REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de :

Master En Physique

Spécialité :

Physique Des Matériaux

Par :

Moussaoui Ichrak et Benaoua Chahinez

Thème :

Etude de l'effet du dopage sur les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc préparé par CVD : Expériences associées aux calculs DFT

Soutenu publiquement le : **24 /06 /2024**, devant le jury composé de :

Dr.Houatis Djamel	**Grade :MCA**	**U.Médéa**	**Président**
Dr.Farch Sabrina	**Grade :MCA**	**U.Médéa**	**Examinatrice**
Dr.Lachenani Hanane	**Grade :MCB**	**U.Médéa**	**Examinatrice**
Dr.Haireche Sofiane	**Grade :MCA**	**U.Médéa**	**Encadreur**

Année universitaire : 2023/2024

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes chers parents "Yahia et Hamida "qui ont toujours été la grande source d'inspiration et qui étaient derrière tous mes efforts et réalisations

À mes frères "Abd elbasset, Abd elsamed et Abd eldjalil "d'être toujours mes meilleurs supporters

À toutes mes amies ils ont toujours partagé mes joies et mes peines avec moi

À tous les étudiants des sciences de la matière

à tous ceux que j'aime

Benaoua Chahinez

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui ont toujours été la grande source

d'inspiration et qui étaient derrière tous mes efforts et réalisations

À mes frères d'être toujours mes meilleurs supporters

À toutes mes amies ils ont toujours partagé mes joies et mes peines avec moi

À tous les étudiants des sciences de la matière

à tous ceux que j'aime

Moussaoui Ichrak

Remerciement

Louange à **ALLAH**, nôtre grand seigneur, de nous avoir éclairé le chemin du savoir et de nous avoir donné la bonne volonté et la patience pour l'achèvement de ce travail.

Un grand remerciement à mon Encadreur **Dr. Haireche Sofiane**, maitre de conférences à l'université de Médea qui a accepté de m'encadrer et de m'avoir encouragée dans cette étude , répondant à toutes questionnements, merci pour la confiance qu'il m'a accordée. Je le remercie très sincèrement.

Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres examinateurs du jury, monsieur **D. Houatis**, et madame **H. Lachenani**, et madame **S. Farch** pour l'intérêt qu'ils ont manifeste a l'égard de ce travail et par les critiques qu'ils ont apportés en tant que membres de jury.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique au sous sol de l'unversité de Médéa sous la direction monsieur **S. Mouloud**, je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a accepté la demande d'entrée. remercie tous les membres du laboratoire de physique et biologie au sien de l'université de Médéa.

Un grand merci de Mme **K. Louz** ingénieuse de laboratoire informatique et monsieur **R. Mazari** pour avoir rendu possible l'accès et l'utilisation des ressources en HPC pour notre projet et monsieur **S. Abdelkader** ingénieur réparateur de la pompe à vide et Mme **M. Benhaoua** ingénieuse de caractérisation infrarouge et toutes les professeurs de physique département SM Université Médéa pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont fournies tout au long de notre carrière académique et pour leurs efforts considérables.

Je remercie les ingénieurs qu'ils ont aidées pour faire la caractérisation microscopique et optique.

A toutes celles et ceux qui ont contribué au déroulement de ce travail, Enfin, tous mes remerciements, ma reconnaissance et ma gratitude à mes très chers parents et à toute personne ayant contribué de prés ou loin à l'accomplissement de ce travail, sans oublier mes amis(es).

Résumé

Ce travail consiste à l'étude expérimentale et théorique par la technique PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) sur l'oxyde de Zinc en couche mince et la simulation par la méthode ab initio. On utilise le calcul ab initio basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui utilisant la méthode de pseudopotential par le code CASTEP, tout en basant sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Plus spécifiquement, nos calculs ont été effectués sur des supercellules périodiques de ZnO wurtzite de dimensions 2×2×1 sans dopage et 2×1×1 dopées avec l'antimoine dans L'étude théorique. Dans le coté expérimental, nous avons utilisé la technique PECVD (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) pour élaborer les couches minces de l'oxyde de Zinc non dopé et dopé à l'antimoine avec un rapport massique qui varie de 0 à 10% massique. Nous avons caractérisé nos dépôts par les différentes techniques d'analyse (DRX, l'infrarouge et la spectroscopie UV-visible), au niveau de laboratoire de physique à l'université de Médea. Parmi les résultats remarquables, nous avons observé que l'énergie de gap varie en fonction du dopage pour une variation atomique Sb/Zn allant de 0 au 1. ZnO a été utilisé dans divers matériaux pour des applications variées, notamment la conception de cellules photovoltaïques, de matériaux conducteurs transparents, de transducteurs, d'électrodes, de dispositifs capteurs et de catalyseurs.

Mots clé
Oxyde de Zinc, Couche mince, Gap optique, CASTEP, PECVD, Dopage, DFT.

Abstract

This work involves an experimental and theoretical study using the PECVD technique (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) on zinc oxide in thin film form. The aim is to compare the theoretical results with the experimental results, using ab initio calculations based on density functional theory (DFT) with the pseudopotential method via the CASTEP code, relying on the Generalized Gradient Approximation (GGA). Specifically, our calculations were performed on periodic supercells of wurtzite ZnO with dimensions of 2×2×1 without doping and 2×1×1 doped with antimony in the theoretical study. For the experimental study, we used the PECVD technique to produce thin films of zinc oxide, both undoped and doped with antimony with a mass ratio varying from 0 to 10%. We characterized our deposits using various analytical techniques (XRD, infrared, and UV-visible spectroscopy) in the physics laboratory at the University of Medea. Among the notable results, we observed that the energy gap varies as a function of doping for an atomic variation of Sb/Zn ranging from 0 to 1. ZnO has been used in various materials for diverse applications, including the design of photovoltaic cells, transparent conductive materials, transducers, electrodes, sensor devices, and catalysts.

Keywords
Zinc Oxide, Thin film, Optical gap, CASTEP, PECVD, Doping, DFT.

ملخص

يتضمن هذا العمل الدراسة التجريبية والنظرية باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي بالبلازما (PECVD) على أكسيد الزنك في طبقة رقيقة والمحاكاة باستخدام طريقة الحساب الأولى (ab-initio) .نستخدم الحسابات الأولية المعتمدة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة شبه الكمون من خلال برنامج CASTEP ، مستندين على تقريب التدرج المعمم (GGA) . على وجه التحديد، تم إجراء حساباتنا على خلايا فائقة دورية من ZnO بأبعاد 2×2×1 بدون تطعيم و2×1×1 مطعمة بالأنتيمون في الدراسة النظرية. في الجانب التجريبي، استخدمنا تقنية الترسيب الكيميائي بالبلازما (PECVD) لتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الزنك غير المطعم والمطعم بالأنتيمون بنسب كتلية تتراوح من 0 إلى 10%. قمنا بتحليل ترسيباتنا باستخدام تقنيات تحليل مختلفة (XRD ، الأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية) في مختبر الفيزياء بجامعة المدية. من بين النتائج البارزة، لاحظنا أن فجوة الطاقة تتغير بناءً على التطعيم لنسبة ذرية Sb/Zn تتراوح من 0 إلى 1. تم استخدام ZnO في مواد مختلفة لتطبيقات متنوعة، بما في ذلك تصميم الخلايا الكهروضوئية، والمواد الموصلة الشفافة، والمحولات، والأقطاب، والأجهزة الاستشعارية والمحفزات.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزنك، طبقة رقيقة، فجوة بصرية، CASTEP، PECVD، تطعيم، DFT.

Table des matières

Dédicace i

Dédicace i

Remerciement ii

Résumé iii

Abstract iv

Table des figures viii

Liste des tableaux xi

Abréviations xii

Introduction générale 1

I Contexte bibliographique sur les matériaux TCO 4
- I.1 Matériaux TCO (Transparent Conducting Oxide) . . . 5
- I.2 Applications et intérets technologiques . . . 5
  - I.2.1 Capteurs de gaz . . . 5
  - I.2.2 Optoéléctroniques . . . 7
  - I.2.3 Sécurité énergétique . . . 7
  - I.2.4 Protection contre le rayonnement UV . . . 7
- I.3 Elaboration de l'oxyde de zinc en couches minces . . . 8
  - I.3.1 Méthodes physiques . . . 9
  - I.3.2 Méthodes chimiques . . . 10
- I.4 Dopage chimique et physique de l'oxyde de zinc . . . 11
  - I.4.1 Dopage de type n . . . 11
  - I.4.2 Dopage de type p . . . 12
- I.5 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé à l'antimoine . . . 12
  - I.5.1 Propriétés structurales et morphologiques . . . 12
  - I.5.2 Propriétés électroniques . . . 14
  - I.5.3 Propriétés électriques . . . 15
  - I.5.4 Propriétés optiques . . . 16
- I.6 Autres propriétés du semiconducteur ZnO . . . 18
  - I.6.1 Propriétés thermiques . . . 18
  - I.6.2 Propriétés élastiques . . . 19
  - I.6.3 Propriétés chimiques : . . . 19

II Techniques d'élaboration et de caractérisation 24

II.1 Technique d'élaboration 24
II.1.1 Techniques de la croissance cristalline de couches minces 24
II.1.2 Modes et mécanismes de la croissance cristalline 25
II.1.3 Technique de la croissance cristalline PECVD 28
II.1.4 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions contenant le Zn et le Sb 33
II.1.5 Cinétique de la PECVD 38
II.1.6 Rôle du plasma dans la PECVD 38
II.1.7 Dopage par trioxyde d'antimoine 39
II.1.8 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD 40
II.1.9 Traitement thermique 40

III Méthodologie et modèles théoriques 43
III.1 Equation de Schrödinger 43
III.2 Approximation fondamentale (Born-Oppenheimer) 44
III.3 Approximation d'un électron dans l'equation de schrodinger 45
III.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 45
III.5 Théorème de Hohenberg et Kohn 46
III.5.1 Premier théorème (1964) 46
III.5.2 Deuxième théorème (1965) 46
III.6 Approximation de Kohen et Sham 47
III.7 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation 48
III.7.1 Approximation locale de la densité (LDA) 48
III.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) 49
III.8 Théorème de Bloch 49
III.9 Approximation des ondes planes (PW) 50
III.10 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes 51
III.11 Approximation du pseudo-potentiel (PP) : 51
III.12 DFT+U : 52

IV Résultats et discussions 56
IV.1 Simulation par CASTEP 56
IV.1.1 Test de convergence des paramètres Ecut et NKpoint 57
IV.2 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé 58
IV.2.1 Optimization géométrique 58
IV.2.2 Spectre de diffraction des RX 59
IV.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Antimoine . . . 61
IV.3.1 Structure de bandes 61
IV.3.2 Densité d'états Totale et Partielles (DOS) 63
IV.3.3 Densité des charges de ZnO non dopé et dopé à l'antimoine à 2D et 3D . 66
IV.4 Propriétés élastiques de l'oxyde de zinc non dopé 68
IV.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc non dopé 69
IV.5.1 Conductivité optique 69
IV.5.2 Fonction diéléctrique 70
IV.5.3 Indice de réfraction 71
IV.5.4 Spectre de réfléxion 71
IV.5.5 Spectre absorption 72
IV.6 Propriétés optiques obtenues par IR 74

Table des figures

I.1 Mécanisme de détection des gaz tel que le CO basé sur une couche mince de ZnO 6
I.2 Techniques de déposition des matériaux en couches minces 8
I.3 Schéma du bâti d'ablation laser 9
I.4 Schéma de principe de la technique de la Pulvérisation cathodique 10
I.5 Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse 11
I.6 Structures cristallines des sept types ZnO 12
I.7 Types de ZnO et pressions de transformation 13
I.8 Images MEB de : (a) ZnO pur, (b) ZnO dopé à 1 % de Sb, (c) ZnO dopé à 2 % de Sb et (d) échantillons de ZnO dopés à 3 % de Sb à faible grossisement 14
I.9 Structure de bande de ZnO 15
I.10 Structure de bandes du ZnO prés du point Γ 15
I.11 Mobilité des porteurs de charges avec l'évolution de la concentration de dopage 16
I.12 Conductivité électrique de ZnO dopé Mg 16
I.13 Variation de résistivité et la taille des grains, des couches minces du ZnO dopées (0-5 %) 16
I.14 Réflectivité de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125 % 17
I.15 Spectres UV-visible d'échantillons de ZnO dopés au Sb tels que synthétisés à 0–3 % 17
I.16 Spectres de transmission du ZnO non dopé et dopé au Sb (densité de dopage x = 0,1 at.%– 1,1 at.% par étapes de 0,2 at. %) films minces préparés avec 0,75 mol/L et 0,25 mol/L de sol 17
I.17 Partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125% 18
I.18 Indice de réfraction de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125% 18

II.1 Principe de la croissance cristalline par la technique CVD 24
II.2 Observation d'une Coupe transversale du réacteur Laser CVD 25
II.3 Couche mince obtenue par une croissance de type Volmer-Weber 25
II.4 Couche mince obtenue par une croissance de type Franck-Van der Merwe 26
II.5 Couche mince obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov 26
II.6 Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat 27
II.7 Schéma qui représente la coalescence 27
II.8 Croissance des couches minces. (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance . . 28
II.9 Technique de la croissance cristalline PECVD. 28
II.10 Four tubulaire à trois zones. 29
II.11 Diagramme de chauffage au niveau des zones de four. 29
II.12 Contrôle de flux des gaz. 30

II.13 Système de commande des gaz. . . . 31
II.14 Microvannes utilisées pour le contrôle de flux de gaz. . . . 31
II.15 Générateur de plasma. . . . 31
II.16 Commande du plasma. . . . 32
II.17 Pompe primaire. . . . 33
II.18 Moyens utilisés en découpage des substrats. . . . 33
II.19 Nettoyage des lames et leurs supports. . . . 34
II.20 Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports. . . . 34
II.21 Séchage. . . . 35
II.22 Substats après le nettoyage. . . . 35
II.23 Photo microscopique de la surface d'un substrat (a) avant et (b) après le nettoyage (G = 20). . . . 36
II.24 Outils de précautions. . . . 36
II.25 Balance de précision (Δm=10^{-3}g). . . . 37
II.26 Précurseur initial. . . . 38
II.27 Couches minces de l'oxyde de Zinc (a. pur, b. dopé Sb 2%, c. dopé Sb 4%, d. dopé Sb 6%, e. dopé Sb 8%, f. dopé Sb 10%). . . . 41

III.1 Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham . . . 48
III.2 Pseudopotentiel et pseudo-fonction d'onde. . . . 52

IV.1 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. . . . 57
IV.2 Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de NK_{point}. . . . 58
IV.3 Maille élémentaire hexagonale wurtzite de ZnO. . . . 58
IV.4 Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopé. . . . 60
IV.5 Structure de bandes de l'oxyde de Zinc non dopé. . . . 61
IV.6 Structure de bande pour ZnO dopé Sb avec différentes concentrations. . . . 62
IV.7 TDOS et PDOS de la supercellule de l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 1$ non dopé. . . . 64
IV.8 TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 25%. . . . 65
IV.9 TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 50%. . . . 65
IV.10 TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 75%. . . . 65
IV.11 TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 100%. . . . 65
IV.12 Densité de charge de ZnO pur. . . . 66
IV.13 Densité de charge de ZnO dopé Sb (25%) à 2D et 3D. . . . 66
IV.14 Densité de charge de ZnO dopé Sb (50%) à 2D et 3D. . . . 67
IV.15 Densité de charge de ZnO dopé Sb (75%) à 2D et 3D. . . . 67
IV.16 Densité de charge de ZnO dopé Sb (100%) à 2D et 3D. . . . 67
IV.17 Condictivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photon pour ZnO. . . . 69
IV.18 Fonction diélectrique ϵ(Re) et ϵ(Im) avec l'énergie pour ZnO. . . . 70
IV.19 Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (κ) avec l'incidente énergie photonique pour composer ZnO. . . . 71
IV.20 Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer ZnO. . . . 72
IV.21 Coefficient absorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer ZnO. . . . 73
IV.22 Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons pour composer ZnO. . . . 73
IV.23 Spectrophotomètre infrarouge IR. . . . 74
IV.24 Spectre IR de l'oxyde e Zinc non dopé en couches minces élaboré par PECVD . . . 74
IV.25 Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (2%). . . . 75

IV.26 Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (4%). 76
IV.27 Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (6%). 76
IV.28 Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (8%). 77
IV.29 Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (10%). 77

Liste des tableaux

I.1 Principaux oxydes métalliques utilisés dans le domaine de la détection de gaz. . 6
I.2 Paramètres de maille de la structure cristalline wurtzite de l'oxyde de Zinc. . . . 13
I.3 Quelques propriétés électriques de ZnO 16
I.4 Quelques propriétés optiques de ZnO 18
I.5 Valeur de C_{ij} à pression ambiante pour ZnO en unités GPa. 19

II.1 Caractéristiques du générateur du plasma. 32
II.2 Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc. 37
II.3 Propriétés chimique et physique de trioxyde d'antimoine. 39
II.4 Masse de trioxyde d'antimoine non hydraté selon le pourcentage de dopage. . . . 39
II.5 Paramétres expérimentaux. 40

IV.1 Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de Zinc. 61
IV.2 Energie de gap de l'oxyde de zinc non dopé. 63
IV.3 Constantes d'élasticité $C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$ du tenseur C_{ij} pour l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 1$ non dopé. 68

Abréviations

Abréviation	**Définition**
ALCVD	Atomique Layer Chemical Vapor Deposition.
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition.
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
C_{ij}	Constantes élastiques.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
DRX	Diffraction des rayons X.
E_g	Energie 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.
MEB	Microscope électronique à balayage.
PVD	Physical Vapor Deposition ou PVD.
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.
PP	Pseudo Potentiel.
PW	Plane Wave.
PLD	Déposition pulsée par lumière.
PDOS	Densité d'états partiale.
RF	Radio Frequency.
TCO	Transparent conducting oxide.
TDOS	Densité d'états totale.
ZnO	Oxyde de zinc.

Introduction générale

Durant les dernières décennies, une attention considérable a été portée aux oxydes métalliques semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc, ce qui a entraîné de nombreuses recherches approfondies tant dans le domaine académique que dans l'industrie. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt menant au développement, qui est étroitement lié à ses propriétés physiques attrayantes ainsi qu'à de nombreux avantages tels que la disponibilité, la stabilité, la non-toxicité et le faible coût. De ce fait, les oxydes métalliques sont devenus des candidats prometteurs pour diverses applications dans divers secteurs technologiques (photovoltaïque et d'optoélectronique) [1].

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux remarquables dans divers domaines. Leur double propriété, alliant conductivité électrique et transparence dans le spectre visible, les positionne comme des candidats de choix pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [2]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur appartenant à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO). Il possède des propriétés électroniques, électriques et optiques attrayantes pour les applications optoélectroniques, en particulier dans le domaine photovoltaïque. Sa bande interdite est de type direct, avec une largeur variant entre 3,3 eV et 3,4 eV, et il présente une énergie de liaison excitonique de 60 meV [3].

Les couches minces peuvent être produites par divers procédés, notamment par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) ou par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ou PVD).

Le dopage du ZnO par des éléments tels que Sb, Mn, Fe, Co, Al, Mg, etc. peut effectivement améliorer ses propriétés structural, électronique, optiques et accélérer son développement pour des applications pratiques. Le dopage induit l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux se situent dans la bande interdite, entre la bande de conduction et la bande de valence. Le dopage modifie la structure électronique du ZnO en introduisant des impuretés qui créent des niveaux d'énergie supplémentaires. Ces niveaux peuvent agir comme des pièges à électrons ou à trous, influençant ainsi les propriétés optiques et électriques du matériau [4].

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) constitue l'une des variantes des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette technique permet de déposer des couches minces homogènes de divers matériaux (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports, qu'ils soient simples ou complexes. Cependant, les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent être gazeux et capables de se condenser en surface. Cela nécessite l'emploi de précurseurs de faible masse moléculaire et à forte pression de vapeur, contrairement à la technique de CVD classique qui utilise la température pour activer la réaction des précurseurs pendant le dépôt [5].

Les techniques de calcul dans la structure électronique développées au cours des dernières décennies sont nombreuses. Les méthodes ab-initio sont devenues un outil indispensable pour calculer les propriétés structurelles, les systèmes les plus complexes et leurs propriétés physiques. Elles sont également un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois été capables de remplacer des expériences de laboratoire très coûteuses ou même

impossibles. Cette simulation a été réalisée avec le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et utilise une technique de couplage entre les « PW » (ondes planes) et l'approche des pseudo-potentiels « PP ». Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale dans l'état fondamental du système [6].

Le but de notre étude était de préparer et de caractériser des couches minces à base de ZnO pur et dopé par Sb par procédé PECVD, afin d'étudier leurs propriétés structurales, électriques, optiques et élastiques. Notre mémoire s'articulera autours de quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés du ZnO sous toutes ses formes.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration et caractérisation des couches minces ZnO.

Le troisième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il examine les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange-corrélation.

Dans le quatrième et le dernier chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse expérimentale et la simulation par ab-initio. Nous récoltons dans ce chapitre tous les résultats obtenus qui vont classer nos matériaux $Zn_xSb_{1-x}O$ dans les différentes applications citées en premier chapitre.

Bibliographie

[1] Bahtoun, H. Elaboration et caractérisation par différentes techniques de couches minces d'oxydes métallique utilisables comme capteurs et pour la photocatalyse. Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi-Oum el Bouaghi, 2024.

[2] Bekhouche, M. Elaboration et carctérisation des couches minces de ZnO pures et dopées en Bi par voie Sol-gel. Mémoire de Master, Université Med Khider-Biskra, 2014.

[3] Benramache, S., Benhaoua, B. Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique. Superlattices and Microstructures, 52(4), p.807-815, 2012.

[4] MEDDAD, S. Effet de la température de recuit sur les propriétés Physiques des couches minces ZnO-Mg-Ag réalisées par évaporation thermique sous vide. Mémoire de Master, Ecole nationale superieure des mines et de la metallurgie-Amar Laskri-Annaba, 2020.

[5] Hadjadj, S. 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. Mémoire e Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2015.

[6] Charrouf, H. Characterization by ab initio calculations on the physical properties of Yttrium based compounds for thermoelectric applications. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2023.

Chapitre I

Contexte bibliographique sur les matériaux TCO

Introduction

Le bilan environnemental des dernières décennies fait état d'une croissance destructrice et alarmante qui menace les écosystèmes de la terre. Les conséquences de la dégradation de l'environnement de l'épuisement des ressources naturelles et de l'augmentation de la pollution sont alarmantes. Les effets néfastes au niveau mondial, tel que le réchauffement de la planète et les risques environnementaux, ont rendu l'humanité de plus en plus préoccupée par l'avenir environnemental de la planète. Les questions énergétiques sont au cœur de ces préoccupations.

La cause principale es là sur consommation d'énergie, principalement de combustibles fossiles. La surexploitation massive des énergies fossiles a conduit à l'épuisement des réserves, ce qui constitue une réelle menace pour l'environnement. Dans ce contexte, le développement et l'intégration des énergies renouvelables sont devenus une partie intégrante de tout processus de production [1].

Les couches minces de TCO (Les oxydes conducteurs transparents) jouent un rôle important dans les applications photovoltaïques en tant qu'électrodes transparentes. Ils sont utilisés dans les cellules solaires à couches minces pour collecter les charges électriques générées par la lumière du soleil. Les TCO permettent à la lumière de traverser la cellule solaire tout en offrant une conductivité élevée facilitant le transport des charges électriques vers les électrodes. Dans l'effet, les oxydes métalliques tels que TiO_2, ZnO, NiO, ITO et CuO se caractérisent par de bonnes propriétés optiques, magnétiques, diélectriques et chimiques, qui leur confèrent un rôle crucial en photonique, microélectronique, optique, catalyse et autres domaines [2].

Les principaux avantages du ZnO résident dans le fait que ses composants ne sont pas toxiques (contrairement, par exemple, à la l'indium dans l'ITO) et qu'ils sont très abondants sur terre. cela représente un atout incontestable car cela permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, est beaucoup plus stable que le SnO_2 et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [3].

Le ZnO est un semi-conducteur de groupe II-VI, qui se distingue par sa large bande interdite directe(3.37 eV à température ambiante). Il présente certaines propriétés intéressantes, telles qu'une grande vitesse de saturation des électrons, supérieure à celles des semi-conducteurs classiques comme le Si et le $GaAs$. L'oxyde de zinc également comparable à d'autres semi-conducteurs à grande bande interdite tels que SiC et GaN. De plus, la grande énergie e liaison de l'exciton libre (d'environ 20 meV) du ZnO ainsi que son point de fusion élevé (2250K) en font un candidat potentiellement très efficace pour les dispositifs d'émission excitonique [4].

I.1 Matériaux TCO (Transparent Conducting Oxide)

En comparaison avec d'autres matériaux, les oxydes transparents et conducteurs (TCO) sont des matériaux plus attrayants en termes de propriétés. Ils sont idéaux pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques en raison de leur double qualité conductivité électrique et transparence visible [5]. Ils sont des semi-conducteurs à large gap (3.6 - 4 eV). L'oxyde de zinc, l'oxyde d'indium, l'oxyde d'étain et l'oxyde de cadmium sont les oxydes conducteurs transparents les plus connus [6]. En 1907, Badeker a publié le premier matériau conducteur transparent. Il a été observé que l'oxyde de cadmium devient transparent et possède une forte conductivité. L'oxyde d'étain a été le premier TCO breveté pour sa découverte en 1931 et 1942 [7]. En 1951, JM Mochel a utilisé la technique de pulvérisation cathodique pour synthétiser l'oxyde 'indium dopé étain [8]. M Matsuoka a utilisé l'oxyde de zinc en 1971 [9].

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur faisant partie de cette famille TCO. Il possède des propriétés cristallines, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectroniques, notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est a nature directe, la valeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV [10, 11]. Une conductivité électrique variable et une transmission visible dépassant les 80 % . Leurs composants sont très abondants sur l'écorce terrestre et intoxiques [12], il est transparent dans le spectre visible et dans le proche infrarouge (IR), ce qui lui confère une importance significative dans l'industrie, qui pouvant être utilisé comme détecteur de pression [13].

I.2 Applications et intérets technologiques

I.2.1 Capteurs de gaz

Les propriétés électriques des TCO peuvent changer en présence de certains gaz. Le gaz question s'adsorbe à la surface de la fine couche ou des joints de grains. Un électron libre peut être capturé par la molécule qui a été adsorbée. Par conséquence, la conductivité électrique diminue. La sensibilité du capture se définit comme le rapport entre la résistivité avant et après l'exposition au gaz. Ce dernier n'a pas nécessairement besoin d'être adsorbé à la surface du capteur. En revanche, il peut perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface, ce qui induit une perturbation indirecte de la résistivité [5].

La figure I.1 présente un exemple d'un capteur à gaz à base de ZnO qui détecte le CO. En ce qui concerne les performances des capteurs de gaz, telles que les coûts, la facilité d'utilisation, la reproductibilité, ect.., l'accent est généralement mis sur l'obtention du meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle met l'accent sur l'obtention du meilleur comromis.

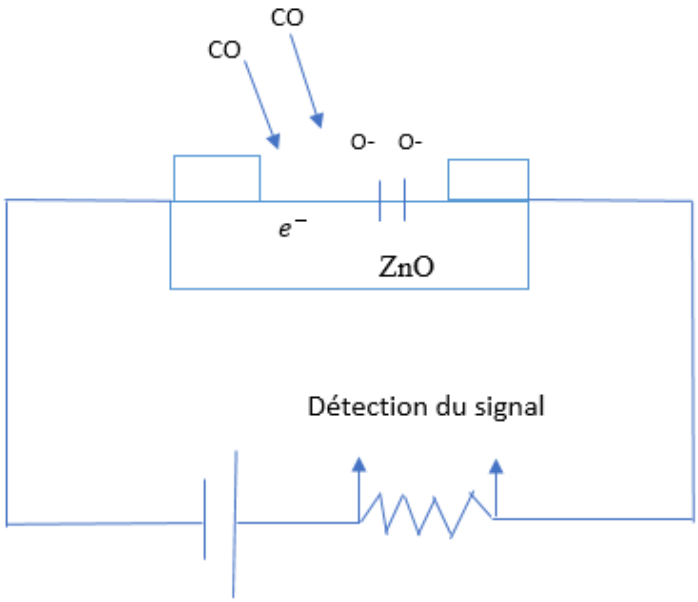


FIGURE I.1 – Mécanisme de détection des gaz tel que le CO basé sur une couche mince de ZnO [5].

