République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Mémoire
Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**
En : Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Par : AOUIMEUR imane

Sujet

Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO :Al préparées par PECVD : Expériences associées aux calculs DFT

Soutenue publiquement, le 17/06/2023, devant le jury composé de :

Dr.Houatis Djamel	Grade :MCA	U.Médéa	Président
Dr.Lachenani Hanane	Grade :MCB	U.Médéa	Examinatrice
Dr.Haireche Sofiane	Grade :MCA	U.Médéa	Encadreur
Mr.Elbaa Mohamed	Grade :MCB	U.Khemis-Miliana	Co-encadreur

Année universitaire :2022/2023

Dédicace

Je dédie ce mémoire qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie ce travail aussi à. . .

Mes sœurs : Siham, Hanane.

Mon frère : Belkacem.

Mon cher ami : Cherichi Nora ,Chergui Nabila , Robaai Naima.

Mes amis : karmezli Asma ,Hassane Maroua, Aoun Wafa , Badaoui Malika,Doukh soumai et Chahba Mona.

Tous mes amies et collègues.

Toute ma famille.

Tous ceux que j'aime.

Tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Remerciement

En premier lieu, Je commence par remercier **ALLAH** mon seigneur pour j'avoir donné la santé et la patience durant tous mes parcours, affin d'accomplir ce modeste de travail.

Je remercie mon encadreur **Dr Haireche Sofiane** qu'il a fait preuve d'un grande patience et a été un grand apport pour la réalisation de ce travail, ses conseils, ces orientations, de sa disponibilité ainsi que son soutien moral et scientifique qui ma permis de mener à terme de projet.

Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres examinateurs du jury, monsieur **D. Houatis**,et madame H. Lachnani 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 de Médéa sous la direction **S.Mouloud** ,je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a accepté la demande d'entrée ainsi que pour ses conseils. Je remercie tous les membres du laboratoire de physique et biologie au sien de l'université de Médéa, j'exprime ma reconnaissance pour leur amitié et l'encouragement.

Un grand merci de Mme Louz Khadidja ingénieure de laboratoire et toutes les professeures 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 pour créer un environnement d'étude dynamique, convivial et chaleureux.

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

A toutes celles et ceux qui ont contribué au déroulement de ce travail, et qui m'ont apporté leurs connaissances, qu'ils trouvent ici mes remerciement les plus vifs.

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

l'eutde théorique des propriétés structurelles et électroniques du ZnO et de l'Al dopé au ZnO a été effctuée par le premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes, où les effets d'échange et de corrélation sont manipulés par approximation généralisée du gradient (GGA, PBE).

Nous avons utilisé , une supercellule de wurtzite périodique $2 \times 1 \times 1$ de ZnO qui se compose de 10 atomes avec un ion Al substitué à un atome de Zn.De plus ,nous avons comparé les calculs théoriques avec les résultats de l'expérience dans laquelle nous nous sommes appuyés sur le dépôt de couches minces de ZnO dopé et non dopé par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Les calculs ont montré que la valeur de la bande interdite est de 0,718 eV pour le ZnO non dopé, ce qui est beaucoup plus petit par rapport à la valeur atteinte expérimentalement. Cette valeur diminue avec l'augmentation du pourcentage de dopage Al. L'oxyde de zinc a une forte conductivité et une bonne transmission.Ces propriétés augmentent avec l'augmentation du dopage à l'aluminium.

Abstract

Theoretical studies of the structural and electronic properties of ZnO and ZnO-doped Al have been provided by the first principle based on density functional theory (DFT) and the planar wave method, where the effects of exchange and correlation are manipulated by generalized gradient approximation (GGA, PBE). Calculations were performed, on a 2×1×1 periodic wurtzite supercell of ZnO which consists of 10 atoms with an Al ion substituted for a Zn atom, we compared the theoretical calculations with the results of the experiment in which we relied on the deposition of thin layers of doped and undoped ZnO by the technique of chemical vapor deposition assisted by plasma. The calculations showed that the band gap value is 0.718 eV for the Undoped ZnO, which is much smaller compared to the value reached experimentally. This value decreases with the increase in the percentage of Al doping,Zinc oxide has high conductivity and good transmission. These properties increase with increasing aluminum doping

ملخص

نحن في هذا العمل ، درسنا تأثير الألمنيوم على الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك تجريبيا و نظريا ، حيث قمنا بالدراسة النظريةعلى خلية أكسيد الزنك المتعددة $2*1*1$ التي تتكون من 10 ذرات مع استبدال ذرة زنك بواسطة ذرة ألمنيوم بالاعتماد على المبدأ الأول الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية و طريقة الموجة المستوية ،و تم معالجة تأثيرات التبادل و الإرتباط بواسطة التدرج المعمم ، قمنا بمقارنة الحسابات النظرية مع النتائج التي تم التوصل إليها تجريبياالتي اعتمدنا فيها على ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك النقي و المطعم بالألمنيوم بواسطة تقنية الترسيب البخار الكيميائي بمساعدة البلازما،أظهرت الحسابات النظرية أن قيمة ، فجوة النطاق $0.728eV$ لأكسيد الزنك النقي وهي أصغر بكثير من القيمة التجريبية تتناقص هذي القيمة مع زيادة نسبة التطعيم مما يؤثر على الخصائص الإلكترونية و الضوئية .

Table des matières

Résumé iii

Abstract iv

Table des matiéres iv

Table des figures vii

Liste des tableaux viii

Liste des abréviations et des symboles ix

1 Bibliographie de l'oxyde de Zinc non dopé et dopé à l'aluminium 3

1.1 Introduction 4

1.2 Matériaux TCO (ZnO, SnO2, In2O3, TiO2) en différentes formes (Couches minces, Bulk, nanomatériau ou moléculaire) 4

1.3 Minerais de l'oxyde de Zinc en écores terrestre. 5

1.4 Applications et intérêts. 6

1.4.1 conversion photovoltaïque 6

1.4.2 diode électroluminescente 6

1.4.3 Détection d'espèces chimiques 7

1.5 Choix de ZnO parmi les autres membres de la famille de TCO. 8

1.6 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé à l'Aluminium. 8

1.6.1 Microstructure et morphologie 8

1.6.2 Propriétés éléctroniques 12
1.6.3 Propriétés optiques 13
1.6.4 Proprétiés éléctriques 16
1.6.5 Propriétés élastiques 18
1.6.6 Propriétés thermiques 19
1.6.7 Propriétés chimiques et catalytiques 20

2 Techniques d'élaboration et de caractérisation 22

2.1 Introduction 23
2.2 Procédés expérimentaux de fabrication de ZnO en différentes formes. . 23
2.2.1 Méthodes à croissance des massifs 24
2.2.2 Méthodes de la croissance de films minces 25
2.3 Techniques de la croissance cristalline de couches minces. 27
2.4 Procédés physiques(PVD) 28
2.4.1 Évaporation réactive 28
2.4.2 Ablation laser 29
2.4.3 Pulvérisation cathodique. 31
2.5 Procédés chimiques 32
2.5.1 Pyrolyse par Spray 32
2.5.2 Sol-Gel. 34
2.5.3 Technique de la croissance cristalline par la méthode CVD . . . 34
2.5.4 Technique de la croissance cristalline PECVD. 35
2.5.5 Préparation des substrats et leurs supports 39

3 Méthodologie et modèles théoriques 46

3.1 Introduction 47
3.2 Bref historique de la DFT 47
3.3 Équation de Schrödinger 48
3.4 Approximation de Born -Oppenhiemer 50

3.5 Approximations de Hartree et de Hartree Fock 51
3.6 Théorie fonctionnelle de la densité DFT. 53
3.6.1 Thoérie Hohenberg et Kohn 54
3.6.2 Théorie deKohn et Sham 55
3.7 Fonction d'échange et de corrélation 58
3.7.1 Approximation généralisée du gradient 58
3.8 Théorème de Bloch 59
3.9 Approximation des ondes planes (PW). 60
3.10 Pseudo-potentiel 61

4 Résultats et discussions 64

4.1 Introduction 65
4.2 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Aluminium 65
4.2.1 Spectres de diffraction des RX 65
4.2.2 Calcul de la taille des grains 68
4.3 Détail de calcul 68
4.3.1 Test de convergence des paramètres Ecut et NKpoint : 69
4.3.2 Optimization geometrique 71
4.4 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Aluminium 73
4.4.1 Structure de bandes 73
4.4.2 Densité d'états (DOS) 75
4.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc 78
4.5.1 Caractérisation optique par UV-Visible 78
4.5.2 Mesures des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc 79
4.5.3 Energie de gap 81
4.6 Analyse FTIR 84
4.7 Conclusion généralé 86

Table des figures

1.1 Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale 5

1.2 Mécanisme d'absorption d' oxygéne [1]. 7

1.3 schéma de réseau hexagonale de ZnO[2] 9

1.4 Représentation des structures cristallines du ZnO : (A) rocksalt cubique, (B) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en jaune et oxygène en blue. . 10

1.5 Images MEB des films minces ZnO pur et de ZnO : AL dopé à 5% recuits à différentes températures (de 450 à 850) (la longueur de la tâche blanche représente 500nm).[3] 11

1.6 Structure de bandes d'énergie de ZnO.[4] 12

1.7 (a) : une structure de bande de ZnO non dopé, (b) : dopé à l'aluminium .[5] 13

1.8 Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 550 °C. 14

1.9 Coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.[3] 16

1.10 Résistivité électriquedel'oxyde non dopé et dopé à l'aluminium en fonction de la concentration du dopant (Al) 18

2.1 Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse.[6] 26

2.2 Principe de la méthode de croissance dans le flux.[6] 27

2.3 Méthodes de dépôts des couches minces 28

2.4 Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons et l'effet joule 29
2.5 Schéma de principe de l'ablation laser 30
2.6 Schéma du principe de la pulvérisation.[7] 32
2.7 Schéma de la technique de pulvérisation spray.[4] 33
2.8 Technique de la croissance cristalline PECVD 35
2.9 Modèle de programme de chauffage des substrats et de précurseur. . . . 36
2.10 Contrôle de flux des gaz. 37
2.11 Système de contrôle des gaz 37
2.12 Microvanne utilisées pour le contrôle de flux de gaz 38
2.13 Générateur de plasma 39
2.14 Découpage 40
2.15 Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports. . . 41
2.16 Séchage 42
2.17 Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage 42
2.18 Outils de précautions. 43

3.1 a)Un système réel constitué de plusieurs électrons en interaction commune,b)Un système imaginaire composé de fermions indépendants ayant la même énergie et la même densité électronique qu'un système réel . . 56
3.2 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 58
3.3 Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde. 62

4.1 Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopée 67
4.2 La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure . 70
4.3 La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K 71
4.5 Structure de bande pour ZnO pur et dopé Al avec différent concentrations 74
4.6 TDOS et PDOS de ZnO pur et dopé à l'aluminium en different concentration 76
4.7 Spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire de biologie, Univ-Médéa). . 78

4.8 Spectre de transmission de l'oxyde de Zinc en couches minces pourtaux de dopage de 0% à 8%. 79
4.9 : Variation de transmission moyenne en fonction de dopage. 80
4.10 Spectre($\alpha h\nu$)2 en fonction de l'énergie E (eV) de l'oxyde de Zinc en couches minces pour le dopage de 0%et 6% sccm 81
4.11 Variation de gap optique avec la quantité du dopage à l'Aluminium . . 82
4.12 Variation de l'energie de gap avec taux de dopage 82
4.13 Spectre IR pour ZnO pur et dopé Al avec différent concentrations . . . 85

Liste des tableaux

1.1 Quelques TCO les plus connus 5

1.2 Propriétés de certains éléments de TCO 8

1.3 Autres propriétés générales de ZnO.[8] 9

1.4 Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO.[8] . . 10

1.5 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.[4] 10

1.6 Quelques propriétés optiques du ZnO.[3] 13

1.7 Quelques propriétés électriques de ZnO 17

2.1 Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc 43

2.2 Propriétés chimique et physique de chlorure de aluminium hydraté . . . 44

2.3 Masse de chlorure de aluminium hydrate selon le pourcantage de dopage 44

2.4 Paramétres expérimentaux 45

4.1 Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de Zinc. 68

4.2 Paramétres de maille et Volume pour supercell ZnO pur et dopé à l' aluiminuim 72

4.3 Variation de l'energie de gap en fonction de dopage à Al 75

4.4 Valeurs de la transmission moyenne ($\lambda = 600nm$) en fonction de dopage. 80

4.5 Valeurs de gap optique en fonction de dopage à l'aluminium. 81

ABS : Absorbance.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package.

DFT : Density Functional Theory .

DRX : Diffraction des Rayon X.

DOS : Density of states.

Eg : Energy de gap

HC : Hexagonal Compact.

IR : Infrarouge.

LDA : Local Density Approximation.

LAPW : Linearisess augmented plane waves.

LACVD : Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition.

LPCVD : Low pressure Chemical Vapor Deposition.

MOCVD : Metal Organic Chemical Vapor Deposition.

MBE : Molecular Beam Epitaxy.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

PVD : Physical Vapor Deposition.

PLD : Pulsed Laser Deposition.

RF : Radio Frequency.

SCCM : Standard Cubic Centimeters per Minute.

Introduction générale

Depuis de nombreuses années, les applications de l'oxyde de zinc relèvent des domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique commencent à progresser avec l'évolution de la technologie. Après que l'intérêt industriel pour ce matériau est devenu plus important, la recherche sur ses propriétés physiques a été étudiée de manière approfondie non seulement pour le développement de l'industrie de la microélectronique mais aussi pour recueillir le plus d'informations possible sur son comportement énergétique par rapport aux conditions de préparation.

L'oxyde de zinc (ZnO), avec son large gap (3.37 eV) et son importante énergie de liaison (60 meV), est considéré comme le matériau semi-conducteur le plus prometteur pour des applications technologiques comme les diodes laser émettant dans le bleu et l'UV. Le ZnO en couches minces a connu ces dernières décennies une importance considérable dans divers domaines de recherche en raison de ses multiples applications potentielles en optoélectronique comme cellules solaires[9] , transducteurs piézoélectriques[10] , détecteurs de gaz[11] ,etc.

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnO par l'Aluminium modifie considérablement ses propriétés physiques [12] .

Les couches minces de ZnO dopé Al présentent une transparence élevée dans le domaine visible. Il a été montré que l'écart peut être contrôlé par l'introduction d'aluminium. Les couches fabriquées sont déposées sur des substrats en verre. De plus, en raison de sa stabilité chimique, les couches ZnO :Al sont les plus intéressantes parmi

toutes les autres couches candidates pour des applications dans les cellules solaires. Plusieurs groupes de recherche travaillent actuellement au développement de cellules solaires plus efficaces en dopant l'oxyde de zinc avec de l'aluminium.[13]

Nous consacrons le premier chapitre de ce mémoire à la description détaillée de l'oxyde de zinc, son intérêt technologique et ses avantages ainsi que ses propriétés structurelles, physiques, chimiques ; les différentes méthodes de dépôts et les applications sont bien décortiquées.

Le deuxième chapitre sera réservé à une description de différent méthodes physiques et chimiques de élaborations de couches minces et détaillée les étapes d' élaborations différentes couches dopées par les différents concentrations Al déposées par la synthèse PECVD.

Le troiséme chapitre est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, le principe de la méthode utilisée PP-PW.

Dans le quatrème chapitre, nous exposons les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques en fonction de la variation de dopage. Une discussion sera détaillée sur l'influence du dopage sur les différentes propriétés physiques. De plus,Nous comparons nos résultats avec ceux de la bibliographie de l'oxyde de zinc et avec les résultats théoriques obtenus par la simulation numérique.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenu dans ce travail.

Chapitre 1

Bibliographie de l'oxyde de Zinc non dopé et dopé à l'aluminium

1.1 Introduction

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n. Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications technologiques telles que les diodes laser et les diodes émettrices de lumière(UV, violette et bleue). Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante [14] .

A l'état nanométrique (le matériau est composé de quelques centaines d'atomes), ces propriétés sont beaucoup plus intéressantes que celles du massif. En effet, lorsqu'on diminuela taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro et nano systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes est à vitesse de croisière.[3]

1.2 Matériaux TCO (ZnO, SnO2, In2O3, TiO2) en différentes formes (Couches minces, Bulk, nanomatériau ou moléculaire)

Un excellent TCO est défini par une bonne conductivité électrique combinée avec meilleure transmission optique dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains,qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment,oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la

mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.[15]

TCO-type-n-	TCO-type-p-
SnO_2	NiO
Ta_2O_5	PdO
In_2O_3	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
ZnO	Hg_2O
WO_3	$BaTiO_3$

TABLE 1.1 – Quelques TCO les plus connus [7].

