UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité :

Physique des matériaux

Par :

Oussama Djellal et Chaimaa Zaoui

Thème :

Étude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopé au Fer préparées par PECVD :Expériences associées aux calculs DFT

Soutenu publiquement le : **30 / 06 / 2025** Devant les jury composé de :

Dr. Houatis Djamal	MCA	U. Médéa	Président
Dr. Boukaoud Abdelalli	MCA	U. Médéa	Examinateur
Dr. Haireche Sofiane	MCA	U. Médéa	Encadreur

Année universitaire :2024/2025

Dédicace

Avec toute notre affection et notre reconnaissance, nous dédions ce mémoire à ceux qui ont été des acteurs clés dans notre parcours académique… À nos chers parents, qui nous ont offert un amour inconditionnel et un soutien indéfectible. Votre présence, vos encouragements et vos sacrifices ont été notre plus grande source de motivation. Ce mémoire est le fruit de notre travail, mais aussi de votre dévouement.

À nos chers frères et sœurs, compagnons de route et piliers de notre vie, qui ont toujours été notre soutien et notre force. À ceux avec qui nous partageons un lien indéfectible et une fraternité sincère.

Nous vous dédions ce travail en témoignage de notre gratitude pour chaque instant de soutien, chaque parole d'encouragement et chaque geste bienveillant. Vous avez toujours été notre source de fierté et de motivation, et grâce à vous, notre parcours est plus beau et plus fort.

À nos professeurs, qui ont su nous guider avec sagesse et bienveillance, en partageant avec nous leur savoir et leur passion. Merci pour votre patience et vos précieux enseignements.

À nos amis et collègues, compagnons de route, qui ont partagé avec nous les joies et les défis de cette aventure. Votre soutien et votre amitié ont été inestimables.

Enfin, à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à notre réussite, nous vous adressons notre sincère reconnaissance.Avec toute notre gratitude et notre respect.

Djellal Oussama et Zaoui Chaimaa

Remerciement

Avant tout, nous rendons hommage à Allah, le Tout-Puissant, qui nous a guidés sur le chemin du savoir et nous a donnés la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous remercions sincèrement notre encadreur, **Dr. Haireche Sofiane**, maître de conférences à l'université de Médéa, pour son encadrement bienveillantes conseils précieux et son soutien indéfectible tout au long de cette étude.Sa confiance et sa disponibilité ont été d'une aide précieuse, et nous lui en sommes profondément reconnaissants.

Notre gratitude s'étend aussi aux membres du jury, Monsieur **Houatis Djamal**, Monsieur **Boukaoud Abdelalli** , pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail, ainsi que pour leurs remarques et suggestions constructives qui ont permis son amélioration.

Cette recherche a été réalisée au laboratoire de physique de l'université de Médéa, sous la supervision de Monsieur **S. Mouloud**. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour son accueil et pour nous avoir permis d'intégrer son laboratoire. Nous remercions également tous les membres des laboratoires de physique et d'écologie de l'université de Médéa, dont la collaboration et l'assistance ont été d'un grand soutien. Un grand merci à Madame **K. Louz**, ingénieure du laboratoire informatique, et à Monsieur **R. Mazari**, pour leur aide précieuse dans l'accès et l'utilisation des ressources HPC pour notre projet. Nous souhaitons également exprimer notre gratitude à Madame **M. Benhaoua**, ingénieure en caractérisation infrarouge, ainsi qu'à Madame **Dr. N. S. Gasmi**, docteur à la faculté des sciences, pour leur assistance technique. Nos remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique (SM) de l'université de Médéa, dont l'enseignement de qualité et le dévouement ont enrichi notre parcours académique.

Nous remercions aussi les ingénieurs ayant contribué aux travaux de caractérisation microscopique et optique, dont l'apport a été essentiel pour l'avancement de cette étude.

Enfin, nos pensées les plus sincères vont à nos chers parents, qui ont été une source inépuisable de soutien, d'encouragement et de motivation Nous remercions toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail., sans oublier nos ami(e)s, dont l'appui et la bienveillance ont été inestimables tout au long de cette aventure.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude combinée, théorique et expérimentale, des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ainsi que sur leur modélisation par simulation *ab initio*. L'approche théorique adoptée repose sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), mise en œuvre à l'aide du code CASTEP, basé sur la méthode des pseudopotentiels et utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les simulations ont été menées sur des supercellules périodiques de ZnO à structure wurtzite de dimensions $2 \times 2 \times 2$, tant dans l'état non dopé que dopé au fer (Fe).

Sur le plan expérimental, des couches minces de ZnO non dopées et dopées au fer, avec des concentrations allant de 0 à 10 %, ont été élaborées par la méthode PECVD. Les films obtenus ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques d'analyse, notamment la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible, réalisées au sein du laboratoire de physique de l'Université de Médéa. Les résultats expérimentaux ont montré que l'énergie de la bande interdite (gap) varie en fonction du taux de dopage, avec un rapport atomique Fe/Zn compris entre 0 et 1. Les valeurs du gap optique déterminées par la méthode de Tauc se situent entre 2,83 eV et 3,12 eV, avec une absorbance de 0,8 cm^{-1}.

Par ailleurs, les propriétés mécaniques ont également été étudiées par calcul *ab initio*. Les constantes élastiques, notamment le module de Young (E = 110,87599 GPa) et la constante de Lamé (λ = 93,53102 GPa), ont été déterminées, apportant un éclairage complémentaire sur le comportement mécanique du matériau.

Grâce à ses propriétés remarquables, le ZnO présente un large éventail d'applications potentielles, notamment dans les cellules photovoltaïques, les matériaux conducteurs transparents, les transducteurs, les électrodes, les capteurs et les dispositifs catalytiques.

Mots-clés

Oxyde de Zinc, Couche mince, Gap optique, CASTEP, PECVD, Dopage, DFT, Fer (Fe).

Abstract

This work focuses on the combined theoretical and experimental investigation of zinc oxide (ZnO) thin films deposited using the Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique, along with *ab initio* simulations. The theoretical approach is based on Density Functional Theory (DFT), implemented via the CASTEP code, which employs the pseudopotential method and the Generalized Gradient Approximation (GGA). Simulations were carried out on periodic supercells of wurtzite-structured ZnO with dimensions of $2 \times 2 \times 2$, both in the undoped state and doped with iron (Fe).

Experimentally, ZnO thin films—both pure and Fe-doped with concentrations ranging from 0% to 10% were synthesized using the PECVD method. The deposited films were characterized using various analytical techniques, including infrared (IR) spectroscopy and UV-Visible spectroscopy, conducted in the Physics Laboratory of the University of Médéa. Experimental results revealed that the optical band gap varied with the doping concentration, with Fe/Zn atomic ratios ranging from 0 to 1. The optical band gap, determined using the Tauc method, was found to lie between 2,83 eV et 3,12 eV, with an absorbance value of 0,8 cm^{-1}.

Furthermore, the elastic properties of ZnO were investigated through *ab initio* calculations. The calculated elastic constants include Young's modulus (E = 110,87599 GPa) and Lamé's first parameter (λ = 93,53102 GPa), providing deeper insight into the material's mechanical behavior.

Due to its remarkable properties, ZnO is widely used in various applications, particularly in the design of photovoltaic cells, transparent conductive materials, transducers, electrodes, sensors, and catalytic systems.

Keywords

Zinc Oxide, Thin Film, Optical Band Gap, CASTEP, PECVD, Doping, DFT, Iron (Fe).

ملخص

يتناول هذا العمل دراسةً مشتركة، نظرية وتجريبية، للطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المُحضّرة باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي في الطور البخاري بمساعدة البلازما (PECVD)، بالإضافة إلى نمذجتها باستخدام المحاكاة من المستوى الأول (ab initio). وتعتمد المقاربة النظرية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، والمُطبّقة باستخدام برنامج CASTEP، القائم على طريقة الجهود الكامنة الزائفة، مع اعتماد تقريب التدرج المعمم (GGA). وقد تم تنفيذ المحاكاة على خلايا فائقة دورية (supercells) من ZnO ذات بنية وورتزيت (Wurtzite) بأبعاد 2×2×2، في حالتيه النقيّة والمطعّمة بالحديد (Fe).

أما من الجانب التجريبي، فقد تم تحضير طبقات رقيقة من ZnO، نقيّة ومطعّمة بالحديد بنسب تراوحت بين 0% و10%، باستخدام تقنية PECVD. وتم تحليل الطبقات المترسّبة باستخدام عدد من التقنيات التحليلية، من بينها التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي-المرئي، وذلك في مخبر الفيزياء بجامعة المدية. وقد أظهرت النتائج التجريبية أن فجوة الطاقة (band gap) تتغير حسب نسبة التطعيم، حيث تراوحت نسبة Fe/Zn بين 0 و1. وتم تحديد قيم فجوة الطاقة البصرية باستخدام طريقة Tauc، والتي تراوحت بين 2.83 eV و3.12 eV، مع امتصاصية قدرها $0.8\ cm^{-1}$.

إضافة إلى ذلك، تمّت دراسة الخواص الميكانيكية للمادة باستخدام الحسابات النظرية من المستوى الأول، حيث تم تحديد الثوابت المرنة، بما في ذلك معامل يونغ (E = 110.87599 GPa) وثابت لامي (λ = 93.53102 GPa)، مما وفّر رؤية إضافية حول السلوك الميكانيكي للمادة.

ونظراً لخصائصه الفيزيائية والكيميائية المتميزة، يحظى أكسيد الزنك (ZnO) باهتمام واسع في العديد من التطبيقات المحتملة، بما في ذلك الخلايا الكهروضوئية، والمواد الناقلة الشفافة، والمحوّلات، والأقطاب الكهربائية، وأجهزة الاستشعار، والأنظمة التحفيزية.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد الزنك، الطبقات الرقيقة، فجوة الطاقة البصرية، CASTEP، PECVD، التطعيم، DFT، الحديد (Fe).

Abréviation

Abréviation	Définition
ALCVD	Atomique Layer Chemical Vapor Deposition.
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition.
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
Cij	Constantes élastiques
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
DRX	Diffraction des rayons X.
$\mathbf{E}_g$	Énergie de gap.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
IR	Spectrophotométrie infrarouge.
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition.
LDA	Approximation de la densité locale.
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition.
PVD	Physical Vapor Deposition ou PVD.
PP	Pseudo potentiel.
PW	Plane Wave.
PLD	Pulsed laser deposition.
RF	Radio Fréquence.
TCO	Transparent conducting oxide.
ITO	Oxyde d'indium étain.

Table des matières

1 Bibliographie de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au Fer : 18

1.1 Introduction . . . 18

1.2 Matériaux TCO (oxydes transparents conducteurs) . . . 18

1.3 Exploration des différents types de TCO (ZnO) . . . 19

1.3.1 Couches minces . . . 19

1.3.2 Nanomatériaux . . . 23

1.4 Sources naturelles de l'oxyde de zinc a l'écorce terrestre . . . 26

1.5 Méthodes expérimentales d'élaboration du ZnO . . . 26

1.6 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé au Fer . . . 31

1.6.1 Propriétés structurales . . . 31

1.6.2 Propriétés morphologiques . . . 34

1.7 Propriétés électroniques . . . 37

1.8 Propriétés optiques . . . 40

1.9 Autres propriétés du ZnO en tant que semi-conducteur . . . 41

1.9.1 Propriétés thermiques . . . 41

1.9.2 Propriétés mécaniques . . . 42

2 Techniques d'élaboration et de caractérisation 50

2.1 Introduction . . . 50

2.2 Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD . . . 50

2.3 Mécanismes de croissance des couches minces . . . 52

2.3.1 Notion des couches minces . . . 52

2.4 Mécanismes de la croissance cristalline . . . 53

2.5 Technique de la croissance cristalline PECVD . . . 54

2.5.1 Four tubulaire à trois zones (Chambre de réaction) . . . 55

2.5.2 Contrôle Du débit d'Oxygène et d'Argon . . . 56

2.5.3 Générateur de plasma . . . 57

2.5.4 Vide primaire . . . 57

2.6 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions contenant le Zn et le Fe 58
2.6.1 Découpage 58
2.6.2 Nettoyage 59
2.6.3 Séchage 61
2.6.4 Préparation de la solution initiale 62
2.6.5 Précautions de manipulation 62
2.6.6 Précurseur initial ($ZnCl_2$) pour ZnO non dopé 63
2.7 Cinétique de la PECVD 64
2.8 Dopage par chlorure de fer (II) 64
2.9 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD 65
2.10 Traitement thermique 66

3 Méthodologie et modèles théoriques 70
3.1 Introduction 70
3.2 Equation de Schrödinger 71
3.3 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) 72
3.4 Théorie de la fonctionnelle de densité DFT 73
3.5 Densité électronique 73
3.6 Théorèmes de Hohenberg-Kohn 74
3.7 Approximation de Kohn-Sham 74
3.8 Procédure de résolution des équations de Khon-Sham 75
3.9 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation 76
3.9.1 L'Approximation de Densité Locale (LDA) 76
3.10 Approximation des ondes planes (PW) 77
3.11 Approximation des ondes planes augmentées (APW) 77
3.12 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes 78
3.13 Approximation du pseudo-potentiel (PP) 79
3.14 Conclusion 80

4 Résultats et discussions 84
4.1 Introduction 84
4.2 Simulation par CASTEP 84
4.2.1 Test de convergence des paramètres E_{cut} 85
4.2.2 Test de convergence des paramètres NKpoint 86
4.3 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé 87
4.3.1 Optimisation géométrique 87

4.4 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au Fer 87
4.4.1 Structure de bandes 88
4.4.2 IV.4.2. Densité d'états Totale et Partielles (DOS) 90
4.4.3 Densité des charges de ZnO non dopé et dopé au Fer à 2D 92
4.5 Propriétés élastiques de l'oxyde de zinc non dopé 94
4.6 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc non dopé 96
4.6.1 Conductivité optique [24,25] 96
4.6.2 Fonction diélectrique 98
4.6.3 Indice de réfraction 100
4.6.4 Spectre de réflexion 101
4.6.5 Spectre absorption 103
4.7 Propriétés optiques obtenues par IR 105
4.7.1 Principe de la spectroscopie infrarouge : 106
4.8 Propriétés optiques obtenues par UV-Visible 107
4.8.1 Energie de gap (Méthode Tauc) 108

Table des figures

1.1 Schéma de la structure d'une cellule solaire 20
1.2 Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière 20
1.3 chéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO 21
1.4 schéma d'un transistor à effet de champ basé sur l'oxyde de zinc 22
1.5 Mécanisme de détection des gaz tel que le CO basé sur une couche mince de ZnO . . 22
1.6 Schéma d'un transistor à effet de champs. 23
1.7 Distribution du potentiel à travers un nanofil de ZnO 24
1.8 Principe de séparation de charges sous illumination 24
1.9 Couleurs et formes cristallines du minéral de la zincite du groupe des oxydes avec un échantillon synthétique 27
1.10 Les principaux procédés de dépôt des couches minces 28
1.11 Schéma de principe d'une réaction CVD 29
1.12 Schéma de principe de la technique de dépôt de vapeur chimique 30
1.13 Représentation des structures de ZnO : (a) cubique RocKsalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite. 31
1.14 Structures cristallines des sept types de ZnO en fonction de la pression de transformation des phases (les atomes de Zn sont en gris et les atomes d'O sont en rouge) . . 32
1.15 Nanostructures et nano fleurs de ZnO 35
1.16 Images de microscope confocal tridimensionnel de films minces de ZnO préparés via le système OA-UMVD sous différents θs 35
1.17 Schéma représentant l'évolution morphologique des nanostructures induite par la concentration de dopant à différents stades successifs 37
1.18 Image TEM de nanoparticules de ZnO dopées à 1 % en Fe 37
1.19 (a) Structure de bandes de ZnO , (b) Structure de bandes du ZnO près du point Γ . 39
1.20 Structure de bande de sept types ZnO 39
1.21 Le coefficient d'extinction (K) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les films minces de ZnO non dopés et dopés au Fe 41

2.1 Schéma illustrant le principe de la croissance cristalline par la technique (CVD) . . . 50
2.2 Zones réactives dans la chambre de déposition de la technique CVD 51
2.3 Couche obtenue par une croissance :(a) de type Volmer-Weber, (b) de type Franck-Van derMerwe. (c)de type Stranski-Krastanov 53
2.4 Schéma de la nucléation des couches minces 54
2.5 Technique de la croissance cristalline PECVD 55
2.6 Four tubulaire à trois zones. 55
2.7 Diagramme de chauffage au niveau des zones de four 56
2.8 Contrôle de flux des gaz 56
2.9 (a) Générateur de plasma, (b) Commande du plasma 57
2.10 Pompe primaire 58
2.11 Outils utilisés pour la découpe des substrats 59
2.12 Nettoyage des lames et de leurs supports 60
2.13 Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports 61
2.14 Séchage 61
2.15 Substrats après nettoyage. 62
2.16 Photo microscopique de la surface d'un substrat 62
2.17 Moyens de précautions 63
2.18 Balance de précision ($\Delta m = 10^{-3}$ g) 64
2.19 Précurseur initial 65
2.20 Couches minces de l'oxyde de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations 67

3.1 Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham 76
3.2 Schéma illustrant la distribution de la maille élémentaire en sphères atomiques et dans la région interstitielle 77
3.3 Représentation schématique du cycle d'auto-cohérence dans le contexte de la DFT . . 79
3.4 Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde 80

4.1 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure 86
4.2 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de NKpoint 86
4.3 Structures du ZnO pur et du ZnO dopé au fer à différentes concentrations 87
4.4 Structures de bandes pour le ZnO pure et dopé au Fer avec diverses concentrations . 89
4.5 TDOS et PDOS de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations 92
4.6 Densité de charge de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations . . . 94
4.7 Conductivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photons pour ZnO (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 50%,(c) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100% . . 97

4.8 Fonction diélectrique $\varepsilon(Re)$ et $\varepsilon(Im)$ avec l'énergie pour ZnO (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 50%, (c) : ZnO dopé au Fer 75%et (e) : ZnO dopé au Fer 100%. . . 99
4.9 Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k) avec l'incidente énergie photonique a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100% 101
4.10 Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100% 102
4.11 Coefficient absorption optique $\alpha(\Omega)$ avec l'énergie des photons incidents (a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100% 104
4.12 Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 25%, (c) : ZnO dopé au Fer 50%, (d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100% 105
4.13 Spectrophotomètre infrarouge IR 105
4.14 Spectre IR de l'oxyde de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD 107
4.15 représentation schématique de spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1800) 108
4.16 spectrophotomètre UV-Visible 108
4.17 Spectre de $(\alpha.h\nu(eV).cm^{-1})^2$ en fonction de $h\nu(eV)$ 109

Liste des tableaux

1.1 Propriétés structurale des deux phases de l'oxyde de Zinc [54] 31
1.2 Paramètres de maille (en Å) selon différentes méthodes de calcul 33
1.3 Paramètres de maille et taille de cristallite pour ZnO dopé à différents niveaux. . . . 34
1.4 energies et gaps électroniques selon différentes structures cristallines 38
1.5 Quelques propriétés optiques de ZnO 41
1.6 Valeur de Cij à pression ambiante pour ZnO en unités GPa 42

2.1 Caractéristiques du générateur du plasma 57
2.2 Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc 63
2.3 Propriétés chimique et physique de chlorure de Fer (II) 64
2.4 Paramètres expérimentaux 65

4.1 Énergie de gap de l'oxyde de zinc non dopé 89
4.2 Constantes d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66} du tenseur C_{ij} pour l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 2$ non dopé 95

Introduction générale

Face à la transition énergétique et à la nécessité d'innover en matière de matériaux durables, les oxydes transparents conducteurs (TCO) attirent une attention croissante. Ces matériaux, déposés sous forme de couches minces, allient transparence optique dans le spectre visible et conductivité électrique, ce qui les rend indispensables pour de nombreuses applications technologiques vertes telles que les cellules photovoltaïques, les écrans à faible consommation et les fenêtres intelligentes [1].

Parmi les TCO, l'oxyde de zinc (ZnO) se distingue par ses propriétés remarquables. C'est un semi-conducteur de type (II-VI) non toxique, possédant des caractéristiques semi-conductrices, photoconductrices et piézoélectriques. Il peut également servir de guide d'onde optique. Le ZnO adopte une structure cristalline hexagonale de type Wurtzite et possède une large bande interdite estimée entre 3,3 et 3,4 eV, avec un coefficient de transmission atteignant environ 80 % dans le spectre visible et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [2–4].

La synthèse de couches minces de ZnO peut se faire par plusieurs techniques, notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le dopage du ZnO avec divers éléments (Fe, Sb, Mn, Co, Al, Mg) permet d'ajuster ses propriétés structurales, électroniques et optiques. Ce dopage introduit des niveaux d'énergie supplémentaires entre la bande de conduction et la bande de valence, affectant la structure électronique globale du matériau [5].

Le procédé PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) constitue une variante avancée de la méthode CVD. Il permet la fabrication de couches minces homogènes sur divers types de substrats avec un contrôle précis de l'épaisseur. Contrairement au CVD classique qui repose sur l'élévation de température, le PECVD utilise un plasma pour activer les réactions chimiques des précurseurs gazeux, nécessitant une faible masse moléculaire et une pression de vapeur élevée [6].

Par ailleurs, les méthodes de calcul de la structure électronique, notamment les approches ab initio fondées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ont gagné en importance. Elles permettent de modéliser des systèmes complexes, prédire les propriétés de nouveaux matériaux et remplacer, dans certains cas, les expériences de laboratoire. Le code CASTEP, basé sur l'approche DFT et les ondes planes avec pseudopotentiels, est utilisé pour calculer l'énergie totale de l'état fondamental des matériaux [7].

Malgré l'abondance des recherches sur le ZnO, dont témoignent plus de 50 000 publications annuelles, une compréhension exhaustive de ses propriétés reste limitée. La sensibilité extrême de ses caractéristiques structurales, optiques et électroniques aux conditions de synthèse rend difficile la reproductibilité des résultats. De plus, les effets des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène, ainsi que du dopage métallique, sur la structure de bande et la conductivité restent encore mal élucidés. La coexistence de plusieurs phases cristallines du ZnO, aux propriétés physico-chimiques distinctes, complique davantage la standardisation des résultats.

Face à ces défis, notre étude a pour objectif de synthétiser et caractériser des couches minces de ZnO pur et dopé au fer par la méthode PECVD, afin d'évaluer leurs propriétés structurales, optiques, électriques et mécaniques. Le mémoire est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente les propriétés générales du ZnO et les méthodes classiques de dépôt des couches minces, en mettant en évidence son rôle en tant que TCO.
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode PECVD appliquée à l'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopé avec le chlorure de fer (II).
- Le troisième introduit la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), avec un focus sur les approximations utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation.
- Enfin, le quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux et numériques obtenus, permettant de classifier les matériaux $Zn_xFe_{1-x}O$ en fonction de leurs applications potentielles.

Bibliographie

[1] D. Lamb et S. J. C. Irvine, « Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD », Thin Solid Films, vol. 518, no 4, p. 1222-1224, 2009.

[2] S. Benramache et B. Benhaoua, « Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique », Superlattices and Microstructures, vol. 52, no 4, p. 807-815, 2012.

[3] K. Guergouri et L. Arab, « Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », 2012.

[4] H. Nassima, « Synthèse chimique et caractérisation des couches nanométriques de ZnO pur et dopé », Thèse de doctorat, Université d'Oran.

[5] S. Meddad, « Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces ZnO-Mg-Ag réalisées par évaporation thermique sous vide », Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines et de la Métallurgie Amar Laskri, Annaba, 2020.

[6] S. Hadjadj, « Calcul par la méthode de Monte Carlo des probabilités de la réactivité à la surface lors de la déposition d'une couche mince a-Si :H par le procédé PECVD », Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.

[7] H. Charrouf, « Caractérisation par calculs ab initio des propriétés physiques des composés à base d'yttrium pour des applications thermoélectriques », Thèse de doctorat, 2023.

Chapitre 1

Bibliographie de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au Fer :

1.1 Introduction

les oxydes transparents conducteurs (TCO) représentent des matériaux exceptionnels, en raison de leur double caractéristique de conductivité électrique et de transparence dans le domaine du spectre visible. Ces propriétés les positionnent comme des candidats idéaux pour de nombreuses applications, notamment en optoélectronique, en photovoltaïque et dans les systèmes de fenêtres électrochromiques [1].

Le premier chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique qui met en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc, ainsi que les techniques classiques employées pour sa synthèse en couches minces. Par la suite, une attention particulière est accordée à son utilisation en tant qu' les oxydes transparents conducteurs (TCO).

1.2 Matériaux TCO (oxydes transparents conducteurs)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont reconnus depuis le début du XXe siècle, avec l'oxyde de cadmium (CdO) identifié par Bädeker et ses collaborateurs en 1907 [2]. Ce matériau affichait une résistivité de $1{,}2 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \mathrm{cm}$, ce qui le place dans un ordre de grandeur sensiblement supérieur à celui des métaux, comme le cuivre, dont la résistivité est de $1{,}7 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \mathrm{cm}$. Le rapport des résistivités entre ces deux substances est donc d'environ 1000. Malgré cela, le CdO a trouvé des applications dans les composants optoélectroniques, bien que ses effets nocifs et toxiques soient souvent ignorés. Il convient de souligner que l'oxyde de cadmium est dangereux pour la santé et peut polluer l'environnement. Une étude toxicologique a révélé que l'exposition au CdO sous forme de nanoparticules peut entraîner des inflammations du système respiratoire, pouvant entraîner une

nécrose des tissus pulmonaires [3]. À partir des années 1940, le nombre d'oxydes transparents conducteurs (TCO) découverts a considérablement augmenté. Parmi ceux-ci, l'oxyde d'étain (Sn_2O_3) peut être dopé avec divers éléments, tels que le chlore, l'antimoine ou le fluor. Un autre OTC largement utilisé dans l'industrie optoélectronique actuelle est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (In_2O_3:Sn), connu sous l'acronyme ITO. L'ITO est notamment employé comme électrode dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans de téléphones portables et de télévisions [4]. Cependant, un oxyde transparent conducteur (TCO) prometteur se distingue par sa relative innocuité pour l'environnement, à l'exception de son impact sur les milieux aquatiques. Cet oxyde est l'oxyde de zinc (ZnO), qui est à la fois un bon conducteur et peu coûteux. L'intérêt pour le ZnO ne cesse de croître, comme en témoigne l'augmentation continue du nombre d'articles publiés à son sujet, en raison de ses nombreuses applications. Parmi celles-ci, on peut citer son utilisation comme contact dans les cellules photovoltaïques, comme couche protectrice contre les rayonnements ultraviolets, ainsi que dans la dégradation des polluants [4]. L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur appartenant à la famille des TCO. Il présente des propriétés cristallines, électriques et optiques qui le rendent particulièrement adapté aux applications optoélectroniques, notamment dans le domaine photovoltaïque. Sa bande interdite est de nature directe, avec une valeur variant de 3,3 eV à 3,4 eV [5].Une conductivité électrique variable et une transmission dans le domaine visible supérieure à 80 % caractérisent ces matériaux. De plus, leurs composants sont très abondants dans la croûte terrestre, bien qu'ils puissent être toxiques [6]. Il est transparent dans le spectre visible ainsi que dans le proche infrarouge (IR), ce qui lui confère une grande importance dans l'industrie, où il peut être utilisé comme détecteur de pression [7].

1.3 Exploration des différents types de TCO (ZnO)

1.3.1 Couches minces

Cellules solaires

Les avancées significatives observées ces dernières années dans le domaine des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont notables. La structure fondamentale d'une cellule solaire est représentée dans la figure 1:

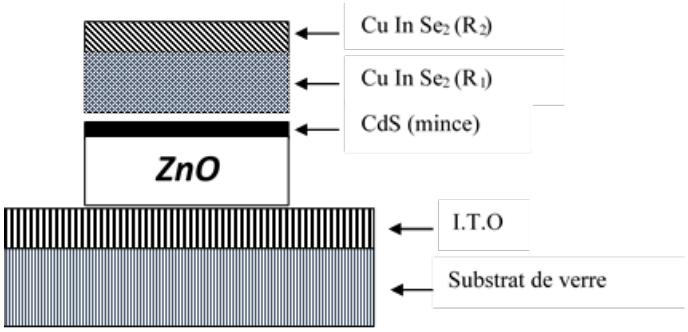


FIG. 1.1: Schéma de la structure d'une cellule solaire

Une étude récente a révélé que l'utilisation du ZnO en surface, dans certaines conditions, peut également améliorer l'efficacité des cellules solaires. Les auteurs montrent que, selon la méthode de fabrication, le ZnO peut présenter une surface plus ou moins rugueuse. Cette rugosité est un facteur crucial pour la performance des cellules solaires, car une surface plus rugueuse favorise la diffusion de la lumière dans le matériau (voir Figure 2). Cela prolonge le parcours des photons et augmente les chances d'absorption de la lumière, libérant ainsi davantage de porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend des paramètres technologiques de dépôt, ce qui souligne l'importance de leur contrôle [8].

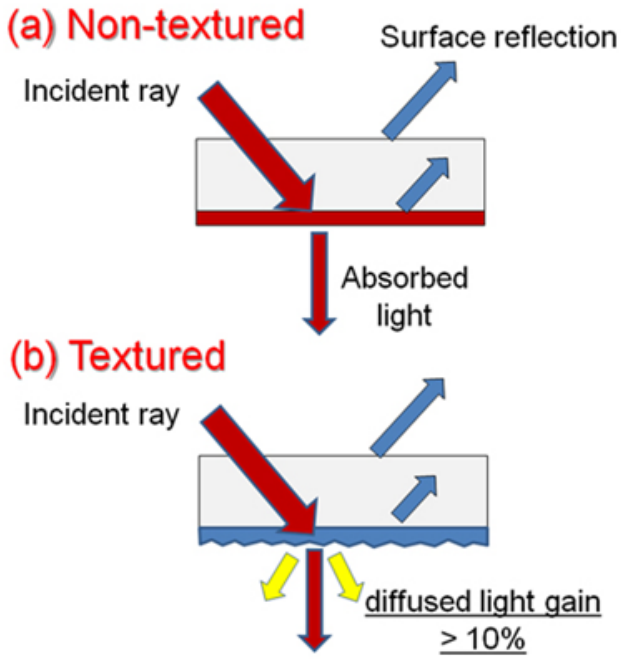


FIG. 1.2: Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [8]

Diodes électroluminescentes

À l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) repose sur la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Tout comme le nitrure de gallium, l'oxyde de zinc, grâce à sa large bande interdite de 3,37 eV, est également utilisé dans la fabrication de

diodes électroluminescentes, notamment pour l'émission de lumière bleue. Bien que ces deux matériaux partagent des propriétés similaires, le ZnO présente certains avantages par rapport au GaN, notamment une énergie de liaison de l'exciton plus élevée (60 meV contre 21 meV pour le GaN), Cela lui confère de potentielles capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Toutefois, la fabrication de couches de type p stables à partir de ZnO présente des défis importants, essentielles à la réalisation des LED. Par conséquent, les travaux de recherche se concentrent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN, visant à exploiter les avantages offerts par ces deux matériaux [9].

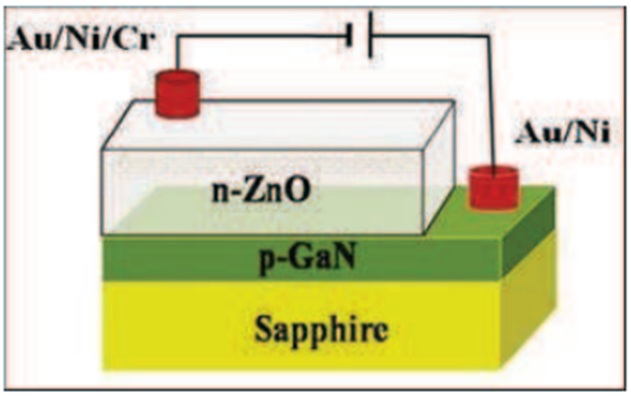


FIG. 1.3: Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [9]

Applications en Spintronique

La spintronique exploite l'influence du spin sur la conduction électrique, et ses principes reposent sur des études des propriétés de transport des métaux ferromagnétiques. Son développement a été propulsé en 1988 avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et connaît aujourd'hui une croissance rapide. Ce phénomène quantique se manifeste dans des structures de films minces composées d'alternances de couches ferromagnétiques et non magnétiques, entraînant une réduction notable de la résistance lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. La spintronique ouvre la voie à des applications majeures, la plus notable étant son utilisation dans la lecture des disques durs. Une approche pour obtenir des matériaux fortement polarisés en spin à température ambiante consiste à synthétiser de nouveaux oxydes ferromagnétiques présentant une haute température de Curie. Cela s'effectue en dopant des oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques, permettant ainsi la création d'oxydes magnétiques dilués, tels que le TiO2 ou le ZnO dopé au cobalt. Un exemple emblématique des avancées récentes en spintronique est le transistor à effet de champ à spin (SFET), qui repose sur les propriétés ferromagnétiques des matériaux DMS. La Figure 4 illustre un transistor SFET fabriqué à partir d'oxyde de zinc [10] .

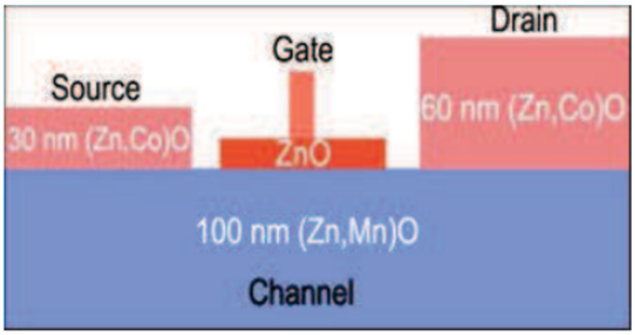


FIG. 1.4: schéma d'un transistor à effet de champ basé sur l'oxyde de zinc [10]

Détection de gaz

Le ZnO a montré une réactivité envers divers gaz (tels que l'éthanol, l'acétone, le CO2, le CO, etc.) et a été largement étudié sous forme de couches minces. Les caractéristiques d'un capteur de gaz dépendent de plusieurs éléments, parmi lesquels la surface spécifique, qui a été considérablement augmentée grâce à l'émergence des nanostructures. La monocristallinité des nanofils, des nano-bandes et des nanotubes, de plus, leurs petites dimensions facilitent les phénomènes de transport de charges au sein du matériau. De plus, l'unidimensionnalité de ces nano-objets leur confère un rapport de forme élevé, ce qui se traduit par une sensibilité accrue à la détection des gaz [11].

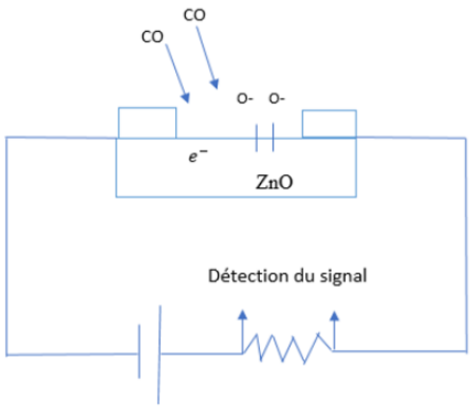


FIG. 1.5: Mécanisme de détection des gaz tel que le CO basé sur une couche mince de ZnO [11]

Le principe de détection des gaz sur un matériau semi-conducteur repose sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et les gaz, ce qui entraîne une variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz pouvant être détectés incluent l'hydrogène (H_2), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H-5OH), le gaz de pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3) [12,13].

