$\Delta H_{ZnO}^f \leq \Delta \mu_{Zn} \leq 0 \quad (4.5)$$

La limite supérieure de μ_{Zn} correspond à la valeur de μ_{Zn} dans la phase métallique (phase riche en Zn) ce qui nous permet de terminer l'intervalle des valeurs possible de μ_{Zn} :

$$\mu_{Zn}^{Bulk} + \Delta H_{ZnO}^f \leq \mu_{Zn} \leq \mu_{Zn}^{Bulk} \quad (4.6)$$

Où μ_{Zn}^{Bulk} est la valeur du potentiel chimique de l'atome de zinc dans la structure métallique hexagonale (*hcp*) et elle est donnée par :

$$\mu_{Zn}^{Bulk} = \frac{1}{2} E_{Zn}(hcp) \quad (4.7)$$

Avec $E_{Zn}(hcp)$ l'énergie totale de la maille élémentaire de Zn métallique.

De la même manière le potentiel chimique de Mg est calculé à partir de la structure *hcp* de ce métal et il est donné par :

$$\mu_{Mg} = \frac{1}{2} E_{Mg}(hcp) \quad (4.8)$$

Avec $E_{Mg}(hcp)$ l'énergie totale de la maille élémentaire de Mg métallique.

Du point de vue expérimentale, la quantité de l'hydrogène adsorbée sur la surface d'un matériau donné dépend de plusieurs facteurs tels que : la nature de la source d'hydrogène utilisée (atomique, plasma, moléculaire, ..) ainsi que sa pression (concentration). Pour prendre ce point en considération dans notre étude, nous avons varié le potentiel chimique de l'hydrogène ce qui nous a permis de simuler l'interaction de la surface ZnO avec un environnement riche en hydrogène aussi bien qu'avec un autre pauvre en hydrogène.

L'intervalle des valeurs possibles de l'hydrogène est donné par :

$$\frac{1}{2} E_{tot}(H_2) + \Delta \mu_H \leq \mu_H \leq \frac{1}{2} E_{tot}(H_2) \quad (4.9)$$

où $E_{tot}(H_2)$ est l'énergie totale de la molécule H_2 .

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Les propriétés structurales et électroniques de la surface ZnO(000 $\bar{1}$)

D'après les résultats obtenus par les calculs *ab initio* dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA), la longueur de liaison Zn-O dans un cristal ZnO parfait de structure Würtzite est égale à la valeur de 1.9706 Å dans la direction perpendiculaire à l'axe c et 1.966 Å pour la direction parallèle à l'axe c . Dans un cristal ZnO de structure Würtzite chaque atome est entouré par 4 atomes proches-voisins de l'autre espèce. Cependant, dans le cas d'une surface, les atomes situés dans la dernière couche et qui sont en contact direct avec l'environnement externe possèdent trois (3) atomes proches-voisins seulement, ce qui conduit à une relaxation importante des positions atomiques.

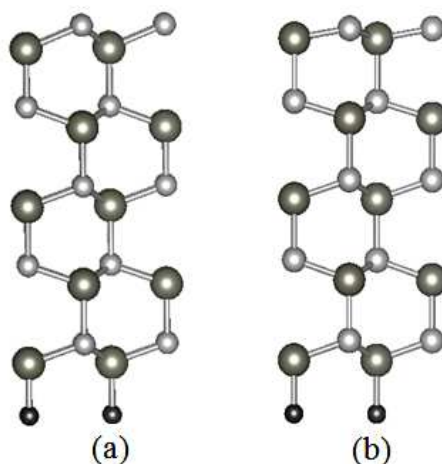


Fig.IV.2. La structure non-relaxée (a) et relaxée (b) de la surface ZnO(000 $\bar{1}$).

Les positions des atomes Zn et O de la surface polaire ZnO(000 $\bar{1}$) avant et après relaxation structurale sont illustrées sur la figure IV.2. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, il y a une relaxation importante des positions des atomes de la surface surtout celles qui appartiennent aux trois premières couches atomiques. Nos résultats donnent des valeurs de 1.89 Å et 2.02 Å pour la longueur de la liaison Zn-O dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe cristallographique c (Fig.IV.3). Comparons ces valeurs avec celles du cristal parfait, nous pouvons remarquer qu'il y a une compression de la liaison Zn-O dans le plan xy des atomes superficiels de la première couche ZnO conjointement avec une dilatation de la liaison Zn-O dans la direction c des atomes de la deuxième couche ZnO. Donc, il s'agit d'une relaxation vers l'intérieure (inward relaxation). Notons que ces résultats sont en bon accord avec des résultats déjà publiés [279].

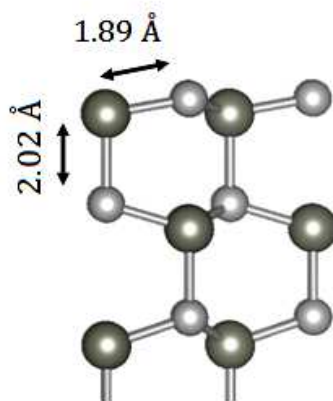


Fig.IV.3. La liaison Zn-O dans les deux premières couches de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) relaxée.

Maintenant, on va discuter la structure électronique de la surface ZnO(000 $\bar{1}$), pour cela nous avons calculé le diagramme de bandes d'énergies ainsi que la densité d'états électroniques (DOS). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.4. Le zéro sur l'axe des énergies dans le graphe DOS indique la position du niveau de Fermi (E_F). Les résultats obtenus indiquent la présence d'un gap direct (Fig.IV.4.a), ce qui signifie que cette surface possède un caractère semiconducteur. D'autre part, d'après le graphe de la figure IV.4 nous remarquons la présence d'états vides (niveaux électroniques non occupés) situés au-dessus du niveau de Fermi. Ces états sont des états de surface et ils sont situés à $E_v + 0.45$ eV. L'origine de ces états de surface est liée directement aux liaisons manquantes des atomes O superficiels qui possèdent trois premiers proches voisins seulement. Comme nous l'avons indiqué précédemment, chaque atome O dans un cristal parfait de ZnO possède 4 atomes Zn comme premiers proches voisins et un atome O. Celui ci contribue avec 6 électrons, tandis que l'atome Zn contribue avec 2 électrons pour former 4 liaisons. Nous pouvons donc dire que chacun des atomes O et Zn contribuera par $1.5 e$ et $0.5 e$ respectivement dans la création d'une liaison Zn-O. La bande de valence de ZnO est constituée essentiellement de la bande Zn_{3d} , située entre 4.5 eV à 6.5 eV au dessous du maximum de la bande de valence et la bande O_{2p} qui est située entre -4.5 eV à 0 eV. Expérimentalement, les mesures XPS effectuées par T. Nakamura et al [280] indiquent que la bande Zn_{3d} est située à 7 eV environ au dessous de la VBM (Valence Band Maximum) et que la bande O_{2p} est située entre -5 eV et 0 eV au dessous de VBM.

Dans le cas d'une surface O, les atomes d'oxygène situés au top de la surface possèdent trois (3) premiers proches-voisins et par conséquent leurs bandes de type 2p ne pourra pas être remplie complètement. Ceci signifie que la bande O-2p est partiellement remplie et il y a un manque de $2e$ par surface (2×2).

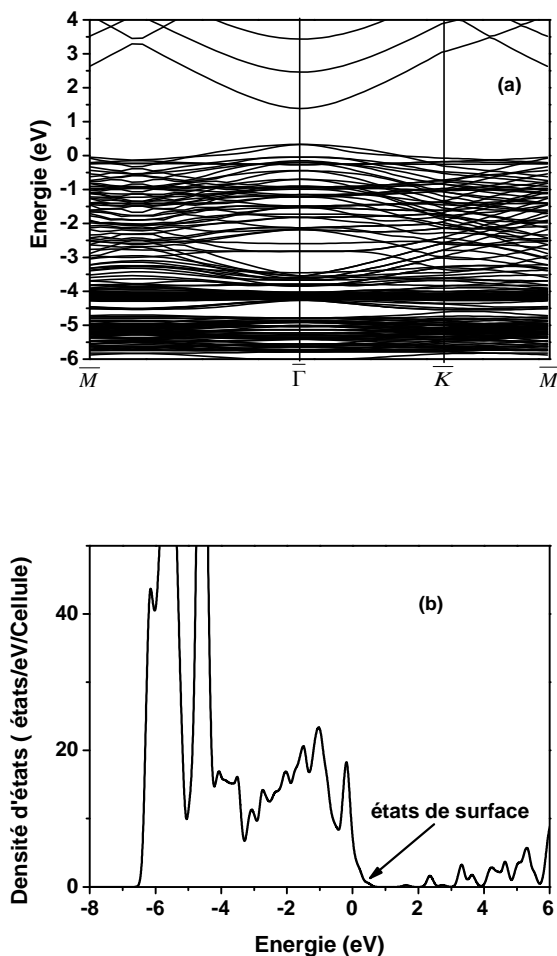


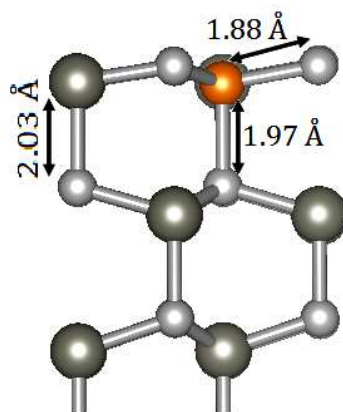
Fig.IV.4. a) Diagramme des bandes d'énergie et b) La densité d'états électroniques de la surface ZnO(000 $\bar{1}$).

IV.3.2. Effet du dopage par des atomes Mg sur les propriétés de la surface ZnO(000 $\bar{1}$)

Les atomes de magnésium (Mg) sont des atomes isoélectroniques de Zn et ils sont utilisés pour fabriquer des couches ou des substrats de ZnO transparents et conducteurs [281, 282]. D'autre part, Mg peut former un alliage ternaire avec ZnO [283, 284], ce qui permet de varier la largeur de la bande interdite de ce dernier et par conséquent de donner plus de solutions pour le développement des composants optoélectroniques (LED, LASER) qui fonctionnent en UV.

Les calculs DFT montrent que le site le plus stable et le plus favorisé d'un atome Mg dans la structure Würtzite de ZnO est le site substitutionnel de Zn (Mg_{Zn}) [285].

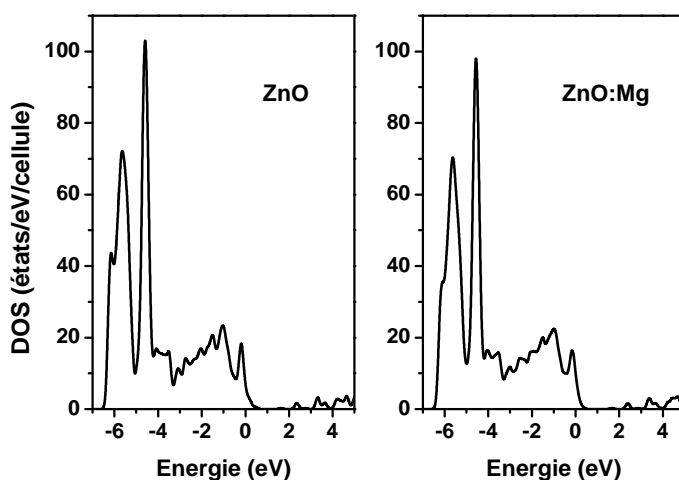
A cause de la différence de taille très importante entre Zn et Mg, le dopage de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) par des atomes Mg va créer une large relaxation structurale et changer, par ce fait, considérablement les longueurs des différentes liaisons de cette dernière. La structure relaxée de la surface dopée est illustrée sur la figure IV.5.

Fig.IV.5. La structure relaxée de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) dopée par Mg.

Pour les atomes de la surface, les longueurs des liaisons Mg-O et Zn-O dans le plan xy sont comprises entre 1.88 Å et 1.90 Å, par contre celles dans la direction parallèle à l'axe c sont égales à 1.97 Å et 2.03 Å respectivement.

Les courbes de la densité d'états (DOS) de la surface non dopée et celle dopée par des atomes Mg sont regroupées sur la figure IV.6.

Les résultats obtenus montrent que la structure électronique de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) est légèrement affectée par la substitution d'un atome Zn par un atome Mg. La modification la plus remarquable est celle concernant l'amplitude du pic situé à 6 eV au dessous de la VBM où nous pouvons remarquer que le dopage par Mg diminue l'amplitude de ce pic. Ceci est tout à fait normal, car ce pic est lié aux états Zn_{3d} et donc le remplacement d'un atome Zn par un atome Mg qui possède deux électrons de valence seulement ($3s^2$) va diminuer l'amplitude de la bande $3d$.

Fig.IV.6. Courbes DOS de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) non dopée et dopée par Mg.

D'autre part, il y a un autre effet remarquable du dopage par Mg concernant la bande O_{2p} et les états de surface. La figure IV.7 illustre la densité d'états électroniques (DOS) au voisinage du maximum de la bande de valence (VBM). Comme nous pouvons le voir sur cette figure, le dopage par atome de magnésium entraîne une diminution de l'amplitude du pic lié aux états de surface et le décale vers le top de la bande de valence. Ce pic qui est situé à $E_v + 0.45$ eV dans le cas d'une surface non dopée est situé maintenant après dopage à $E_v + 0.30$ eV.

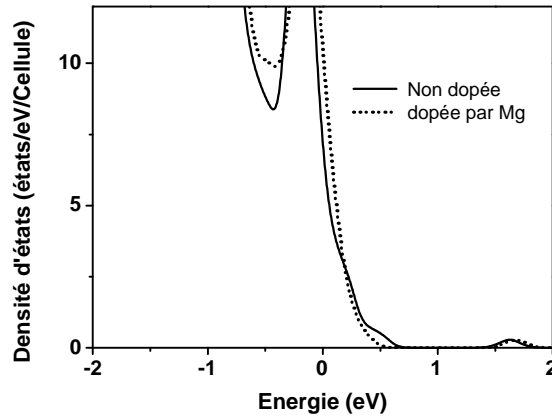


Fig.IV.7. Courbes DOS au voisinage de la VBM.

Le changement de la position du pic lié aux états de surface ainsi que la forme de la bande de valence sous l'effet du dopage va naturellement modifier les propriétés optiques de la surface $ZnO(000\bar{1})$. Pour explorer cette modification nous avons calculé les spectres de réflexion optique des deux surfaces et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.8.

Pour calculer les propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, etc... nous avons calculé tout d'abord la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ en utilisant la méthode basée sur la théorie des perturbations dépendante du temps du premier ordre. Ensuite la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est calculée en utilisant les relations de Kramers–Kronig (Annexe b). Finalement, le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ sont déduites en utilisant les relations suivantes :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon(\omega)}}{1 + \epsilon(\omega)} \right|^2 \quad (4.11)$$

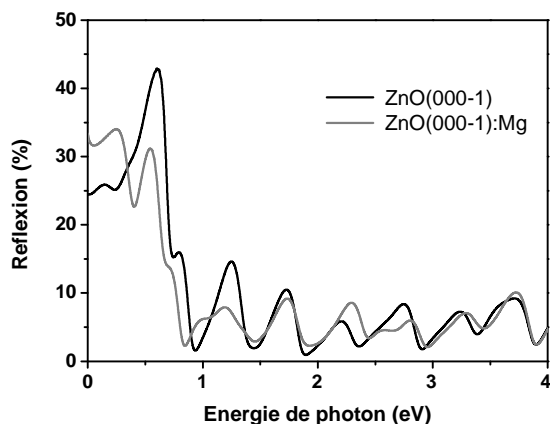


Fig.IV.8. Spectre de réflexion optique des deux surfaces.

D'après les résultats de la figure IV.8, le dopage de la surface par des atomes de magnésium s'accompagne d'une augmentation considérable de la réflexion optique dans le domaine $[0 - 1.5 \text{ eV}]$ des énergies des photons incidents. Le coefficient de réflexion optique dans l'intervalle $[0 - 0.4 \text{ eV}]$ augmente de 30% après dopage. En même temps, une décroissance importante de $R(\omega)$ après dopage est observée dans l'intervalle $[0.4 \text{ eV} - 0.9 \text{ eV}]$.

IV.3.3. Effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés de la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$

La surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ ou surface "O" terminée par des atomes d'oxygène fait d'elle une surface très réactive et très sensible aux molécules chimiques existant dans l'environnement et se trouvant en contact avec elle. L'adsorption de l'hydrogène atomique sur cette surface se fait par formation d'une liaison O-H.