1.3 Minerais de l'oxyde de Zinc en écores terrestre.

L'oxyde de zinc se trouve dans la nature sous le nom de zincite. Il se présente à l'état solide sous la forme d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. Parfois, il apparaît rouge en raison de la présence d'impuretés d'atomes de Mn et Fe. Il peut être fabriqué artificiellement d'une manière énorme.La couleur est compatible avec l'écart proche des UV L'oxyde de zinc présente plusieurs avantages comme être incombustible, non explosif en cas d'incendie, ou relativement inerte pour l'homme.[4]

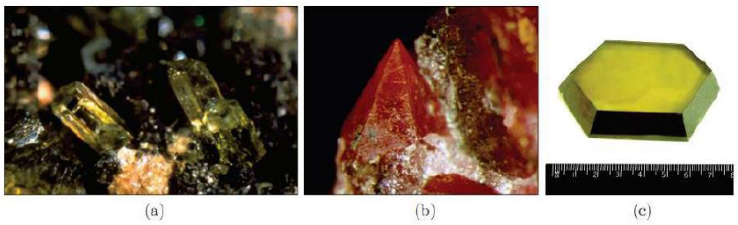


FIGURE 1.1 – Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermale [16]

1.4 Applications et intérêts.

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) qui font du ZnO un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

1.4.1 conversion photovoltaïque

L'effet photoélectrique est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie d'un photon pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière lui un trou appelé trou. L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen de cellules solaires photovoltaïques. Les matériaux de base utilisés dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques sont des semi-conducteurs qui présentent un écart compris entre 1 et 5 volts pour absorber le plus grand nombre de photons. Un photon de lumière incidente permet de déplacer un électron éjecté d'un matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique. Le dispositif se compose de deux semi-conducteurs, l'un de type N et l'autre de type P. L'intersection entre ces deux semi-conducteurs p-n se traduira par un champ électrique dans la région d'appauvrissement [1]

1.4.2 diode électroluminescente

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser de ZnO dans le domaine UV à la température ambiante, d'importants travaux de recherche sont menés actuellement, pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV [17]

1.4.3 Détection d'espèces chimiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. La présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H_2...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant ($NO_2, ...ouO_3$) se traduira par un comportement inverse. Le mécanisme de détection à base d'oxyde de zinc dépend de la température de fonctionnement du capteur, pour laquelle les molécules d'oxygène s'adsorbent sous plusieurs formes (O_2, O_2^-, O^-, O^{2^-}) comme il est montré sur la figure 1.3. L'adsorption de l'oxygène en surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion, qui induit une augmentation de nombre des porteurs majoritaires et donc une augmentation de la résistivité., tandis que le gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau ZnO et donc une diminution de la résistivité.[1]

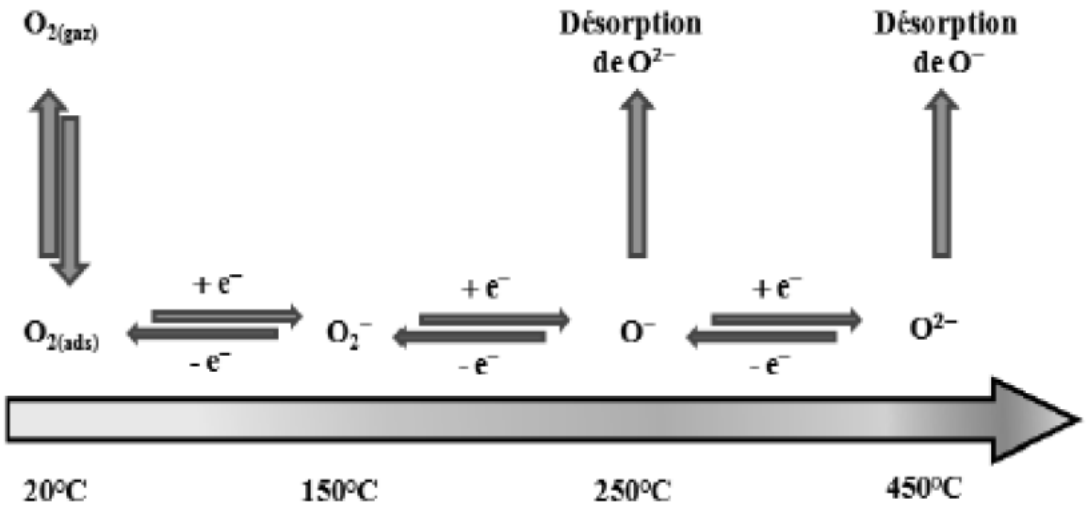


FIGURE 1.2 – Mécanisme d'absorption d' oxygéne [1].

Un capteur à base d'oxyde de zinc (ZnO), utilisé pour la détection du dioxyde d'azote (NO2) est illustré sur la figure .[1]

1.5 Choix de ZnO parmi les autres membres de la famille de TCO.

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de lananotechnologie. Parmi ces matériaux l'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature,il y a pleusieurs avantages :

- faible absorption dans UV.

- haute stabilité dans le plasma d'hydrogène.

- toxicité des éléments qui le constitue.

- faible coût par rapport à l'indium qui est le constituant principal de l'ITO. - sa disponibilité plus élevée sur la croûte terrestre.

- bonnes propriétés mécaniques.[18] Le tableau suivant montre quelques proprietors de certains éléments des oxydes conducteurs transparents :

matériau	Résistivité($\Omega.Cm$)	Transmission	indice de réfraction	Eg (eV)	références
SnO_2	20	80%	1.96	3.07-3.78	[19]
ZnO	$10^{-4} - 10^{9}$	90%	1.8-1.9	3.3-3.4	[3]
In_2O_3	810^{-4}	85%	1.9-2.08	2.65-3.68	[20]
TiO_2	-	60-80%	2.61-2.89	3.14	[21]

TABLE 1.2 – Propriétés de certains éléments de TCO

1.6 Propriétés physiques du ZnO non dopé et dopé à l'Aluminium.

1.6.1 Microstructure et morphologie

L'oxyde de zinc non dopé se cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite au groupe d'espace P63mc, dans lequel les ions d'oxygènes sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact,(voir la figure 1-11).

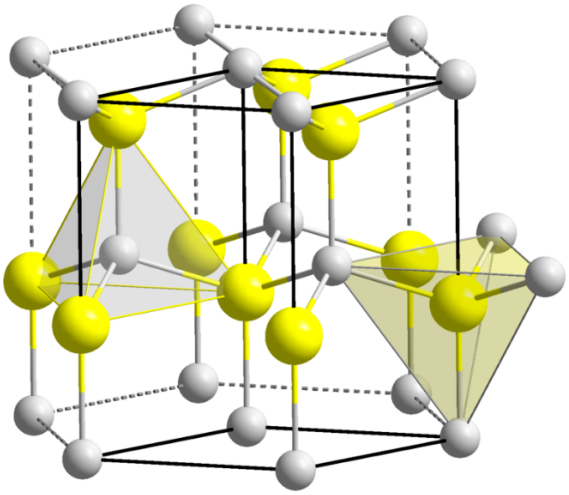


FIGURE 1.3 – schéma de réseau hexagonale de ZnO[2]

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral. Le tableau I.1, illustre quelques propriétés générales de ZnO.[8]

La masse molaire(g/mol	81,83
Densité (g/cm^3)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H_2O à 29°C (g/100ml)	0.00016

TABLE 1.3 – Autres propriétés générales de ZnO.[8]

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc non dopé peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration ; la structure Wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rock-salte cubique (NaCl) (voir la figure 1.4). La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées , la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées.[8]

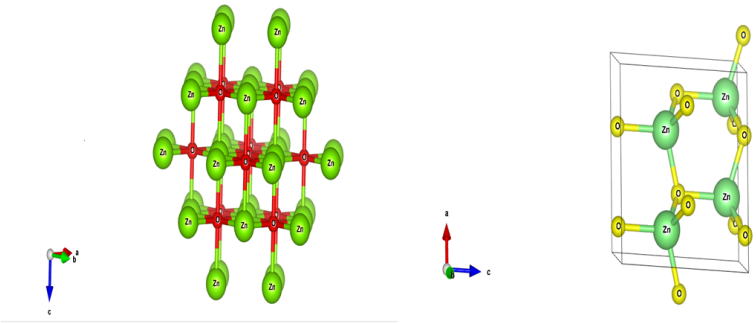


FIGURE 1.4 – Représentation des structures cristallines du ZnO : (A) rocksalt cubique, (B) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en jaune et oxygène en blue.

le tableau 1-4 illustre la différence entre les deux structures

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.030,c=5.186	a=4.28
Densité (g/cm^3)	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m

TABLE 1.4 – Quelques différences entre les deux structures possibles de ZnO.[8]

Dans le réseau hexagonale ;les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène.La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

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

Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa.[19]

En vue des valeurs des rayons ioniques de cation (Zn^{2+}) et de l'anion (O^{2-}) indiquées dans le tableau suivant :

Liaisons covalente	Zn neutre :1.31A	O neutre :0.66A
Liaison ionique	Zn^{2+}=0.7A	O^{2-}=1.32A
	Zn^{2+}=0.78A	O^{2-}=1.24A
	Zn^{2+}=0.60A	O^{2-}=1.38A

TABLE 1.5 – Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.[4]

Cette caractéristique permet d'explique rcertaines propriétés particulières del'oxyde,liées

aux phénomènes desemi-conductivité,de photo conductivité,deluminescence,ainsiqueles propriétés catalytiques etchimiques du solide.[15]

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains[22] . Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie [23]. La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration. Qiudi Lieu a remarqué que la rugosité des couches de ZnO :Al préparées par la technique (planar-rf-magnetron sputtering) dépend de la pression et de la température du substrat.[24]

Le technique de caractérisation le plus utilisé par les chercheurs pour identifier les formes des cristallites est la microscopie électronique à balayage (MEB)

1-MEB

Shou-Y Kuo[12] a étudié l'effet de la concentration du dopage et la température de recuit sur les propriétés de ZnO dopé aluminium.

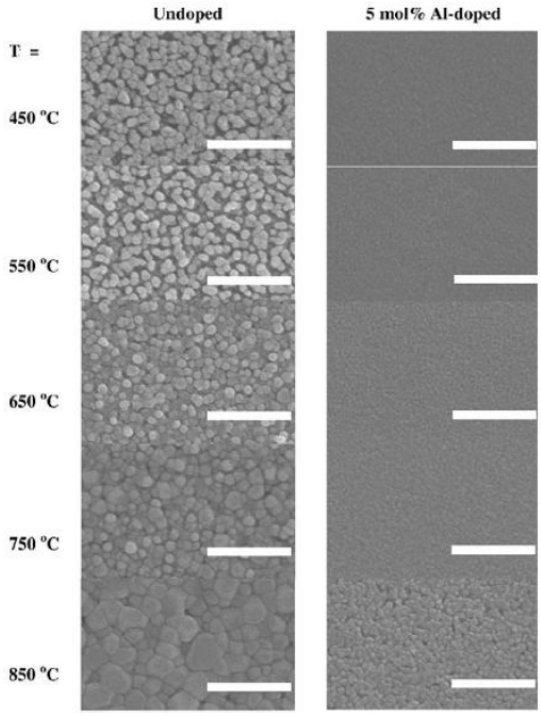


FIGURE 1.5 – Images MEB des films minces ZnO pur et de ZnO : AL dopé à 5% recuits à différentes températures (de 450 à 850) (la longueur de la tâche blanche représente 500nm).[3]

1.6.2 Propriétés éléctroniques

On rappelle que les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont :

$O : 1s^2 2s^2 2p^4$ $\qquad$ $Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 04s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO [4]. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p plaine à 6 électrons.

La figure (1-12) illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc

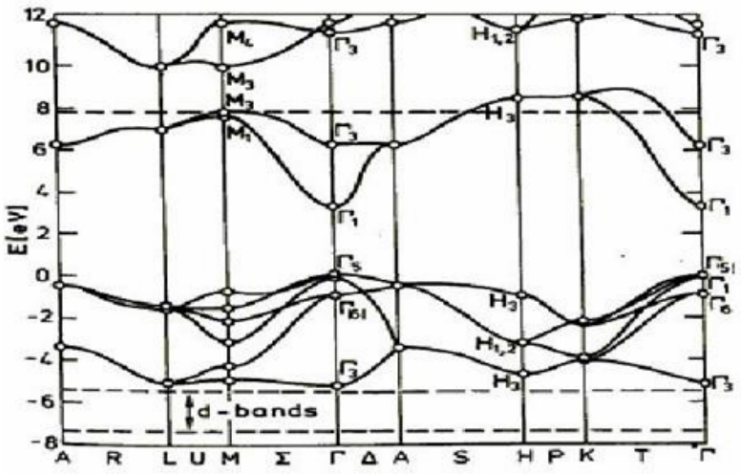


FIGURE 1.6 – Structure de bandes d'énergie de ZnO.[4]

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ de la zone de Brillouin[1].

D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II.VI .Ce qui nous permet de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.[4]

l'énergié de gap de ZnO diminue lorsque la quantité de dopage à l'aluminium augmente[5].

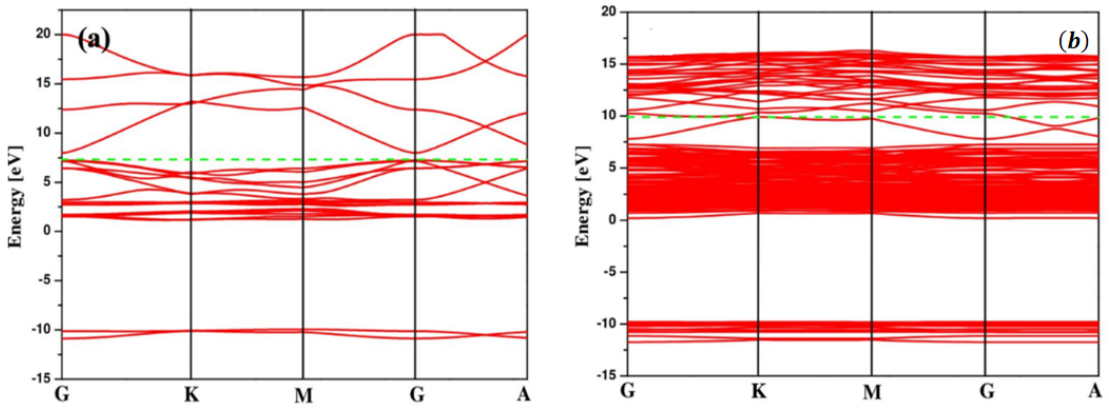


FIGURE 1.7 – (a) : une structure de bande de ZnO non dopé, (b) : dopé à l'aluminium .[5]

1.6.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine visible et d'une grande importance représenté par ses propriétés remarquablestelles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces.[25]

Le tableau suivant résume certaines des propriétés optiques de l'oxyde de zinc[3]

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 7.8$
Coefficient d'absorption	$10^{-4} cm^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013- 2.029
Largeur de la bande excitonique	60meV
Transmittance	>90

TABLE 1.6 – Quelques propriétés optiques du ZnO.[3]

Ces propriétés sont très sensibles à la présence d'impuretés Des études sur le phénomène de photoluminescence ont montré qu'en présence de lithium, il se produit une émission centrale visible d'environ 600 nanomètres.

D'autre part, on note que les propriétés optiques du ZnO sont très sensibles à la présence de centres électroniques égaux, par exemple le mercure.Ces centres jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charge.Des études menées par

Fonest al ont montré qu'il existe une plage d'émission comprise entre 3,28 et 2,85 est directement liée à la présence de mercure dans le spectre de photoluminescence.[26]

En les couches minces, nous pouvons distinguer trois zones selon le spectre de réflexion et de la transmission de ZnO :

Dans ultraviolet, il y a une absorption complète de la lumière par des électrons d'équivalence, qui transitent vers la bande de conduction . La transmission décroit rapidement et s'annulée.

Dans visible, la transmission est élevée, tandis que l'absorption est faible .

Dans infrarouge,la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée.[27]

le courbe suivant résume les différent zones de transmission de ZnO no dopé et ZnO dopé avec Al.