Les TCO ont montré une grande réactivité en présence de gaz à grande échelle. Des couches minces de ZnO peuvent être utilisées pour créer des capteurs à éthanol et à humidité de cette manière [14]. Le dopage au lanthane augmente leur sensibilité. Des capteurs à NO_2 sont également fabriqués avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important. Selon Shishiyanu et al.., comparé aux dopages Al, Cu, Pb, le dopage étain a la plus grande sensibilité [5]. D'autres études visent à optimiser la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité, tel que le dopage à l'indium dans la couche de ZnO pour détecter le CO. En augmentant la surface active des capteurs à gaz, ils deviennent plus sensibles. L'augmentation de la porosité du ZnO ou l'utilisation de nanostructures comme les nanofils de ZnO sont quelques-unes des solutions disponibles [5].

Beaucoup d'oxydes métalliques ont été étudiés et utilisés dans les capteurs de gaz. Le tableau I.1 présente les principaux oxydes métalliques étudiés dans le domaine de la détection de gaz.

Oxydes étudiés	Gaz détectés
ZnO [15, 16]	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène
SnO_2 [17]	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In_2O_3 [18]	Dioxyde d'azote
TiO_2 [19]	Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène

TABLEAU I.1 – Principaux oxydes métalliques utilisés dans le domaine de la détection de gaz.

I.2.2 Optoéléctroniques

Les couches des TCO sont utilisées pour fabriquer des diodes électroluminescentes. Par exemple, des LED sont fabriquées à l'aide d'un assemblage n-ZnO / p-GaN. Des systèmes utilisant des jonctions PN intégrées dans des oxydes conducteurs transparents ont été développés en réponse à l'émergence de TCO de type p. Ils sont encore à un stade expérimental, cependant, l'électronique est transparente.

Pour construire une LDE, des jonctions PN ont été réalisées avec TCO de type n courants tels que la jonction $p - SrCu_2O_2$ / $n - ZnO$. Du fait que l'oxyde de zinc est semi-conducteur de type p, des jonctions PN transparents constituées tout en ZnO sont envisageables. Le dépôt de ZnO effectué par l'équipe de JM Bain présente des propriétés de type p, ce qui a permis de former une jonction PN et de générer une émission proche de l'UV et du visible avec un dopage à l'antimoine. Le développement de ZnO de type p pour des applications en tant que LDE constitue un domaine de recherche crucial [20].

I.2.3 Sécurité énergétique

Les TCO sont utilisés comme électrodes transparentes dans les cellules solaires. Il est essentiel que ces matériaux présentent une transmission optique élevée afin de faciliter un transport efficace des photons jusqu'à la couche active, ainsi qu'une bonne conductivité électrique pour minimiser les pertes de transport des charges photo-générées. La transmission est proportionnelle inversement à la conductivité et ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v. Par exemple, une concentration élevée augmente la conductivité électrique, mais réduit également la transmission dans le domaine visible et proche infrarouge. Cela résulte de l'absorption et de la réflexion des charges libres [21].

Les TCO sont disponibles dans une variété de types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules, y compris les polymères..ect. Chacun sera plus ou moins efficaces dans un type de cellule spécifique en raison de leurs propriétés qui différent d'un OTC à l'autre. Fortunado et al.. Présentent une variété d'application des TCO pour les cellules solaires transparentes [22].

I.2.4 Protection contre le rayonnement UV

L'oxyde de zinc, grâce à sa capacité à absorber la lumière UV, est un candidat privilégié pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont utilisés pour fabriquer des produits cosmétiques, curatifs ou préventifs. Les crèmes solaires utilisent ZnO et TiO_2. Cependant, dans la plupart des applications industrielles, des limites de transparence sont imposées, matériau ne doit pas absorber la lumière visible [23].

Selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé, ce type de matériau peut donc être transparent ou opaque. Son indice de réfraction et sa granulométrie déterminent tout le comportement optique. Si l'indice de réfraction dans le spectre visible est trop élevé ou si les particules sont trop larges, un matériau non absorbant dans le visible peut tout de même apparaître blanc en raison de la diffusion. Il en va de même pour la plupart des absorbeurs UV actuels (TiO_2 et ZnO), qui ne sont en fait que des pigments blancs qui ont été retirés de leur utilisation initiale. Des films minces de ZnO, présentant à la fois une bonne conductivité et une forte transparence dans le spectre visible, ont été utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires [24].

I.3 Elaboration de l'oxyde de zinc en couches minces

Une couche mince est un film fin dont l'épaisseur a été considérablement réduite, allant de quelques micromètres. Elle se dépose sur des matériaux supplémentaires appelés substrats, qui sont choisis en fonction des besoins du dépôt et peuvent généralement être du verre, du quartz, du silicium et de l'aluminium. Les couches minces sont intéressantes, car les propriétés physico-chimiques du matériau acquises grâce à cette structure, en particulier sa faible épaisseur.
Le processus de croissance d'une couche mince se résume en trois grandes étapes :

- Production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques du matériau à déposer sur un substrat.
- Transport des espèces sous environnement gazeux ou inerte.
- Condensation des espèces pour former un dépôt solide [25].

Les propriétés physiques du ZnO sont influencées par sa composition chimique et la méthode de préparation utilisées. Due à la variété des applications de ce matériau, les couches minces d'oxyde de zinc sont produites à l'aide d'une variété de techniques. Ils peuvent être obtenus soit par des méthodes en phase liquide ou en phase vapeur, soit par des procédés physiques ou chimiques. Nous ne les examinerons pas entièrement [26].

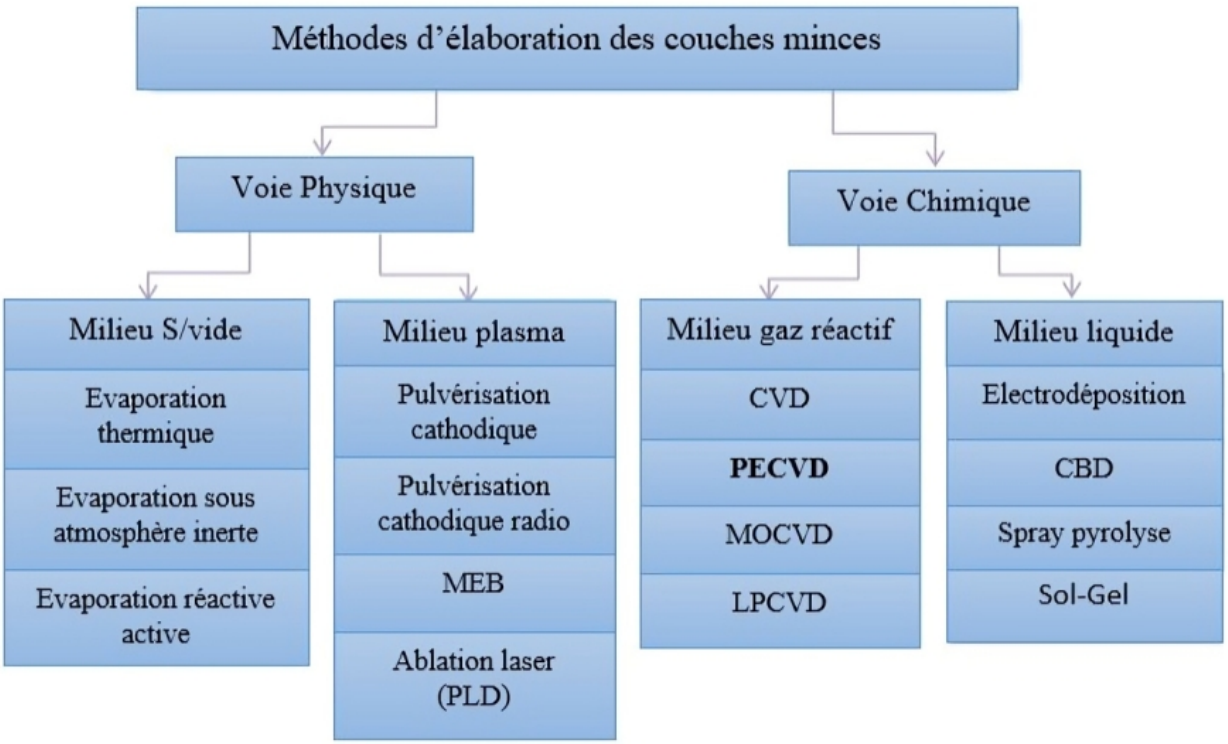


FIGURE I.2 – Techniques de déposition des matériaux en couches minces [25].

Nous discuterons de certaines de ces techniques :

I.3.1 Méthodes physiques

Ablation laser

Cette méthode utilise un faisceau laser intense pulsé qui est focalisé sur le matériau à déposer. Lorsqu'il entre en contact avec la matière, ce faisceau extrait les atomes qui se déposent ensuite sur le substrat. Ce dépôt a lieu dans une zone ultra vide (figure.I.3). Notez que la nature du substrat détermine l'obtention des dépôts épitaxiaux. De plus, le nombre d'impulsions laser utilisé permet de contrôler la vitesse de croissance du matériau. La déposition pulsée par lumière (PLD) est une technique idéale pour la croissance d'oxyde ou de matériaux réfractaires, car elle implique l'utilisation de cibles de très petites dimension sure une surface de quelques millimètres carrés. Le processus d'ablation est en réalité plus complexe, car il engendre la formation locale

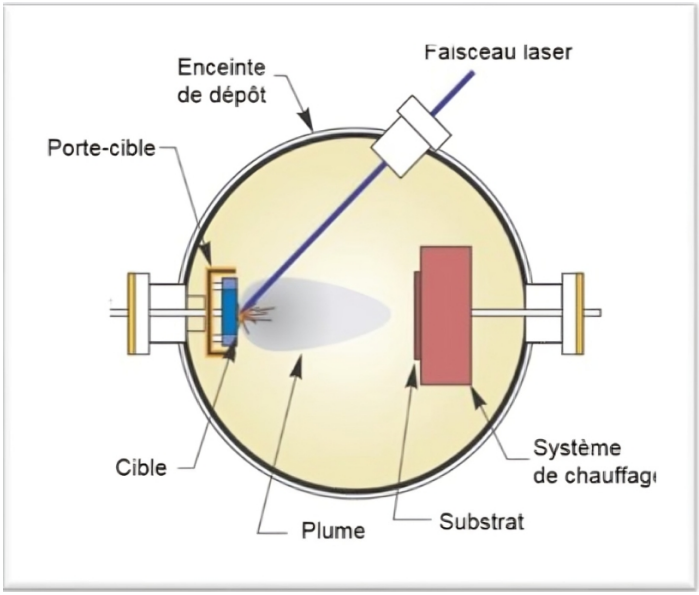


FIGURE I.3 – Schéma du bâti d'ablation laser [25].

d'une plume de plasma et les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Il offre un avantage significatif pour les dépôts réalisés dans un environnement ultra vide, car il n'exige aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte [25].

Pulvérisation cathodique

Pour le dépôt de matériaux isolants ou conducteurs, On peut utiliser cette méthode. Dans le cas d'un conducteur, une décharge continue en courant continu (DC) consiste à injecter un gaz entre deux plaques polarisées en continu, ce gaz subit une ionisation et provoque la pulvérisation du matériau disposé sur la cathode. Le substrat à recouvrir sera placé sur l'anode où les atomes éjectés se déposeront. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera produite à l'aide d'un autre moyen (radio fréquence RF) [27].

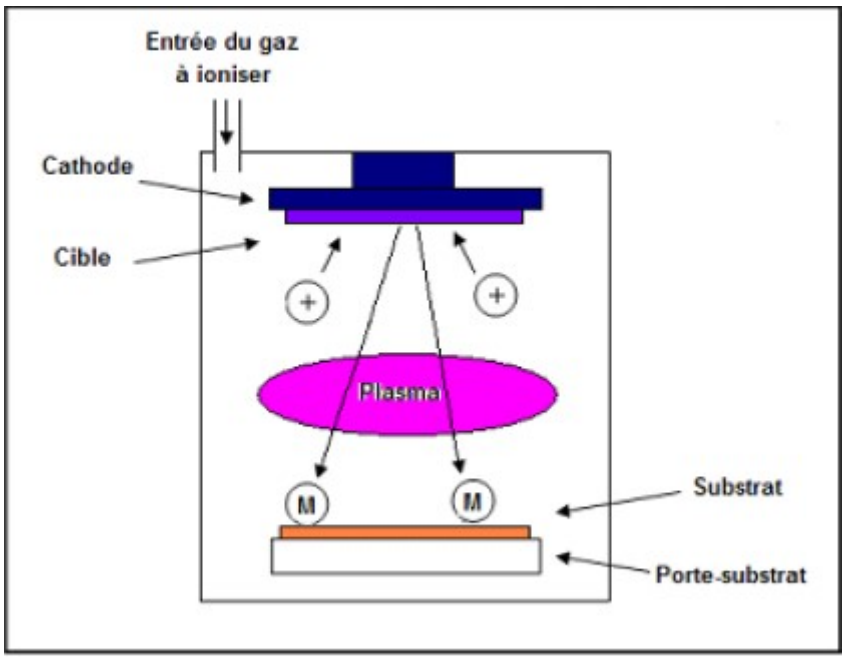


FIGURE I.4 – Schéma de principe de la technique de la Pulvérisation cathodique [28].

Par rapport à d'autres méthodes comme la pyrolyse et la CVD, la pulvérisation produit des films assez homogènes. L'avantage de la pulvérisation cathodique par rapport à l'évaporation réactive est qu'elle permet un meilleur contrôle des produits de départ et des conditions de dépôt. Bien que ce soit cette méthode permet l'obtention de dépôts homogènes, cela ne peut pas être réalisé en augmentant les dimensions du substrat (Figure I.4) [29].

Epitaxie par jet moléculaire

Cette technique implique à envoyer des molécules vers la surface d'un substrat dans un vide très poussé, ce qui permet d'éviter tout risque de choc ou de contamination pendant le processus. Le principe de la source repose sur l'évaporation sous vide (utilisant une cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources de condensation peuvent être différents en nature et en dopage [30].

Il est essentiel d'ajuster la puissance de chauffage des cellules ainsi que celle du porte-substrat pour chaque composant évaporé. La régulation des cellules d'évaporation entraine un écoulement contrôle de molécules vers le substrat, permettant ainsi la création de structures très complexes couche par couche. Ce processus est relativement lent et ne peut être réalisé que sur un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est d'environ 1 nanomètre par minute. Elle est donc très couteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée [31].

I.3.2 Méthodes chimiques

Sol-Gel

La méthode Sol-Gel est un processus de dépôt impliquant des nanoparticules d'oxydes métalliques, réalisé dans des conditions de chimie douce à des températures plus basses que celles des méthodes classiques. Elle nécessite la préparation d'une solution stable (le sol) contenant des précurseurs moléculaires, suivie de réactions d'hydrolyse-condensation visant à solidifier une structure tridimensionnelle (le gel) [32].

Pulvérisation pyrolytique (spray pyrolyse)

La pyrolyse par spray est une méthode de dépôt largement employée pour produire des couches minces d'oxydes semi-conducteurs destinées aux cellules photovoltaïque. cette méthode nécessite la pulvérisation d'une solution ionique contenant les composants du matériau à déposer sur un substrat à une température appropriée. La solution est pulvérisée sous forme des petites gouttelettes sur le substrat, *où* elle se décompose et forme une couche mince. Le principe fondamental de cette technique est illustré dans la (Figure I.6) [33].

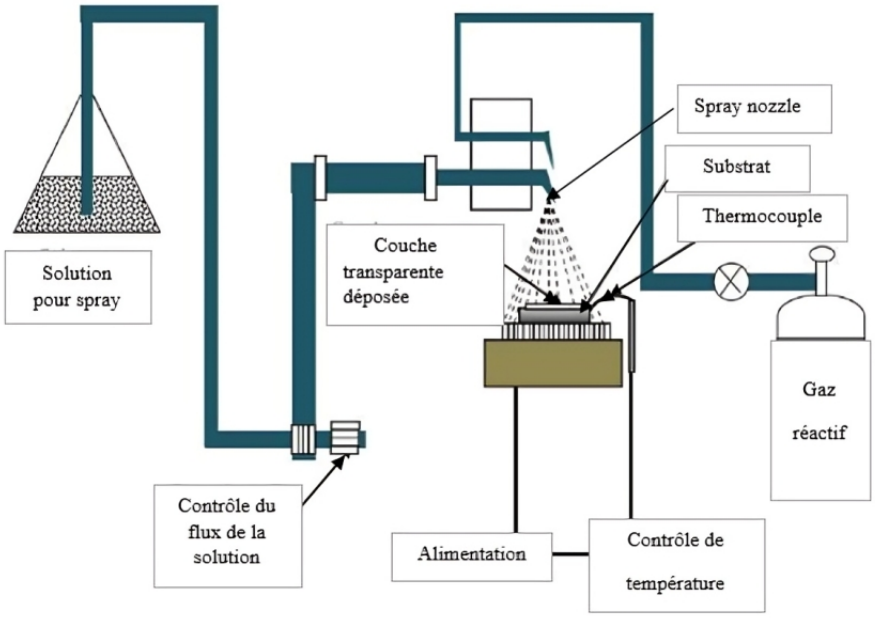


FIGURE I.5 – Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse [33].

I.4 Dopage chimique et physique de l'oxyde de zinc

Le dopage du ZnO est indispensable pour envisager son utilisation dans les dispositifs opto-électroniques tels que les écrans d'affichage, les détecteurs de gaz et les cellules photovoltaïques.

I.4.1 Dopage de type n

la conductivité électrique de type n du ZnO est généralement obtenue facilement par le dopage avec des éléments du groupe III (Al, Ga, In, ...) en remplacement du zinc, ou par des éléments du groupe VII (F, Br, ...) en remplacement de l'oxygène [34]. En formant des niveaux donneurs peu profonds, Les atomes dopants s'intègrent dans la structure du ZnO et participent à sa conductivité électrique. Dans cette situation de dopage avec les éléments du groupe III, les dopants remplacent les atomes de zinc dans le réseau cristallin du ZnO, Deux électrons de leur couche externe sont utilisés pour former des liaisons ioniques avec les atomes d'oxygène, Et les autres électrons de la couche externe sont transférés dans la bande de conduction [35]. Dans le cas des éléments du groupe VII, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène dans le réseau atomique de ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO, avec une concentration d'électrons libres d'environ 10^{20} cm^{-3}, a été obtenue pour le ZnO dopé à l'aluminium et le ZnO dopé au gallium [21].

I.4.2 Dopage de type p

La réalisation d'un dopage de type p reproductible et fiable, est l'une des défis de l'utilisation du ZnO pour de nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est d'obtenir un dopage de type p reproductible et fiable.Comme précédemment indiqué, Le ZnO est intrinsèquement de type n. Cependant, depuis quelques temps Dans les dernières années, de plus en plus d'expérimentations ont utilisé divers dopages tels que ZnO :N et ZnO : Al-N pour créer des couches minces de TCO de type p [21].

Une des difficultés rencontrées dans l'utilisation du ZnO pour de nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques réside dans la réalisation d'un dopage de type p fiable et reproductible. Les éléments du groupe I et du groupe V sont des candidats potentiels pour ce dopage, mais certains d'entre eux produisent des niveaux accepteurs profonds, ce qui les rend inutiles. Le co-dopage du ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type p a également été proposé. Les calculs ont suggéré que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans le ZnO [36].

I.5 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé à l'antimoine

I.5.1 Propriétés structurales et morphologiques

L'oxyde de zinc solide est un semi-conducteur de type n de nature et du groupe II-VI qui se cristallise en sept phases cristallographiques différentes selon la pression dans la chambre de d'élaboration.

Quatre phases ZnO connues : B1 (Rocksalt (NaCl), $Fm\bar{3}m$), B2 (Cesiumchloride (CsCl), $Pm\bar{3}m$), B3 (Zinc blende (ZnS), $F\bar{4}3m$), B4 (Wurtzite, $P6_3mc$) et trois phases prédites de modification de ZnO : GeP (I4mm), 5-5 (P63/mmc), NiAs (P63/mmc).

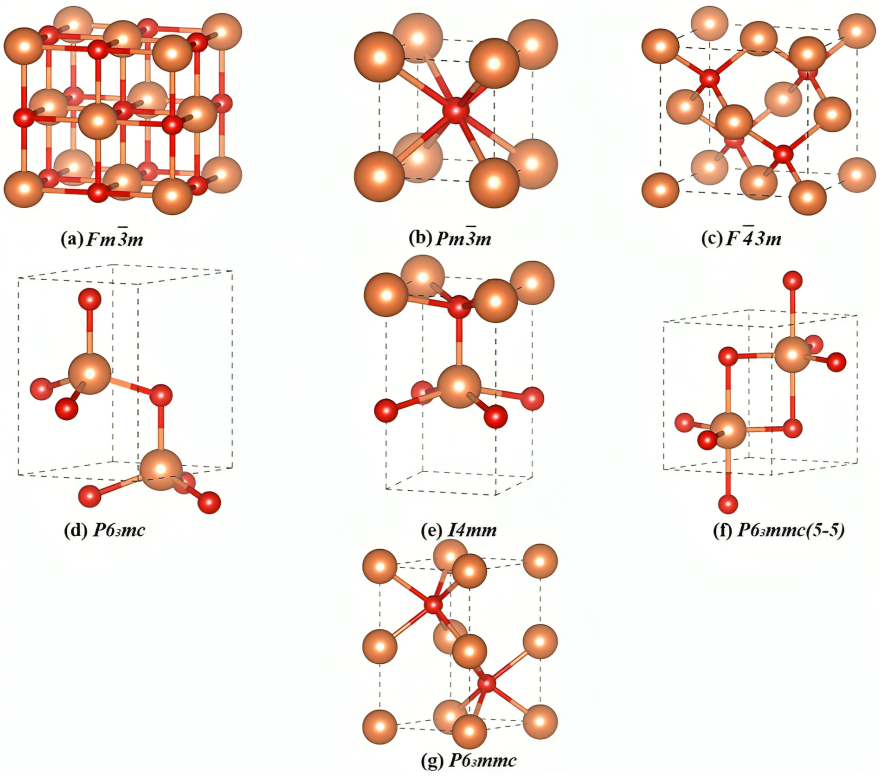


FIGURE I.6 – Différentes structures cristallines de l'oxyde de zinc en fonction de la pression [37].

Pour les quatre phases connues, B4 se transforme en B3 à 3.22, 4.55 GPa, B1 à environ 9.5,9.0, 9.1, 8.7, 10 GPa et B2 à environ 200, 256, 260 GPa. Pour la prédiction de la nouvelle structure, 5–5 ($P6_3/mmc$) et BeO (P42/mnm) sont la modification stable de ZnO sous pression micro-négative et forte pression négative, respectivement. De plus, le type structurel du GeP (I4mm) peut être décrit comme un variante du type sel gemme (NaCl), de chez WZ ($P6_3mc$) à GeP (I4mm) à environ 8.5 GPa, puis de GeP (I4mm) à NaCl ($Fm\bar{3}m$)à environ 12 GPa. De plus, le type de structure NiAs (P63/mmc) présente une modification métastable dans des conditions standards et également sous des pressions extrêmement élevées. Bien que la phase B4 du ZnO ait été largement rapportée, d'autres phases sont moins bien signalées, leurs données théoriques disponibles sur les propriétés électroniques et optiques sont rares [37].

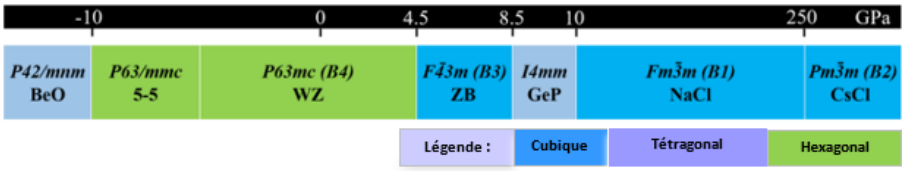


FIGURE I.7 – Types de ZnO et pressions de transformation [37].

Dans la nature l'oxyde de zinc existe sous forme de poudre ou de cristal massif. Il existe sous forme minérale. ZnO non dopé se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite du groupe d'espace P63mc, où les ions d'oxygènes sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [38].

a (Å)	**c (Å)**	**c/a**	**Référence**
3.249	5.204	1.602	
3.286	5.241	1.595	[39]
3.247	5.2075	1.603	
3.25	5.21	1.633	[40]
3.2481	5.1852	1.596	[41]
3.2495	5.2069	1.6023	[42]

TABLEAU I.2 – Paramètres de maille de la structure cristalline wurtzite de l'oxyde de Zinc.

Les atomes de zinc et d'oxygène dans la structure hexagonale würtzite de ZnO se trouvent dans les positions suivantes [25] :

Zn : $(0,0,0)$;$(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$.

O : $(0,0,\frac{3}{8})$; $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{7}{8})$.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux coins du tétraédre, les atomes de zinc ne sont pas au centre exacte du tétraédre, mais parallèles à l'axe c, avec un décalage de 0.11 Å [2].

Les facteurs important pour comprendre l'aspect de la surface d'un matériau sont la morphologie, la taille des grains et la rugosité. La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration [43] et a été caractérisée par microscopie à balayage électronique (MEB) [44].

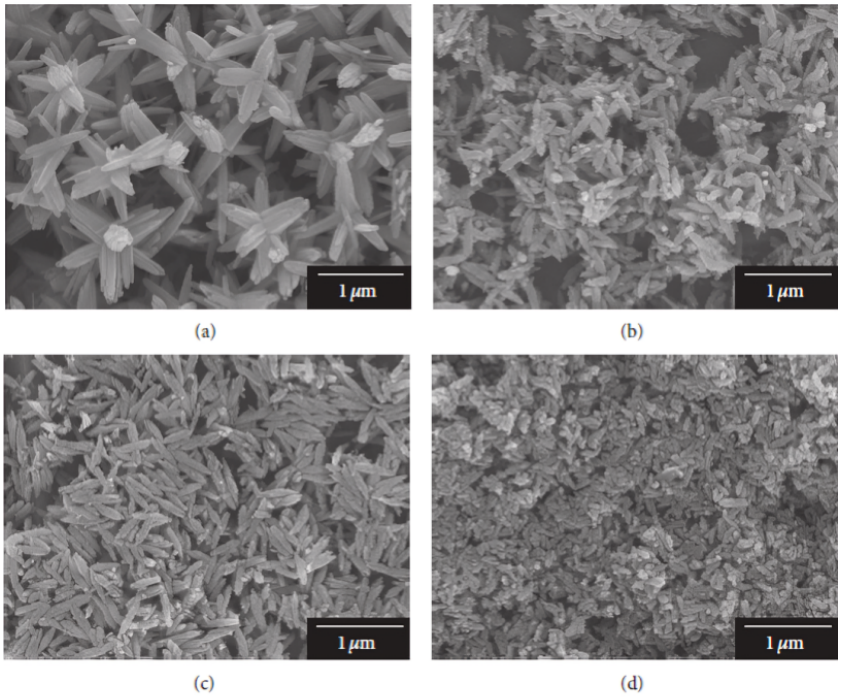


FIGURE I.8 – Images MEB de : (a) ZnO pur, (b) ZnO dopé à 1 % de Sb, (c) ZnO dopé à 2 % de Sb et (d) échantillons de ZnO dopés à 3 % de Sb à grand grossisement [45].