Dans le but d'étudier l'interaction de cette surface avec un environnement qui contient différentes concentrations d'hydrogène, nous avons étudié l'effet de la formation d'une, deux, trois et quatre liaisons O-H sur les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une telle surface. Le choix du nombre de liaisons O-H nous permet de simuler l'adsorption avec des conditions de couverture de : $1/4 \text{ ML}$, $1/2 \text{ ML}$, $3/4 \text{ ML}$ et 1 ML d'hydrogène. Les structures de ces surfaces après relaxation sont illustrées sur la figure IV.9.

Avant de discuter l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales de la surface en considération, on va tout d'abord discuter l'aspect énergétique de ce phénomène. Pour ce faire, nous avons calculé les énergies d'adsorption de l'hydrogène dans chaque configuration et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

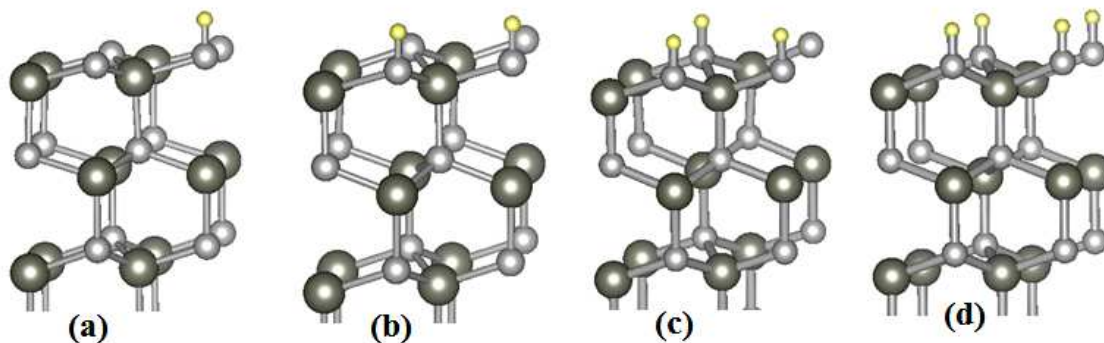


Fig.IV.9. La structure relaxée de la surface ZnO(0001̄) sous différentes conditions de couverture par hydrogène : (a) 1/4 ML, (b) 1/2 ML, (c) 3/4 ML et (d) 1ML.

C_H	LDA	PBE
1/4	-2.20	-2.06
1/2	-4.23	-3.73
3/4	-3.91	-3.23
1	-2.95	-2.13

Tab. IV.1. Les énergies d'adsorption d'hydrogène (eV) sur une surface ZnO(0001̄).

D'après les résultats du Tableau IV.1, nous remarquons que parmi toutes les surfaces étudiées, la surface avec une couverture de 1/2 ML H possède l'énergie d'adsorption la plus basse, ce qui signifie que la formation d'une telle surface est la plus favorable. Cependant, cette déduction reste valable dans le cas d'adsorption sous des conditions riches en H. Pour explorer l'effet de la concentration de l'hydrogène dans l'environnement sur l'adsorption de ce dernier sur une surface ZnO(0001̄), nous avons fait varier le potentiel chimique de l'hydrogène et recalculer les énergies d'adsorption correspondantes pour chaque surface. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.10.

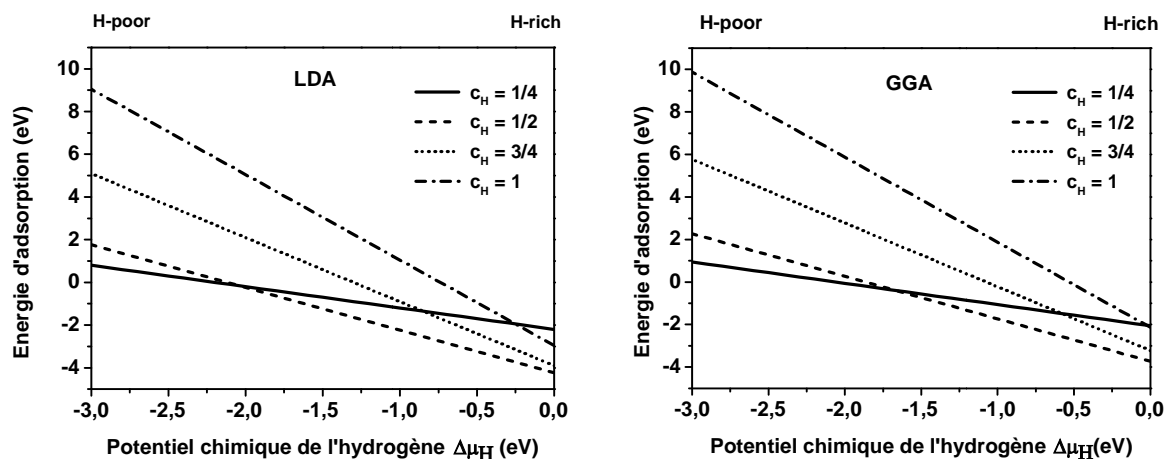


Fig.IV.10. Les énergies d'adsorption de H sur une surface ZnO(0001̄) en fonction de $\Delta\mu_H$.

Les résultats obtenus, soit par LDA soit par GGA, montrent que la formation de la surface avec une couverture de $1/2$ ML H est dominante pour une adsorption sous des conditions riches en hydrogène, par contre la formation de la surface avec une couverture de $1/4$ ML H est dominante pour une adsorption sous des conditions pauvres en hydrogène. Des résultats identiques sont obtenus par B. Mayer [286]. D'autre part, Siao et al [287] ont étudié l'adsorption de l'hydrogène atomique sur différentes surfaces de ZnO et ils ont conclu que l'adsorption de H est plus favorable sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$) que sur d'autres surfaces de l'oxyde de zinc, surtout sous des conditions riches en oxygène et en hydrogène simultanément.

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'adsorption de l'hydrogène sur une surface O entraîne une modification importante de la structure de cette surface. Pour mieux visualiser cet effet, nous avons calculé les hauteurs perpendiculaires d_1 , d_2 et d_3 (Fig.IV.11) séparant les trois premières couches atomiques de la surface, parce que ce sont elles qui sont les plus affectées par l'adsorption de l'hydrogène.

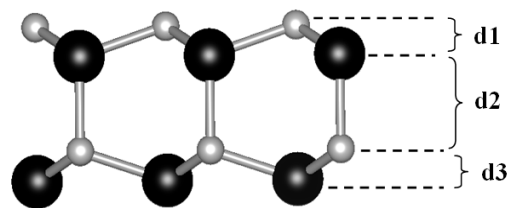


Fig.IV.11. Les déplacements inter-couches des 3 premières couches de la surface ZnO(000 $\bar{1}$).

Les déplacements inter-couches $\Delta d_i (i = 1, 2, 3)$ des couches superficielles sous l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sont calculés par la formule suivante :

$$\Delta d_i = 100 \times \frac{(d_i(\text{Surface}_{\text{ZnO}+n\text{H}}) - d_i(\text{ZnO}))}{d_i(\text{ZnO})} \quad (4.12)$$

Où $d_i(\text{surface}_{\text{ZnO}+n\text{H}})$ et $d_i(\text{ZnO})$ sont les hauteurs perpendiculaires qui séparent la couche i et la couche $i + 1$ calculées pour la surface et le cristal parfait respectivement.

Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau IV.2.

Couverture par H	Surface 'O'		
	% Δd_1	% Δd_2	% Δd_3
0 ML	-48.37%	+3.10%	-12.44%
1/4 ML	-25.22%	+1.73%	-6.00%
1/2 ML	-1.34%	-0.07%	+2.02%
3/4 ML	+11.23%	-1.77%	+4.97%
1 ML	+19.28%	-1.98%	+8.24%

Tab. IV.2. Les déplacements perpendiculaires inter-couches pour des surfaces 'O' avec différentes couvertures en hydrogène adsorbé.

Nous commençons notre analyse structurale par le cas de la surface nue (sans H adsorbé). D'après les valeurs du Tab.IV.2 nous concluons que l'optimisation géométrique de la surface (2×2) nue conduit à une relaxation perpendiculaire importante de cette surface suivant la direction [0001]. Les relaxations inter-couches sont surtout caractérisées par une forte contraction du premier et troisième espace inter-atomique Δd_1 et Δd_3 d'environ 48% et 12% respectivement et une faible expansion de Δd_2 de 3% environ. Dans le cas de la surface avec une couverture de 1/4 ML H, la contraction du premier et troisième espace inter-atomique Δd_1 et Δd_3 est de 50% moins que celle de la surface nue. Même observation pour Δd_2 . L'adsorption d'un autre atome d'hydrogène va former une surface avec une couverture de 1/2 ML H et conduit à une très faible contraction des espaces inter-atomiques. Donc les longueurs des liaisons Zn-O dans ce cas sont très identiques à celles dans le cristal parfait de ZnO, ce qui est tout à fait normal. L'adsorption de 2 atomes H sur la surface ZnO(000 $\bar{1}$) va transférer deux électrons à cette surface et par conséquent cette surface devient complètement passivée et par suite la bande O_{2p} se trouve totalement remplie dans ce cas, ce qui est très identique au cas du cristal parfait. L'adsorption d'autres atomes H sur la surface conduit à une situation inversée, où une expansion importante des espaces inter-atomiques Δd_1 et Δd_3 est obtenue accompagnée par une faible contraction de Δd_2 . Notons ici que Chamberlin et ses collaborateurs [288] ont étudié l'effet d'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) et ils ont obtenu des valeurs de Δd_1 , Δd_2 et Δd_3 très proches de celles indiquées dans le tableau IV.2.

L'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$) change non seulement les propriétés structurales de cette surface mais aussi les propriétés électroniques de cette surface. Pour visualiser l'effet de l'hydrogène adsorbé sur les structures électroniques de la surface ZnO(000 $\bar{1}$), nous avons calculé les courbes de la densité d'états électroniques (DOS) de cette surface sous différentes concentration d'hydrogène adsorbé, les résultats obtenus sont regroupés sur la figure IV.12. Le zéro sur l'axe des énergies indique la position du niveau de Fermi E_F (la ligne verticale).

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption d'un atome H sur la surface 'O' ($c_H = 1/4$) entraîne une diminution de l'amplitude du pic associé aux états de surface, sans le supprimer.

Cependant, le niveau de Fermi est toujours situé dans la bande de valence ce qui signifie qu'il existe des états non occupés (vides) dans la bande de valence. La surface dans ce cas possède un caractère semiconducteur (p).

L'adsorption d'un autre atome H ($c_H = 1/2$) conduit à une passivation totale des états de surface. Le niveau de Fermi dans ce cas est situé au milieu de la bande interdite, ce qui signifie que la surface obtenue dans ce cas est neutre, avec un gap de 1.25 eV environ. Comme nous l'avons dit précédemment, l'adsorption de deux atomes d'hydrogène va remplir la bande O_{2p} parce que chaque atome H adsorbé va transférer un électron à la surface.

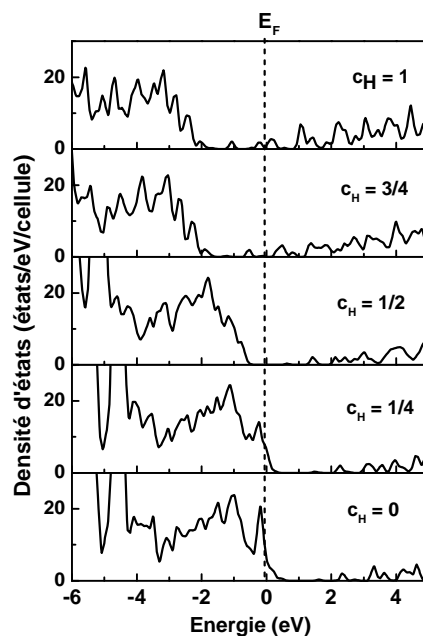


Fig.IV.12. Les courbes DOS de la surface $ZnO(000\bar{1})$ sous différentes couvertures par H adsorbés.

L'adsorption d'autres atomes H sur la surface, comme dans le cas de la surface avec $c_H = 3/4$ et celle avec $c_H = 1$, conduit à la formation d'une surface métallisée. Le niveau de Fermi de ces deux surfaces est situé dans la bande de conduction, ce qui signifie que ces deux surfaces possèdent une conductivité électrique de type n (ou métallique). L'origine de ce comportement est simple à comprendre. Comme nous l'avons dit précédemment, chaque atome d'hydrogène adsorbé sur la surface $ZnO(000\bar{1})$ va transférer un électron à cette surface, ce qui va remplir progressivement la bande O_{2p} . Pour des couvertures en H adsorbé supérieures à $c_H = 1/2$, la bande O_{2p} est complètement remplie par 2 électrons et par conséquent tous les électrons en excès vont remplir la bande de conduction, ce qui conduit à une surface avec conductivité de type n.

La transition métal-semiconducteur ou MST (Metal Semiconductor Transition) est observée expérimentalement dans les couches minces de ZnO fortement dopées par l'hydrogène [289]. Dans ce

domaine, A. Singh et ses collaborateurs ont montré la possibilité d'observer une telle transition à une température de 165 K dans des couches minces de ZnO hydrogénées avec une concentration d'électrons de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . D'autre part, A. B. Usseinov et son équipe [290] ont montré que l'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(1 $\bar{1}$ 00) conduit à la formation d'une surface métallique. Une couverture en hydrogène adsorbé de 1/4 ML est suffisante dans le cas de cette surface pour la transformer. J. Jia et al [291] ont étudié l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés des nano-fils de ZnO et ils ont trouvé que la passivation partielle des atomes O dans les faces de type (01 $\bar{1}$ 0) conduit à la formation d'une surface métallique. Le même résultat a été obtenu par Xu et al [292] qui sont arrivés à la même conclusion. Cependant, ils ont trouvé que l'adsorption de plus de 1/2 ML d'hydrogène conduit à l'apparition du caractère semiconducteur à nouveau.

Du point de vue pratique, ces résultats sont très intéressants surtout dans le domaine des détecteurs de gaz parce qu'ils nous donnent un outil pour déterminer la quantité de H adsorbée sur la surface par des mesures de la conductivité électriques.

Dans le but de développer un autre outil pour la détermination de la quantité d'hydrogène adsorbée sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$), nous avons pensé aux changements des propriétés optiques d'une telle surface sous l'effet de l'adsorption de l'hydrogène. Ceci nous a poussés à calculer les spectres de réflexion optique de la surface 'O' sous différentes couvertures en H adsorbé, les résultats obtenus sont regroupés sur la figure IV.13.

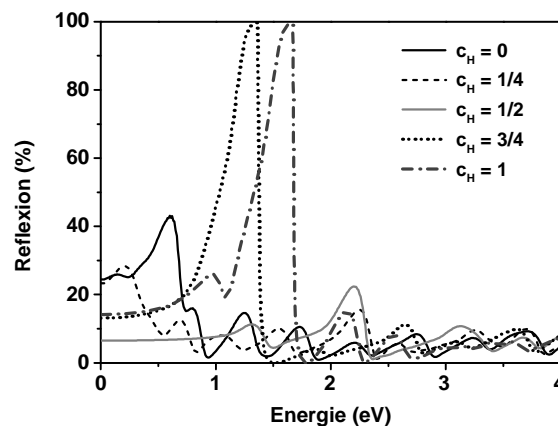


Fig.IV.13. Les spectres de réflexion optique d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$) sous adsorption de H.

Les propriétés optiques d'un matériau (ou d'une surface) reflètent la structure électronique de ce dernier (les transitions optiques sont les résultats des transitions des électrons entre des niveaux électroniques) donc nous pouvons dire que les propriétés optiques sont comme un miroir pour la structure des bandes d'énergie.

Nous avons vu précédemment que l'adsorption d'hydrogène entraîne une large modification dans la structure électronique de la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$, donc nous nous attendons à la même chose pour les propriétés optiques.

D'après les résultats de la figure IV.13, nous remarquons que l'adsorption de l'hydrogène entraîne une modification importante du spectre de réflexion optique de la surface 'O', et que cette modification dépendra de la quantité d'hydrogène adsorbée sur la surface. Les changements les plus importants se produisent dans la région $[0 - 2.5]$ eV du spectre.

Comparativement au cas de la surface nue, l'adsorption d'un atome H conduit à une décroissance très importante du coefficient de réflexion $R(\omega)$ dans la région infrarouge du spectre optique ($[0.2 - 0.9]$ eV). L'adsorption d'un deuxième atome H conduit à la formation d'une surface transparente pour les photons avec des énergies entre 0 eV et 1 eV. Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ dans ce cas est constant et il est de l'ordre de 8% seulement. L'origine de ce comportement est attribuée à la passivation des états de surface et à la formation d'une surface neutre avec une bande de valence complètement remplie.