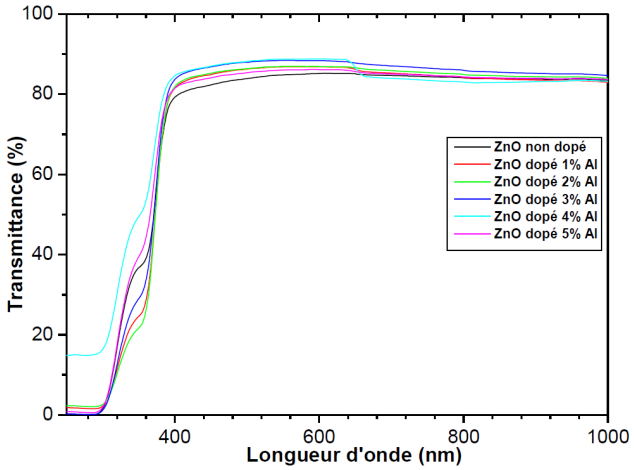


FIGURE 1.8 – Spectres de transmission des couches minces de ZnO dopées Al à 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% recuites à 550 °C.
[3]

On remarque qu'avec l'augmentation du dopage il y a augmentation de la transmission pour les films dopés de 1 à 4%, par contre le dopage à 5% fait diminuer la transmission. [3]

1.7.4.1 indice de réfraction

L'indice de réfraction n de ZnO, qui est définit comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le vide ($c = 3.10^8$ m/s) et dans le ZnO

massif (v), est égale à : n=c/v=2 . En couches minces il a une valeur comprise entre 1,7 et 2,2.La valeur de l'indice n et du coefficient d'absorption dépendent des conditions d'élaboration des couches.[28]

Les indices de réfraction des films sont déterminés à partir des valeurs des transmissions correspondantes à la position du premier minima de la transmission.[29]

$$n = \sqrt{n_0 n_2}\left(\frac{1+\sqrt{1+T_{min}}}{\sqrt{T_{min}}}\right) \tag{1.1}$$

n_0 : Indice de réfraction du vide.

n_2 : Indice de réfraction du substrat.

D'autre part, à travers le spectre de transmission, on peut également calculer l'épaisseur des couches minces d'oxyde de zinc. L'épaisseur d [nm] est calculée à partir des franges d'interférence apparaissant sur le spectre de transmission dans le visible, en utilisant la méthode de Swanepoel par la formule suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1\lambda_2 - n_2\lambda_1)} \tag{1.2}$$

λ_1 et λ_2 représentent les longeurs d'onde [nm], correspondant au deux franges d'interférence.

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des couches minces et de l'air respectivement.[19]

1.7.4.2 Le coefficient d'absorpation

Le coefficient d'absorption optique α est défini par le rapport entre l'absorbance et la longueur du chemin optique parcouru par une onde électromagnétique dans un milieu donné.

le coefficient d'absorption s'obtient à l'aide de la relation suivante :[19]

$$\alpha = -\left(\frac{1}{d}\right)\ln T \tag{1.3}$$

la figure (1-15) montre l'influence de la longueur d'onde et du dopage sur α[3]

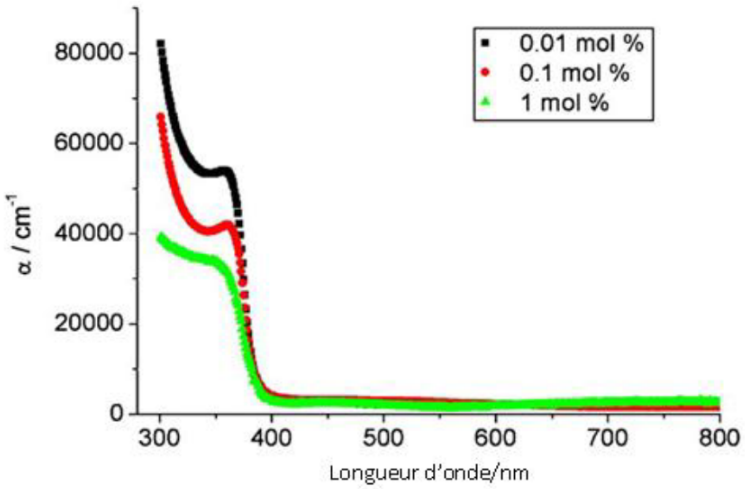


FIGURE 1.9 – Coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde.[3]

on remarque que le coefficient d'absorpation dans la région ultraviolette est plus grand que ceux de la région visible et diminuent avec l'augmentation du dopage.

1.7.4.3 Energie de gap

a l'aide d'un specture de transmission , nous sommes capables de déterminer une énergie de gap dans la permiere zone de Brillouin , en utilisant l'equation de Tauc suivant :[30]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{1.4}$$

$h\nu$: l'énergie de photonique des photons incidents .

α :le coefficient d'absorpation.

E_g :l'énergie de gap.

A : constant.

1.6.4 Proprétiés éléctriques

l'oxyed de Zinc (ZnO) est un materiau binaire nontoxique en comparaision avec le Csd , semiconducteur à gap direct , la largeur de la bqnde interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage,il est au tours de 3.3eV et se caractérise par un coefficient de transmission de 90% environ dans le spectrevisible.[4]

le ZnO présent une conductivité éléctrique naturelle de type n qui est due à la

présence des atomes de zinc intersitisiels .[31]

Le tableau suivant résume quelques propriétés éléctriques de ZnO [32]

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite 4.2 K	3.4eV
Largeur de la bande interdite à300 K	3.34 ±0.02(eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	$200cm^2/V.s$
Densité d'états dans BC	$3.7110^{18}cm^{-3}$
Densité d'états dans BV	1.1610^19cm^{-3}
Résistivité maxi male	$10^6\Omega.cm$
Résistivité minimale	$10^{-1}\Omega.cm$

TABLE 1.7 – Quelques propriétés électriques de ZnO

Cependant, il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par le dopage : soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) .[26]

Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^-, Cl^-).[33]

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de $10^{-4} - 10^9\Omega cm$. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques comme des traitements thermiques et taux de dopage.[17]

M. Sahal a étudié l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration du dopant(Al).[34]

La courbe suivant montre que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation du dopant (Al).et atteint sa valeur minimale de $9\Omega cm$ à une concentration de 2 % d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau.[34]

M. Bouderbala et al. ont montré que la mobilité dépend de la température de recuit in-situ et de la taille des cristallites du ZnO. Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 C, la mobilité du ZnO passe environ de $10cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $22cm^2V^{-1}s^{-1}$ alors que la taille des cristallites augmente de 145 nm à 275 nm . Au delà de 300 °C,les auteurs constatent d'une part que la mobilité diminue de $22cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $19cm^2V^{-1}s^{-1}$

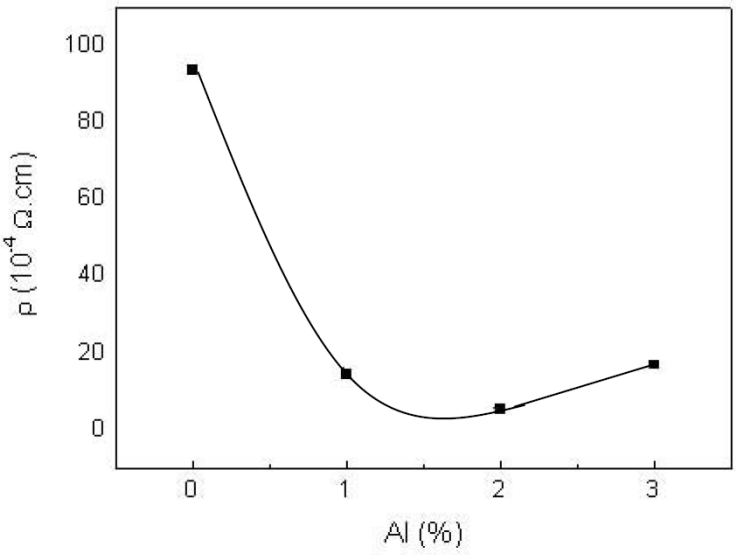


FIGURE 1.10 – Résistivité électriquedel'oxyde non dopé et dopé à l'aluminium en fonction de la concentration du dopant (Al)
[34]

et d'autre part que la taille des cristallites diminue de 275 nm à 270 nm. Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction de la température de dépôt. En effet, lorsque la taille des cristallites augmente, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion par les joints des cristallites devient prépondérante, et a pour conséquence de diminuer la mobilité des porteurs de charge.[35]

1.6.5 Propriétés élastiques

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm, le ZnO présente une dureté d'environ 5 GPa .[36]Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique. Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette pro-

priété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique .[37]

1.6.6 Propriétés thermiques

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches . Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

1- Le coefficient de la dilatation thermique noté α_{ij} est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc en structure hexagonale, le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions. Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction, par exemple $6,0510^{-6}C^{-1}(\alpha_{11})$ et$3,5310^{-6}C^{-1}(\alpha_{33})$ à 0 °C, ou bien$3,210^{-6}C^{-1}(\alpha_{11})$ et $3,910^{-6}C^{-1}(\alpha_{11})$ à 40 °C . 2- La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de $15Wm^{-1}K^{-1}$.

3- La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de 1 °C la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, une valeur de $519Jkg^{-1}K^{-1}$ pour la capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé sur un substrat de verre à la température ambiante a été obtenue dans l'étude de Kh.T.Igamberdiev et al.[17]

1.6.7 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un 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 son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S, CO_2, H_2, CH_4) . En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène , ou encore l'oxydation des phénols [38].

Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique de l'oxyde de zinc. Nous avons montré dans un premier temps ses principales applications possibles qui concernent les capteurs de gaz, les cellules solaires, les diodes luminescentes. Les performances de ces applications dépendent directement du mode de préparation du matériau. Dans un second temps, nous avons présentées les Procédés expérimentaux de fabrication de ZnO en différentes formes enfin nous avons fait une présentation de ses propriétés structurales, électriques, optiques et thermiques afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ce matériau dans certains domaines.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation

2.1 Introduction

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD . La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique.

Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur CVD .[39]

2.2 Procédés expérimentaux de fabrication de ZnO en différentes formes.

Le fondateur de la cristallogenèse scientifique est le professeur A. Verneuil. Dans un compte-rendu àl'Académie des Sciences en 1904, il décrit une technique de croissance par fusion à la flamme qui lui permet d'obtenir les premiers monocristaux de saphir et rubis . En 1916 Jan Czochralski réalise la première expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin à partir d'un bain fondu . Puis de nouvelles techniques de croissance apparaissent : Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger(1936)...

dans ce parti,nous décrirons les principales techniques de croissance cristalline ,ces techniques sont classés en deux familles :la croissance cristalline rapide utilisé pour les cristaux a fusion congruente ,puis puis les techniques à croissance lente adaptées aux cristaux à fusion non congruente.[6]

2.2.1 Méthodes à croissance des massifs

1.4.1.1 Méthode Verneuil

On l'appelle aussi méthode de fusion à la flamme. Elle servait à fabriquer des pierres précieuses. Elle a été découverte par le scientifique Auguste Verneuil. Le principe de base de cette technique repose sur la dissolution de la poudre de la substance à cristalliser dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique. Son mouvement est régulé par le choc périodique d'un petit marteau et après passage dans le brûleur Soudage La poudre fondue cristallise sur un germe, celui-ci est posé sur un support mobile bas et protégé par un moufle réfractaire qui entoure le cristal émergeant. [6]

1.4.1.2 Méthode Czochralski

Le procédé de Czochralski (prononcé « Tchokhralski »), développé en 1916 par Jan Czochralski, est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grande dimension (plusieurs centimètres),cette méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est placé dans une « navette » suspendue au-dessus du liquide par une tige. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner (à vitesse très lente). L'opération se passe sous atmosphère neutre (argon ou azote) pour éviter l'oxydation .[40]

1.4.1.3 Méthode Bridgman-Stockbarger

Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins, les métaux de transition et de fluorures. Le matériau à cristalliser est placé dans un creuset que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (Tf). Le creuset est alors translaté lentement au moyen d'une tige support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Afin d'assurer un bon gradient de température et assurer une interface solide-liquide la plus homogène possible, un écran

thermique peut être utilisé pour bien délimiter les deux zones. Pour ces matériaux l'utilisation d'un creuset en graphite est particulièrement adaptée et d'une réalisation aisée. Le creuset à base conique en pointe qui permet un bon contrôle du début de croissance en favorisant le démarrage d'un cristal unique. Un germe peut également être placé dans un appendice situé à la pointe du creuset. La croissance de matériaux du type oxyde se heurte à la problématique du creuset et en particulier au démoulage souvent difficile des cristaux. Le choix du mode de chauffage dépend des matériaux et des conditions de croissance nécessaires. Il existe aussi bien des fours résistifs (résistance en graphite par exemple) que des fours à chauffage inductif. Les vitesses de translation sont de l'ordre de quelques millimètres par heure. Cette méthode est particulièrement adaptée à une cristallisation industrielle : gros cristaux, cristaux en forme ou plusieurs cristaux simultanément.[19]

1.4.1.4 Méthode de fusion de zone

La méthode de la zone fondue (verticale ou horizontale) est surtout considérée comme une méthode de purification des matériaux. Elle peut cependant être utilisée pour la croissance de monocristaux. Dans ce cas, le matériau est préparé sous forme d'un barreau polycristallin, monté généralement verticalement sur un support, dont une partie va être fondue localement , Le bain fondu est suspendu comme une goutte entre les deux parties du barreau. Cette zone fondue est ensuite déplacée lentement, traverse le barreau et par refroidissement un monocristal peut être généré à partir de la zone non-fondue du barreau ou sur un germe amené au contact du barreau si une de ses extrémités a été fondue.On parle alors de méthode de la zone flottante puisque la zone fondue créée dans le barreau est supportée par les forces de tension superficielle du liquide. Il n'ya donc pas de creuset comme source de contamination et cette méthode, délicate àmettre en œuvre, fournit des cristaux de haute pureté.[6]

2.2.2 Méthodes de la croissance de films minces

1.4.2.1 Croissance en solution aqueuse

La cristallisation en solution aqueuse est utilisée pour tous les cristaux solubles dans l'eau. Lasursaturation de la solution peut être obtenue, soit par abaissement graduel de la température, soit par évaporation progressive et contrôlée de l'eau . Dans le premier cas il s'agit d'assurer très précisément la décroissance en température (0,01 à 0,1 °C/jour) pendant plusieurs mois. Les cristaux formés peuvent présenter des tensions dues aux variations de température. Dans le second cas, la croissance se fait à température constante, mais il est difficile de contrôler l'évaporation constante pour maintenir avec une précision suffisante la vitesse de cristallisation.La croissance en solution aqueuse est utilisée pour la production d'halogénures alcalins, HIO3,et des cristaux de la famille du KDP (KH2PO4 ou dihydrogénophosphate de potassium). [6]

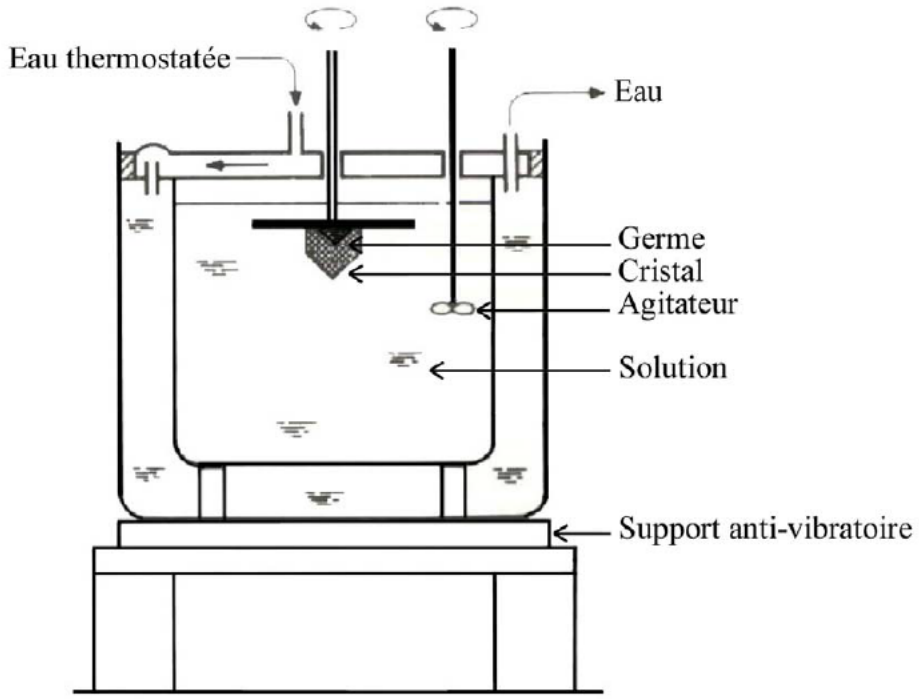


FIGURE 2.1 – Principe de la méthode de croissance en solution aqueuse.[6]

1.4.2.2 Croissance en solvant (flux)

Les méthodes de croissance en flux sont voisines des méthodes de croissance en solution aqueuse. Le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel (solvant) et le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide. Le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté.