1.3.2 Nanomatériaux

Transistor à effet de champ

Les propriétés semi-conductrices du ZnO ont été explorées dans le secteur de l'électronique numérique, en particulier en ce qui concerne les transistors à effet de champ. En effet, l'application d'un potentiel électrique génère un champ électrique au sein du semi-conducteur, Cela affecte la forme et la conductivité du canal par lequel se déplacent les porteurs de charge, comme l'illustre la figure 6 [14].

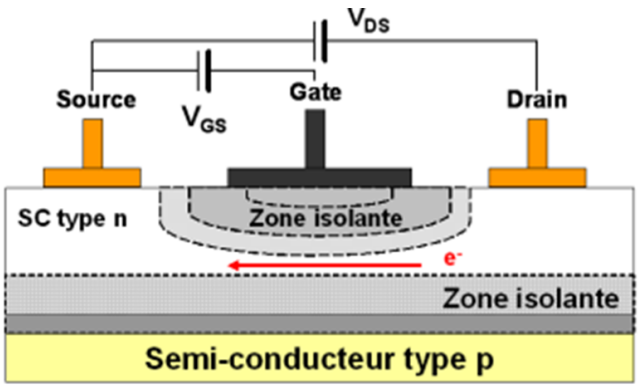


FIG. 1.6: Schéma d'un transistor à effet de champs.

La configuration du canal de conduction change en fonction des potentiels drain-source (VDS) et gate-source (VGS).

Piézoélectricité

La non-existence d'un centre de symétrie dans la structure cristalline du ZnO confère à ce matériau des propriétés piézoélectriques. Lors de l'application d'une contrainte mécanique, un déplacement des barycentres des charges positives et négatives se produit, ce qui engendre un moment dipolaire induit selon la relation suivante :$P_i = d_{ij}T_j$ [15]

P_i : vecteur de polarisation piézoélectrique

d_{ij} : le tenseur des constantes piézoélectriques (à champ électrique nul)

T_j : vecteur contrainte

i= 1, 2 ou 3 et = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6.

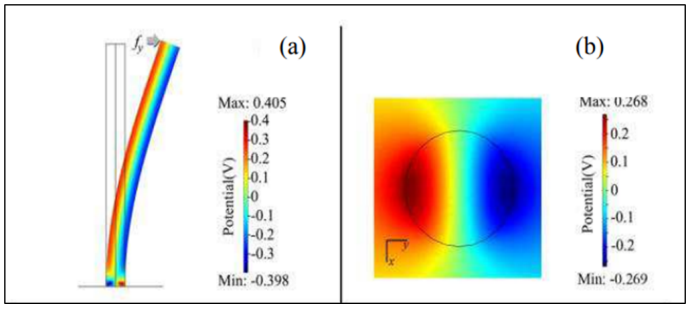


FIG. 1.7: Distribution du potentiel à travers un nanofil de ZnO (Ø 50 nm ; L 600 nm) soumis à une contrainte latérale de 80 nN. (a) Perspective latérale et (b) perspective supérieure

Laser

L'Oxyde de Zinc est un semi-conducteur caractérisé par un large gap d'environ 3,37 eV et une énergie excitonique (pour une paire électron-trou) de 60 meV, ce qui favorise une émission dans le domaine ultraviolet à température ambiante (25 meV). Ce matériau est considéré pour la fabrication de lasers, même si une concentration élevée de porteurs de charge est souvent nécessaire dans ce type d'application. Grâce à sa grande énergie excitonique, le processus de recombinaison électron-trou est efficace et nécessite une faible énergie d'activation, qui doit néanmoins dépasser 25 meV pour être activée à température ambiante [16].

Photovoltaïque

Le ZnO a également été largement étudié dans le domaine photovoltaïque, notamment pour les cellules solaires nanostructurées. L'hétérojonction formée entre deux types de semi-conducteurs, p et n, génère un courant induit par les photons de la lumière. Lorsque le semi-conducteur de type n (ZnO) est en contact avec le type p, une zone de déplétion se forme, accompagnée de l'établissement d'un champ électrique. Dans cette zone, les électrons et les trous se recombinent. Lorsqu'elle est exposée à la lumière, l'énergie des photons et le champ électrique facilitent la séparation des charges, ce qui génère un courant (Figure 1.8) [11].

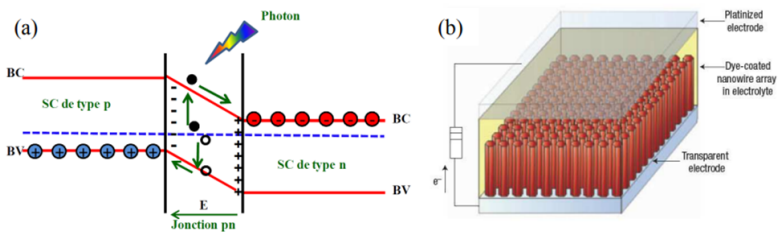


FIG. 1.8: Principe de séparation de charges sous illumination (a), et cellule photovoltaïque à base de nanofils de ZnO (b) [17]

Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont basées sur le silicium ou utilisent des jonctions multiples, atteignant des rendements d'environ 25 % [18] et 35 % [19], respectivement, en laboratoire. Les cellules solaires de troisième génération, appelées cellules solaires sensibilisées par colorants (DSSC), sont moins coûteuses à produire, mais leur efficacité est encore inférieure. De nombreux colorants ont été étudiés pour améliorer les performances de ces cellules, mais sans résultats significatifs. Une autre approche consiste à travailler sur l'anode, qui est généralement constituée d'un oxyde métallique (TiO_2, SnO_2, ZnO). Ces anodes étaient souvent synthétisées sous forme de films dont l'épaisseur dépassait la longueur de diffusion des électrons, limitant ainsi les performances de la cellule [20,21]. L'élaboration d'anodes à base de nanostructures d'oxydes métalliques a permis d'améliorer les propriétés de diffusion électronique et de collecte des charges [17]. L'augmentation de la surface spécifique permet d'adsorber une plus grande quantité de colorant, ce qui améliore le taux de transfert électronique. Des nanostructures aux dimensions contrôlées améliorent également le transport des charges entre le colorant, l'anode en oxyde métallique et l'électrode transparente, en diminuant les distances de diffusion (Figure 1.8 (b)) [11] .

Bulk (massif)

L'industrie du caoutchouc constitue le principal débouché de l'oxyde de zinc, absorbant à elle seule 57 % de la demande mondiale. Une faible incorporation, de l'ordre de 3 à 5 %, permet d'activer efficacement le processus de vulcanisation. En revanche, des teneurs plus élevées, comprises entre 20 et 30 %, contribuent à améliorer la conductivité thermique, renforcer la résistance à l'usure et ralentir le vieillissement du caoutchouc.

Par ailleurs, l'oxyde de zinc joue un rôle essentiel dans l'industrie de la peinture, où il est prisé pour ses multiples propriétés. Il confère un excellent pouvoir couvrant, améliore la tenue des couleurs dans le temps, renforce la durabilité des revêtements et offre une protection efficace contre les rayons ultraviolets grâce à sa capacité à les absorber.

L'oxyde de zinc trouve également de nombreuses applications dans l'industrie céramique, notamment dans la production de verre, de porcelaine et de matériaux frittés. Son ajout permet de réduire le coefficient de dilatation thermique tout en améliorant la stabilité mécanique sous contrainte. Par ailleurs, il est un composant clé dans la fabrication des varistances, en raison de ses remarquables propriétés de non-linéarité électrique lorsqu'il est dopé avec de faibles concentrations d'oxydes métalliques tels que le bismuth ou le praséodyme. Cette caractéristique en fait un matériau de choix pour la protection des dispositifs électroniques, en particulier dans les infrastructures à haute tension telles que les stations électriques. Enfin, l'oxyde de zinc se distingue également par d'autres atouts notables : il est non toxique, économiquement avantageux, et compatible avec de nombreux procédés industriels [22].

Moléculaire

Le zinc oxide (ZnO) est un composé polyvalent aux nombreuses applications. Dans le domaine de la protection solaire, il est couramment utilisé dans les crèmes solaires en raison de sa capacité à bloquer les rayons ultraviolets (UV), offrant ainsi une protection efficace contre les effets nocifs du soleil. Par ailleurs, grâce à ses propriétés semi-conductrices, le ZnO joue un rôle essentiel dans la fabrication de transistors et de diodes. En tant que pigment blanc, il est également intégré dans les peintures, vernis, plastiques et caoutchoucs. De plus, le ZnO sert de support pour des catalyseurs dans diverses réactions chimiques, notamment pour l'abattement des oxydes d'azote (NOx). Dans le secteur médical, il est utilisé dans des onguents pour traiter certaines affections cutanées, en raison de ses propriétés antimicrobiennes. Enfin, le ZnO trouve des applications Photocatalytiques, telles que dans la fabrication de vitres autonettoyantes et de ciments dépolluants, en raison de sa capacité à décomposer les polluants organiques sous l'effet de la lumière [23].

1.4 Sources naturelles de l'oxyde de zinc a l'écorce terrestre

Le ZnO est un semi-conducteur binaire II-VI qui présente un gap énergétique de 3.37eV à la température ambiante. Ceci le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite.

La bande interdite ou gap optique est l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Cette valeur varie pour le ZnO entre 3.30 et 3.37 eV [24]. Le ZnO est caractérisé par une conduction de type n. Sa masse volumique est de l'ordre de 5.605g/cm3. Son indice de réfraction varie entre 1,7 et 2,2 pour les films minces et il est égal 2à l'état massif pour une longueur d'onde de 587nm [24].

L'oxyde de zinc (ZnO) se présente naturellement sous le nom de zincite, qui tire son appellation de sa composition en zinc, dérivée de l'allemand "zinc". Sa formule chimique est (Zn, Mn)O, avec une composition de 91,17 % de ZnO et 8,83 % de MnO. Bien que le zincite soit un minéral rare et généralement insignifiant, il est présent dans presque tous les pays du monde, à l'exception d'un seul. Sa couleur orange vif, très caractéristique, est due à des impuretés d'oxyde de manganèse. Ce minéral constitue la forme naturelle de l'oxyde de zinc, et on le trouve notamment dans les célèbres mines de zinc et de manganèse de Sterling Hill et Franklin, situées dans le New Jersey, aux États-Unis [25].

1.5 Méthodes expérimentales d'élaboration du ZnO

Une couche mince désigne une fine pellicule de matériau déposée sur un substrat, dont l'épaisseur fortement réduite jusqu'à atteindre l'échelle du micromètre, voire du nanomètre confère au système un caractère quasi bidimensionnel. Cette réduction dimensionnelle induit des modifications notables



FIG. 1.9: Couleurs et formes cristallines du minéral de la zincite du groupe des oxydes avec un échantillon synthétique

des propriétés physiques du matériau, souvent distinctes de celles observées à l'état massif, en raison de la dominance des effets de surface, des contraintes d'interface et des phénomènes quantiques [26].

La distinction fondamentale entre un matériau à l'état massif et sa version sous forme de couche mince réside dans l'influence des effets de surface. Dans un matériau massif, les contributions des interfaces sont négligeables en raison de la prédominance du volume, tandis que dans une couche mince, les phénomènes liés aux surfaces et aux interfaces deviennent déterminants. À mesure que l'épaisseur diminue, ces effets bidimensionnels s'intensifient, modifiant profondément les propriétés physiques du matériau. En revanche, lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil critique, les influences de surface s'estompent progressivement, permettant au matériau de retrouver les comportements caractéristiques de son état massif [26].

Il existe un large éventail de techniques de dépôt de couches minces, chacune étant plus ou moins adaptée en fonction de la nature du matériau à déposer et des caractéristiques souhaitées pour la couche obtenue. Pour un même matériau, plusieurs méthodes peuvent être envisagées, le choix final dépendant de divers critères tels que la compatibilité avec le substrat, les contraintes technologiques, les coûts de mise en œuvre, ainsi que les performances attendues en termes de stabilité thermique et temporelle. Les principales approches utilisées sont présentées à (figure 1.10) [27].

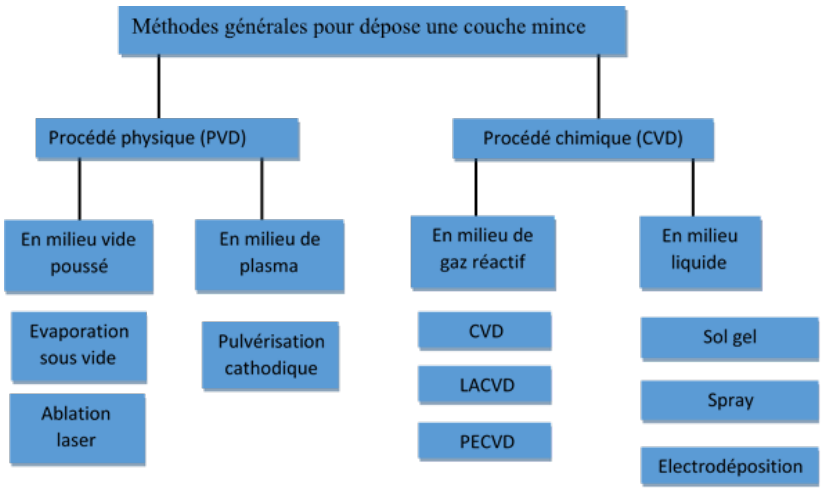


FIG. 1.10: Les principaux procédés de dépôt des couches minces

Dépôt chimique en phase vapeur

Comme son nom l'indique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour Chemical Vapor Deposition) est un procédé permettant de synthétiser des couches minces à partir de précurseurs sous forme gazeuse. Ce procédé repose sur une ou plusieurs réactions chimiques, généralement endothermiques, qui se produisent à la surface du substrat pour former le matériau souhaité. Parmi les mécanismes réactionnels impliqués, on trouve notamment les réactions de déplacement, d'oxydation, de réduction, de dismutation, ainsi que la décomposition thermique de composés volatils. L'ensemble de ces réactions peut être représenté par une équation générale caractéristique des procédés CVD :

$$AX_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow X_{(s)} + AB_{(g)} \tag{1.1}$$

Dans cette équation, les réactifs AX et B doivent impérativement être présents en phase gazeuse. Toutefois, il est également possible d'utiliser des précurseurs liquides ou en solution, à condition qu'ils soient facilement vaporisables, comme nous le verrons par la suite. Le produit d'intérêt, X, doit se déposer sous forme solide afin de constituer la couche mince recherchée, tandis que les autres produits issus de la réaction appelés (coproduits) demeurent en phase gazeuse et sont évacués du système [28].

Traditionnellement, les réactions chimiques associées au procédé CVD sont réalisées dans un réacteur dédié. Cependant, en raison de la complexité des phénomènes en jeu, les résultats obtenus peuvent parfois se révéler imprévisibles. La maîtrise de ces réacteurs requiert une compréhension approfondie de plusieurs domaines clés, notamment la mécanique des fluides, les mécanismes de transport de masse et de chaleur, ainsi que la cinétique des réactions chimiques. Le schéma de principe et les différentes étapes caractéristiques d'un processus CVD au sein d'un réacteur sont présentés à la Figure 1.11 [28].

La qualité de la couche mince obtenue est étroitement liée aux conditions expérimentales appliquées à chaque étape du procédé. Des paramètres clés tels que la pression interne du réacteur, la température du substrat et la composition chimique de la phase gazeuse influencent de manière significative la structure, la morphologie et les propriétés finales du dépôt [28].

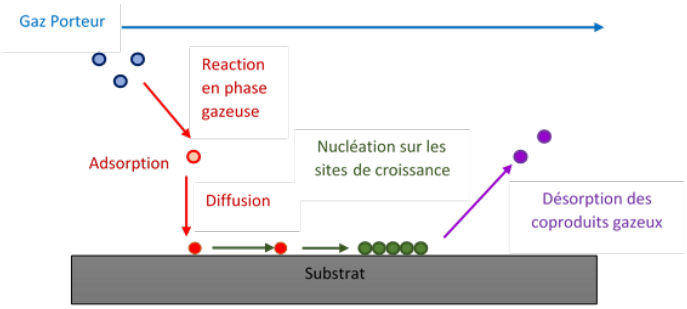


FIG. 1.11: Schéma de principe d'une réaction CVD

Déposition chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) :

Le dépôt de vapeur chimique assisté par plasma (PECVD) est un processus de dépôt de films minces sous vide à basse température, qui joue un rôle clé dans l'industrie des semi-conducteurs. Sa capacité à appliquer des revêtements sur des surfaces sensibles à la chaleur le distingue des procédés CVD traditionnels. Dans le CVD classique, la chaleur est appliquée au substrat ou à son environnement immédiat pour initier les réactions chimiques. Des gaz précurseurs réactifs sont introduits dans la chambre de dépôt, où ils peuvent réagir directement avec les surfaces ou se combiner pour former des composés qui se déposent en films sur le substrat. Le PECVD repose sur des réactions chimiques provoquées par des gaz précurseurs, permettant le passage d'un état gazeux à un état solide. Le plasma, qui contient une proportion élevée d'atomes ionisés, est généralement généré par un courant de radiofréquence, bien qu'elle puisse également être produite par courant alternatif ou direct. Ce processus s'effectue généralement à des pressions inférieures à 0,1 Torr, ce qui permet de maintenir des températures de substrat relativement basses, allant de la température ambiante jusqu'à 350 °C. En utilisant le plasma pour fournir une partie de l'énergie nécessaire au dépôt, le PECVD permet de revêtir les substrats à des températures plus basses, limitant ainsi le stress sur les interfaces des films minces et favorisant des liaisons plus solides. Le PECVD est également connu sous le terme dépôt de vapeur chimique assisté par plasma (PACVD). Pour les applications semi-conductrices classiques, le substrat est placé dans la chambre de dépôt entre deux électrodes parallèles : une électrode mise à la terre et généralement une électrode alimentée en RF. La température du substrat est maintenue entre 250 et 350 °C. Des gaz précurseurs tels que le silane (SiH4) et l'ammoniac (NH3) sont mélangés à des gaz inertes comme l'argon (Ar) ou l'azote (N2) pour contrôler les processus. Ces gaz sont introduits dans la chambre au moyen d'un dispositif en forme de douche situé au-dessus du substrat, ce qui

permet de répartir les gaz de manière uniforme. Le plasma est généré par une décharge électrique (100 – 300 eV) entre les électrodes, formant une gaine lumineuse autour du substrat qui fournit l'énergie thermique nécessaire aux réactions chimiques. Les réactions se produisent initialement dans le plasma, où les molécules de gaz précurseurs entrent en collision avec des électrons très énergisés. Ces électrons se déplacent ensuite vers le substrat via le flux de gaz, où ils réagissent et sont absorbés, permettant ainsi la croissance des films. Les sous-produits chimiques sont désorbés et évacués, complétant le processus de dépôt. Des débits de gaz plus élevés peuvent augmenter les taux de dépôt, ce qui, en association avec les températures de fonctionnement, influence des propriétés telles que l'épaisseur, la dureté ou l'indice de réfraction [29].

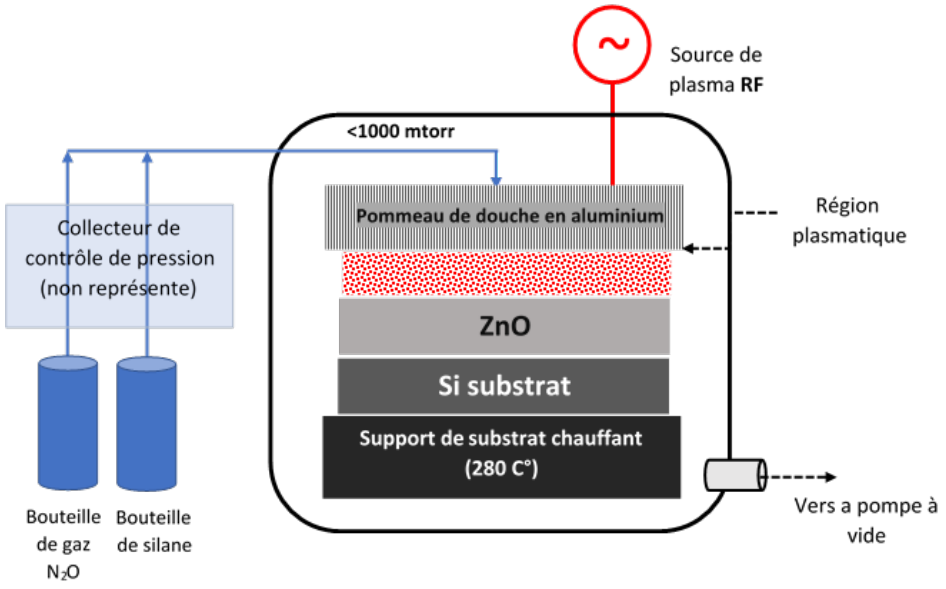


FIG. 1.12: Schéma de principe de la technique de dépôt de vapeur chimique

Il existe plusieurs techniques de dépôt utilisées pour l'élaboration de couches minces de ZnO, chacune présentant des caractéristiques adaptées à des applications spécifiques. La déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PACVD) constitue une version avancée du procédé CVD classique, où une puissance électrique fournie par une bobine d'induction ou des électrodes génère un plasma dans le réacteur [30]. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) regroupe un ensemble de méthodes fondées sur la vaporisation d'un matériau solide ou liquide sous vide poussé, suivie de sa condensation sur le substrat [31-33]. Parmi ces méthodes, l'évaporation thermique consiste à chauffer un matériau condensé à haute température afin d'en obtenir la vaporisation, puis à condenser la vapeur sur le support [34-39]. La pulvérisation cathodique, quant à elle, repose sur la création d'un plasma à faible pression (1 à 10 Pa), généré par une différence de potentiel entre une cathode (cible) et une anode (parois ou porte-substrat) [40,41] La technique d'électrodéposition permet le dépôt d'une fine couche métallique à partir d'un bain électrolytique contenant le matériau désiré [42]. L'épitaxie par jet moléculaire est une méthode d'évaporation sous vide ultra-élevé (10^{-8} à 10^{-12} Torr), où les

éléments purs sont chauffés dans des cellules d'effusion de Knudsen, permettant un contrôle atomique précis du dépôt [43,45]. Du côté des méthodes chimiques humides, la technique sol-gel se distingue par sa polyvalence dans la synthèse de matériaux à l'échelle nanométrique [46-48], tandis que la spray pyrolyse est largement employée pour le dépôt de couches minces d'oxydes semi-conducteurs, notamment dans les cellules photovoltaïques [49]. En parallèle, la technique d'ablation laser utilise des impulsions laser de haute énergie pour vaporiser une cible solide et former une couche mince sur un substrat [50-52]. Enfin, le broyage à billes à haute énergie, ou mécanosynthèse, repose sur l'agitation intense d'un mélange de poudres et de billes dans un récipient scellé, une méthode développée dans les années 1960 par John Benjamin [31,53].

1.6 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé au Fer

1.6.1 Propriétés structurales

À l'état naturel, l'oxyde de zinc, également appelé zincite, peut cristalliser selon trois phases cristallographiques distinctes : la phase wurtzite, la phase blende et la phase rocksalt. Ces différentes structures sont illustrées dans la (Figure 1.13).

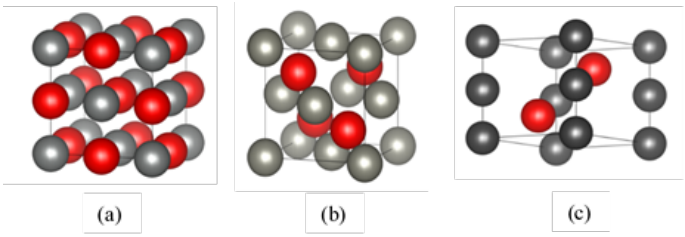


FIG. 1.13: Représentation des structures de ZnO : (a) cubique RocKsalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.

	Structure wurtzite	**Structure cubique**
Paramètre de réseau (Å)	$a = 3.24$, $c = 5.20$	$a = 4.28$
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm^3)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (Kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression > 100

TAB. 1.1: Propriétés structurale des deux phases de l'oxyde de Zinc [54]

La structure wurtzite est reconnue comme étant thermodynamiquement stable à température ambiante. En revanche, la structure cubique zinc blende se forme uniquement lors de la croissance sur des substrats cubiques, tandis que la structure RocKsalt ne se développe que sous des pressions relativement élevées, d'environ 10 à 15 GPa [55]. La phase wurtzite de ZnO : L'oxyde de zinc cristallise dans la structure hexagonale compacte de type wurtzite, comme illustré dans la figure22. Les

paramètres de maille associés sont les suivants : a=b= 3.2499Å, c/a=1.6019, et c = 5.2060Å [56]. Le ZnO possède quatre polymorphes bien connus, à savoir B1 (Rochelle (NaCl), Fm3m), B2 (Chlorure de césium (CsCl), Pm3m), B3 (Blende de zinc (ZnS), F43m) et B4 (Wurtzite, P63mc). Parmi ceux-ci, la structure WZ est la plus stable. Des prédictions ont été faites concernant l'apparition possible de nouveaux cristaux de ZnO sous différentes pressions, ainsi que des modifications structurelles comme le GeP (I4mm), 5–5 (P63/mmc) et NiAs (P63/mmc). Pour les quatre phases connues, la phase B4 se transforme en B3 à des pressions de 3,22 et 4,55 GPa, tandis que la phase B1 subit une transformation à environ 9.5, 9.0, 9.1, 8.7 et 10 GPa, et la phase B2 à environ 200, 256 et 260 GPa. En ce qui concerne les nouvelles structures prédites, les modifications 5–5 (P63/mmc) et BeO (P42/mnm) sont stables sous pression micro-négative et haute pression négative, respectivement. De plus, le type structurel GeP (I4mm) peut être décrit comme une variante tordue du type sel gemme (NaCl), passant de WZ (P63mc) à GeP (I4mm) à environ 8,5 GPa, puis de GeP (I4mm) à NaCl (Fm3m) à environ 12 GPa. Enfin, le type de structure NiAs (P63/mmc) montre une modification métastable à des conditions standard et sous des pressions extrêmement élevées. Bien que la phase B4 du ZnO ait été largement documentée, les autres phases sont moins bien connues et les données théoriques disponibles concernant leurs propriétés électroniques et optiques sont rares [57].

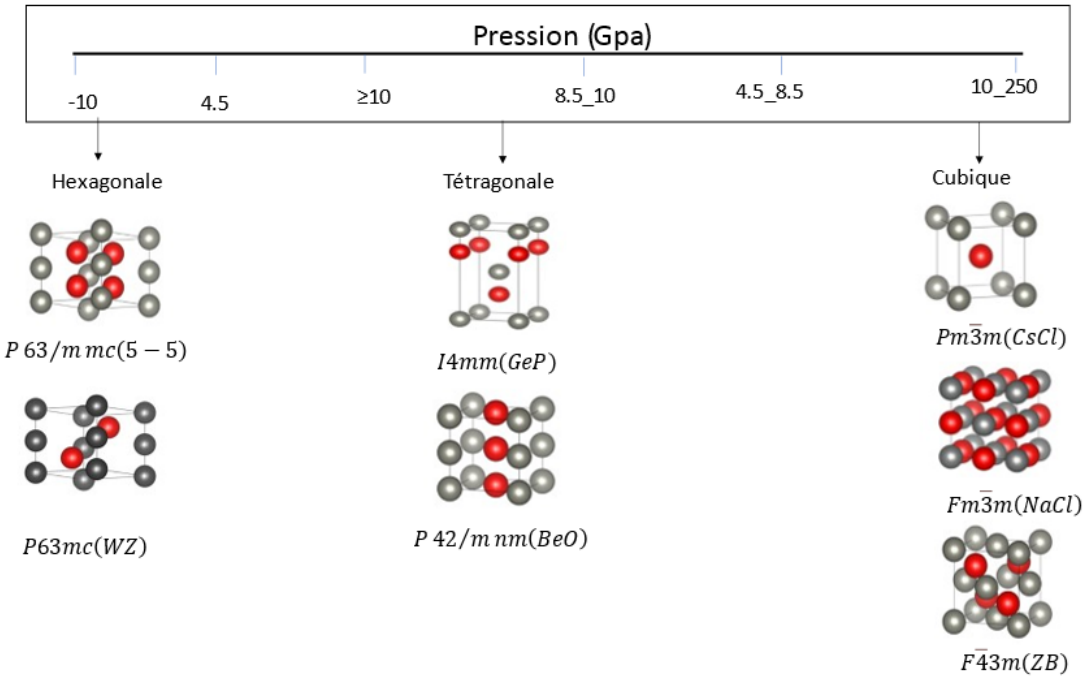


FIG. 1.14: Structures cristallines des sept types de ZnO en fonction de la pression de transformation des phases (les atomes de Zn sont en gris et les atomes d'O sont en rouge)

Le tableau ci-dessous présente des informations sur les différents types d'oxyde de zinc (ZnO) en mettant en évidence trois aspects clés : le groupe d'espace, les paramètres de la maille et la symétrie locale. Ces éléments sont essentiels pour comprendre la structure cristalline et les propriétés physiques du ZnO dans ses différentes phases.

Groupe d'espace	Symétrie locale	Paramètre (Å)				
$Pm\bar{3}m$ (CsCl – B2)	O_h^1	$a = 2.5985$	$a = 2.61$ (LDA)	$a = 2.66$ (HF)	$a = 2.18$ (LDA)	$a = 2.668$ (LDA)
					$a = 2.693$ (GGA)	/
$I4mm$ (GeP)	C_{4v}^9	$a = 2.8325$ $c = 4.8618$	$a = 2.85$ $c = 4.98$ (LDA)	/	/	/
$Fm\bar{3}m$ (NaCl – B1)	O_h^5	$a = 4.1948$ /	$a = 4.23$ (LDA) $a = 4.340$ (GGA)	$a = 4.30$ (HF) /	$a = 4.224$ (LDA) /	$a = 4.21$ (LDA) /
$P6_3/mmc$ (NiAs)	D_{6h}^4	$a = 2.9287$ $c = 5.0324$	$a = 2.94$ (LDA) $c = 5.07$	/	/	$a = 3.051$ (GGA) $c = 5.135$
$P6_3/mmc$ (5–5)	D_{6h}^4	$a = 3.3590$ $c = 4.4067$	$a = 3.40$ (LDA) $c = 4.39$	/	/	/
$P6_3mc$ (WZ – B4)	C_{6v}^4	$a = 3.1729$ $c = 5.1516$	$a = 3.19$ $c = 5.18$	$a = 3.302$ (GGA) $c = 5.25$	$a = 3.1832$ $c = 5.1482$	/
$F\bar{4}3m$ (ZB – B3)	T_d^2	$a = 4.4765$	$a = 4.49$ (LDA)	$a = 4.62$ (HF)	$a = 4.505$ (LDA) $a = 4.634$ (GGA)	$a = 4.483$ (LDA) /
Références		[57]	[58]	[59]	[60]	[61]

TAB. 1.2: Paramètres de maille (en Å) selon différentes méthodes de calcul

Le tableau présente différentes structures cristallines avec leurs groupes d'espace, symétries locales et paramètres de réseau en angströms (Å). Voici quelques points clés à considérer :

Les groupes d'espace définissent la symétrie des cristaux et influencent directement leurs propriétés physiques. Par exemple, les structures cubiques très symétriques comme $Pm\overline{3}m$ et $Fm\overline{3}m$, diffèrent des structures hexagonales ou tétragonales telles que et $P6_3/mmc$. La symétrie locale, représentée par des groupes comme O_h^1, D_{6h}^4,C_{6v}^4, fournit des informations précieuses sur l'environnement atomique et les interactions au sein du cristal, ce qui impacte sa stabilité et ses propriétés électroniques. De plus, les paramètres de réseau, notamment les valeurs d'a (paramètre de maille) et c (pour les structures non cubiques), jouent un rôle clé dans la détermination de la densité et de la structure atomique du matériau. Par exemple, la structure $Pm\overline{3}m\,(CsCl - B2)$ possède un paramètre de maille relativement petit (2.5985 Å), indiquant une forte compacité, tandis que $Fm\overline{3}m\,(Nacl - B1)$ présente un paramètre plus grand (4.1948 Å), révélant la nature ionique du cristal. Une comparaison des valeurs montre que les structures hexagonales $P6_3/mmc$ $(5-5)$et $P6_3mc$ $(WZ - B4)$ possèdent des paramètres de maille a proches (2.93 Å à 3.36 Å), mais une variation plus marquée de c, suggérant des différences dans l'empilement des couches atomiques. Ces variations structurelles influencent directement les applications potentielles des matériaux cristallins, qui peuvent présenter des propriétés telles que la conductivité électrique, la résistance mécanique ou des caractéristiques optiques spécifiques. Par exemple, les structures cubiques comme sont souvent utilisées dans des applications de vitrage ou de catalyse, tandis que les structures hexagonales trouvent leur utilité dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Le fer est un matériau allotropique qui se présente sous trois phases distinctes : Les angles α, β et γ sont définis par... . Chaque phase possède des caractéristiques structurelles et des propriétés physiques uniques. La phase α, également connue sous le nom de ferrite, est stable à température ambiante et a une structure cubique centrée sur le corps. La phase β, ou austénite, apparaît à des températures élevées et se caractérise par une structure cubique face centrée, ce qui lui confère une

plus grande ductilité. Enfin, la phase γ, ou martensite, se forme lors d'un refroidissement rapide, et présente une structure cristalline qui lui confère une dureté élevée. Ces différentes phases jouent un rôle crucial dans les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion du fer, influençant ainsi son utilisation dans diverses applications industrielles. Les légères variations des constantes de réseau des nanostructures non dopées et dopées de manière différente pourraient résulter d'un décalage dans les tailles ioniques de Zn et Fe. La variation de la taille moyenne des cristallites en fonction de la concentration en Fe est également visible dans le tableau 2. Une diminution qualitative de la taille des grains avec le dopage au Fe a été signalée précédemment et attribuée à la réduction du taux de nucléation et de croissance en raison du rayon ionique plus élevé deFe^{2+} par rapport à Zn^{2+}.

Dans notre cas, à l'exception de 3 % en poids de Fe, un rétrécissement de la taille des cristallites dû à l'incorporation de Fe, par rapport à celui du ZnO non dopé, est généralement observé. Cependant, la variation de la taille des cristallites avec différentes concentrations de Fe ne présente pas de schéma défini. Par conséquent, l'absence de tendance dans les constantes de réseau et la taille des cristallites peut être attribuée à un décalage de taille et à la concentration réelle des cations Zn et Fe à chaque étape de l'évolution des nanostructures [62].

Les paramètres cristallins	**ZnO Non dopé**	**1%**	**3%**	**5%**	**7%**	**10%**
a (Å)	3.24	3.24	3.23	3.24	3.24	3.24
c (Å)	5.20	5.20	5.18	5.20	5.20	5.20
Cristallite size D (nm)	36	26.5	42.6	19.4	19.8	23.8

Tab. 1.3: Paramètres de maille et taille de cristallite pour ZnO dopé à différents niveaux.