Les surfaces avec une couverture d'hydrogène adsorbé de $\frac{3}{4}$ ML et 1ML possèdent les mêmes valeurs du coefficient de réflexion $R(\omega)$ sur l'intervalle $[0.0 - 0.7]$ eV. Le spectre de réflexion $R(\omega)$ dans le cas de ces deux surfaces indique une réflexion totale (100%) à 1.30 eV et 1.60 eV respectivement.

IV.3.4. Etude de l'adsorption de l'hydrogène sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ dopée par Mg

Les calculs par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) effectués par Dutta et al [285] indiquent que le site préféré d'un atome Mg dans le réseau cristallin de ZnO est un site substitutionnel dans le quel l'atome Mg remplace un atome Zn ou occupe un site Zn vacant (lacune de Zn).

Nous avons calculé par les méthodes LDA et GGA les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ dopée par Mg (Fig.IV.14) et les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.3. Les deux méthodes (LDA et GGA) indiquent que la formation d'une surface avec une demi-monocouche de l'hydrogène adsorbé (1/2 ML H) est énergétiquement plus favorable sous des conditions riches en hydrogène que d'autres surfaces. Les différences entre les énergies d'adsorption obtenues par GGA et celles obtenus par LDA sont inférieures à 0.8 eV. D'une façon générale, les valeurs obtenues par GGA sont plus précises que celles obtenus par LDA.

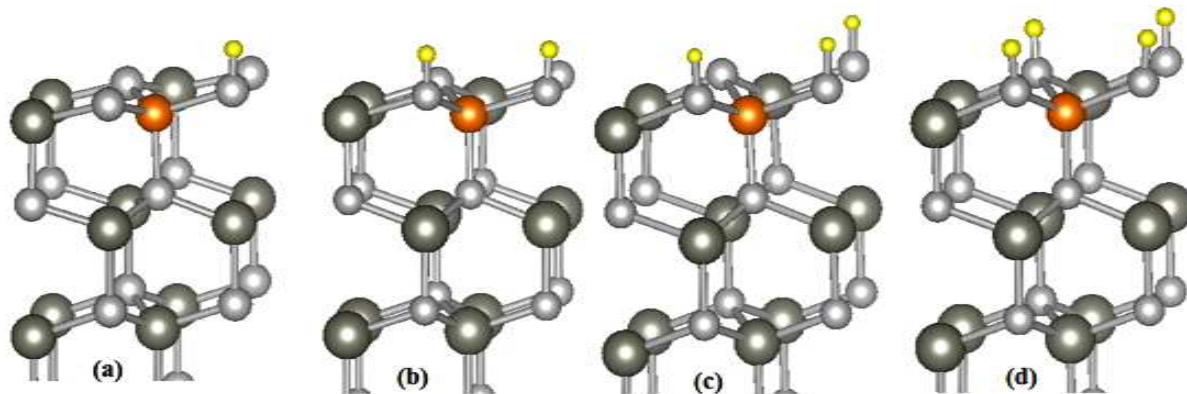


Fig.IV.14. Structure relaxée de la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$: Mg, sous différentes conditions de couverture par hydrogène ;(a) $1/4$ ML, (b) $1/2$ ML, (c) $3/4$ ML et (d) 1ML.

D'autre part, par comparaison avec les valeurs des énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ non dopée (Tab.IV.1), nous remarquons clairement que les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ dopée par Mg sont inférieures à celles d'une surface non dopée. Donc, l'adsorption de l'hydrogène sur une $\text{ZnO}(000\bar{1})$ dopée par Mg est plus favorable par rapport au cas d'une surface non dopée.

C_H	LDA	PBE
1/4	-5.38	-4.70
1/2	-7.48	-6.99
3/4	-7.05	-6.87
1	-6.02	-6.08

Tab. IV.3. Les énergies d'adsorption d'hydrogène (eV) sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$: Mg, sous des conditions d'adsorption riches en hydrogène.

Ces conclusions sont valables pour une adsorption sous des conditions riches en hydrogène. Pour explorer l'effet de la concentration de l'hydrogène dans l'environnement externe sur ces résultats, nous avons calculé la variation des énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface dopée par Mg en fonction de la variation du potentiel chimique de l'hydrogène et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.14.

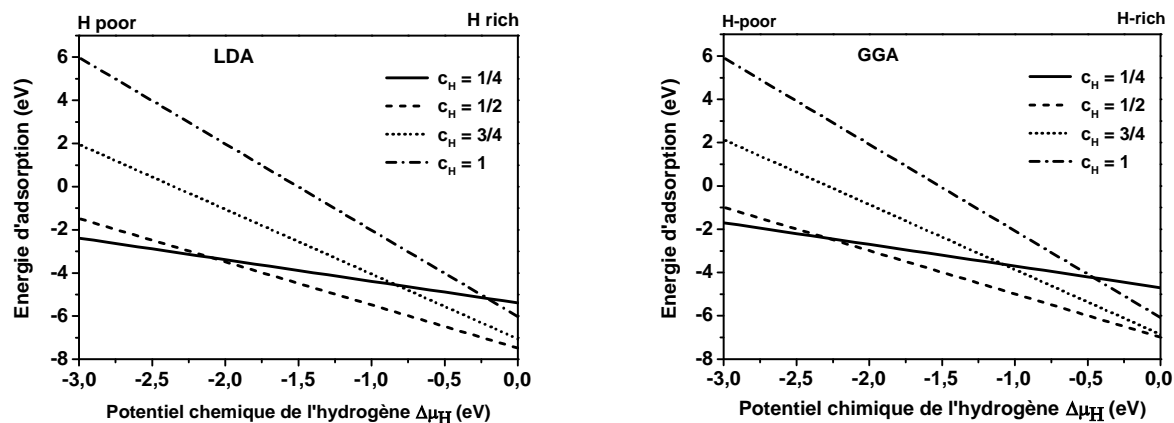


Fig.IV.15. Les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{:Mg}$, en fonction du potentiel chimique de l'hydrogène.

Comme dans le cas d'une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$ non dopée, les résultats de la figure IV.15 indiquent que la surface avec une demi-monocouche de H adsorbé (1/2 ML H) possède l'énergie de formation la plus basse parmi toutes les autres surfaces sous des conditions d'adsorption riches en hydrogène, tandis que la surface avec une couverture en hydrogène adsorbé de 1/4 ML possède l'énergie de formation la plus basse parmi toutes les autres surfaces sous des conditions d'adsorption pauvres en hydrogène.

D'autre part, par comparaison avec les résultats de la figure IV.10, nous remarquons que les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur une surface dopée par Mg sont toujours inférieures à celles du cas d'une surface non dopée, et ceci est vrai pour toutes les valeurs possibles de $\Delta\mu_H$. Ceci nous permet de dire que le dopage par des atomes de magnésium facilite l'adsorption de l'hydrogène sur une surface polaire de type 'O' de l'oxyde de zinc.

L'effet du dopage par Mg n'est pas limité à l'adsorption de l'hydrogène atomique seulement, mais aussi à l'hydrogène moléculaire (H_2). Nos résultats donnent des valeurs de -0.15 eV et -3.1 eV comme des énergies d'adsorption de la molécule H_2 sur des surfaces $\text{ZnO}(000\bar{1})$ et $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{:Mg}$ respectivement. Ceci signifie que l'adsorption de la molécule d'hydrogène est également plus favorable sur une surface dopée par Mg que sur une surface non dopée.

Du point de vue pratique, ces résultats sont très importants, car ils signifient que les surfaces de type $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{:Mg}$ ou de type $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ sont plus efficaces pour l'adsorption d'hydrogène et la fabrication des détecteurs d'hydrogène que les surfaces ZnO non dopées. D'autre part, ces résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux de Y. Liu et son équipe [293], qui ont montré expérimentalement que les détecteurs d'hydrogène fabriqués à partir des couches minces de ZnO dopées par Mg possèdent une sensibilité supérieure à celles des détecteurs à base de ZnO non dopé.

D'un autre coté, des travaux expérimentaux ont montré que le dopage des nanofils ZnO par des atomes de magnésium augmente considérablement leurs capacités de stockage de l'hydrogène [294, 295].

La figure IV.16 illustre la variation de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg en fonction du potentiel chimique de zinc. Nous remarquons une décroissance dans les valeurs des énergies d'adsorption de l'hydrogène avec la diminution du potentiel chimique des atomes de zinc. Ceci nous a conduit à conclure que l'adsorption de l'hydrogène sur une ZnO(000 $\bar{1}$): Mg préparée sous des conditions riches en oxygène est plus favorable que sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg préparée sous des conditions riches en zinc.

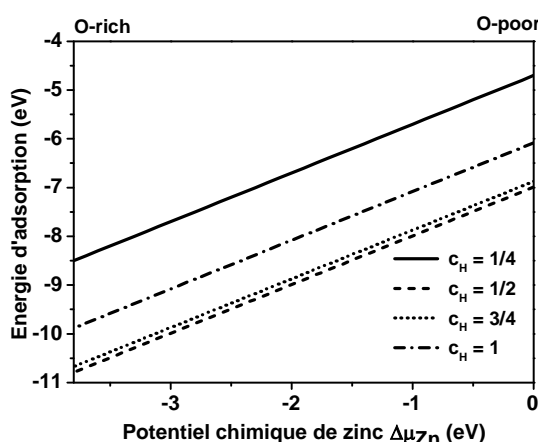


Fig.IV.16. La variation de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg en fonction du potentiel chimique de zinc.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente (IV.3.3), l'adsorption de l'hydrogène sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$) modifie considérablement les propriétés structurales de cette surface. Pour explorer l'effet de l'hydrogène adsorbé sur les propriétés structurales d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg, nous avons calculé les variations des distances interatomiques induites par l'adsorption de l'hydrogène de la même manière que dans la section précédente et les résultats obtenus sont portés dans tableau IV.4.

Dans le cas d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg nue (sans hydrogène adsorbé), nous pouvons remarquer que le dopage par Mg conduit à une relaxation perpendiculaire importante de cette surface suivant la direction [0001]. Les relaxations inter-couches sont surtout caractérisées par une forte contraction du premier et troisième espace inter-atomique Δd_1 et Δd_3 d'environ 51% et 14.5% respectivement et une faible expansion de Δd_2 de 2.5% environ. Par comparaison au cas de la surface non dopée, nous pouvons observer que le remplacement d'un atome Zn par un atome Mg conduit à une contraction plus importante de la première couche atomique. Ceci est lié directement à la différence de taille et la

différence de nombre atomique entre ces deux atomes. Cette différence conduit à la diminution de la force de répulsion entre les atomes d'oxygène et l'atome Mg par rapport à celle dans la liaison Zn-O, et par conséquent la liaison Mg-O est courte (1.97Å) par rapport à la liaison Zn-O (2.03Å).

Couverture par H	Surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg		
	% Δd_1	% Δd_2	% Δd_3
0 ML	-50.77%	+2.49%	-14.56%
1/4 ML	-26.42%	+1.18%	-6.16%
1/2 ML	-5.32%	-0.56%	+1.09%
3/4 ML	+9.59%	-2.30%	+8.77%
1 ML	+15.13%	-2.08%	+12.46%

Tab.IV.4. Les déplacements perpendiculaires inter-couches pour des surfaces ZnO(000 $\bar{1}$): Mg avec différentes couvertures en hydrogène adsorbé.

Dans le cas de la surface avec une couverture de 1/4 ML H, la contraction du premier et troisième espace inter-atomique Δd_1 et Δd_3 est de 50% , moins que celle de la surface nue. Même observation pour Δd_2 . L'adsorption d'un autre atome d'hydrogène va former une surface avec une couverture de 1/2 ML H. Contrairement au cas de la surface non dopée où la formation d'une couverture de 1/2 ML H conduit à une très faible contraction des espaces inter-atomiques, nous remarquons que ce n'est pas le cas pour une surface dopée. La contraction des espaces inter-atomiques dans la première couche Zn-O (Δd_1) est de l'ordre de 5%. L'adsorption d'autres atomes d'hydrogène sur la surface conduit à une situation inversée, où une expansion importante des espaces inter-atomiques Δd_1 et Δd_3 est obtenus accompagnée par une faible contraction de Δd_2 . Notons ici que les valeurs de Δd_1 sont inférieures par rapport au cas de la surface non dopée, par contre les valeurs de Δd_3 sont supérieures à celles de la surface non dopée.

La figure IV.17 illustre les courbes DOS des surfaces ZnO(000 $\bar{1}$): Mg sous différentes couvertures en hydrogène adsorbé. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'atome Mg est un atome isoélectronique de Zn et par conséquent un faible dopage de ZnO par des atomes Mg ne conduit pas à un grand changement dans sa structure électronique. Ceci apparaît clairement dans les courbes DOS de la surface ZnO(000 $\bar{1}$): Mg, où nous pouvons affirmer que tous les discussions concernant la surface non dopée restent valables pour le cas de la surface dopée. Cependant, une augmentation de 0.05 eV dans la valeur de la bande interdite de la surface dopée Mg sous une couverture en hydrogène adsorbé de 1/2 ML H par rapport à la surface non dopée est obtenue. Ceci est prévisible parce que la substitution d'un atome Zn par un atome Mg dans ZnO conduit toujours à une augmentation de la valeur de la bande interdite de ce dernier.

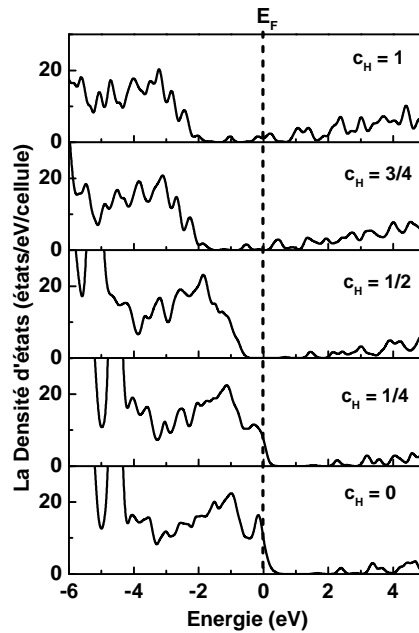


Fig. IV.17. Les courbes DOS de la surface ZnO(0001̄): Mg sous différentes couvertures en hydrogène adsorbés.

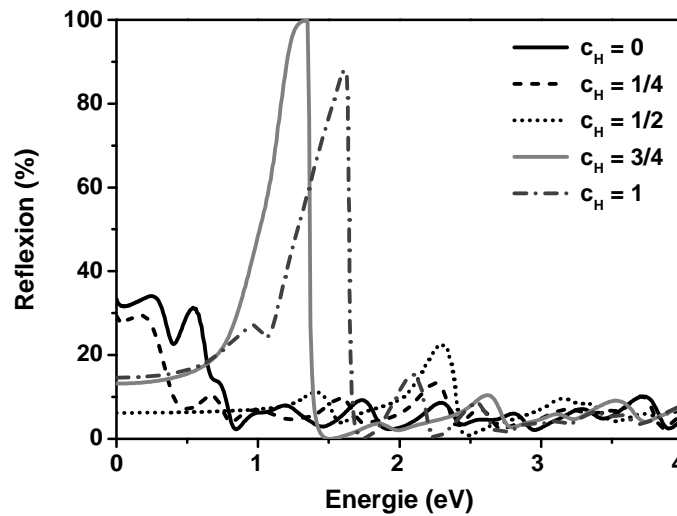


Fig. IV.18. Les spectres de réflexion optique de la surface ZnO(0001̄): Mg sous différentes concentrations de l'hydrogène adsorbé.

Comme dans le cas de la surface non dopée, nous avons calculé les spectres de réflexion optiques de la surface ZnO(0001̄): Mg sous différentes concentrations de l'hydrogène adsorbé, et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.18. Les résultats obtenus indiquent une diminution du coefficient de réflexion de cette surface dans l'intervalle [0.0 – 0.7] eV sous l'effet de l'adsorption de l'hydrogène. Ce résultat est identique à celui de la surface non dopée. Cependant, la différence majeure

par rapport au cas de la surface non dopée apparaît dans le cas de la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})$: Mg sous une couverture en hydrogène adsorbé de 1ML. Le coefficient de réflexion optique dans ce cas atteindra au maximum une valeur de 88% seulement au lieu de 100% dans le cas de la surface non dopée.