C'est un des avantages de la méthode, surtout pour les matériaux fondant à très haute température. La difficulté principale de cette méthode est le choix du solvant. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. Les flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de bore, de bismuth ou le fluorure de plomb, de calcium ou de sodium .Plusieurs cristaux utilisés en optique non-linéaire – KTiOPO4 (KTP), BaB2O4 (BBO), LiB3O5(LBO)...[6]

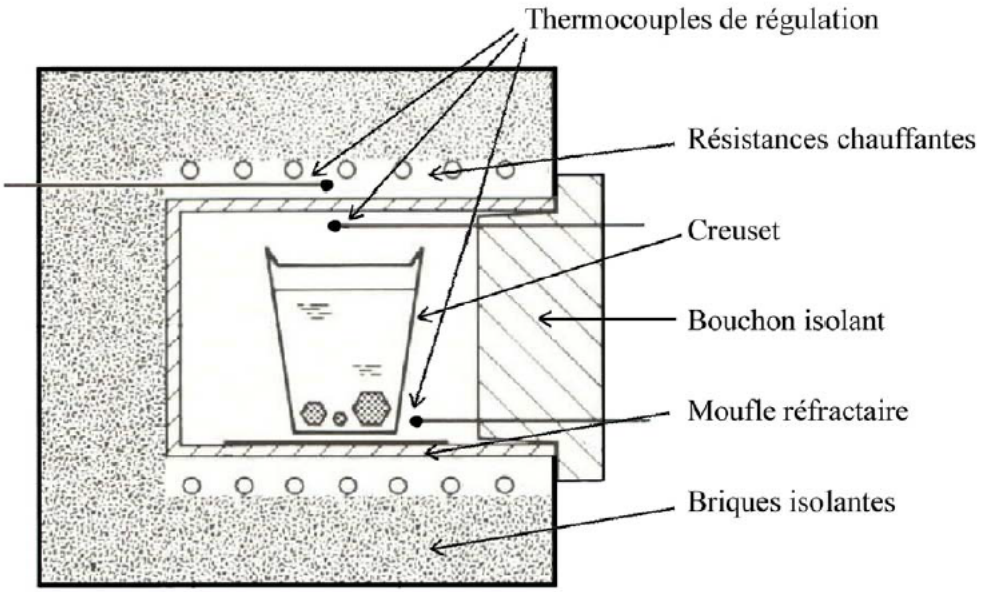


FIGURE 2.2 – Principe de la méthode de croissance dans le flux.[6]

2.3 Techniques de la croissance cristalline de couches minces.

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Les méthodes d'élaboration peuvent être classées en deux catégories :

- méthodes physiques .

-méthodes chimiques.

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme suivant :[37]

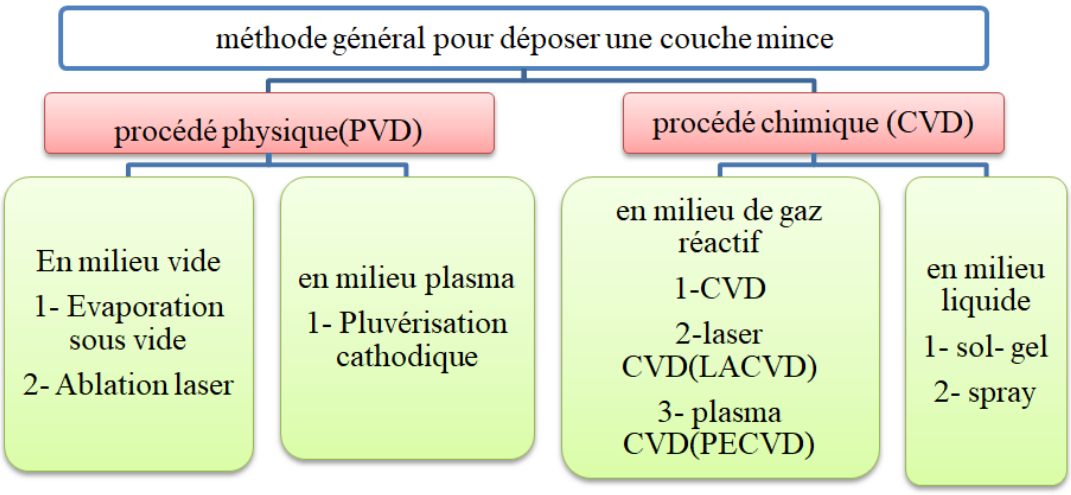


FIGURE 2.3 – Méthodes de dépôts des couches minces

2.4 Procédés physiques(PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couchemince recherchée. Dans la partie suivante nous exposerons de façon générale le principe de quelques méthodes de dépôt utilisées actuellement.[41]

2.4.1 Évaporation réactive

L'évaporation du matériau à déposer est obtenue en le chauffant par l'un des différents moyens : effet Joule, faisceau d'électrons ou faisceau laser. Afin d'augmenter la vitesse du film mince, l'évaporation est réalisée sous vide poussé (pression de 10-3 à 10-4 Pa). Lorsque la pression n'est pas assez basse, le sédiment est peu collant et souvent amorphe. Le flux de vapeur étant à la fois localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de donner au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à

la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. [37]

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à10-6 torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJM, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.[7]

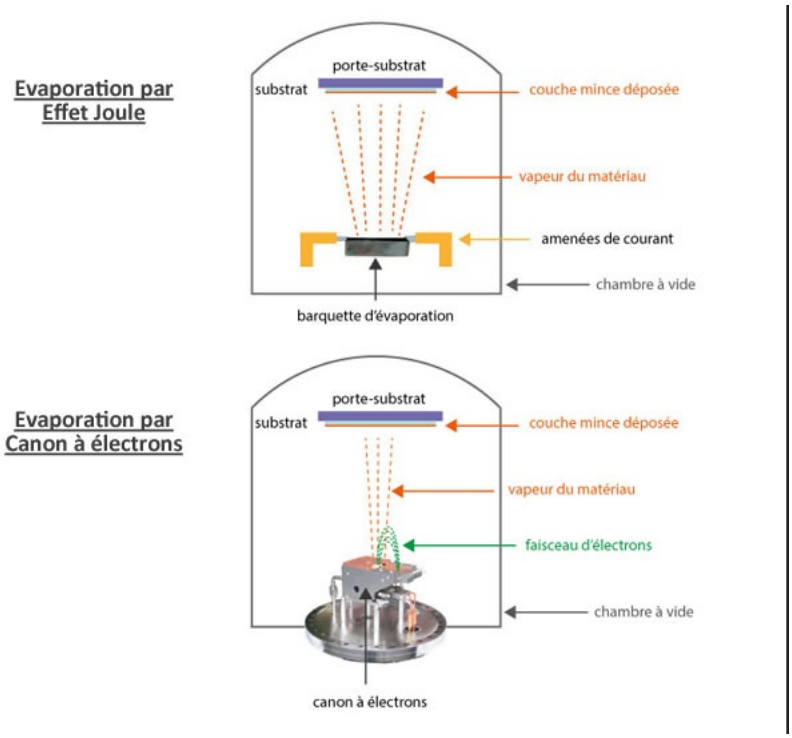


FIGURE 2.4 – Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons et l'effet joule

2.4.2 Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition,) a été utilisée pour la première fois par Smith et Turner en 1965, afin de déposer des films minces sous vide, en utilisant

un laser pulsé à Ruby . Cette technique consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer, en rotation. Lorsque la puissance du laser est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, pour former un nuage de matière (panache plasma) qui va se déposer sur le substrat chauffé placé en vis-à-vis. La longueur d'onde du laser utilisé est dictée par les caractéristiques d'absorption du matériau à déposer. Le processus d'ablation laser peut être décrit suivant quatre grandes étapes : 1. L'interaction photon laser-cible.

3. L'expansion du panache.

2. La formation du panache plasma.

4. L'interaction panache plasma-substrat.

Actuellement, ce procédé est utilisé pour déposer des films diélectriques presque cristallins. Les avantages principaux de cette technique sont :

1- La production des espèces à hautes énergies améliore la qualité des films conçus.

2- Excellent transfert de la stoechiométrie entre la cible et le matériau déposé.

En revanche :

1- Le système de dépôt est compliqué et couteux.

2- Il n'est pas évident de trouver toujours le laser qui répond aux caractéristiques optiques du matériau à déposer.

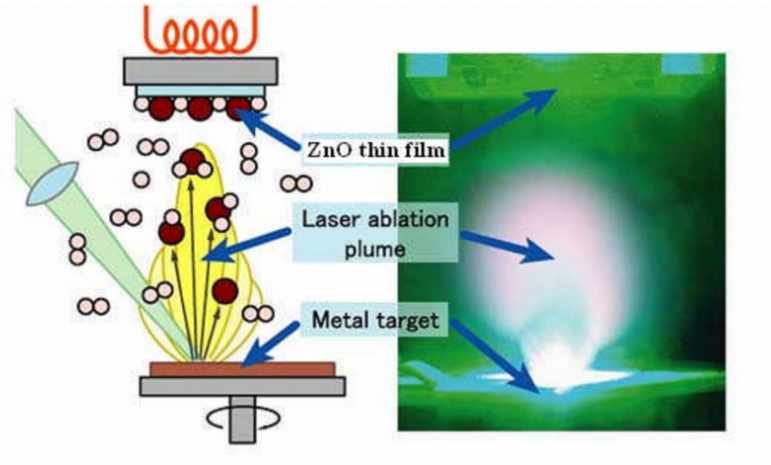


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de l'ablation laser [18]

2.4.3 Pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique consiste à expulser des matériaux après que des particules (atomes ou ions) ont impacté le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous la forme d'une plaque circulaire ou rectangulaire, qui est fixée par collage ou soudage cathodique. Celui-ci est relié à une source d'alimentation en courant continu ou alternatif selon le type de matériau à déposer. Une anode servant également de porte-substrat est placée parallèlement à la cible, à quelques millimètres de distance Voici les étapes d'un dépôt par projection cathodique. en couche mince :

-1- Insertion de gaz argon dans la canette.

-2- Polarisation de la cathode (cible) avec une tension continue.

-3- Une décharge électrique se produit et produit un plasma d'argon.

-4- Les ions positifs Ar + sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible.

-5- Ils viennent bombarder la cible.

-6- Les électrons se dirigent vers l'anode et poussent le plasma.

-7- Un fort champ électrique est créé entre l'anode et la cathode (les électrons et les ions ont des vitesses différentes).

-8- Les ions positifs Ar+ sont accélérés par ce champ vers la cathode.

-9- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en enlevant atomes, ions et électrons.

-10- Les atomes éjectés se déposent sur le substrat.

Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stoechiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible . L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiquesréduites.[41]

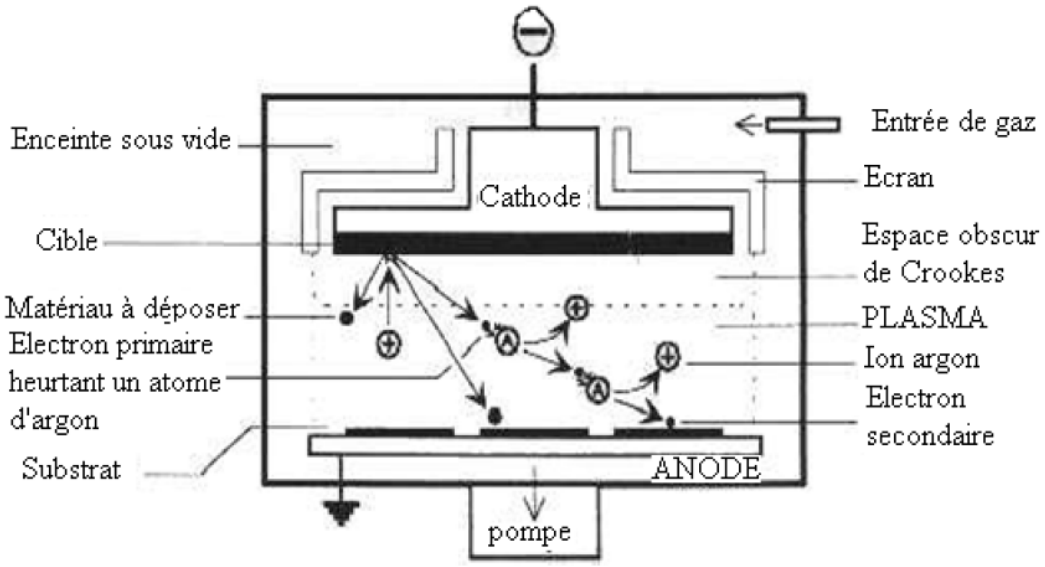


FIGURE 2.6 – Schéma du principe de la pulvérisation.[7]

2.5 Procédés chimiques

Nous avons choisi les techniques qui sont actuellement la base de l'industrie microélectronique. La pyrolyse par Spray, , Sol-gel et CVD sont les techniques les plus connues dont une description complète de chaque technique sera détaillée.[19]

2.5.1 Pyrolyse par Spray

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie

du verre [42] et dans la production de pile solaire . La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :

$$MeCl_x + yH_2O \rightarrow MeOy + xHCl \tag{2.1}$$

Me : métale L'équipement typique de la méthode du spray pyrolyses se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrasons .

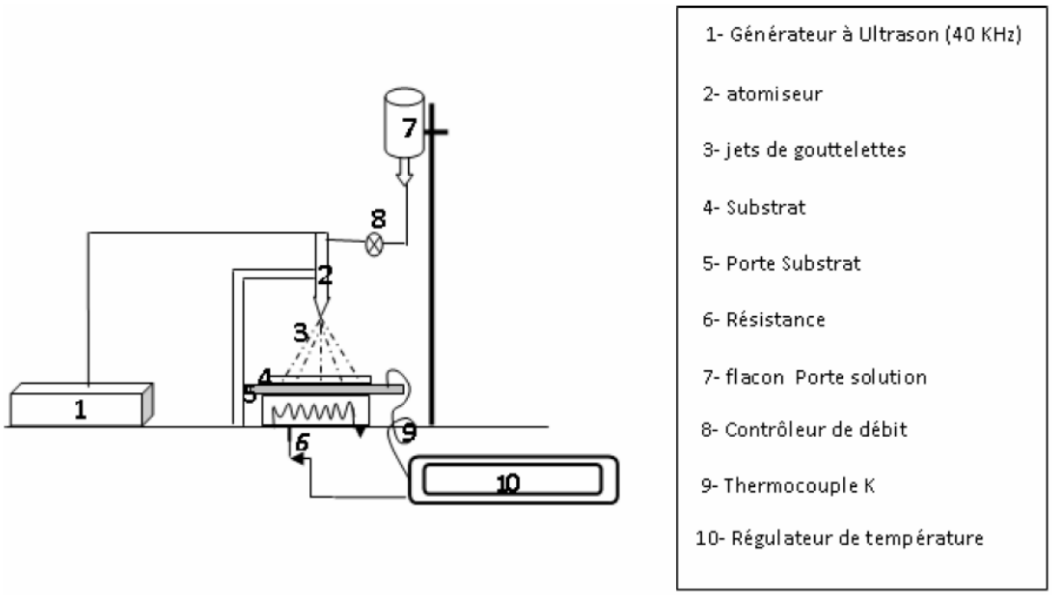


FIGURE 2.7 – Schéma de la technique de pulvérisation spray.[4]

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé. - sa nature chimique, et les traitements subis en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt.

- De la température opératoire.[4]

2.5.2 Sol-Gel.

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques, il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basse que celle des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel).[43]

2.5.3 Technique de la croissance cristalline par la méthode CVD

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur reposent sur la formation d'un film sur un substrat à partir d'interactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses via une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à précipiter sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans un récipient où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur depuis le substrat soit par effet Joule, induction, rayonnement thermique, soit laser. Les procédés CVD permettent de former des dépôts de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de regroupement les plus couramment utilisées sont : -Précipitation par décomposition de composés organiques minéraux (MOCVD) soit à pression atmosphérique, soit à pression réduite.