I.5.2 Propriétés électroniques

Le calcul de la structure de bande du ZnO est essentiel pour maîtriser le type de dopage et ajuster la largeur de la bande interdite, afin d'obtenir les caractéristiques nécessaires à des applications précises. Les caractéristiques électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction de l'oxygène et du zinc sont déterminantes dans ce processus. La configuration électronique de bande de l'oxygène et du zinc sont :

$O : 1s^2 2s^2 2p^4$.

$Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

L'atome de zinc doit transmettre deux électrons de son orbitale 4s à l'atome d'oxygène, par conséquent,l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène est saturée de 6 électrons.

$Zn^{++} + 2e^- + \frac{1}{2}O^2 \longrightarrow ZnO$ [43].

Le point Γ où K=0 correspond au point où l'énergie de la bande de conduction est absolument maximale et l'énergie de la bande de valence absolument minimale, faisant du ZnO un semi-conducteur à gap direct [39].

L'énergie de bande directe du ZnO est d'environ 3.3 eV, qui varie entre 3.17 eV et 3.39 eV en fonction de la méthode de préparation et le taux de dopage [46], ce qui le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [26].

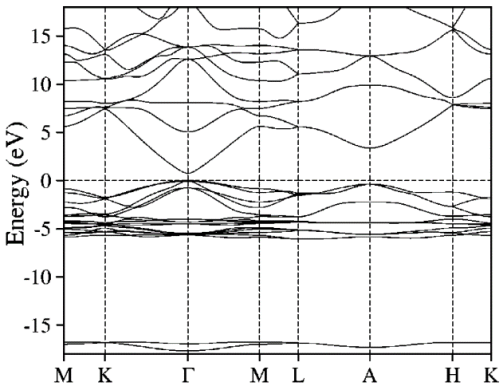


FIGURE I.9 – Structure de bandes de ZnO [4].

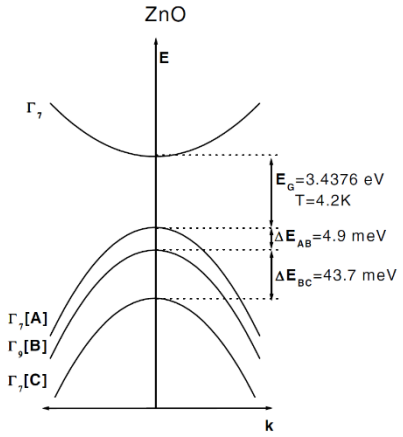


FIGURE I.10 – Structure de bandes du ZnO prés du point Γ [4].

Des calculs basés sur la théorie fonctionnelle de la densité selon les premiers principes ont été effectués pour étudier les modifications induites par la contrainte dans les propriétés électroniques et vibrationnelles de la monocouche (ML) ZnO. Une large gamme de déformations de traction et de compression dans le plan dans différentes directions est appliquée pour analyser les modifications en détail. La bande interdite électronique diminue à la fois en traction et des déformations de compression et une transition de bande interdite directe à indirecte se produisent pour des valeurs élevées de biaxial contrainte de traction. Le taux relativement faible de diminution de la bande interdite et la grande déformation requise pour le direct vers la transition de bande interdite indirecte [47].

I.5.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du ZnO sont généralement déterminées par sa conductivité, symbolisée parσ. Celle-ci est infuencée par la présence d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans bande de valence des cristaux de ZnO. On évoque la concentration de porteurs de charge car la conductivité dépend à la fois de la mobilité de ces porteurs, qui mesure leur capacité à transporter le courant, et du nombre total de porteurs disponibles pour participer au transport du courant. Il est connu que la mobilité est impactée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le cristal [48].

La résistivité électrique est importante pour la conception des dispositifs à semi-conducteur, elle varie en fonction de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus [49].

La densité d'états (DOS) est un paramètre très importante pour la compréhension les propriétés physiques des matériaux. Il est liée aux de propriétés transport de la charge et permet ce qui suit déterminer les propriétés des liaisons chimiques dans les matériaux à travers les bandes d'énergie [50].

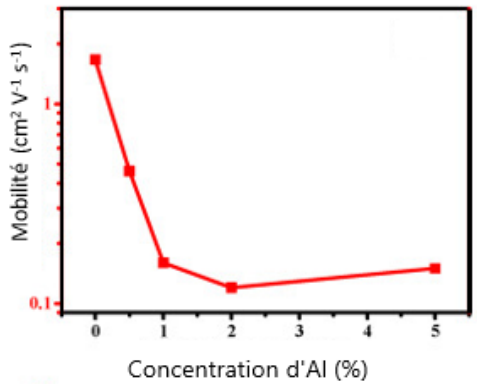


FIGURE I.11 – Mobilité des porteurs de charges avec l'évolution de la concentration de dopage [51].

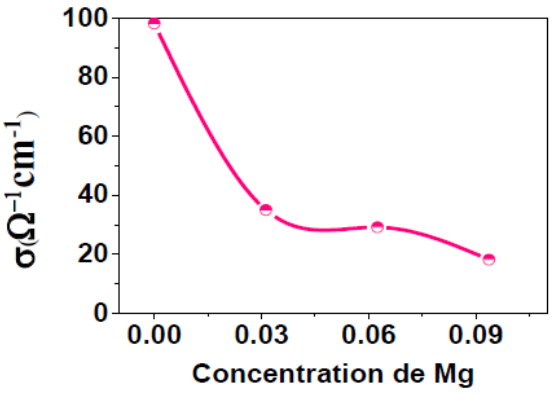


FIGURE I.12 – Conductivité électrique de ZnO dopé Mg [52].

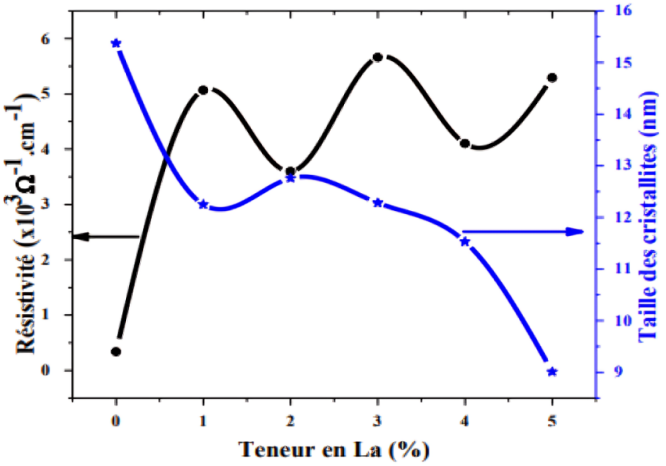


FIGURE I.13 – Variation de résistivité et la taille des grains, des couches minces du ZnO dopées (0-5 %) [53].

Propriétés électroniques	**Valeur de (n) et (p)**
Conductivité électrique $((\Omega.cm)^{-1})$	10^{-6} - 10^{2}
Densité de porteurs de charges (cm^{-3})	10^{15} - 10^{21}
Densité d'états dans BC (cm^{-3})	3.71 10^{18}
Densité d'états dans BV (cm^{-3})	1.16 10^{19}
Mobilité des électrons $(cm^2/\text{V.s})$	0.2 - 200
Mobilité des trous $(cm^2/\text{V.s})$	5 - 50
Nature de la bande interdite	Directe

TABLEAU I.3 – Quelques propriétés électriques de ZnO [50].

I.5.4 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc appartient à la famille TCO [10], il est faible comme un absorbant dans la gamme du spectre solaire. Cela nous permet utilisé comme couche antireflet en domaine photovoltaïque [8], et il utilisé de diverses applications. Différentes propriétés optiques comme la transmission, l'absorption, le gap optique et la photoluminescence étaient étudiés par plusieurs auteurs, les résultats de l'étude montrent que ses propriétés optiques sont Liés à plusieurs paramètres :

l'épaisseur, le gap optique, la rugosité de surface, le dopage, de cristallinité du film et de dépôt [3].

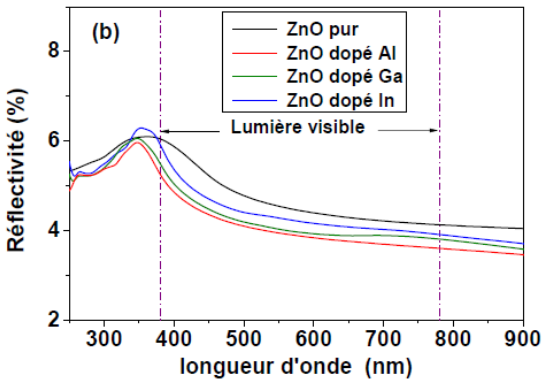


FIGURE I.14 – Réflectivité de ZnO pur et de ZnO dopé Al, Ga ou In à 3.125 % [52].

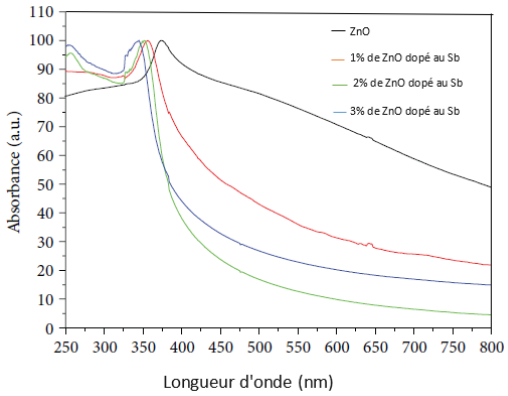


FIGURE I.15 – Spectres UV-visible d'échantillons de ZnO dopés au Sb tels que synthétisés à 0–3 % [45].

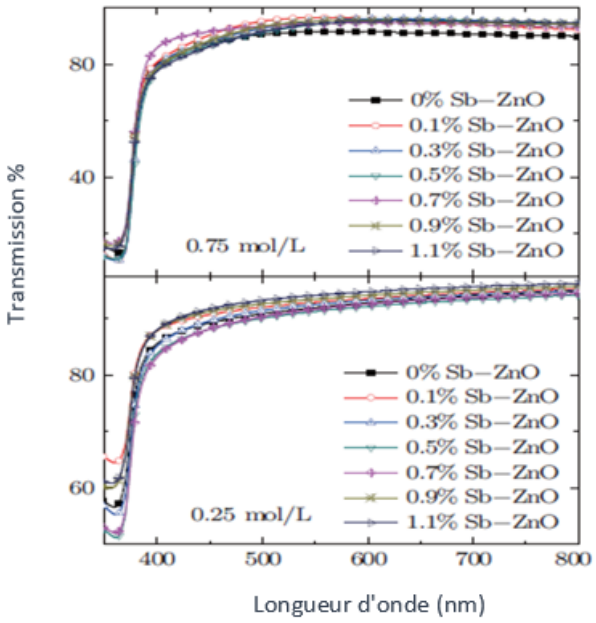


FIGURE I.16 – Spectres de transmission du ZnO non dopé et dopé au Sb (densité de dopage x = 0,1 at.%– 1,1 at.% par étapes de 0,2 at. %) films minces préparés avec 0,75 mol/L et 0,25 mol/L de sol [54].

ZnO est transparent dans domaine visible son indice de réfraction situe dans la plage 1.90 et 2.20, et il absorbe à environ 380 nm d'UV [25].

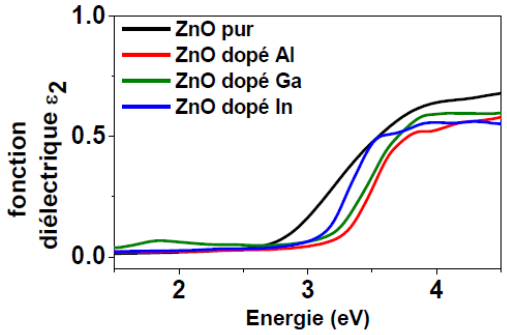


FIGURE I.17 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125% [52].

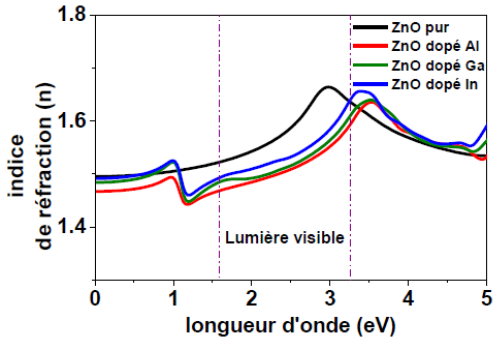


FIGURE I.18 – Indice de réfraction de ZnO pur et dopé Al, Ga ou In à 3.125% [52].

Propriétés optiques	**valeurs**
Constante diélectriques	$\varepsilon_{\backslash\backslash}$=8.7 ; $\varepsilon_{\top}$ = 7.8
Coefficient d'absorption	$104cm^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 - 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 - 2.029
Largeur de la bande excitonique	60 eV
Transmittance %	>90 [55] 80-90 [50] 79.82 et 90 [56] >80 [57]

TABLEAU I.4 – Quelques propriétés optiques de ZnO [55].

I.6 Autres propriétés du semiconducteur ZnO

I.6.1 Propriétés thermiques

De nombreuses applications dans le domaine de l'électronique nécessitent une compréhension précise des paramètres thermiques des couches minces de ZnO sur une gamme de températures. Il est donc primordial d'obtenir une connaissance approfondie de ces paramètres afin de comprendre et de prédire le comportement de ce matériau en fonction de la température [58] :

1. **Coefficient de dilatation thermique** α_{ij} **:** est la dilatation du volume après chauffage à pression constante . Il varie d'une direction à l'autre pour structure hexagonale de l'oxyde de zinc, par exemple $\alpha_{11} = 6.05.10^{-6}\ °C^{-1}$ et $\alpha_{33} = 3.53.10^{-6}\ °C^{-1}$ à 0 $°C$ ou $\alpha_{11} = 3.2.10^{-6}\ °C^{-1}$ et $\alpha_{33} = 3.9.10^{-6}\ °C^{-1}$ à 40 $°C$.
2. **Conductivité thermique :** déterminée par le degré de liberté des contributions vibratoires , rotationnelles et électroniques. L'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température. Sa valeur en l'oxyde de zinc couche mince varie d'environ 15 $W.m^{-1}.K^{-1}$.
3. **Capacité thermique massique :** également connue sous le nom de chaleur spécifique, est un paramètre qui mesure la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un degré celsius pour une unité de masse du matériau. Indépendant du matériau la qualité ou de la forme du matériau. Par exemple. La capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé à température ambiante sur un substrat de verre avait une valeur de 519 $J.Kg^{-1}.K^{-1}$ [59].

I.6.2 Propriétés élastiques

L'étude de l'élasticité des solides est très importante car elle permet d'analyser et comprendre le comportement structurel lorsqu'ils sont soumis à de légères contraintes. Cette étude permet également de prédire la stabilité mécanique de la structure cristalline. Ces informations reposent sur notre compréhension des coefficients élastiques C_{ij} [60].

ZnO est en partie mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm et une dureté d'environ 5 GPa [61].

	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
B_1(Rocksalt)	237.6	147.8	/	82.4	/
B_2(Cesiumchloride) [62]	419.1	38.4	/	-58.7	/
B_3(Zinc blende)	157.1	114.7	/	64	/
B_4(Wurtzite) [63]	213.9	/	225.4	42.2	44.3

TABLEAU I.5 – Valeur de C_{ij} à pression ambiante pour ZnO en unités GPa.

I.6.3 Propriétés chimiques :

La capacité d'une substance à agir comme catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de sa méthode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...) [43], ZnO est capteur chimique de gaz (H_2S, Co_2, H_2, CH_4) [64].

L'oxyde de zinc cristallin présente une propriété thermo-chromique, lorsqu'il est chauffé une légère perte d'oxygène dans l'environnement où il passe du blanc au gaune, puis revient au blanc lors du refroidissement, et des propriétés amphotères, étant presque insoluble dans l'eau, mais se dissolvant dans la plupart des acides tels que l'acide chlorhydrique [53] :

$$\text{ZnO} + 2\ \text{HCl} \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons décrit etat de l'art sur les matériaux TCO. A cet effet, nous donnons une définition ainsi que certaines de leurs applications et intérêts. Ensuite, certaines méthodes élaboration de fines couches d'oxyde de zinc, et enfin les propriétés physiques de l'oxyde de zinc ont été discutées, telle que les propriétés structurales et morphologiques, électroniques, électriques, optiques et autres propriétés.

Bibliographie

[1] Kirati, A.L'intégration d'énergie solaire dans les centres de loisir scientifique. Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2020.

[2] Afaf, M. Elaboration et caractérisation des couches minces pour les applications photovoltaïques. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbbah-Ouargla, 2023.

[3] Nasrallah, M. Dépôt et caractérisation des couches minces de ZnO élaborée par spray pyrolyse.Mémoire de Master,Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi-Tébessa, 2023.

[4] Zehani, E. Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc. Thèse de Doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-En Yvelines, 2015.

[5] Garnier, J. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur, 2009.

[6] Chavillon, B. Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2011.

[7] Jara, C. C., Salazar-Banda, G. R., Arratia, R. S., Campino, J. S., Aguilera, M. I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. Chemical Engineering Journal, 171(3), p.1253-1262, 2011.

[8] Boubrik, N. Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la céllule solaire à homo-jonction. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, 2013.

[9] Matsuoka, M. Propriétés non ohmiques des céramiques d'oxyde de zinc. Journal japonais de physique appliquée, 10(6), p.736, 1971.

[10] Benramache, S., Benhaoua, B. Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique. Superlattices and Microstructures, 52(4), p.807-815, 2012.

[11] Suppan, P. Chemistry and light. Royal Society of Chemistry, 1994.

[12] Guergouri, K., Arab, L. Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. Mémoire de Master, Université de Mentouri-Constantine, 2012.

[13] Zhour, K. Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. Mémoire de Master, Université Med Khider-Biskra, 2014.

[14] Stambolova, I., Konstantinov, K., Vassilev, S., Peshev, P., Tsacheva, T. Lanthanum doped SnO_2 and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity. Materials Chemistry and Physics, 63(2), p.104-108, 2000.

[15] Gao, T., Wang, T. H. Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensor applications. Applied Physics A, 80, p.1451-1454, 2005.

[16] Bai, Z., Xie, C., Zhang, S., Zhang, L., Zhang, Q., Xu, W., Xu, J. Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method. Sensors and Actuators B : Chemical, 151(1), p.107-113, 2010.

[17] Kolmakov, A., Zhang, Y., Cheng, G., Moskovits, M. Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors. Advanced materials, 15(12), p.997-1000, 2003.

[18] Li, C., Zhang, D., Liu, X., Han, S., Tang, T., Han, J., Zhou, C. In_2O_3 nanowires as chemical sensors. Applied Physics Letters, 82(10), p.1613-1615, 2003.

[19] Qiu, J., Zhang, S., Zhao, H. Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. Sensors and actuators B : Chemical, 160(1), p.875-890, 2011.

[20] Hachoun, Z. Performance des TCO (SnO_2, In_2O_3, ZnO) en applications technologiques. Thèse de Doctorat, Université Hassiba Benbouali-Chlef, 2021.

[21] Bouaraba, F. Etude de l'effet de vieillissement sur les propriétés structurales et optoélectroniques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO). Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, 2019.

[22] Abdellatif, M. B. Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires. Mémoire de Master, Université Mohamed Chérif Messadia-SOUK AHRAS, 2013.

[23] Boulassel, A., Takkouk, Z. R. Synthèse par Coprécipitation et caractérisation des nanopoudres de l'oxyde de zinc. Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination. Mémoire de Master, Université de Jijel, 2012.

[24] Khrenov, V., Klapper, M., Koch, M., Müllen, K. Surface functionalized ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites. Macromolecular Chemistry and Physics, 206(1), p.95-101, 2005.

[25] Alili, R. Etude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) élaborées par le procédé Sol-Gel. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2023.

[26] Aida, M. S., Bouhssira, N. Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés. Mémoire de Master, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2013.

[27] Daoudi, K. Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'etain obtenus par voie Sol-Gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2003.

[28] Sahraoui, K. Fabrication et Caractérisations Optique et Electrique de Couches Minces de Matériaux Composites de Type (Bi2S3) x–(Ag2S)(1-x). Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbes, 2017.

[29] Rahmane, S. Laboration et Caractérisations de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnetron. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra, 2008.

[30] Belkhamsa, M., Bettayeb, B. Optimisation parsimulation d'une cellule solaire encouches-minces à base de Sb_2 $(Se_{1-x}S_x)_3$. Mémoire de Master, Université Kasdi-Merbah-Ouargla, 2023.

[31] Opel, M., Geprägs, S., Althammer, M., Brenninger, T., Gross, R. Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures. Journal of Physics D : Applied Physics, 47(3), p.034002, 2013.

[32] Bouhanna, N., Lallouche, R. E. Elaboration et caractérisation des couches minces sulfure d'étain (Sn-S). Mémoire de Master, Université de Mohammed Seddik Benyahia-Jijel, 2021.

[33] Bouras, A. Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia-Souk Ahras, 2012.

[34] Mahmood, K., Park, S. B. Conductivity enhancement by fluorine doping in boron-doped ZnO thin films deposited by the electrospraying method. Journal of crystal growth, 361, p.30-37, 2012.

[35] Berchi, A. Elaboration des couches minces de ZnO pures et dopées et étude de leurs caractéristiques électrochimiques, physiques et optiques. Thèse de Doctorat, Université Setif-1, 2018.

[36] Abd-lefdil, M. M., Belayachi, M. A., EL Moursli, M. F. C., Fahoume, M. M., Dinta, M. A. Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme). Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, 2013.

[37] Liu, Y. S., Zeng, W., Liu, Z. T., Liu, Q. J., Gao, J., Jiao, Z. Geometrical, electronic and optical properties of seven types ZnO from first-principles calculation. Optical and Quantum Electronics, 55(13), p.1177, 2023.

[38] Belouadah,W. Etude des propriétés des couches minces à base de ZnO par evaporation. Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2017.

[39] Taïnoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2009.

[40] Vlassov, S., Bocharov, D., Polyakov, B., Vahtrus, M., Šutka, A., Oras, S., Kyritsakis, A. Critical review on experimental and theoretical studies of elastic properties of wurtzite-structured ZnO nanowires. Nanotechnology Reviews, 12(1), p. 20220505, 2023.

[41] Safeen, A., Safeen, K., Shafique, M., Iqbal, Y., Ahmed, N., Khan, M. A. R., Khan, R. The effect of Mn and Co dual-doping on the structural, optical, dielectric and magnetic properties of ZnO nanostructures. RSC advances, 12(19), p.11923-11932, 2022.

[42] Brochen, S. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Thèse de doctorat, Université de Grenoble-France, 2012.

[43] M'hammed, H., Rabeh, M. M. Synthèse et caractérisation des nanoparticule d'oxydes métalliques par Ultrason et voie chimique. Mémoire de Master, Ecole nationale polytechnique-Constantine, 2018.

[44] Khiari, R., Krouit, M., Belgacem, M. N., Mauret, E., Mhenni, M. F. Préparation et caractérisation d'un matériau composite à base de Posidonia oceanica. Matériaux et Techniques, 100(5), p.369-375, 2012.

[45] Phuruangrat, A., Kongpet, W., Yayapao, O., Kuntalue, B., Thongtem, S., Thongtem, T. Ultrasonic-assisted synthesis, characterization, and optical properties of Sb doped ZnO and their photocatalytic activities. Journal of Nanomaterials, 2014, p.21-21, 2014.

[46] Laâlouche, S., Bachar, L. Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO : Sn élaborées par spray ultrasonique. Mémoire de Master,Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.

[47] Chaudhuri, S., Das, A. K., Das, G. P., Dev, B. N. Ab Initio Study of Electronic and Lattice Dynamical Properties of Monolayer ZnO Under Strain. Journal of Electronic Materials, 52(3), p.1633-1643, 2023.

[48] Lehraki, N. Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique. Thèse de doctorat, Université de mohamed kheider-biskra, 2021.

[49] Saoudi, L., Sebaa , H. Effet de dopage sur la résistivité électrique des couches minces semi-conductrices. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2020.

[50] Reggab, R. Etude des propriétés physiques des oxydes métalliques ZnO et MgO par le calcul Ab intio. Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi–Bordj Bouarreridj, 2023.

[51] Mahapatra, B., Sarkar, S. Understanding of mobility limiting factors in solution grown Al doped ZnO thin film and its low temperature remedy. Heliyon, 8(10), 2022.

[52] Khuili, M. Etude par la méthode DFT des oxydes conducteurs transparents n-ZnO, p-ZnO et nanostructures ZnO pour des applications en photovoltaïque. Thèse de doctorat, Université Sultan Moulay Slimane-Béni-Mellal, 2017.

[53] Maache, A. Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel. Thèse de doctorat, Université de Setif 1, 2021.

[54] Cao, M. M., Zhao, X. R., Duan, L. B., Liu, J. R., Guan, M. M., Guo, W. R. Electrical and optical properties of Sb-doped ZnO thin films synthesized by sol–gel method. Chinese Physics B, 23(4), p.047805, 2014.

[55] Chercheb, M. Contribution à l'étude des propriétés structurales et optiques de ZnO : Ca, Dy nanoparticules pour des applications électroniques et dosimétriques. Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, 2023.

[56] Mekhnache, M., Drici, A., Hamideche, L. S., Benzarouk, H., Amara, A., Cattin, L., Guerioune, M. Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO : Al) substrates. Superlattices and Microstructures, 49(5), P.510-518, 2011.

[57] Siregar, N., Siregar, A. M., Sirait, M. Preparation of Sb doping ZnO : optical and structural evaluation on Variations Layer Thickness. In ICoSTA 2022 : Proceedings of the 4th International Conference on Science and Technology Applications, ICoSTA 2022, 1-2 November 2022, Medan, North Sumatera Province, Indonesia, p.183. European Alliance for Innovation , 2023.

[58] Chabou, N., Birouk, B. R. Elaboration et caractérisation des couches minces des semiconducteurs binaires, cas de sulfure de Zinc. Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2020.

[59] Yang, L. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. Thèse de doctorat, Université de Littoral Côte D'Opale, 2012.

[60] Moussa, H. Investigation théorique des propriétés structurales et optoélectroniques des Skuttérudites remplies de type AFe_4X_{12} (X= Sb, P). Thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, 2022.

[61] Assia, B., Asma, H., Soulef, A. Dégradation photocatalytique d'un colorant azoiique par l'Oxyde de Zinc "ZnO", sous les conditions naturelles et artificielles simulée. Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, 2021.

[62] JemmyCinthia, A., Sudhapriyang, G., Rajeswarapalanichamy, R., Santhosh, M. Structural, electronic and elastic properties of ZnO and CdO : a first-principles study. Procedia Materials Science, 5, p.1034-1042, 2014.

[63] Ishidate, T., Yamamoto, K. Brillouin Scattering of Wurtzite-Type Crystals ZnO and ZnS under High Pressure. The Review of High Pressure Science and Technology, 7, p.724-726, 1998.

[64] Bouabda, S., Kail, F. Elaboration et caractérisation structurales et thermiques des nanoblends ternaire : PMMA/PVP/ZnO, PMMA/PEG/ZnO. Mémoire de Master, Université Hassiba Benbouali-Chlef, 2016.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous réaliserons des couches minces d'oxyde de zinc par la technique de PECVD la déposition chimique en phase vapeur dans un milieu de plasma, cette couche mince dont nous étudions les propriétés physiques par des techniques de caractérisations (Analyse DRX, Effet Hall, Méthode de quatre pointes, Spectrophotométrie UV-visible), au niveau de laboratoire de physique à l'université de Médea.

II.1 Technique d'élaboration

II.1.1 Techniques de la croissance cristalline de couches minces

Techniques de dépôts chimiques en phase vapeur

Le dépôt en phase vapeur chimique **CVD** (Chemical Vapor Deposition) est une technique utilisée dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former couches minces déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer (les espèces réagissant, y compris le matériau à déposer) sont éventuellement dilués dans un gaz porteur, il est ensuite introduit dans la chambre *où* est placé le substrat. Présence ou absence de plasma et la nature des produits volatils. C'est pour quoi a donné naissance aux types de technologie CVD suivants : **PECVD** (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), **MOCVD**(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), **APCVD**(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition), **LPCVD**(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition), **ALCVD**(Atomique Layer Chemical Vapor Deposition) [1].