1.6.2 Propriétés morphologiques

Parmi les oxydes, le ZnO se distingue comme le seul matériau présentant une aussi grande diversité morphologique aux échelles macroscopique, microscopique et nanométrique. Il peut se présenter sous forme massive, en couches minces, ou sous diverses nanostructures telles que des nanofils, nanocolonnes, nanofleurs, nanoressorts tripodes ou encore nanoarcs (Figure 1.15 (a)). Cette richesse morphologique s'explique par la forte anisotropie de sa structure cristalline, de ses propriétés de surface, ainsi que par la présence d'un champ électrique de polarisation interne. Le dépôt du ZnO s'effectue généralement en phase vapeur selon la méthode PVD (Physical Vapor Deposition), qui consiste à arracher les atomes d'une cible pour les déposer sur un substrat [63]. L'observation des surfaces rugueuses à un angle de 45 degrés et à des températures élevées suggère que ces conditions favorisent la formation de structures tridimensionnelles complexes, ce qui peut être exploité pour améliorer les performances dans des applications telles que les cellules solaires et les capteurs. En revanche, les surfaces lisses à un angle de 0 degré indiquent une croissance plus uniforme et contrôlée,

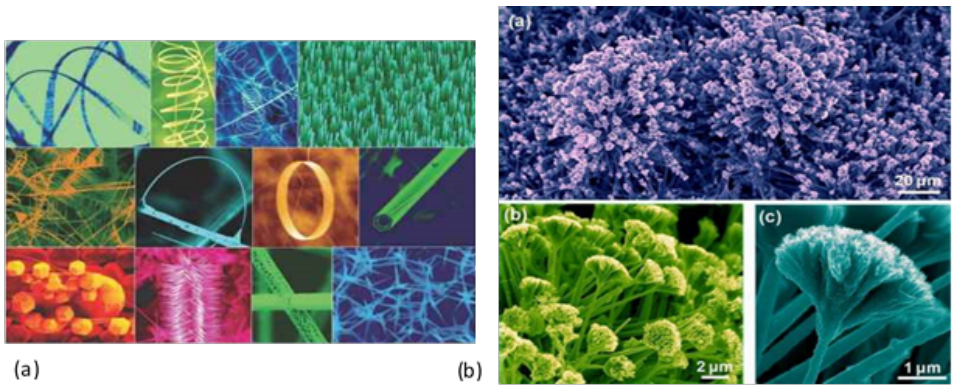


FIG. 1.15: (a) Différentes formes de nanostructures de ZnO [63], (b) Nano fleurs [64]

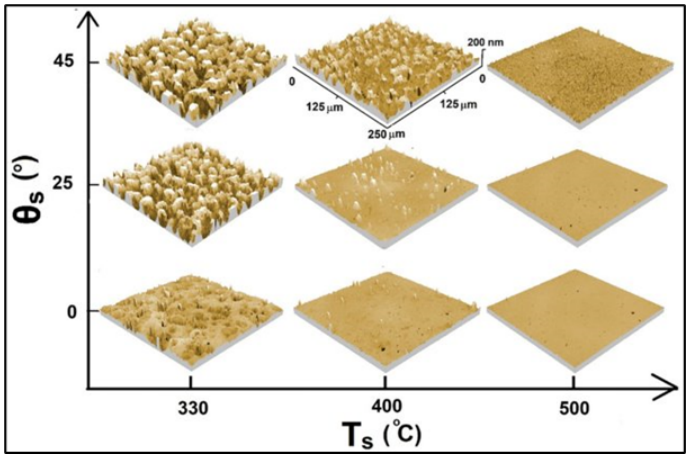


FIG. 1.16: Images de microscope confocal tridimensionnel de films minces de ZnO préparés via le système OA-UMVD sous différents θs

ce qui est également précieux pour des applications nécessitant une précision dans la fabrication des films minces.

La structure wurtzite du ZnO est principalement composée d'ions O^{2-} et Zn^{2+} disposés de manière tétraédrique, s'empilant alternativement le long de l'axe c, comme illustré dans le schéma (Figure 1.17).

Le ZnO présente des caractéristiques ioniques partielles, ce qui engendre un moment dipolaire net le long de cet axe. Concernant les plans basaux, le plan (0001) peut se terminer soit par des ions Zn [(0001)–Zn], soit par des ions oxygène [(0001)–O], entraînant des surfaces respectivement chargées positivement et négativement. En l'absence de compensation des charges de surface, le moment dipolaire net ainsi que le potentiel électrostatique augmentent, ce qui peut provoquer une divergence de l'énergie de surface sur de grandes surfaces polaires.

Il est important de noter que la surface [(0001)–Zn] a été identifiée comme chimiquement active, probablement en raison d'un processus autocatalytique lors de la croissance du ZnO, tandis que les surfaces terminées par [(0001)–O] sont considérées comme chimiquement inertes. D'autres plans fréquemment observés, tels que 0110 et 2110, sont des plans non polaires présentant une énergie de surface inférieure à celle du plan basal polaire. En outre, dans des conditions d'équilibre thermodyna-

mique, les facettes avec une énergie de surface plus élevée tendent à avoir une superficie plus réduite, tandis que celles avec une énergie de surface plus faible sont généralement plus étendues. Dans notre cas, l'évolution morphologique peut donc être analysée en tenant compte de la contrainte cristalline résultant de l'incorporation de Fe^{2+}, ainsi que des énergies différentes des surfaces polaires 0001 et non polaires (2110), (0110). En s'appuyant sur ces concepts et à l'aide d'un schéma (Figure 25), l'évolution morphologique des nanostructures peut être expliquée de manière claire et appropriée. Le remplacement des ions Zn par des ions Fe débute avec un dopage de 1% en Fe (voir Figure 1.17 b). En raison de la différence de rayon ionique entre Fe^{x+} (x = 2 ou 3) et Zn^{2+}, lorsque de nombreux ions Fe^{x+} remplacent de manière substitutive les Zn^{2+}, la distorsion du réseau est amplifiée, entraînant un stress accru qui affecte la croissance normale des cristaux de ZnO. L'anisotropie cristallographique du ZnO favorise un développement anisotrope, ce qui se manifeste par la transformation des nanoparticules en nanorods de forme hexagonale pour le ZnO dopé à 3% en Fe (voir Figure 1.17 c).

Ainsi, la formation de nanorods résulte d'une croissance anisotrope de la cristallisation le long de l'axe *c*, où les ions Fe s'accumulent de préférence sur la surface chimiquement active [(0001)–Zn] (voir Figure 1.17 c). Cependant, avec l'augmentation du dopage en Fe (à 5%), il devient impossible de poursuivre la croissance sur la surface active [(0001)–Zn]. Pour minimiser l'énergie de surface élevée de ce plan polaire actif, la surface plate converge, ce qui entraîne la transformation des nanorods hexagonaux en nanocônes prismatiques (voir Figure 1.17 d). Ici, la base hexagonale des nanocônes représente la surface [(0001)–O] non affectée, tandis que la pointe représente le plan actif substitué par Fe [(0001)–Zn] (voir Figure 1.17 d).

Il est intéressant de noter que cela est également corroboré par l'analyse de cartographie élémentaire par TEM, où les ions Fe se trouvent aux sommets des nanocônes prismatiques (voir Figure 3 d). Toutefois, la réduction de l'énergie de surface de [(0001)–Zn] n'est pas suffisante pour un dopage supplémentaire en Fe (7 et 10%). Par conséquent, avec l'augmentation du dopage en Fe, la croissance des plans non polaires à faible énergie (par exemple $(2\bar{1}\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$) devient essentielle. Cela explique l'effondrement des nanocônes prismatiques, comme observé dans la Figure 1(e) et schématiquement représenté dans la Figure 6(e).

Enfin, à 10%, l'énergie de surface est encore minimisée pour les flocons nanométriques, et leur formation peut être visualisée par la rupture des nanocônes, comme illustré dans la Figure 1.17(d–e).

Après avoir déchiffré le mécanisme de l'évolution morphologique et pris en compte la coexistence des phases primaire et secondaire, il serait particulièrement intéressant d'étudier systématiquement le rôle des différentes phases dans les propriétés vibratoires et optiques des nanostructures préparées [62].

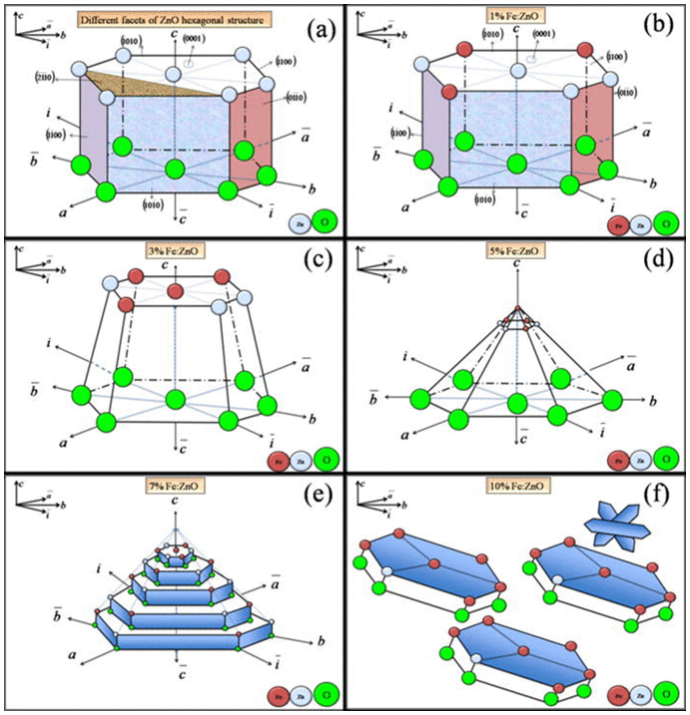


FIG. 1.17: Schéma représentant l'évolution morphologique des nanostructures induite par la concentration de dopant à différents stades successifs

(a)Agencement des facettes et des ions pour le ZnO non dopé.

(b-f) Modèles de croissance des cristallites respectivement pour le ZnO dopé à 1, 3, 5, 7 et 10 % en Fe.

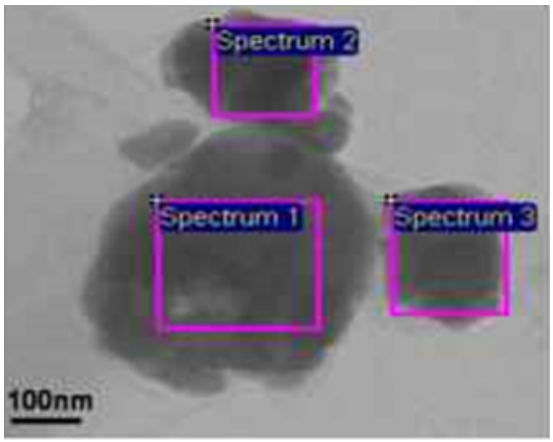


FIG. 1.18: Image TEM de nanoparticules de ZnO dopées à 1 % en Fe [77]

1.7 Propriétés électroniques

Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc, Fe est :

$$\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4, \quad \text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2, \quad \text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$$

Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence, tandis que les états $4s$ du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Ainsi, pour former une liaison ionique, l'atome de zinc cède ses deux électrons de l'orbitale $4s$ à un atome d'oxygène, qui remplit alors complètement son orbitale $2p$ avec six électrons.

La Figure 8 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct : le minimum de la bande de conduction (associé aux états s du zinc) et le maximum de la bande de valence (lié aux états p de l'oxygène) se situent tous deux au point Γ de la zone de Brillouin, correspondant au vecteur d'onde $k = 0$ dans l'espace réciproque. Cette configuration autorise des transitions électroniques directes, favorables aux interactions optiques telles que l'absorption et l'émission de photons [63].

Les structures de bande des sept types de ZnO ont été tracées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin à l'aide des méthodes LDA et LDA+U [57]. Les largeurs de bandes interdites (gaps) calculées pour chaque structure sont présentées dans le tableau suivant :

Groupe d'espace	**Energie (eV) [57]**		**Energie (eV)**
	LDA+U	**LDA**	
Pm3m (CsCl-B2)	1.296	1.703	Non gap [65]
I4mm (GeP)	0.183	0.262	0.991 [66]
Fm3m (NaCl-B1)	0.157	0.231	1.174 [67]
$P6_3/mmc$ (NiAs)	0.305	0.437	1.092 [66]
$P6_3/mmc$ (5-5)	0.102	0.130	0.84 [81]
$P6_3mc$ (WZ-B4)	-2150.366	-2149.13	0.796 [61,68,69]
F43m (ZB-B3)	0.0031	0.0230	0.689 [66]

TAB. 1.4: energies et gaps électroniques selon différentes structures cristallines

L'application de la méthode LDA à la phase B4 révèle un gap direct au point Γ de 0,796 eV, en accord avec les résultats théoriques antérieurs, bien que cette valeur reste largement inférieure à la valeur expérimentale de 3,44 eV. Pour la phase B1, un gap indirect est observé entre les points L et Γ, d'une valeur de 1,174 eV, ce qui demeure également inférieur à la valeur expérimentale de 2,45 eV. Cette sous-estimation significative du gap peut être attribuée à la limitation inhérente à la méthode LDA, qui tend à surestimer la localisation des états Zn-3d, accentuant ainsi l'hybridation avec les états O-2p. Cette interaction élargit la bande de valence et réduit le gap énergétique.

En ce qui concerne les phases $F\bar{4}3m$, $Pm\bar{3}m$, $I4mm$, $P6_3/mmc$ (NiAs), et $P6_3/mmc$ (5–5), les gaps calculés sont respectivement de 0,689 eV (direct, Γ), (aucun gap), 0,84 eV (indirect, N–Γ), 0,991 eV (direct, Γ), et 1,092 eV (indirect, H–Γ).

Pour corriger cette sous-estimation, la méthode LDA+U a été employée. Elle introduit une correction coulombienne empirique dans les orbitales sélectionnées, permettant ainsi de mieux localiser les électrons fortement corrélés. Contrairement à la LDA classique, cette approche modifie de manière semi-empirique les niveaux d'énergie des états Zn-3d et O-2p, ce qui se traduit par une amélioration significative du gap.

Sur la base d'études antérieures et après ajustement aux données expérimentales, les valeurs des paramètres de Hubbard retenues sont $U_{O_{2p}} = 7{,}5$ eV et $U_{Zn_{3d}} = 11$ eV pour les sept structures cristallines du ZnO étudiées. Les structures de bande obtenues par LDA+U montrent les gaps suivants : 3,57 eV (direct, Γ) pour la phase $P6_3mc$, 3,972 eV (indirect, L–Γ) pour $Fm\bar{3}m$, 3,439 eV (direct, Γ) pour $F\bar{4}3m$, 1,931 eV (indirect, H–Γ) pour $Pm\bar{3}m$, 3,488 eV (indirect, N–Γ) pour $I4mm$, 3,693 eV (direct, Γ) pour $P6_3/mmc$ (NiAs), et 3,801 eV (direct, Γ) pour $P6_3/mmc$ (5–5). Parmi ces résultats, le gap obtenu pour la phase wurtzite ($P6_3mc$) est celui qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale de 3,44 eV, indiquant l'efficacité de la méthode LDA+U dans la correction de la sous-estimation typique du gap par la LDA classique [57].

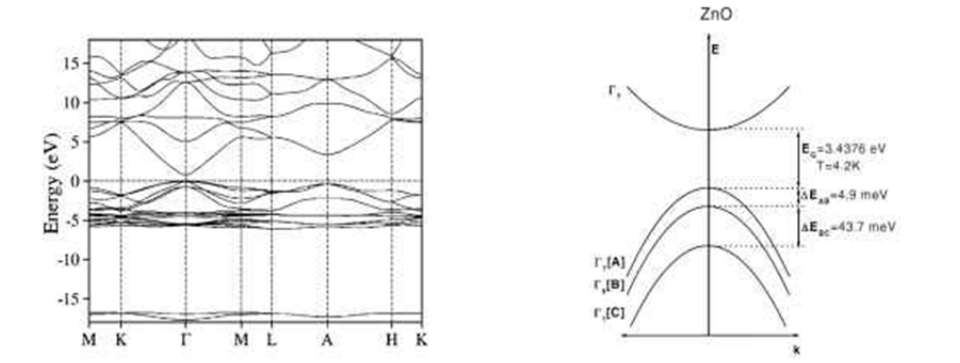


FIG. 1.19: (a) Structure de bandes de ZnO , (b) Structure de bandes du ZnO près du point Γ

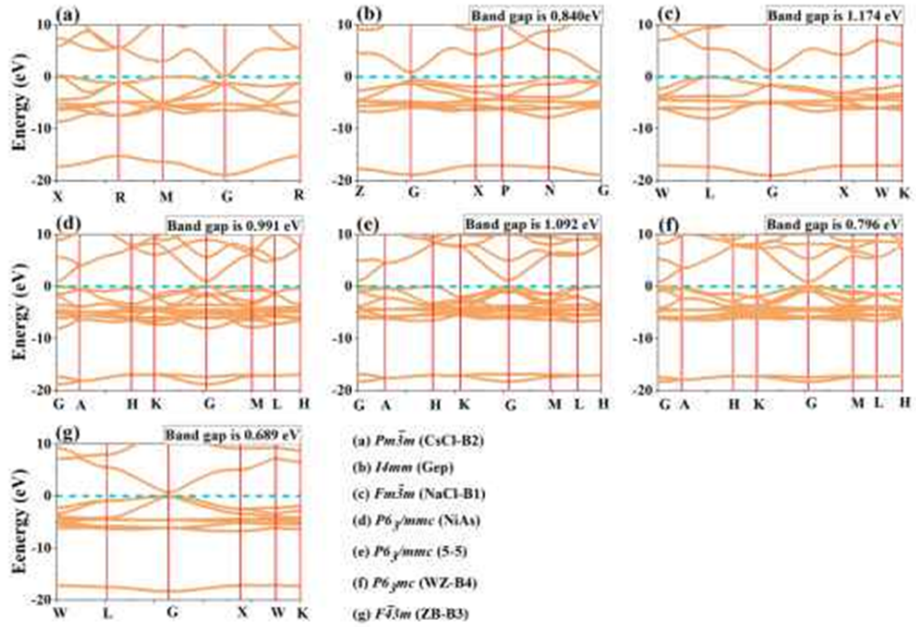


FIG. 1.20: Structure de bande de sept types ZnO

1.8 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dont l'indice de réfraction, dans sa forme massive, est proche de 2. Lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, ses propriétés optiques, notamment l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, dépendent fortement des conditions de dépôt. D'après la littérature, l'indice de réfraction des films minces de ZnO varie généralement entre 1,70 et 2,20. Une meilleure stœchiométrie conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite, ce qui améliore globalement les performances optiques du matériau [70].

Sous excitation lumineuse dont l'énergie dépasse celle de la bande interdite ($E > 3{,}4$ eV), le ZnO peut émettre des photons par photoluminescence. Cette émission résulte de la recombinaison radiative des électrons situés au bas de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence. La nature et l'intensité de cette photoluminescence dépendent fortement des défauts cristallins ainsi que de la morphologie des nanostructures de ZnO. En général, le spectre de photoluminescence du ZnO présente trois bandes caractéristiques : une émission ultraviolette centrée autour de 380 nm, une bande verte vers 520 nm et une émission rouge autour de 620 nm. L'intensité et la position de ces bandes sont étroitement corrélées à la qualité cristalline du matériau, ce qui ouvre la voie à des applications potentielles dans les sources de lumière blanche [63].

Dans le cas des films minces de ZnO dopés au fer (Fe), une forte variabilité des comportements optiques est rapportée, rendant parfois les conclusions contradictoires. L'état de valence du fer joue un rôle central dans les propriétés optiques de ces films. Le dopage en Fe peut donner lieu à la présence de Fe^{2+}, de Fe^{3+}, voire à une coexistence des deux. L'introduction du Fe modifie la structure électronique du ZnO : elle augmente le maximum de la bande de valence et abaisse le minimum de la bande de conduction, réduisant ainsi l'écart de bande. Toutefois, la substitution de Zn^{2+} par Fe^{3+} introduit des porteurs libres supplémentaires, entraînant un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, ce qui tend à élargir l'écart optique. Ce comportement rend ainsi l'écart de bande ajustable en fonction de la concentration de Fe.

Par ailleurs, le dopage influence significativement le spectre d'absorption du semi-conducteur pur, induisant des niveaux d'énergie dégénérés qui déplacent le niveau de Fermi au-dessus du bord de la bande de conduction. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de Moss–Burstein, conduit à un élargissement apparent de l'écart de bande entre les films non dopés et dopés.

De plus, l'incorporation du fer engendre des interactions d'échange sp–d, qui n'affectent pas significativement l'écart de bande aux faibles concentrations. Néanmoins, au-delà d'un certain seuil de dopage, l'effet Moss–Burstein devient dominant. Le ZnO, matériau intrinsèquement de type n à température ambiante, voit son niveau de Fermi s'élever dans la bande de conduction à mesure que

la concentration en Fe augmente. Par conséquent, l'écart de bande optique s'accroît, car aucun état vide n'est disponible dans la bande de conduction pour les transitions électroniques, ce qui déplace le seuil d'absorption vers les énergies plus élevées. Parallèlement, la transition d–d des ions Fe devient plus prononcée, contribuant également à l'augmentation du gap.

Cependant, des divergences sont rapportées dans la littérature. Parra-Palomino et al. signalent qu'une concentration plus élevée en Fe dans les nanocristaux de ZnO augmente significativement l'écart de bande, tandis que Chen et al. et Wang et al. rapportent une réduction du gap avec l'augmentation du dopage en Fe [71].

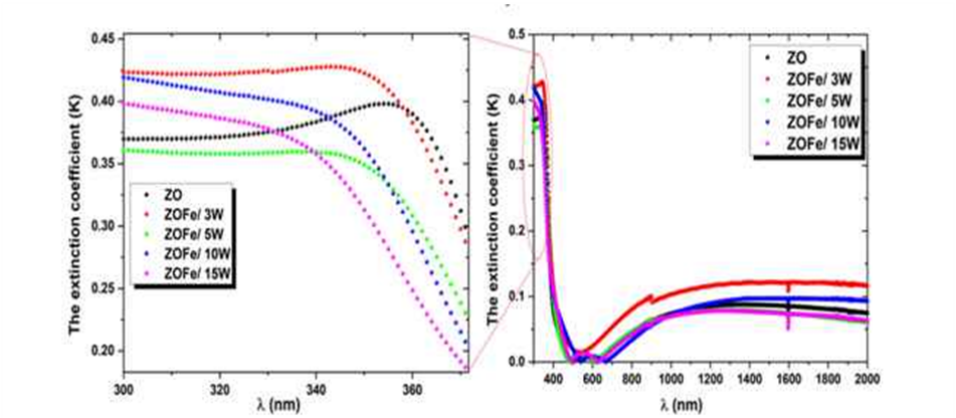


FIG. 1.21: Le coefficient d'extinction (K) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les films minces de ZnO non dopés et dopés au Fe [63]

Le tableau présente diverses propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO), mettant en évidence son comportement dans des applications optoélectroniques.

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

TAB. 1.5: Quelques propriétés optiques de ZnO [72]

1.9 Autres propriétés du ZnO en tant que semi-conducteur

1.9.1 Propriétés thermiques

L'oxyde de zinc possède une conductivité thermique d'environ 0,6 W/m. K à 300 K, le classant parmi les bons conducteurs de chaleur. De plus, il présente une faible dilatation thermique, ce qui lui confère une bonne stabilité dimensionnelle face aux variations de température. Ces caractéristiques

font de ZnO un matériau idéal pour des applications nécessitant une dissipation thermique efficace, notamment dans les dispositifs électroniques et les systèmes de réfrigération [73].

1.9.2 Propriétés mécaniques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau rigide et dur, avec une dureté de Mohs comprise entre 4 et 5. Il présente également une résistance mécanique élevée, avec une limite d'élasticité de l'ordre de 10 GPa et une résistance à la traction avoisinant 100 MPa. L'oxyde de zinc est aussi très résistant aux chocs et aux vibrations, ce qui en fait un matériau idéal pour les applications où la résistance mécanique est critique, telles que les pièces mécaniques ou les revêtements de surface. Cependant, il est important de noter que le ZnO reste un matériau fragile, susceptible de se briser sous des contraintes mécaniques élevées [74].

Le dopage au fer modifie considérablement les propriétés mécaniques du ZnO. Les coefficients d'élasticité du ZnO non dopé, qui se situent entre 100 et 200 GPa, augmentent à 150-250 GPa avec l'ajout de fer, selon sa concentration. De même, le module de Young, qui reflète la rigidité, passe de 100-130 GPa à 120-160 GPa après dopage, signalant une amélioration notable de la rigidité. Par ailleurs, le coefficient de Lame évolue de 40-50 GPa pour le ZnO pur à 50-60 GPa avec le fer, indiquant une modification des propriétés élastiques. En conséquence, le dopage au fer renforce les caractéristiques mécaniques du ZnO, le rendant idéal pour des applications nécessitant une résistance structurale élevée.

Ces valeurs peuvent varier selon les méthodes de préparation et les conditions expérimentales :

	$\mathbf{C}_{11}$	$\mathbf{C}_{12}$	$\mathbf{C}_{33}$	$\mathbf{C}_{44}$	$\mathbf{C}_{66}$
B1 (RockSalt) [75]	237.6	157.1	/	/	/
B2 (Cesium Chloride) [75]	419.1	147.8	82.4	-58.7	/
B3 (Zinc Blende) [75]	114.7	38.4	/	64	/
B4 (Wurtzite) [76]	213.9	/	225.4	42.2	44.3

Tab. 1.6: Valeur de Cij à pression ambiante pour ZnO en unités GPa

Conclusion

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous différentes formes : massive, en couches minces ou sous forme de nanoparticules. Il se distingue par des propriétés remarquables telles que la piézoélectricité, la pyroélectricité, une bonne conductivité, ainsi que des capacités d'absorption et de catalyse. Par ailleurs, sa non-toxicité, sa grande abondance dans la nature et son faible coût en font un matériau particulièrement attractif pour de nombreuses applications. Grâce à ces caractéristiques, le ZnO suscite un intérêt croissant et entre en concurrence avec d'autres matériaux dans le cadre du développement des technologies émergentes. Ce premier chapitre a été consacré à un état de l'art sur les matériaux conducteurs transparents (TCO). Nous y avons défini ces matériaux et souligné leur importance à travers diverses applications, en particulier dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et des énergies renouvelables. Nous avons ensuite présenté les principales méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO, en mettant l'accent sur les techniques de dépôt les plus utilisées. Enfin, les propriétés physiques du ZnO notamment ses caractéristiques structurales, morphologiques, électroniques et optiques ont été analysées. L'ensemble de cette étude met en lumière le fort potentiel du ZnO en tant que matériau TCO pour des applications technologiques variées.

Bibliographie

[1] J. Garnier, « Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2009.

[2] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, et G. Stöver, « Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals », Phys. Status Solidi A, vol. 66, no 2, pp. 635–648, août 1981, doi : 10.1002/pssa.2210660228.

[3] S. Hirano, N. Tsukamoto, S. Higo, et K. T. Suzuki, « Toxicité de l'oxyde de cadmium installé dans le poumon de rat. II. Réponses inflammatoires dans le liquide de lavage broncho-alvéolaire », Toxicology, vol. 55, no 1–2, pp. 25–35, 1989.

[4] M. Lakhdari, « Élaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications photoélectrocatalytiques », Thèse de doctorat, 2019. Consulté le 17 décembre 2024.

[5] « Influence de la température du substrat et de la concentration en cobalt sur les propriétés structurales et optiques des films minces de ZnO préparés par technique de pulvérisation ultrasonique - ScienceDirect ».

[6] L. Arab, « Élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2012.

[7] Z. Khaled, « Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.

[8] C. Kheira, « Étude des propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopées Co et co-dopées N-Mn élaborées par voie chimique », Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara, 2019.

[9] J. Y. Lee et al., « Étude de l'origine de l'émission de la hétérostructure n-ZnO/p-GaN traitée thermiquement », Thin Solid Films, vol. 517, no 17, pp. 5157–5160, juillet 2009, doi : 10.1016/j.tsf.2009.03.028.

[10] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, et F. Zeng, « Ferromagnétisme et application possible en spintronique des films de ZnO dopés aux métaux de transition », Mater. Sci. Eng. R Rep., vol. 62, no 1, pp. 1–35, juin 2008, doi : 10.1016/j.mser.2008.04.002.

[11] C. Chevalier-Cesar, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO », Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2013.

[12] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, et V. Deo, « Films minces nanocristallins de ZnO préparés par ultrasons pour la détection sensible du GPL », Sens. Actuators B Chem., vol. 149, no 1, pp. 79–86, août 2010, doi : 10.1016/j.snb.2010.06.027.

[13] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, et G. Kiriakidis, « Propriétés de détection de l'ozone des films de ZnO orientés selon l'axe c déposés par sputtering DC à température ambiante », Sens. Actuators B Chem., vol. 96, no 1, pp. 76–81, nov. 2003, doi : 10.1016/S0925-4005(03)00488-X.

[14] J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, et P. Yang, « Transistors à nanofils de ZnO », J. Phys. Chem. B, vol. 109, no 1, pp. 9–14, janv. 2005, doi : 10.1021/jp0452599.

[15] M. Zhao, « Caractérisation piézoélectrique de nanobandes de zinc par microscopie de réponse piézoélectrique », Nano Letters, 2004.

[16] M. H. Huang et al., « Nanolasers à ultraviolet à température ambiante à base de nanofils », Science, vol. 292, no 5523, pp. 1897–1899, juin 2001, doi : 10.1126/science.1060367.

[17] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, et P. Yang, « Cellules solaires sensibilisées par colorant à nanofils », Nat. Mater., vol. 4, no 6, pp. 455–459, juin 2005, doi : 10.1038/nmat1387.

[18] J. Zhao, A. Wang, P. Campbell, et M. A. Green, « Cellule solaire multicristalline en nid d'abeilles avec une efficacité de 19,8 % et amélioration du piégeage de lumière », IEEE Trans. Electron Devices, vol. 46, no 10, p. 1978, 1999.

[19] M. Yamaguchi, « Activités de recherche japonaise sur les cellules solaires III-V multi-jonctions et concentrateurs à haute efficacité », Energy Procedia, vol. 15, pp. 265–274, janv. 2012, doi : 10.1016/j.egypro.2012.02.031.

[20] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. Van De Lagemaat, et A. J. Frank, « Recombinaison limitée par transport des photoporteurs dans les cellules solaires nanocristallines sensibilisées par colorant », J. Phys. Chem. B, vol. 107, no 41, pp. 11307–11315, oct. 2003, doi : 10.1021/jp0304475.

[21] V. Noack, H. Weller, et A. Eychmüller, « Transport d'électrons dans des électrodes particulaires de ZnO : une approche simple », J. Phys. Chem. B, vol. 106, no 34, pp. 8514–8523, août 2002, doi : 10.1021/jp0200270.

[22] R. W. Boudiaf Yasmine, « Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO pure et dopées au Ga par la méthode sol-gel ».

[23] « Site web des propriétés des matériaux et éléments », Material Properties. Consulté le 17 décembre 2024.

[24] L. Sara et E. D. Sana, « Caractérisation des aérogels ZnO : Er élaborés dans différents milieux supercritiques », Mémoire de Master, Abderrahmane Mira, Bejaia, 2018.

[25] A. D. Saadi, Rock-Forming Minerals, 2018.

[26] M. Ammar, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse de doctorat, Frères Mentouri, Constantine, 2009.

[27] B. K. Nesrine, « Étude et réalisation par voie sol-gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO/verres) pour l'optique et l'optoélectronique », Thèse de doctorat, Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.

[28] V. Froger, « Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2012.

[29] M. Hughes, « Qu'est-ce que la déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD)? - Semicore Equipment Inc. », Consulté le 17 décembre 2024.

[30] B. Adel, « Étude de couches minces d'oxyde d'indium (In2O3) élaborées par voie chimique », Thèse de doctorat, Mohamed Khider, Biskra, 2016.

[31] N. Rajput, « Méthodes de préparation des nanoparticules – revue », Int. J. Adv. Eng. Technol., vol. 7, no 6, p. 1806, 2015.

[32] Y. Wang et al., « Croissance auto-assemblée à température ambiante de films minces nanocomposites de cuivre verticaux sur substrats non appariés », Sci. Rep., vol. 7, no 1, p. 11122, 2017.

[33] D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew, 2010. Consulté le 17 décembre 2024.

[34] J.-J. Bessot, « Dépôts par évaporation sous vide », in Métallurgie, 1985, pp. 1–14.

[35] B. C. Hu, J. Wan, et J. Dai, « Films d'iridium/carbone préparés par MOCVD », Platin. Met. Rev., vol. 49, no 2, pp. 70–76, avr. 2005, doi : 10.1595/147106705X45631.

[36] Z. R. Dai, Z. W. Pan, et Z. L. Wang, « Nouvelles nanostructures d'oxydes fonctionnels synthétisées par évaporation thermique », Adv. Funct. Mater., vol. 13, no 1, pp. 9–24, janv. 2003, doi : 10.1002/adfm.200390013.

[37] V. I. Pushkariov, A. L. Nikolaev, et E. M. Kaidashev, « Synthèse et caractérisation de nanobâtons de ZnO obtenus par technique thermique sans catalyseur », Journal of Physics : Conference Series, IOP Publishing, 2014, p. 012031.

[38] Y. J. Xing et al., « Synthèse par évaporation thermique de nanofils de zinc oxide », Appl. Phys. A, vol. 80, no 7, pp. 1527–1530, avr. 2005, doi : 10.1007/s00339-003-2388-x.

[39] S. Sakrani, P. O. Amin, et S. Suhaimi, « Nanofils de zinc oxide synthétisés par évaporation thermique dans un tube chaud sous période de chauffage intermédiaire », Malays. J. Fundam. Appl. Sci., vol. 9, no 4, 2013, doi : 10.11113/mjfas.v9n4.109.

[40] Z.-G. Chen et al., « Préparation de nanobandes de ZnO haute pureté par évaporation ther-

mique de ZnS », J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 6, no 3, pp. 704–707, 2006. Consulté le 17 décembre 2024.

[41] J. Rashid, M. A. Barakat, N. Salah, et S. S. Habib, « Films minces de nanoparticules de ZnO synthétisés par pulvérisation RF pour la dégradation photocatalytique du 2-chlorophénol dans les eaux usées synthétiques », J. Ind. Eng. Chem., vol. 23, pp. 134–139, 2015.

[42] A. Mohamed Salah et B. Assia, « Élaboration et caractérisation des couches minces CuInSe2 par électrodéposition », Thèse de doctorat, Frères Mentouri, Constantine, 2017.

[43] J. Plummer, M. Deal, et P. Griffin, Silicon VLSI Technology : Fundamentals, Practice and Modeling. 2000.

[44] B. R. Pamplin, Molecular Beam Epitaxy. Elsevier, 2017.

[45] H.-C. Wang, C.-H. Liao, Y.-L. Chueh, C.-C. Lai, L.-H. Chen, et R. C.-C. Tsiang, « Synthèse et caractérisation de puits quantiques multiples ZnO/ZnMgO par épitaxie par jet moléculaire », Opt. Mater. Express, vol. 3, no 2, pp. 237–247, févr. 2013, doi : 10.1364/OME.3.000237.