-Dépôt par pyrolyse d'aérosols, également appelé « pyrolyse par pulvérisation » de solutions aqueuses ou alcooliques de sel, cette technique est largement utilisée notamment pour les oxydes car les sédiments se produisent sous atmosphère normale.

- Dépôt de couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et photo-ALE.

- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), image CVD et dépôt par électrophorèse de films TCO « nanofils ».

La technologie CVD présente des avantages : - Un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes d'aspect et de sensation.

-laisser cristalliser les membranes sans recourir à un recuit.

- Contrôler la composition lors du dépôt, obtenir des dépôts d'épaisseur et de composition uniformes ainsi qu'une excellente adhérence.

La technologie CVD présente de nombreux des inconvénients, par exemple - Des difficultés physiques et des dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux.

La difficulté de sélectionner un précurseur, qui doit être stable en température et suffisamment volatil pour son évaporation.

Mais le principal inconvénient est lié au fait que des flux importants de gaz hautement toxiques et potentiellement explosifs sont générés lors de la sédimentation. Il est donc nécessaire d'adjoindre à ce dispositif un système d'évacuation des gaz toxiques garantissant une limite de toxicité inférieure au minimum lors de leur rejet dans l'atmosphère.[18]

2.5.4 Technique de la croissance cristalline PECVD.

la techniques de croissance cristalline est PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor déposition) se composé de quatre compartiments chaque d'entre eux réalisé une fonction complémentaire pour une déposition de ZnO pur et dopé àl'aluminium.

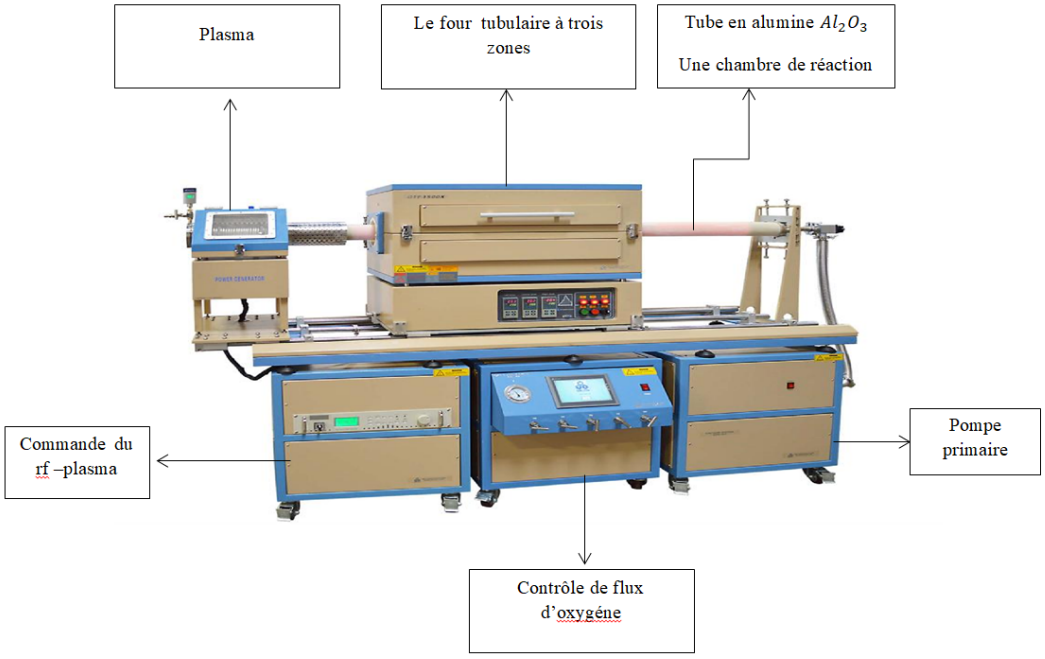


FIGURE 2.8 – Technique de la croissance cristalline PECVD

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

Le four est une partie très importante du PECVD Il a une longueur totale de 60 cm et est composé de trois zones chaque zone est séparée de 2 cm et sert à augmenter la température de 0°C à 1500°C. Le four contient un tube d'alumineAl_2O_3 qui sert de chambre de réaction et de canal pour les gaz. Le chauffage continu est maintenu par la puissance d'entrée : 208-240V, monophasé maximum 6,6KW (FIG 2-9).

Dans le système four, on utilise la courbe de chauffage T(°C) en fonction du temps t(min) pour respecter les étapes de chauffage, le four exécute automatiquement lesétapes de chauffage après avoir réglé le programme de chauffage dans la 1ére et 3éme zones. Pour arriver à la température de déposition de 400 °C, le four suit une procédure de

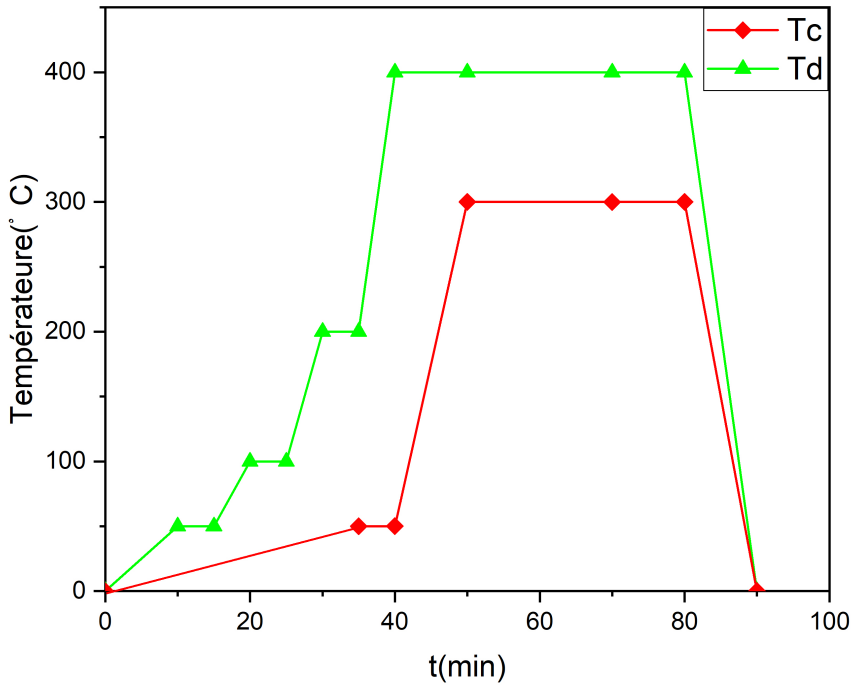


FIGURE 2.9 – Modèle de programme de chauffage des substrats et de précurseur.

chauffage lié au modèle de programme de chauffage (Figure 2-9), quand c'est programmé avant le lancement du chauffage. Nous avons programmé la température de la troisième zone ou se trouve le creuset sur la température de 300 °C, et la température de la première zone sur la température de400°C, sachant que la déposition se fait à t=90 min

après le départ de chauffage.

B. Contrôle du flux d'oxygéne

Cette module se compose de cinq vannes pour permettre l'entrée et la sortie des gaz, un écran tactile, un indicateur de pression de gaz et un manomètre à l'intérieur de la chambre de réaction.

Cinq vannes et micro vannes sont utilisées pour contrôler les gaz entrant et sortant de la chambre de réaction.(Figure 2-10) Il y a une chambre arrière qui contrôle le flux

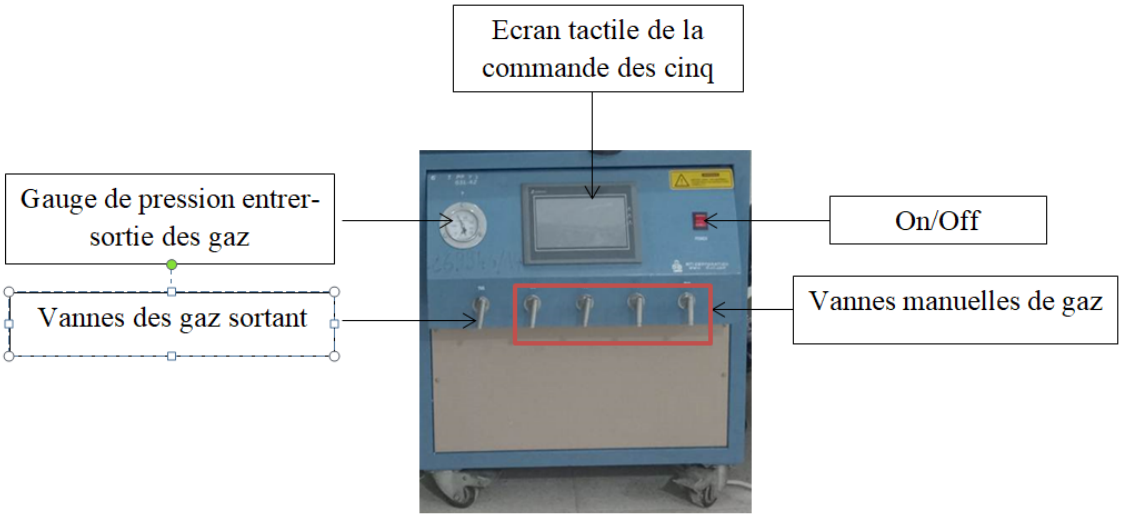


FIGURE 2.10 – Contrôle de flux des gaz.

d'air. A noter qu'un savoir-faire est absolument nécessaire pour certifier cet équipement.

L'écran tactile commande le contrôle de l'entrée des différents types des gaz par quatre vannes. Il nous permis de faire entrer, de faire sortir et de mélanger les gaz dans la chambre de réaction par la cinquième vanne(Figure 2-12)

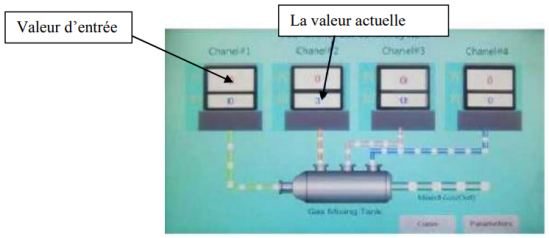


FIGURE 2.11 – Système de contrôle des gaz

Pour faire pénétrer 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 on ouvre la vanne correspond pour notre cas. On va utiliser une seule vanne c'est la vanne qui assure la rentrée de gaz d'oxygéne



FIGURE 2.12 – Microvanne utilisées pour le contrôle de flux de gaz

C.Générateur de plasma

Un générateur de plasma de PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) est un dispositif utilisé pour le dépôt de couches minces sur des substrats. Il se compose d'une source de puissance RF, d'électrodes, d'une chambre de réaction, d'un système de pompage et de gaz réactifs. Lorsque la puissance RF est activée, un champ électromagnétique est créé, ionisant les gaz réactifs et générant un plasma. Les espèces réactives du plasma interagissent avec les substrats, permettant le dépôt contrôlé de couches minces. Les paramètres tels que la pression du gaz, la composition du mélange de gaz réactifs et la puissance RF peuvent être ajustés pour obtenir les caractéristiques désirées du dépôt de film mince.

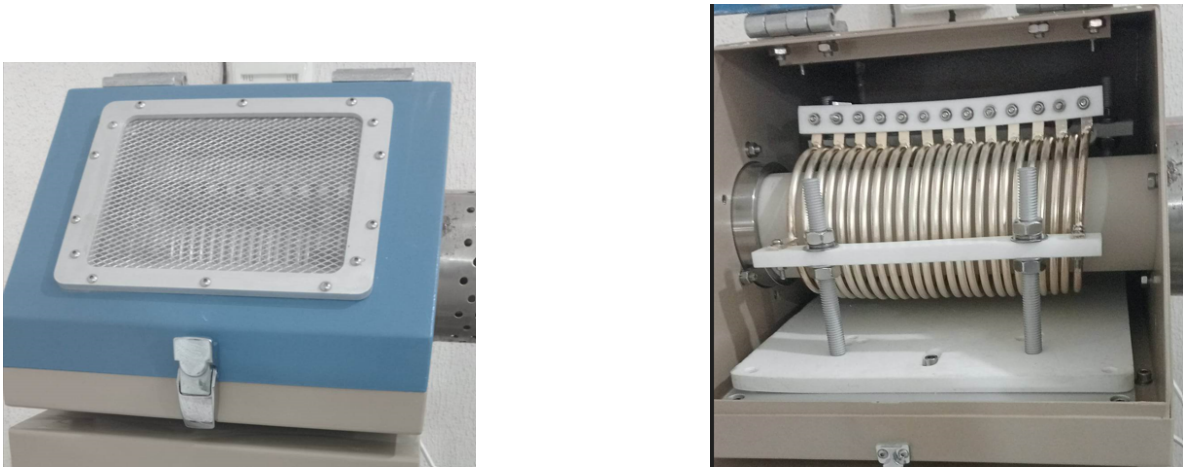


FIGURE 2.13 – Générateur de plasma

D. Vide primaire

Avant le démarrer le four, nous avons crée un vide de $10^{-}3$ torr dans la chambre de réaction pour éliminer toutes les impuretés dans le tube d'Alumine par une pompe primaire (Figure IV.6).

E. Cinétique de la technique PECVD

On commence la procédure d'élaboration par l'introduction des échantillons dans la 3éme zone et le précurseur initial dans la 1ère zone du four. Après on crée un vide primaire de 10-3 torr dans la chambre de réaction, on démarre le programme de chauffage des deux zones simultanément, une fois la température stabilisée à 400°C, on introduit l'air avec un débit qui varie de 10 à 100 sccm. A la fin du temps de dépôt (10 min) on ferme la vanne de l'air et on laisse la pompe en marche sachant que le four commence refroidis après palier de (400°C) automatiquement.

2.5.5 Préparation des substrats et leurs supports

Les couches minces d'oxyde de zinc dans ce travail sont déposées sur un type de substrat, et le verre a été choisi comme substrat de dépôt en raison de la bonne compatibilité entre le coefficient de dilatation thermique $\alpha_{verre} = 85.10^{-7}K^{-1}$ et $\alpha_{ZnO} = 6,5.10^{-6}k^{-1}$ De plus, nous utilisons le verre pour réduire les contraintes à l'interface du substrat, pour des raisons économiques, et aussi par transparence pour les caractérisations op-

tiques des couches minces.

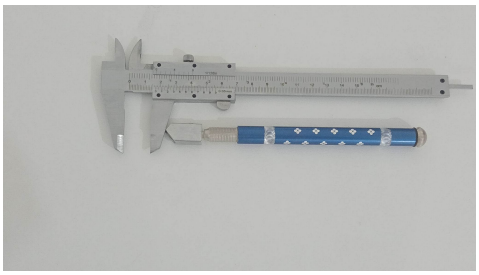
La préparation des substrats avant le dépôt de ZnO est premiére étape importante pour enlever les impuretés recouvrant la surface de substrat (les poussières, les graisses, les impuretés organiques et autres. . ...).

Cette expérience a été menée dans les laboratoires du rez-de-chaussée du Pôle Universitaire Wazzra, comme suit :

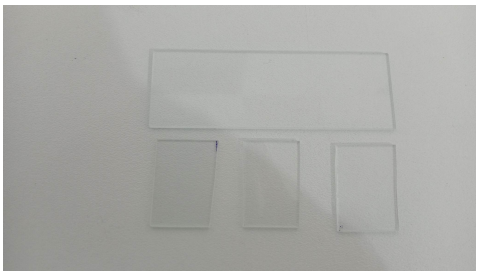
A. Découpage

Le couche mince est déposé sur des substrats qui respect les dimensions de la chambre de réaction aux dimensions (81 x 73 x 2133) mm.

Nos substrats sont obtenus par découpe de lames de verre de dimensions (12 x 1 x 20) mm. La figure 2.14 représente les outils utilisés dans cette étape.



(a) Outils utilisés



(b) Lames de verres

FIGURE 2.14 – Découpage

B. Nettoyage

Le nettoyage des substrats est une étape nécessaire pour éliminer toutes les impuretés, pour obtenir une parfaite adhésion des couches minces déposées. A cet effet, les substrats sont nettoyés dans un bécher en présence d'un coussin chauffant et d'agitation mécanique

-Premiére étape : plongées de lames de verre dans l'acide chlorohidrique (HCl) de concentration (36-37%) et sous l'influence d'un effet de vibration mécanique pendant 5-10min HCl qui travaille sur attaquer et eliminer les impurétés qui sont à forte laisions à l'interface.