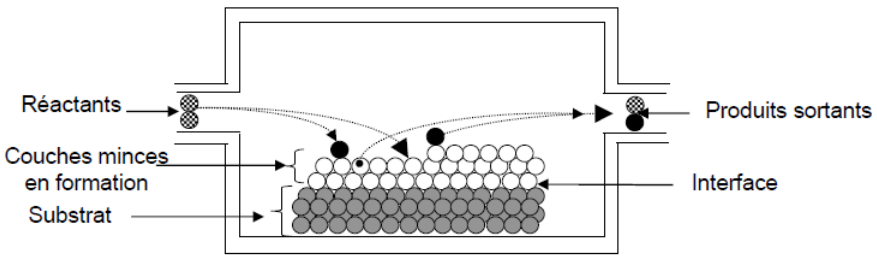


FIGURE II.1 – Principe de la croissance cristalline par la technique CVD [2].

Malgré que la technique CVD comprend variété de procédé de dépôt, et il en a avantages tels que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Il présente cependant quelques inconvénients température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [1].

Technique de dépôt LACVD (Laser Enhanced Chemical Vapor Déposition)

Les procédés LACVD peuvent être considérés comme des cas particuliers des procédés Photo-CVD. Ces méthodes (LACVD et Photo-CVD) exploitent l'effet des photons pour provoquer la décomposition du gaz réactif. Dans ces techniques le rayonnement incident (les photons) est absorbé par des atomes ou des molécules. Ces particules passent de leur état fondamental à un état excité, les particules excitées transfèrent, par collision, une partie ou la totalité de leur énergie aux molécules du gaz précurseur, ce qui entraîne leur décomposition et la formation du film déposé [3].

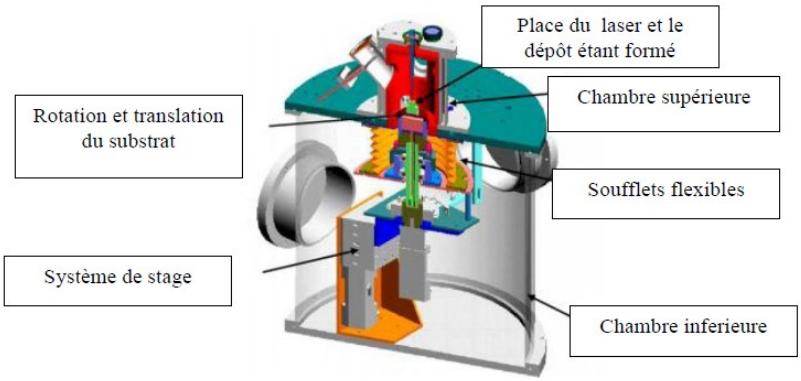


FIGURE II.2 – Observation d'une Coupe transversale du réacteur Laser CVD [3].

II.1.2 Modes et mécanismes de la croissance cristalline

Modes de la croissance cristalline

La croissance de couches minces sur un substrat classe en trois catégories :

- La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :
  Ce mode de croissance est tridimensionnelle, tel qu'aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat, petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots. Un cas typique de cette croisse est celle des films métalliques sur un substrat isolant [4].

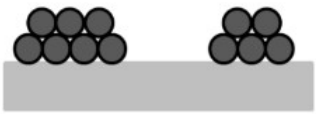


FIGURE II.3 – Couche obtenue par une croissance de type Volmer-Weber [5].

- La croissance en couches minces (mode Franck- Vander Merwe) :
  Ce mode de croissance est couche par couche, tel que l'interaction adatome-substrat est très forte. Les atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche (recouvrant toute la surface), alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, il continue de se condenser pour former des couches, couche après couche [4].

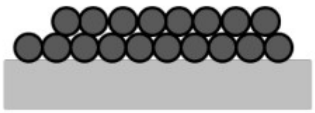


FIGURE II.4 – Couche obtenue par une croissance de type Franck-Van der Merwe [5].

- La croissance mixte (mode Stranski - Krastanov) :
  Ce mode de croissance est un cas intermédiaire, où la croissance est initialement bidimensionnelle, formant la première couche. Cependant, lors que l'énergie de l'interaction entre l'atome et le substrat diminue progressivement, la croissance devient tridimensionnelles, avec la formation d'îlots [4].

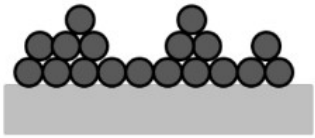


FIGURE II.5 – Couche obtenue par une croissance de type Stranski-Krastanov [5].

Mécanismes de la croissance cristalline

Toutes les méthodes de dépôt de films minces se déroulent en trois phases distinctes :
- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement, soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cette étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

a/ La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les molécules arrivantes sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters" (nuclei), sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure II.3 [6].

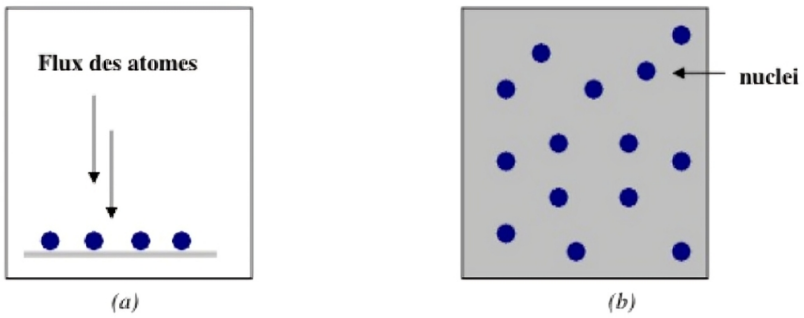


FIGURE II.6 – Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivé des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat [6].

b/ La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide e coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristallin se développe. La (figure II.4) représente la phase de la coalescence [2].

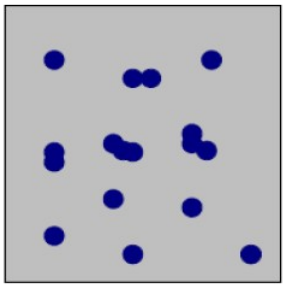


FIGURE II.7 – Schéma qui représente la coalescence [2].

c/ La croissance

La phase finale du processus de fabrication du film est la coalescence, au cours de laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette propension à former des îlots de plus grande taille est favorisée par l'augmentation de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinue en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [6].

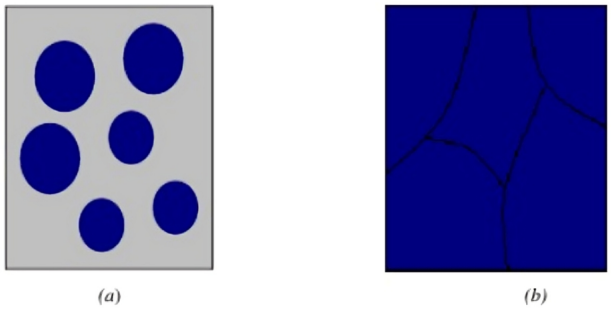


FIGURE II.8 – Croissance des couches minces. (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance. [6].

II.1.3 Technique de la croissance cristalline PECVD

La technique de déposition PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) utilisée pour le dépôt des couches diélectriques sur semi-conducteur. Il est possible de réaliser des couches de bonne qualité à basse température ($\sim 400°C$) grâce au plasma crée dans la chambre de déposition, ainsi de limiter le budget thermique, tout en garantissant des propriétés optiques et passivantes de qualité. En outre, les vitesses de dépôt sont relativement importantes par rapport aux autres techniques CVD.

Pour activer les réactions chimiques dans le réacteur PECVD et pour initier le plasma utilisé une source radiofréquence (RF). Lorsque le substrat entre en contact avec le plasma contenant un ou plusieurs espèces condensables, et par l'intermédiaire des réactions chimiques entre les espèces présentent dans le plasma et à la surface du substrat, un film mince se forme et couvre tout le substrat, la taille des poudres incorporées au film varie entre 20 et 100 nm. Suivant les conditions de dépôt PECVD (pression, température, fréquence RF, etc.), la qualité des couches déposées peut varier (propriétés structurales, optiques et électriques). La figure II.9 illustre une schématique simplifiée d'un réacteur PECVD à couplage capacitif.

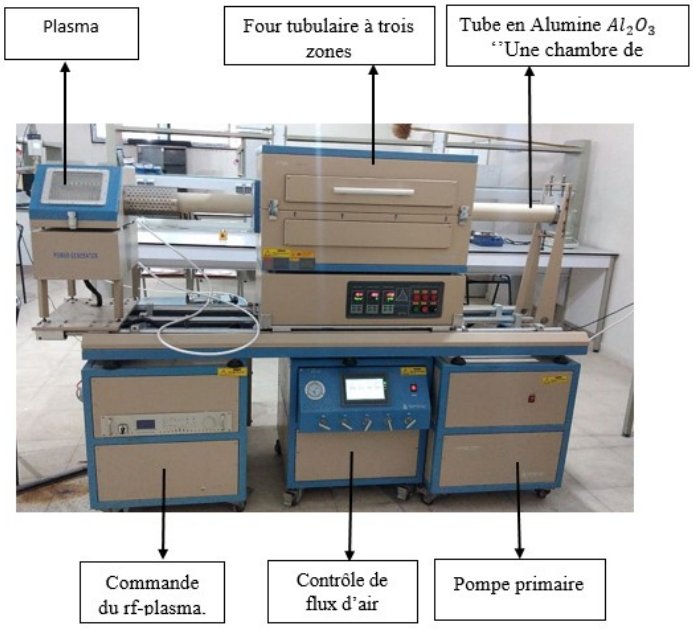


FIGURE II.9 – Technique de la croissance cristalline PECVD.

A. Four tubulaire à trois zones (Chambre de réaction)

Le four est une pièce très importante de PECVD. Il est contient un tube en Alumine Al_2O_3 de longueur total de 60 cm qui se compose des trois zones chaque zone est séparé à 2 cm sert à augmenté la température de 0°C a 1500°C, considère comme une chambre de réaction et conduit pour les gaz. On maintient un chauffage continu assuré par une puissance d'entrée : 208 - 240 V, monophasé au maximum 6.6 W (Figure II.10).



FIGURE II.10 – Four tubulaire à trois zones.

Dans le module de four en utilise un diagramme de chauffage T (°C) en fonction t(min), pour arriver à la température de déposition de 410°C, le four suit une procédure de chauffage lié au modèle de programme de chauffage (Figure II.17), quand c'est programmé avant le lancement du chauffage. Nous avons programmé la température de la première zone ou se trouve le précurseur sur la température de 350°C et la température de la deuxième zone sur la température de 410°C, respecte les étapes de chauffage est mis à notre disposition dans la courbe modèle, sachant que la déposition se fait à t=60 min après le départ de chauffage.

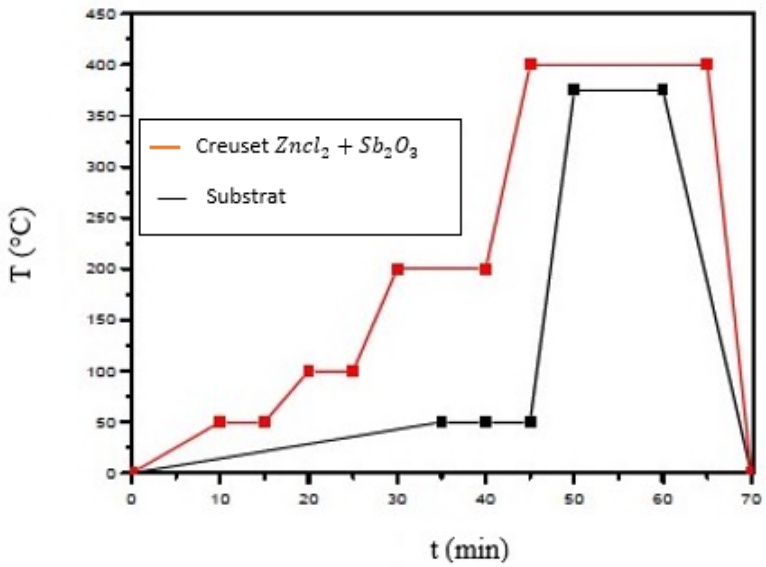


FIGURE II.11 – Diagramme de chauffage au niveau des zones de four.

B. Contrôle du flux d'air

Ce module est constitué de cinq vannes et micro-vannes sont utilisées pour contrôler les gaz entrants et sortants et un écran tactile et un indicateur de pression des gaz et une jauge pour mesurer la pression à l'intérieur de la chambre de réaction. La (figure II.18), montre le compartiment qui contrôle de flux d'air.

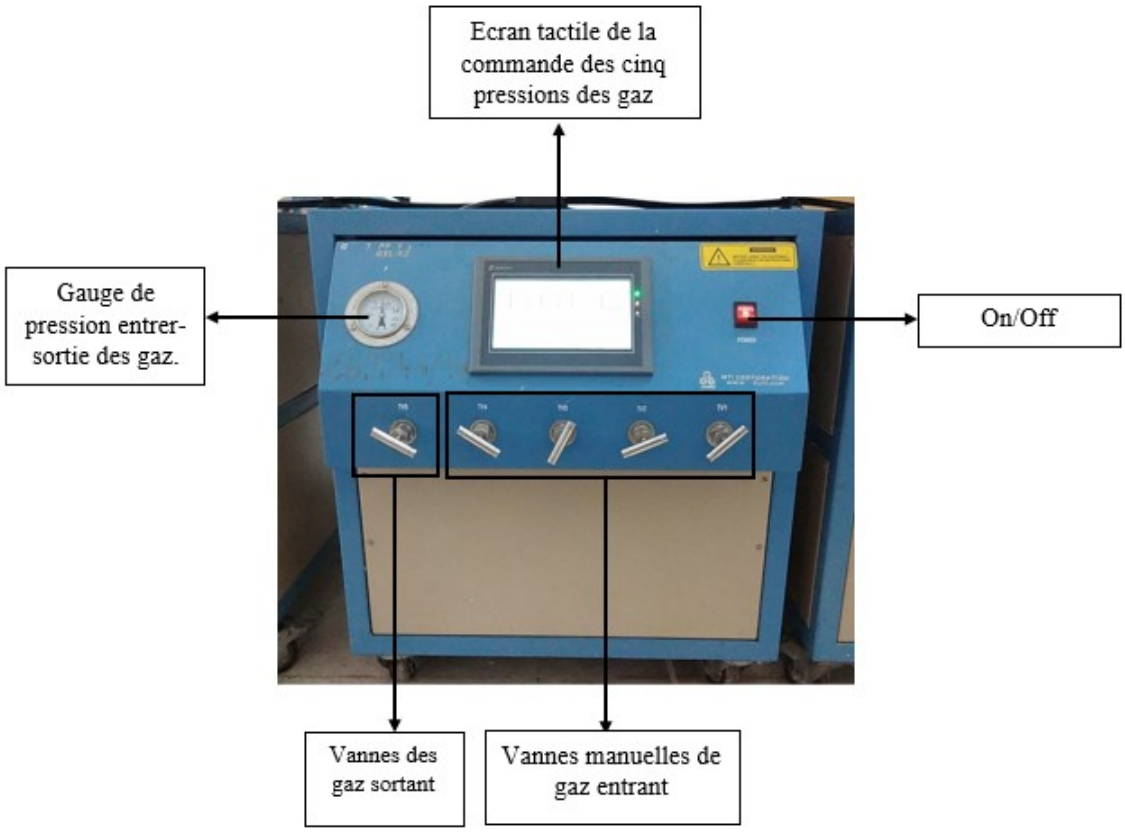


FIGURE II.12 – Contrôle de flux des gaz.

Pour faire rentrer les gaz d'extérieur dans la chambre de réaction (tube cylindrique), on connecte le tuyau de gaz attaché par la source de gaz à l'orifice d'entrée des gaz pour cela on va choisir un canal ou deux qu'on veut l'utiliser ensuite en ouvre la vanne correspond pour notre cas. On va utiliser deux vannes , la première représente celle qui assure la rentrée de gaz d'oxygène et la deuxième, c'est la vanne qui assure la rentrée de gaz d'argon.

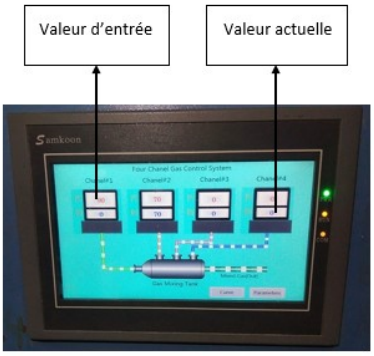


FIGURE II.13 – Système de commande des gaz.



FIGURE II.14 – Microvannes utilisées pour le contrôle de flux de gaz.

C. Générateur de plasma

Le générateur de plasma est constitué de deux parties, l'une est le générateur RF qui a le rôle de délivrer la puissance nécessaire pour générer le plasma et l'autre est la chambre de génération de plasma. La chambre de génération de plasma est un milieu constitue d'un tube cylindrique en céramique ou en quartz de taille : 81 x 73 x 2133 mm. Dans ce type de chambre, on utilise des puissances radiofréquences pour ioniser l'air.



FIGURE II.15 – Générateur de plasma.

Le générateur RF fournit une décharge ionisant le gaz alimenté en continu ou en radiofréquences, en appliquant une haute tension sur une bobine accompagne un champ magnétique qui fournit une décharge électrique pour ioniser le gaz dans la chambre, la décharge de type magnétron.



FIGURE II.16 – Commande du plasma.

Le générateur RF a les caractéristiques suivantes :

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

TABLEAU II.1 – Caractéristiques du générateur du plasma.

D. Vide primaire

Avant de démarrer le four, nous avons créé un vide de 10^{-3} torr dans la chambre de réaction pour éliminer la majorité des impuretés dans le tube d'Alumine par une pompe primaire (Figure II.21).



FIGURE II.17 – Pompe primaire.

II.1.4 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions contenant le Zn et le Sb

Les couches minces de l'oxyde de zinc dans ce travail sont déposées sur un seul type de substrat, le choix de verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique α_{verre}=85.$10^{-7}K^{-1}$ et α_{ZnO}=6,5.$10^{-6}K^{-1}$. De plus, nous utilisons le verre afin de réduire les contraintes à l'interface entre la couche et le substrat, pour des raisons économiques et aussi en raison de sa transparence pour les caractérisations optiques des couches minces. La préparation des substrats avant le dépôt de ZnO est essentielle pour éliminer les impuretés qui recouvrent la surface du substrat, telles que la poussière, les graisses, les impuretés organiques et autres.

Cette expérience a été réalisée dans les laboratoires du rez-de-chaussées du pôle universitaire Wazzra, comme suit :

A. Découpage

La déposition de couche mince se fait sur des substrats qui respecte les dimensions (81 x 73 x 2133) nm. Nos substrats sont obtenus par le découpage des lames en verre des dimensions (12 x 1 x 25) nm. La figure II.18 représente les outils qui sont utilisés dans cette étape.



FIGURE II.18 – Moyens utilisés en découpage des substrats.

B. Nettoyage

Pour éliminer toutes les traces organiques, nous avons nettoyé les substrats et leurs supports, car cela est nécessaire pour obtenir une adhérence parfaite des couches minces déposées. Les substrats sont nettoyés dans un bécher à une température de 100°C et également sous l'influence de vibrations mécaniques (La figure II.19).

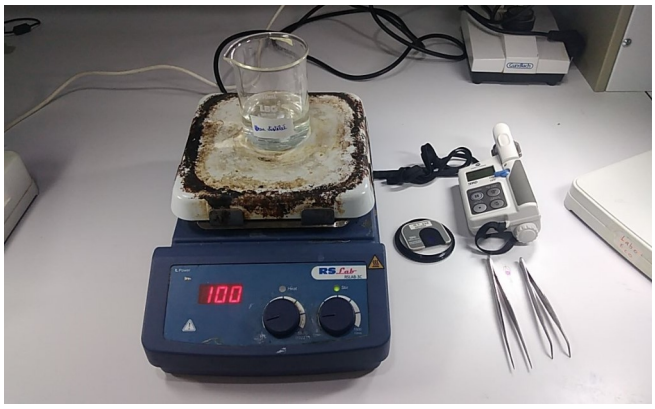


FIGURE II.19 – Nettoyage des lames et leurs supports.

Les étapes de nettoyage comporte :

- Première étape : on commence le nettoyage par le rinçage avec l'eau distillée (PH de 7.22) pour éliminer les traces de découpage et les impuretés à l'interface de substrat qui sont des liaisons faibles, cette opération dure cinq minutes à température de 100°C.
- Deuxième étape : les substrats sont posés dans l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (100%) pour attaquer et éliminer les impuretés qui sont à fortes liaisons à l'interface de substrat à une température de 100°C pendant dix minutes.
- Troisième étape : les substrats nettoyés dans HCl, sont rincés par l'eau distillée pour éliminer les traces de nettoyage avant qu'ils soient dans l'éthanol (CH_3CH_2OH) à une température de 50°C pendant dix minutes pour éliminer les impuretés des substrats par évaporation sachant que ce produit est volatil.
- Quatrième étape : on a rincé l'eau distillée, avant qu'ils soient dans le chloroforme ($CHCl_3$) dans les mêmes conditions de nettoyage de l'acide chlorhydrique pour éloigner les impuretés de la surface sachant que ce produit chimique est volatil.
- Dernière étape : nous terminons la procédure de nettoyage par un dernier rinçage avec l'eau distillée.

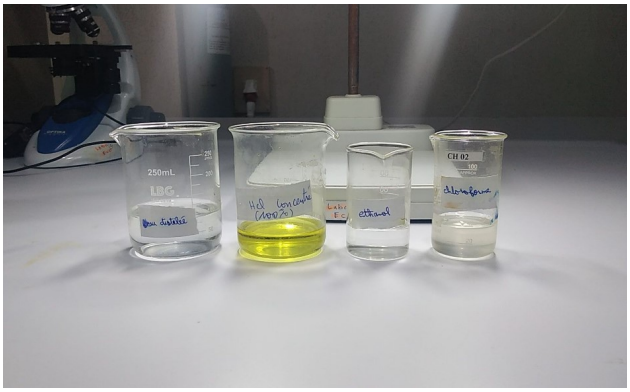


FIGURE II.20 – Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports.

C. Séchage

A la fin de nettoyage, nous remarquons quelques gouttelettes d'eau qui existe toujours sur la surface de substrat qu'elles doivent être éliminé par le séchage à l'air chaud.



FIGURE II.21 – Séchage.

Suite au séchage, les substrats et leurs supports sont conservés à l'arbi de la poussière avant l'utilisation.

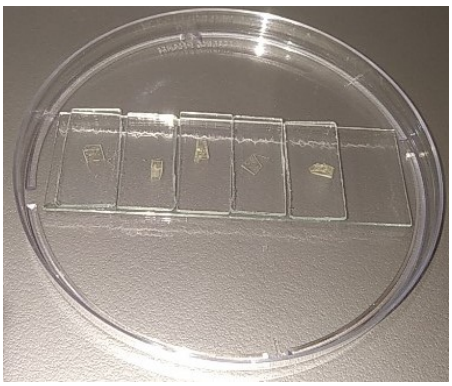


FIGURE II.22 – Substats après le nettoyage.

L'analyse au microscope optique de la surface d'un substrat échantillon représentée en figure (II.22) montre l'absence des traces d'origine organique après le nettoyage.

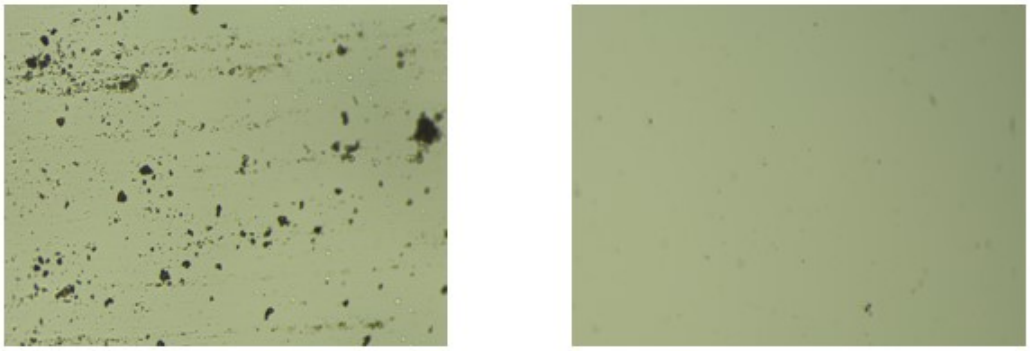


FIGURE II.23 – Photo microscopique de la surface d'un substrat (a) avant et (b) après le nettoyage (G = 20).

D. Préparation de la solution initiale

La déposition des couches minces de l'oxyde de zinc pur et dopé à l'antimoine sur les substrats préparés nécessite l'utilisation le déchlorure de zinc $ZnCl_2$ et de trioxyde d'antimoine non hydraté (Sb_2O_3) comme précurseur initial.

D.1 Précautions de manipulation

Lorsqu'en travailler en laboratoire, on utilise des produits chimiques qui sont dangereux et toxiques, donc on doit être plus prudents. Pour cette raison, il faut toujours se protéger en portant une blouse, des gants adaptés, des lunettes de protections et la muselière (figure II.23) dans laquelle peut travailler en toute sécurité.



FIGURE II.24 – Outils de précautions.

D.2 Précurseur initial $ZnCl_2$ pour ZnO non dopé

Nous avons utilisé comme précurseur initial le $ZnCl_2$ puisqu'il est le moins chère et c'est le plus disponibles parmi les autres produits, nous présentons ci-dessous les différentes propriétés chimique et physique de chlorure de zinc.

Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc	
Formule	$ZnCl_2$
Masse molaire	136.29 g/mol
Masse volumique	2.9 g/cm^3
Température de fusion	290°C -283°C
Températeure de ébullition	50 732°C
Couleur	Blanc
Densité	2.97 g / ml à 20°C
Systéme cristalline	Hexagonale
Indice de réfraction	1.683-1.773

TABLEAU II.2 – Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc.

Au départ, on pèse une masse de 5g de chlorure de zinc avec une balance où le degré de l'incertitude est de l'ordre 10^{-3}g.

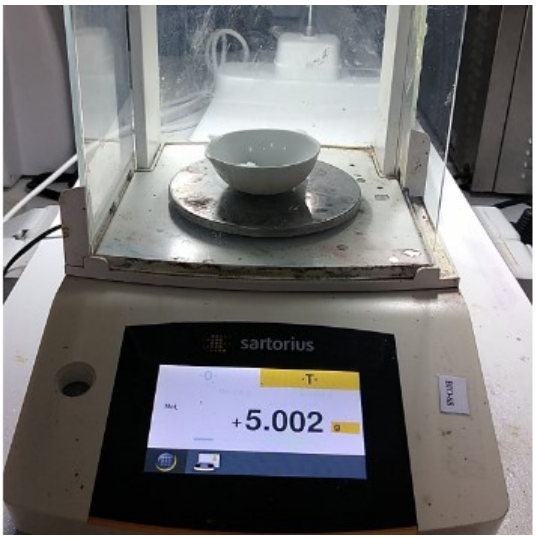


FIGURE II.25 – Balance de précision (Δm=10^{-3}g).

En suit, nous avons dilué le chlorure de zinc dans 10 ml de l'acide chlorhydrique à une concentration de 100% pour libérer les ions de zinc dans la solution, cette réaction chimique est effectuée dans un bêcher à 90°C avec agitation mécanique pendant 5 minutes.