IV.4. Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié, par la méthode de la fonctionnelle de densité, l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des surfaces polaires $\text{ZnO}(000\bar{1})$ non dopées et dopées par des atomes de magnésium (Mg). Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'hydrogène sur ces surfaces change considérablement leurs propriétés.

D'autre part, nos résultats indiquent que l'adsorption de l'hydrogène sur des surfaces dopées par Mg est plus favorable que sur des surfaces non dopées, et que les surfaces dopées et préparées sous des conditions de croissance riches en oxygène sont plus adéquates pour les utiliser en détection ou stockage d'hydrogène que les surfaces sous des conditions de croissance riches en zinc.

Conclusion générale

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre des différentes tentatives effectuées à travers le monde pour maîtriser l'effet des défauts ponctuels et de l'hydrogène sur les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO). L'objectif fixé était d'explorer, à l'aide des méthodes atomistiques telles que la méthode de Monte Carlo cinétique (KMC) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés liées à la présence de l'hydrogène dans le volume d'un cristal ZnO ou sur sa surface.

La première étude que nous avons effectuée concerne la stabilité thermique de l'hydrogène dans des couches minces de ZnO ainsi que dans un cristal massif. La méthode de Monte Carlo Cinétique a été utilisée donc pour mettre en évidence l'effet des défauts ponctuels sur la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO, sous traitements thermiques. Nous avons pu déterminer la nature de ce qu'on appelle 'hydrogène caché ou hydrogène invisible' dans ZnO. Les résultats obtenus montrent que : à cause de sa faible barrière de diffusion, l'interstitiel de l'hydrogène est mobile même à température ambiante et par conséquent il peut être capturé facilement par des défauts ponctuels qui jouent le rôle de pièges pour l'hydrogène, donnant naissance à la formation des complexes de type H-défauts, comme il peut s'associer avec un autre interstitiel de même type pour former une molécule H₂. Donc, l'hydrogène caché est constitué essentiellement de molécules d'hydrogène et de substitutionnels de d'hydrogène.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température de recuit thermique sur la stabilité de l'hydrogène dans ZnO. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que chaque complexe et chaque forme de H dans ZnO possède une stabilité thermique différente des autres formes. L'interstitiel de l'hydrogène est stable sous recuit thermique pour des températures de recuit inférieures à 125°C, la molécule d'hydrogène est stable pour des températures de recuit un peu supérieures à celle de l'interstitiel de l'hydrogène, et donc elle peut garder sa forme moléculaire pour des températures de recuit inférieures à 200°C. Les complexes de type $V_{Zn}H_n$ (n=1, 2) sont plus stables et peuvent résister à des recuits thermiques ayant des températures pouvant aller jusqu'à 350°C. Ces résultats ont montré que le substitutionnel d'hydrogène est le plus stable parmi tous les complexes de type H-défaut ponctuels, il est stable même pour des températures de recuit inférieures à 450°C et par conséquent, ce qui représente la clé de la stabilité de l'hydrogène dans ZnO brut de croissance. Pour

des températures de recuit thermique inférieures à 200°C, la quantité d'hydrogène quittant l'échantillon ne dépasse pas 10% de la concentration initiale dans le matériau. Cependant, ce pourcentage augmente rapidement avec l'augmentation de la température de recuit.

L'étude de l'effet des lacunes d'oxygène sur la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO, a montré que ce défaut joue un rôle majeur dans le contrôle de la stabilité thermique de ce dernier. Les résultats obtenus indiquent que la présence de ce défaut empêche les atomes d'hydrogène de quitter le matériau et par conséquent augmente le pourcentage d'hydrogène retenu.

En ce qui concerne l'effet de la différence de concentration entre la forme interstitielle et la forme substitutionnelle de l'hydrogène dans ZnO brut de croissance sur sa stabilité durant un recuit thermique notre étude a montré que le pourcentage d'hydrogène retenu dans ZnO pendant un recuit thermique dépend fortement du rapport interstitiel/substitutionnel existant déjà dans le matériau. Comme le substitutionnel de l'hydrogène est plus stable que l'interstitiel de l'hydrogène, ceci implique que le pourcentage d'hydrogène retenu dans ZnO est fortement proportionnel à la concentration de H₀.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de dopage et de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de la surface polaire ZnO(000 $\bar{1}$). Du point de vue pratique, cette surface est très importante pour les utilisations dans le domaine de catalyse ainsi que dans la détection des gaz. La méthode DFT a été utilisée pour mettre en évidence l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés de deux types de surface ZnO(000 $\bar{1}$); l'une non dopée et l'autre dopée avec des atomes de magnésium (Mg).

En étudiant l'effet de l'adsorption de H sur les propriétés d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$) non dopée, nous avons pu montrer que la formation de l'hydrogène adsorbé sur une telle surface, non seulement change les propriétés structurales et électroniques de ces surfaces mais aussi leurs propriétés optiques, ce qui donne un nouvel outil pour la détection de l'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que le spectre de réflexion optique d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$) est très sensible à la quantité d'hydrogène adsorbé. Une réflexion totale peut être observée dans le cas de ce type de surfaces sous des couvertures en hydrogène adsorbé supérieures à 1/2ML.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de dopage avec Mg sur les propriétés d'une surface ZnO(000 $\bar{1}$). Due à la faible taille de ce type de dopant comparé aux atomes de zinc ainsi que la différence majeure entre les configurations électroniques de Zn et Mg, le dopage d'une telle surface avec Mg conduit à une relaxation structurale importante de la surface ZnO(000 $\bar{1}$). D'autre part, le dopage par Mg diminuera la densité des états de surface et les décalera vers le top de la bande de valence de cette surface. Le coefficient de réflexion optique de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) dans la région IR lointaine augmente après dopage par magnésium.

En étudiant l'effet de l'adsorption de H sur une surface $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{:Mg}$, nous avons pu montrer que la formation de l'hydrogène adsorbé sur une telle surface est plus favorable que sur une surface non dopée. Ceci signifie que les surfaces ZnO dopés par Mg ou les surfaces de l'alliage ternaire $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}$ sont plus adéquates pour la fabrication des détecteurs d'hydrogène à base de ZnO. D'autre part, les calculs par DFT montrent que les surfaces $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{:Mg}$ préparées sous des conditions de croissance riches en oxygène sont meilleures que celles préparées sous des conditions de croissance riches en zinc pour l'adsorption de l'hydrogène.

Annexe A : La Méthode SIESTA

1. Introduction

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic with Thousands of Atoms) est à la fois une méthode et sa mise en œuvre du programme d'ordinateur, pour effectuer des calculs de structure électronique, des simulations de type *ab initio* (premiers principes), et des simulations de dynamique moléculaire pour différents types de systèmes (molécules, surfaces, clusters et solides). Ses caractéristiques principales sont les suivants:

- Elle utilise la méthode de la fonctionnelle de la densité dans le formalisme de Kohn-Sham et les approximations LDA et GGA.
- Elle utilise des pseudopotentiels à normes conservées dans leurs formes non locales.
- Elle utilise la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) avec des bases constituées d'orbitales atomiques numérisées.
- Elle projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille-espace réelle afin de calculer les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation ainsi que leurs éléments de matrice.

Le code SIESTA nous permet de calculer les grandeurs suivantes :

- Les énergies totales et partielles dans un système.
- Les forces atomiques.
- Les différents types de populations (atomiques, orbitales,...).
- La densité électronique, la densité d'états et la densité d'états locale.
- Le moment dipolaire électrique.
- Les propriétés diélectriques et optiques.
- Les structures de bandes d'énergies.
- La relaxation structurale et la dynamique moléculaire.
- Les vibrations de réseaux (phonons).
- Le transport électronique balistique.

2. Fonctions de base

La méthode **SIESTA** a été proposée à l'origine dans le but d'avoir une dépendance linéaire entre la mémoire, le temps de calcul et le nombre d'atomes inclus dans la simulation. Ce type de méthodes est appelée méthodes d'ordre N . Cependant, pour obtenir une dépendance linéaire il est nécessaire d'avoir la matrice de l'Hamiltonien avec beaucoup de valeurs nulles (matrice creuse). L'obtention de ce genre de matrice nécessite l'utilisation des bases atomiques confinées (des fonctions d'ondes atomiques qui s'annulent au delà d'une distance bien définie (R_{cut})).

SIESTA exprime les fonctions d'ondes comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques avec des orbitales atomiques numérisées et strictement confinées. L'utilisation d'un tel type de fonctions d'ondes impose à ces dernières de vérifier certains critères:

- La fonction d'onde s'annule carrément à l'extérieur d'un certain rayon appelé rayon de coupure ou rayon de confinement.
- A l'intérieure de ce rayon, la fonction d'ondes utilisée doit avoir un caractère atomique sous la forme d'une fonction radiale multipliée par des harmoniques sphériques.

La fonction d'onde d'un atome i situé à la position \vec{R} a la forme suivante :

$$\varphi_{ilmn}(\vec{r}) = \varphi_{iln}(\vec{r}_i) Y_{ilm}(\hat{r}_i)$$

Où $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}$, $r = |\vec{r}_i|$ et $\hat{r}_i = \vec{r}_i/r$.

Le moment angulaire (l, m) peut être grand et d'une façon générale il y a plusieurs orbitales (indiquées par n) qui possèdent la même dépendance angulaire mais avec des dépendances radiales différentes. Une telle base est appelée base multiple zeta (multiple- ζ).

2.a. Base de projection minimale (single- ζ ou SZ)

C'est la base la plus simple dans SIESTA, elle utilise uniquement une seule orbitale par nombre quantique n , l et m des niveaux de valence (1 pour les états s, 3 pour les états p et 5 pour les états d). Les fonctions de base sont les fonctions propres du pseudo-atome confiné dans une boîte sphérique. Ces fonctions d'ondes représentent les fonctions propres numériques $\varphi_l(r)$ du pseudopotentiel atomique $V_l(r)$ auquel on ajoute un potentiel de confinement dans le but d'avoir une fonction lisse et qui s'approche de zéro pour un rayon de coupure r_l^c .

Ces fonctions d'ondes sont la solution de l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \varphi_l(r) = (E_l + \delta E_l) \varphi_l(r) \quad (a.1)$$

L'énergie $E_l + \delta E_l$ est choisie de façon à avoir le premier nœud sur la valeur de rayon de confinement r_l^c .

Un exemple d'une base SZ est illustré sur la figure a.1 pour une orbitale de type s dans l'atome de Si. Pour obtenir une base dans laquelle l'effet de confinement est le même pour toutes les orbitales atomiques il suffit d'utiliser la même énergie δE_l (appelée energy shift).

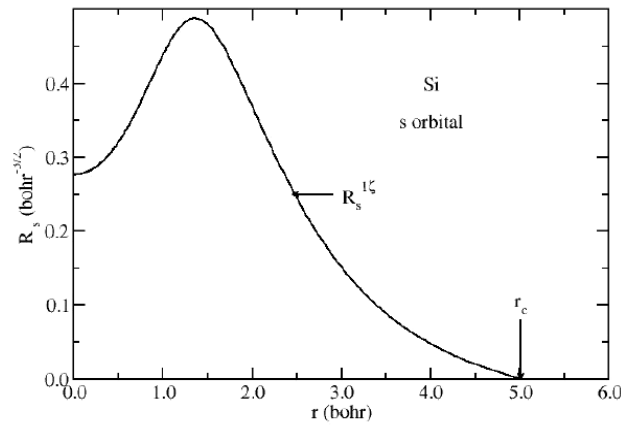


Figure a.1. Une Base SZ pour Si.

2.b. Base de projection double (double- ζ ou DZ)

Nous pouvons améliorer la qualité de la base utilisée par l'utilisation de deux fonctions d'ondes pour la même orbitale atomique. En utilisons la méthode dite de *split-valence*, les premières fonctions ζ forment une combinaison linéaire contractée de gaussiennes, déterminée par un calcul variationnel en ajustant bien sûr ces gaussiennes aux fonctions d'ondes atomiques obtenues numériquement. La seconde ζ est une gaussienne plus étendue que la première (moins décroissante que la première). La seconde ζ est générée de la même façon que la première ζ et elle possède la même queue que la première, mais elle est exprimée par un simple polynôme à l'intérieur d'un certain rayon r_l^s (split radius).

$$\varphi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} \{r^l(a_l - b_l r^2) & r < r_l^s \\ \varphi_l^{1\zeta}(r) & r \geq r_l^s \end{cases} \quad (a.2)$$

Avec a_l et b_l des constantes déterminées en imposant la continuité de la fonction et de sa dérivée au point r_l^s .

2.c. L'orbitale de polarisation

Pour augmenter la précision de la base utilisée et pour tenir compte de la déformation induite lors de la formation des liaisons chimiques, les fonctions SZ et DZ peuvent être renforcées en ajoutant des orbitales non occupées de moment angulaire plus élevées. Ces orbitales peuvent être incluses dans les calculs et elles s'appellent orbitales de polarisation. Le code SIESTA peut inclure des orbitales de différents moments angulaires. Ça concerne les orbitales non occupées dans un atome isolé comme les orbitales 4p et 4f des atomes de la première ligne des métaux de transition. Ces orbitales sont obtenues en imposant un champ électrique faible selon l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right) \varphi_{l+1}(r) = -r \varphi_l(r) \quad (a.3)$$

$\varphi_l(r)$ est la partie radiale de l'orbitale qui va être polarisée, et la nouvelle orbitale polarisée est donnée par :

$$\varphi_{(l+1),m}(r) = C \varphi_{l+1}(r) Y_{(l+1),m}(r) \quad (a.4)$$

Avec C une constante de normalisation.

Annexe B : Les propriétés optiques des solides

1. Introduction

Les propriétés optiques d'un matériau contrôlent le passage de la lumière à travers ce matériau en modifiant sa direction de propagation ou son intensité. Deux des propriétés optiques les plus importantes sont l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K , qui sont génériquement appelées les constantes optiques; bien que certains auteurs incluent d'autres coefficients optiques dans cette terminologie tels que ; le coefficient d'absorption (α), le coefficient de transmission (T) et le coefficient de réflexion (R). Dans ce qui suit nous présentons les relations existantes entre l'indice de réfraction complexe, la fréquence ou la longueur d'onde et les différentes constantes optiques.

L'une des plus importantes constantes optiques d'un matériau est l'indice de réfraction, qui dépend généralement de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Cette dépendance est exprimée à l'aide d'une relation appelée *relation de dispersion*. Dans les matériaux où une onde électromagnétique peut perdre son énergie au cours de sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe. La partie réelle est généralement l'indice de réfraction (n), et la partie imaginaire est ce qu'on appelle le coefficient d'extinction (K).

2. Les constantes optiques

L'indice de réfraction n d'un milieu optiques ou diélectrique est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à sa vitesse v dans ce milieu :

$$n = \frac{c}{v} \quad (b.1)$$

En utilisant cette relation et les équations de Maxwell, nous déduisons la relation suivante :

$$n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (b.2)$$

Où μ_r et ε_r sont respectivement la perméabilité relative et la fonction diélectrique statique du milieu en étude.

Pour un milieu non magnétique ($\mu_r = 1$) la relation précédente se simplifie et donne $n = \sqrt{\varepsilon_r}$.

ε_r dépend de la longueur d'onde de la lumière, ainsi que l'indice de réfraction. Cette dépendance est appelée *dispersion*. En plus de la dispersion, une onde électromagnétique se propageant à travers un matériau subit une atténuation d'amplitude, ce qui signifie qu'elle perd de l'énergie. En raison de divers mécanismes de perte, tels que la génération de phonons (ondes du réseau), photogénération, l'absorption de porteurs libres, la diffusion, etc. Dans de tels matériaux, l'indice de réfraction est une fonction complexe de la fréquence de l'onde lumineuse. L'indice de réfraction complexe, notée

habituellement par n^* , avec partie réelle n , et partie imaginaire K , est liée à la permittivité relative complexe par les relations suivantes :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (b.3)$$

$$n^* = n - iK = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{(\varepsilon_1 - i\varepsilon_2)} \quad (b.4)$$

Avec ε_1 et ε_2 représentant la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique respectivement.

A partir de (b.4) nous pouvons déduire la relation suivante :

$$n^2 - K^2 = \varepsilon_1 \quad \text{et} \quad 2nK = \varepsilon_2 \quad (b.5)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1} \quad (b.6)$$

$$K = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1} \quad (b.7)$$

Les constantes optiques n et K peuvent être déterminés expérimentalement à partir des mesures de réflexion optique.