[46] S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, et B. Zolfaghari, « Synthèse de nanoparticules d'argent : méthodes chimiques, physiques et biologiques », Res. Pharm. Sci., vol. 9, no 6, pp. 385–406, 2014.

[47] C. J. Brinker et G. W. Scherer, Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing. Academic Press, 2013.

[48] S. S. Alias et A. A. Mohamad, « Nanocristaux de ZnO via méthode sol-gel », in Synthesis of Zinc Oxide by Sol–Gel Method for Photoelectrochemical Cells, Springer, 2014, pp. 1–8. doi : 10.1007/978-981-4560-77-1-1.

[49] A. Siheme, « Élaborations et caractérisations de couches minces d'oxydes de zinc obtenues par spray pyrolyse », Magistère, Frères Mentouri, Constantine, 2012.

[50] L. Cultrera, M. I. Zeifman, et A. Perrone, « Investigation des gouttelettes liquides, déviation de la gerbe et structure colonnaire dans l'ablation laser du silicium », Phys. Rev. B, vol. 73, no 7, p. 075304, févr. 2006, doi : 10.1103/PhysRevB.73.075304.

[51] E. W. Kreutz, G. Backes, et M. Mertin, « Dépôt laser pulsé de films céramiques sur grande surface », Surf. Coat. Technol., vol. 97, no 1–3, pp. 435–441, 1997.

[52] P. Wagener, S. Barcikowski, et N. Bärsch, « Fabrication de nanoparticules et nanomatériaux par ablation laser dans les liquides », Photonik Int., vol. 1, pp. 20–23, 2011.

[53] E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepec, F. Charlot, et C. Gras, « G. Le Car, JL Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement », J. Mater. Chem., vol. 9, pp. 305–314, 1999.

[54] D. E. Circuits, « Oxydes conducteurs transparents à base de SnO2 et In2O3 : céramiques et films minces », 2004.

[55] M. Amara Saâd, Thèse de doctorat, 2015.

[56] H. Bensouyad, Thèse de doctorat, 2011.

[57] Y.-S. Liu, W. Zeng, Z.-T. Liu, Q.-J. Liu, J. Gao, et Z. Jiao, « Propriétés géométriques, électroniques et optiques de sept types de ZnO à partir de calculs premiers », Opt. Quantum Electron., vol. 55, no 13, p. 1177, déc. 2023, doi : 10.1007/s11082-023-05332-4.

[58] D. Zagorac, J. C. Schön, J. Zagorac, et M. Jansen, « Prédiction des structures candidates pour le zinc oxide en fonction de la pression et étude de leurs propriétés électroniques », Phys. Rev. B, vol. 89, no 7, p. 075201, févr. 2014, doi : 10.1103/PhysRevB.89.075201.

[59] M. P. Molepo et D. P. Joubert, « Étude computationnelle des phases structurales de ZnO », Phys. Rev. B, vol. 84, no 9, p. 094110, sept. 2011, doi : 10.1103/PhysRevB.84.094110.

[60] D. Maouche, F. S. Saoud, et L. Louail, « Dépendance des propriétés structurales du ZnO sous haute pression », Mater. Chem. Phys., vol. 106, no 1, pp. 11–15, 2007.

[61] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, et Y. Wang, « Propriétés structurales et électroniques du ZnO sous haute pression », J. Alloys Compd., vol. 476, no 1–2, pp. 306–310, 2009.

[62] A. Sahai, A. Kumar, et P. K. Ahluwalia, « Calculs des propriétés optiques des nanofils ZnO en fonction de la taille », Opt. Mater., vol. 74, pp. 134–142, 2018.

[63] T. Ohno et al., « Influence de la taille sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO », J. Phys. Chem. C, vol. 112, no 34, pp. 13179–13182, 2008.

[64] J. H. Huang et al., « Influence de la taille sur la bande interdite optique des nanofils ZnO », J. Appl. Phys., vol. 105, no 2, p. 023505, 2009.

[65] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous electron gas », Phys. Rev., vol. 136, no 3B, p. B864, 1964.

[66] A. Svane et al., « Théorie GW auto-cohérente quasiparticulaire des semi-conducteurs II-VI », Phys. Rev. B, vol. 81, no 23, p. 235202, juin 2010.

[67] J. C. Maher, « Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc et de ses alliages étudiées par calculs DFT », 2018.

[68] Y. Dai et al., « Propriétés électroniques du ZnO : étude de premiers principes », J. Phys. Condens. Matter, vol. 24, no 4, p. 045502, janv. 2012.

[69] A. B. Djurisic et al., « Propriétés optiques des nanostructures de ZnO », Small, vol. 2, no 8–9, pp. 944–961, août 2006.

[70] C. Klingshirn, « ZnO : matériau, physique et applications », ChemPhysChem, vol. 8, no 6, pp. 782–803, avr. 2007.

[71] U. Özgür et al., « Revue complète des matériaux et dispositifs ZnO », J. Appl. Phys., vol. 98, no 4, p. 041301, août 2005.

[72] M. Willander et al., « Nanobâtons de zinc : synthèse, caractérisation et applications », dans Semiconductors and semimetals, Elsevier, 2009, vol. 85, pp. 209–263.

[73] « Olliewood », Olliewood.

[74] K. Ellmer, « Réalisations passées et défis futurs dans le développement des électrodes optiquement transparentes », Nat. Photonics, vol. 6, no 12, pp. 809–817, déc. 2012.

[75] S. F. Chichibu et al., « Origine de la probabilité d'émission insensible aux défauts dans ZnO », Nat. Commun., vol. 6, p. 7385, 2015.

[76] B. M. Hodge et al., « Revue des oxydes conducteurs transparents et leurs applications dans les cellules solaires », Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 100, pp. 69–96, 2012.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation

2.1 Introduction

Les techniques de croissance cristalline se classifient en deux catégories selon l'épaisseur : les massifs, ayant une épaisseur supérieure à plusieurs centaines de micromètres, et les couches minces, qui mesurent moins de 1 µm. Une zone intermédiaire est estimée autour de dizaines de micromètres. Dans ce chapitre, nous aborderons les principales techniques de croissance cristalline pour les matériaux massifs, d'abord en suivant leur chronologie d'apparition, puis pour les couches minces, en mettant un accent particulier sur la technique de déposition chimique en phase vapeur (CVD).

2.2 Principe de la croissance cristalline par la méthode CVD

La technique CVD permet la croissance de couches minces de matériaux métalliques, semi-conducteurs ou isolants, grâce à l'interaction entre un flux réactif et la surface d'un substrat qui est chauffé à une température .

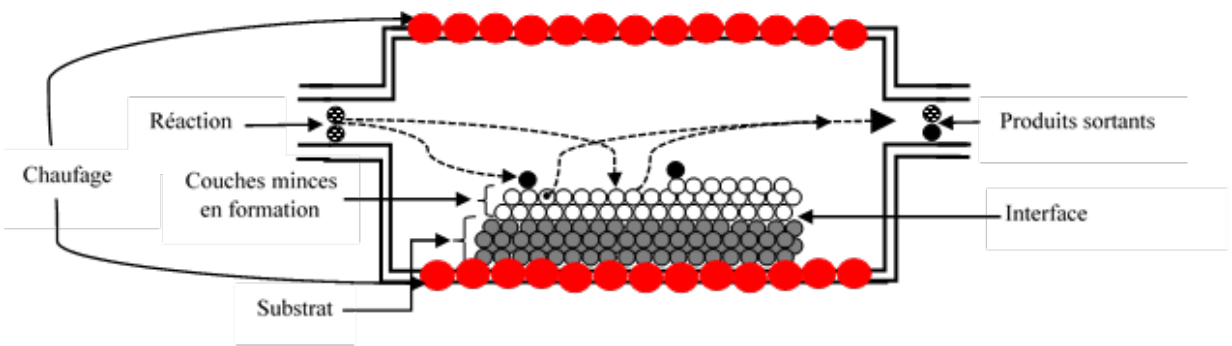


FIG. 2.1: Schéma illustrant le principe de la croissance cristalline par la technique (CVD)

L'adhésion progressive des réactifs sur le substrat résulte d'une réaction chimique :

$$\text{Réactants gazeux} \xrightarrow{T(^\circ\text{C})} \text{Matériaux déposés} + \text{déchet gazeux}$$

Dans la chambre de réaction (Figure 39), plusieurs zones peuvent être distinguées à la surface du substrat exposée aux flux réactifs. Ces zones correspondent aux différentes étapes du processus de croissance cristalline (Figure 30).

Leur formation dépend principalement de la géométrie et de la pression de la chambre de réaction (Figure 40), ainsi que de la position et de la température du substrat.

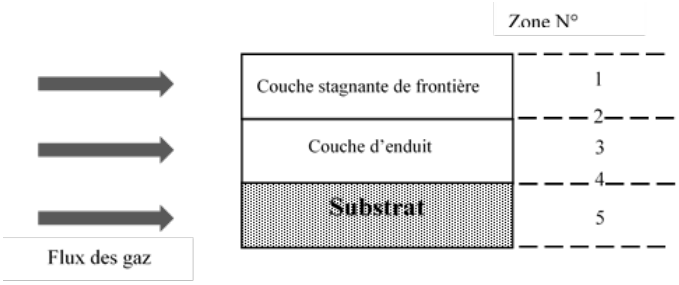


FIG. 2.2: Zones réactives dans la chambre de déposition de la technique CVD

Le processus de croissance cristalline peut être représenté par une modélisation en cinq zones superposées (Figure 1). La première, appelée couche stagnante de frontière (1), correspond à une portion du flux réactif maintenue en contact continu avec le flux incident. Cette zone joue un rôle clé en tant que siège des interactions physico-chimiques se produisant à l'interface (2). Au cours de la transformation de phase gaz-solide, représentée par la zone de dépôt (3), les premières interactions d'adhérence entre les réactifs et le substrat (5) s'initient. Cette fixation progressive, qui intervient à l'échelle atomique, est principalement influencée par des mécanismes tels que l'adsorption et la diffusion en surface (4). La régularité des couches atomiques formées, la présence éventuelle de dislocations, ainsi que l'épaisseur critique du film déposé, sont étroitement liées au degré de désaccord des paramètres de maille entre le substrat et la couche en croissance.

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{cm}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}$$

Où a_{cm} et a_{sub} représentent respectivement les paramètres de maille de la couche mince et du substrat. L'adhérence est d'autant meilleure que la contrainte de réseau, notée ε ,tend vers zéro [1–5].

2.3 Mécanismes de croissance des couches minces

2.3.1 Notion des couches minces

Une couche mince se définit comme une portion d'un matériau dont l'épaisseur, réduite à l'échelle nanométrique, est bien inférieure aux deux autres dimensions. Cette configuration confère au système une quasi-bidimensionnalisé, entraînant des modifications profondes de ses propriétés physiques. Contrairement aux matériaux massifs, où les effets de surface sont généralement négligeables, ceux-ci jouent un rôle prépondérant dans les couches minces. Plus l'épaisseur est réduite, plus l'influence des surfaces devient marquée. En revanche, lorsque cette épaisseur dépasse un certain seuil, les effets liés à la dimension réduite s'estompent, et le matériau tend à retrouver les propriétés de son état massif [6] .

Modes de la croissance cristalline

La formation d'une couche mince résulte d'un enchaînement d'étapes intimement liées. Elle commence par l'arrivée des espèces (atomes ou molécules) sur la surface du substrat, suivie de leur adsorption. Ces espèces adsorbées migrent ensuite à la surface par diffusion, jusqu'à atteindre des sites énergétiquement favorables. À ce stade, des interactions s'établissent entre les atomes déposés et ceux du substrat, permettant la création de liaisons stables. Ce processus initie la nucléation de la couche, qui évolue ensuite vers une croissance en volume. En phase finale, des phénomènes de diffusion en profondeur peuvent survenir, affectant à la fois la couche déposée et, dans certains cas, le substrat lui-même [7].

Il est important de noter que divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir à chacune de ces étapes. Ces mécanismes dépendent particulièrement des paramètres du procédé d'élaboration de la couche, tels que l'énergie des espèces et la température de dépôt, ainsi que des matériaux impliqués (atomes déposés et substrat). De plus, différentes approches peuvent être adoptées pour décrire ces mécanismes, en fonction de l'échelle considérée, allant du macroscopique au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé [8].

Modes de Croissance des Films Minces

Les films minces se forment selon trois modes de croissance distincts. Le mode Volmer-Weber est tridimensionnel, où les atomes se lient davantage entre eux qu'au substrat, créant des îlots. En revanche, le mode Frank-Vander Merwe se déroule couche par couche, avec une forte interaction entre les atomes et le substrat, permettant la formation de monocouches successives. Enfin, le mode Stranski-Krastanov commence par une croissance bidimensionnelle d'une première couche, puis évolue vers une croissance tridimensionnelle, engendrant également des îlots. Ces modes influencent

significativement les propriétés des films minces [9].

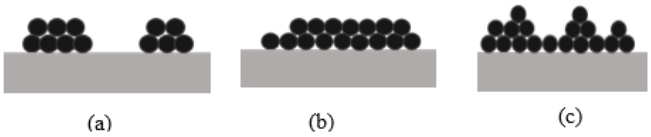


FIG. 2.3: Couche obtenue par une croissance :(a) de type Volmer-Weber, (b) de type Franck-Van derMerwe. (c)de type Stranski-Krastanov

Modes de Croissance des Films Minces

Les films minces se forment selon trois modes de croissance distincts. Le mode Volmer-Weber est tridimensionnel, où les atomes se lient davantage entre eux qu'au substrat, créant des îlots. En revanche, le mode Frank-Vander Merwe se déroule couche par couche, avec une forte interaction entre les atomes et le substrat, permettant la formation de monocouches successives. Enfin, le mode Stranski-Krastanov commence par une croissance bidimensionnelle d'une première couche, puis évolue vers une croissance tridimensionnelle, engendrant également des îlots. Ces modes influencent significativement les propriétés des films minces [9].

2.4 Mécanismes de la croissance cristalline

La croissance cristalline se déroule en plusieurs étapes, notamment la nucléation, la coalescence, et la croissance. La nucléation débute par l'apparition de clusters, ou nuclei, lorsque les espèces pulvérisées se déposent sur le substrat, perdant leur vitesse et interagissant pour former des structures instables. Sous certaines conditions, ces clusters peuvent croître et atteindre une taille critique, devenant thermodynamiquement stables. Ensuite, lors de la coalescence, ces nuclei croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale, influencée par divers facteurs comme l'énergie des espèces et la température du substrat. Les nuclei peuvent se développer parallèlement ou perpendiculairement au substrat, mais la croissance latérale est généralement plus significative. Enfin, durant la phase de croissance, les îlots se regroupent, formant des structures plus grandes grâce à une meilleure mobilité des espèces adsorbées, ce qui est favorisé par l'augmentation de la température. Cette agglomération transforme la structure du film d'îlots discontinus en réseaux poreux, aboutissant à un film continu qui comble les canaux et les trous laissés sur le substrat.

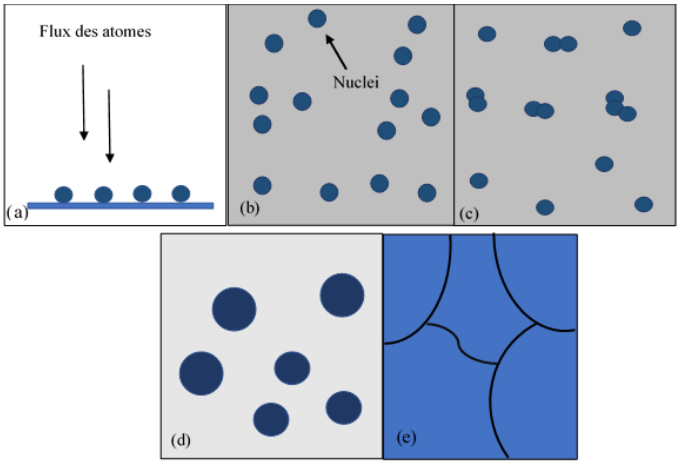


FIG. 2.4: Schéma de la nucléation des couches minces

(a) : l'arrivé des atomes sur un substrat, (b) : la morphologie du substrat, (c) un schéma qui représente la coalescence. La croissance des couches minces, (d) étape après coalescence, (e) : la croissance.

2.5 Technique de la croissance cristalline PECVD

La technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition) est largement utilisée pour le dépôt de couches diélectriques sur substrats semi-conducteurs. L'utilisation d'un plasma généré dans la chambre de dépôt permet la réalisation de films de haute qualité à basse température, typiquement autour de 400 °C. Cette faible température limite le stress thermique tout en garantissant des propriétés optiques et de passivation optimale. De plus, la vitesse de dépôt obtenue par PECVD est généralement plus élevée que celle des autres méthodes CVD.

L'initiation et le maintien du plasma dans le réacteur PECVD reposent sur une source radio-fréquence (RF). Lorsque le substrat est exposé au plasma, qui contient une ou plusieurs espèces condensables, des réactions chimiques à la surface conduisent à la formation d'un film mince homogène couvrant l'ensemble du substrat. Les particules incorporées au sein du film présentent des tailles comprises entre 20 et 100 nm.

Il convient de noter que la qualité finale des couches déposées dépend étroitement des paramètres de dépôt, notamment la pression, la température et la fréquence RF, qui influent directement sur les propriétés structurales, optiques et électriques du film. La figure 8 illustre un schéma simplifié d'un réacteur PECVD à couplage capacitif.

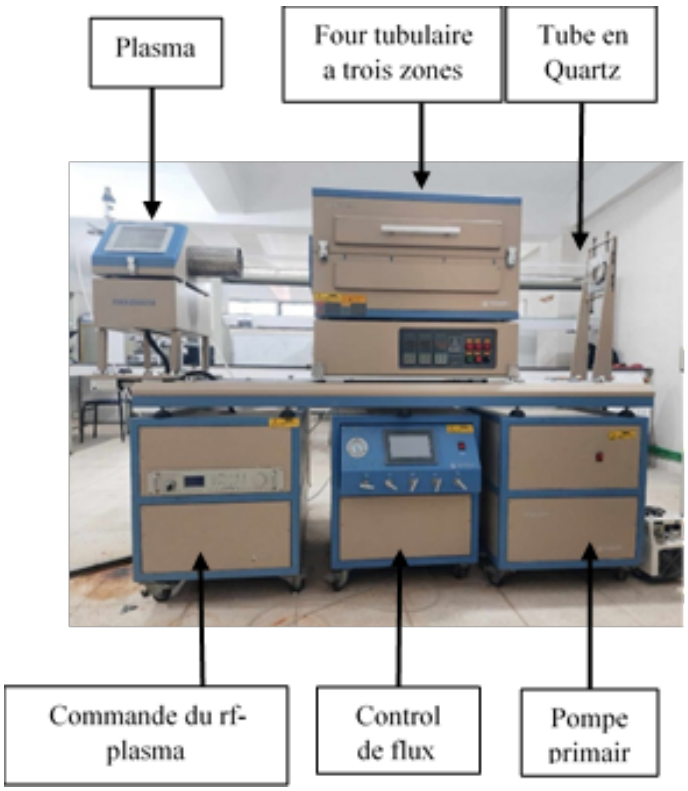


FIG. 2.5: Technique de la croissance cristalline PECVD

2.5.1 Four tubulaire à trois zones (Chambre de réaction)

Le four constitue un élément essentiel du processus PECVD. Il contient un tube en quartez d'une longueur totale de 60 cm, divisé en trois zones, chacune séparée par 2 cm. Ces zones sont conçues pour augmenter la température de 0 °C à 1500 °C, servant ainsi de chambre de réaction et de conduit pour les gaz. Un chauffage continu est maintenu grâce à une puissance d'entrée de 208 à 240 V, monophasé, avec une puissance maximale de 7 KW.



FIG. 2.6: Four tubulaire à trois zones.

Dans le module de four, un diagramme de chauffage T (°C) en fonction du temps t (min) est utilisé. Afin d'atteindre la température de déposition de 410 °C, le four suit une procédure de chauffage liée

au modèle de programme de chauffage (voir Figure 11) qui est programmée avant le lancement du chauffage. Nous avons fixé la température de la première zone, où se trouve le précurseur, à 350 °C, tandis que la température de la deuxième zone est réglée à 410 °C. Il est important de respecter les étapes de chauffage indiquées dans la courbe du modèle, sachant que la déposition commence à t = 60 min après le début du chauffage.

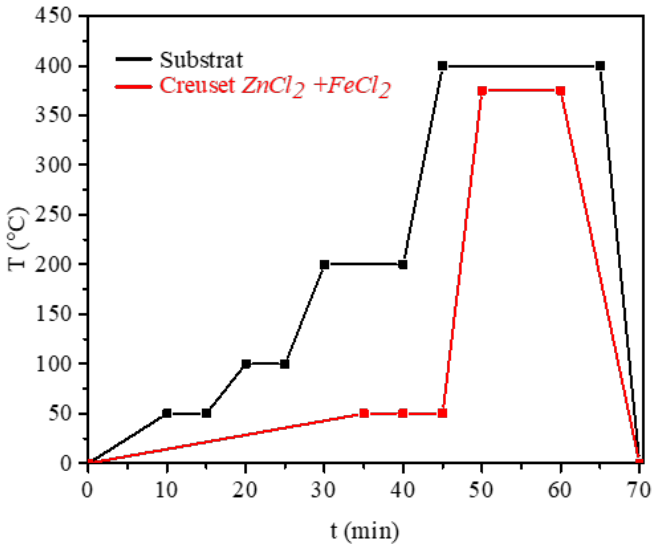


FIG. 2.7: Diagramme de chauffage au niveau des zones de four

2.5.2 Contrôle Du débit d'Oxygène et d'Argon

Le module est constitué de cinq vannes principales et de micro-vannes, qui assurent la régulation des gaz entrants et sortants. Il intègre également un écran tactile, un manomètre pour indiquer la pression des gaz, ainsi qu'une jauge mesurant la pression interne de la chambre de réaction. La Figure 2.8 illustre le compartiment dédié au contrôle du flux d'air.

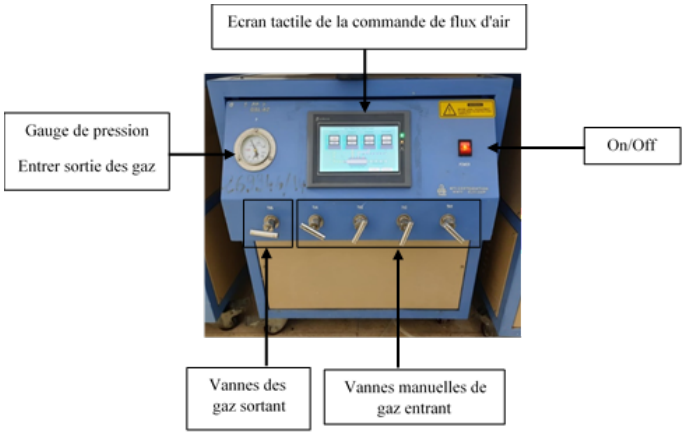


FIG. 2.8: Contrôle de flux des gaz

Pour introduire les gaz extérieurs dans la chambre de réaction (tube cylindrique), on connecte

le tuyau de gaz provenant de la source à l'orifice d'entrée des gaz. Pour cela, on sélectionne un ou deux canaux à utiliser, puis on ouvre la vanne correspondante. Dans notre cas, nous utiliserons deux vannes : la première permet l'entrée du gaz d'oxygène, tandis que la deuxième assure l'entrée du gaz d'argon.

2.5.3 Générateur de plasma

Le générateur de plasma se compose de deux éléments essentiels : le générateur RF, qui fournit la puissance nécessaire à la formation du plasma, et la chambre de génération de plasma. Cette chambre est un tube cylindrique en céramique ou quartz, aux dimensions de 81 x 73 x 2133 mm. Elle utilise des radiofréquences pour ioniser le gaz, généralement de l'air, contenu à l'intérieur.

Le générateur RF crée une décharge électrique en appliquant une haute tension sur une bobine, couplée à un champ magnétique. Cette configuration génère une décharge de type magnétron, responsable de l'ionisation continue ou radiofréquence du gaz dans la chambre, permettant ainsi la production du plasma.

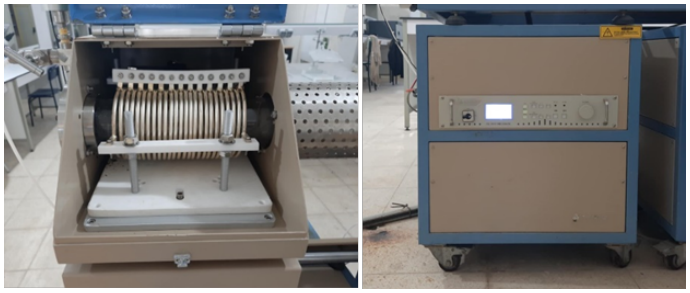


FIG. 2.9: (a) Générateur de plasma, (b) Commande du plasma

Le générateur RF a les caractéristiques suivantes :

Caractéristique	**Valeur**
Puissance de sortie	5 - 500 W avec une stabilité de ±1%
Fréquence rf	13.56 ± 0.005 MHz
Puissance de réflexion	Maximum 200 W
Appariement	Automatique
Port de sortie rf	50 Ω, type N, femelle
Composante harmonique	< 50 dB
Refroidissement	Refroidissement à l'air
Tension d'alimentation	208–240 VAC, 50/60 Hz

TAB. 2.1: Caractéristiques du générateur du plasma

2.5.4 Vide primaire

Avant de démarrer le four, nous avons généré un vide de 10^{-3} torr dans la chambre de réaction afin d'éliminer la majorité des impuretésprésentes dans le tube de quartz. Cette opération a été réa-

lisée à l'aide d'une pompe primaire (voir Figure 16).



FIG. 2.10: Pompe primaire

2.6 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions contenant le Zn et le Fe

Les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) de cette étude ont été déposées sur un type de substrat, le verre. Ce choix s'explique par la bonne compatibilité des coefficients de dilatation thermique, avec un coefficient pour le verre $\alpha_{\text{verre}} = 8.5 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-1}$ et pour le ZnO $\alpha_{\text{ZnO}} = 6.5 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$.

L'utilisation du verre permet également de minimiser les contraintes à l'interface entre la couche et le substrat, tout en étant économiquement avantageux et transparent pour les caractérisations optiques des couches minces.

Avant le dépôt de ZnO, il est crucial de préparer les substrats afin d'éliminer toute impureté sur leur surface, telles que la poussière, les graisses, et d'autres contaminants organiques.

Cette expérience a été réalisée dans le laboratoire d'écologie du pôle universitaire Ouzera, université de Médèa, comme décrit ci-après :

2.6.1 Découpage

La déposition des couches minces s'effectue sur des substrats de dimensions (70 x 25 x 1) mm, découpés à partir de lames de verre initiales mesurant (12 x 25 x 1) mm. La figure 19 présente les outils utilisés durant cette étape.



FIG. 2.11: Outils utilisés pour la découpe des substrats

2.6.2 Nettoyage

Pour garantir une adhérence optimale des couches minces, il est essentiel d'éliminer toutes les traces organiques des substrats et de leurs supports. Nous avons procédé au nettoyage des substrats dans un bécher à une température de 100 °C, tout en appliquant des vibrations mécaniques (figure 2.12).



FIG. 2.12: Nettoyage des lames et de leurs supports

Étapes de nettoyage :

• Première étape Le nettoyage débute par un rinçage à l'eau distillée (pH 7,22) à 100 °C pendant 5 minutes. Cette opération vise à éliminer les résidus de découpage et les impuretés faiblement liées à l'interface du substrat.

• Deuxième étape : Les substrats sont ensuite immergés dans de l'acide chlorhydrique concentré (100 %) à 100 °C pendant 7 minutes, afin d'attaquer et d'éliminer les impuretés fortement liées à l'interface.

• Troisième étape : Après le nettoyage à l'HCl, les substrats sont rincés à l'eau distillée pour éliminer les résidus de l'acide, puis plongés dans de l'éthanol (CH_3CH_2OH) à 90 °C pendant 5 minutes. Cela permet d'éliminer les impuretés par évaporation, étant donné que l'éthanol est un produit volatil.

• Quatrième étape : Les substrats sont à nouveau rincés à l'eau distillée avant d'être immergés dans du l'acétone (C3H6O), dans les mêmes conditions que pour le nettoyage à l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer les impuretés de la surface, en tenant compte de la volatilité de ce produit chimique.

• Dernière étape : Le nettoyage se termine par un dernier rinçage à l'eau distillée pour assurer l'élimination complète de tout résidu.



FIG. 2.13: Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports

2.6.3 Séchage

À l'issue du nettoyage, des gouttelettes d'eau persistent sur la surface des substrats. Celles-ci doivent être éliminées par un séchage à l'air chaud.



FIG. 2.14: Séchage

Après le séchage, les substrats et leurs supports sont protégés de la poussière avant leur utilisation.

L'analyse de la surface d'un échantillon de substrat au microscope optique, présentée en figure 24, révèle qu'il n'y a aucune trace d'origine organique après le nettoyage.



FIG. 2.15: Substrats après nettoyage.

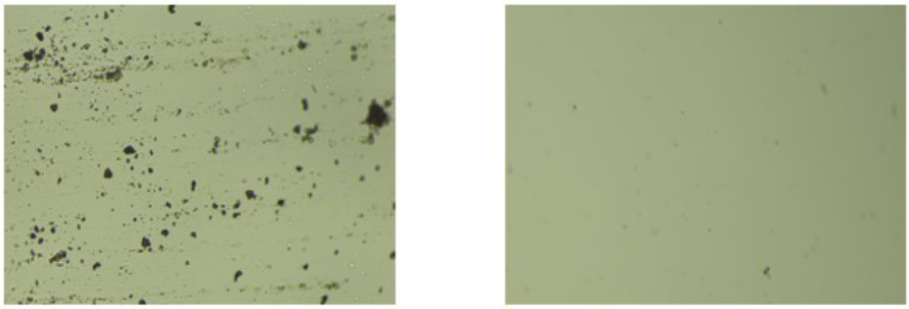


FIG. 2.16: Photo microscopique de la surface d'un substrat (a) avant et (b) après le nettoyage (G = 400)

2.6.4 Préparation de la solution initiale

Pour déposer des couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé à l'antimoine sur les substrats préparés, il est nécessaire d'utiliser du déchlorure de zinc ($ZnCl_2$) et du chlorure de fer (II) non hydraté ($FeCl_2$) comme précurseurs initiaux.

2.6.5 Précautions de manipulation

Lors des travaux en laboratoire, l'utilisation de produits chimiques dangereux et toxiques exige une vigilance accrue. Il est donc essentiel de se protéger en portant une blouse, des gants appropriés, des lunettes de protection et un masque (figure 25) afin de travailler en toute sécurité.



FIG. 2.17: Moyens de précautions

2.6.6 Précurseur initial ($ZnCl_2$) pour ZnO non dopé

Nous avons choisi le $ZnCl_2$, comme précurseur initial en raison de son coût relativement bas et de sa disponibilité supérieure par rapport aux autres produits. Ci-dessous, nous présentons les différentes propriétés chimiques et physiques du chlorure de zinc.

Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc.	
Formule chimique	$ZnCl_2$
Masse molaire	136,29 g/mol
Masse volumique	2,9 g/cm^3
Densité	2,9
Température de fusion	283–290 °C
Température d'ébullition	732 °C
Couleur	Blanc
Système cristallin	Hexagonal
Indice de réfraction	1,683 à 1,773

TAB. 2.2: Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc

Au départ, une masse de 10 g de chlorure de Zinc est pesée à l'aide d'une balance ayant une incertitude de l'ordre de 10^{-3} g.

Le chlorure de zinc a ensuite été dilué dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré (100 %) afin de libérer les ions zinc en solution. Cette réaction a été menée dans un bécher maintenu à 100 °C, avec agitation mécanique pendant 10 minutes.



FIG. 2.18: Balance de précision ($\Delta m = 10^{-3}$ g)

2.7 Cinétique de la PECVD

La procédure d'élaboration commence par l'introduction des échantillons dans la troisième zone du four, tandis que le précurseur initial est placé dans la zone. Un vide primaire de 10^{-3} torr est ensuite établi dans la chambre de réaction. Le programme de chauffage des deux zones est lancé simultanément, et un flux continu d'argon est maintenu tout au long de l'expérience. Une fois que la température se stabilise à 350 °C dans la deuxième zone et 410 °C dans la troisième zone, nous introduisons l'oxygène à un débit variant de 0 à 100 sccm. À la fin du temps de dépôt de 15 minutes, nous fermons la vanne de l'oxygène et maintenons la pompe en marche, sachant que le four commence à refroidir automatiquement après avoir atteint 410 °C.

2.8 Dopage par chlorure de fer (II)

La source de l'élément dopant est le chlorure de fer (II). Voici une présentation de ses différentes propriétés chimiques et physiques :

Propriétés chimique et physique de de chlorure de Fer (II).	
Formule chimique	$FeCl_2$
Masse molaire	126,751 ± 0,006 g/mol
Masse volumique	3,16 g/cm^3
Densité	3,16
Température de fusion	677 °C
Température d'ébullition	1026 °C
Couleur	Rouge anglais
Système cristallin	Cubique
Indice de réfraction	Environ 3,18

TAB. 2.3: Propriétés chimique et physique de chlorure de Fer (II)



FIG. 2.19: Précurseur initial

Pour débuter, nous allons peser différentes quantités de chlorure de fer (II) non hydraté, en fonction des divers pourcentages de dopage.
Pour chaque pourcentage de dopage, la masse utilisée varie de 0,1 g pour 1 % à 1 g pour 10 %, avec une augmentation de 0,1 g pour chaque pourcentage supplémentaire.
Ensuite, nous allons diluer le chlorure de fer (II) non hydraté dans 5 ml d'éthanol à une concentration de 99.9% pour libérer les ions antimoine dans la solution. Cette réaction chimique se déroulera dans un bécher à température ambiante, sans agitation mécanique.

2.9 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD

Après le dépôt des couches minces, les conditions d'élaboration ont été synthétisées dans le tableau ci-dessous :

Condition expérimentales	**Valeur**
Température de déposition	350 °C, 410 °C
Temps de déposition	15 minutes
Quantité de chlorure de zinc ($ZnCl_2$)	10 g
Quantité de chlorure de fer(II) ($FeCl_2$)	de 1 à 10 g (pas de 1 g)
Distance entre deux zones	20 cm
Dimensions du substrat	12 × 25 × 1 mm
Flux d'oxygène (O_2)	100 sccm
Flux d'argon (Ar)	100 sccm
Vide (pression)	1,07 à 3,07 × 10^{-3} Torr

TAB. 2.4: Paramètres expérimentaux

2.10 Traitement thermique

Le traitement thermique, qui consiste en un recuit à une température inférieure à celle de dépôt, représente l'étape finale du processus et vise principalement à homogénéiser la surface des couches minces.

Lors du dépôt de ces couches, des atomes, des molécules et des motifs se déposent de manière aléatoire sur la surface du substrat, ce qui peut entraîner des défauts dans la structure cristalline.