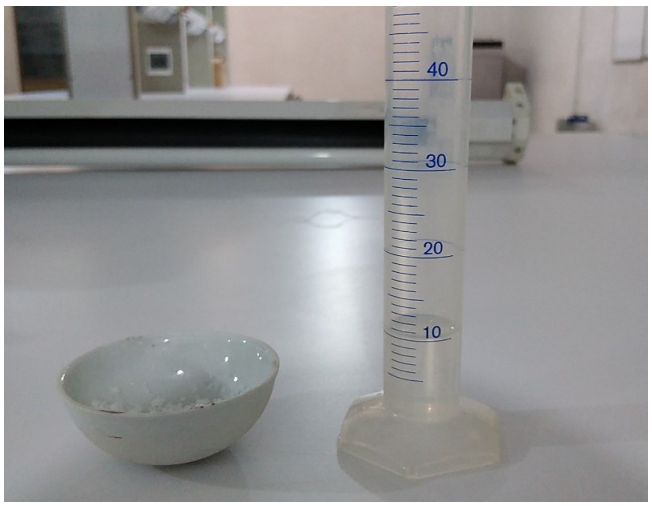


FIGURE II.26 – Précurseur initial.

II.1.5 Cinétique de la PECVD

On commence la procédure d'élaboration par introduire les échantillons dans la $2^{ème}$ zone et le précurseur initial dans la $1^{ère}$ zone du four. Après on crée un vide primaire de 10^{-3} torr dans la chambre de réaction, on démarre le programme de chauffage es deux zones simultanément, on introduit l'argon dans toute l'expérience (début à la fin), une fois la température stabilisée à 350°C dans la $1^{ère}$ zone et 410°C dans la $2^{ème}$ zone, on introduit l'oxygène avec un débit qui varie de 0 à 90 sccm. A la fin du temps de dépôt (20 min) on ferme la vanne de l'oxygène et on laisse la pompe en marche sachant que le four commence refroidis après palier de (410°C) automatiquement.

II.1.6 Rôle du plasma dans la PECVD

Le plasma est un milieu réactif et ionisé. Il est principalement composé de particules neutres telles que les molécules, les atomes, les radicaux, ainsi que d'autres charges telles que les électrons et les ions. Il est caractérisé par des propriétés différentes à celles des autres états de la matière (liquide, solide, gaz). Il est qualifié de quatrième état de la matière. On peut le produire en introduisant un gaz réactif sous l'effet d'un courant continu ou alternatif à différentes fréquences : basse fréquence, haute fréquence (domaine radio-fréquence RF), et très haute fréquence (domaine des microondes).

Le plasma joue un rôle en activant des espèces chimiques plus réactives, ce qui permet la réaction chimique. Ces espèces sont produites :

- Soit par des collisions entre les molécules de gaz et les électrons énergétiques présents dans les plasmas.
- Soit à la surface du solide lors de l'impact ions-électron ou de photons issus du plasma le rôle du plasma est un catalyseur pour les procédés PECVD.

Maintenant, il est largement utilisé dans la technologie de conception des dispositifs micro-électroniques et électroniques d'autant qu'il est à la base de dépôt des couches minces [7].

Il existe trois types de plasma dans la nature :

- Les plasmas chauds : possèdent une ionisation complète à des températures très élevées (T > 106K) où les ions et les électrons partagent la même énergie cinétique [7].
- Les plasmas thermiques : sont des plasmas où l'ionisation est presque complète à des températures assez élevées (de 104 à 105), les ions et les électrons possèdent la même température et une énergie de l'ordre de l'électron Volt [8].
- Les plasmas froids : ou plasma hors équilibre à est températures de l'ordre e centaines de degrés (°C). Dans ce cas les électrons ont une quantité d'énergie pour assurer la production des réactions, mais les ions ont une température élevée proche de celle des gaz où ils sont générés [5].

Ce genre de plasma est le plus utilisé dans les recherches scientifique tel que le dépôt des couches minces, gravure, traitement de surface, mais aussi dans certains domaines : médecine, électronique...

II.1.7 Dopage par trioxyde d'antimoine

La source d'éléments dopants est le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 non aqueux, nous présentons ci-dessous ses différentes propriétés chimiques et physiques :

Propriétés chimique et physique de trioxyde d'antimoine	
Formule	Sb_2O_3
Masse molaire	291.52 g/mol
Masse volumique	5.2 à 5.7 g/cm^3
Température de fusion	656°C
Températeure de ébullition	1425°C
Couleur	Blanc
Densité	5.2 à 5.7 g/cm^3
Systéme cristalline	cubique, orthorhombique
Indice de réfraction	2,087 à 2,26

Tableau II.3 – Propriétés chimique et physique de trioxyde d'antimoine.

Pour commencer, nous allons procéder à la pesée de différentes masses de trioxyde d'antimoine non hydraté, en fonction des différents pourcentages de dopage :

Pourcentage de dopage	**Masse utilisée**
2%	0.1g
4%	0.2g
6%	0.3g
8%	0.4g
10%	0.5g

Tableau II.4 – Masse de trioxyde d'antimoine non hydraté selon le pourcentage de dopage.

Ensuite, nous devons diluer le trioxyde d'antimoine non hydraté dans 5 ml d'éthanol à une concentration de 99,9 % afin de libérer les ions antimoine dans la solution. Cette réaction chimique se produit dans un bécher à température ambiante et sans agitation mécanique.

II.1.8 Paramètres expérimentaux dans la technique PECVD

Après les dépositions des couches minces, nous avons récolté les conditions d'élaboration dans le tableau suivant :

Condition expérimentales	**Valeurs**
Température de déposition	350°C, 410°C
Temps de déposition	25 min
Quantité de déchlorure de zinc	5g
Quantité de trioxyde d'antimoine non hydraté	(1g,2g,3g,4g,5g)
Distance entre deux zones	20 cm
Dimension de substrat	(12 x 1 x 25) mm
Flux d'oxygène	90 sccm
Flux d'argon	70 sccm
Vide	(1.07-3.07 X 10^{-3}) torr

Tableau II.5 – Paramétres expérimentaux.

II.1.9 Traitement thermique

Le traitement thermique est le processus de recuit qui a lieu à une température inférieure à la température de dépôt. Elle constitue l'étape finale, et son objectif principal est d'homogénéiser la surface des couches minces.

Lors du dépôt de couches minces, des atomes, des molécules et des motifs sont déposés de manière aléatoire sur la surface du substrat, entraînant des défauts dans la structure cristalline des couches minces. Pour éliminer ces défauts, un traitement thermique est effectué en plaçant les échantillons dans une étuve programmée à une température constante de 250 degrés Celsius pendant une heure, l'échantillon est retiré lentement du four pour éviter les chocs thermiques.

Après traitement thermique, on observe que la surface devient lisse et homogène, avec des particules de ZnO ou $Zn_xSb_{1-x}O$ parfaitement intégrées au réseau cristallin. Cela permet de se rapprocher d'une structure 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 de nombreux problèmes qui ont entravé l'expérience, notamment le manque d'oxygène, la panne de la pompe primaire et une quantité insuffisante de produit contenant de l'antimoine, de bons films minces ont été obtenus (figure II.27).

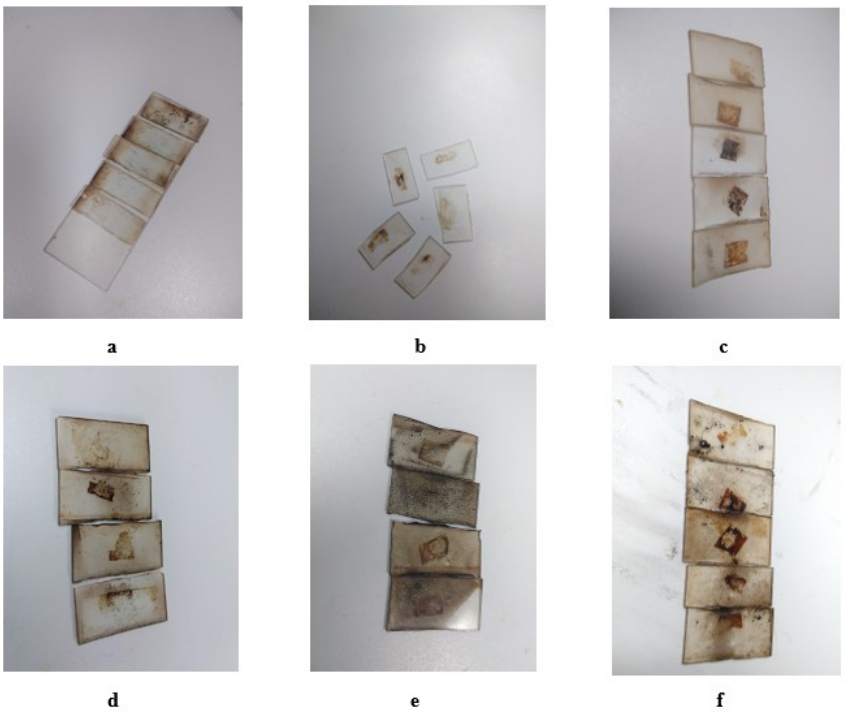


FIGURE II.27 – Couches minces de l'oxyde de Zinc (a. pur, b. dopé Sb 2%, c. dopé Sb 4%, d. dopé Sb 6%, e. dopé Sb 8%, f. dopé Sb 10%).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cité les différents technique d'elaboration de couche mince , et présenté le processus d'élaboration du ZnO pur et dopé à trioxyde d'antimoine à l'aide de la technique de croissance cristalline par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ainsi que les paramètres optimaux de dépôt, Après le dépost de couches minces, nous ferons un traitement thermique.

Bibliographie

[1] Trir, H. Conception des dispositifs optoélectroniques à base d'oxyde de cuivre. Thèse de Doctorat, Université de mohamed kheider-biskra, 2021.

[2] Haireche, S. Elaboration et caracterisation de l'oxyde d'etain en couches minces contenant des impuretes de Sb_y, Sb^{+3} et Sb^{+5}. Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlad- Blida, 2014.

[3] Bondi, S. N., Lackey, W. J., Johnson, R. W., Wang, X., Wang, Z. L. Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization. Carbon, 44(8), p.1393-1403, 2006.

[4] Benamra, H. 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. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Khider-Biskra, 2013.

[5] Jubault, M. Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.

[6] Khediri, F. Etude expérimental des propriétés physiques des couches minces de ZnO. Thèse de Doctorat, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi-Tébessa, 2022.

[7] Vepřek, S., Mareček, V. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. Solid-State Electronics, 11(7), p.683-684, 1968.

[8] Bouriane, N. Caractérisation, Modélisation et Simulation des Phénomènes de transport dans les couches de silicium déposées par les techniques PECVD et HWCVD. Thèse de Doctorat, Université djillali el liabes de sidi-bel-abbes, 2018.

Chapitre III

Méthodologie et modèles théoriques

Introduction

la compréhension des différentes propriétées physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Dans un cristal à N électrons est trés difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiqument insoluble. Plusieurs approximation ont été faites pour pallier à cette situation difficile [1].

III.1 Equation de Schrödinger

Un cristal est constitué d'un grand nombre des noyaux et d'électrons en interaction. La détermination de l'énergie totale de ce système est généralement obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [2], et s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \tag{III.1}$$

Tel que :

H : L'hamiltonien du système à plusieurs corps.

Ψ : La fonction d'onde de ce système.

E : L'énergie totale du système (la valeur propre de H).

La fonction d'onde du cristal varie en fonction des coordonnées de toutes ses particules constitutives :

$$\Psi = \Psi(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2, \overrightarrow{r}_3, ...; \overrightarrow{R}_1, \overrightarrow{R}_2, \overrightarrow{R}_3.....) \tag{III.2}$$

$\overrightarrow{r}_i$: Les positions des électrons.

$\overrightarrow{R}_i$: Les coordonnées des noyaux.

On peut écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \tag{III.3}$$

Avec :

Terme d'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\sum_i^n \frac{h^2}{2m_e}\nabla_i^2 \tag{III.4}$$

Terme d'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_n = -\sum_{I}^{N} \frac{h^2}{2M_e} \nabla_i^2 \tag{III.5}$$

Terme d'interaction électrons – électrons :

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\overrightarrow{r}_i - \overrightarrow{r}_j|} \tag{III.6}$$

Terme d'interaction noyaux – électrons :

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_I}{|\overrightarrow{r}_i - \overrightarrow{R}_I|} \tag{III.7}$$

Terme d'interaction noyaux – noyaux :

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{I=1}^{N} \sum_{J>I}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\overrightarrow{R}_I - \overrightarrow{R}_J|} \tag{III.8}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système 3(M+N) degrés de liberté est impossible à cause des nombreuses d'interactions. Plusieurs approximations se sont succédé pour trouver une solution approchée à cette équation.

III.2 Approximation fondamentale (Born-Oppenheimer)

La première approximation qui traité le problème de résoudre l'équation de Schrödinger, est celle de Born-Oppenheimer (adiabatique) [3]. La masse des noyaux est très élevé par rapport a masse des électrons, le mouvement des noyaux est très lent comparée à celui des électrons. Donc, le terme d'énergie cinétique des noyaux est négligeable (nul), le terme de l'interaction électronique noyau-noyau constant. Le terme de l'interaction électron-noyau peut être exprimé comme une énergie potentielle d'attraction externe V_{ext} due aux noyaux fixes [4]. L'hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \tag{III.9}$$

La fonction d'onde totale du système devient le produit d'une fonction d'onde nucléaire et éléctronique :

$$\Psi(\overrightarrow{r}; \overrightarrow{R}) = \Psi_N(\overrightarrow{R}) \Psi_e(\overrightarrow{r}) \tag{III.10}$$

Et l'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \tag{III.11}$$

Après cette approximation la résolution de l'équation Schrödinger reste toujours impossible. Il y a d'autres approximations utilisées pour résoudre cette équation.

III.3 Approximation d'un électron dans l'equation de schrodinger

L'approximation d'un seul électron dans l'équation de Schrödinger est souvent utilisée pour simplifier le calcul dans des systèmes atomiques ou moléculaires où l'interaction entre les électrons est négligée. Cette approximation est couramment appelée l'approximation de l'électron indépendant ou l'approximation de champ moyen.

Dans cette approximation, on suppose que chaque électron interagit uniquement avec le noyau atomique, mais pas avec les autres électrons présents dans le système. Cette simplification permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron de manière plus efficace, car elle réduit la complexité du problème.

L'équation de Schrödinger peut être simplifiée pour devenir indépendante du temps :

$$H\Psi(\overrightarrow{r}) = E\Psi(\overrightarrow{r}) \tag{III.12}$$

où :
H : L'hamiltonien, c'est-à-dire l'opérateur d'énergie totale du système.
$\Psi(\overrightarrow{r})$: La fonction d'onde de l'électron, qui dépend des coordonnées spatiales r.
E : L'énergie de l'électron.

L'hamiltonien pour un système composé d'un seul électron se déplaçant dans un champ électrique (comme le champ d'un noyau atomique) est composé de deux parties : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. L'hamiltonien est donné par :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\overrightarrow{r}) \tag{III.13}$$

où :
$\hbar$: La constante de Planck réduite.
m : La masse de l'électron.
∇ : L'opérateur laplacien.
V($(\overrightarrow{r})$: Le potentiel du champ électrique dans lequel se déplace l'électron.

Dans l'approximation de l'électron unique, on suppose que chaque électron se déplace dans un potentiel dû uniquement au noyau (ou un champ moyen dû aux autres électrons)par exemple l'atome d'hydrogène. Cette approximation aide à comprendre la structure électronique et les énergies possibles des électrons à l'intérieur des atomes et des molécules [28].

III.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité DFT est une méthode de calcul utilisée pour déterminer les propriétés électroniques en mettant l'accent sur la densité de charge $\rho(\overrightarrow{r})$ plutôt que sur la fonction d'onde de N particules, comme c'est le cas dans l'approximation de Hartee-Fock. Dans cette approche qui repose sur la formule générale de la théorie impliquant des interactions entre plusieurs particules, toutes les propriétés sont analysées en fonction de la densité de base $\rho_0(\overrightarrow{r})$ [5].

La densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ exprimée la probabilité de trouver un électron parmi N autres électrons dans un volume, c'est une grandeur observable et peut être évaluée expérimentalement, notamment à travers l'utilisation de la diffraction des rayons X. Cette probabilité définie par

l'intégrale sur la somme des variables de position $\overrightarrow{r}$ pour tous les électrons :

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum \int |\Psi(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2, ..., \overrightarrow{r}_N)|^2 d\overrightarrow{r}_1 d\overrightarrow{r}_2 .... d\overrightarrow{r}_N \tag{III.14}$$

C'est une fonction positive pour trois variables de position (x,y,z). Elle tend vers zéro à l'infini et représente le nombre total d'électrons.

$$\rho(\overrightarrow{r} \longrightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\overrightarrow{r}) d\overrightarrow{r} = N \tag{III.15}$$

L'idée de la DFT a été basé sur les travaux de Thomas et Fermi en 1927 et Dirac en 1930 pour exprimer l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique et l'énergie cinétique [6]. La théorie fonctionnelle de la densité a été développée en deux temps, en 1964 par Hohenberg et Kohen, en 1965 par Kohen et Shan [7].

III.5 Théorème de Hohenberg et Kohn

III.5.1 Premier théorème (1964)

La densité électronique de l'état fondamentale détermine à une constante additive près, le potentiel externe V_{ext} dans l'hamiltonien d'un système. Toutes les propriétés physiques sont des fonctionnelles de la densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$, Donc [8] :

$$E = E[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{III.16}$$

III.5.2 Deuxième théorème (1965)

Hohenberg et Kohn ont démontré que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\overrightarrow{r})]$ atteint son minimum lorsque toute densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental [9].

$$E[\rho(\overrightarrow{r})] = minE[\rho_0(\overrightarrow{r})] \tag{III.17}$$

La fonction d'énergie totale à l'état fondamental s'écrit sous la forme [10] :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r}) d\overrightarrow{r} \tag{III.18}$$

V_{ext} : Potentiel externe appliqué à la particule.
F_{HK} : La fonction universelle de Hohenberg et Kohn pour tout système à plusieurs électrons, incluant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron [11] :

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \tag{III.19}$$

L'utilisation de la DFT dépend de la fonctionnelle de densité $\rho(\overrightarrow{r})$, pour laquelle les deux théorèmes précédents ne fournissent aucune indication. Il est donc impératif de trouver des approximations suffisamment pour traiter $\rho(\overrightarrow{r})$.

III.6 Approximation de Kohen et Sham

Kohen et Sham on suggère de substituer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Le potentiel extérieur V_{ext} est remplacé par un potentiel effectif V_{eff}, l'expression de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. La seule terme non défini est l'énergie d'échange et de corrélation [11].
La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour le système fictif est :

$$F_{HK}[\rho(\overrightarrow{r})] = T_s[\rho(\overrightarrow{r})] + E_H[\rho(\overrightarrow{r})] + E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{III.20}$$

$T_s[\rho]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction.
$E_H[\rho]$: L'énergie d'interaction électron-électron.
$E_{XC}[\rho]$: L'énergie d'échange et de corrélation, donné par l'éxpression :

$$E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})] = (T[\rho(\overrightarrow{r})] - T_s[\rho(\overrightarrow{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\overrightarrow{r})] - V_H[\rho(\overrightarrow{r})]) \tag{III.21}$$

l'équation de Schrödinger sous l'approximation de Kohen et Sham est exprimée comme suit (la première équation) [12] :

$$[-\frac{h^2}{2m_e}\overrightarrow{\nabla}_i^2 + V_{eff}]|\Psi_i(\overrightarrow{r})\rangle = \epsilon_i|\Psi_i(\overrightarrow{r})\rangle \tag{III.22}$$

On peut définir un potentiel effectif lequel baignent les électrons, c'est la seconde équation de Kohen et Sham :

$$V_{eff}(\overrightarrow{r}) = V_{ext}[\rho(\overrightarrow{r})] + V_H[\rho(\overrightarrow{r})] + V_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{III.23}$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_H[\rho(\overrightarrow{r})] = \int \frac{\rho(\overrightarrow{r'})}{|\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r'}|}dr' \tag{III.24}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{XC}(\overrightarrow{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})]}{\delta\rho(\overrightarrow{r})} \tag{III.25}$$

Il ne reste plus qu'à déterminer la densité électronique du système, c'est exprimé par la troisième équation de Kohen et Sham :

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\overrightarrow{r})|^2 \tag{III.26}$$

La détermination de l'état fondamental se réalise à l'aide d'algorithme numérique classique de minimisation.

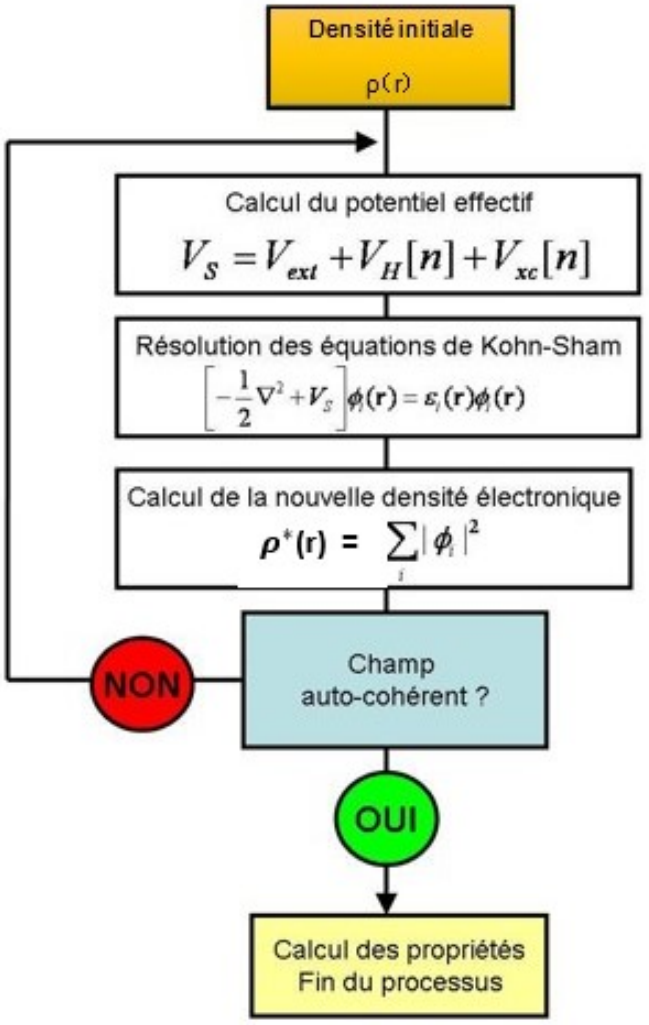


FIGURE III.1 – Processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [13].

III.7 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Plusieurs approximations on été développées, à savoir les fonctionnelles LDA, GGA, méta-GGA et Hybride. Chacune de ces approximations véhicule des définitions et des approches différentes et est donc adaptée à des matériaux spécifiques. Parmi eux, le LDA et le GGA sont ceux largement utilisés dans le calcul DFT du système ZnO [14].

III.7.1 Approximation locale de la densité (LDA)

La densité locale LDA (LDA : Local Density Approximation) utilisé le modèle du gaz d'électrons homogène (HEG) se compose d'un nuage électronique et d'une charge positive uniforme. C'est la première approximation de KS-DFT en 1965 pour calculer l'énergie d'échange et corrélation [15].
L'énergie d'échange et corrélation de LDA ne dépend que la densité électronique à chaque position dans l'espace :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\overrightarrow{r})\epsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\overrightarrow{r})) \tag{III.27}$$

L'énergie XC est séparée en une constribution pour l'échange et corrélation :

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \tag{III.28}$$

Avec :
E_X^{LDA} : L'énergie d'échange.
E_c^{LDA} : L'énergie de corrélation.

Il est facile de généraliser cette expression au cas de système magnétique polarisé en spin, la LSDA exprimé l'énergie d'échange et corrélation devient comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\overrightarrow{r})\epsilon_{XC}[\rho\uparrow(\overrightarrow{r}), \rho\downarrow(\overrightarrow{r})]d^3\overrightarrow{r} \tag{III.29}$$

Les flèches $\uparrow, \downarrow$ indiquent la direction de spin [16].

III.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\overrightarrow{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\overrightarrow{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\overrightarrow{r})$ [17].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\overrightarrow{r})\epsilon_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})|\nabla\rho(\overrightarrow{r})|]d^3\overrightarrow{r} \tag{III.30}$$

$\epsilon_{XC}[\rho(\overrightarrow{r})|\nabla\rho(\overrightarrow{r})|]$: La fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité.

III.8 Théorème de Bloch

Le potentiel cristallin des électrons dans un réseau cristallin est une fonction périodique donc impose [2] :

$$V_{eff}(\overrightarrow{r}) = V_{eff}\left(\overrightarrow{r} + \overrightarrow{R}\right) \tag{III.31}$$

avec :

$$\overrightarrow{R} = n_1\overrightarrow{a_1} + n_2\overrightarrow{a_2} + n_3\overrightarrow{a_3} \tag{III.32}$$

Telle que $\overrightarrow{R}$ est le vecteur de translation du réseau direct. L'étude se limite donc à l'exploration d'une zone réduite de l'espace : la maille élémentaire est définie par trois vecteurs $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, et\overrightarrow{a_3}$ On peut passer de l'espace direct vers l'espace réciproque par série de fourier tel que le potentiel

effectif à la périodicité du cristal [18] :

$$V_{eff}\left(\overrightarrow{r}\right)=\sum_{m}V_{eff}\left(\overrightarrow{G_m}\right)\exp^{\left(i\overrightarrow{G_m}.\overrightarrow{r}\right)} \tag{III.33}$$

Telle que $\overrightarrow{G_m}$ est le vecteur du réseau réciproque. Selon la théorie de Bloch, la propriété d'invariance par symétrie de translation se manifeste au niveau des fonctions d'onde.

Le théorème de Bloch dit que :dans un potentiel périodique la fonction d'onde d'un électron est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique u_i à la même périodicité de potentiel cristallin :

$$\varphi_i\left(\overrightarrow{r}\right)=u_i\left(\overrightarrow{r}\right)\exp^{\left(i\overrightarrow{K}.\overrightarrow{r}\right)} \tag{III.34}$$

Telle que $\overrightarrow{K}$ est le vecteur d'onde de première zone de Brillouin de la fonction $u_i\left(\overrightarrow{r}\right)$ et potentiel périodique à la périodicité du réseau cristallin, donc :

$$u_i\left(\overrightarrow{r}\right)=u_i\left(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R}\right) \tag{III.35}$$

Par transformée de fourrier la fonction u_i peut décomposer sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes $\overrightarrow{G}$, et donc :

$$u_i\left(\overrightarrow{r}\right)=\sum_{\overrightarrow{G}}a_i\exp^{\left(i\overrightarrow{G}.\overrightarrow{r}\right)} \tag{III.36}$$

Pour obtenir la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes en remplaçant expression précédent dans l'équation (III.32) :

$$\varphi_i\left(\overrightarrow{r}\right)=\sum_{\overrightarrow{G}}a_i\exp^{\left(i(\overrightarrow{K}+\overrightarrow{G}).\overrightarrow{r}\right)} \tag{III.37}$$

Si on utilise une base non locale, comme les ondes planes, pour représenter les fonction d'onde électroniques, il est difficile de traiter numéri-quement certaines quantités liées aux atomes. Et l'orthogonalité des fonctions d'onde dans les régions proches des noyaux atomiques rend leur description très coû-teuse (en termes de nombre d'éléments de base)si la base n'est pas liée aux positions atomiques.

Il faut d'utiliser un grand nombre d'ondes planes pour représenter les fortes variations de densité électronique dans le voisinage immédiat des noyaux, dans la fin de classification périodique l'inconvénient devient plus apparent ; comme les matériaux tels que les actinides sont très difficiles modéliser dans les base non locales.

Pour ça la DFT à bas d'ondes planes appliquer au cas où le formalisme des "pseudo-potentiels". Adoucir les fonctions d'ondes dans les régions fortes oscillations.