Le coefficient de réflexion r est relié à n et K par la relation suivante :

$$r = \frac{1 - n + iK}{1 + n - iK} \quad (b.8)$$

La réflectance est défini dans ce cas comme suit :

$$R = |r|^2 = \left| \frac{1 - n + iK}{1 + n - iK} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + K^2}{(1 + n)^2 + K^2} \quad (b.9)$$

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est donné par :

$$\alpha = \sqrt{2} \omega \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1} \quad (b.10)$$

3. Les relations de Kramers-Kronig

Les relations de Kramers-Kronig sont des relations qui nous permettent de déterminer la dépendance en fréquence d'une partie de la constante diélectrique d'un matériau en fonction de la deuxième partie. Cependant, ceci n'est plus faisable sauf si la dépendance en fréquence d'une partie est connu. Par exemple, si $\varepsilon_1(\omega)$ est connu, on peut déduire $\varepsilon_2(\omega)$ à partir de $\varepsilon_1(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (b.11)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (b.12)$$

Où ω' est la variable d'intégration, P la valeur de l'intégrale de Cauchy. $\omega = \omega'$ n'est pas inclus dans l'intégrale.

4. Calcul des propriétés optiques avec SIESTA

Le calcul des constantes optiques dans le code SIESTA se fait à partir de la détermination de la constante diélectrique du matériau en considération.

La partie imaginaire de la constante diélectrique du solide est évaluée à partir de la polarisabilité de ce dernier comme suivant :

$$\text{Im}[\varepsilon(\vec{n}, \omega)] = 2 \times \frac{4\pi^2}{V_{\text{cell}}} \int dk^3 \sum_i \sum_j f_i (1 - f_j) \frac{|\langle \varphi_i(\vec{k}) | \vec{v} | \varphi_j(\vec{k}) \rangle|^2}{(E_i - E_j)^2} \delta(E_i - E_j \pm \hbar\omega) \quad (b.13)$$

Avec : V_{cell} est le volume du solide, k le vecteur d'onde électronique, ω la fréquence du photon incident, f la fonction de distribution de Fermi-Dirac, E_i l'énergie de l'état occupé φ_i et E_j l'énergie de l'état non occupé φ_j .

Le coefficient d'absorption optique est proportionnel à la probabilité de transition P_{ij} (si on néglige bien sûr la contribution des transitions intrabandes) d'un état occupé i d'énergie E_i vers un état vide j d'énergie E_j . L'énergie des photons est très faible devant celle des électrons et par conséquent l'interaction électron-photon peut être traitée comme une perturbation qui ne modifie pas les états de système mais seulement leurs populations. Dans ce cas, la probabilité de transition P_{ij} peut être écrite comme suit :

$$P_{ij} = \frac{t}{2} |\langle j | H | i \rangle|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{E_j - E_i - \omega}{\hbar}\right)}{(E_j - E_i - \hbar\omega)^2} \quad (b.14)$$

H représente l'Hamiltonien d'interaction électrique dipolaire.

Considérons l'ensemble des états finaux d'énergie proche de E_j , et utilisons les propriétés de la fonction δ de Dirac, cette probabilité devient :

$$P_{ij} = \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle j | H | i \rangle|^2 D(E) \delta(E_{ij} - E) \quad (b.15)$$

Où $D(E)$ est la densité d'état électronique. E est l'énergie du photon incident et $E_{ij} = E_j - E_i$ la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial.

La probabilité de transition par unité de temps sera dans ce cas :

$$w_{ij} = \sum_k \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j|H|i\rangle|^2 D(E) \delta(E_{ij} - E) \quad (b.16)$$

La somme se fait sur tous les états concernés par la transition, et comme ils sont très proches les uns des autres, nous pouvons remplacer la somme par une intégrale et la probabilité devient :

$$w_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{d^3k}{4\pi} |\langle j|H|i\rangle|^2 D(E) \delta(E_{ij} - E) \quad (b.17)$$

Références

- [1] N. A. Goryunova, *The Chemistry of Diamond-like Semiconductors*, M.I.T press (1965).
- [2] W. Martienssen, *Semiconductors, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, W. Martienssen and H. Warlimont (editeurs). Springer (2005).
- [3] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, J.Wiley (2005).
- [4] J .D. H. Donnay, Helen. M. Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2. 3^{eme} edition JCPDS (1973).
- [5] Ü. Özgür et al, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys, 98, 041301 (2005). H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide; Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH (2009).
- [6] R. E. Sherriff, D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoescher, T. C. Collins, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO*, J. Appl. Phys, 88, 3454 (2000).
- [7] S. G. Scott, C. E. Reed, *Surface Physics of phosphors and Semiconductors*, academic press (1975).
- [8] Po-Liang. Liu and Yu-Jin.Siao, *Ab initio study on preferred growth of ZnO*, Scripta Materialia, 64, 483 (2011).
- [9] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann and G. Stöver, *Electrical Properties and Non-Stoichiometry in ZnO Single Crystals*, Phys. Stat. Sol. (a), 66, 635 (1981).
- [10] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwall and W. C. Harasch, *Electrical Properties of Bulk ZnO*, Sol. Stat. Commun, 25, 399 (1998).
- [11] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, *First-principles study of native point defects in ZnO*, Phys. Rev. B, 61, 15019 (2000).
- [12] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isottani, H. Adachi and I. Tanaka, *Energetics of defects in ZnO*, J. Appl. Phys, 90, 824 (2001).
- [13] S. B. Zhang, S. -H. Wei and A. Zunger, *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defects physics of ZnO*, Phys. Rev. B, 63, 075205 (2001).
- [14] C. G. Van de Walle, *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett, 85, 1012 (2000).
- [15] Gui-Yang. Huang, Chong-Yu. Wang, and Jian-Tao. Wang, *Detailed check of the LDA+U and GGA+U corrected method for defect calculations in wurtzite ZnO*, Comput. Phys. Commun, 183, 1749 (2012).

- [16] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *New insights into the role of native point defects in ZnO*, J. Cryst. Growth, 287, 58 (2006).
- [17] F. Oba, M. Choi, A. Togo, A. Seko, and I. Tanaka, *Native defects in oxide semiconductors: a density functional approach*, J. Phys.: Condens. Matter, 22, 384211 (2010).
- [18] S. Lany and A. Zunger, *Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides*, Phys. Rev. Lett, 98, 045501 (2007).
- [19] D. Pfisterer, D. M. Hofmann, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, Th. Frank and G. Pensl, *Intrinsic and extrinsic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals*, Physica B, 376–377, 767 (2006).
- [20] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. J. Legodi, W. E. Meyer and D. C. Look, *Electrical characterization of vapor-phase-grown single crystal ZnO*, Appl. Phys. Lett, 80, 1340 (2002).
- [21] D. C. Look, R. L. Jones, J. R. Sizelove, N. Y. Graces, N. C. Giles and L. E. Halliburton, *The path to ZnO devices: donor and acceptors dynamics*, Phys. Stat. Sol. (a), 195, 171 (2003).
- [22] D. C. Look, J. W. Hemskey and J. R. Sizelove, *Residuals Native Shallow Donor in ZnO*, Phys. Rev. Lett, 82, 2552 (1999).
- [23] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, *Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO*, Phys. Rev. Lett, 95, 225502 (2005).
- [24] T. Frank, G. Pensl, R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, C. Martínez-tomás, V. Muñoz-Sanjose, T. Ohshima, H. Itoh, D. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, and B. Meyer, *Energetically deep defect centers in vapor-phase grown zinc oxide*, Appl. Phys. A, 88, 141 (2007).
- [25] D. Seghier and H. P. Gislason, *Shallow and deep donors in n-type ZnO characterized by admittance spectroscopy*, J. Mater. Sci: Mater. Electron, 9380 (2007).
- [26] J. Bollmann and D. K. Simon, *Deep level defects in ZnO*, Physica B, 439, 14 (2014).
- [27] M. Asghar, K. Mahmood, I. T. Ferguson, M. Y. A. Raja, Y. H. Xie, R. Tsu and M. -A Hasan, *Investigation of V_O-Zn_i native donor complex in MBE grown bulk ZnO*, Semicond. Sci. Technol, 28, 105019 (2013).
- [28] Dae-Hee. Kim, Ga-Won. Lee, Yeong-Cheol. Kim, *Interaction of zinc interstitial with oxygen vacancy in zinc oxide: An origin of n-type doping*, Solid. Stat. Commun, 152, 1711 (2012).
- [29] D. Pfisterer, D. M. Hofmann, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, Th. Frank, and G. Pensl, *Intrinsic and extrinsic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals*, Physica B, 376–377, 767 (2006).
- [30] M. D. McCluskey, and S. J. Jokela, *Sources of n-type conductivity in ZnO*, Physica B, 401–402, 355 (2007).

- [31] A. Laufer, N. Volbers, S. Eisermann, K. Potzger, S. Geburt, C. Ronning, and B. K. Meyer, *Determination of secondary ion mass spectrometry relative sensitivity factors for polar and non-polar ZnO*, J. Appl. Phys, 110, 094906 (2011).
- [32] W. Lin, D. Chen, J. Zhang, Z. Lin, J. Huang, W. Li, Y. Wang, and F. Huang, *Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals with High Carrier Mobility*, Crystal Growth & Design, 10, 4378 (2009).
- [33] P. Nunes, E. Fortunato, P. Vilarinho, and R. Martins, *Effect of different dopants on the properties of ZnO thin films*, Intern. J. Inorg. Mater, 3, 1211 (2001).
- [34] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*, phys. stat. sol. (b), 241, 231 (2004).
- [35] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, *Shallow donors and acceptors in ZnO*, Semicond. Sci. Technol, 20, S62 (2005).
- [36] U. V. Desnica, *Doping Limits In II-VI Compounds- Challenges, Problems And Solutions*, Prog. Cryst. Growth. Charact, 4, 291 (1998).
- [37] B. K. Meyer, J. Sann, and A. Zeuner, *Incorporation of Acceptors in ZnO*, Adv. in Solid State Phys, 45, 289 (2005).
- [38] G. Brauer, J. Kuriplach, C. C. Ling, and A. B. Djurišić, *Activities towards p-type doping of ZnO*, Journal of Physics: Conference Series, 265, 012002 (2011).
- [39] L. P. Dai, H. Deng, F. Y. Mao, and J. D. Zang, *The recent advances of research on p-type ZnO thin film*, J. Mater. Sci: Mater. Electron, 19, 727 (2008).
- [40] O. Maksimov, *Recent Advances And Novel Approaches of P-Type Doping Of Zinc Oxide*, Rev. Adv. Mater. Sci, 24, 26 (2010).
- [41] P. Fons, H. Tampo, A. V. Kolobov, M. Ohkubo, S. Niki, J. Tominaga, R. Carboni, F. Boscherini, and S. Friedrich, *Direct Observation of Nitrogen Location in Molecular Beam Epitaxy Grown Nitrogen-Doped ZnO*, Phys. Rev. Lett, 96, 045504 (2006).
- [42] Jae-Hyeon. Leem, Deuk-Hee. Lee, S. Y. Lee, *Properties of N-doped ZnO grown by DBD-PLD*, Thin. Sol. Films, 518, 1238 (2009).
- [43] Ming-Lung. Tu, Yan-Kuin. Su, Chun-Yang. Ma, *Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radiofrequency magnetron sputtering*, J. Appl. Phys, 100, 053705 (2006).
- [44] S. Nagar, S. Chakrabarti, *Realization of reliable p-type ZnO thin films by nitrogen implantation using plasma immersion ion implantation*, Superlattices and Microstructures, 75, 9 (2014).
- [45] A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, M. Straßburg, and A. Kaschner, *Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO*, phys. stat. sol. (c), 4, 731 (2004).

- [46] Y. Yan, S. B. Zhang, S. T. Panelides, *Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO*, Phys. Rev. Lett, 86, 5723 (2001).
- [47] Y. Marfaing, A. Lusson, *Doping engineering of p-type ZnO*, Superlattices and Microstructures, 38, 385 (2005).
- [48] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO*, Appl. Phys. Lett, 95, 252105 (2009).
- [49] Eun-Cheol. Lee, Y. -S. Kim, Y. -G. Jin, K. J. Chang, *First-principles study of the compensation mechanism in N-doped ZnO*, Physica B, 308–310 (2001) 912.
- [50] P. Li, S. Deng, G. Liu, K. Hou, *Comprehensive investigations on the feasibility of nitrogen as a p-type dopant in ZnO*, Chem. Phys. Lett, 543, 92 (2012).
- [51] N. H. Nickel and M. A. Gluba, *Properties of Nitrogen Molecules in ZnO*, J. Electron. Mater, 4, 440 (2011).
- [52] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, Su-Huai. Wei, T. J. Coutts, *Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett, 86, 122107 (2005).
- [53] J. Gao, X. Zhang, Y. Sun, Q. Zhao, and D. Yu, *Compensation mechanism in N-doped ZnO nanowires*, Nanotechnology, 21, 245703 (2010).
- [54] H. Von Wenckstern et al, *Properties of phosphorus doped ZnO*, Appl. Phys. A. 88, 125 (2007).
- [55] A. Allenic, W. Guo, Y. B. Chen, Y. Che, Z. D. Hu, B. Liu, and X. Q. Pan, *Microstructure and electrical properties of p-type phosphorus-doped ZnO films*, J. Phys. D: Appl. Phys, 41, 025103 (2008).
- [56] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Room-temperature ferromagnetism in epitaxial p-type K-doped ZnO films*, Sol. Stat. Commun, 183, 31 (2014).
- [57] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, D. Y. Li, J. G. Lu, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor*, Appl. Phys. Lett, 88, 062107 (2006).
- [58] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, J. G. Lu, W. Z. Xu, L. P. Zhu, B. H. Zhao, and S. Limpijumnong, *Identification of acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett, 89, 042106 (2006) .
- [59] J. Zhu, Su-Huai. Wei, *Tuning doping site and type by strain: Enhanced p-type doping in Li doped ZnO*, Sol. Stat. Commun, 151, 1437 (2011).
- [60] Kuo-Hong. Wu, Li-Yi. Peng, M. Januar, Kuo-Chuang. Chiu, Kou-Chen. Liu, *Fabrication and optimization process of p-type Li: ZnO oxide semiconductor*, Thin Solid Films. 570, 417 (2014).
- [61] M. A. Myers, J. H. Lee, Z. Bi, and H. Wang, *High quality p-type Ag-doped ZnO thin films achieved under elevated growth temperatures*, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 145802 (2012).
- [62] S. Khosravi-Gandomani, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, N. M. Huang, *Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures*, Ceram. International, 40, 7957 (2014).

- [63] H. Liu, X. Pan, P. Ding, Z. Ye, H. He, J. Huang, *Effects of diffusion temperature and diffusion time on fabrication of Na-diffused p-type ZnO thin films*, *Materials Letters*, 80, 175 (2012).
- [64] P. Ding, X. H. Pan, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, H. H. Zhang, W. Chen, C. Y. Zhu, *Realization of p-type non-polar a-plane ZnO films via doping of Na acceptor*, *Sol. Stat. Commun*, 156, 8 (2013).
- [65] M. Kumar, Se-Young. Choi, *Fabrication of As-doped p-type ZnO thin films using As₂O₃ as doping source material by E-beam evaporation*, *Appl. Surf. Sci*, 255, 2173 (2008).
- [66] A. Kumar, M. Kumar, B. P. Singh, *Fabrication and characterization of magnetron sputtered arsenic doped p-type ZnO epitaxial thin films*, *Appl. Surf. Sci*, 256, 7200 (2010).
- [67] Y. Ma, Q. Gao, G. G. Wu, W. C. Li, F. B. Gao, J. Z. Yin, B. L. Zhang, G. T. Du, *Growth and conduction mechanism of As-doped p-type ZnO thin films deposited by MOCVD*, *Mater. Res. Bulletin*, 48, 1239 (2013).
- [68] K. Samanta, A.K. Arora, S. Hussain, S. Chakravarty, R. S. Katiyar, *Effect of oxygen partial pressure and annealing on nanocrystalline p-type ZnO:Sb thin films*, *Current. Appl. Phys*, 12, 1381 (2012).
- [69] X. Pan, Z. Ye, J. Li, X. Gu, Y. Zeng, H. He, L. Zhu, Y. Che, *Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition*, *Appl. Surf. Sci*, 253, 5067 (2007).
- [70] T. Yamamoto, and H. Katayama-Yoshida, *Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO*, *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, L166 (1999).
- [71] H. Katayama-Yoshida, and T. Yamamoto, *Theoretical Prediction for Codoping Properties in Wide Band-gap Semiconductors*, *Jpn. J. Appl. Phys*, 39, 229 (2000).
- [72] T. Yamamoto, *Control of N-Impurity States in N-Doped ZnO, ZnS and ZnTe*, *Jpn. J. Appl. Phys*, 42, L514 (2003).
- [73] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping*, *Jpn. J. Appl. Phys*, 38, L1205 (1999).
- [74] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai, *Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method*, *Physica B*, 302–303, 140 (2001).
- [75] M. Kumar, Tae-Hwan. Kim, Sang-Sub. Kim, and Byung-Teak. Lee, *Growth of epitaxial p-type ZnO thin films by codoping of Ga and N*, *Appl. Phys. Lett*, 89, 112103 (2006).
- [76] Eun-Cheol Lee, Y. -S. Kim, Y. -G. Jin and K. J. Chang, *First-Principles Study of P-Type Doping and Codoping in ZnO*, *J. Kor. Phys. Soc*, 39, S23 (2001).
- [77] H. Wang, H. P. Ho, K. C. Lo, K. W. Cheah, *Preparation of p-type ZnO films with (N,Ga) co-doping by MOVPE*, *Mater. Chem. Phys*, 107, 244 (2008).
- [78] M. Kumar, Byung-Teak. Lee, *Improvement of electrical and optical properties of Ga and N co-doped p-type ZnO thin films with thermal treatment*, *Appl. Surf. Sci*, 254, 6446 (2008).