-Deuxiéme étape : les substrats sont plongés dans l'eau distillée (pH=7) , l'eau distillée est éliminer les traces de découpage et les impuretés à l'interface de substrat

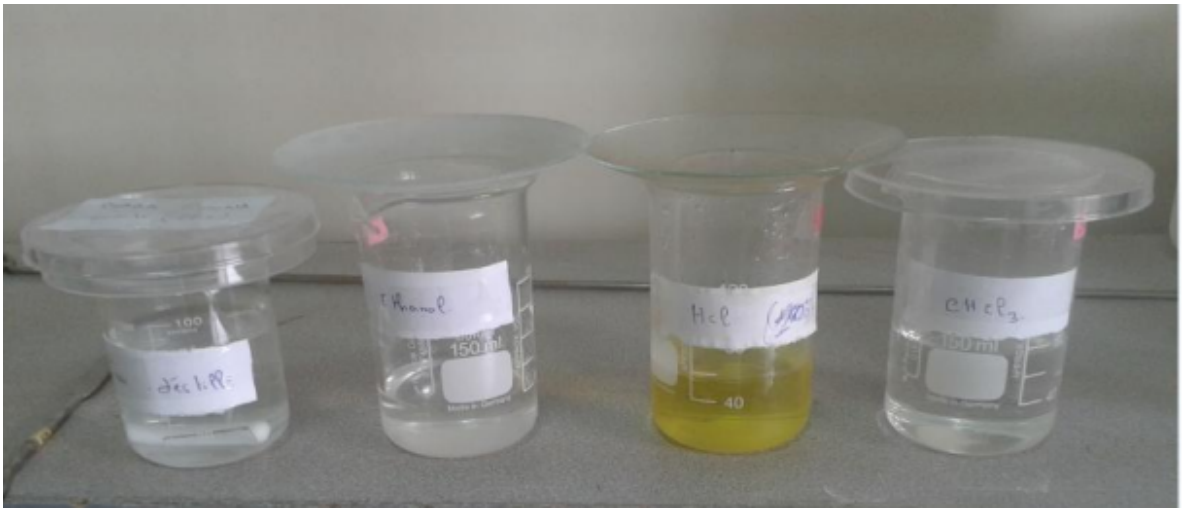


FIGURE 2.15 – Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports.

qui sont des laisions faibles.

-Troiséme étape :on met les substrats dans une solution d'éthanol(CH_3CH_2OH) à 99,9% pendant 5 minutes pour éliminer les impuretés sur les substrats par évaporation car ce produit est volatil.

- Aprés les nettoyés dans l'éthanol ,sont rinces par l'eau distillée pour éliminer les traces de nettoyage pendant 5minutes.

-Quatrième étape : nous immergeons les substrats dans du méthanol(CH_3OH)à une concentration de 99,9% dans les mêmes conditions de nettoyage à l'éthanol.

- Dernier étape de nettoyage avec l'eau distillée pendant 5min.

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



FIGURE 2.16 – Séchage

La figure2.17.a montre une image de microscopique des substrats en verre avant nettoyage sur lesquelles on observe toutes sortes de traces.

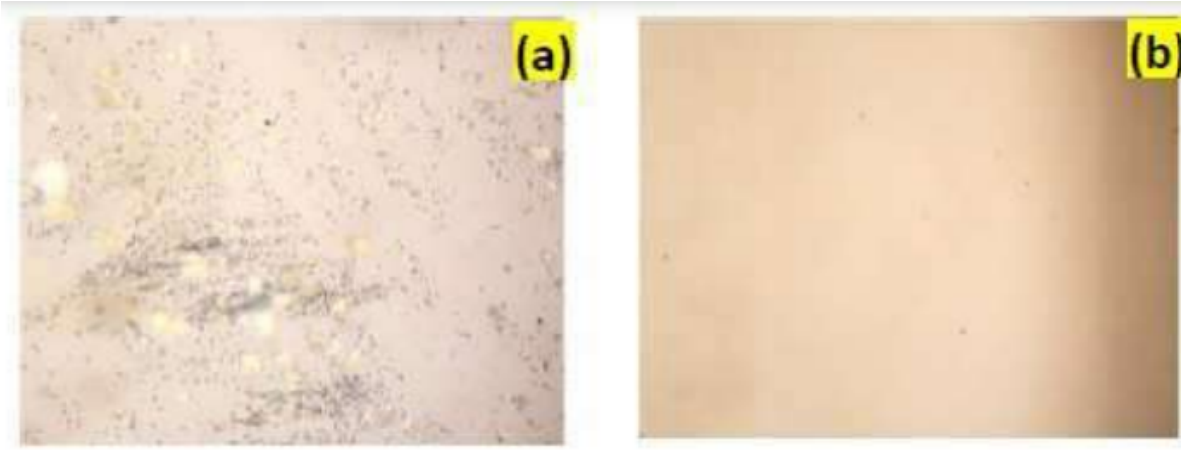


FIGURE 2.17 – Etat de la surface des substrats en verre (a) avant et (b) après nettoyage

D. Préparation de la solution initiale

La déposition des couches minces de l'oxyde de zinc pur et dope àl'aluminium sur les substrats préparés nécessite l'utilisation le déchlorure de zinc $ZnCl_2$ et de chlorure de aluminium hydraté ($AlCl_3 - 6H_2O$) Comme précurseur initial.

D.1. Précautions de manipulation

Lorsqu'on travaille au laboratoire, on utilise des produits chimiques qui sont dangereux et toxiques, donc on doit êtres plus prudent. Pour cette raison il faut toujours



FIGURE 2.18 – Outils de précautions.

se protéger en portant une blouse, des gants adaptés, des lunettes de protections et la muselière (figure IV.12) dans la quelle on peut travailler en toute sécurité.

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

Nous avons utilisé comme précurseur initial le $ZnCl_2$ puisque il est le moins chére 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
Température de ébullition	732°C
Couleur	Blanc
Densité	2.97 g / ml à 20°C
Systéme cristalline	Hexagonale
Indice de réfraction	1.683-1.773

TABLE 2.1 – Propriétés chimique et physique de chlorure de zinc

Au départ, on pése une masse de 5g de chlorure de zinc avec une balance (**Scout**) où le degré de l'incertitude est de l'ordre 10^{-2} g.

Ensuit ,nous avons à diluer le chlorure de zinc dans 10 ml de chlorhydrique à une concentration de 37% pour libérer les ions zinc dans la solution , cette réaction chimique est effectuée dans un bécher à 90°C sans agitation mécanique pendant 5min.

D.2. Précurseur initial($AlCl_3 - 6H_2O$) pour le ZnO dopé Al.

La source des éléments de dopage qui est chlorure de aluminium hydraté ,nous présentons ci- dessous les différentes propriétés chimique et physique de chlorure de aluminium hydraté :

Propriétés chimique et physique de chlorure de aluminium hydraté	
Formule	$(AlCl_3 - 6H_2O)$
Masse molaire	133.341 g/mol
Masse volumique	2.44 à 2.48 g/cm^3
Températeure de fusion	190°C
Températeure de ébullition	182.7°C
Couleur	Blanc
Systéme cristalline	Monoclinique

TABLE 2.2 – Propriétés chimique et physique de chlorure de aluminium hydraté

En premier lieu ;nous commençons par la pesée de différente masse de chlorure de aluminium hydrate selon le pourcantage de dopage suivant :

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

TABLE 2.3 – Masse de chlorure de aluminium hydrate selon le pourcantage de dopage

Aprés ,nous avons à dilué le chlorure de aluminium hydrate dans 5 ml de éthanol à une concentration de 99.9% pour libérer les ions aluminium dans la solution , cette réaction chimique est effectuée dans un bécher à 90°C sans agitation mécanique pendant 5min.

Puis nous avons mélangé les deux solutions.

D.3. Paramétres expérimentaux

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

Condition expérimentales	Valeurs
Températeure de déposition	300°C ,400°C
Temps de déposition	20min
Quantité de chlorure de zinc	5g+5ml(HCl)
Quantité de chlorure de aluminium hydrate	(0.1g ,0.2g, 0.3g,0.4g ,0.5g) + 5ml(ethanol)
Distance entre deux zones	20cm
Dimension de substrat	(12x1x20)mm
Flux d'oxygéne	50sccm
Vide	$(3.34 - 6.37 \times 10^{-2}$)torr

TABLE 2.4 – Paramétres expérimentaux

Conclusion

Dans ce chapitre ,nous avons citer les différents technique d'elaboration de couche mince ,technique physique et chimique ,et nous avons présenté le processus d'elaboration de ZnO pur et dopé à l'aluminium par le technique de la croissance cristalline PECVD et l'ensemble des paramétres expérimentales dans la technique PECVD , les critéres de choix de la méthode dépot par PECVD et la substrat de dépot ,la solution et les conditions de dépot ont été étudiées.

Chapitre 3

Méthodologie et modèles théoriques

3.1 Introduction

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode quantitative qui permet l'étude de la structure électronique par la méthode des principes de base 'ab-intio' en raison de la possibilité de son application à des systèmes quantiques de différentes tailles, allant de plusieurs atomes à plus de centaines de particules et en tant que méthode prometteuse.[44]

La fonction de densité est l'un des théorèmes les plus largement utilisés pour les calculs 'ab-intio' des structures des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces.

Dans sa forme initiale, la théorie de la fonction de densité définit les caractéristiques de l'état de base du système, où la densité électronique joue un rôle fondamental.La méthodologie d'utilisation de la DFT est souvent considérée comme trop longue pour être intégrée dans de multiples programmes, mais le développement récent des fonctions d'échange et de corrélation d'une part, et les progrès significatifs des outils et moyens informatiques d'autre part, qui ont donné plus d'efficacité à la théorie de la fonction de densité de charge et à ses méthodes. C'est ce qui l'a également rendu complet pour englober l'étude de toutes les propriétés des autres matériaux.[45]

3.2 Bref historique de la DFT

Les méthodes de calcul numérique utilisées dans ce travail sont principalement liées à la théorie de la fonctionelle de la densité, qui est basée sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous le nom de premier principe en physique (ab-intio).L'une des premières méthodes de calcul de la structure électronique. L'idée originale de cette théorie est apparue dans les travaux de Thomas,Fermi en 1927, puis elle a été améliorée par Dirac dans les années1930[46] où il a approché l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde Pour un système (fonction à N variable, N nombre de particules) avec sa densité (fonction à une variable), cette approche nous facilite le calcul, mais elle devient moins précise que la méthode Hartree-Fock, alors qu'en 1964

les deux Hohenberg et Kohn ont prouvé[47] que la densité est suffisante pour décrire l'état de base d'un système électronique. En 1965, Kohn et Sham ont développé une méthode pour calculer cette densité.[48]

Actuellement, cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour étudier les interactions noyau-électron des solides.

3.3 Équation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un système cristallin, représentées par l'image d'électrons en mouvement constant autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique représente le cadre idéal pour cette étude. D'un point de vue microscopique, l'équation de base pour décrire la structure électronique d'un système avec un noyau M et des électrons N, qui a une solution, est l'équation élaborée par Erwin Shrodinger en 1925 et a depuis été appelée l'équation de Schrödinger[49], et s'écrit sous la forme :

$$H\Psi(r,R,t) = ih\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,R,t) \tag{3.1}$$

H :L'opérateur hamiltonien du système.

$\Psi(r,R,t)$:Fonction d'onde pour les coordonnées des noyaux $R = (R_I, I = 1, ..., M)$ et les coordonnées des électrons $r = (r_i, i = 1, ..., N)$aussi appelée fonction d'état d'un système .

Pour un système qui n'est pas rationnel, c'est-à-dire indépendant du temps, l'équation peut être réécrite avec des valeurs particulières.

$$H\psi(r,R,t) = E\Psi(r,R,t) \tag{3.2}$$

E : l'énergie totale du système.

La forme correcte de l'hamiltonien H pour un système de noyaux M de charge

Ze et d'électrons N consiste en une somme de cinq termes, respectivement : l'énergie cinétique de chacun des noyaux et des électrons en plus des potentiels des différentes interactions : noyau -noyau Vn-n, électron-électron Ve-e et électron - noyau Ve-n, et écrivez l'hamiltonien de la forme :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee} \tag{3.3}$$

Où :

$$\begin{aligned} T_e &= -\sum_{i}^{n} \frac{h^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ T_n &= -\sum_{I}^{N} \frac{h^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ V_{n-e} &= \sum_{i=1}^{n} \sum_{I=1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \\ V_{e-e} &= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ V_{n-n} &= \sum_{I=1}^{N} \sum_{J>I}^{N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \tag{3.4}$$

ou : ∇^2 Opérateur de laplace

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{3.5}$$

$$r_{iI} = |\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_I}| \qquad , r_{ij} = |\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|, \qquad r_{IJ} = |\overrightarrow{R_I} - \overrightarrow{R_J}|$$

ou $\overrightarrow{r}$ et $\overrightarrow{R}$: ils représentent respectivement les emplacements des électrons et des noyaux.

En raison des nombreux degrés de liberté 3(M+N) et du grand nombre d'interactions impliquées dans ce type de problème, l'étudier avec précision est une tâche plutôt impossible à accomplir. Par conséquent, une des solutions proposées est de recourir à des approximations commodes et brèves.

3.4 Approximation de Born -Oppenhiemer

Il a été démontré expérimentalement que le rapport le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible. Ainsi, l'équation de Schrödinger peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation appelé adiabatique, ou de Born-Oppenheimer, est fondé sur le fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce cas, l'Hamiltonien d´écrit dans l'équation peut donc se réduire a un Hamiltonien électronique et s'écrit sous la forme :

$$H_e = -\frac{h^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{3.6}$$

Les premier et deuxième termes se coupent dans les coordonnées spatiales d'un électron i et le troisième dans les coordonnées d'un électron i et j. L'équation devient(1.5) ainsi :

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e \tag{3.7}$$

La solution de l'équation de Schrödinger pour(1.7) la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes. L'équation des noyaux peut être résolue en résolvant l'équation des électrons. [50]

L'équation(1.7) peut sembler facile à résoudre, mais les interactions de Coulomb entre les électrons rendent difficile la séparation de l'hamiltonien. En raison de ces obstacles, il est devenu nécessaire d'introduire d'autres approximations pour atteindre la manière optimale, pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les composés réels. Les deux premières tentatives ont été réalisées par Douglas Hartree[51] et Vladimir Fock[52].

3.5 Approximations de Hartree et de Hartree Fock

À partir de 1927, Hartree a proposé une méthode qui permettrait le calcul de la fonction d'onde et l'énergie approximative des ions et des atomes. Selon Hartree, les variables électroniques peuvent être séparées par une autre approximation, appelée champ moyen, qui est représentée dans l'étude de l'interaction électron-électron ; Considérant un électron donné, il n'est pas soumis à un potentiel qui dépend des positions instantanées des autres électrons, mais seulement à un potentiel qui correspond à la répartition moyenne des électrons. Cette approximation fait ses preuves lorsque l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne[53]. Dans l'approximation de Born-oppenheimer, le mouvement des électrons est séparé des noyaux, exprimé par Hartree pour la fonction d'onde totale multipliée par le produit de la fonction électronique indépendante appelée produit Hartree (HP).

$$\psi_e(r_1, r_2, ..., r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \tag{3.8}$$

L'hamiltonien(1-7) devient séparable et s'écrit comme la somme de termes identiques pour l'hamiltonien électronique indépendant H_i :

$$H_e = \sum H_i \tag{3.9}$$

L'équation de Schrödinger pour l'électron libre devient :

$$H_i\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \tag{3.10}$$

$$H_i = -\frac{h^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + V_{eff} \tag{3.11}$$

V_{eff} :Correspond à l'énergie potentielle de l'électron.

$$V_{eff} = V_{n-e}(r) + V_H(r) \tag{3.12}$$

ou V_{n-e} :l'interaction électron-noyau.