III.9 Approximation des ondes planes (PW)

Pour résoudre les équation de Kohn - Sham, nous utilisons plusieurs méthodes plus précises et efficaces pour calculer la structure électronique, notamment l'onde plane pseudo-potentiel (PP-PW) et onde plane linéaire à plein potentiel(FP LAPW), ces méthodes prédisent les propriétés structurels, électroniques, mécaniques, optiques et autres. Où cela peut remplacer une

expérience dans laquelle il est difficile ou impossible de faire des mesures expérimentales. La méthode la plus précise parmi les méthodes précédentes est la méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP LAPW) [19]. C'est une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [1].

III.10 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Pour calculer la structure électronique existent. Nous devons trouver des solutions pour des trois équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. De telle façon de représenter le potentiel, la densité électronique et les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, dans le pseudo ptentiels et des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs avec respecter l'état du spin électronique peuvent être réalisés. Finalement,la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constitué de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas,les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. une méthode est définie par sa base. Les trois méthodes les plus utilisée sont LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves) et PW/PP (Plane Waves / Pseudopotentiel). Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\Psi_i(\overrightarrow{r}) = \sum C_{ij}\phi_i(\overrightarrow{r}) \tag{III.38}$$

Telle que $\phi_i(\overrightarrow{r})$ sont les fonctions de base, C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équation de kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'energie totale. Simplifier les calculs si la résolution des équation de KS pour les point de symétrie dans la première zone de Brillouin. Cette résolution se fait d'une manière intérative en utilisant un cycle d'intérations auto-cohérent illustré par l'organigramme [20].

III.11 Approximation du pseudo-potentiel (PP) :

En 1934 Fermi introduite la méthode de Pseudo-potentiel pour étudier les états atomiques des couches minces.Et en 1935,Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins.Son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W).L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposées « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique [21].

L'approximation pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur,fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence [22].

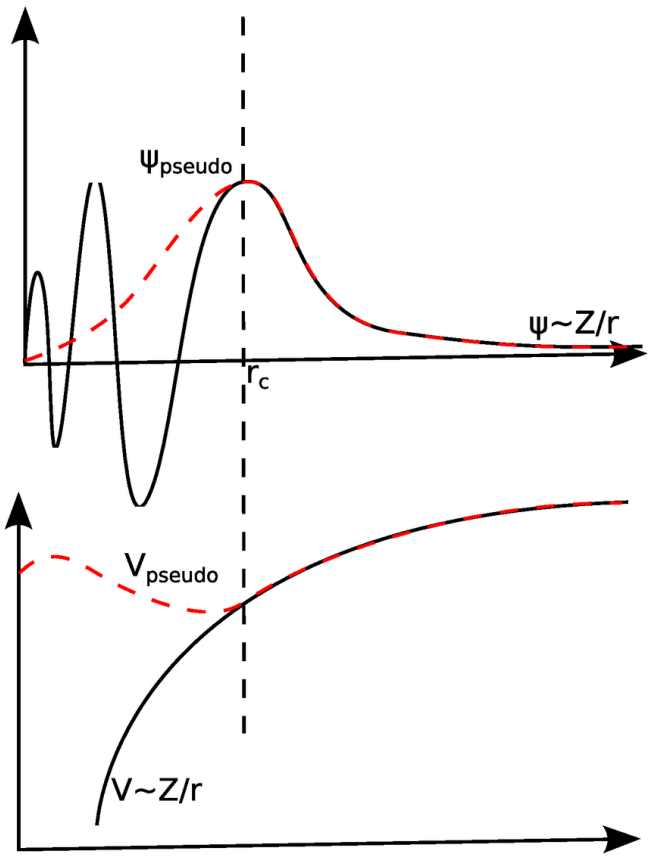


FIGURE III.2 – Pseudopotentiel et pseudo-fonction d'onde.

III.12 DFT+U :

Le traitement des particules fortement interagissantes et corrélées est particulièrement problématique dans (semi) local-DFT et une grande partie des effets d'échange et de corrélation qui souffre de l'erreur d'auto-interaction et de l'absence de discontinnuité dérivée. dans le cas de défauts de points corrélés. dans la multitude de semi-conducteurs classique, ni de fonctionnelles hybrides ni DFT+U ne peuvent fournir une description précise, cependant, une fonctionnelle hybride corrigée [23].

La méthode DFT+U est essentielle pour une description correct de la structure électronique [24], Cette correction basée sur hubbard ce système a été utilisé pour contrer le problème de la sous-estimation des bandes interdites de la DFT standard [25], la méthode a été utilisée avec succès dans calculs de nombreux oxydes de métaux de transition [26]. Exemple, Pour le corriger les bandes interdites d'énergie et un résultat expérimental connu plus proche pour SWZnO :AgNT, Ils l'ont utilisé l'énergie U de Hubbard corrections pour les états 3d (U = 4 eV) et 4s (U = 4,5 eV) pour le zinc et les états 2p (U = 3,5 eV) pour l'atome d'oxygène. Les 6 électrons pour O [He] +2s2 2p4, 12 électrons pour Zn [Ar] +3d10 4s2 et 11 électrons pour Ag [Kr] +4d10 5s1 ont été traités comme des électrons de valence dans leurs calculs de principes premiers [27].

Conclusion

Ce chapitre introduit plusieurs concepts théoriques importants en physique, notamment l'équation de Schrödinger et diverses approximations utilisées pour sa résolution. Parmi celles-ci figurent les principes fondamentaux tels que Born-Oppenheimer, Hohenberg-Kohn, Kohn-Sham, ainsi que d'autres approches. Nous explorons également 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. Enfin, nous abordons le concept avancé de DFT+U.

Bibliographie

[1] Meziani, A. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.

[2] Maghmouli, I. Etude de premier principe des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Heusler. Mémoire de Master, Université 8 mai 1945-Guelma, 2021.

[3] Zenati, H. Etude de premier principes des propriétés physiques des composés antiperovskite : cas des composés XNS3 (X=Sb, Bi et As). Mémoire de Master, Université 8 mai 1945-Guelma, 2022.

[4] Talah, A. A. H. Contribution à l'étude théorique des propriétés physiques des hydrures XH_2(X=Mg et Sr) destiné au stockage d'hydrogène. Thèse de Doctorat, Université Ibn Khaldoun–Tiaret, 2023.

[5] khennoudj Rachida, M. Etude de la propriété structurale, électronique et magnétique De L'alliage Heusler quaternaire CoZrFeP. Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2021.

[6] Mebarkia, A., Debailia, A. A. E. Étude des propriétés physiques de composé ternaire LiZnAs : étude ab-initio. Thèse de Doctorat, Université Larbi Tébessi-Tébessa, 2021.

[7] Mme Benaissi, H. Analyse de la densité électronique précise d'un composé organique à propriétés optiques non linéaires. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2019.

[8] Chaoui, K. Propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde d'étain alpha ($\alpha - S_nO$). Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2021.

[9] Bam'hammed, Z., Tayeb, Z., Boudaoud, L. Etude ab-inition des propriétés électronique du CuTe. Thèse de Doctorat, Université Ahmed Draia-Adrar, 2021.

[10] Tafs, C. Propriétés structurales de TiC. Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2013.

[11] Khelfaoui, F. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler X_2CeAl ($X = Ag, CuetAu$). Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès-Sidi Bel-Abbès, 2018.

[12] Djoudi, M., Roucha, O. Etude des propriétés structuralles et électronique des alliage full heusler. Mémoire de Master, Centre Université-Tissemsilt, 2019.

[13] Tag, M. A. Etude et modelisation de l'anisotropie des perovskites et des nanoparticules magnetiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.

[14] Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., Mohamad, A. A. DFT+ U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure : A review. Results in Physics, 16, p.102829, 2020.

[15] Cuierrier, E, Utilisation de l'apprentissage automatique pour approximer l'énergie d'échange-corrélation, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2024.

[16] Gatt, F. Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III-P, Thèse de Doctorat, Université Med Khider-Biskra, 2014.

[17] Lardjane, S. Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt, Thèse de doctorat, Université Belfort-Montbéliard, 2013.

[18] Karfaf, S. Étude de premiers principes des pérovskites. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2021.

[19] Tagrerout, A. Calculs DFT des stabilités structurales, propriétés mécaniques, électroniques et optiques pour les alliages quaternaires $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$. Thèse de doctorat, Université Hassiba Benbouali-Chlef, 2023.

[20] Khalfa, M. Etude ab initio des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermiques des composés Fe_2VX (X= Al, Ga) sous pression. Thèse de doctorat, Université DjillaIi Liabes-SiDi Bel Abbes, 2016.

[21] Allal, O. Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO). Mémoire de magister , Université Mohamed Boudiaf-d'Oran, 2010.

[22] AL-Hattab, M. Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du semi-conducteur lamellaire (GaSe). Thèse de doctorat, Université Sultan Moulay Slimane, 2022.

[23] Iv*á*dy, V., Armiento, R., Sz*á*sz, K., Janzén, E., Gali, A., and Abrikosov , I. A. theoretical unification of hybrid-DFT and DFT+U methods for the treatment of localized orbitals. Pysical Review B , 90(3), p.035146, 2014.

[24] Amirabbasi, M., Kratzer, P. Orbital and magnetic ordering in single-layer $FePs_3$: A DFT+ U study. Physical Review B, 107(2), p.024401, 2023.

[25] Ayon, S. A., Hasan, S., Billah, M. M., Nishat, S. S., Kabir, A. Improved luminescence and photocatalytic properties of Sm^{3+}-doped ZnO nanoparticles via modified sol–gel route : a unified experimental and DFT+ U approach. Journal of Rare Earths, 41(4), p.550-560, 2023.

[26] Hsu, H., Umemoto, K., Cococcioni, M., Wentzcovitch, R. First-principles study for low-spin $LaCoO_3$ with a structurally consistent Hubbard U. Physical Review B, 79(12), p.125124, 2009.

[27] Jafarova, V. N., Jafarova, A. N. Ferromagnetism in silver-doped single-walled zinc oxide nanotubes. Journal of Physics : Conference Series, 2699(1), p.012015, 2024.

[28] Leininger, T., Toulouse, J. Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'Actualité Chimique, 382, p.13-21, 2014.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de nos travaux sur le développement et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé à trioxyde d'antimoine à différentes concentrations déposées par la technique PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Nous analyserons l'impact de la concentration en trioxyde d'antimoine sur les propriétés structurelles, optiques et électroniques des films minces d'oxyde de zinc, et comparerons ces résultats aux données théoriques obtenues par des calculs ab initio selon la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité.

IV.1 Simulation par CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un programme de simulation très utilisé en physique du solide, car il permet d'exécuter des calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les semi-conducteurs, la céramique et les métaux. Il a été développé à l'origine en 1988 par Payne et al [1].

Ce code permet de simuler l'énergie totale en utilisant l'intégration spéciale des points K dans la première zone de Brillouin, avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'onde. La sommation dans cette zone est effectuée sur les vecteurs d'onde produits par la méthode de Monkhorst et Pack. Il peut exécuter une solution vibrationnelle aux équations de Kohn-Sham en employant la méthode de mélange des densités, pour minimiser l'énergie et relaxer les ions sous l'influence des forces. L'utilisation de la transformée rapide de Fourier permet d'effectuer de manière efficace une transformation de diverses entités fonction des deux espaces, réel et réciproque, ce qui réduit également les ressources informatiques et abaisse le coût des opérations [2].

Nous avons réalisé les calculs en utilisant la méthode des ondes planes et le pseudopotentiel, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approximation du gradient généralisée (GGA), comme cela est implémenté dans le code Castep. Le terme d'échange-corrélation a été décrit en utilisant les coefficients de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) avec des pseudopotentiels de Vanderbilt.

La sélection de pseudopotentiels permet d'obtenir les configurations de valence des atomes suivantes :

$O : 1s^2 2s^2 2p^4$.

$Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Les calculs d'auto-cohérence sont jugés convergés lorsque l'énergie totale du système se stabilise. Par conséquent, nous avons défini les critères de stabilité suivants : une variation de l'énergie totale inférieure à 10^{-6} eV par atome, une force ionique maximale d'Hellmann-Feynman de 0,01 eV/Å, et un déplacement maximal de 5 x 10^{-4} Å.

IV.1.1 Test de convergence des paramètres Ecut et NKpoint

Avant de commencer les calculs ab initio, nous devons effectuer une étude d'affinité pour certains paramètres tels que : l'énergie de coupure (Ecut) et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (Nkpt). Ces tests de convergence sont cruciaux car ils permettent de réduire considérablement le temps de calcul tout en maintenant les performances de l'outil informatique utilisé pour cette tâche. En pratique, pour effectuer les calculs, il est essentiel de toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie E_{cut} et à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, connue sous le nom de points K. Pour déterminer la valeur de E_{cut} et du nombre de points K garantissant la convergence précise de l'énergie totale du système, nous faisons varier E_{cut} 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 E_{cut}, nous traçons la courbe de l'énergie totale en fonction de E_{cut} sur une plage de 100 à 600 eV. Nous avons choisi l'énergie cinétique E_{cut} égale à 500 eV pour déterminer la règle d'onde plane maximale utilisée dans les calculs (Figure IV.1).

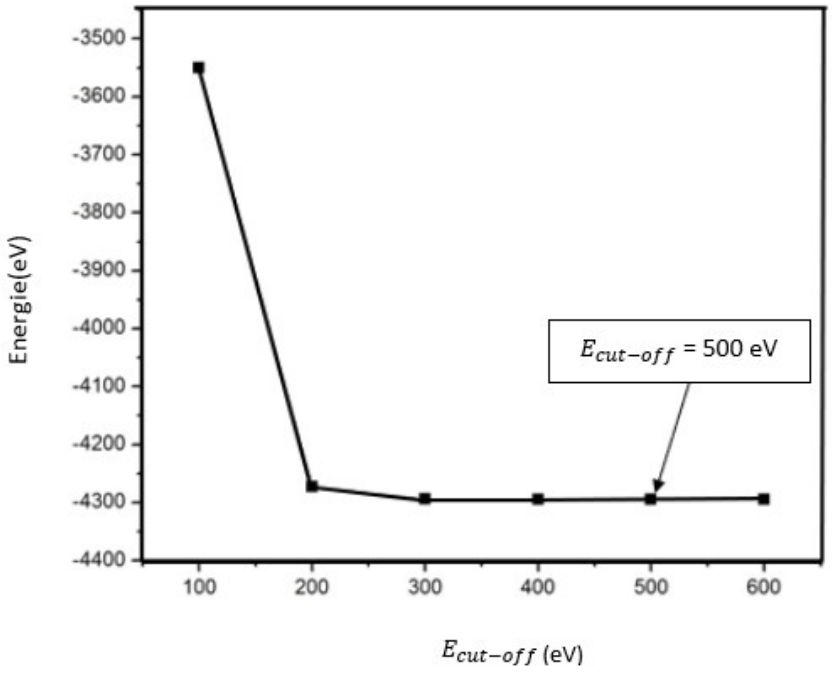


FIGURE IV.1 – Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

On procède de manière similaire à la convergence précédente pour calculer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin. Les valeurs du nombre de points K (Nkpt) vont de $(1 \times 1 \times 1)$ à $(6 \times 6 \times 6)$. Pour chaque valeur, nous calculons l'énergie totale et traçons la courbe de la variation de l'énergie totale en fonction des différentes valeurs du nombre de points K. Nous avons obtenu une convergence satisfaisante pour le nombre de points K à partir de $(5 \times 5 \times 5)$ (Figure IV.2).

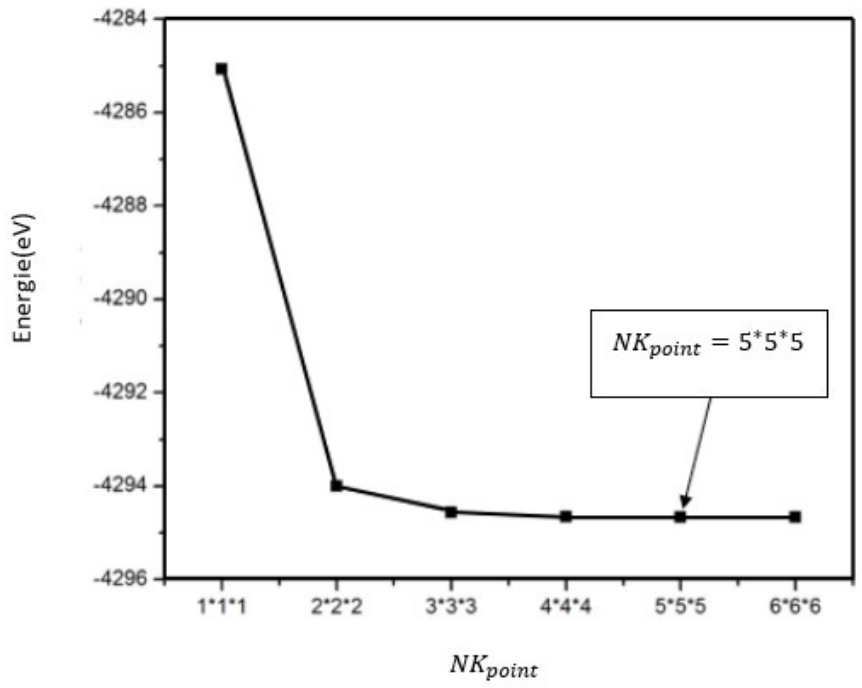


FIGURE IV.2 – Courbe de convergence de l'énergie totale en fonction de NK_{point}.

Les deux valeurs E_{cut}= 500 eV K_{point}= 5 × 5 × 5 sont maintenues constantes pour toutes les autres calculs.

IV.2 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé

IV.2.1 Optimization géométrique

Nous avons réalisé une optimisation pour valider nos simulations. À température et pression ambiantes, la phase stable du ZnO est une structure hexagonale de type Wurtzite (groupe d'espace P63mc).

Nous avons trouvé ces paramètres de maille optimise : a=b=3.289 Å, c=5.297 Å.

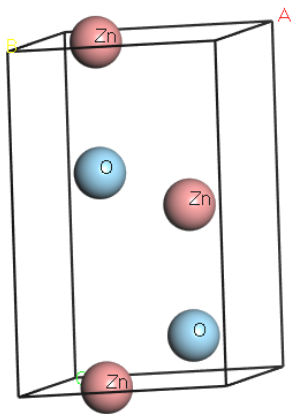


FIGURE IV.3 – Maille élémentaire hexagonale wurtzite de ZnO.

IV.2.2 Spectre de diffraction des RX

La diffraction des rayons X (RX) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé vers un échantillon cristallin, les rayons X sont diffractés dans des directions spécifiques, formant un spectre de diffraction. Ce spectre, qui est une représentation graphique de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction, il est possible de déterminer la disposition des atomes dans un cristal, ainsi que les distances interatomiques et les angles entre les liaisons chimiques. Cela permet une compréhension approfondie de la structure moléculaire et de la configuration atomique des matériaux.

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé sur un échantillon cristallin, les rayons X interagissent avec les électrons des atomes dans le cristal, provoquant une diffraction. Les ondes de rayons X diffractées interfèrent de manière constructive et destructive, créant un motif de diffraction qui peut être enregistré sur un détecteur. Le motif de diffraction obtenu est une série de pics à des angles spécifiques (2θ). Chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires dans le cristal. L'intensité et la position de ces pics dépendent de la structure atomique du matériau.

En analysant les positions et les intensités des pics, on peut déterminer : Les paramètres de la maille cristalline (Les longueurs des axes et les angles entre eux). La Position des Atomes (La distribution des atomes dans la maille cristalline). La Symétrie Cristalline (Le groupe spatial du cristal).

Nous avons étuder les propriétes structurale de ZnO pure et dope à trioxyde d'antimoine par la diffraction de RX .

La figure IV.4 présente le diagramme DRX des couches minces de ZnO non dopé. Dans cette figure, des pics apparaissent aux positions 31,82°, 34,54°, 36,42°, 47,46°, 56,74°, 62,92°, 66,06°, 68,42°, 69,06°, 73,82°, correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004). En se basant sur la structure hexagonale de l'oxyde de zinc cristallin appartenant au groupe P63mc, ainsi que sur les paramètres de la cellule obtenus expérimentalement (a = b = 3,030 Å et c = 5,186 Å), la comparaison des paramètres de réseau a montré que les films minces cristallisent dans la même structure cristalline, et que les valeurs des paramètres a et c sont proches de celles obtenues théoriquement.

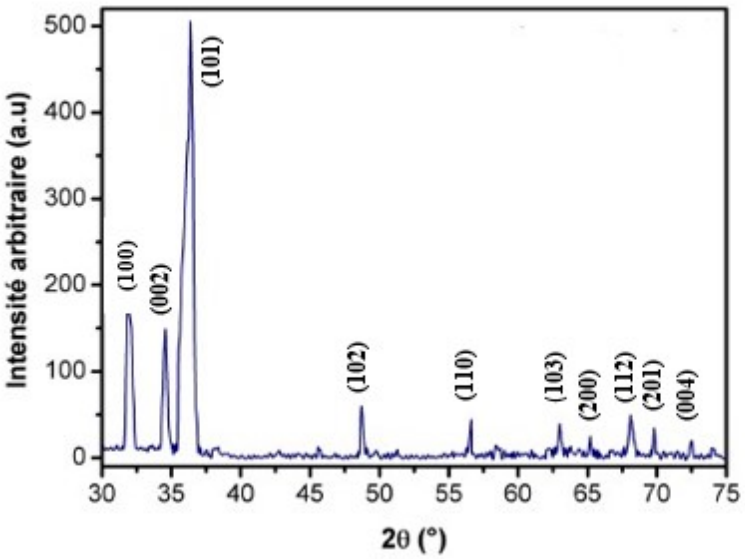


FIGURE IV.4 – Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopé [3].

L'oxyde de zinc contient deux atomes de zinc et trois atomes d'oxygène. L'orientation dominante selon le plan (101) correspond à la phase de l'oxyde de zinc décrite dans les données de référence (Donnée n° 36 - 1451). Divers facteurs expérimentaux influencent cette orientation préférentielle, notamment la méthode de sédimentation, le type et la concentration de la matière première, la nature du substrat, et la concentration d'inoculation, entre autres. Il a été observé que les modifications de l'orientation préférentielle impactent la morphologie de la surface (taille des granules, forme et joints de grains). En effet, la taille des particules est étroitement liée à l'orientation préférentielle, comme le démontre l'étude.

Calcul de la taille des grains

La taille des grains est déterminée par l'analyse de diffraction des rayons X et selon la relation suivante :

$$D(nm) = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\frac{\theta}{2})} \tag{IV.1}$$

Tel que :

D : est la taille des grains.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

β : est la moitié à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ.

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

K :est le facteur de forme associé au matériau (K=0.9 valeur quasiment utilisée pour l'oxyde de zinc).

Dans notre étude, la taille des grains a été estimée à environ 15,41 nm. Cette dimension, proche de l'échelle nanométrique, offre un large éventail de possibilités d'applications dans le domaine des nanomatériaux.

En comparant la taille des grains de nos couches minces et la taille de la bibliographie de ZnO, nous observons que nos dépôts se rapprochent davantage du domaine des nanomatériaux ou des micronanomatériaux.

Taille des grains(D)(nm)	Température de Dépôt(°C)	Réactifs	Référence
15.41	400	ZnO	Nos mesures
20.9049	500	ZnO	[4]
21.1-28.8	340-470	ZnO	[5]

TABLEAU IV.1 – Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de Zinc.

Nous avons trouvé les paramètres de maille optimisés du ZnO pur très proches avec les valeurs expérimentales.

IV.3 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Antimoine

L'étude des propriétés électroniques permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, de déterminer l'énergie de gap et de connaître la distribution des charges, entre autres. Pour explorer les propriétés électroniques des composés étudiés, nous avons calculé leurs structures de bandes et leurs densités d'état en utilisant les paramètres de maille des structures optimisées.

IV.3.1 Structure de bandes

La structure de bande se compose de bandes de valence (la bande d'énergie la plus basse occupée par les électrons) et de bandes de conduction (la bande d'énergie la plus élevée, partiellement ou totalement vide). Ces bandes déterminent les propriétés électriques du matériau.

Il existe une bande interdite, appelée gap interdit, entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette bande interdite représente l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. La taille de cette bande est cruciale pour classer les matériaux : les isolants possèdent une grande bande interdite, les semi-conducteurs ont une bande interdite de taille moyenne, et les conducteurs ont une bande interdite nulle.

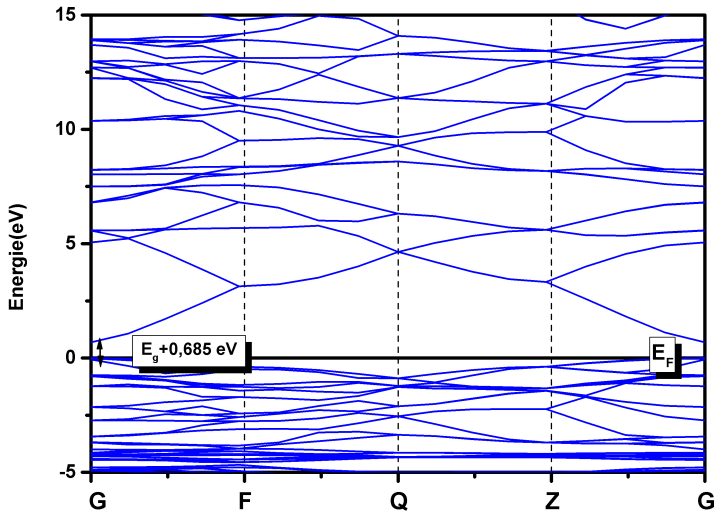


FIGURE IV.5 – Structure de bandes de l'oxyde de Zinc non dopé.

ZnO supercellule ($2 \times 2 \times 1$) non dopé possède un gap direct telle que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés en point G(k) le centre de la zone de Brillouin, une énergie de gap égale 0.685 eV avec l'approximation GGA mais la valeur expérimentale est comprise entre 3.3 et 3.4 eV, Cela ne fait que rendre l'approximation GGA inexacte dans le calcul de l'énergie de gap. Une autre approximation (potentiel de hubbard) doit être ajoutée pour la corriger (GGA+U).

Ensuit on va étudies la structure de bande de ZnO supercellule ($2 \times 1 \times 1$) dopé Sb avec différentes concentrations :

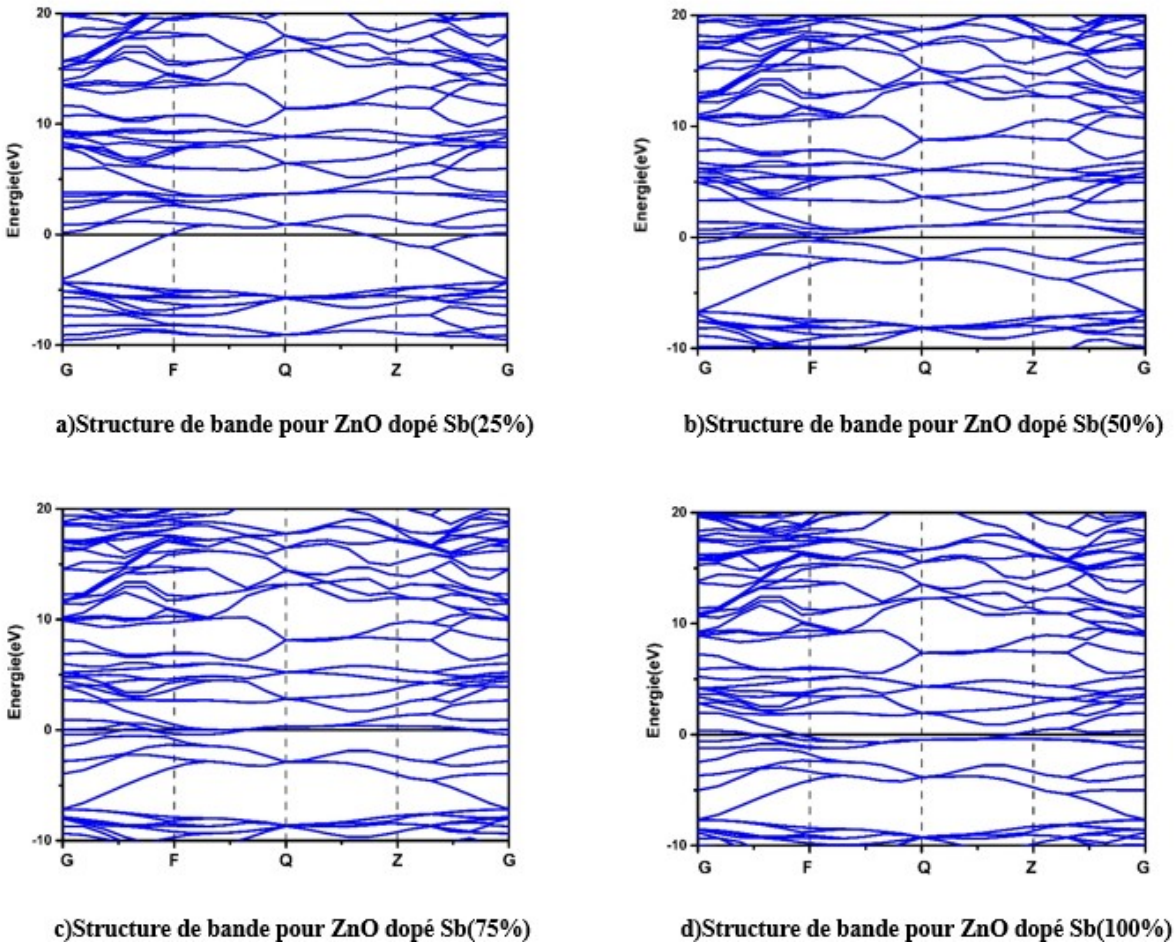


FIGURE IV.6 – Structure de bande pour ZnO dopé Sb avec différentes concentrations.