- [79] S. Gowrishankara, L. Balakrishnan, J. Elanchezhyan, T. Balasubramanian, N. Gopalakrishnan, *Realization of p-ZnO thin films by GaP codoping*, Physica B, 406, 4085 (2011).
- [80] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, S. W. Kang, H. K. Cho, *Phosphorus-doped ZnO films grown nitrogen ambience by magnetron sputtering on sapphire substrates*, Physica B, 401–402, 370 (2007).
- [81] T. H. Vlasenflin, M. Tanaka, *p-type conduction in ZnO dual-acceptor-doped with nitrogen and phosphorus*, Sol. Stat. Commun, 142, 292 (2007).
- [82] Ren-Yu. Tian and Yu-Jun. Zhao, *The origin of p-type conduction in (P, N) codoped ZnO*, J. Appl. Phys, 106, 043707 (2009).
- [83] Y. R. Sui, B. Yao, L. Xiao, L. L. Yang, J. Cao, X. F. Li, G. Z. Xing, J. H. Lang, X.Y. Li, S. Q. Lv, X. W. Meng, X. Y. Liu, J. H. Yang, *Fabrication and characterization of P–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci, 287, 484 (2013).
- [84] C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao, *Nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films and ZnO p–n homojunctions*, Surface & Coatings Technology, 198, 253 (2005).
- [85] Q. Y. Zhu, Z. Z. Ye, G. D. Yuan, J. Y. Huang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, J. G. Lu, *Synthesis and characterization of Al–N codoped p-type ZnO epitaxial films using high-temperature homo-buffer layer*, Appl. Surf. Sci, 253, 1903 (2006).
- [86] Shih-Min. Chou, Min-Hsiung. Hon, Ing-Chi. Leu, *Synthesis of p-type Al–N codoped ZnO films using N₂O as a reactive gas by RF magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci, 255, 2958 (2008).
- [87] A. Kumar, M. Kumar, B. P. Singh, *Induction of p-type conduction in sputtered deposited Al–N codoped ZnO thin films*, Optics Communications, 283, 3994 (2010).
- [88] J. Su, C. Zang, C. Cheng, Q. Niu, Y. Zhang, K. Yu, *Structural, optical and electrical properties of Al–N codoped ZnO films by RF-assisted MOCVD method*, Appl. Surf. Sci, 257, 160 (2010).
- [89] T. -H. Yang, J. -M. Wu, *Thermal stability of sol–gel p-type Al–N codoped ZnO films and electric properties of nanostructured ZnO homojunctions fabricated by spin-coating them on ZnO nanorods*, Acta. Materialia, 60, 3310 (2012).
- [90] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, P. Premchander, N. Gopalakrishnan, *Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO*, J. Alloys. Compounds, 512, 235 (2012).
- [91] X. H. Wang, B. Yao, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. H. Li, Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, X. W. Fan, L. X. Guan, C. X. Cong, *Optical properties of p-type ZnO doped by lithium and nitrogen*, Sol. Stat. Commun, 141, 600 (2007).
- [92] T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, *Realization of stable p-type ZnO thin films using Li–N dual acceptors*, J. Alloys. Compounds, 509, 8676 (2011).
- [93] L. Cao, L. Zhu, Y. Li, M. Yang, Z. Ye, *A facile route to realize p-type ZnO thin films via Li–F codoping: Experiments and theory*, Materials Letters, 86, 34 (2012).

- [94] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, J. Elanchezhian, N. Gopalakrishnan, *Influence of Al concentration on electrical, structural and optical properties of Al–As codoped p-ZnO thin films*, Physica B, 406, 4447 (2011).
- [95] J. C. Li, Y. F. Li, T. Yang, B. Yao, Z. H. Ding, Y. Xu, Z. Z. Zhang, L. G. Zhang, H. F. Zhao, D. Z. Shen, *Effects of S on solid solubility of Ag and electrical properties of Ag-doped ZnO films grown by radio frequency magnetron sputtering*, J. Alloys. Compounds, 550, 479 (2013).
- [96] T. N. Xu, X. Li, Z. Lu, Y. Y. Chen, C. H. Sui, H. Z. Wu, *Realization of Ag-S codoped p-type ZnO thin films*, Appl. Surf. Sci, 316, 62 (2014).
- [97] Y. Xu, T. Yang, B. Yao, Y. F. Li, Z. H. Ding, J. C. Li, H. Z. Wang, Z. Z. Zhang, L. G. Zhang, H. F. Zhao, D. Z. Shen, *Influence of Ag–S codoping on silver chemical states and stable p-type conduction behavior of the ZnO films*, Ceram. International, 40, 2161 (2014).
- [98] E. Przeździecka, E. Kamińska, K. P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, Ł. Kłopotowski, and J. Kossut, *Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors*, Semicond. Sci. Technol, 22, 10 (2007).
- [99] L. L. Chen, J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. M. Lin, B. H. Zhao, Y. M. Ye, J. S. Li, and L. P. Zhu, *p-type behavior in In–N codoped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett, 87, 252106 (2005).
- [100] L. Wu, Z. Gao, E. Zhang, H. Gao, H. Li, X. Zhang, *Synthesis and optical properties of N–In codoped ZnO nanobelts*, J. Luminescence, 130, 334 (2010).
- [101] J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao, W. D. Yu, and L. D. Chen, *Deposition and electrical properties of N–In codoped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis*, Appl. Phys. Lett, 84, 541 (2004).
- [102] Y. R. Sui, B. Yao, J. H. Yang, L. L. Gao, T. Yang, R. Deng, M. Ding, T. T. Zhao, X. M. Huang, H. L. Pan, D. Z. Shen, *Post-annealing influence on electrical properties and photoluminescence of B–N codoping ZnO thin films*, J. Luminescence, 130, 1101 (2010).
- [103] Y. R. Sui, B. Yao, J. H. Yang, H. F. Cui, X. M. Huang, T. Yang, L. L. Gao, R. Deng, D. Z. Shen, *Deposition and properties of B–N codoped p-type ZnO thin films by RF magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci, 256, 2726 (2010).
- [104] W. Li, C. Kong, G. Qin, H. Ruan, L. Fang, *p-Type conductivity and stability of Ag–N codoped ZnO thin films*, J. Alloys. Compounds, 609, 173 (2014).
- [105] N. Y. Graces, L. Wang, M. M. Chirila, L. E. Halliburton, N. C. Giles, Mat. Res. Symp. Proc, Vol 744, 87 (2003).
- [106] J. C. Li, Q. Cao, X. Y. Hou, B. F. Wang, D. C. Ba, *Microstructure and optoelectronic properties of Cu–Li codoped ZnO film: Role of Cu_{Zn} and Li_i defects*, Superlattices and Microstructures, 59, 169 (2013).

- [107] S. Tuzemen, S. Dogan, A. Ates, M. Yildirim, Gang Xiong, J. Wilkinson, R. T. Williams, *Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films*, Phys. Stat. Sol. (a), 195, 165 (2003).
- [108] D. C. Look, *Recent advances in ZnO materials and devices*, Mater. Sci. Eng. B, 80, 383 (2001).
- [109] D. C. Look, *Unusual electrical properties of hydrothermally grown ZnO*, Superlattices and Microstructures, 42, 284 (2007).
- [110] Sang-Hwui. Hong, Ji-Hun. Mun, K. Mimura, M. Mikami, M. Uchikoshi, and M. Isshiki, *Effect of annealing in an O₂ atmosphere on the electrical properties of high-quality ZnO single crystals grown by seeded chemical vapor transport*, J. Ceram. Process. Res, 2, 105 (2012).
- [111] T. A. Krajewski, G. Łuka, Ł. Wachniki, R. Jakięła, B. Witkowski, E. Guziewicz, M. Goldewski, N. Huby, G. Tallarida, *Optical and electrical characterization of defects in zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition*, Optica Applicata, Vol. XXXIX, 4, 865 (2009).
- [112] K. Ellmer, *Electrical Properties, in Transparent Conductive Zinc Oxide; Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, eds. K. Ellmer, A. Klein and B. Rech, pp.35-78, Springer (2008).
- [113] Ü. Özgür and H. Morkoç, in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, eds. J. Chennupati and P. Stephen, Elsevier Science Ltd, pp.175-239, Oxford (2006).
- [114] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Structural and optical properties of sputtered ZnO films*, Thin. Sol. Films, 348, 165 (1999).
- [115] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojćin, Z. Dohčević-Mitrović, K. Vojisavljević, T. Srećković, and Z. V. Popović, *The Effects of Nonstoichiometry on Optical Properties of Oxide Nanopowders*, Acta. Physica. Polonica. A, 112, 1013 (2007).
- [116] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Bandgap Engineering*, In; *Zinc Oxide; Fundamentals, Materials and Device Technology*, pp.351-364, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).
- [117] B. K. Meyer, *Band Structure*, In *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, eds. Claus F. Klingshirn, Bruno K. Meyer, Andreas Waag, Axel Hoffmann, and J. Geurts, pp. 77-94, Springer (2010).
- [118] M. A. Reshchikov, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *Luminescence properties of defects in ZnO*, Physica B, 401–402, 358 (2007).
- [119] A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales, U. Pal, *CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres*, Superlattices and Microstructures, 45, 421 (2009).
- [120] M. Nikl, G. P. Pazzi, P. Fabeni, E. Mihokova, J. Pejchal, D. Ehrentraut, A. Yoshikawa, R. T. Williams, *Decay kinetics of the defect-based visible luminescence in ZnO*, J. Luminescence, 129, 1564 (2009).

- [121] J. Mass, M. Avella, J. Jiménez, M. Callahan, E. Grant, K. Rakes, D. Bliss, B. Wang, *Cathodoluminescence study of visible luminescence in hydrothermal ZnO crystals*, Appl. Phys. A, 88, 95 (2007).
- [122] Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, I. L. Kuskovsky, *Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification*, Nanoscale. Res. Lett, 2, 297 (2007).
- [124] A. B. Djurišić, and Y. H. Leung, *Optical Properties of ZnO Nanostructures*, Small, 2, 944 (2006).
- [125] J. Zhang, L. Cong, H. Wan, T. Wang, *Green-emission and n-type conductivity of ZnO:Zn films obtained using vapor deposition method*, Appl. Surf. Sci, 255, 3530 (2009).
- [126] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission*, J. Luminescence, 87-89, 454 (2000).
- [127] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects*, J. Luminescence, 90, 123 (2000).
- [128] Zhi-Min Liao, Hong-Zhou. Zhang, Yang-Bo. Zhou, J. Xu, Jing-Min. Zhang, Da-Peng. Yu, *Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires*, Phys. Lett. A. 372, 4505 (2008).
- [129] Y. Wang, B. Yang, N. Can, and P. D. Townsend, *Correlations between low temperature thermoluminescence and oxygen vacancies in ZnO crystals*, J. Appl. Phys, 109, 053508 (2011).
- [130] R. Yousefi, A. Khorsand Zak, F. Jamali-Sheini, *The effect of group-I elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles*, Ceram. International, 39, 1371 (2013).
- [131] P. K. Sharma, M. Kumar, A. C. Pandey, *Green luminescent ZnO:Cu²⁺ nanoparticles for their applications in white-light generation from UV LEDs*, J. Nanopart. Res, 13, 1629 (2011).
- [132] R. Bhaskar, A. R. Lakshmanan, M. Sundarrajan, T. Ravishankar, M. T. Jose, N. Lakshminaryan, *Mechanism of green luminescence in ZnO*, Indian. J. Pure, Appl. Phys, 47, 772 (2009).
- [133] T. Moe. Børseth, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO*, Appl. Phys. Lett, 89, 262112 (2006).
- [134] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B. G. Svensson, E. Monakhov, M. Ganchenkova, and R. M. Nieminen, *Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations*, Phys. Rev. B, 83, 045206 (2011).
- [135] Ching-Ting. Lee, *Fabrication Method and Luminescence Properties of ZnO Materials for Light-Emitting Diodes*, Materials, 3, 2218 (2010).

- [136] Th. Agne, M. Dietrich, J. Hamann, S. Lany, H. Wolf, Th. Wichert, *Optical properties of the isoelectronic trap Hg in ZnO*, Appl. Phys. Lett, 82, 3448 (2003).
- [137] T. R. Paudel and W. R. L. Lambrecht, *First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach*, Phys. Rev. B, 77, 205202 (2008).
- [138] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, *First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects*, Phys. Rev. B, 73, 205203 (2006).
- [139] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Native point defects in ZnO*, Phys. Rev. B, 76, 165202 (2007).
- [140] A. Alkauskas, and A. Pasquarello, *Band-edge problem in the theoretical determination of defect energy levels: The O vacancy in ZnO as a benchmark case*, Phys. Rev. B, 84, 125206 (2011).
- [141] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Point defects in ZnO: an approach from first principles*, Sci. Technol. Adv. Mater, 12, 034302 (2011).
- [142] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, *First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide*, Phys. Rev. B, 72, 085213 (2005).
- [143] A. M. Gsiea, J. P. Goss, P. R. Briddon, R. M. Al-habashi, K. M. Etmimi, K. A. S. Marghani, *Native Point Defects in ZnO*, Internat. J. Phys. Nucl. Sci. Engineering, 8, 51 (2014).
- [144] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, *Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study*, Phys. Rev. B, 77, 245202 (2008).
- [145] M. S. Kim, Yong-Sung. Kim, C.H. Park, *GW calculation of O-vacancy and interactions between native point defects in O-deficient ZnO*, Current. Appl. Phys, 11, S288 (2011).
- [146] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, *Nature of Native Defects in ZnO*, Phys. Rev. Lett, 99, 085502 (2007).
- [147] M.H. Weber, F.A. Selim, D. Solodovnikov, K.G. Lynn, *Defect engineering of ZnO*, Appl. Sur. Sci, 255, 68 (2008).
- [148] D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl, *Properties of the oxygen vacancy in ZnO*, Appl. Phys. A, 88, 147 (2007).
- [149] P. Erhart, and K. Albe, *First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide*, Phys. Rev. B, 73, 115207 (2006).
- [150] P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, édition Mir (1975).
- [151] T. H. Wolkenstein, *Physico-Chimie de la surface des semiconducteurs*. Edition Mir (1973), traduction française (1977).
- [152] P. K. C. Pillai, C. K. Pillai, R. G. Mondiratta, *Space-charge polarisation in ZnO photoconductors*, J. Phys. Appl. Phys, 12, 961 (1979).
- [153] N. Jedercy, S. Gallini, M. Sauvage Simkim, R. Pinchaux, *The ZnO non-polar (10 $\bar{1}$ 0) surface: an X-ray structural investigation*, Surf. Sci, 460, 136 (2000).