Pour remédier à ces imperfections, un traitement thermique est réalisé en plaçant les échantillons dans une étuve réglée à une température constante de 250 degrés Celsius pendant une heure. L'échantillon est ensuite retiré lentement du four afin d'éviter les chocs thermiques.

Après cette étape, la surface devient lisse et homogène, avec des particules de ZnO ou de Zn_x Fe_{1-x} O intégrées de manière optimale au réseau cristallin, permettant ainsi d'atteindre une structure quasi idéale, pratiquement exempte de défauts.

Des tests approfondis ont été nécessaires pour optimiser les conditions expérimentales, telles que la température et la durée du dépôt, ainsi que les flux d'oxygène et d'argon, et les quantités initiales de précurseurs. Malgré plusieurs problèmes rencontrés, notamment un manque d'oxygène, une panne de la pompe primaire, et une quantité insuffisante de produit contenant de l'antimoine, de bons films minces ont pu être obtenus (figure 2.20).

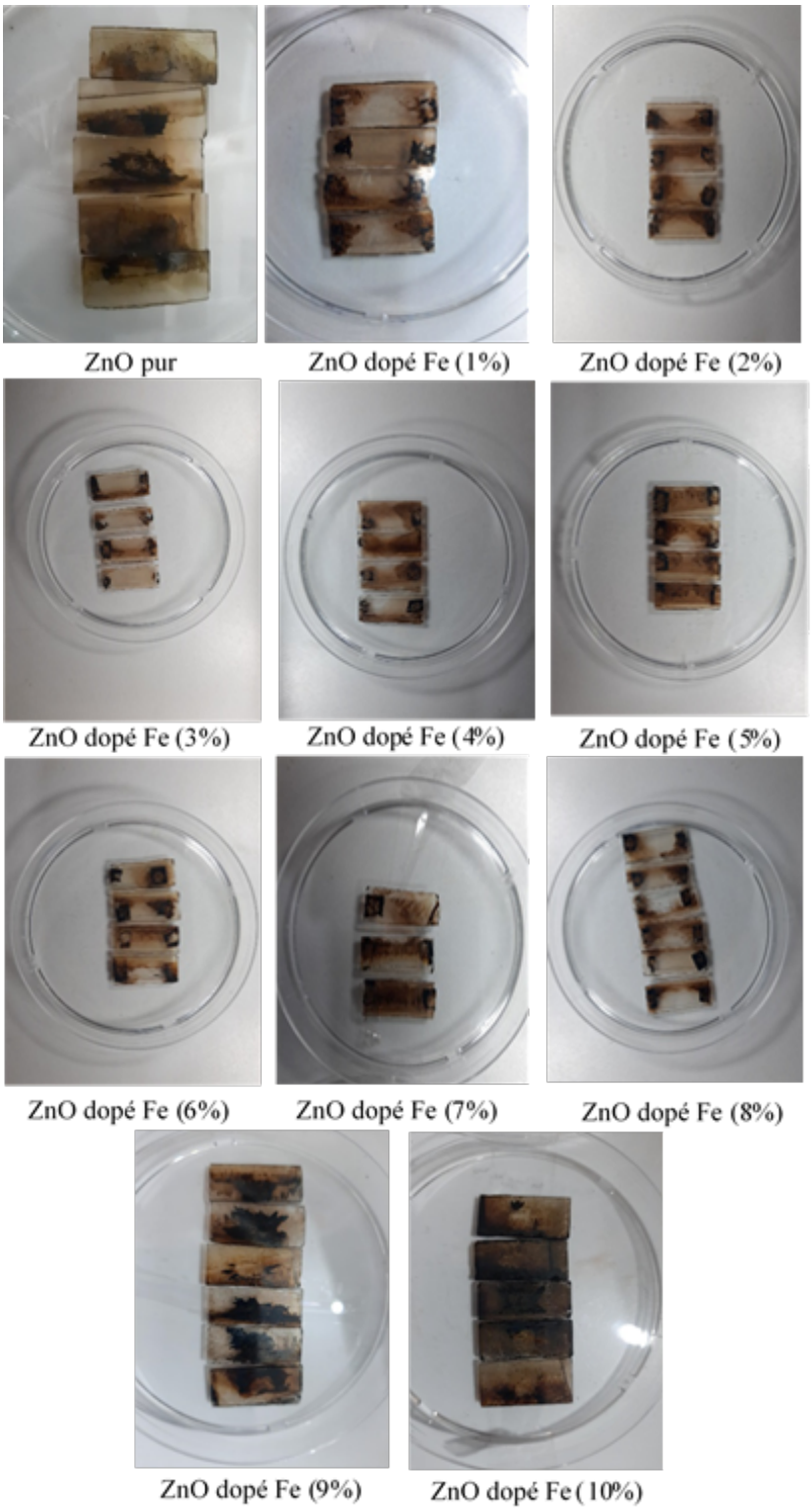


FIG. 2.20: Couches minces de l'oxyde de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration de couches minces et décrit le processus de fabrication du ZnO pur et dopé au chlorure de fer (II) en utilisant la technique de croissance cristalline par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Nous avons également discuté des paramètres optimaux de dépôt. Après le dépôt des couches minces, un traitement thermique sera effectué.

Bibliographie

[1] V. B. Zaytsev, A. A. Zhukova, M. N. Rumyantseva, A. A. Dobrovolsky, L. Calvo, et A. M. Gaskov, « Antimony doped whiskers of SnO2 grown from vapor phase », Journal of crystal growth, vol. 312, no 3, p. 386-390, 2010, Consulté le : 20 mars 2025.

[2] J. L. Vossen et W. Kern, Thin film processes II, vol. 2. Gulf Professional Publishing, 1991. Consulté le : 20 mars 2025.

[3] M. Ohring, Materials science of thin films : depositon and structure. Academic press, 2002. Consulté le : 20 mars 2025.

[4] X. Pan et J. G. Zheng, « Microstructure of and crystal defects in nanocrystalline tin dioxide thin films », MRS Online Proceedings Library (OPL), vol. 472, p. 87, 1997.

[5] M. Ohring, Materials science of thin films : depositon and structure. Academic press, 2002. Consulté le : 20 mars 2025.

[6] T. A. Ahcene, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse », mémoire de magister, Université de Constantine, 1992.

[7] J. Tranchant, « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes-cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », PhD Thesis, Université de Nantes, 2007.

[8] J. Tranchant, « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes-cas du MoCr et de nano-canaux de carbone », PhD Thesis, Université de Nantes, 2007.

[9] B. Habiba, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des

couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

Chapitre 3

Méthodologie et modèles théoriques

3.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux se consacrent essentiellement à l'étude des propriétés issues des interactions complexes entre les électrons et les noyaux atomiques. Cette discipline repose largement sur les fondements de la mécanique quantique, qui fournit le cadre théorique nécessaire pour décrire ces systèmes.

Un défi majeur dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à des systèmes à plusieurs corps, dits aussi systèmes à N corps, représentant les interactions simultanées entre un grand nombre de particules. En raison de la complexité intrinsèque de cette équation, il est pratiquement impossible d'en obtenir une solution analytique exacte.

Pour pallier cette difficulté, l'approximation de Born-Oppenheimer propose de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux, simplifiant ainsi l'analyse du système global. Par ailleurs, en 1928, Douglas Hartree a mis au point une méthode itérative permettant d'estimer de manière approximative les fonctions d'onde et les énergies des électrons dans les atomes et ions, instaurant la méthode dite du champ auto-cohérent.

Cette approche a été perfectionnée en 1930 par John Slater et Vladimir Fock, qui ont incorporé le principe d'antisymétrie des fonctions d'onde, formulé initialement par Wolfgang Pauli, donnant naissance à la méthode Hartree-Fock. L'application pratique et l'essor de cette méthode n'ont été possibles qu'à partir des années 1950, avec l'émergence des ordinateurs, lesquels ont permis de traiter les calculs complexes nécessaires à son implémentation [1].

Toutefois, il convient de noter que l'approximation Hartree-Fock demeure insuffisante pour fournir des résultats précis dans le calcul des propriétés électroniques des matériaux. Pour remédier à ces limites, une nouvelle théorie a été introduite en deux étapes, en 1964 puis 1965, par les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham. Cette approche, appelée théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), constitue aujourd'hui un cadre fondamental pour l'étude des systèmes quantiques

à plusieurs corps [2].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur la reformulation du problème quantique complexe à N corps en un problème simplifié à un seul corps ou à deux corps dans le cas où le spin est pris en compte en utilisant la densité électronique comme variable centrale. Le concept clé de la DFT est que la densité électronique associée à l'état fondamental du système suffit à déterminer de manière complète et unique les grandeurs physiques moyennes, telles que l'énergie.

Grâce à cette réduction significative de la complexité du problème, la DFT est aujourd'hui largement reconnue comme l'une des méthodes les plus efficaces et couramment employées pour le calcul de la structure électronique des solides, permettant d'étudier des systèmes contenant un grand nombre d'électrons avec une précision acceptable.

3.2 Equation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un grand nombre de noyaux et d'électrons interagissant entre eux. In this context, the calculation of the total energy of this system is generally performed in order to resolve the Schrödinger equation [3] of the stationnaire states :

$$H\psi = E\psi \tag{3.1}$$

Tel que :

H est l'hamiltonien du système, y sa fonction d'onde et E son énergie (la valeur propre de H).

La fonction d'onde d'un cristal dépend des positions de l'ensemble des particules qui le constituent :

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots) \tag{3.2}$$

$\vec{r}_i$ représentant les positions des électrons et Ri r sont les coordonnées des noyaux.

L'Hamiltonien exact du système prend en compte l'ensemble des contributions énergétiques :

$$H = -\sum_{\alpha=1}^{N} \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} - \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{3.3}$$

$$H = \sum_{\alpha} T_\alpha + \sum_{i} T_i + \sum_{\alpha,\beta} V'_{\alpha,\beta} + \sum_{\alpha,i} V_{\alpha i} + \sum_{i,j} V_{ij} \tag{3.4}$$

Tel que :

(T_α) :est présente l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

(T_β) : est indique l'opérateur énergie cinétique des électrons.

($V_{\alpha,\beta}$) :est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/noyau.

(V_{ij}) : est l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau/électron.

La complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger dépend étroitement du nombre de variables en jeu. Lorsqu'il s'agit de systèmes comprenant un grand nombre de particules, le volume de variables à considérer devient considérable, rendant la recherche d'une solution exacte pratiquement impossible. Afin de simplifier cette problématique, plusieurs approches approximatives ont été proposées, parmi lesquelles l'approximation de Born-Oppenheimer occupe une place centrale en permettant de dissocier le mouvement des électrons de celui des noyaux.

3.3 L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

L'approximation de Born-Oppenheimer, également appelée approximation adiabatique, constitue la première étape fondamentale dans le calcul de la structure électronique des matériaux à l'état solide [4]. Cette approche s'appuie sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons : les noyaux, beaucoup plus lourds, évoluent bien plus lentement que les électrons. Par conséquent, on considère les noyaux comme étant fixes, ce qui permet de négliger leur mouvement par rapport à celui des électrons. Dans ce cadre, les noyaux sont considérés comme des particules classiques, tandis que les électrons sont décrits par la mécanique quantique. Ainsi, lorsque les noyaux se déplacent, les électrons réagissent instantanément en ajustant leur distribution, ce qui équivaut à étudier le comportement électronique dans un champ de noyaux supposés fixes.

$$H_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \tag{3.5}$$

Tel que : H_e est l'Hamiltonien électronique. $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique qui dépend simultanément des positions $\vec{r}$ des électrons et des positions $\vec{R}$ des noyaux. E_e est l'énergie des électrons, qui dépend des coordonnées des noyaux $\vec{R}$.

L'Hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

$$H_e = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} \tag{3.6}$$

Dans cette approximation, les mouvements des noyaux sont pris en considération pour l'étude de

vibrations des noyaux sur les sites cristallographiques. La fonction d'onde totale du système s'écrit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_N(\vec{R}) \tag{3.7}$$

où ψ_N représente la fonction d'onde des noyaux, solution de l'équation de Schrödinger décrivant leur mouvement : $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_N(\vec{R})$ L'énergie totale du solide est exprimée par la formule :

$$E = E_e(\vec{R}) + E_{\text{réseau}} \tag{3.8}$$

3.4 Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est une méthode de chimie quantique dont les premiers fondements ont été posés en 1927 par Thomas [5] et Fermi [6]
.

Thomas et Fermi ont introduit une méthode permettant d'évaluer l'énergie d'un atome en reliant son énergie cinétique à la densité électronique. Cette théorie, qui complète les méthodes Hartree-Fock (HF) et Post-HF, offre plusieurs avantages, en faisant un outil précieux en chimie et en science des matériaux.

3.5 Densité électronique

Auparavant, nous avons considéré les électrons comme des particules indivisibles. Cependant, lorsqu'un électron est envisagé comme une particule isolée, il ne peut pas être localisé avec précision.

Plutôt que de considérer la position exacte d'un électron, on parle de sa probabilité de présence dans un élément de volume, ce qui définit la densité électronique. Les électrons sont ainsi appréhendés collectivement sous forme d'un nuage électronique, où la densité électronique indique les régions de l'espace où leur présence est la plus probable. Cette probabilité est calculée à partir de l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde, une quantité positive ne dépendant que des trois coordonnées spatiales. Cette fonction s'annule à l'infini et son intégrale sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons présents.

$$\rho(r \to \infty) = 0 \quad \text{et} \quad \int \rho(r)\, dr = N \tag{3.9}$$

Par ailleurs, la densité électronique regorge d'informations essentielles. Selon E. Bright Wilson (1965), « la connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires ». Ainsi, en raison de l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives ont été faites pour établir un formalisme quantique basé sur cette

grandeur. Parmi celles-ci, on peut citer l'approche de Thomas-Fermi. De plus, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée en deux étapes, en 1964 et 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [7,8], qui ont proposé d'exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en fonction de la densité électronique.

3.6 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes.

Théorème 1: Ce théorème démontre que la densité électronique $\rho(r)$ constitue la seule fonction nécessaire pour décrire intégralement les propriétés électroniques d'un système. Plus précisément, il existe une correspondance unique entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, ainsi qu'entre $\rho_{\text{fond}}(r)$ et la fonction d'onde associée à cet état. Si cette densité suffit à caractériser toutes les propriétés du système, une question reste cependant ouverte : comment déterminer si une densité électronique arbitraire correspond effectivement à un état physique réalisable ?

Théorème 2 : Ce théorème établit que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ atteint son minimum lorsque la densité électronique $\rho(R)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$.

$$E[\rho_0] = minE[\rho] \tag{3.10}$$

En résumé, toutes les propriétés d'un système soumis à un potentiel externe V_{ext} peuvent être entièrement déduites de la densité électronique de son état fondamental. L'énergie $E(r)$ du système atteint son minimum uniquement lorsque la densité électronique correspond précisément à celle de l'état fondamental. Toutefois, un défi important persiste : il reste à établir une expression analytique exacte pour cette fonctionnelle.

3.7 Approximation de Kohn-Sham

Dans l'approximation de Kohn-Sham [8], le système réel est modélisé par un système fictif d'électrons non interagissants partageant la même densité électronique $\rho(r)$, et dans ce cas $F[\rho(r)]$ s'écrit :

$$F[\rho_0] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)] \tag{3.11}$$

ou' $T_s[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique de l'état fondamental d'un système d'électrons sans interaction. sans interaction $E_H[\rho(r)]$ et est l'énergie de Hartree :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}\,drdr'. \tag{3.12}$$

$E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)]$ est connue comme l'énergie d'échange-corrélation du système réel et elle est aussi une fonctionnelle de

la densité $\rho(r)$dont l'expression exacte n'est pas connue. Alors la détermination de l'état fondamental du système revient à résoudre, de manière auto- cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{eff}}(r)\right)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \tag{3.13}$$

$$V_{\mathrm{eff}}(r)\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \tag{3.14}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} f_i|\phi_i(r)|^2 \tag{3.15}$$

où : Les Φ_i sont les états à une seule particule.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}\,\mathrm{d}r'$ est le potentiel de Hartree des électrons. $V_{XC}[\rho(r)] = \frac{E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)}$est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (14) peut être interprétée comme une équation de Schrödinger à une particule, dans laquelle le potentiel externe est remplacé par un potentiel effectif défini dans l'équation (15). Pour rendre la DFT et les équations de Kohn-Sham opérationnelles, il est nécessaire de proposer une expression appropriée de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)]$.

3.8 Procédure de résolution des équations de Khon-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham s'effectue de manière auto-cohérente. Elle débute par une densité électronique initiale, à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif. Les équations de Kohn-Sham sont ensuite résolues pour obtenir une nouvelle densité, qui est mélangée à la densité initiale afin de générer une densité mise à jour. Ce processus est répété jusqu'à satisfaction d'un critère de convergence. Le schéma de ce cycle est illustré à la figure 1.

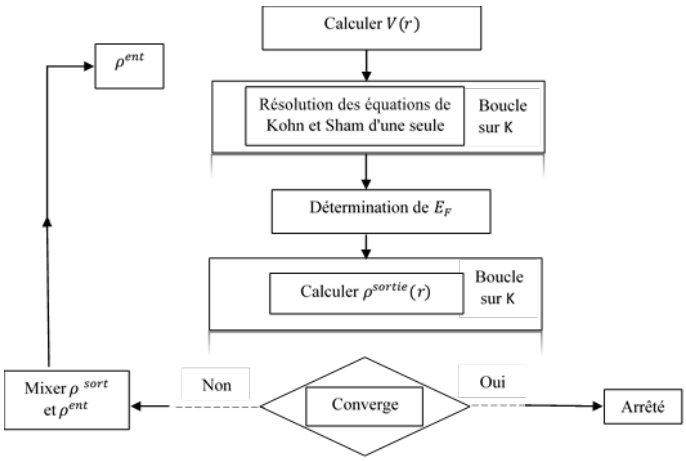


FIG. 3.1: Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

3.9 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Diverses approximations ont été développées pour la DFT, notamment les fonctionnelles LDA, GGA, méta-GGA et hybrides. Chacune repose sur des principes et méthodes spécifiques, les rendant adaptées à différents types de matériaux. Parmi elles, les approximations LDA et GGA sont les plus couramment employées dans les calculs DFT appliqués au ZnO [10].

3.9.1 L'Approximation de Densité Locale (LDA)

La méthode la plus simple pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation est connue sous le nom d'approximation à densité locale (LDA). Cette approche consiste à estimer la contribution à l'énergie d'échange-corrélation en considérant localement chaque volume de l'espace comme un gaz d'électrons homogène ayant la même densité. L'énergie totale d'échange-corrélation EXC est ensuite calculée en intégrant cette contribution sur tout l'espace [11] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho(r))dr \tag{3.16}$$

Où,$\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron. La fonctionnelle d'échange-corrélation est obtenue en différenciant cette équation :

$$V_{XC}(r) = \rho(r)\frac{d\varepsilon_{XC}(\rho(r))}{d\rho(r)} + \varepsilon_{XC}(\rho(r)) \tag{3.17}$$

Dans les systèmes magnétiques, la prise en compte du spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, ce qui conduit à une extension de la LDA vers l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA). Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation dépend des deux densités électroniques de spin, up et down

En effet, les fortes oscillations des fonctions d'onde dans ces zones nécessitent un grand nombre

de composantes pour être correctement décrites, rendant les calculs très coûteux, surtout pour les éléments lourds tels que les actinides. Cette exigence s'explique par l'orthogonalité imposée entre les états électroniques.

Pour surmonter cette limitation, la DFT basée sur les ondes planes est généralement combinée à l'approche des pseudo-potentiels, qui permet de simplifier la forme des fonctions d'onde près des noyaux, tout en préservant la précision des calculs.

Ainsi, la DFT basée sur les ondes planes est généralement utilisée avec des pseudo-potentiels, afin d'atténuer les fortes oscillations des fonctions d'onde près des noyaux.

3.10 Approximation des ondes planes (PW)

Cette méthode sert de fondement à un ensemble de techniques appelées ondes planes, incluant notamment la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on adopte une forme spécifique de la fonction d'onde définie par Bloch :

$$\Psi_k(r) = u_k(r)\exp(ikr) \tag{3.18}$$

Pour déterminer la relation de dispersion $E_n(k)$, on utilise l'équation séculaire, qui nécessite de connaître l'expression du potentiel cristallin. De plus, ce calcul requiert un nombre suffisamment élevé d'ondes planes, ce qui complique la tâche et entraîne une faible convergence [15].

3.11 Approximation des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a introduit la méthode des ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger. Elle divise l'espace en deux régions : autour des atomes (sphères Muffin-Tin) et entre eux (région interstitielle) [16] :

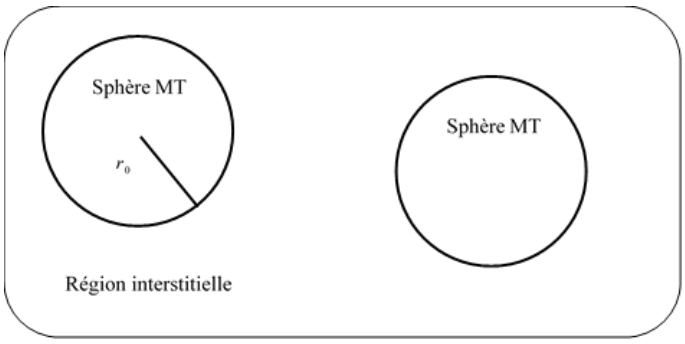


FIG. 3.2: Schéma illustrant la distribution de la maille élémentaire en sphères atomiques et dans la région interstitielle

L'espace autour des atomes est divisé en deux zones : la région proche du noyau, dite Muffin-Tin ou sphère atomique, où le potentiel présente une symétrie sphérique et varie fortement à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0, et la région interstitielle, plus éloignée, où le potentiel est quasiment constant et les fonctions d'onde peuvent être approximées par des ondes planes. Cette séparation permet d'exprimer la fonction d'onde sous une forme spécifique, adaptée à la nature du potentiel dans chaque zone.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{for } r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp\left(i(G+K)\cdot \mathbf{r}\right) & \text{for } r > r_0 \end{cases} \tag{3.19}$$

Où K représente le vecteur de Bloch, G désigne un vecteur du réseau réciproque, et Ω correspond au volume de la cellule unitaire. Les fonctions Y_{lm} sont des harmoniques sphériques, tandis que sont des coefficients d'expansion, avec et étant des nombres quantiques. Par ailleurs, la fonction $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger, qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \tag{3.20}$$

(r)représente le potentiel Muffin-Tin, E_l désigne l'énergie de linéarisation, et l correspond au moment orbital.

3.12 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite :

- Le choix de la base servant à développer les fonctions d'onde permet de projeter les états nanoélectroniques décrits par les équations de Kohn-Sham. Ces états peuvent être représentés comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), selon l'expression suivante : :

$$\Psi_i(r) = \sum_{i=1}^{M} C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \tag{3.21}$$

$\phi_\alpha(r)$: ce sont les fonctions de base, $C_{\alpha i}$ désigne les coefficients d'expansion de la fonction d'onde i, et M représente le nombre de fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn et Sham implique de trouver les coefficients C_i des orbitales occupées afin de minimiser l'énergie totale [17].

• Le choix de la forme du potentiel effectif, généré par l'ensemble des noyaux ou ions autrement dit le potentiel externe peut être déterminé de manière auto-cohérente. À partir d'une densité initiale $\rho_{in}(r)$,on calcule les potentiels de Hartree $V_H$et d'échange-corrélationV_{XC},selon l'approximation choisie. Les états propres obtenus permettent alors de générer une nouvelle densité de charge $\rho_{out}(r)$, généralement différente de la densité initiale. Il faut donc reconstruire la matrice hamiltonienne et résoudre à nouveau les équations jusqu'à convergence entre$\rho_{in}(r)$et $\rho_{out}(r)$ [17].

Cette procédure peut se poursuivre jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte (figure 54).

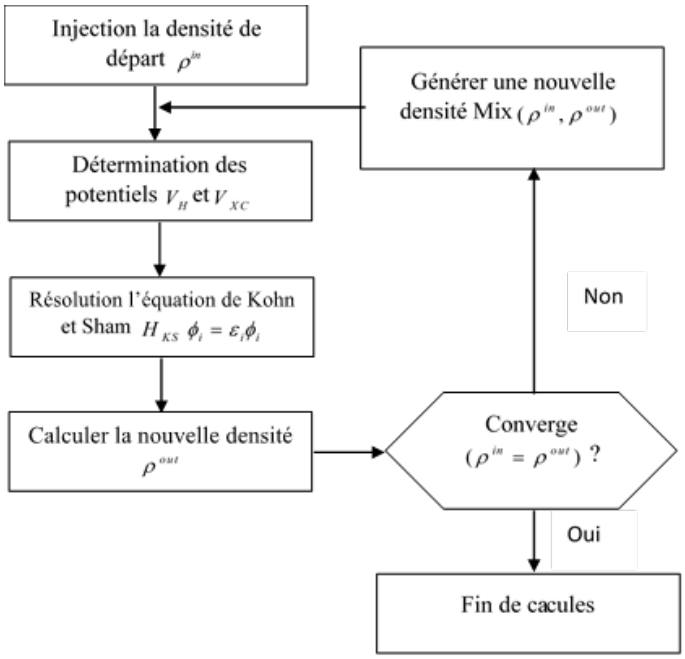


FIG. 3.3: Représentation schématique du cycle d'auto-cohérence dans le contexte de la DFT

3.13 Approximation du pseudo-potentiel (PP)

La méthode du pseudopotentiel est une approche approximative qui consiste à remplacer le potentiel coulombien du noyau ainsi que l'influence des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif simplifié n'agissant que sur les électrons de valence [18]. Pour le calcul des propriétés des métaux, plusieurs méthodes sont employées : la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) est privilégiée pour les métaux de transition, les ondes planes orthogonalisées (OPW) sont utilisées pour modéliser les bandes « s-p » des métaux simples, tandis que la méthode des ondes planes augmentées (APW) constitue une autre approche courante. Les techniques linéarisées d'Andersen, telles que les LAPW et LMTO, améliorent considérablement les temps de calcul, tandis que la méthode FP-LAPW n'utilise aucune approximation pour le potentiel ou la densité de charge [19]. Le concept

de pseudopotentiel a été introduit à la fin des années 1950 par Phillips et Kleinman [20], puis a été approfondi et développé par Heine et Cohen en 1970 [21], ainsi que par Yin et Cohen en 1982 [22].

Le potentiel ionique $V_{e-n}(r)$, qui inclut les effets des noyaux et des électrons de cœur, est substitué par un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$.Ce pseudopotentiel agit sur des pseudo-fonctions d'onde $\phi_{ps}(r)$,conçues pour remplacer les véritables fonctions d'onde $\Psi(r)$ tout en conservant les mêmes états propres dans l'équation de Kohn-Sham. En dehors de la région proche du cœur atomique, le pseudopotentiel s'aligne avec le potentiel ionique, garantissant que la pseudo-fonction d'onde correspond exactement à la fonction d'onde réelle, conformément à une condition précise [23] :

$$\begin{cases} \nu_{ps} = \nu(r) & \text{pour } \|r\| > r_c \\ \phi_{ps} = \Psi(r) \end{cases} \tag{3.22}$$

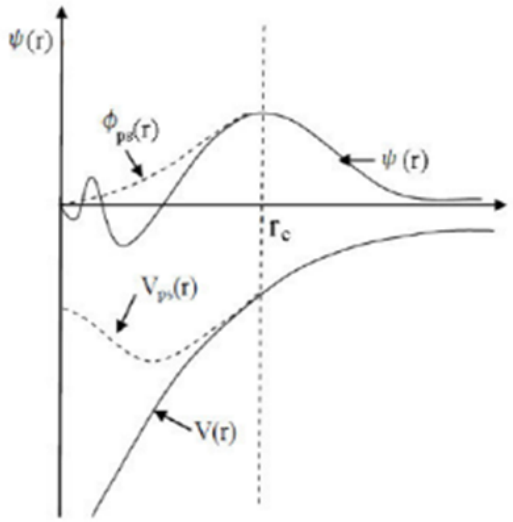


FIG. 3.4: Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde

ulée à partir de la fonction d'onde ψ .

3.14 Conclusion

Ce chapitre expose les principaux concepts théoriques en physique quantique, notamment l'équation de Schrödinger et les approximations couramment utilisées pour en faciliter la résolution. Il couvre des approches essentielles telles que les principes de Born-Oppenheimer, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham, ainsi que d'autres méthodes associées. La théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT), le théorème de Bloch et les équations de Kohn-Sham dans le cadre des ondes planes sont également abordés. Enfin, l'approximation du pseudopotentiel est présentée.

Bibliographie

[1] A. Bouabca, H. Rozale, A. Amar, X. T. Wang, A. Sayade, et A. Lakdja, « Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP », Chin. J. Phys., vol. 54, no 4, p. 489-494, 2016.

[2] T. Nouri, « Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler quaternaire TiZrRhAl : FP-LAPW », master, université Dr mouley tahar, Faculté de Science, Saida, Algerie : Alger : univ-saida, 2019.

[3] E. Schrödinger, « 2. Quantisierung als Eigenwertproblem », in Wellenmechanik, De Gruyter, 1969, p. 108-122. doi : 10.1515/9783112596586-007.

[4] B. T. Sutcliffe, « The Born-Oppenheimer Approximation », in Methods in Computational Molecular Physics, vol. 293, S. Wilson et G. H. F. Diercksen, Éd., in NATO ASI Series, vol. 293. , Boston, MA : Springer US, 1992, p. 19-46. doi : 10.1007/978-1-4615-7419-4-3.

[5] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », in Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, Cambridge University Press, 1927, p. 542-548.

[6] E. Fermi, « Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente », Z. Fr Phys., vol. 48, no 1-2, p. 73-79, janv. 1928, doi : 10.1007/BF01351576.

[7] L. Kabalan, « Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires », PhD Thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010.

[8] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., vol. 140, no 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[9] P. Hohenberg et W. Kohn, « Density functional theory (DFT) », Phys Rev, vol. 136, no 1964, p. B864, 1964.

[10] K. Harun, N. A. Salleh, B. Deghfel, M. K. Yaakob, et A. A. Mohamad, « DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure : A review », mars 2020, Consulté le : 25 décembre 2024.

[11] KERRAMI Zineb, « Strained SnO2 Properties and Applications as predicted by Density Functional Theory (DFT) », PhD Thesis, Université Mohammed VRabat, Rabat, 2019. Consulté le :

25 décembre 2024.

[12] F. Gatt, « Etude ab initio des propriétés structurales ; électroniques ; élastiques et optiques des composés III-P », master, Mehamed Khider, Biskra, 2014. Consulté le : 25 décembre 2024.

[13] L. Gheribi, « Effet du dopage par le Barium sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du sulfure de strontium. », master, 08 Mai 1945, Guelma, 2019.

[14] S. Karfaf, « Étude de premiers principes des pérovskites », PhD Thesis, 2021.

[15] G. Bastard, « Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures », 1990, Consulté le : 28 décembre 2024.

[16] A. TAGREROUT, « Calculs DFT des stabilités structurales, propriétés mécaniques, électroniques et optiques pour les alliages quaternaires Cu2Zn1- xCdxSnS4 », PhD Thesis, Habib RACHED, 2023.

[17] R. Missoum, « Etude Ab initio des propriÈtÈs structurales, Èlastiques et Èlectroniques des composÈs de Zintl Ba2P7X (X = Cl ; Br ; I) », PhD Thesis, Ferhat Abbas, Setif, 2020.

[18] B. Khalida, « Étude ab-initio de qoelques propriétés électroniques de l'Hydrure de Plladium », magister, Kasdi Merbah, Ouargla, 2013.

[19] S. Lardjane, « Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt », master, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard ; Université Abou Bekr, 2013.

[20] J. C. Phillips et L. Kleinman, « New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules », Phys. Rev., vol. 116, no 2, p. 287-294, oct. 1959, doi : 10.1103/PhysRev.116.287.

[21] M. L. Cohen et V. Heine, « The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application », in Solid state physics, vol. 24, Elsevier, 1970, p. 37-248.

[22] M. T. Yin et M. L. Cohen, « Ground-state properties of diamond », Phys. Rev. B, vol. 24, no 10, p. 6121-6124, nov. 1981, doi : 10.1103/PhysRevB.24.6121.

[23] D. Houda, « Influence du dopage sur les interactions magnétiques dans les composés III-V », PhD Thesis, 2021.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du développement et de la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, aussi bien sous forme pure que dopées avec du chlorure de fer (II) à différentes concentrations. Ces couches ont été élaborées par la méthode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). L'impact du dopage en chlorure de fer (II) sur les propriétés structurelles, optiques et électroniques des films a été minutieusement examiné. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés aux prédictions théoriques fournies par des calculs ab initio fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans le but d'approfondir la compréhension des effets induits par le dopage.

4.2 Simulation par CASTEP

Les calculs théoriques présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'aide du logiciel de simulation numérique CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Cet outil, largement reconnu dans le domaine de la physique de l'état solide, permet d'effectuer des calculs ab initio fondés sur la mécanique quantique afin d'explorer les propriétés électroniques, structurales et optiques des matériaux cristallins, notamment les semi-conducteurs, les céramiques et les métaux. Développé initialement en 1988 par Payne et collaborateurs, CASTEP repose sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation des ondes planes pour modéliser les systèmes périodiques [1–3]. CASTEP s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur une base d'ondes planes, combinée à l'utilisation de conditions périodiques et au théorème de Bloch pour modéliser les systèmes périodiques. Dans ce cadre, la résolution de l'équation de Schrödinger est effectuée selon l'approximation du gradient généralisé (GGA), où la fonctionnelle d'échange-corrélation est décrite à l'aide de la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [4–6]. La méthode employée repose

sur l'utilisation conjointe des pseudo-potentiels et des ondes planes (PP-PW), permettant une description efficace et précise des interactions entre électrons de valence et potentiels ioniques. Le code utilise une base d'ondes planes pour développer les fonctions d'onde et simule l'énergie totale du système en réalisant une intégration spéciale des points k dans la première zone de Brillouin. Grâce à l'asymétrie du système, le nombre de points k nécessaires dans la cellule primitive peut être réduit. Les forces exercées sur les atomes et le tenseur des contraintes sont automatiquement symétrisés, ce qui influence à la fois les déplacements atomiques et l'ajustement des paramètres de la maille cristalline. Par ailleurs, le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) intègre plusieurs formalismes avancés, notamment deux algorithmes d'auto-cohérence (SCF, Self-Consistent Field) : le Density Mixing (DM)[7] et EDFT [8]. Nous avons utilisé l'algorithme Density Mixing (DM), reconnu pour sa rapidité malgré son caractère non variationnel. Cette méthode consiste à minimiser la somme des valeurs propres électroniques dans un potentiel donné, au lieu de minimiser l'énergie totale de façon auto-cohérente. La densité électronique obtenue (ρ^{out}) est ensuite combinée avec la densité initiale (ρ^{in}), et le cycle se répète jusqu'à atteindre la convergence. Le choix de cet algorithme ou d'un autre dépend des difficultés de convergence rencontrées par CASTEP pour chaque système.