$V_H(r)$: le potentiel moyen qui produit par les autres électrons est appelé potentiel de Hartree défini par l'équation :

$$V_H(r) = -e \int \frac{\rho(\overrightarrow{r'})}{|\overrightarrow{r'} - \overrightarrow{r'}|} d^3\overrightarrow{r'} \tag{3.13}$$

Le grand mérite de l'approximation de Hartree est qu'elle propose une solution subjective à l'équation de l'électron indépendant(1.10)[54], mais cette solution n'est pas conforme à la réalité, car la fonction(1.8) n'a pas tenu compte du principe d'exclusion de Pauli. En 1930, Vladimir a corrigé ce défaut de l'approximation de Hartree où le principe d'exclusion de Pauli était satisfait en remplaçant la fonction d'onde totale par le déterminant de Slater[55] :

$$\psi_e(r_1, r_2, ..., r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

r_i : variable de position. Cette écriture permet au système de répondre à des conditions asymétriques sur l'échange de fermions et donc de répondre au principe de Pauli. Comme le déterminant(1.14) change de signe lors de la commutation de deux colonnes ou lignes, alors que si deux colonnes ou deux lignes sont identiques ou égales, elles sont absentes dans la preuve du principe de Pauli. Par conséquent, l'équation(1.14) devient la suivante :

$$\psi_e(r_1, ..., r_j, ..., r_N) = -\psi_e(r_1, ..., r_i, r_j, ..., r_N) \tag{3.15}$$

Ainsi, on conclut une nouvelle équation d'onde qui tient compte de la limite d'échange V_{HF}, appelée les équations de Hartree Fock(HF), et on écrit :

$$\left[-\frac{h^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \tag{3.16}$$

avec :

$$V_{HF} = -\sum_i \left[\delta_{ij} \int \frac{d^3}{|r - r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \right]. \tag{3.17}$$

L'équation HF permet d'introduire l'effet d'environnement potentiel (Vhf), appelé limite d'échange, selon lequel chaque électron a tendance à s'entourer de lacunes électroniques qui se repoussent, ce qui entraîne une diminution de l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état de base du système défini par la relation(1.10) et(1.6) celle définie par la relation est l'énergie de l'échange.[56]

L'approximation dite Hartree Fock slater devient graphiquement énorme au fil du temps avec l'augmentation du nombre d'électrons, ce qui rend son application très difficile. Afin de surmonter ces difficultés, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode prometteuse caractérisée par le fait qu'elle est moins coûteuse et plus efficace.[56]

3.6 Théorie fonctionnelle de la densité DFT.

La théorie fonctionnelle de la densité de charge DFT est une méthode de calcul permettant de déterminer les propriétés électroniques afin que la densité de charge $\rho(\overrightarrow{r})$ occupe une place majeure dans la théorie, au lieu de la fonction d'onde de N particules comme c'est le cas dans l'approximation de Hartree fock selon la formule générale de la théorie dans une phrase composée de plusieurs particules interagissant les unes avec les autres, toutes les propriétés sont considérées en fonction de la densité d'état de la base $\rho_0(\overrightarrow{r})$[45].

La densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ est la probabilité d'avoir un électron parmi N autres électrons dans un volume, qui est une valeur observable et peut être estimée expérimentalement, par exemple en utilisant la diffraction des rayons X[57].

La densité électronique est définie par l'intégrale sur la somme des variables de

position $\overrightarrow{r}$ pour tous les électrons :

$$\rho(r) = \sum \int |\psi(\overrightarrow{r}, \overrightarrow{r}_2, ..., \overrightarrow{r}_N)|^2 d\overrightarrow{r}_2 ... d\overrightarrow{r}_N \tag{3.18}$$

C'est une fonction positive pour trois variables de position seulement, cette fonction devient égale à zéro à l'infini et donne le nombre total d'électrons.

$$\rho(\overrightarrow{r} \to \infty) \qquad \int \rho(\overrightarrow{r}) d\overrightarrow{r} = N \tag{3.19}$$

L'idée d'utiliser la densité électronique est apparue dès les débuts de la mécanique quantique dans les travaux de Thomas[58] et Fermi[59] , qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale du système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonction de cette variable. En 1951, Slater[60] a appliqué la même idée de base pour développer plus tard la méthode Hartree Fock Slater. La théorie DFT a été développée par Hohenberg-Kohn[47], où il est parti de l'idée de décrire le potentiel externe des noyauxV_{ext} (et donc l'énergie totale du système) en tant que fonction unique de la densité de charge, et elle est déterminée à partir des équations de Kohn-Sham [48]pour chaque électron du système.

3.6.1 Thoérie Hohenberg et Kohn

La formulation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) s'appuie principalement sur les théories de Hohenberg et kohn, en commençant par la preuve de kohn et Hohenberg sur l'existence d'une compatibilité entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$, permettant la présentation de la première en fonction de la seconde dans le cas de base. donc[47] :

$$E = E[\rho(\overrightarrow{r})] \tag{3.20}$$

Ce théorème est à la base de la théorie fonctionnelle de la densité et explique la raison du nom qui lui est donné. Elle diffère de l'approximation de Hartree Fock qui exprime l'énergie totale d'un système en fonction de la fonction d'onde. En conséquence directe, la densité électronique détermine l'effet hamiltonien du système, et sur la base de l'hamiltonien, les différentes propriétés des matériaux peuvent être calculées[61].

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont démontré que pour un potentiel externeV_{ext} et N électrons, la fonction énergétique prend son minimum lorsque la densité électronique correspond à la densité électronique dans l'état fondamental[45].

$$E[\rho(\overrightarrow{r})] = minE[\rho_0(\overrightarrow{r})] \tag{3.21}$$

La fonction d'énergie totale à l'état fondamental s'écrit sous la forme[45] :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_e xt(r)\rho(r)dr \tag{3.22}$$

$V_e xt$:Potentiel externe appliqué à la particule. $F[\rho]$:est la fonction universelle de Hohenberg et Kohn pour tout système à plusieurs électrons, et comprend l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron[45].

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \tag{3.23}$$

La théorie (HK) confirme la corrélation de la densité avec la fonction de l'énergie totale du système, mais elle n'a pas été en mesure de nous en donner une formule détaillée, outre la difficulté de connaître sa fonction $F[\rho]$.Tous ces obstacles Kohn et Sham ont pu surmonter plus tard.

3.6.2 Théorie deKohn et Sham

Kohn et Sham[48] ont suggéré de remplacer le système réel par un système alternatif d'électrons qui n'interagissent pas entre eux et donnent la même densité électronique

dans le cas de base d'un système réel, et remplacent le potentiel externe $V_{ext}(r)$par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ en connaissant le terme cinétique énergie et énergie potentielle pour le système imaginaire, et la seule limite qui n'est pas définie est l'énergie d'échangeet de corrélation[45].

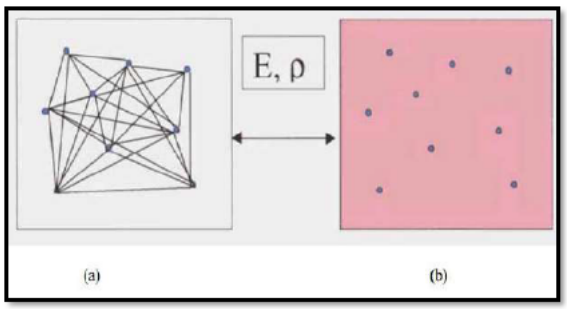


FIGURE 3.1 – a)Un système réel constitué de plusieurs électrons en interaction commune,b)Un système imaginaire composé de fermions indépendants ayant la même énergie et la même densité électronique qu'un système réel
[45]

Nous exprimons la fonction de la densite $F[\rho]$. d'un système par l'expression suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{3.24}$$

Ou : $T_s[\rho]$:C'est l'énergie cinétique d'un système composé de particules indépendantes dans un potentiel effectif dans ce système.

$E_H[\rho]$:C'est l'énergie d'interaction électron-électron.

$E_{XC}[\rho]$:est l'énergie d'échange et de corrélation, définie par la relation :

$$E_{XC}[\rho] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \tag{3.25}$$

L'équation de Schrödinger sous l'approximation de Kohn-Sham prend la forme suivante :

$$\left[-\frac{h^2}{2m_e}\overrightarrow{\nabla}_i^2 + V_{eff}\right]|\psi_i(\overrightarrow{r})\rangle = \epsilon_i\,|\psi_i(\overrightarrow{r})\rangle\,, \qquad i = 1, 2, ..., N \tag{3.26}$$

La seule inconnue dans l'approximation de Kohn-sham est le terme d'échange et de corrélation de E_{xc}, et il est donc nécessaire de lui trouver une expression pour résoudre

l'équation kohn-sham[45].

1.6.2.1 Résoudre l'équation de Kohn-Sham

Les équations KS permettent de passer d'une équation à N particules à une équation à N particules simples en formulant trois équations :

- La premier equation donne une description du potentiel effectif dans lequel se trouvent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \tag{3.27}$$

-La deuxieme équation utilise le potentiel effectifV_{eff}pour n de l'équation de Schrödinger afin d'obtenirψ_i

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \tag{3.28}$$

La troisième équation montre comment obtenir l'intensité d'une fonction d'onde N

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(r)|^2 \tag{3.29}$$

A en juger par leur interdépendance, les équations (1-27,1-29) peuvent être résolues de manière subjective ; En commençant par choisir une densité électronique initiale, puis on calcule le potentiel effectifV_{eff} par l'équation (1-27), puis on résout l'équation différentielle (1-28) pour une fonction d'onde ψ_i et à partir de là on déterminer une nouvelle densité électronique, en fonction de celle-ci on trouve une nouvelle potentiel effectif modifié. Ce processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures de résolution numérique sont basées sur la recherche d'une solution aux équations KS pour un réseau donné de points Nkpt et d'énergie de coupure$E_{cut-off}$, qui est fixée selon le critère de convergence. La solution est considérée comme convergente si la différence d'énergie totale entre deux solutions successives est inférieure à la valeur de seuil spécifiée, c'est-à-dire en trouvant la densité de charge ρ_0 à l'état fondamontale.

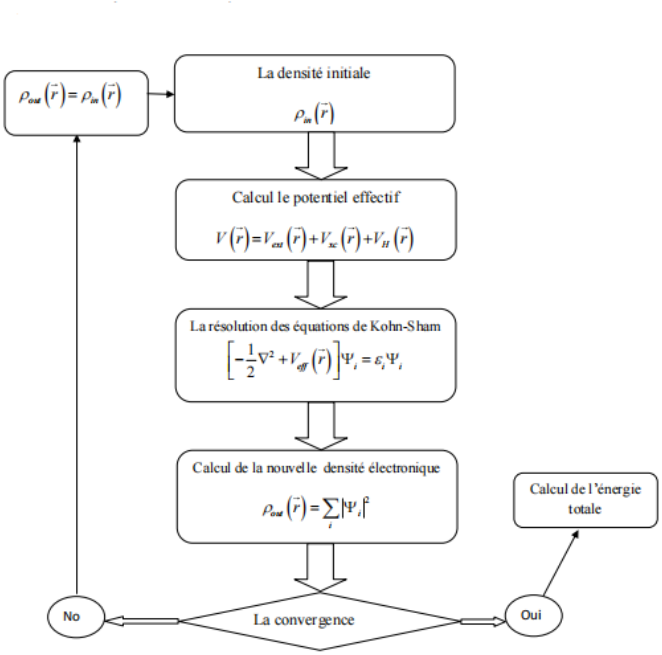


FIGURE 3.2 – Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [62]

3.7 Fonction d'échange et de corrélation

Une fonction d'échange-corrélation qui prend en compte la différence d'énergie cinétique entre un système imaginaire sans interaction et un système réel, en plus d'un calcul auto-composé.Le calcul de l'énergie, des potentiels d'échange et de corrélation nécessite l'utilisation d'approximations telles que LDA et GGA.

3.7.1 Approximation généralisée du gradient

Dans cette approche, des améliorations ont été apportées au LDA en considérant le nuage d'électrons sous sa vraie forme, c'est-à-dire irrégulier et non localisé, de sorte que l'énergie d'échange-corrélation prend en compte les changements locaux de densité

$\rho(r)$ à travers le gradient $\overrightarrow{\nabla}\rho(r)$. de la fonction est donnée dans l'équation[63, 64] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}\left[\rho(r), |\overrightarrow{\nabla}\rho(r)|\right] d^3r \tag{3.30}$$

L'utilisation d'une fonction de type GGA améliore les énergies globales et allonge les liaisons. Et pour fournir la meilleure description des coefficients élastiques et des propriétés magnétiques par rapport à LDA[65, 66], Actuellement il existe de nombreuses fonctions GGA, mais les plus utilisées sont : les fonctions de Wang, perdew (PW91)[67] et de perdew, burke, ernzerhof (PBE)[68].

3.8 Théorème de Bloch

En 1928, Felix Bloch a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème de Bloch dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane exp(ik,R) et d'une fonction $u_{i,k}(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire :

$$\psi_i(\overrightarrow{r}) = u_i(\overrightarrow{r})exp(i\overrightarrow{k}\overrightarrow{r}) \tag{3.31}$$

avec :

$$u_i(\overrightarrow{r}) = u_i(\overrightarrow{r} + \overrightarrow{R}) \tag{3.32}$$

k :est le vecteur d'onde, i : est l'indice de bande, $\overrightarrow{R}$ est le vecteur du réseau direct. Pour$u_i(\overrightarrow{r})$ la fonction on peut toujours écrire :

$$u_i(\overrightarrow{r}) = \sum_G C_{iG}exp(i\overrightarrow{G}\overrightarrow{r}) \tag{3.33}$$

ou : $\overrightarrow{G}$:est un vecteur du réseau réciproque défini par $\overrightarrow{G}.\overrightarrow{R} = 2\pi m$(m est un entier). En remplaçant $u_i(\overrightarrow{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme

d'un Somme d'ondes planes.

$$\psi_{ik}(\overrightarrow{r}) = \sum_{G} C_{i.k} + Ge^{i(k+G)\overrightarrow{r}} \tag{3.34}$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points$k$ déterminés par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points$k$, et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point$k$ Les états occupés à chaque point $k$contribuent dans le calcul de la densité$n(r)$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k, un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers$(n(r), V(r), E.$

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace$k$ par une fonction d'onde en un seul point$k$. Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points$k$.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k. dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points, l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points[69].

3.9 Approximation des ondes planes (PW).

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linearisées(FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèsede forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.La méthode

des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen , est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.[70]

3.10 Pseudo-potentiel

La résolution de l'équation de et revient à déterminer le potentiel effectif, ce potentiel est exprimé à l'aide de l'approximation du pseudopotentiel. L'idée du pseudopotentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la des années 1950 , et par Heine et Cohen 1970 et Yin et Cohen 1982 . Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de coeur par un potentiel effectif peu profond, agissant seulement sur les électrons de valence (l'effet d'électrons de coeur est remplacé par un pseudopotentiel effectif). Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel. L'approximation du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de coeur avec leur noyau en un ion de coeur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du coeur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudo fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Le potentiel ionique V_{e_n} provenant des noyaux et des électrons de coeur est remplacé par un pseudopotentiel V_{ps} qui agit sur un ensemble des pseudo-fonctions d'ondes ϕ_{ps} qui remplacent les vraies fonctions d'ondesΨ_{ps} , et ayant les mêmes états propres dans l'équation de et . Au-delà de la région de coeur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde,

ce qui s'écrit par la condition [71] :

$$\begin{cases} V_{ps} = V(r) & Pour||r|| > r_c \\ \phi_{ps} = \psi(r) \end{cases} \tag{3.35}$$

(3.36)

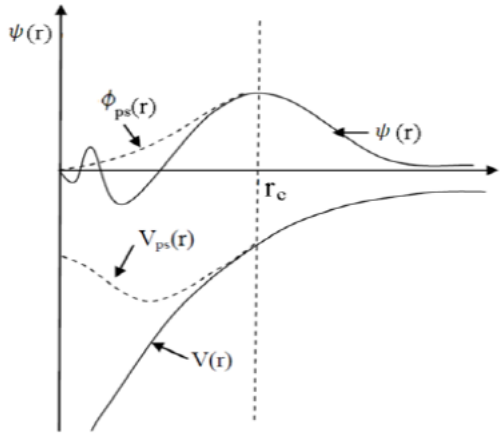


FIGURE 3.3 – Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

Conclusion

Dans ce chapitre,nous avons traité les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en partant de l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree, puis Hartree fock, pour résoudre l'équation de Schrödinge .Et par la suite nous avons présenté les points fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de Kohn-Sham.Cette théorie est précise mais pour la rendre utilisable,Il existe deux approximations les plus couramment utilisées pour explique le terme d'echange-corrélation, l'approximation de densité locale(LDA) et l'approximation de gradient généralisée(GGA)qui améliore la description du système Nous avons introduit le concept de Pseudo-Potentiel qui permet, d'une part, de préciser le nombre d'électrons pour chaque type d'atome qui sera explicitement pris en compte pour construire le gaz de particules fantômes et d'autre part de réduire la taille de la bases d'ondes planes nécessaires pour représenter ces états imaginaires.

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1 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 aluminium à différentes concentrations déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). L'effet de la concentration en Aluminium sur les propriétés structurelles, optiques et électroniques des films minces d'oxyde de zinc a été étudié pour les comparer aux données théoriques qui ont été faites par calcul ab-intio avec la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité.