- [154] N. Jedercy, M. Sauvage Simkim, R. Pinchaux, *The hexagonal polar ZnO(0001)-(1x1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction*, Appl. Surf. Sci, 162–163, 69 (2000).
- [155] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Stability of Polar Oxide Surfaces*, Phys. Rev. Lett, 86, 3811 (2001).
- [156] B. Meyer and D. Marx, *Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces*, Phys. Rev. B, 67, 035403 (2003).
- [157] H. Lüth, *Surface States Spectroscopy on Zinc Oxide Crystals by Means of Modulated Photoconductivity Measurements*, Surf. Sci, 37, 90 (1973).
- [158] T. Sziguchi, N. Ohashi, H. Yamane, *Cathodoluminescence Study on ZnO and GaN*, Sol. Stat. Phenomena, 63-64, 171 (1998).
- [159] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones and J. R. Sizelove, *Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO*, Applied Phys Letters, 75, 811 (1999).
- [160] M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss, P. Pyip, S. Q. Wang, D. Schwall, L. Bouthilette, J. Baily, M. Callahan, D. C. Look, D. C. Reynolds, R. L. Jones, C. W. Litton. MRS internet. J. Nitride Semicond. Res, 4S1. G3, 40 (1999).
- [161] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000 $\bar{1}$)-O, (10 $\bar{1}$ 10), and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces*, Surf. Sci, 519 (2002) 201.
- [162] J. Chevallier, *Hydrogen-Dopant Interactions In Crystalline Semiconductors*, Defect and Diffusion Forum, 131-132, 9 (1996).
- [163] C. P. Ewels, S. Oberg, R. Jones, B. Pajot, P. R. Briddon, *Vacancy- and acceptor-H complexes in InP*, Semicond. Sci. Technol, 11, 502 (1996).
- [164] J. I. Pankove and N. M. Johnson, *Hydrogen in Semiconductors*, In; Semiconductors and Semimetals, Vol 34, Academic Press (1991).
- [165] N. H. Nickel, *Hydrogen in Semiconductors II*, In; Semiconductors and Semimetals, Vol 61, Academic Press (1999).
- [166] M. McCluskey, *Local Vibrational Mode Spectroscopy of Hydrogen In Compound Semiconductors*, in Hydrogen in Materials and Vacuum Systems, AIP Conf. Proc. 671, 49 (2003).
- [167] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, *Resolving hydrogen binding sites by pressure-A first-principles prediction for ZnO*, Appl. Phys. Lett, 86, 151910 (2005).
- [168] Xian-Bin. Li, S. Limpijumnong, W. Q. Tian, Hong-Bo. Sun, and S. B. Zhang, *Hydrogen in ZnO revisited: Bond center versus antibonding site*, Phys. Rev. B, 78, 113203 (2008).
- [169] C. G. Van de Walle, *Defect analysis and engineering in ZnO*, Physica B, 308–310, 899 (2001).
- [170] S. Zh. Karazhanov and A. G. Ulyashin, *Role of diatomic hydrogen in the electronic structure of ZnO*, Phys. Rev. B, 78, 085213 (2008).

- [171] E. V. Lavrov, *Hydrogen in ZnO*, Physica B, 404, 5075 (2009).
- [172] K. Shimomura, K. Nishiyama and R. Kadono, *Shallow-Donor Hydrogen-Like Impurities in ZnO Studied by MuSR*, Hyperfine Interactions, 136/137, 659 (2001).
- [173] E.V. Lavrov, F. Börrnert, J. Weber, *On the nature of hydrogen-related shallow donors in ZnO*, Physica B, 376–377, 694 (2006).
- [174] Vl. Kolkovsky, L. Dobaczewski, K. BondeNielsen, V. Kolkovsky, A. NylandstedLarsen, J. Weber, *Donor level of interstitial hydrogen in semiconductors: Deep level transient spectroscopy*, Physica B, 404, 5080 (2009).
- [175] E. V. Lavrov, F. Börrnert, and J. Weber, *Photoconductivity and infrared absorption study of hydrogen-related shallow donors in ZnO*, Phys. Rev. B, 72, 085212 (2005).
- [176] Min-Suk. Oh, Dae-Kue. Hwang, Jae-Hong. Lim, Yong-Seok. Choi, and Seong-Ju. Park, *Current-driven hydrogen incorporation in zinc oxide*, Appl. Phys. Lett, 91, 212102 (2007).
- [177] Eun-Cheol. Lee, K. J. Chang, *P-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO*, Physica B, 376–377, 707 (2006).
- [178] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, Su-Huai. Wei, J. Coutts, S. Limpijumnong, C. G. Van de Walle, *Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films*, Appl. Phys. Lett, 86, 122107 (2005).
- [179] S. J. Jokela, M. C. Tarun, M. D. McCluskey, *Nitrogen and hydrogen in bulk single-crystal ZnO*, Physica B, 404, 4810 (2009).
- [180] M. Matsubara, M. N. Amini, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, *Attracting shallow donors: Hydrogen passivation in (Al,Ga,In)-doped ZnO*, Phys. Rev. B, 86, 165207 (2012).
- [181] S. Zh. Karazhanov, E. S. Marstein, and A. Holt, *Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO*, J. Appl. Phys, 105, 033712 (2009).
- [182] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz and D. Klimm, *Identification of Zn-vacancy–hydrogen complexes in ZnO single crystals: A challenge to positron annihilation spectroscopy*, Phys. Rev. B, 79, 115212 (2009).
- [183] D. Bastin, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Metastable state of the $V_{Zn}H_2$ defect in ZnO*, Phys. Rev. B, 83, 195210 (2011).
- [184] N. T. Son, J. Isoya, I. G. Ivanov, T. Ohshima, and E. Janzén, *Magnetic resonance identification of hydrogen at a zinc vacancy in ZnO*, J. Phys.: Condens. Matter, 25, 335804 (2013).
- [185] J. Koßmann, and C. Hättig, *Investigation of interstitial hydrogen and related defects in ZnO*, Phys. Chem. Chem. Phys, 14, 16392 (2012).
- [186] A. Jannoti, and C. G. Van de Walle, *Hydrogen multicentre bonds*, Nat. Materials, 6, 44 (2007).

- [187] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, C. E. Stutz, S. O. Kucheyev, C. Jagadish, J. S. Williams, B. Luo, F. Ren, D. C. Look, J. M. Zavada, *Hydrogen incorporation, diffusivity and evolution in bulk ZnO*, *Soli. Stat. Electron*, 47, 2255 (2003).
- [188] G. A. Shi, M. Stavola, S. J. Pearton, M. Thieme, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO*, *Phys. Rev. B*, 72, 195211 (2005).
- [189] S. J. Jokela, M. D. McCluskey, K. G. Lynn, *Infrared spectroscopy of hydrogen in annealed zinc oxide*, *Physica B*, 340–342, 221 (2003).
- [190] E. V. Monakhov, A. Yu. Kuznetsov, J. S. Christensen, K. Maknys, B. G. Svensson, *Evolution of high-dose implanted hydrogen in ZnO*, *Superlattices and Microstructures*, 38, 472 (2005).
- [191] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, *First-Principles Study of the Diffusion of Hydrogen in ZnO*, *Phys. Rev. Lett*, 96, 205504 (2006).
- [192] J. Bang and K. J. Chang, *Diffusion and thermal stability of hydrogen in ZnO*, *Appl. Phys. Lett*, 92, 132109 (2008).
- [193] J. Bang and K. J. Chang, *Atomic Structure and Diffusion of Hydrogen in ZnO*, *J. Korean. Phys. Soc*, 55, 98 (2009).
- [194] W. H. Doh, P. C. Roy, and C. M. Kim, *Interaction of Hydrogen with ZnO: Surface Adsorption versus Bulk Diffusion*, *Langmuir*. 26(21), 16278 (2010).
- [195] N. H. Nickel, *Hydrogen transport properties in zinc oxide*, *Superlattices and Microstructures*, 42, 3 (2007).
- [196] N. H. Nickel, *Hydrogen migration in single crystal and polycrystalline zinc oxide*, *Phys. Rev. B*, 73, 195204 (2006).
- [197] B. B. Baker, R. L. Lichti, Y. G. Celebi, P. W. Mengyan, H. N. Bani-Salameh, *Motion of positively charged muonium in ZnO*, *Physica B*, 407, 2864 (2012).
- [198] J. K. Park, K. W. Lee, C. E. Lee, *^1H nuclear magnetic resonance study of distinct interstitial hydrogen dynamics in ZnO*, *Sol. Stat. Commun*, 165, 19 (2013).
- [199] W. Beyer, U. Breuer, F. Hamelmann, J. Hüpkes, A. Stärk, H. Stiebig, U. Zastrow, *Hydrogen diffusion in zinc oxide thin films*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 1165, M05 (2009).
- [200] J. Čížek et al, *Anisotropy of Hydrogen Diffusivity in ZnO*, *Defect and Diffusion Forum*, 333, 39 (2013).
- [201] G. Gordillo, C. Calderón, *Effect of Gas Chemisorption On The Electrical Conductivity Of ZnO Thin Films*, *Adv. Mater. Sci. Technol*, 1, 01 (1996).
- [202] J. Wang, B. Hokkanen, U. Burghaus, *Adsorption of CO₂ on pristine Zn–ZnO(0001) and defected Zn–ZnO(0001): A thermal desorption spectroscopy study*, *Surf. Sci*, 577, 158 (2005).
- [203] M. Kunat, U. Burghausy and Ch. Wöll, *Adsorption of hydrogen on the polar O–ZnO surface: a molecular beam study*, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5, 4962 (2003).

- [204] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, O. I. Lupan, *Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor*, *Sensors and Actuators B*, 107, 379 (2005).
- [205] A. B. Usseinov, E. A. Kotomin, A. T. Akilbekov, Yu. F. Zhukovskii, J. Purans, *Hydrogen induced metallization of ZnO (1 $\bar{1}$ 00) surface: Ab initio study*, *Thin. Sol. Films*, 553, 38 (2014).
- [206] N. Metropolis, and S. Ulam, *The Monte Carlo Method*, *J. Am. Stat. Assoc.*, 44, 335 (1949).
- [207] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953).
- [208] Y. Dodge, G. Melfi, *Premier Pas en Simulation*, pp.37-52, Springer (2008).
- [209] W. L. Dunn, J. K. Shultis, *Exploring Monte Carlo Method*, pp.47-67, Elsevier (2012).
- [210] D. P. Landu, and K. binder, *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, 2nd edition. Cambridge University Press (2005).
- [211] I. T. Dimov, *Monte Carlo Method for Applied Scientist*, World Scientific (2008).
- [212] R. Y. Rubinstein, and D. P. Kroese, *Simulation and the Monte Carlo Method*, Second edition. Wiley (2008).
- [213] D. P. Kroese, T. Taimier, and Z. I. Botev, *Handbook of Monte Carlo Method*, Wiley (2011).
- [214] A. P. J. Jansen, *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Reactions*, Springer (2012).
- [215] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [216] E. Fermi, *Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente*, *Z. Physik*, 48, 73 (1928).
- [217] (a) P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the electron*, *Proc. Roy. Soc. London*, A117, 610 (1928). (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, A118, 351 (1928).
- [218] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [219] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, *Phys. Rev.*, 136, 864 (1964).
- [220] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, *Phys. Rev.*, 140, 1133 (1965).
- [221] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Phys. Rev. A*, 38, 3098 (1988).
- [222] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [223] J. P. Perdew, and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1992).
- [224] Z. Wu and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*, *Phys. Rev. B*, 73, 235116 (2006).

- [225] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett, 77, 3865 (1996).
- [226] F. Giustino, *Materials Modeling Using Density Functional Theory, Properties and Predictions*, Oxford University Press (2014).
- [227] D. J. Singh, and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Second edition, Springer (2006).
- [228] D. S. Sholl, and J. A. Steclel, *Density Functional Theory-A practical Introduction*, Wiley (2009).
- [229] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer (2003).
- [230] R. M. Martin, *Electronic Structure*, Cambridge University press (2004).
- [231] Mao-Hua. Du, K. Biswas, *Anionic and Hidden Hydrogen in ZnO*, Phys. Rev. Lett, 106, 115502 (2011).
- [232] S. G. Koch, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Photoconductive Detection of Tetrahedrally Coordinated Hydrogen in ZnO*, Phys. Rev. Lett, 108, 165501 (2012).
- [233] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, W. M. Hlaing Oo, *Hydrogen in bulk and nanoscale ZnO*, Physica B, 376–377, 690 (2006).
- [234] S. J. Jokela, M. D. McCluskey, *Structure and stability of O-H donors in ZnO from high pressure and infrared spectroscopy*, Phys. Rev. B, 72, 113201 (2005).
- [235] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *Infrared Spectroscopy of Hydrogen in ZnO*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, B13, H.3.2.1. (2004).
- [236] G.A. Shi, M. Stavola, S.J. Pearton, M. Thieme, E.V. Lavrov, J. Weber, *Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO*, Phys. Rev. B, 72, 195211 (2005).
- [237] G.A. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola, S.J. Pearton, “*Hidden hydrogen*” in as-grown ZnO, Appl. Phys. Lett, 85, 5601 (2004).
- [238] Z.Q. Chen, A. Kawasuso, Y. Xu, H. Naramoto, X.L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, T. Ohdaira, *Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam*, Phys. Rev. B, 71, 115213 (2005).
- [239] Y. H. Shin, M. D. Kim, J. E. Oh, M. S. Han, S. G. Kim, K. S. Chung, *Hydrogenation and Annealing Effects in n-Type ZnO Bulk Samples*, J. Kor. Phys. Society, 53, 2504 (2008).
- [240] T. Li, T. S. Heng, H. K. Liang, N. N. Bao, T. P. Chen, J. I. Wong, J. M. Xue, J. Ding, *Strong green emission in ZnO films after H₂ surface treatment*, J. Phys. D: Appl. Phys, 45, 185102 (2012).
- [241] Y. Li, M. Zhong, T. Tokizono, I. Yamada, G. Bremond, and Jean-Jacques. Delaunay, *Stability of hydrogen incorporated in ZnO nanowires by plasma treatment*, Nanotechnology, 22, 435703 (2011).

- [242] X. Xue, T. Wang, X. Jiang, J. Jiang, C. Pan, and Y. Wu, *Interaction of hydrogen with defects in ZnO nanoparticles – studied by positron annihilation, Raman and photoluminescence spectroscopy*, Cryst. Eng. Comm, 16, 1207 (2014).
- [243] W. Chen, L. Zhu, Y. Li, L. Hu, Y. Guo, H. Xu, Z. Ye, *Origin of highly stable conductivity of H plasma exposed ZnO films*, Phys.Chem. Chem. Phys, 15, 17763 (2013).
- [244] S. G. Koch, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Interplay between interstitial and substitutional hydrogen donors in ZnO*, Phys. Rev. B, 89, 235203 (2014).
- [245] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Stability of Polar Oxide Surfaces*, Phys. Rev. Lett, 86, 3811 (2001).
- [246] A. Calzolari, M. Bazzani, A. Catellani, *Dipolar and charge transfer effects on the atomic stabilization of ZnO polar surfaces*, Surf. Sci, 607, 181 (2013).
- [247] N. Moll, Y. Xu, O. T. Hofmann, and P. Rinke, *Stabilization of semiconductor surfaces through bulk dopants*, New Journal of Physics, 15, 083009 (2013).
- [248] J. V. Lauritsen, S. Porsgaard, M. K. Rasmussen, M. C. R. Jensen, R. Bechstein, K. Meinander, B. S. Clausen, S. Helveg, R. Wahl, G. Kresse, and F. Besenbacher, *Stabilization Principles for Polar Surfaces of ZnO*, acsNANO, 5, 5987 (2011).
- [249] R. Wahl, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, and G. Kresse, *Stabilization mechanism for the polar ZnO(000 $\bar{1}$)-O surface*, Phys. Rev. B, 87, 085313 (2013).
- [250] M. A. Gluba, N. H. Nickel, *Phase diagrams of polar surface reconstructions of zinc oxide*, Physica B, 407, 2871 (2012).
- [251] Po-Liang. Liu, and Yu-Jin. Siao, *Ab initio study on preferred growth of ZnO*, Scripta. Mater, 64, 483 (2011).
- [252] D. Scarano, S. Bertarione, G. Spoto, A. Zecchina, C. Otero Areán, *FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide*, Thin. Sol. Films, 400 (2001) 50.
- [253] A. Wander, N. M. Harrison, *An ab Initio Study of Hydrogen Adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0)*, J. Phys. Chem. B, 105, 6191 (2001).
- [254] J. B. Lopes Martins, E. Longo, O. D. Rodríguez Salmon, V. A. A. Espinoza, C. A. Taft, *The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an Oniom Study*, Chem. Phys. Lett, 400, 481 (2004).
- [255] R. Lindsay, E. Michelangeli, B. G. Daniels, T. V. Ashworth, A. J. Limb, G. Thornton, A. Gutiérrez-Sosa, A. Baraldi, R. Larciprete, S. Lizzit, *Impact of Defects on the Surface Chemistry of ZnO(000 $\bar{1}$)-O*, J. Am. Chem. Soc, 124, 7117 (2002).
- [256] M. Kunat, U. Burghaus, Ch. Wöll, *Adsorption of hydrogen on the polar O–ZnO surface: a molecular beam study*, Phys. Chem. Chem. Phys, 5, 4962 (2003).