4.2.1 Test de convergence des paramètres E_{cut}

Avant de débuter les calculs ab initio, il est nécessaire de réaliser une étude d'affinité pour certains paramètres, tels que l'énergie de coupure (E_{cut}) et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (Nkpt). Ces tests de convergence sont essentiels car ils permettent de réduire considérablement le temps de calcul tout en préservant l'efficacité de l'outil informatique utilisé. En pratique, il est crucial de tester la convergence des résultats en fonction de l'énergie E_{cut} et de la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, également appelée points K. Pour établir la valeur de E_{cut} et le nombre de points K garantissant une convergence précise de l'énergie totale du système, nous faisons varier E_{cut} tout en maintenant les points K constants. Une fois la valeur optimale de E_{cut} identifiée, celle-ci est fixée, et les points K sont ensuite ajustés en fonction de l'énergie totale. Concernant Ecut, nous traçons la courbe de l'énergie totale en fonction de E_{cut} sur une plage de 100 à 900 eV, et nous avons choisi une énergie cinétique E_{cut} de 500 eV pour déterminer la règle d'onde plane maximale utilisée dans les calculs (Figure 4.1).

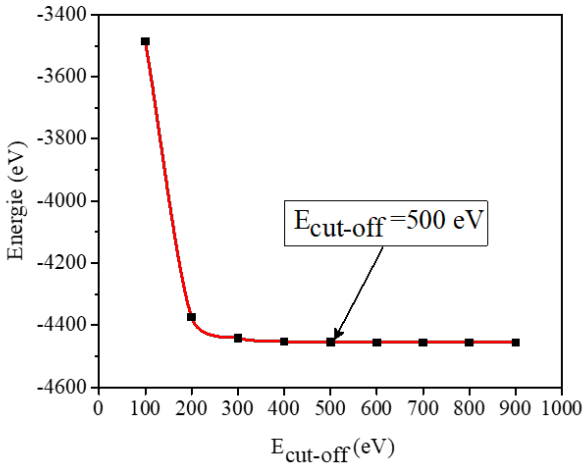


FIG. 4.1: Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure

4.2.2 Test de convergence des paramètres NKpoint

Nous procédons de manière similaire à la convergence précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin. Les valeurs de Nkpt varient de $(1 \times 1 \times 1)$ à $(9 \times 9 \times 9)$.

Pour chaque configuration, nous calculons l'énergie totale et traçons la courbe montrant la variation de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs de Nkpt. Nous avons constaté une convergence satisfaisante à partir de $(5 \times 5 \times 5)$ pour le nombre de points K (Figure 72).

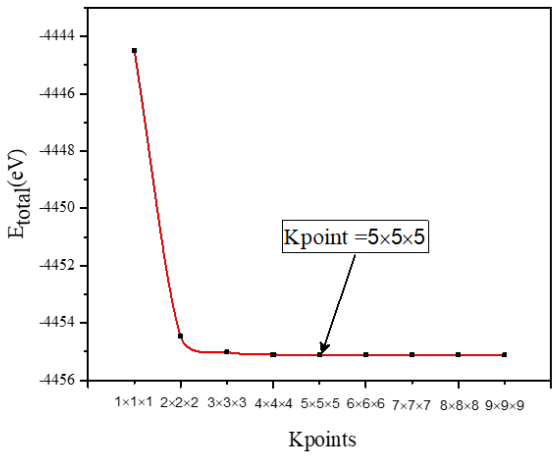


FIG. 4.2: Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de NKpoint

Les valeurs $E_{cut} = 500$ eV et Nkpt $= 5 \times 5 \times 5$ sont maintenues constantes pour tous les calculs ultérieurs.

4.3 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé

4.3.1 Optimisation géométrique

Nous avons effectué une optimisation pour valider nos simulations. À température et pression ambiantes, la phase stable du ZnO adopte une structure hexagonale de type Wurtzite (groupe d'espace $P_{63}mc$). Nous avons obtenu les paramètres de maille optimisés suivants : a = b = 3,24927Å et c = 5,20544Å.

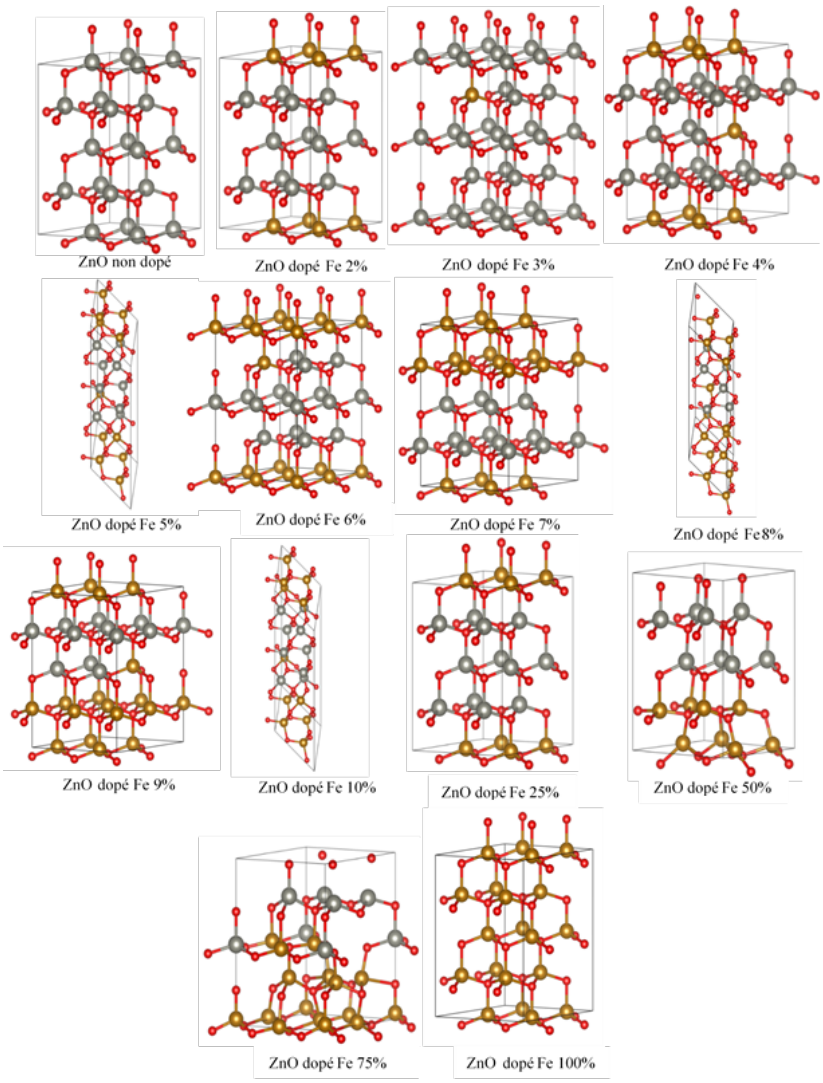


FIG. 4.3: Structures du ZnO pur et du ZnO dopé au fer à différentes concentrations

4.4 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au Fer

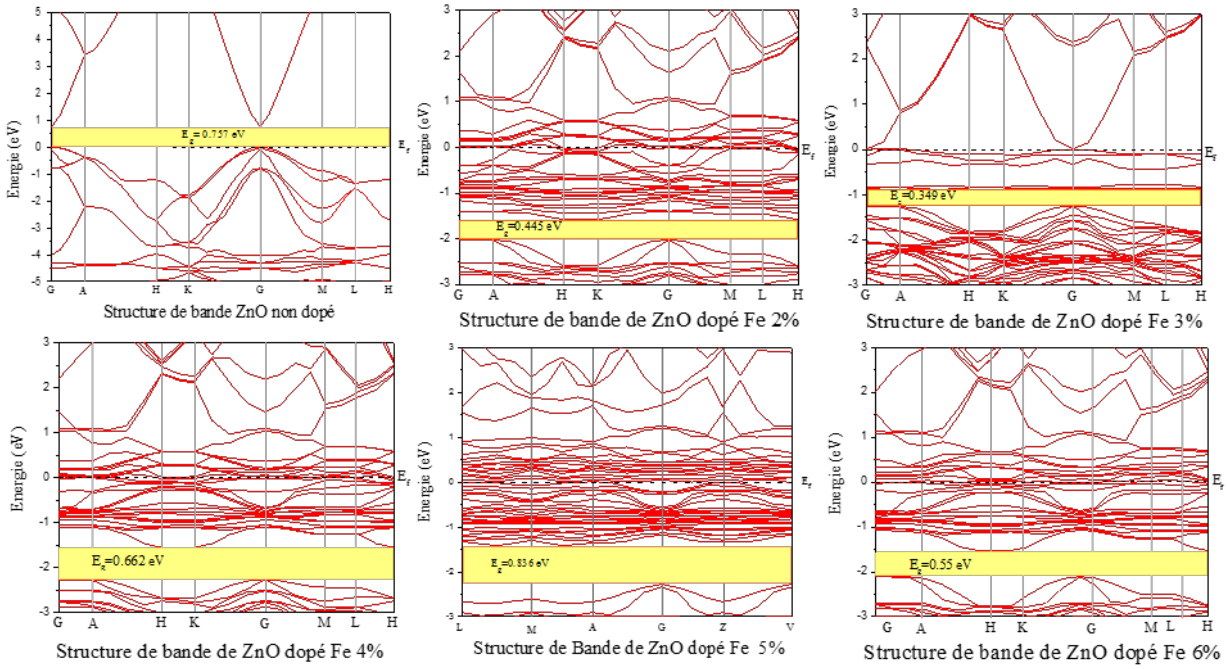
L'analyse des propriétés électroniques offre un aperçu détaillé de la nature des liaisons chimiques, de la valeur du gap énergétique, ainsi que de la répartition des charges électroniques. Afin d'étudier ces

caractéristiques dans les composés considérés, nous avons calculé leur structure de bandes ainsi que leur densité d'états (DOS), en nous basant sur les paramètres de maille obtenus après optimisation des structures cristallines.

4.4.1 Structure de bandes

La structure de bande d'un matériau est constituée de deux zones principales : la bande de valence, qui correspond au plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons, et la bande de conduction, généralement vide ou partiellement remplie. Ces bandes jouent un rôle fondamental dans le comportement électrique du matériau. Entre elles se situe une zone sans états électroniques appelée bande interdite (ou gap énergétique), qui représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. La largeur de cette bande interdite permet de classer les matériaux : les isolants possèdent un gap large, les semi-conducteurs un gap modéré, tandis que les conducteurs présentent une absence de bande interdite, les bandes se chevauchant. La supercellule de ZnO ($2 \times 2 \times 2$) non dopée présente un gap direct, avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction situés au point G(k), qui est le centre de la zone de Brillouin. L'énergie de gap obtenue avec l'approximation GGA est de 0,757 eV, alors que la valeur expérimentale se situe entre 3,3 et 3,4 eV. Cela souligne l'inexactitude de l'approximation GGA dans le calcul de l'énergie de gap. Pour corriger cette erreur, une autre approximation, telle que le potentiel de Hubbard, doit être ajoutée (GGA+U).

Ensuite, nous allons étudier les structures de bande de la supercellule ZnO ($2 \times 2 \times 2$) dopée au fer (Fe) avec différentes concentrations :



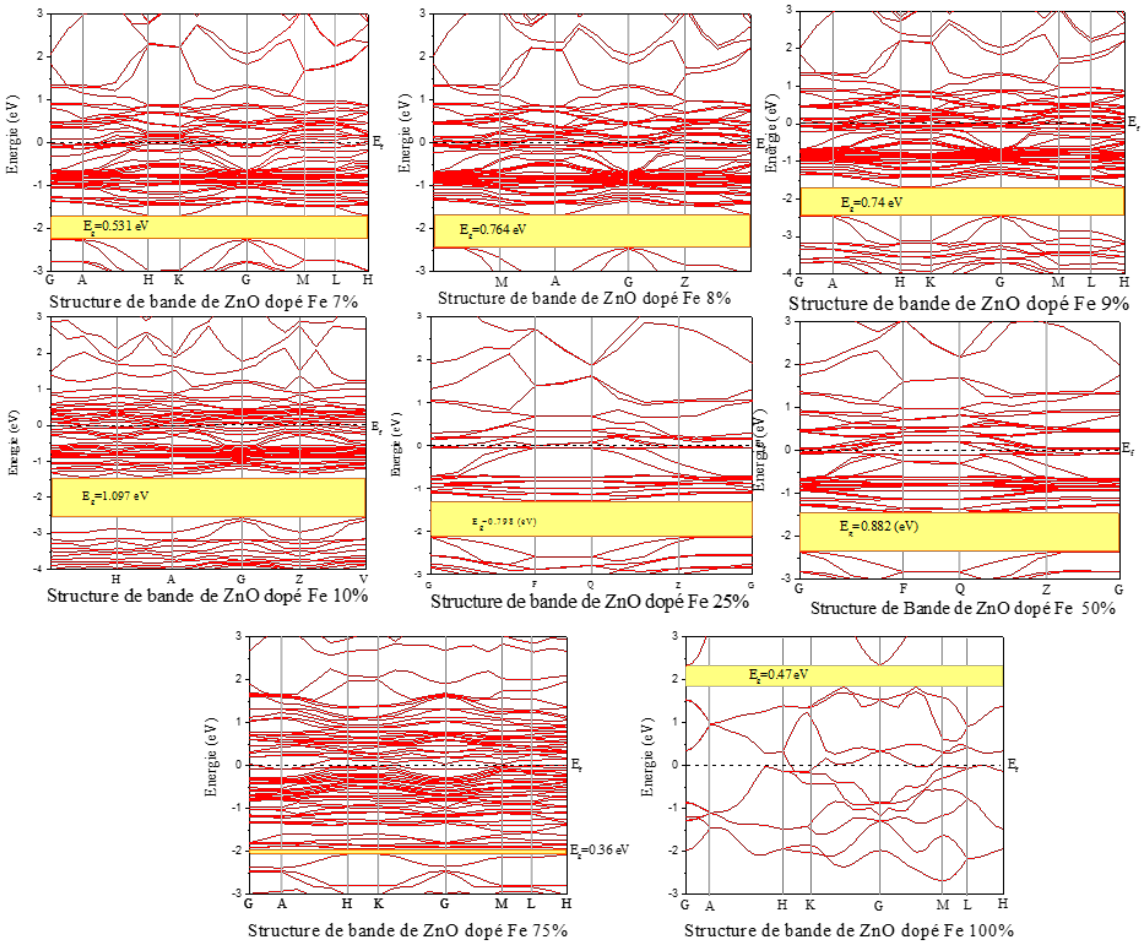


FIG. 4.4: Structures de bandes pour le ZnO pure et dopé au Fer avec diverses concentrations

Le dopage du ZnO avec du Fe transforme le type de gap en un gap indirect. À des concentrations inférieures à 5 %, l'énergie du gap est réduite à 0,225 eV. En revanche, lorsque la concentration atteint 10 %, on observe une augmentation de l'énergie du gap, qui s'élève alors à 1,097 eV.

Méthodes	E_g (eV)	**ref**
Notre résultat		
GGA	0.757	/
PECVD	3.69	/
Résultats expérimentales		
PECVD	3.78	[9]
	3.30	[10]
Sol–gel	3.24	[11]
Spray *pyrolysis*	3.29	[12]
Résultats théoriques		
GGA	0.76	[13]
	0.81	[14]
	0.73	[15]
LDA	0.9	[16,17]
	0.8	[18]

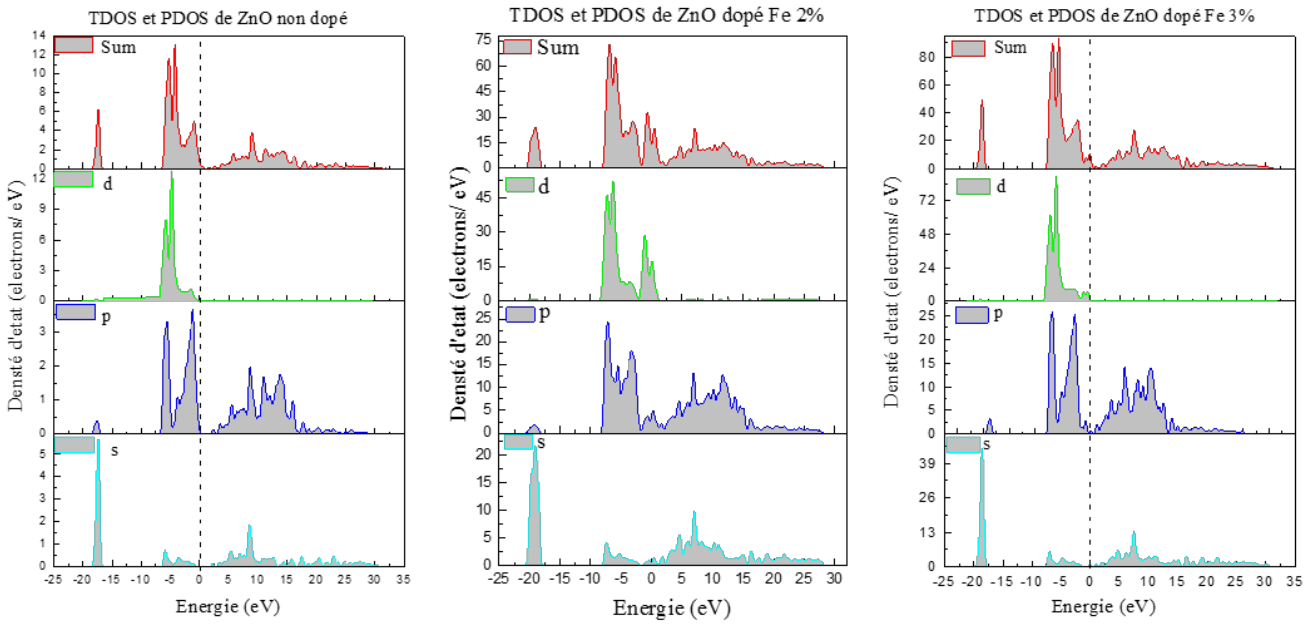
TAB. 4.1: Énergie de gap de l'oxyde de zinc non dopé

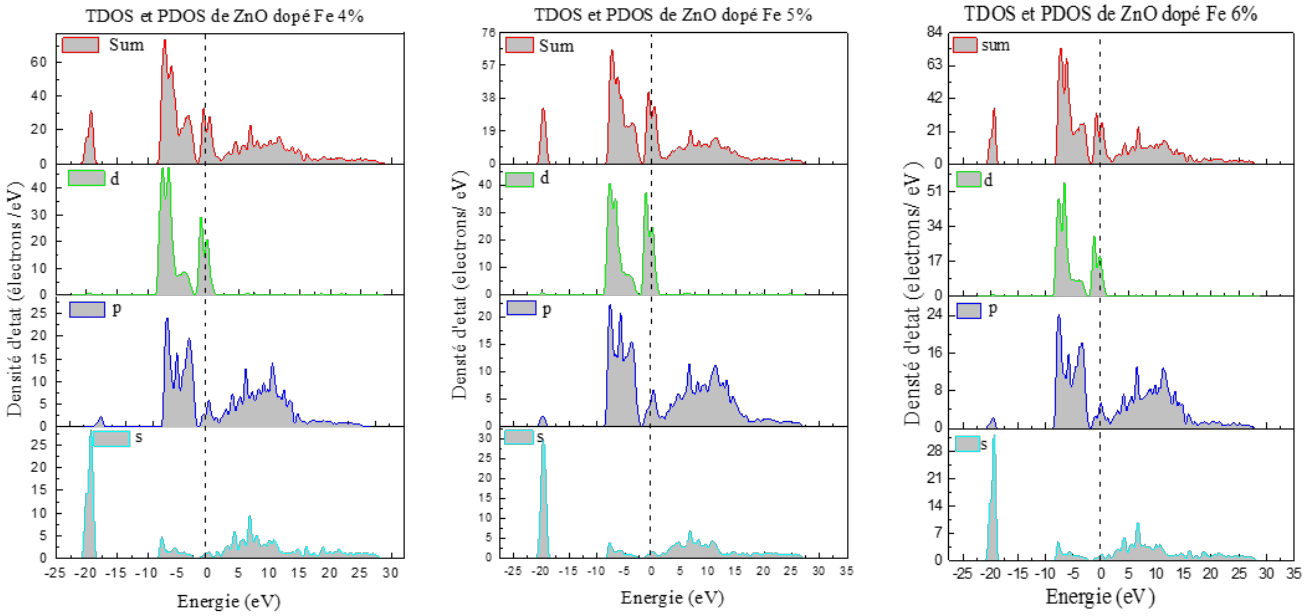
4.4.2 IV.4.2. Densité d'états Totale et Partielles (DOS)

Afin de mieux comprendre la nature des structures de bandes obtenues, nous avons analysé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés considérés, dans un intervalle d'énergie étendu de [-3 eV, 3 eV], centré autour du niveau de Fermi pris comme référence énergétique. Ces représentations permettent d'identifier la contribution spécifique de chaque atome et de chaque orbital à la structure électronique globale. Ainsi, pour caractériser la nature de la bande électronique, nous avons évalué les TDOS et PDOS du ZnO pur et dopé au fer, en nous basant sur l'approximation PBE-GGA. Les figures suivantes illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour les systèmes ZnO non dopé et dopé, mettant en évidence l'influence de l'atome de fer sur les propriétés électroniques du matériau.

On observe que la densité d'états totale (courbe rouge) est principalement composée des contributions des orbitales s (cyan), p (bleu) et d (vert), chaque orbital ayant une répartition spécifique selon l'énergie. Les états situés en dessous du niveau de Fermi correspondent à la bande de valence, tandis que ceux situés au-dessus appartiennent à la bande de conduction.

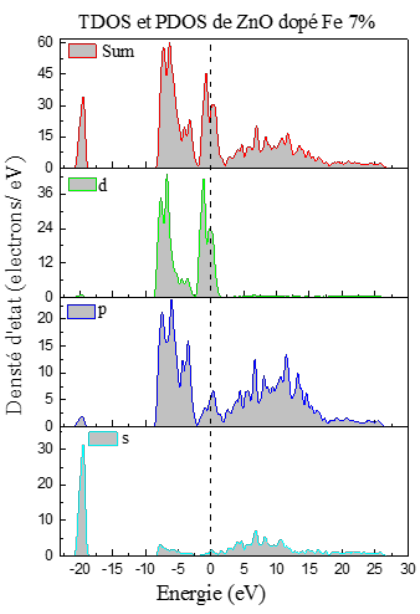
L'analyse des PDOS montre que les états de valence sont dominés par les orbitales p, tandis que la bande de conduction est principalement influencée par les orbitales s. La présence de pics marqués indique des niveaux d'énergie où la densité d'états est plus importante, ce qui peut être lié aux interactions entre les atomes du réseau cristallin du ZnO.

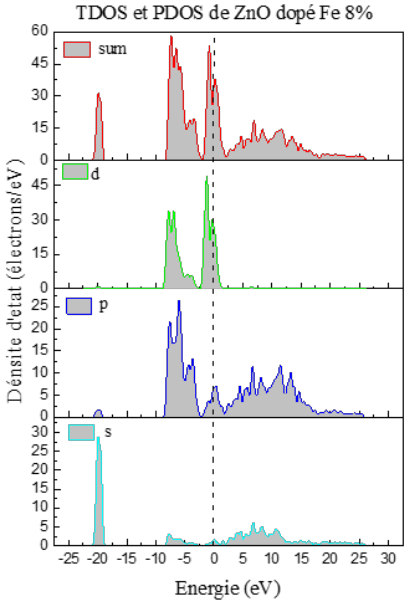


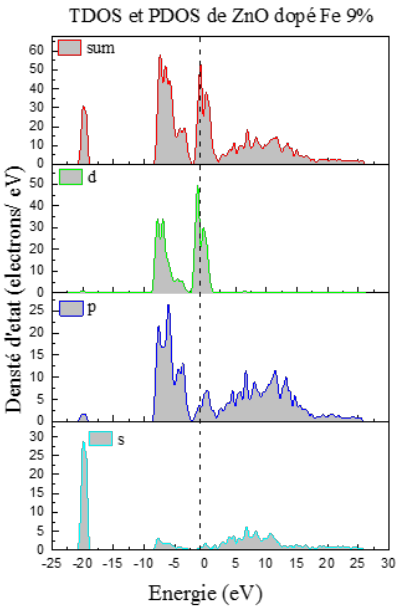

TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 4%
Sum
d
p
s
Densité d'etat (électrons /eV)
Energie (eV)

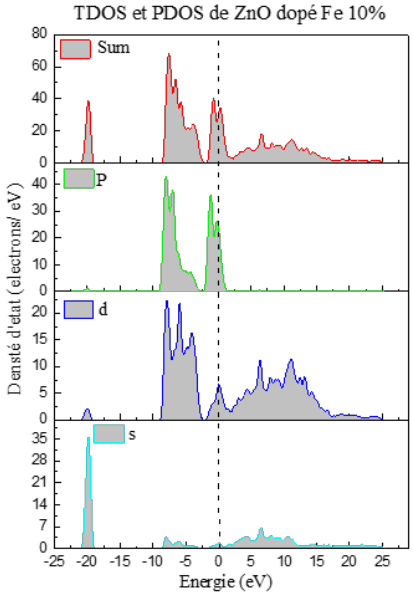
TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 5%
Sum
d
p
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)

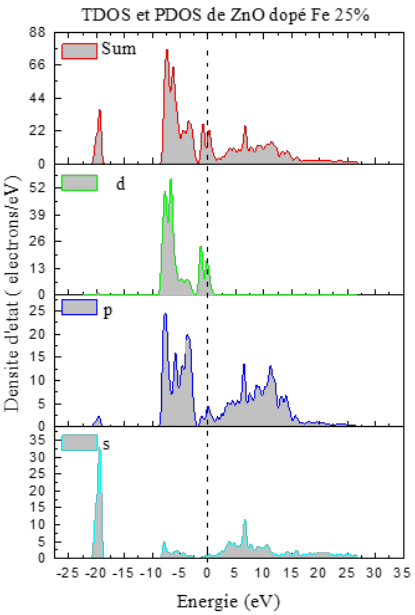
TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 6%
sum
d
p
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)

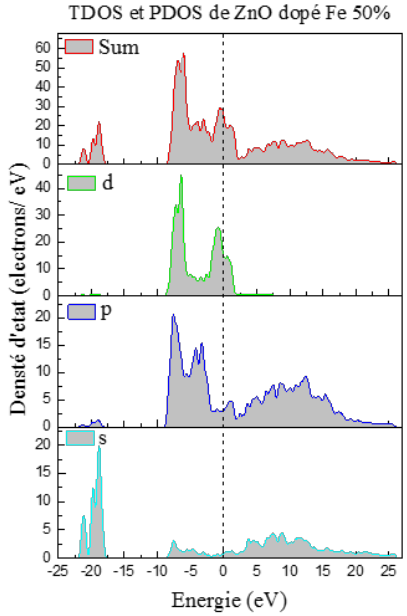

TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 7%
Sum
d
p
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)


TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 8%
sum
d
p
s
Dénsite d'etat (électrons/eV)
Energie (eV)


TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 9%
sum
d
p
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)


TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 10%
Sum
P
d
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)


TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 25%
Sum
d
p
s
Densite d'etat (electrons/eV)
Energie (eV)


TDOS et PDOS de ZnO dopé Fe 50%
Sum
d
p
s
Densté d'etat (electrons/ eV)
Energie (eV)

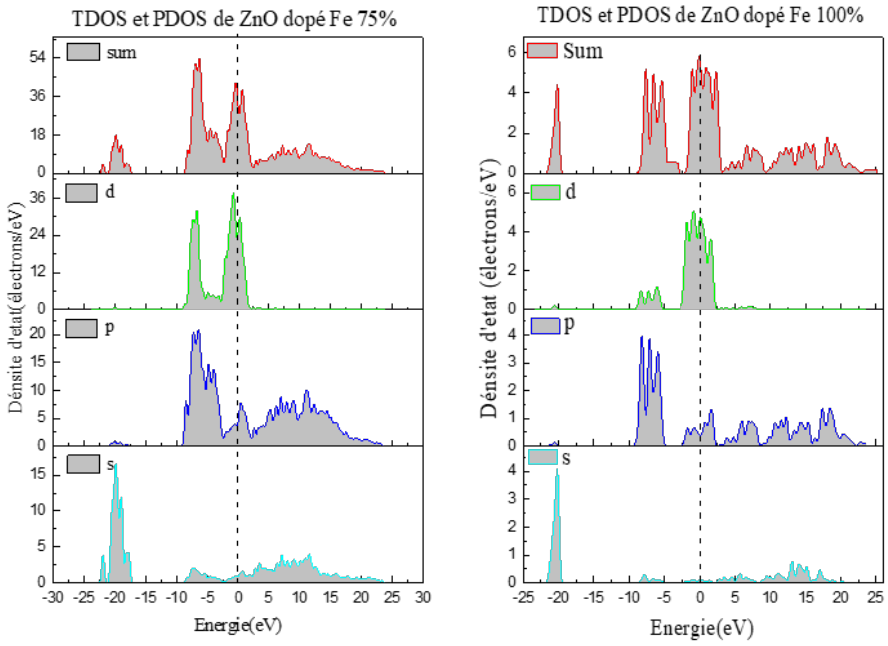
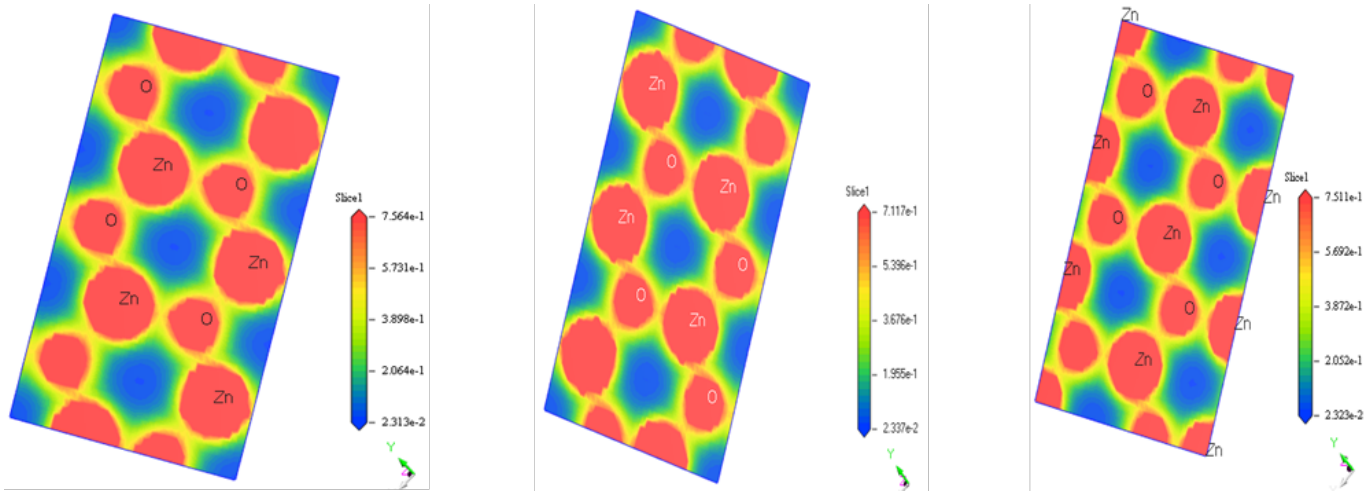


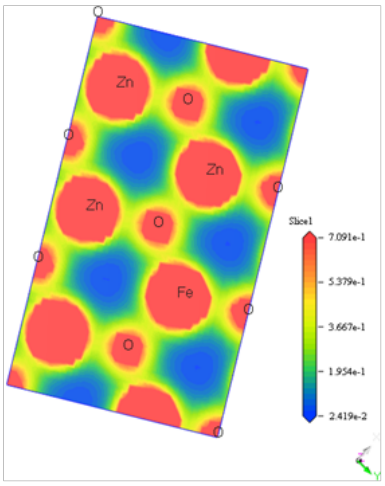
FIG. 4.5: TDOS et PDOS de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations

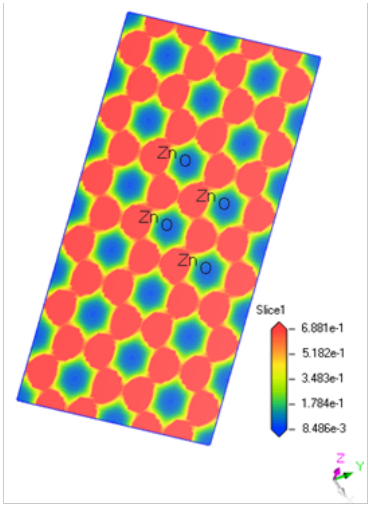
Les densités d'états totales et projetées du ZnO varient en fonction du taux de dopage en fer. Aux plus fortes concentrations, on observe une modification plus prononcée de la structure électronique, notamment par l'influence des orbitales d. Ces résultats montrent l'impact du fer sur les propriétés électroniques du ZnO.

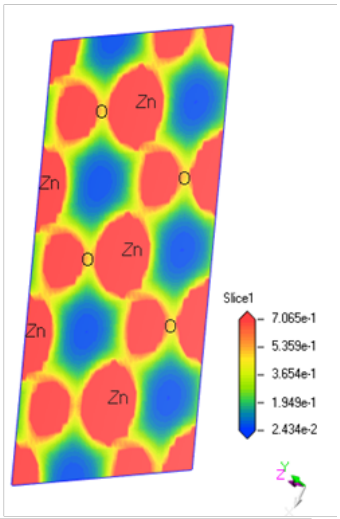
4.4.3 Densité des charges de ZnO non dopé et dopé au Fer à 2D

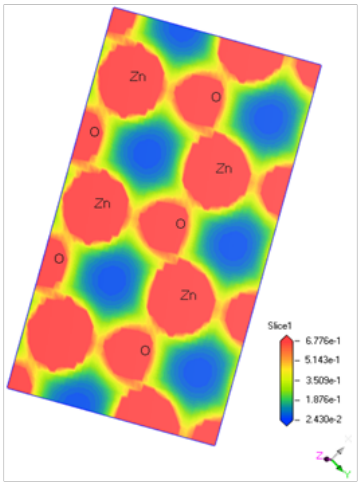
La construction et l'analyse des courbes de densité de charge de valence constituent une méthode essentielle pour étudier la distribution des charges de valence et explorer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un composé.