Le dopage du ZnO avec du Sb réduit l'énergie de gap jusqu'au la valeur de 0,685 eV. Le rapprochement de Eg à zéro transforme le matériau d'un semi-conducteur à un conducteur.

Méthodes	E_g**(eV)**
Nos résultats	
DFT (GGA)	0.685
DFT (GGA+U)	2.759
Résultats expérimentales	
PECVD	3.78 [5] 3.30 [6]
Résultats théoriques	
DFT (GGA)	0.76 [7] 0.81 [8]
DFT (GGA+U)	2.13 [8] 2.48 [9]

TABLEAU IV.2 – Energie de gap de l'oxyde de zinc non dopé.

Nous avons comparé énergie de gap du ZnO non dopé (pur), on peut voir que ce dernier a un gap direct avec une énergie de gap égale 0.685 eV (GGA) Alors que la valeur de la bibliographie est comprise entre 3,3 et 3,4, on utilisant la correction de GGA+U ont obtenu valeur de 2.78 eV qui une valeur proche de valeur de bibliographie.

IV.3.2 Densité d'états Totale et Partielles (DOS)

La densité d'états (DOS) électronique décrit le nombre d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie dans un matériau. Il s'agit d'une fonction qui indique combien d'états peuvent être occupés par les électrons pour une énergie donnée. La densité d'états d'un solide fournit des informations essentielles sur sa structure atomique et les propriétés électroniques. En obtenant les densités partielles d'états, il est possible de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes au sein d'un cristal.

Pour déterminer la nature de la structure de la bande électronique, nous avons calculé le total (TDOS) et densité partielle (PDOS) des états du ZnO non dopé et dopé à l'antimoineen utilisant l'approximation PBE-GGA. Le figure IV.7 et le figure IV.8 représentent le total et densités d'état partielles obtenues pour ZnO dopé et non dopé à l'antimoine.

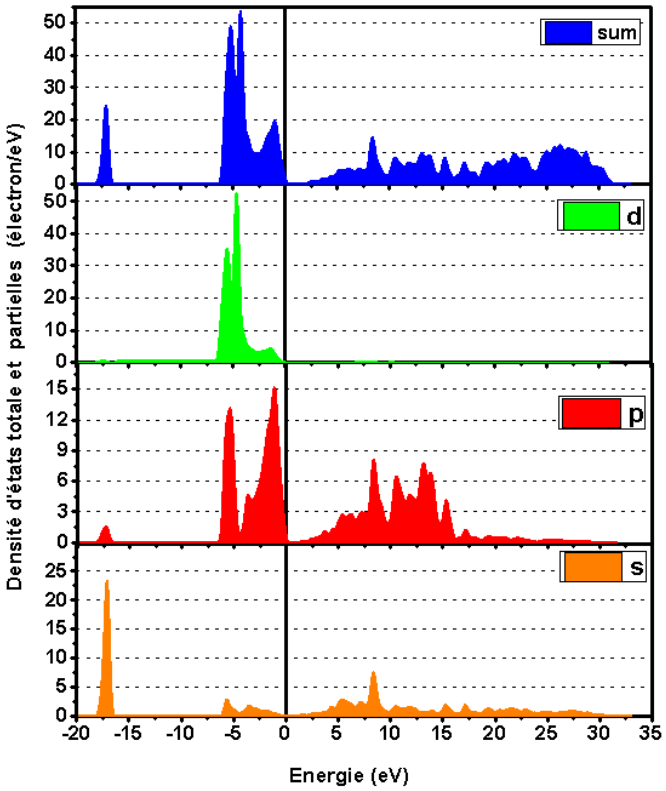


FIGURE IV.7 – TDOS et PDOS de la supercellule de l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 1$ non dopé.

Nous avons remarqué dans la couche de valence que l'orbitale P de l'atome d'oxygène contribue plus que l'orbitale S de l'atome de zinc, mais dans la couche conduction l'orbitale S de l'atome de zinc contribue plus l'orbitale P de l'atome d'oxygène.

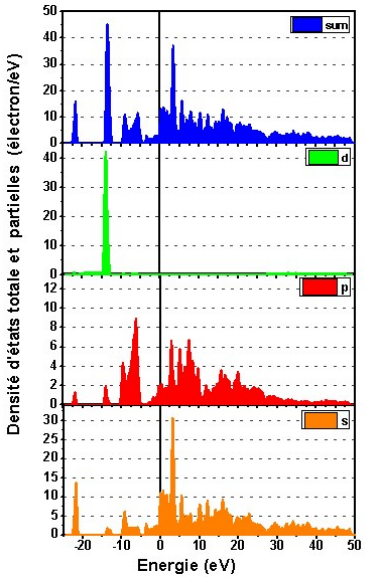


FIGURE IV.8 – TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 25%.

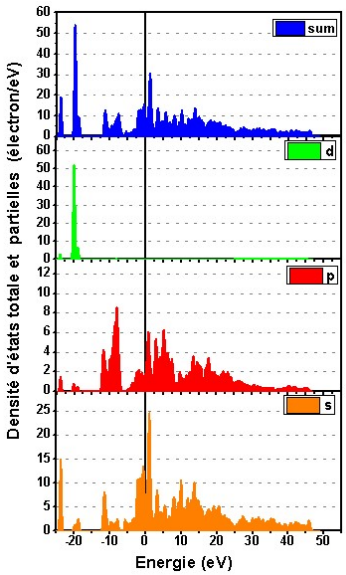


FIGURE IV.9 – TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 50%.

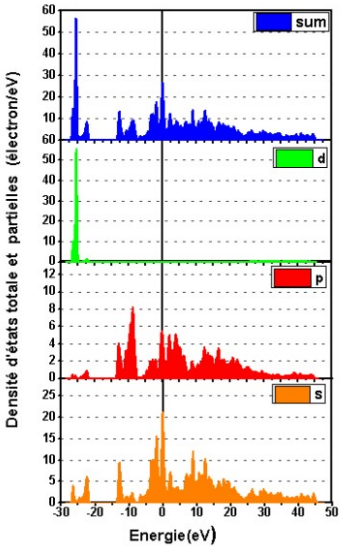


FIGURE IV.10 – TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 75%.

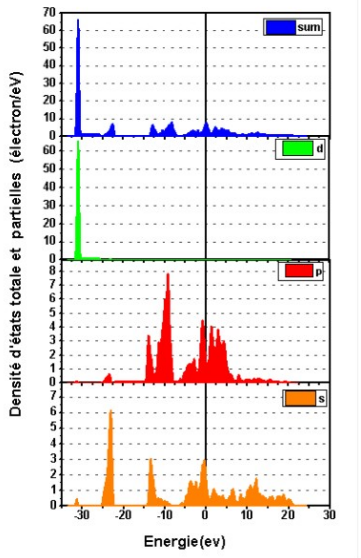


FIGURE IV.11 – TDOS et PDOS de ZnO dopé à l'antimoine 100%.

Alors que la couche conductrice nous avons remarqué que l'orbitale S du zinc atome contribue plus et l'orbitale P des deux atomes d'oxygène et d'antimoine dans la couche de valence dans 25% et 50% et l'orbitale S dans 75% et l'orbitale P dans 100% dans la couche conductrice et la couche de valence.

IV.3.3 Densité des charges de ZnO non dopé et dopé à l'antimoine à 2D et 3D

La construction et l'analyse des courbes de densité de charge de valence sont considérées comme un élément fondamental méthode pour étudier la distribution des charges de valence ainsi que pour explorer les nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un composé.

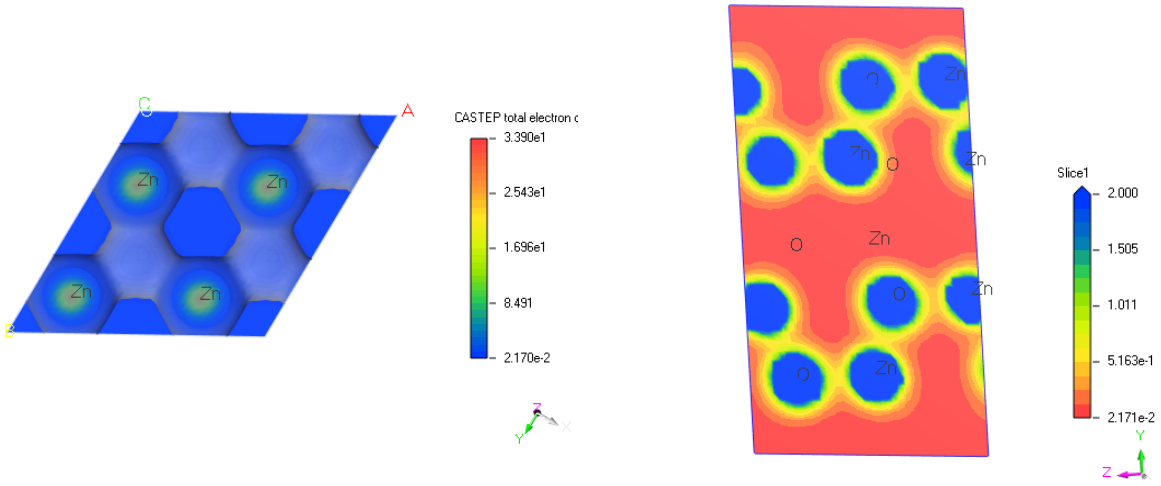


FIGURE IV.12 – Densité de charge de ZnO pur.

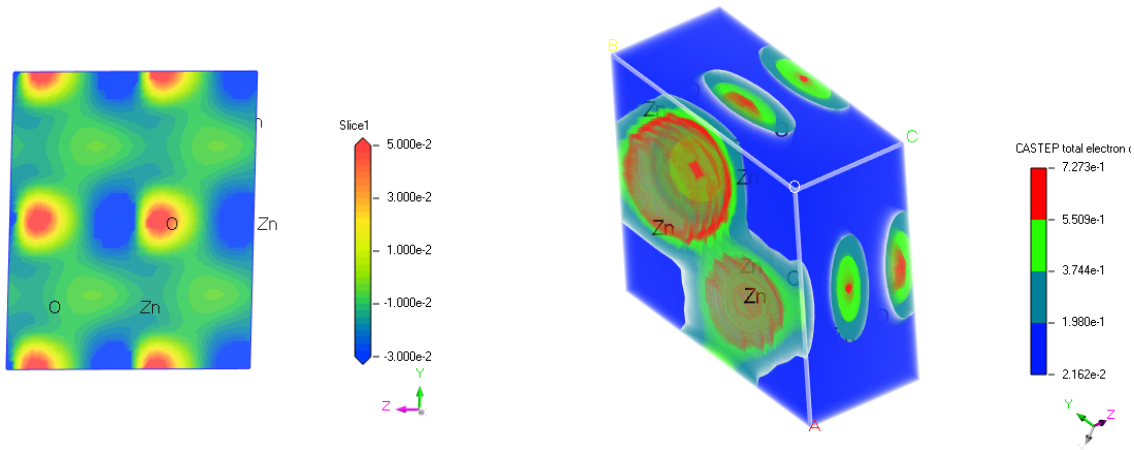


FIGURE IV.13 – Densité de charge de ZnO dopé Sb (25%) à 2D et 3D.

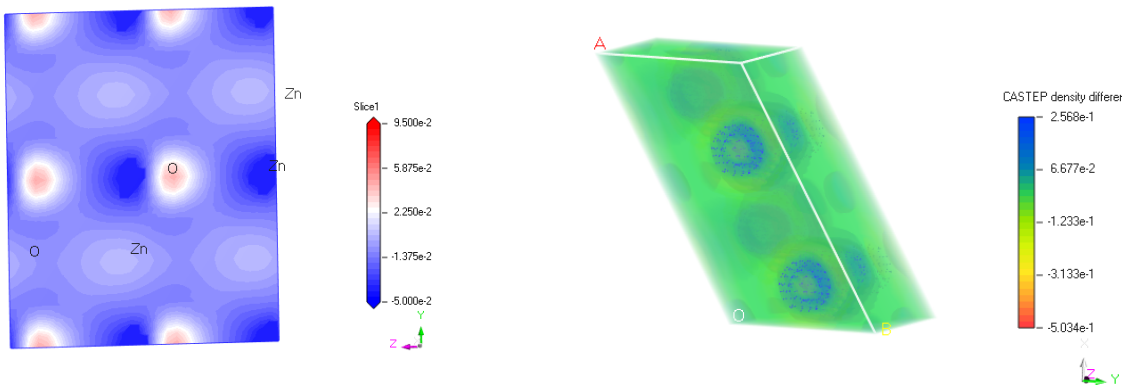


FIGURE IV.14 – Densité de charge de ZnO dopé Sb (50%) à 2D et 3D.

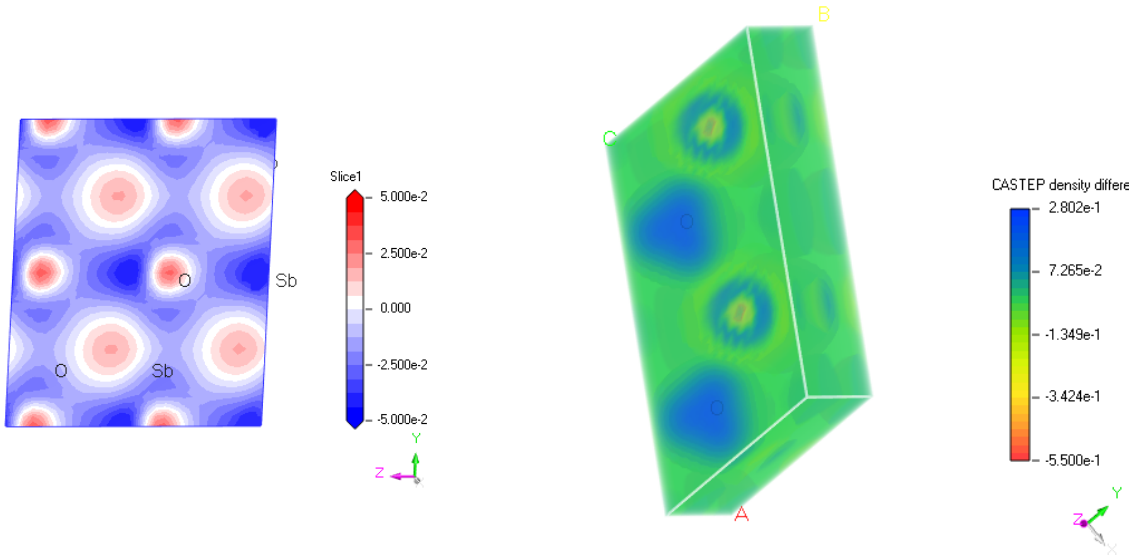


FIGURE IV.15 – Densité de charge de ZnO dopé Sb (75%) à 2D et 3D.

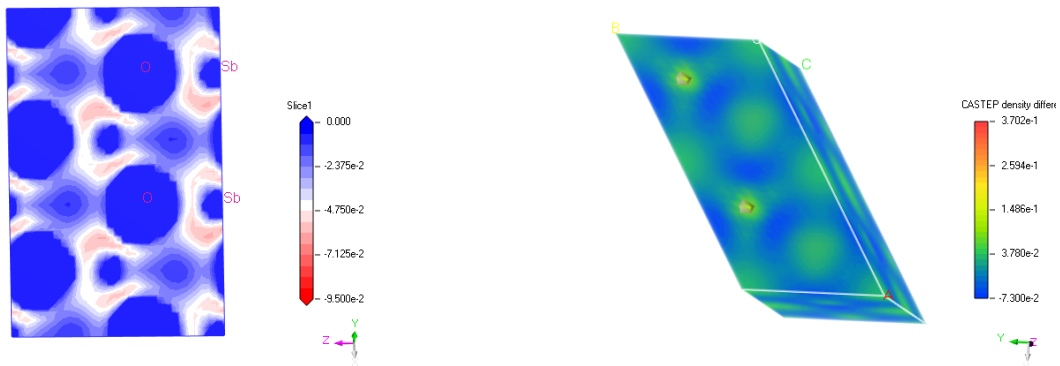


FIGURE IV.16 – Densité de charge de ZnO dopé Sb (100%) à 2D et 3D.

Dans l'oxyde de zinc non dopé et dopé à Sb, on observe clairement sur les figures précedents qu'ils existes des anneaux circulaires avec un petit chevauchement des contours des atomes de zinc et oxygène, antimoine et oxygène.

Par conséquent, la nature de la liaison chimique est mixte, majoritairement ionique et un peu covalente. En raison du partage des charges électroniques entre les cations et anions constitutifs. Cette interaction ionique est forte et domine les propriétés structurelles du ZnO dopé et non dopé.

Le tracé de contour de la densité de charge électronique est un outil crucial pour étudier la les distributions de charges de valence ainsi que l'exploration de la nature des liaisons chimiques existent entre les atomes constitutifs d'un composé.

IV.4 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 masse, le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) , le module de compressibilité (β), le module de cisaillement (μ) et le premier paramètre de Lamé (λ), comme indiqué dans le tableau (IV.3) Ces mesures fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, ainsi que sur le caractère anisotrope des liaisons et la stabilité structurelle. Les constantes d'élasticité sont en relation linéaire avec le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations dans le cadre où la loi de Hooke s'applique. Les matériaux hexagonales symétriques possèdent des constantes d'élasticité indépendantes : C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{44}, C_{55} et C_{66}.

C_{11} mesure la résistance à la déformation lorsqu'une contrainte est appliquée sur le plan (100) avec une polarisation dans la direction [100]. Cette constante d'élasticité est liée à l'élasticité longitudinale, et toute déformation en longueur entraîne un changement de C_{11}. C_{12} évalue la résistance à la déformation due à une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) avec une polarisation dans la direction [010]. Cette constante est associée à l'élasticité de forme et est une constante de cisaillement. C_{33} représente la rigidité dans la direction de l'axe troisième lorsqu'une contrainte axiale (longitudinale) est appliquée. C_{44} correspond à la résistance à une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) dans la direction [010]. C_{55} représente la résistance du matériau à la contrainte de cisaillement dans le plan perpendiculaire à l'axe troisième (010). C_{66} représente la résistance du matériau à la contrainte de cisaillement dans le plan perpendiculaire à l'axe premier(100).

Constantes d'élasticité	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	Réf
Nos résultats	183,12	103,31	173,89	36,64	38,58	43,81	/
Autres résultats	206,21	118,11	211	44,52	-	-	[10]
	207	117,70	209,5	44,80	-	44,65	[11]
	217	215	224	44	-	-	[12]

TABLEAU IV.3 – Constantes d'élasticité $C_{11}, C_{12}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$ du tenseur C_{ij} pour l'oxyde de zinc $2 \times 2 \times 1$ non dopé.

On constate que le matériel étudié se caractérise par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44}, ce qui indique une plus grande résistance aux chocs en compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement. Ces valeurs élevées de constante élastique C_{11} reflètent aussi à la dureté de la liaison ionique et covalente Zn-O qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001].

C_{33} indique le ZnO présente une forte résistance à la déformation dans la direction de l'axe troisième.

Le faible valeur de C_{44} pour le matériau ZnO indique que ce matériau est moins résistant à la déformation par cisaillement dans les plans (100), (010) et (001).

C_{55} présente une certaine rigidité face aux forces de cisaillement appliquées dans la direction[101], mais il est moins rigide en cisaillement comparé à la résistance longitudinale indiquée par C_{33}.

C_{66} est légèrement plus élevé par apport C_{55} indiquant que le matériau est légèrement plus rigide au cisaillement dans le plan perpendiculaire à l'axe a que dans le plan perpendiculaire à l'axe c.

IV.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc non dopé

Les propriétés optiques des matériaux sont fondamentales pour une multitude d'applications technologiques et scientifiques. Elles décrivent comment un matériau interagit avec la lumière, notamment en termes de réflexion, de réfraction, d'absorption et de transmission. Ces interactions sont gouvernées par des paramètres tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la conductivité optique. La compréhension des propriétés optiques est essentielle pour le développement de dispositifs tels que les lentilles, les fibres optiques, les capteurs, et les panneaux solaires. En outre, les propriétés optiques permettent de caractériser et d'explorer les matériaux à un niveau microscopique, fournissant des informations cruciales 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 clé dans des applications avancées telles que l'optique non linéaire et les dispositifs optoélectroniques.

IV.5.1 Conductivité optique

La conductivité optique décrit comment un matériau répond à un champ électromagnétique, en particulier dans la gamme des fréquences optiques. Plus précisément, elle quantifie la capacité d'un matériau à conduire des courants électriques lorsqu'il est exposé à la lumière. Elle est généralement une quantité complexe qui peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \tag{IV.2}$$

$\sigma_1(\omega)$: La partie réelle est associée à la dissipation d'énergie ou à l'absorption de la lumière par le matériau.
$\sigma_2(\omega)$: La partie imaginaire est liée au stockage de l'énergie dans le matériau, affectant ainsi la phase de l'onde électromagnétique qui traverse le matériau.

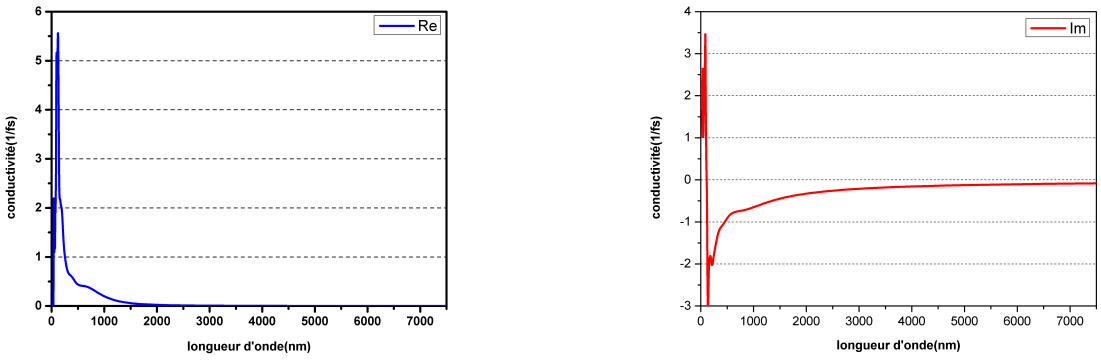


FIGURE IV.17 – Condictivité optique $\sigma(\omega)$ avec l'énergie des photon pour ZnO.

La partie réelle et imaginaire de la conductivité optique on observe qu'il existe un pic primaire intense associé à des transitions électroniques directes entre la bande de valence et la bande de conduction, cela indique une forte absorption de photons. Et pic secondaire associé à des transitions électroniques indirectes entre la bande de valence et la bande de conduction.

IV.5.2 Fonction diéléctrique

La fonction diélectrique, également connue sous le nom de permittivité diélectrique, est une quantité physique qui décrit comment un matériau réagit à un champ électrique externe. Elle est une mesure de la capacité d'un matériau à se polariser en présence de ce champ, ce qui affecte la manière dont le champ électrique se propage à travers le matériau.

La fonction diélectrique complexe du ZnO peut être écrite comme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{'}(\omega) + i\epsilon^{''}(\omega) \tag{IV.3}$$

$\epsilon^{'}(\omega)$: La partie réelle, représentant la permittivité, montre comment le ZnO stocke l'énergie électrique.
$\epsilon^{''}(\omega)$: La partie imaginaire, représentant les pertes diélectriques, montre comment l'énergie électrique est dissipée, souvent sous forme de chaleur.

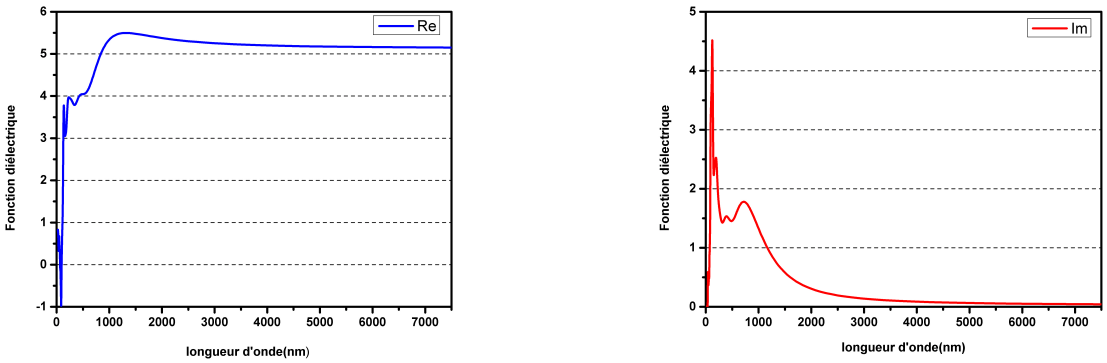


FIGURE IV.18 – Fonction diélectrique ϵ(Re) et ϵ(Im) avec l'énergie pour ZnO.

Dans la partie réelle, il y a l'absorption maximale de l'énergie des phonons. Dans la partie imaginaire, l'existence d'un pic primaire est due à une forte transition électronique de bande de valence à bande de conduction.

IV.5.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction décrit comment la lumière se propage à travers différents matériaux. Cette propriété est intrinsèquement liée à la vitesse de la lumière dans le matériau et aux interactions électromagnétiques entre la lumière et les atomes ou molécules du matériau. L'indice de réfraction décrit comme :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \tag{IV.4}$$

L'indice de réfraction réel (n) décrit la réduction de la vitesse de la lumière dans le 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 signifie que la lumière se déplace 1,33 fois plus lentement dans l'eau que dans le vide.

Le coefficient d'extinction (κ) représente 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 d'autres processus. Un (κ) élevé indique une forte absorption.

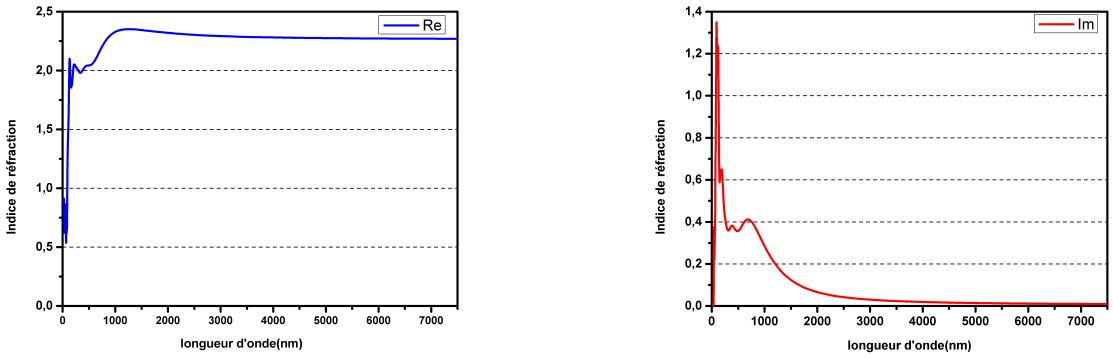


FIGURE IV.19 – Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (κ) avec l'incidente énergie photonique pour composer ZnO.