- [257] J. B. L. Martins, C. A. Taft, S. K. Lie, E. Longo, *Lateral interaction of CO and H₂ molecules on ZnO surfaces: an AM1 study*, J. Molec. Struc. (Theochem), 528, 161 (2000).
- [258] J. Yu, M. Shafiei, M. Breedon, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *A comparison of forward and reverse bias operation in a Pt/nanostructured ZnO Schottky diode based hydrogen sensor*, Procedia. Chemistry, 1, 979 (2009).
- [259] O. Melikhova et al, *Hydrogen absorption in thin ZnO films prepared by pulsed laser deposition*, J. of Alloys and Compounds, 580, S40 (2013).
- [260] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *Heterolytic Adsorption of H₂ on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface: An ab initio SPC Cluster Model Study*, J. Phys. Chem. B, 103, 2689 (1999).
- [261] B. Meyer, *First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen*, Phys. Rev. B, 69, 045416 (2004).
- [262] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, *Theoretical Investigation of the Chemisorption of H₂ and CO on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface*, Inorg. Chem, 37, 5482 (1998).
- [263]- R. Wahab, F. Khan, N. Ahmad, Hyung-Shik Shin, J. Musarrat, and A. A. Al-Khedhairi, *Hydrogen Adsorption Properties of Nano- and Microstructures of ZnO*, J. Nanomaterials, 542753 (2013).
- [264] A. B. Usseinov, E. A. Kotomin, A. T. Akilbekov, Y. F. Zhukovskii, J. Purans, *Hydrogen adsorption on the ZnO (1100) surface: ab initio hybrid density functional linear combination of atomic orbitals calculations*, Phys. Scr, 89, 045801 (2014).
- [265] S. Bai, T. Guo, Y. Zhao, R. Luo, D. Li, A. Chen, C. C. Liu, *Mechanism enhancing gas sensing and first-principle calculations of Al-doped ZnO nanostructures*, J. Mater. Chem. A, 1, 11335 (2013).
- [266] H. Xu, W. Fan, A. L. Rosa, R.Q. Zhang, Th. Frauenheim, *Hydrogen and oxygen adsorption on ZnO nanowires: A first-principles study*, Phys. Rev. B, 79, 073402 (2009).
- [267] A. Calzolari, A. Catellani, *Water Adsorption on Non polar ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Surface: A Microscopic Understanding*, J. Phys. Chem. C, 113, 2896 (2009).
- [268] A. Wander, N. M. Harrison, *The stability of polar oxide surfaces: The interaction of H₂O with ZnO(0001) and ZnO(000 $\bar{1}$)*, J. Chem. Phys, 115, 2312 (2001).
- [269] J. Beheshtian, A. A. Peyghan, Z. Bagheri, *Adsorption and dissociation of Cl₂ molecule on ZnO nanocluster*, Appl. Surf. Sci, 258, 8171 (2012).
- [270] C. Wongchoosuk, S. Choopun, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, *Au-doped zinc oxide nanostructure sensors for detection and discrimination of volatile organic compounds*, Mater. Res. Innov, 13, 185 (2009).

- [271] J. S. Wright, W. Lim, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, J. L. Johnson, A. Ural, *Nitride and oxide semiconductor nanostructured hydrogen gas sensors*, *Semicond. Sci. Technol*, 25, 024002 (2010).
- [272] Y. Gai-Yu, D. Kai-Ning, L. Jun-Qian, *The First-principles Calculations of H₂S Adsorption and Decomposition on the ZnO (0001) Surface*, *Chinese. J. Struct. Chem*, 29, 1139 (2010).
- [273] Q. Yuan, Ya-Pu. Zhao, L. Li, T. Wang, *Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer*, *J. Phys. Chem. C*, 113, 6107 (2009).
- [274] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, *Ab initio calculations of NO₂ and SO₂ chemisorption onto non-polar ZnO surfaces*, *Sensors and Actuators B*, 142, 179 (2009).
- [275] D. Sánchez- Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Density functional method for very large systems with LCAO basis sets*, *Int. J. Quant. Chem*, 65, 453 (1997).
- [276] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garca, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *The Siesta method for ab initio order-N materials simulation*, *J. Phys: Condens. Matter*, 14, 2745 (2002).
- [277] N. Troullier, J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, *Phys. Rev. B*, 43, 1993 (1991).
- [278] J. P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density functional approximations for many-electrons systems*, *Phys. Rev. B*, 23, 5048 (1981).
- [279] Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, Z. Hongtao, *First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000 $\bar{1}$) surface structures*, *J. Semicond*, 31, 082001 (2010).
- [280] T. Nakamura, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, *Near-surface structure of polar ZnO surfaces prepared by pulsed laser deposition*, *Thin. Sol. Films*, 559, 88 (2014).
- [281] Cong-sheng. Tian, Xin-liang. Chen, J. Ni, Jie-ming. Liu, De-kun. Zhang, Q. Huang, Y. Zhao, Xiao-dan. Zhang, *Transparent conductive Mg and Ga co-doped ZnO thin films for solar cells grown by magnetron sputtering:H₂ induced changes*, *Solar Energ. Mater. Sol. Cells*, 125, 59 (2014).
- [282] A. Agrawal, T. Ahmad Dar, P. Sen, *Structural and Optical Studies of Magnesium Doped Zinc Oxide Thin Films*, *J. Nano. Electron. Phys*, 5, 02025 (2013).
- [283] Q. Xu, Xiu-Wen. Zhang, Wei-Jun. Fan, Shu-Shen. Li, Jian-Bai. Xia, *Electronic structures of wurtzite ZnO, BeO, MgO and p-type doping in Zn_{1-x}Y_xO (Y = Mg, Be)*, *Comput. Mater. Sci*, 44, 72 (2008).
- [284] Hsin-Ying Lee, Li-Ren Lou, and Ching-Ting Lee, *ZnBeMgO Alloys and UV Optoelectronic Applications*, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume 2, Devices and Nano-Engineering*, Chapitre 9, ed by Zhe Chuan Feng, pp.309-338, CRC Press (2013).

- [285] R. Dutta, N. Mandal, *Mg doping in wurtzite ZnO coupled with native point defects: A mechanism for enhanced n-type conductivity and photoluminescence*, Appl. Phys. Lett, 101, 042106 (2012).
- [286] B. Meyer, *First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen*, Phys. Rev. B, 69, 045416 (2004).
- [287] Yu-jin. Siao, Po-Liang. Liu, Yen-Ting. Wu, *Ab initio Study of Atomic Hydrogen on ZnO Surfaces*, Appl. Phys. Express, 4, 125601 (2011).
- [288] S. E. Chamberlin, C. J. Hirschmugl, S.T. King, H. C. Poon, D. K. Saldin, *Role of hydrogen on the ZnO(000 $\bar{1}$)-(1 \times 1) surface*, Phys. Rev. B, 84, 075437 (2011).
- [289] A. Singh, S. Chaudhary, and D. K. Pandya, *Hydrogen incorporation induced metal-semiconductor transition in ZnO:H thin films sputtered at room temperature*, Appl. Phys. Lett, 102, 172106 (2013).
- [290] A. B. Usseinov, E. A. Kotomin, A. T. Akilbekov, Yu. F. Zhukovskii, J. Purans, *Hydrogen induced metallization of ZnO (1 $\bar{1}$ 00) surface: Ab initio study*, Thin. Sol. Films, 553, 38 (2014).
- [291] J. Jia, D. Shi, J. Zhao, and B. Wang, *Metallization of ZnO nanowires from partial hydrogen adsorption*, Nanotechnology, 18, 455708 (2007).
- [292] H. Xu, W. Fan, A. L. Rosa, R. Q. Zhang, and Th. Frauenheim, *Hydrogen and oxygen adsorption on ZnO nanowires: A first-principles study*, Phys. Rev. B, 79, 073402 (2009).
- [293] Y. Liu, T. Hang, Y. Xie, Z. Bao, J. Song, H. Zhang, E. Xie, *Effect of Mg doping on the hydrogen-sensing characteristics of ZnO thin films*, Sensors and Actuators B, 160, 266 (2011).
- [294] H. Pan, J. Luo, H. Sun, Y. Feng, C. Poh, J. Lin, *Hydrogen storage of ZnO and Mg doped ZnO nanowires*, Nanotechnology, 17, 2963 (2006).
- [295] J. Singh, M. S. L. Hudson, S. K. Pandey, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava, *Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires*, Intern. J. Hydrogen. Energy, 37, 3748 (2012).

Theoretical study of defects in ZnO; effect of hydrogen

Abstract

Nowadays, ZnO becomes more attractive because of its contribution to the development of new electronic components in photonics and optoelectronics. To achieve this goal, the mastery of p and n doping, the role of point defects and surface phenomena becomes unavoidable. On the other hand the role of hydrogen in a material such as ZnO is very important, however, many of its properties remain poorly understood and unspecified irreversibly.

In the present work, we studied some properties related to the presence of hydrogen in the bulk and on the surface of ZnO using atomistic methods.

First, we studied the thermal stability of hydrogen in ZnO and the effect of point defects on the hydrogen stability using the Kenitic Monte Carlo (KMC) method. We have then determined the nature of so-called 'Hidden Hydrogen'. It appears that the hidden hydrogen is constituted of substitutional hydrogen (H_O) and H_2 molecule. The thermal stability of various forms of hydrogen in ZnO was also discussed in detail. Knowing that other factors may have an influence on the thermal stability we focused specifically on the oxygen vacancies (V_O). During thermal annealing we realized that they play a very important role in the control of the thermal stability of hydrogen in ZnO.

On the other hand we investigated the effect of the hydrogen adsorption on the structural, electronic and optical properties of the ZnO(000 $\bar{1}$) polar surface with and without doping by using the density functional theory (DFT) method.

The obtained results show that the adsorption of hydrogen on the O-terminated ZnO surface changes significantly the structural, electronic and optical properties of such surfaces. For completeness we have not neglected the study of doping of the ZnO(000 $\bar{1}$) surface by Mg atoms because we suspected a change in the properties of the surface. Our suspicions were justified because the results obtained by DFT show that the adsorption of hydrogen is more favorable on a ZnO(000 $\bar{1}$) surface doped with Mg than an undoped surface. In addition we have shown that the ZnO(000 $\bar{1}$) surface prepared under O-rich growth conditions are most suitable for the adsorption of hydrogen than surfaces prepared under Zn-rich conditions.

Keywords: Zinc Oxide, Density Functional Theory, Kenitic Monte Carlo, Adsorption, Hydrogen, Point defects, Thermal annealing, Doping, Polar surface.

دراسة نظرية لدور العيوب في مركب أكسيد الزنك: تأثير الهيدروجين

ملخص

يعتبر أكسيد الزنك مركب هام لتطوير الجيل القادم من الأجهزة الإلكترونية، الضوئية والبصرية الإلكترونية. من أجل تحقيق هذا الهدف، من الضروري الإلمام بدور و تأثير التطعيم من نوع p و n ، العيوب النقطية والظواهر المرتبطة بالسطح في هذا المركب. يلعب الهيدروجين دورا هاما في التأثير على خواص أكسيد الزنك. فالهيدروجين في هذا المركب يعتبر ذرة مانحة ضحلة و هو منتشر سريع أيضا. لم يتم فهم مشكلة الثبات الحراري لذرات الهيدروجين بطريقة نهائية لحد الساعة.

في هذا البحث قمنا بدراسة بعض الظواهر المرتبطة بدور و تأثير الهيدروجين على بعض الخواص ذات الصلة في كل من بلورات و سطح أكسيد الزنك.

أولاً، تم تطبيق طريقة Monte Carlo الحركية (KMC) لدراسة الاستقرار الحراري للهيدروجين في أكسيد الزنك وكذلك التأثير المحتمل للعيوب النقطية على هذا الاستقرار. تم تأكيد طبيعة وتركيب ما يسمى بـ "الهيدروجين الخفي" في أكسيد الزنك. يتكون الهيدروجين الخفي من كل من الهيدروجين البديل (H_0) وجزيئات الهيدروجين (H_2). لقد تمت دراسة و مناقشة الاستقرار الحراري لمختلف الروابط هيدروجين - عيوب نقطية تحت تأثير المعالجة الحرارية بالتفصيل. لقد تبين أن فجوات الأكسجين تلعب دورا مهما جدا في تحديد الاستقرار الحراري لذرات الهيدروجين في مركب أكسيد الزنك.

من ناحية أخرى، تم استخدام نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة تأثير امتزاز الهيدروجين على الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية لسطح مركب أكسيد الزنك من نوع ($000\bar{1}$) غير المطعم وكذلك السطح المطعم بذرات المغنيسيوم Mg. النتائج المتحصل عليها تبين أن امتزاز الهيدروجين يؤثر إلى حد كبير على بنية و خصائص سطح أكسيد الزنك ($000\bar{1}$) ، ويتعلق مدى هذا التأثير بكمية الهيدروجين الملتصقة بالسطح. من جانب آخر، تم تقديم دراسة مقارنة لتأثير الهيدروجين الملتصق على خصائص سطح أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالمغنيسيوم Mg. ولقد تبين أن امتزاز الهيدروجين هو أكثر سهولة على السطح المطعم بالمغنيسيوم منه على السطح غير المطعم، وهذا ما يجعل أكسيد الزنك المطعم بالمغنيسيوم و المركب $Mg_xZn_{1-x}O$ أكثر كفاءة لتطبيقات تخزين أو استشعار عن بعد غاز الهيدروجين من أكسيد الزنك النقي و غير المطعم. من ناحية أخرى، تظهر نتائجنا أن امتزاز الهيدروجين على السطح المطعم بالمغنيسيوم أفضل من السطح المعد في ظروف غنية بالأكسجين.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك، نظرية دالة الكثافة، مونت كارلو، الامتزاز، الهيدروجين، العيوب النقطية، المعالجة الحرارية، التطعيم، السطح القطبي.

Résumé

L'oxyde de zinc est un matériau qui devient de plus en plus attractif à cause de son apport dans le développement de la nouvelle génération de composants électroniques, photoniques et optoélectroniques. Pour cela, la maîtrise du dopage, du rôle des défauts ponctuels et des phénomènes de surface devient incontournable. D'un autre côté le rôle de l'hydrogène n'est pas des moindres, il joue un rôle très implorant dans un matériau comme ZnO, cependant, beaucoup de ses propriétés restent jusqu'à ce jour incomprises et non déterminées d'une façon définitive.

Dans ce présent travail nous avons étudié quelques propriétés liées à la présence de l'hydrogène dans le volume de ZnO ainsi que sur sa surface à l'aide de méthodes atomistiques.

Dans un premier temps, nous avons étudié, à l'aide de la méthode de Monte Carlo Cinétique (KMC), la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO ainsi que l'effet des défauts ponctuels sur cette stabilité. Nous avons ensuite déterminé la nature de ce qu'on appelle 'hydrogène invisible', il s'agit du substitutionnel d'hydrogène (H_O) et de la molécule H_2 . La stabilité thermique des différentes formes de l'hydrogène dans ZnO a été également discutée en détail. Sachant que d'autres éléments peuvent avoir une influence sur la stabilité thermique nous nous sommes intéressés particulièrement aux lacunes d'oxygène (V_O). Nous nous sommes rendu compte que celles-ci jouent un rôle très important dans le contrôle de la stabilité thermique de l'hydrogène dans ZnO au cours d'un recuit thermique.

D'autre part, nous avons étudié, par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'effet de l'adsorption de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et optiques sur la surface polaire ZnO(000 $\bar{1}$) avec et sans dopage. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'hydrogène sur cette surface change considérablement les propriétés structurales, électroniques et optiques d'une telle surface. Pour être complet nous n'avons pas omis l'étude du dopage de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) par des atomes Mg, parce que nous soupçonnions un changement dans les propriétés de cette surface. Nos soupçons s'avéraient justifiés car les résultats obtenus par DFT montrent que l'adsorption de l'hydrogène est plus favorable sur une surface ZnO(000 $\bar{1}$) dopée par Mg que sur une surface non dopée. En plus nous avons mis en évidence que les surfaces ZnO(000 $\bar{1}$) : Mg préparées sous des conditions de croissance riches en oxygène sont plus adéquates pour l'adsorption de l'hydrogène que les surfaces préparées sous des conditions riches en zinc.

Mots clefs : l'Oxyde de zinc, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Monte Carlo Cinétique, adsorption, hydrogène, défauts ponctuels, recuit thermique, dopage, surface polaire.