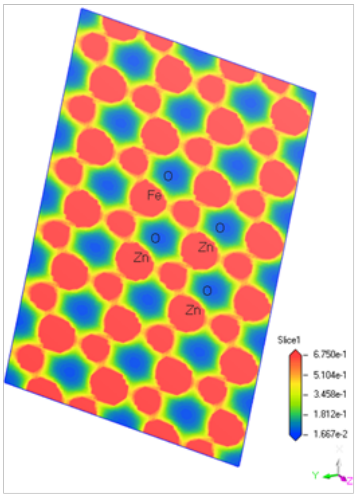


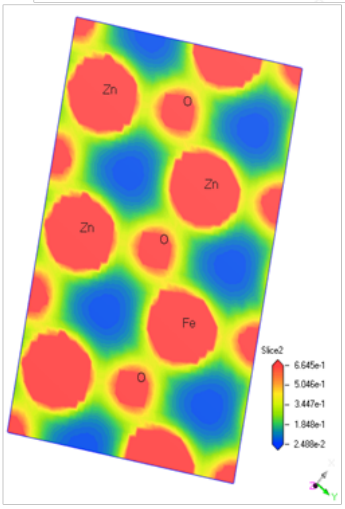

Zn
O
Fe
Slice1
7.091e-1
5.379e-1
3.667e-1
1.954e-1
2.419e-2

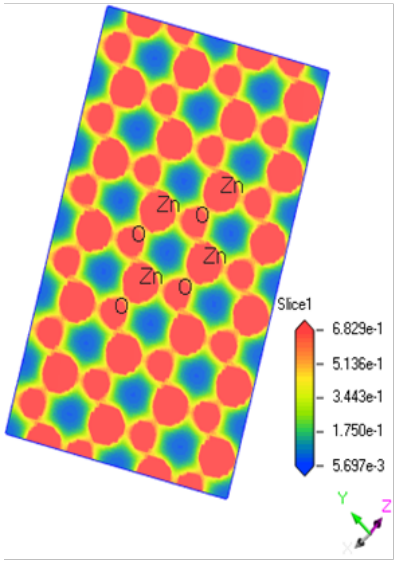

Zn
O
Slice1
6.881e-1
5.182e-1
3.483e-1
1.784e-1
8.486e-3

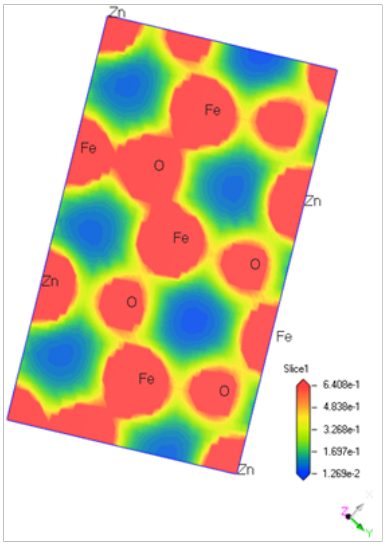

Zn
O
Slice1
7.065e-1
5.359e-1
3.654e-1
1.949e-1
2.434e-2

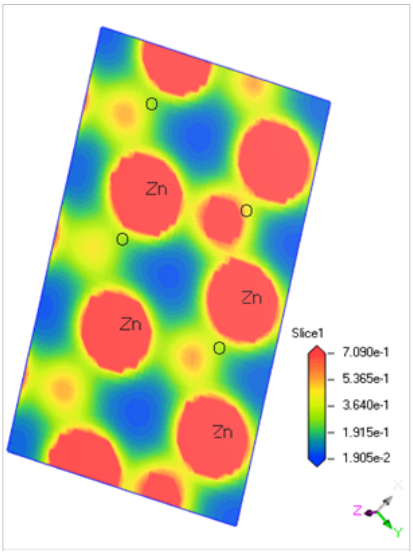

Zn
O
Slice1
6.776e-1
5.143e-1
3.509e-1
1.876e-1
2.430e-2


Zn
O
Fe
Slice1
6.750e-1
5.104e-1
3.458e-1
1.812e-1
1.667e-2


Zn
O
Fe
Slice2
6.645e-1
5.046e-1
3.447e-1
1.848e-1
2.488e-2


Zn
O
Slice1
6.829e-1
5.136e-1
3.443e-1
1.750e-1
5.697e-3


Zn
Fe
O
Slice1
6.408e-1
4.838e-1
3.268e-1
1.697e-1
1.269e-2


O
Zn
Slice1
7.090e-1
5.365e-1
3.640e-1
1.915e-1
1.905e-2

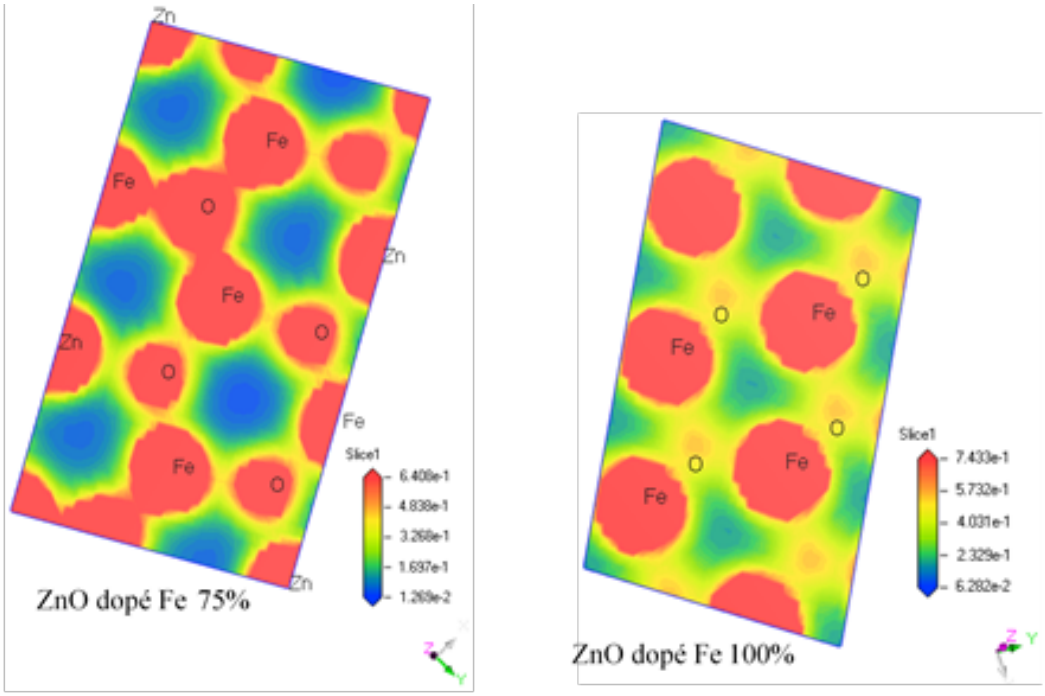


FIG. 4.6: Densité de charge de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations

Dans les configurations du ZnO pur et dopé au fer, les figures précédentes mettent en évidence des anneaux circulaires révélateurs d'un certain recouvrement entre les densités électroniques des atomes, notamment entre le zinc et l'oxygène d'une part, et entre le fer et l'oxygène d'autre part.

Cette superposition partielle des contours électroniques traduit une nature de liaison chimique mixte : essentiellement ionique, mais comportant une composante covalente non négligeable. Ce caractère iono-covalent résulte du transfert partiel de charge entre les ions métalliques (Zn^{2+}, Fe^{2+}) et les ions O^{2-}, et il joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés structurales du matériau.

Ainsi, que le ZnO soit dopé ou non, l'interaction forte entre les espèces atomiques influe sur sa stabilité et son comportement électronique. L'analyse des cartes de densité de charge permet d'examiner finement la répartition des électrons de valence et de mieux cerner la nature des liaisons au sein du réseau cristallin.

4.5 Propriétés élastiques de l'oxyde de zinc non dopé

Les propriétés élastiques des matériaux sont étroitement liées à plusieurs caractéristiques fondamentales de l'état solide. À partir des constantes d'élasticité, il est possible de déterminer diverses grandeurs telles que le module de Young (E = 110.87599 Gap), le coefficient de Poisson ($\nu = 0.34723$ Gap), le module de compressibilité ($\beta = 0.00827$ Gap^{-1}), le module de cisaillement ($\mu = 41.14953$ Gap) et le premier paramètre de Lamé ($\lambda = 93.53102$ Gap). Ces grandeurs renseignent sur la force des liaisons interatomiques, leur anisotropie, ainsi que sur la stabilité mécanique du matériau.

Les constantes d'élasticité sont linéairement liées au tenseur des contraintes et au tenseur des

déformations dans le cadre de l'application de la loi de Hooke. Les matériaux hexagonaux symétriques possèdent des constantes d'élasticité indépendantes : C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{44}, C_{55} et C_{66}.

Les constantes élastiques permettent de caractériser la réponse mécanique d'un matériau sous différentes contraintes. La constante C_{11} décrit la résistance à une déformation longitudinale induite par une contrainte appliquée dans le plan (100) selon la direction [100], tandis que C_{12} évalue la réponse à une contrainte appliquée dans le même plan, mais avec une polarisation selon [010], représentant ainsi une mesure de l'élasticité de forme.

La constante C_{33} indique la rigidité du matériau face à une contrainte axiale le long de l'axe cristallographique [001]. Quant aux constantes de cisaillement, C_{44} exprime la résistance au cisaillement dans le plan (100) avec une direction [010], C_{55} correspond à une contrainte de cisaillement dans le plan (010) perpendiculaire à l'axe [001], et C_{66} mesure la résistance au cisaillement dans le plan (001), perpendiculaire à l'axe [100]. Ces constantes sont essentielles pour comprendre le comportement mécanique des matériaux cristallins sous différentes sollicitations.

Constantes d'élasticité (GPa)							
C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	Méthode	ref
Notre résultats							
175.19795	99.13980	88.15945	187.36785	40.61720	38.02907	GGA-PBE	/
Autre résultats							
199.7	104.3	92.9	192	43.2	47.7	GGA-PBE	[19]
210	121	105.1	210.9			GGA-PBE	[20]
217	117	121	225	50	50	LDA	[21]
218	124	106	223	44	/	B3LYP	[22]
206	/	218	211	/	46.6	Expérimental	[23]

TAB. 4.2: Constantes d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66} du tenseur C_{ij} pour l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 2$ non dopé

On observe que le matériau étudié présente une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{13}, ce qui indique une résistance accrue aux chocs en compression unidirectionnelle par rapport à la déformation par cisaillement. Ces valeurs élevées de la constante élastique C_{11} reflètent également la dureté des liaisons ioniques et covalentes Zn-O, qui se situent dans les directions principales [100], [010] et [001].

C_{33} indique que le ZnO présente une forte résistance à la déformation dans la direction de l'axe troisième. En revanche, la faible valeur deC_{44} pour le matériau ZnO suggère qu'il est moins résistant à la déformation par cisaillement dans les plans (100), (010) et (001).

C_{66} montre une certaine rigidité face aux forces de cisaillement appliquées dans la direction [010], mais il est moins rigide en cisaillement par rapport à la résistance longitudinale indiquée par C_{33}.

4.6 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc non dopé

Les propriétés optiques des matériaux sont essentielles pour de nombreuses applications technologiques et scientifiques. Elles décrivent comment un matériau interagit avec la lumière, en termes de réflexion, de réfraction, d'absorption et de transmission. Ces interactions sont régies par des paramètres tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la conductivité optique. Comprendre ces propriétés est crucial pour le développement de dispositifs comme les lentilles, les fibres optiques, les capteurs et les panneaux solaires. De plus, les propriétés optiques permettent de caractériser et d'explorer les matériaux à un niveau microscopique, fournissant des informations importantes sur leur structure électronique et leur composition chimique. Dans les cristaux hexagonaux, par exemple, l'anisotropie optique due à leur symétrie particulière joue un rôle fondamental dans des applications avancées, telles que l'optique non linéaire et les dispositifs optoélectroniques.

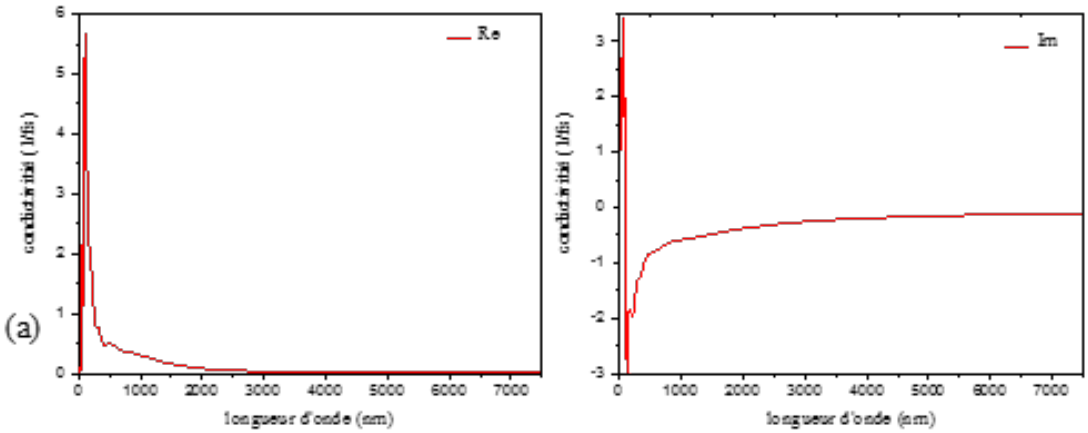
4.6.1 Conductivité optique [24,25]

La conductivité optique décrit la manière dont un matériau réagit à un champ électromagnétique, notamment dans la gamme des fréquences optiques. Plus spécifiquement, elle évalue la capacité d'un matériau à conduire des courants électriques lorsqu'il est soumis à la lumière. Cette propriété est généralement une quantité complexe, pouvant être divisée en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \tag{4.1}$$

$\sigma_1(\omega)$: La partie réelle est liée à la dissipation d'énergie ou à l'absorption de la lumière par le matériau.

$\sigma_2(\omega)$:La partie imaginaire est associée au stockage de l'énergie dans le matériau, influençant ainsi la phase de l'onde électromagnétique qui le traverse.



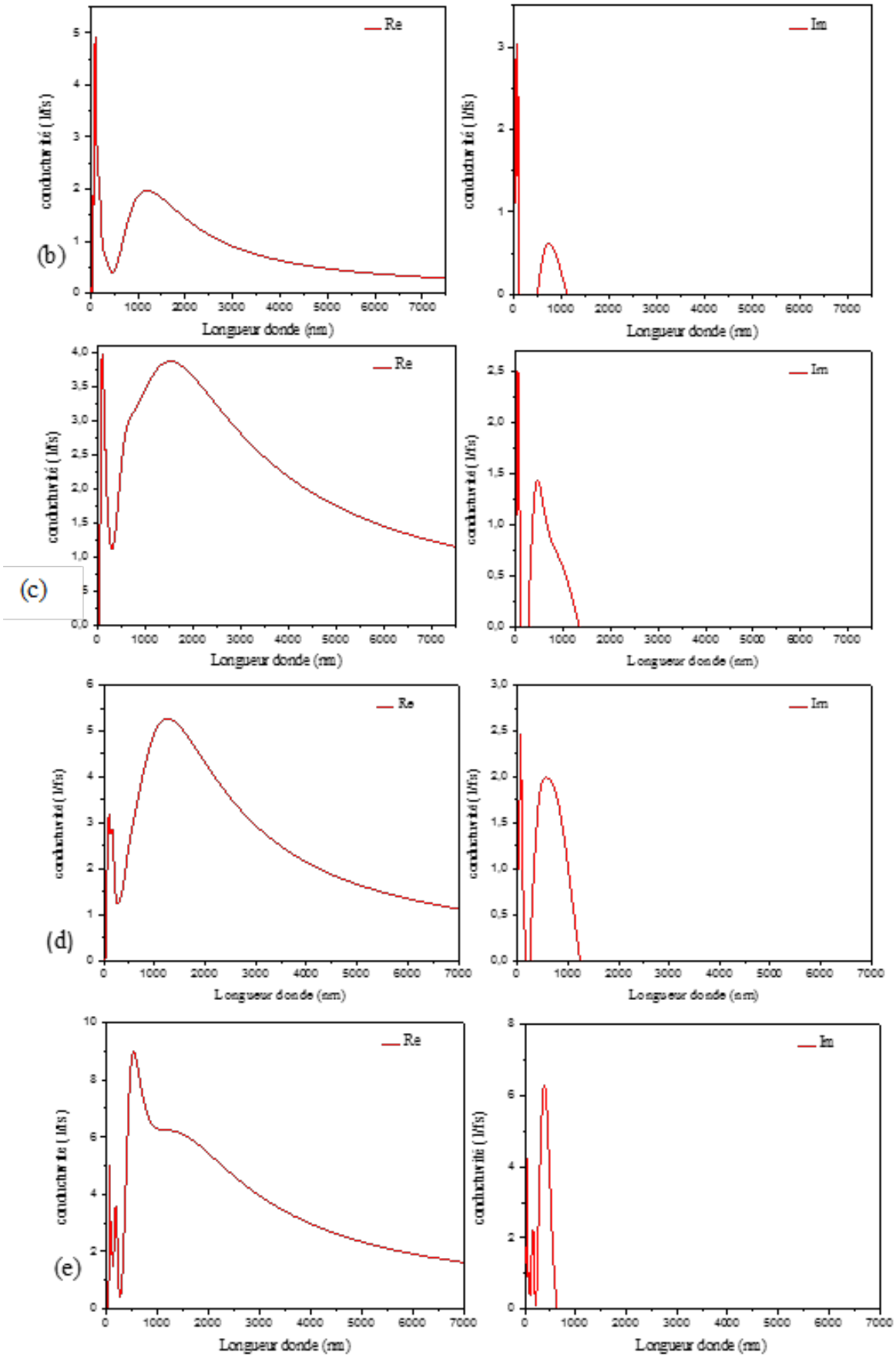


FIG. 4.7: Conductivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photons pour ZnO (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 50%,(c) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100%

Dans les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique, un pic principal marqué apparaît, correspondant à des transitions électroniques directes entre la bande de valence et la bande de conduction, traduisant une absorption importante de photons à ces énergies. Par ailleurs, un second pic, moins intense, est attribué à des transitions électroniques indirectes entre ces mêmes bandes, indiquant une absorption plus modérée due à l'implication de phonons dans le processus de transition.

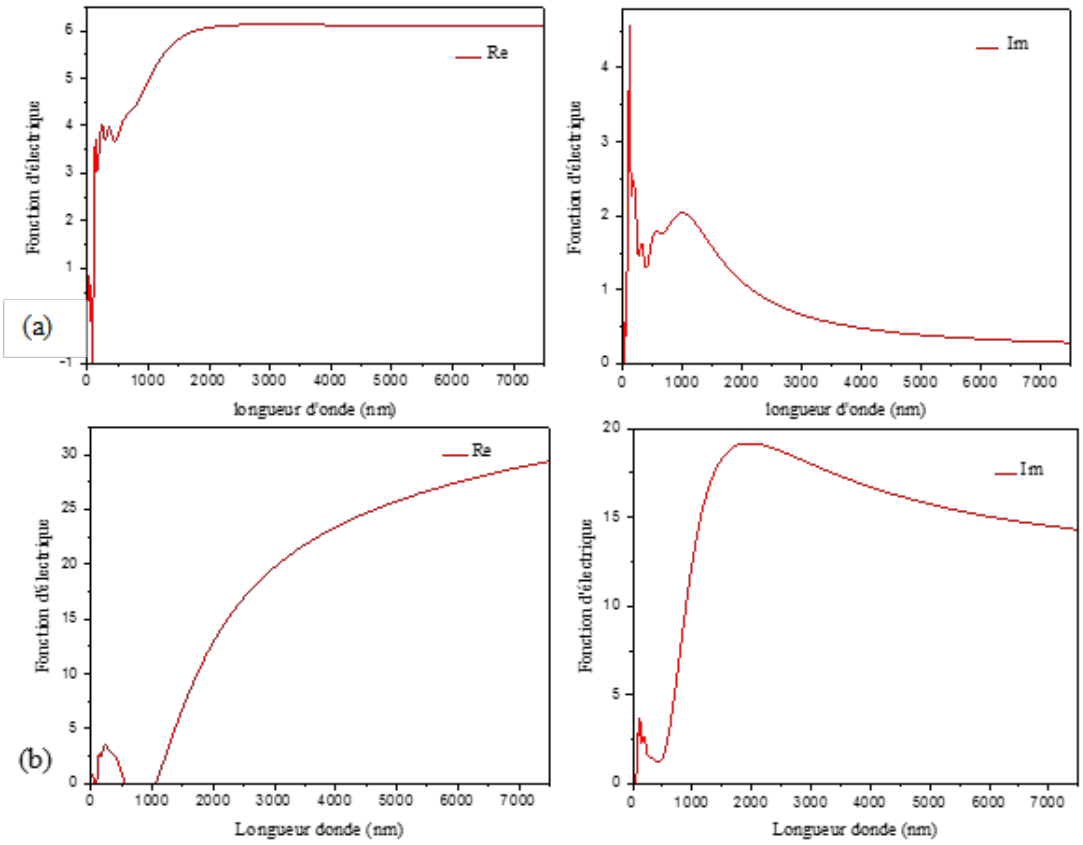
4.6.2 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique, également appelée permittivité diélectrique, est une quantité physique qui décrit la réaction d'un matériau à un champ électrique externe. Elle mesure la capacité d'un matériau à se polariser en présence de ce champ, influençant ainsi la propagation du champ électrique à travers le matériau. La fonction diélectrique complexe du ZnO peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1'(\omega) + i\varepsilon_2''(\omega) \tag{4.2}$$

$\varepsilon_1'(\omega)$: La partie réelle, qui représente la permittivité, indique comment le ZnO stocke l'énergie électrique.

$\varepsilon_2''(\omega)$:La partie imaginaire, qui reflète les pertes diélectriques, illustre comment l'énergie électrique est dissipée, généralement sous forme de chaleur.



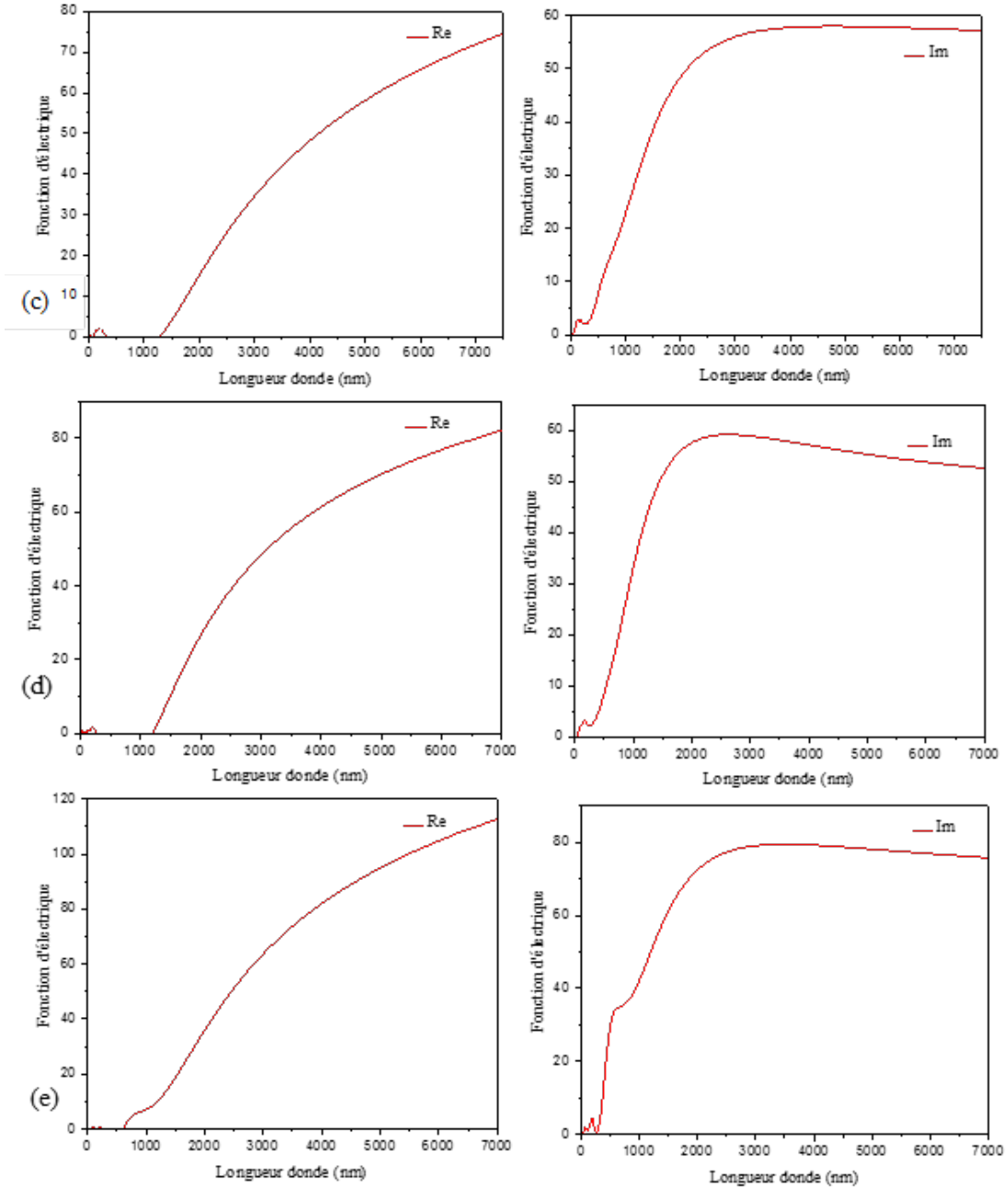


FIG. 4.8: Fonction diélectrique $\varepsilon(Re)$ et $\varepsilon(Im)$ avec l'énergie pour ZnO (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 50%, (c) : ZnO dopé au Fer 75%et (e) : ZnO dopé au Fer 100%.

Dans la partie réelle de la conductivité optique, on observe une absorption maximale correspondant à l'interaction entre les photons et les phonons du matériau. En revanche, la partie imaginaire présente un pic principal qui reflète une transition électronique marquée depuis la bande de valence vers la bande de conduction, traduisant une forte réponse optique liée à l'excitation des électrons.

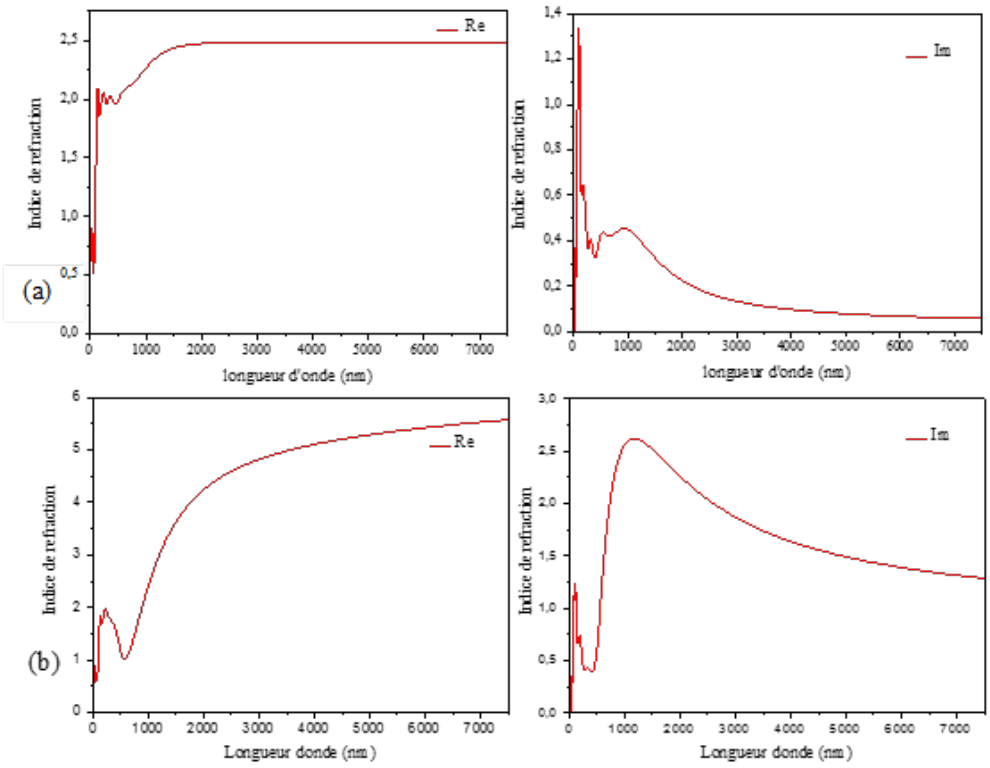
4.6.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction décrit la propagation de la lumière à travers divers matériaux. Cette propriété est étroitement liée à la vitesse de la lumière dans le matériau ainsi qu'aux interactions électromagnétiques entre la lumière et les atomes ou molécules du matériau. L'indice de réfraction s'exprime comme suit :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \tag{4.3}$$

L'indice de réfraction réel (n) indique la diminution de la vitesse de la lumière dans un matériau par rapport à sa vitesse dans le vide. Un indice de réfraction plus élevé signifie que la lumière est davantage ralentie dans le matériau. Par exemple, l'eau a un indice de réfraction d'environ 1,33, ce qui implique que la lumière se déplace 1,33 fois plus lentement dans l'eau que dans le vide.

Le coefficient d'extinction (k) quantifie l'absorption de la lumière par le matériau. Lorsque la lumière traverse un matériau absorbant, une partie de son énergie est dissipée sous forme de chaleur ou par d'autres processus. Un coefficient (K) élevé indique une forte absorption.



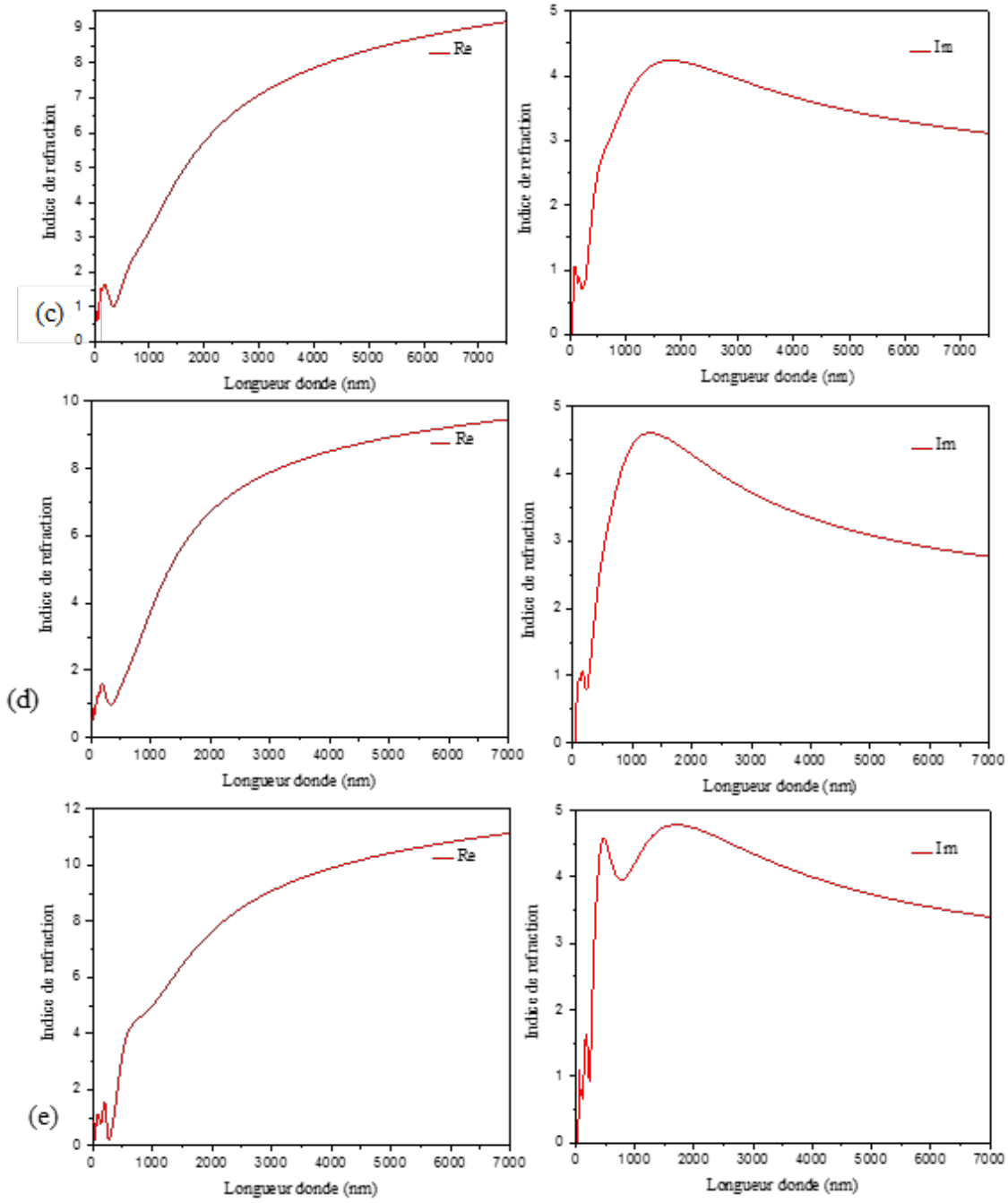


FIG. 4.9: Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k) avec l'incidente énergie photonique a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100%

L'indice de réfraction (n) étant élevé, cela indique une transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction. En ce qui concerne le coefficient d'extinction , un pic est observé, signalant que les photons rencontrent des difficultés à traverser le matériau, tandis qu'une valeur plus faible indique que les photons peuvent passer plus facilement.

4.6.4 Spectre de réflexion

La réflectivité est une propriété optique fondamentale qui quantifie la proportion de lumière incidente renvoyée par la surface d'un matériau. Elle joue un rôle clé dans l'analyse des interactions

lumière-matière et trouve des applications variées dans des domaines tels que l'optique, la physique des matériaux, l'électronique ou encore l'ingénierie des surfaces.