L'indice de réfraction n est grand donc il y a un transition électronique de la valence à la bande de conduction. Dans coefficient d'extinction k, nous observons l'existence d'un pic indiquant que les photons traversent difficilement le matériau, tandis qu'une valeur inférieure indique que les photons peuvent passer facilement.

IV.5.4 Spectre de réfléxion

La réflectivité est une propriété optique qui décrit la fraction de l'énergie lumineuse incidente qui est réfléchie par une surface. Elle est un aspect crucial dans l'étude des interactions entre la lumière et les matériaux et a des applications dans divers domaines comme l'optique, la physique des matériaux et l'ingénierie.

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) :

$$R = \frac{I_r}{I_i} \tag{IV.5}$$

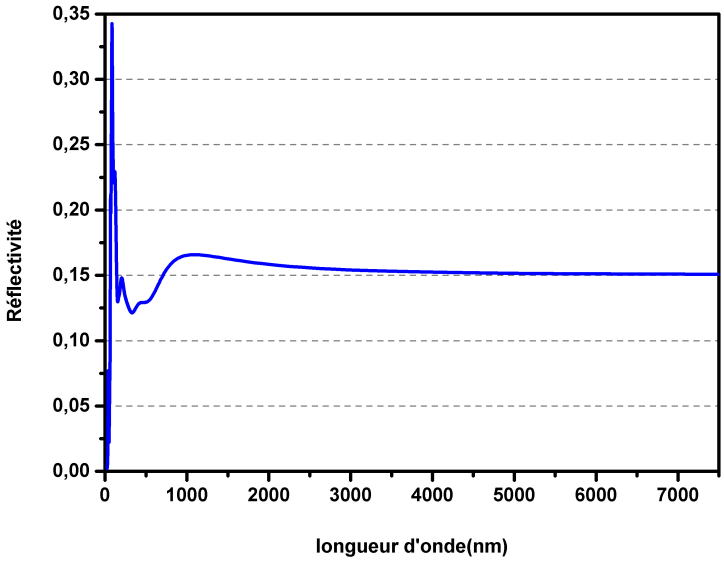


FIGURE IV.20 – Spectre de réflectivité incidente $R(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer ZnO.

Nous observons l'existence d'un pic indiquant le ZnO présente une réflectivité élevée en raison de sa large bande interdite, empêchant la transmission de la lumière UV et reflétant une grande partie de celle-ci. Mais devient ensuite La réflectivité est plus faible, car le ZnO est transparent.

IV.5.5 Spectre absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ mesure la capacité du ZnO à absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. Il détermine combien de lumière est absorbée par unité de distance parcourue à travers le matériau. Ce paramètre est essentiel pour concevoir et améliorer des dispositifs qui dépendent de l'interaction de la lumière avec le ZnO. il est défini par l'équation suivante :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \tag{IV.6}$$

Où :
I(x) : L'intensité de la lumière à une distance x dans le matériau.
I_0 : l'intensité initiale de la lumière à la surface du matériau (c'est-à-dire x=0).
α : Le coefficient d'absorption.
x : La distance parcourue par la lumière à travers le matériau.

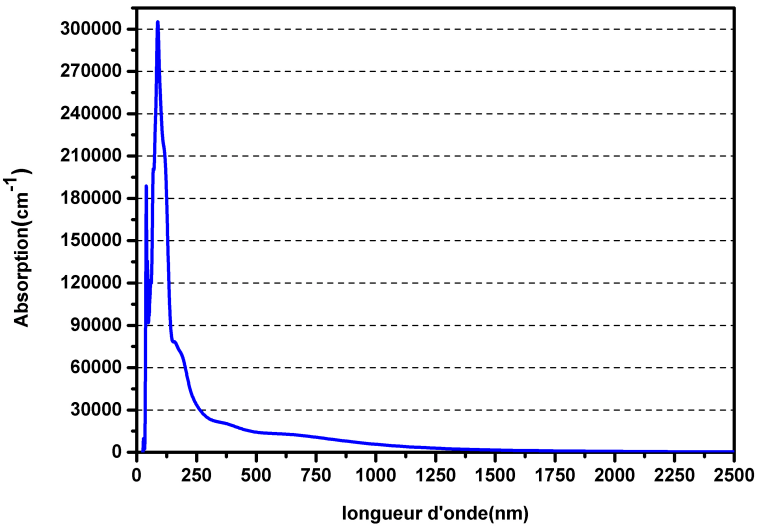


FIGURE IV.21 – Coefficient absorption optique $\alpha(\omega)$ avec l'énergie des photons incidents pour composer ZnO.

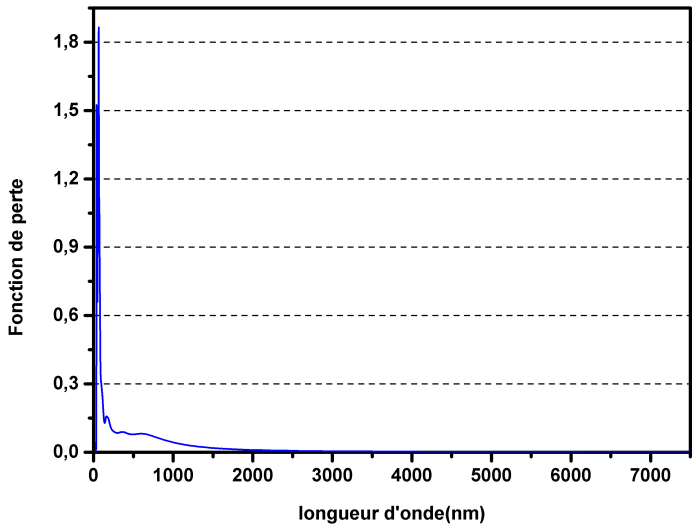


FIGURE IV.22 – Fonction de perte $L(\omega)$ avec l'énergie des photons pour composer ZnO.

On remarque qu'il y a une forte absorption dans l'UV. La même chose, nous l'avons observé grâce à la fonction de perte dans le domaine visible et UV.

IV.6 Propriétés optiques obtenues par IR

La spectrophotométrie infrarouge (IR) est une technique analytique utilisée pour identifier et caractériser les composés chimiques et déterminer les différentes liaisons en fonction de leurs interactions avec la lumière infrarouge. Cette méthode repose sur l'absorption des radiations infrarouges par les molécules, provoquant des transitions vibratoires et rotationnelles qui sont caractéristiques de leur structure moléculaire.

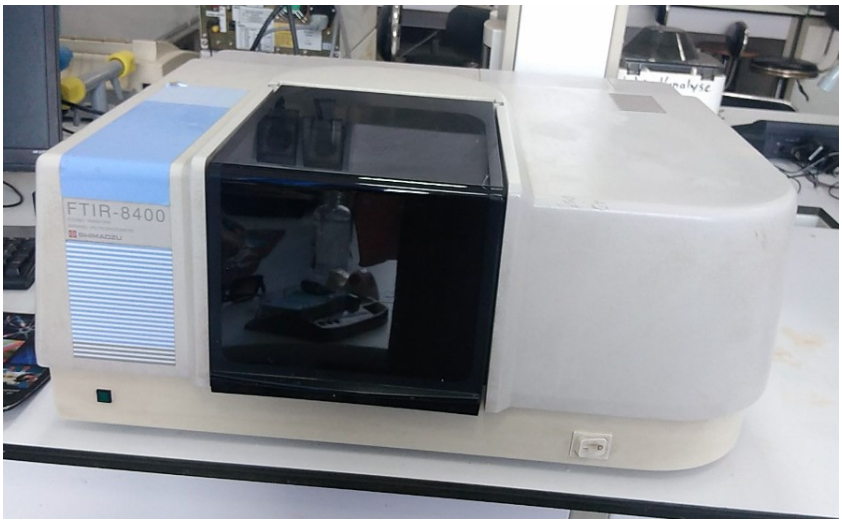


FIGURE IV.23 – Spectrophotomètre infrarouge IR.

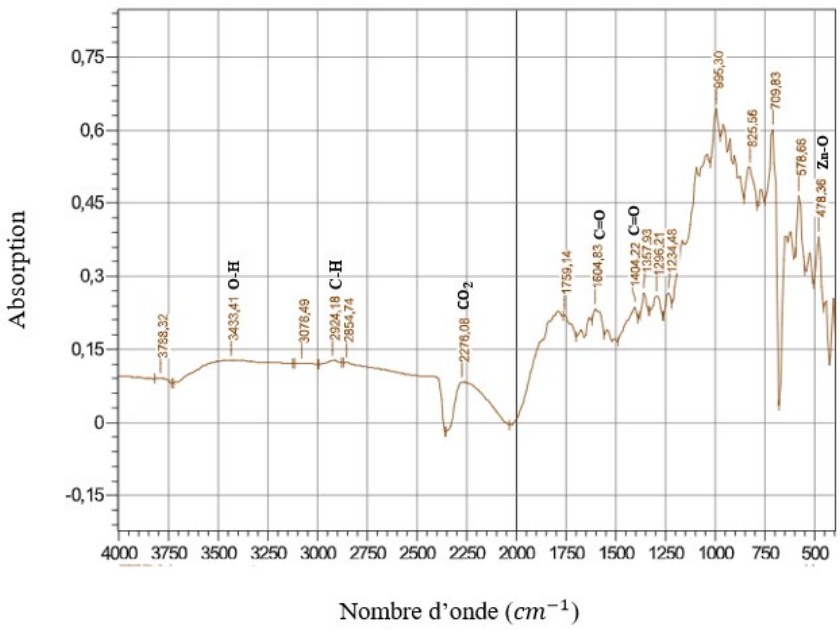


FIGURE IV.24 – Spectre IR de l'oxyde e Zinc non dopé en couches minces élaboré par PECVD .

La figure IV.24 montre le spectre infrarouge de couche mince de l'oxyde de zinc pur élaborée par PECVD.

On a enregistré sur le spectre la présence d'un pic, plus prononcé, localisé au nombre d'onde 478.36cm^{-1}, ce pic est attribué à la liaison de Zn-O. La deuxième liaison à mettre en évidence est celle de la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative au mode de vibration stretching, qui est observées aux nombres d'ondes égaux à respectivement à 1404.22 cm^{-1} et 1604,83 cm^{-1}. Une autre liaison est localisée au nombre d'onde égal à 2276.08 cm^{-1} qui représente la molécule de dioxyde de carbone CO2, deux autres pics sont observés aux nombres d'ondes égaux respectivement à 2924.18 cm^{-1} et 3433.41 cm^{-1}, attribués aux liaisons C-H et O-H respectivement. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans les quelles a eu lieu la préparation des couches minces de ZnO.

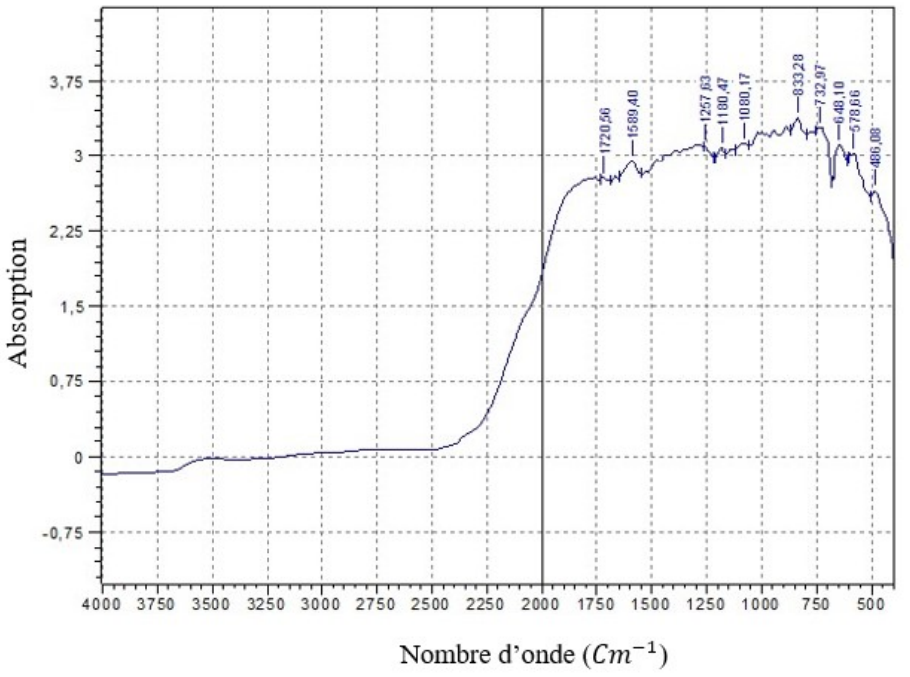


FIGURE IV.25 – Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (2%).

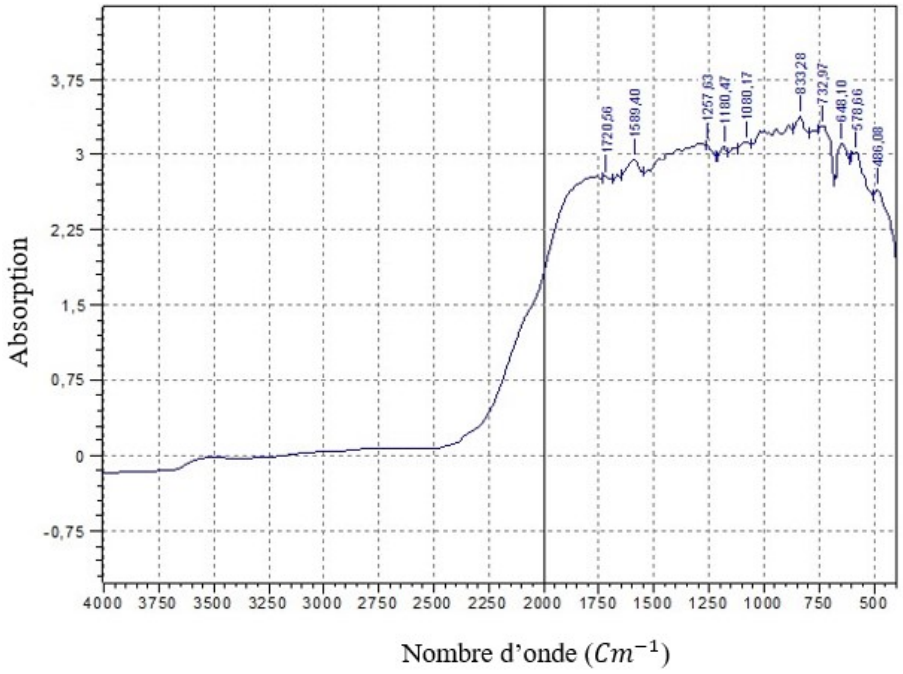


FIGURE IV.26 – Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (4%).

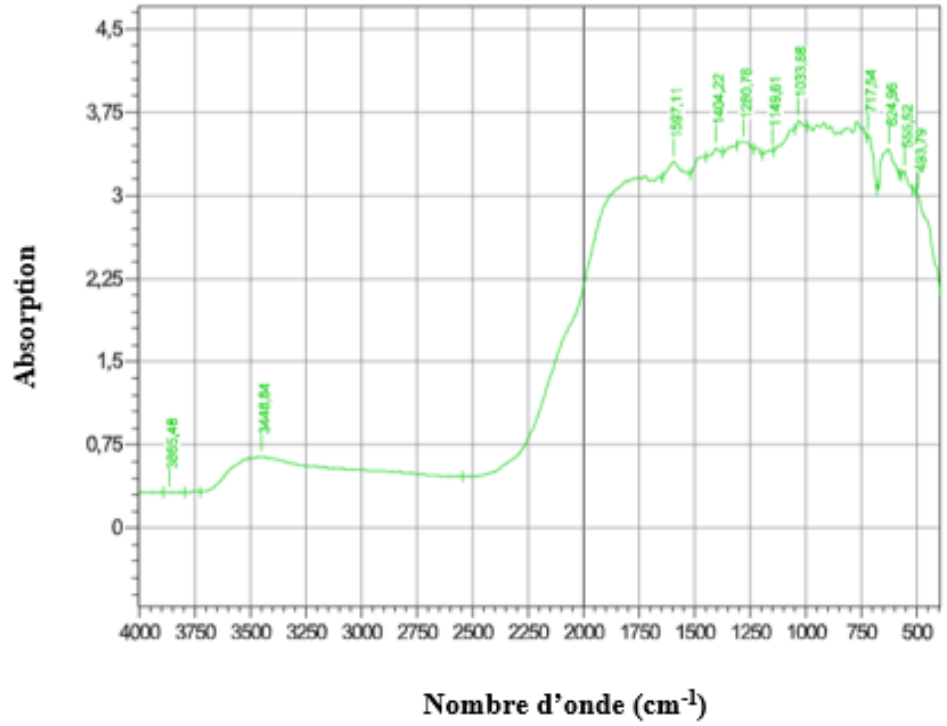


FIGURE IV.27 – Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (6%).

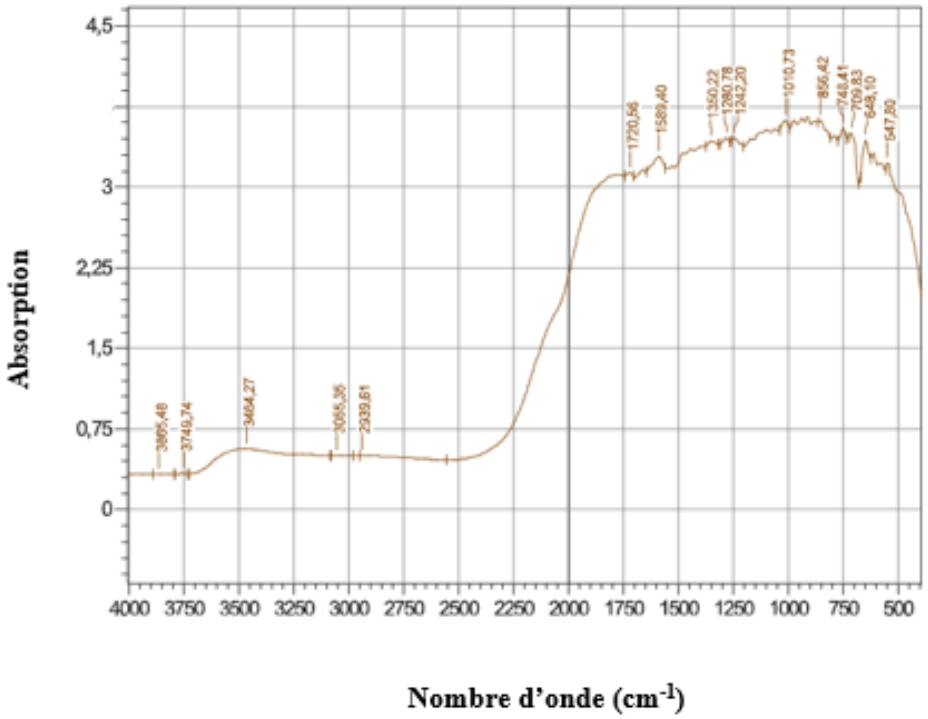


FIGURE IV.28 – Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (8%).

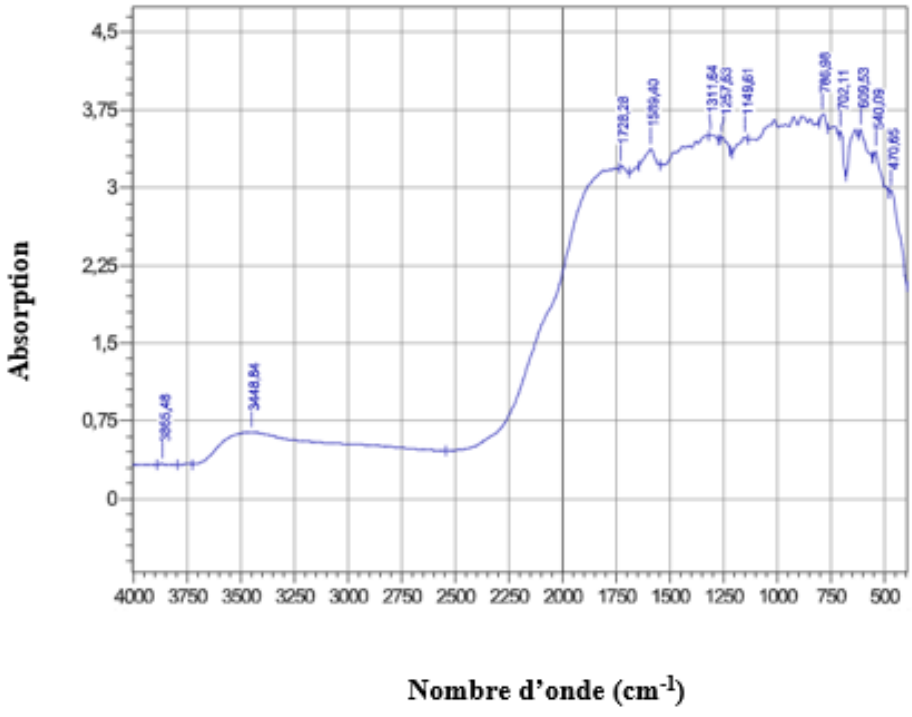


FIGURE IV.29 – Spectre IR de couche mince de l'oxyde de zinc dopé à l'antimoine (10%).

On observe que le dopage réduit l'intensité de la bande d'absorption associée à la vibration de la liaison Zn-O, probablement en raison de la diminution du nombre de ces liaisons après le dopage au Sb.

Conclusion

Dans ce chapitre, les couches minces de ZnO non dopé et dopé par l'antimoine obtenues par la technique PECVD sont caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR). La caractérisation par IR indique que les spectres FTIR dans lesquels les pics 478.36 cm^{-1} ont confirmé la présence de la phase ZnO et montré que le dopage Sb diminue l'intensité des bandes liées aux vibrations de liaison Zn-O. Nos couches mince possèdent une structure hexagonale et appartenant au groupe P63mC.

L'étude théorique approfondie des différentes propriétés physiques du ZnO a été réalisée à l'aide du code CASTEP, la structure des bandes et la densité d'état qui montrent que l'oxyde de zinc est semiconducteur à gap direct. Les liaisons mixtes ioniques et covalentes, formées en raison des forces de mécanique quantique et les constantes élastiques obtenues confirment la stabilité mécanique du ZnO. Les propriétés optiques du composé ZnO sont explorées à partir des spectres calculés de sa fonction diélectrique, de son indice de réfraction, de son coefficient d'extinction, de sa réflectivité à incidence normale, de sa conductivité optique, de son absorption optique et de sa fonction de perte d'énergie.

Les résultats obtenus concordent bien avec divers calculs comparés aux données expérimentales et théoriques antérieures disponibles.

Bibliographie

[1] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, A. J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics. 64(4), p.1045, 1992.

[2] Chellouai, A. Etudes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés à base de Scanduim. Mémoire de Master, Université Med Khider-Biskra, 2014.

[3] Haireche, S., Bouchenafa, M., Fadla, M. A., Benmakhlouf, A., Maabed, S., Sidoumou, M. Effect of Oxygen Flow Rate on PECVD Prepared ZnO Thin Films Physical Properties : Experiments Associated with DFT Calculations. Acta Physica Polonica : A. 142(2), 2022.

[4] Boukhenoufa, N. Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO. Thèse de doctorat, Université de Batna 2, 2017.

[5] Rahene, H. Contribution a la fabrication et la caractérisation des couches minces de ZnO pur et dope élaboré par la technique spray. Thèse de Doctorat, Université houari Boumediene-Alger, 2011.

[6] Arif, B. Determination of optical constants of ZnO growth by PECVD Method. Journal of Materials and Electronic Devices. 1(1), p.24-28, 2015.

[7] Sikam, P., Moontragoon, P., Ikonic, Z., Kaewmaraya, T., Thongbai, P. The study of structural, morphological and optical properties of (Al, Ga)-doped ZnO : DFT and experimental approaches. Applied Surface Science. 480, p.621-635, 2019.

[8] Palacios, P., Sánchez, K., Wahnón, P. Ab-initio valence band spectra of Al, In doped ZnO. Thin Solid Films. 517(7), p.2448-2451, 2009.

[9] Saoud, F. S., Plenet, J. C., Henini, M. Band gap and partial density of states for ZnO : Under high pressure. Journal of Alloys and Compounds. 619, p.812-819, 2015.

[10] Kalay, M., Kart, H. H., Kart, S. Ö., Çağın, T. Elastic properties and pressure induced transitions of ZnO polymorphs from first-principle calculations. Journal of Alloys and Compounds. 484(1-2), p.431-438, 2009.

[11] Sarasamak, K., Limpijumnong, S., Lambrecht, W. R. Pressure-dependent elastic constants and sound velocities of wurtzite SiC, GaN, InN, ZnO, and CdSe, and their relation to the high-pressure phase transition : A first-principles study. Physical Review B. 82(3), p.035201, 2010.

[12] Marana, N. L., Casassa, S. M., Sambrano, J. R. Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations. Chemical Physics. 485, p.98-107, 2017.

Conclusion Générale

Au terme de cette étude, nous avons exploré de manière approfondie l'effet du dopage sur les propriétés physiques de l'oxyde de zinc (ZnO) préparé par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). En combinant des expériences empiriques avec des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons pu obtenir une vision globale et détaillée des modifications structurales, électroniques et optiques induites par divers dopants.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau polyvalent et largement étudié en raison de ses propriétés uniques et de ses nombreuses applications potentielles dans divers domaines. En tant que semi-conducteur à large bande interdite., il présente des caractéristiques électriques et optiques exceptionnelles. De plus, le ZnO possède une grande mobilité des porteurs de charge et une excitonique à haute énergie de liaison, ce qui améliore l'efficacité des dispositifs à base de ZnO. Ces propriétés sont exploitées dans les transistors à effet de champ, les capteurs de gaz, les dispositifs piezoélectriques et les cellules photovoltaïques.

Le dépôt de couches minces de ZnO par PECVD est une méthode efficace et versatile permettant de produire des films de haute qualité pour une large gamme d'applications technologiques. Les capacités de contrôle précis des paramètres de dépôt et la possibilité de travailler à des températures relativement basses en font une technique privilégiée dans la recherche et le développement de dispositifs avancés. Les couches minces de ZnO, qu'elles soient pures ou dopées et obtenues par PECVD, sont caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) a confirmé la présence de ZnO . De plus, cette caractérisation a mis en évidence que le dopage au Sb entraîne une diminution de l'intensité des bandes associées aux vibrations de liaison Zn-O.

CASTEP est un logiciel de calcul de la structure électronique des matériaux utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il est particulièrement utilisé pour simuler les propriétés des matériaux, y compris les semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc (ZnO). nous avons utilisé la méthode de pseudo-potentiel et des ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité totale (DFT), et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentée dans ce code, nous avons trouvé que le gap interdite de ZnO est un gap direct , la liaison chimique est ionique-covalente, ZnO est un matériau cristallin, anisotrope, rigide, avec des propriétés piézoélectriques et une transparence dans le spectre visible et ultraviolet.

En conclusion, cette étude a non seulement fourni des informations détaillées sur les mécanismes par lesquels le dopage influence les propriétés du ZnO, mais elle a également établi une base solide pour le développement futur de dispositifs à base de ZnO optimisés par dopage. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses pour l'amélioration des technologies actuelles et le développement de nouvelles applications dans divers domaines de la science et de la technologie des matériaux.