La réflectivité, notée R , est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie I_r et l'intensité de la lumière incidente I_i :

$$R = \frac{I_r}{I_i} \tag{4.4}$$

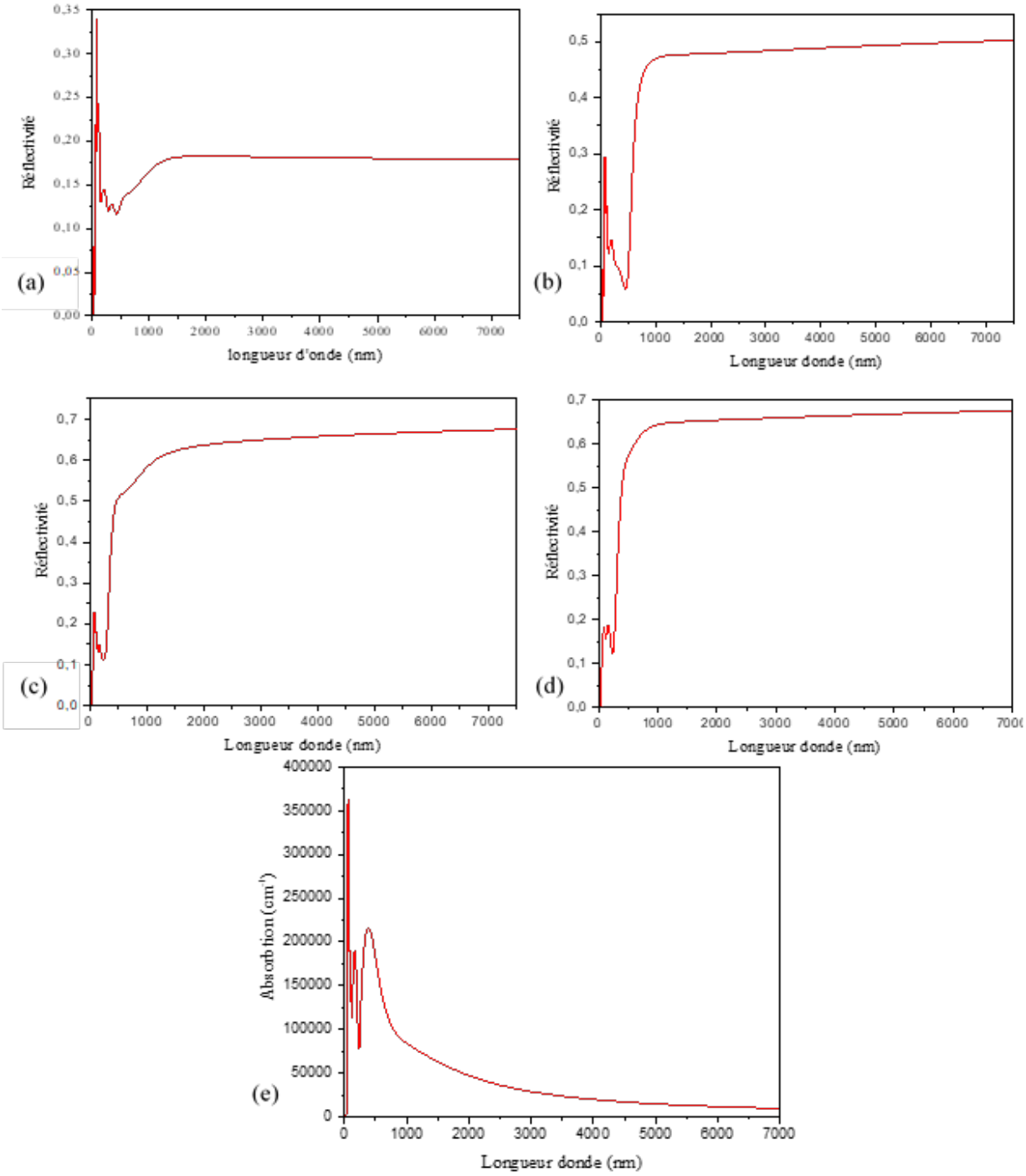


FIG. 4.10: Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100%

Nous constatons la présence d'un pic indiquant que le ZnO présente une réflectivité élevée en raison de sa large bande interdite, ce qui bloque la transmission de la lumière UV et reflète une grande

partie de celle-ci. Cependant, la réflectivité diminue par la suite, car le ZnO devient transparent.

4.6.5 Spectre absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ mesure la capacité du ZnO à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. Il quantifie la quantité de lumière absorbée par unité de distance parcourue dans le matériau, ce qui est essentiel pour la conception et l'optimisation des dispositifs exploitant l'interaction lumineuse avec le ZnO. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$I(x) = I_0\, e^{-\alpha x} \tag{4.5}$$

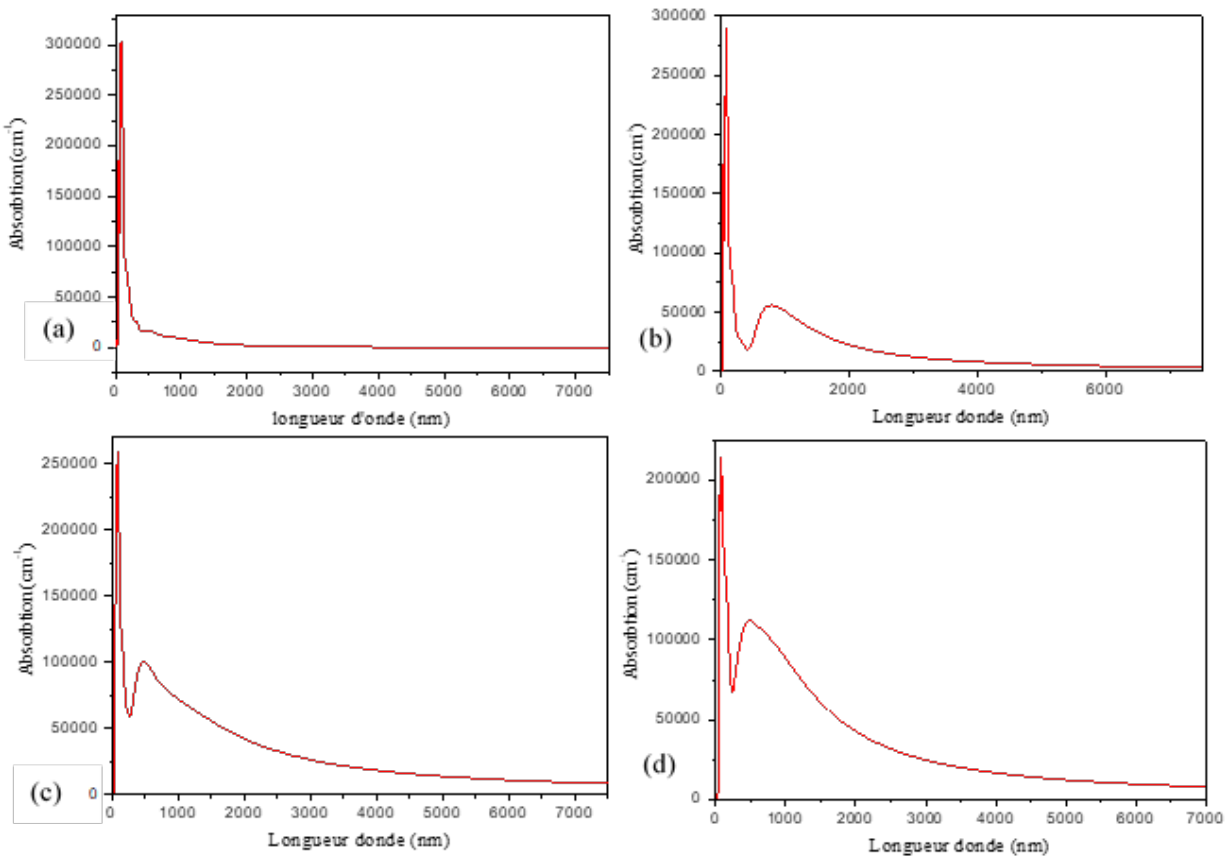
ou :

$I(x)$: L'intensité de la lumière à une distance xà l'intérieur du matériau.

I_0 :L'intensité initiale de la lumière à la surface du matériau (c'est-à-dire lorsque x=0).

α :Le coefficient d'absorption.

x :La distance parcourue par la lumière à travers le matériau.



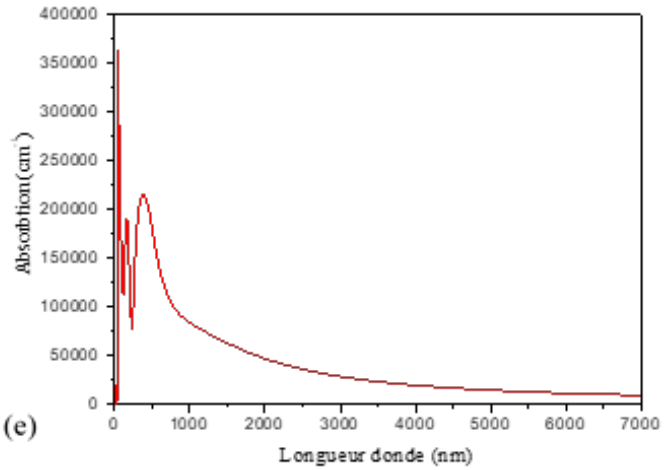
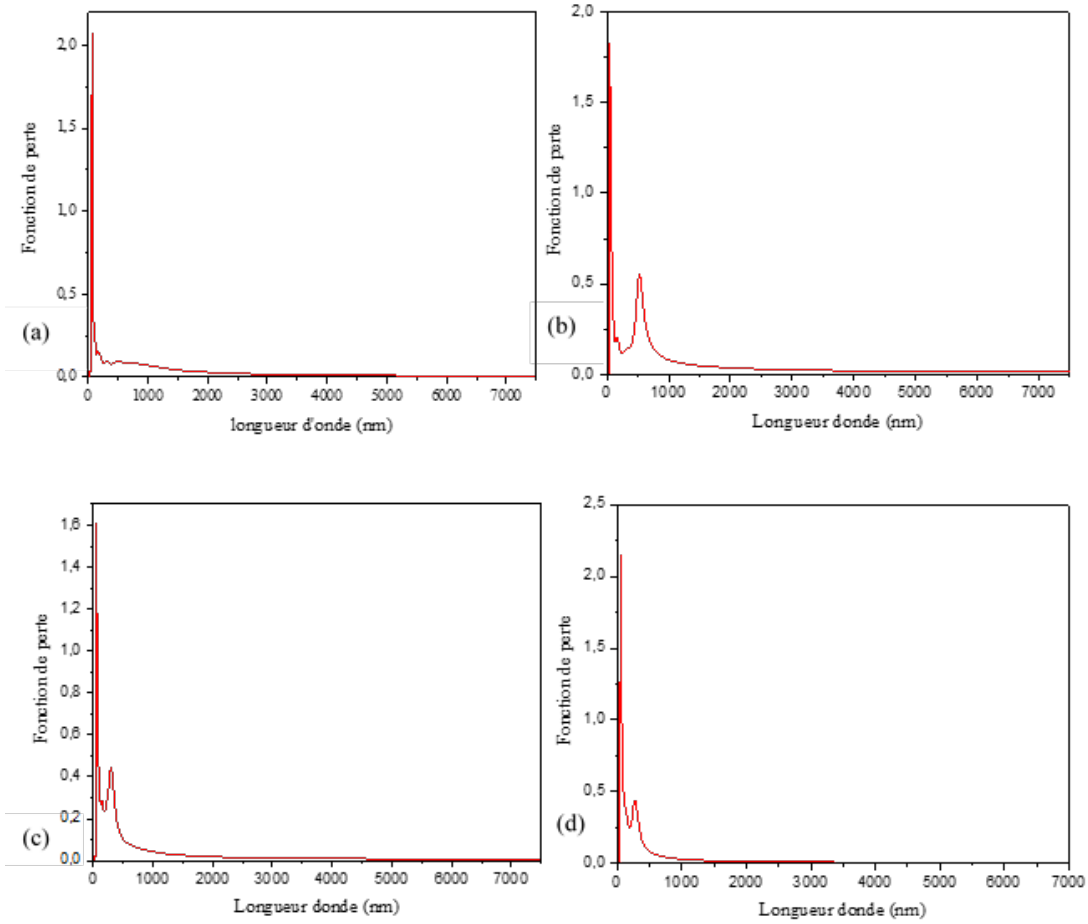


FIG. 4.11: Coefficient absorption optique $\alpha(\Omega)$ avec l'énergie des photons incidents (a) : ZnO pure, (c) : ZnO dopé au Fer 50% ;(d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100%



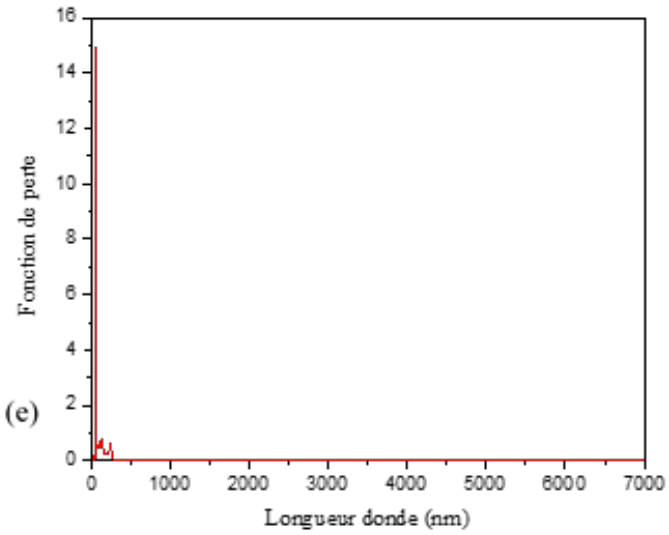


FIG. 4.12: Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons (a) : ZnO pure, (b) : ZnO dopé au Fer 25%, (c) : ZnO dopé au Fer 50%, (d) : ZnO dopé au Fer 75% et (e) : ZnO dopé au Fer 100%

On constate une forte absorption dans l'UV. Ce phénomène est également observé à travers la fonction de perte dans les domaines visible et UV.

4.7 Propriétés optiques obtenues par IR

Le spectre infrarouge (IR) fournit des informations essentielles sur la molécule de la maille élémentaire. Les groupements chimiques présents dans le matériau analysé déterminent les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe. L'attribution des bandes d'absorption aux différentes liaisons chimiques se fait à l'aide de tableaux de référence. Ces tableaux facilitent l'interprétation du spectre en permettant d'identifier les bandes caractéristiques. L'identification des groupements chimiques sera réalisée en croisant les résultats obtenus avec les données des tableaux. .

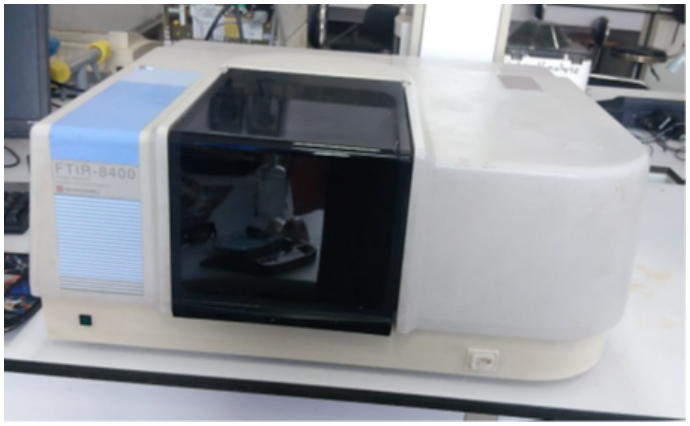
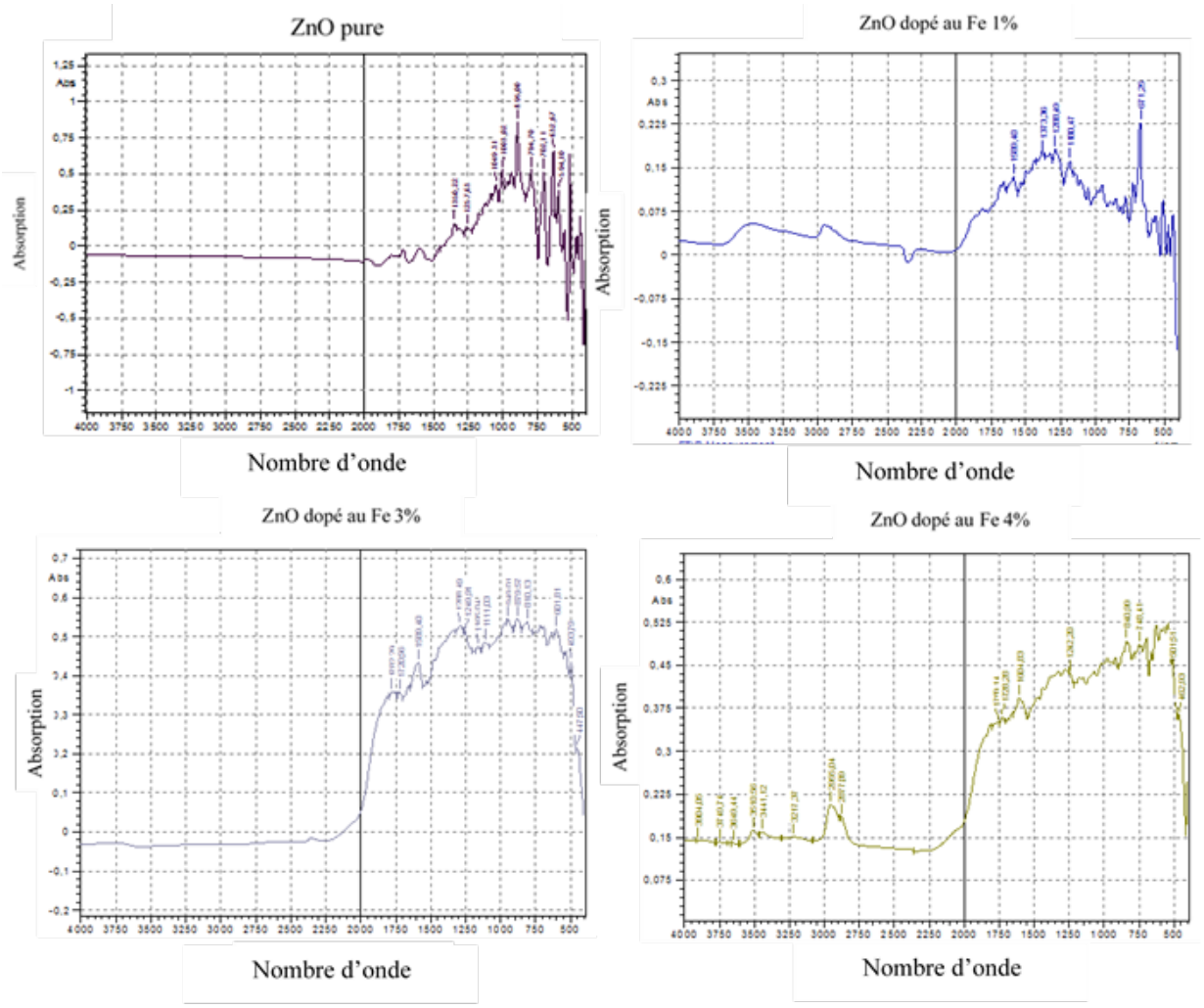


FIG. 4.13: Spectrophotomètre infrarouge IR

4.7.1 Principe de la spectroscopie infrarouge :

Une molécule est définie comme un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Tout d'abord, sous l'effet de l'agitation thermique, les molécules subissent des mouvements de translation et de rotation, tandis que leurs liaisons chimiques présentent des vibrations. Ensuite, ces vibrations, qui se produisent à différentes fréquences, dépendent à la fois de la nature des liaisons et de leur environnement. Or, les fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Par conséquent, lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique dans ce domaine, une absorption se produit si la fréquence de l'onde incidente est égale à l'une des fréquences vibratoires de la molécule. Toutefois, cette excitation ne dure qu'une fraction de seconde, et le retour à l'état fondamental entraîne la libération de l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Ainsi, les mesures des absorbances par transformation de Fourier permettent de quantifier des substances en très faibles concentrations. Enfin, cette méthode permet, par la détection des vibrations spécifiques aux liaisons chimiques entre atomes, d'analyser efficacement la composition chimique et de caractériser directement la structure moléculaire des matériaux étudiés.



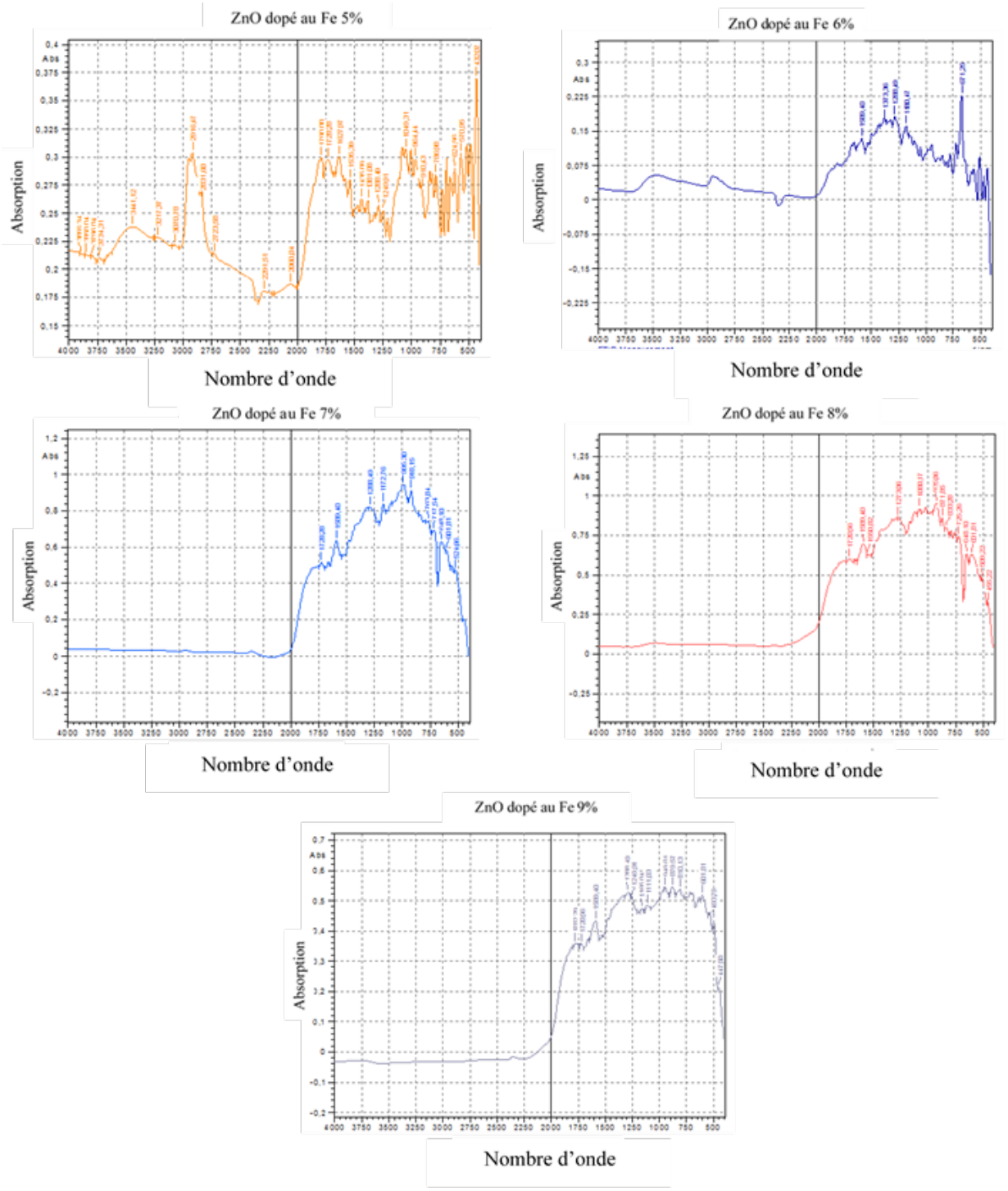


FIG. 4.14: Spectre IR de l'oxyde de ZnO pure et ZnO dopé au Fer avec diverses concentrations en couches minces élaboré par PECVD

4.8 Propriétés optiques obtenues par UV-Visible

Pour l'étude des propriétés optiques des couches de ZnO nous avons utilisé un spectrophotomètre UV visible (200–800nm) à double faisceau dont le principe de fonctionnement est donné dans la figure :

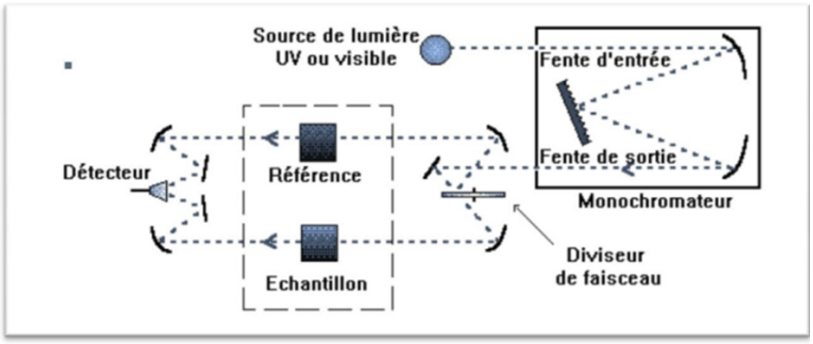


FIG. 4.15: représentation schématique de spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-1800) [26]

Les propriétés optiques, telles que le coefficient d'absorption, le gap d'énergie, la transmittance, l'énergie d'activation et la largeur de la bande interdite, peuvent être mesurées à l'aide d'un spectromètre. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type : Spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux JASCO 630 figure



FIG. 4.16: spectrophotomètre UV-Visible

4.8.1 Energie de gap (Méthode Tauc)

La méthode Tauc est un outil d'analyse méthodique qui permet d'examiner en profondeur une activité ou un processus dans le but de mieux le comprendre, d'identifier les points d'amélioration et d'optimiser son fonctionnement. En décomposant la tâche en ses composantes essentielles – tâche, opérations, utilisation et contrôle – cette méthode fournit une grille de lecture claire et pragmatique, souvent utilisée dans les contextes industriels, logistiques ou de management de la qualité.

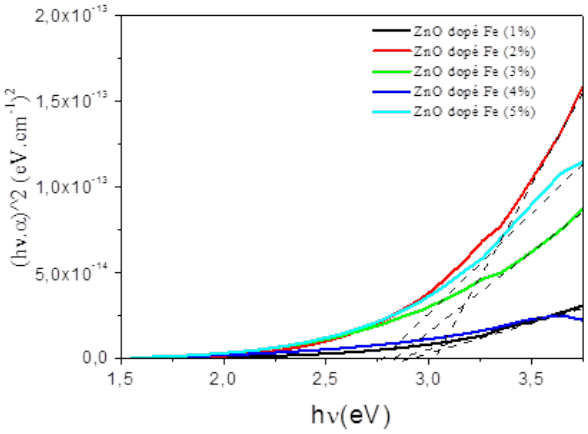


FIG. 4.17: Spectre de $(\alpha.h\nu(eV).cm^{-1})^2$ en fonction de $h\nu(eV)$

Le graphique présente les courbes de Tauc, montrant la relation entre $(h\nu\alpha)^2$ et l'énergie photonique $h\nu$ pour l'oxyde de zinc (ZnO) dopé au fer (Fe) avec des concentrations variant de 1 % à 5 %. Ce type de représentation est couramment utilisé pour déterminer la bande interdite optique (*band gap*) des matériaux semi-conducteurs.

On constate que l'augmentation de la concentration en fer entraîne une réduction de l'absorption optique du matériau, révélant ainsi une modification de sa structure électronique. En extrapolant linéairement les portions droites des courbes, on détermine les valeurs de la bande interdite Eg, qui diminuent progressivement avec l'augmentation de la teneur en Fe. Cela indique que la bande interdite se rétrécit au fur et à mesure que la concentration en fer croît, suggérant l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite, liés à l'incorporation des ions Fe3+ dans la structure cristalline du ZnO. La diminution de l'absorption optique, en particulier à des concentrations plus élevées de Fe, indique un changement dans la structure électronique et la densité des états. Cela souligne l'importance du dopage comme méthode efficace pour modifier les propriétés optiques des matériaux, faisant de ZnO un matériau prometteur pour des applications telles que les cellules solaires, les photodétecteurs et les dispositifs d'électronique optique nécessitant un réglage précis de la bande interdite.

Conclusion

Ce chapitre porte sur l'analyse des couches minces de ZnO, qu'elles soient pures ou dopées au fer, déposées par la technique PECVD. Leur étude est effectuée principalement via la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), complétée par une caractérisation utilisant la spectroscopie UV-Visible. Nos couches minces présentent une structure hexagonale appartenant au groupe cristallin P63mc. Une analyse théorique approfondie des propriétés physiques du ZnO a été réalisée à l'aide du code CASTEP, révélant sa structure de bandes et sa densité d'états, et confirmant ainsi son caractère de semiconducteur à gap direct. Les interactions mixtes, combinant liaisons ioniques et covalentes sous l'effet des forces de mécanique quantique, ainsi que les constantes élastiques obtenues, attestent de la stabilité mécanique du ZnO. Les propriétés optiques du ZnO ont été analysées à partir des spectres calculés de plusieurs paramètres clés, tels que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité à incidence normale, la conductivité optique, le coefficient d'absorption ainsi que la fonction de perte d'énergie. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques antérieures, validant ainsi la fiabilité des calculs effectués.

Bibliographie

[1] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », Phys. Rev., vol. 136, no 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.

[2] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos, « Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients », Rev. Mod. Phys., vol. 64, no 4, p. 1045-1097, oct. 1992, doi : 10.1103/RevModPhys.64.1045.

[3] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., vol. 140, no 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[4] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », Phys. Rev. B, vol. 45, no 23, p. 13244-13249, juin 1992, doi : 10.1103/PhysRevB.45.13244.

[5] J. P. Perdew et al., « Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », Phys. Rev. B, vol. 46, no 11, p. 6671-6687, sept. 1992, doi : 10.1103/PhysRevB.46.6671.

[6] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », Phys. Rev. Lett., vol. 77, no 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi : 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[7] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set », Phys. Rev. B, vol. 54, no 16, p. 11169-11186, oct. 1996, doi : 10.1103/PhysRevB.54.11169.

[8] N. Marzari, D. Vanderbilt, et M. C. Payne, « Ensemble Density-Functional Theory for Ab Initio Molecular Dynamics of Metals and Finite-Temperature Insulators », Phys. Rev. Lett., vol. 79, no 7, p. 1337-1340, août 1997, doi : 10.1103/PhysRevLett.79.1337.

[9] S. Haireche, M. Bouchenafa, M. A. Fadla, A. Benmakhlouf, S. Maabed, et M. Sidoumou, « Effect of Oxygen Flow Rate on PECVD Prepared ZnO Thin Films Physical Properties : Experiments Associated with DFT Calculations. », Acta Phys. Pol. A, vol. 142, no 2, 2022.

[10] B. Arif, « Determination of optical constants of ZnO growth by PECVD Method. », J. Mater. Electron. Devices, vol. 1, no 1, p. 24-28, 2015.

[11] C.Y. Tsay, K.-S. Fan, S.-H. Chen, et C.-H. Tsai, « Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method », J. Alloys Compd., vol. 495, no 1, p. 126-130,

2010.

[12] K. D. A. Kumar et al., « Effect of Er doping on the ammonia sensing properties of ZnO thin films prepared by a nebulizer spray technique », J. Phys. Chem. Solids, vol. 144, p. 109513, 2020.

[13] P. Sikam, P. Moontragoon, Z. Ikonic, T. Kaewmaraya, et P. Thongbai, « The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO : DFT and experimental approaches », Appl. Surf. Sci., vol. 480, p. 621-635, 2019.

[14] P. Palacios, K. Sánchez, et P. Wahnón, « Ab-initio valence band spectra of Al, In doped ZnO », Thin Solid Films, vol. 517, no 7, p. 2448-2451, 2009.

[15] J. Sołtys, J. Piechota, M. Łopuszyński, et S. Krukowski, « Density functional theory (DFT) study of Zn, O2 and O adsorption on polar ZnO (0001) and ZnO (0001) surfaces », J. Cryst. Growth, vol. 374, p. 53-59, 2013.

[16] X. Peng-Shou, S. Yu-Ming, S. Chao-Shu, X. Fa-Qiang, et P. Hai-Bin, « Native point defect states in ZnO », Chin. Phys. Lett., vol. 18, no 9, p. 1252, 2001.

[17] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, et A. Rubio, « Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO : An ab initio approach », Phys. Rev. B, vol. 69, no 9, p. 094306, mars 2004, doi : 10.1103/PhysRevB.69.094306.

[18] A. Janotti et C. G. Van de Walle, « New insights into the role of native point defects in ZnO », J. Cryst. Growth, vol. 287, no 1, p. 58-65, 2006.

[19] L. A. Valdez, M. A. Caravaca, et R. A. Casali, « Ab-initio study of elastic anisotropy, hardness and volumetric thermal expansion coefficient of ZnO, ZnS, ZnSe in wurtzite and zinc blende phases », J. Phys. Chem. Solids, vol. 134, p. 245-254, 2019.

[20] L. Qiao, C. Chai, Y. Yang, X. Yu, et C. Shi, « First-principles theoretical study on band of strained wurtzite Nb-doped ZnO », J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed, vol. 30, no 3, p. 467-472, juin 2015, doi : 10.1007/s11595-015-1173-y.

[21] P. Gopal et N. A. Spaldin, « Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO », J. Electron. Mater., vol. 35, no 4, p. 538-542, avr. 2006, doi : 10.1007/s11664-006-0096-y.

[22] N. L. Marana, S. M. Casassa, et J. R. Sambrano, « Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations », Chem. Phys., vol. 485, p. 98-107, 2017.

[23] G. Carlotti, D. Fioretto, G. Socino, et E. Verona, « Brillouin scattering determination of the whole set of elastic constants of a single transparent film of hexagonal symmetry », J. Phys. Condens. Matter, vol. 7, no 48, p. 9147, 1995.

[24] M. Çağlar, S. Ilican, Y. Çağlar, and F. Yakuphanoglu, “Electrical conductivity and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating,” *Applied Surface Science*, vol. 255,

no. 8, pp. 4491–4496, Feb. 2009.

[25] Y. Zhang, H. Liu, X. Zhang, and W. Wei, "First-principles study of electronic and optical properties in wurtzite $Zn_{1-x}Cd_xO$," *arXiv preprint arXiv :1210.0163*, 2012.

[26] S. Andrieu, « INTRODUCTION AUX COUCHES MINCES ET AUX RESEAUX », 2003.

Conclusion générale

À l'issue de cette étude, nous avons mené une analyse approfondie de l'impact du dopage sur les propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO) préparé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). En associant des expérimentations empiriques à des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons ainsi pu obtenir une compréhension globale et détaillée des modifications structurales, électroniques et optiques induites par différents dopants. Dans un premier temps, il convient de souligner que l'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau largement étudié en raison de ses propriétés remarquables et de ses multiples applications potentielles. En tant que semiconducteur à large bande interdite, il se distingue par d'excellentes caractéristiques électriques et optiques. De plus, sa grande mobilité des porteurs de charge et sa forte énergie de liaison excitonique contribuent à améliorer les performances des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Ainsi, ces atouts font du ZnO un matériau de choix pour diverses applications, notamment dans les transistors à effet de champ, les capteurs de gaz, les dispositifs piézoélectriques et les cellules photovoltaïques. Dans un second temps, le recours à la technique PECVD pour le dépôt de couches minces de ZnO s'est révélé particulièrement avantageux. En effet, cette méthode offre un excellent contrôle des paramètres de dépôt tout en permettant d'opérer à des températures relativement basses, ce qui la rend idéale pour la fabrication de films de haute qualité destinés à des applications technologiques avancées. L'analyse des couches minces de ZnO, qu'elles soient pures ou dopées, a été effectuée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de la spectroscopie UV-Visible. Ces caractérisations ont non seulement permis de confirmer la présence du ZnO, mais ont également montré que le dopage au Fe réduit l'intensité des bandes associées aux vibrations des liaisons Zn-O, soulignant ainsi l'impact du dopage sur la structure vibratoire du matériau. En complément, nous avons utilisé le logiciel CASTEP, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin d'étudier les propriétés électroniques et structurales du ZnO. Grâce à la méthode de pseudopotentiel et des ondes planes (PP-PW), ainsi qu'à l'approximation du gradient généralisé (GGA) intégrée dans ce code, nous avons déterminé que le ZnO possède un gap direct. De plus, nos résultats ont confirmé la nature ionique-covalente de la liaison chimique dans ce matériau. Par conséquent, nous avons démontré que le ZnO est un matériau cristallin, anisotrope et rigide, doté de propriétés piézoélectriques et présentant une transparence élevée dans les domaines visible et ultraviolet. En définitive, cette

étude a non seulement permis de mieux comprendre l'influence du dopage sur les propriétés du ZnO, mais elle a également jeté les bases pour l'optimisation des dispositifs à base de ce matériau. Dès lors, les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives pour l'amélioration des technologies existantes et le développement d'applications innovantes dans les domaines de la science et de la technologie des matériaux.