4.2 Propriétés structurales de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Aluminium

4.2.1 Spectres de diffraction des RX

4.2.1.1 Introduction

La diffraction des rayons X est une technique essentielle et largement utilisée dans le domaine de la science des matériaux, de la cristallographie et de la recherche scientifique en général. Cette technique repose sur le phénomène de diffraction, où les rayons X interagissent avec les matériaux et sont déviés de leur trajectoire initiale.

La diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure, la composition et les propriétés des matériaux étudiés. En analysant le motif de diffraction résultant, il est possible de déterminer la disposition des atomes dans un cristal, les distances entre les atomes et les angles entre les liaisons chimiques. Cela ouvre la voie à une compréhension approfondie de la structure moléculaire et de la configuration atomique des matériaux.

4.2.1.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène physique dans lequel les rayons X interagissent avec un matériau et sont déviés de leur trajectoire initiale. Ce phénomène

est largement utilisé en science des matériaux, en cristallographie et dans d'autres domaines de la recherche scientifique.

Lorsque des rayons X rencontrent un échantillon cristallin, ils interagissent avec les atomes qui composent le matériau. Les atomes agissent comme des sources secondaires de rayonnement et émettent des ondes sphériques de diffraction. Ces ondes se superposent et interfèrent les unes avec les autres, formant un motif de diffraction caractéristique.

Le motif de diffraction des rayons X peut être enregistré sur un détecteur et analysé pour déterminer la structure cristalline du matériau. En utilisant les principes de la diffraction de rayons X, il est possible de déterminer la disposition des atomes dans un cristal, les distances entre les atomes et les angles entre les liaisons chimiques.

La diffraction des rayons X est également utilisée pour étudier d'autres formes de matériaux, tels que les polymères, les protéines et les matériaux amorphes. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition et les propriétés physiques des échantillons.

En résumé, la diffraction des rayons X est une technique puissante utilisée pour déterminer la structure des matériaux cristallins et pour étudier une large gamme de matériaux dans différents domaines de la science.

Nous avons étuder les propriétes structurale de ZnO pure et dope à l'Aluminium par la diffraction de RX .

la figure (4.3) représente le diagramme DRX des couches minces de ZnO non dopé Dans cette figure, il y a présence des pics dans les positions 31.82°,34,54°, 36.42°,47.46° ,56.74°,62.92°,66.06°,68.42°,69.06°,47.46°,73.82° qui correspondant aux plans (100),(002) ,(101),(102),(110),(103),(200),(112),(201),(004) respectivement ,Sur la base de la forme hexagonale de l'oxyde de zinc cristallin dans le groupe P63mc et des paramètres de cellule obtenus expérimentalement a = b = 3,030 A et c = 5,186 A. La comparaison des configurations de réseau a montré que les films minces cristallisent dans la même structure cristalline et les valeurs a et c sont proches de celles obtenues par les don-

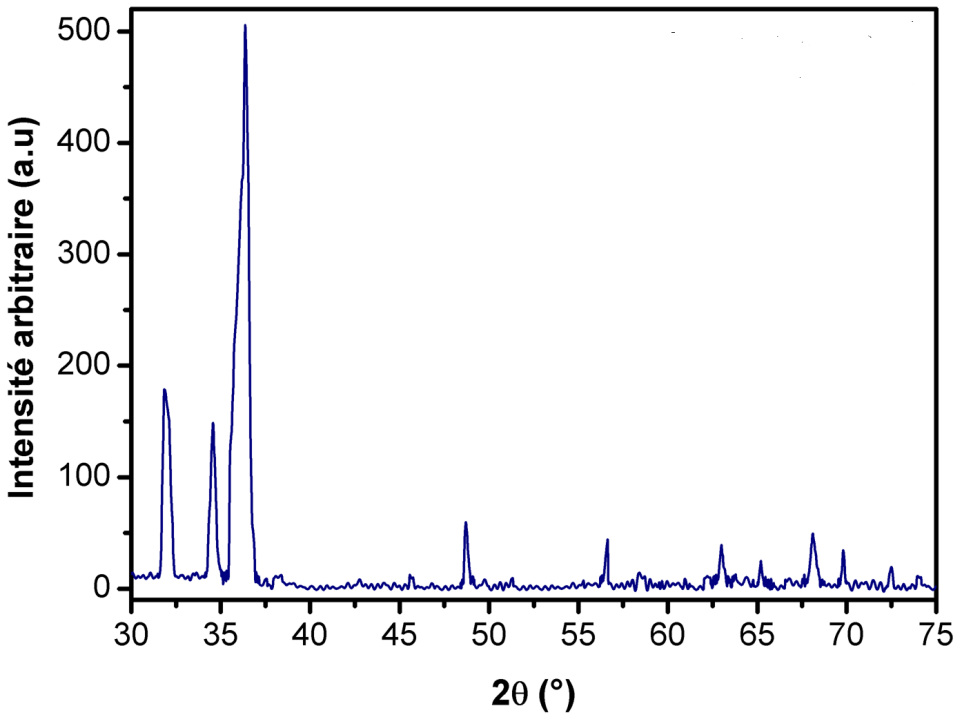


FIGURE 4.1 – Diffractogramme d'une couche mince de ZnO non dopée

nées théoriques. La cellule unitaire primaire de l'oxyde de zinc contient deux atomes de zinc et trois atomes d'oxygène.L'orientation dominante obtenue selon (101) correspond à la phase d'oxyde de zinc représentée dans les données de référence (Donnée n° 36 - 1451). Il existe plusieurs facteurs expérimentaux qui affectent la tendance préférentielle, notamment la méthode de sédimentation, le type de matière première et sa concentration, la nature du substrat, la concentration d'inoculation...etc. Il a été observé que le changement de direction préférentielle affecte la forme de la surface (taille des granules, forme et joints de grains), la taille des particules est étroitement liée à la direction préférentielle comme le montre l'étude.

4.2.2 Calcul de la taille des grains

La taille de grain est obtenue par l'analyse de diffraction des rayons X et selon la relation suivant :

$$D(nm) = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos(\frac{\theta}{2})}. \tag{4.1}$$

Où : 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 travail, la taille de grains est obtenue dans les environs de 15.41nm. Cette valeur qui est proche du domaine du nanométrique peut ouvrir une diversité d'applications dans le domaine des nanomatériaux. De la comparaison faite entre la

Taille des grains(D) (nm)	Température de Dépôt (°C)	Réactifs	Références
15.41	400	ZnO	Nos mesures
20.9049	500	ZnO	[4]

TABLE 4.1 – Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de Zinc.

taille des grains de nos couches minces et la taille de la bibliographie de ZnO, on constate que nos dépots sont plus proches du domaine des nanomatériaux ou des micro-nanomatériaux.

4.3 Détail de calcul

Nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode des ondes planes et la pseudo-potenteil sous la théorie fonctionnelle de la densité et l'approximation généralisée du gradient(GGA) implémentée dans le code Castep, et le terme de l'échange et de corrélation sont décrits en déterminant les coefficients de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) en utilisant des pseudo- Potentiels de Vanderbilt . La sélection de pseudo-potentiels

permet d'obtenir des configurations de valence d'atoms suivant :

$$O : 1s^2 2s^2 2p^4 \qquad Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 04s^2 \tag{4.2}$$

Les calculs d'auto-cohérence sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Ainsi, nous avons choisi les critères de stabilité suivantes : Une différence d'énergie totale inférieur à 10^{-6} eV /atome, une force ionique d'Hellmann-Feynman maximale de 0,01 eV / A et un déplacement maximal de $510^{-4}A$.

4.3.1 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 : Ecut "Cuttoff" coupure d'énergie et le nombre de points dans la première région de Brillouin (Nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils permettent de gagner un temps de calcul important tout en respectant les performances de l'instrument informatique utilisé dans cette tâche. En pratique, pour effectuer les calculs, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie Ecut et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, que l'on appelle points K. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie Ecut et le nombre de points k qui assurent la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision , on fait varier l'énergie (Ecut) en fixant les points K. Une fois la valeur Ecut souhaitée obtenue, cette valeur est fixée et les points K varient en fonction de l'énergie totale. Dans le cas de l'énergie Ecut, nous traçons la fonction d'énergie totale pour l'énergie Ecut allant de 100 à 800eV. D'après les résultats affichés sur la figure suivant :

Nous avons choisi l'énergie cinétique Ecut égale à 700 eV pour déterminer la règle d'onde plane maximale utilisée dans les calculs.

Après avoir défini la valeur Ecut, nous procédons à l'échantillonnage de la région Brillouin ZB. On suit la même procédure de convergence que la précédente pour déterminer le nombre de K points dans la première zone de Brillouin : les valeurs du

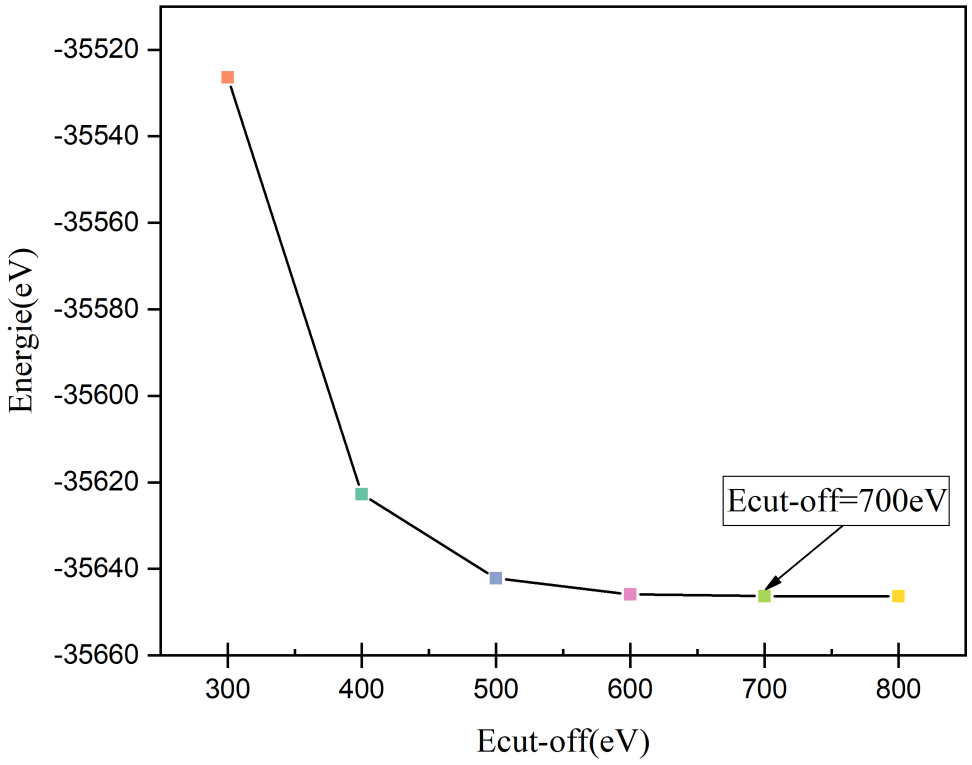


FIGURE 4.2 – La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure

nombre de K points (Nkpt) varient de (1 × 1 × 1) à (10 × 10 × 10). Pour chacune de ces valeurs, nous calculons donc l'énergie totale et traçons la courbe de variance de l'énergie totale en fonction des valeurs du k-nombre de points. Nous avons trouvé une convergence raisonnable pour le k-nombre de points à partir de (5 × 5 × 5) comme illustré à la figure suivant :

Les deux valeurs de$E_{cut} = 700eV$ et NKpt=5 × 5 × 5 sont conservées dans tout le reste des calculs.

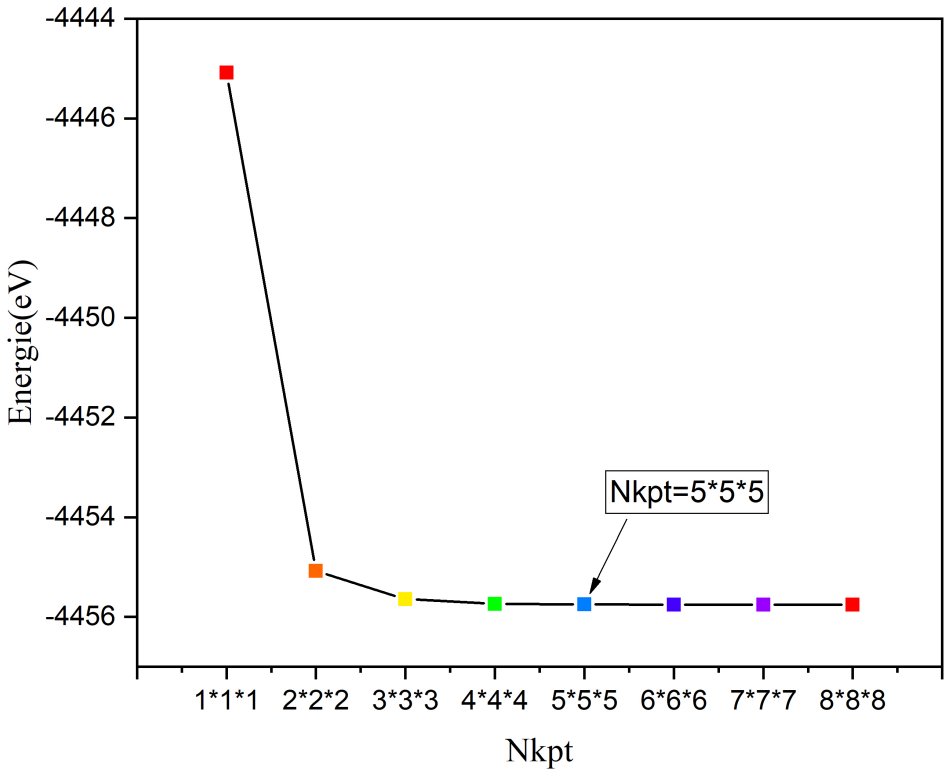


FIGURE 4.3 – La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K

4.3.2 Optimization geometrique

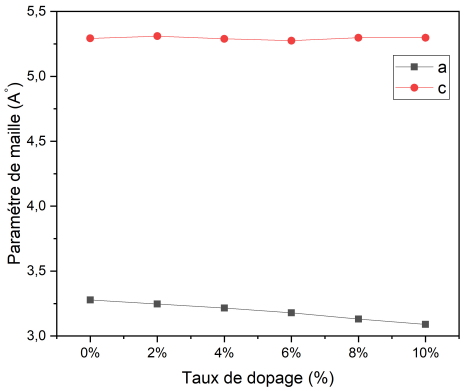
Nous avons apporté une Optimization pour déterminer la validité de nos simulations. La phase stable de ZnO à température et pression ambiantes est une structure hexagonale de Wurtzite (espace de groupe P 63 mc). En faisant une comparaison entre les paramétres de maille et le volume optimizés de ZnO pur avec la valeur expérimentale et théorique trouvée dans le tableau 01, nous avons remarqué que le pourcentage de variation des paramétres de maille d'origine et amélioré est inférieur à 1%, ce qui confirme que notre calcul est proche. Les paramètres de maille et le volume de la supercell(2 x1x1) de ZnO pur et dopé à l'aluminium dans différentes proportions allant de 0% à 10% sont résumés dans le tableau (4-1), où nous avons remarqué que les paramètres de maille et le volume diminuent avec l'augmentation de l'aluminium concentration, et cela est dû à deux raisons : premièrement, le rayon ionique de Al est inférieur au rayon

ionique de Zn, deuxièmement, l'incorporation d'atomes d'aluminium dans le réseau de ZnO entraîne une diminution du nombre de réseaux.

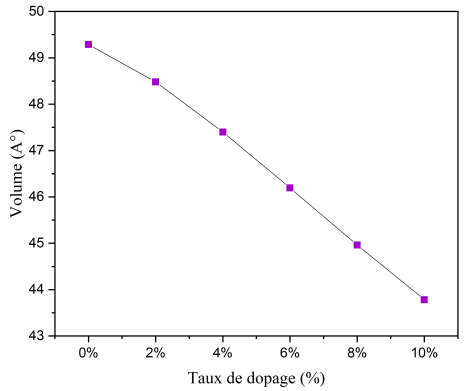
Taux de dopage	a(A)	c(A)	Volume (A^3)
0%	3.278	5.293	49.286
2%	3.246	5.310	48.481
4%	3.216	5.289	47.400
6%	3.179	5.275	46.195
8%	3.130	5.298	44.962
10%	3.089	5.298	43.783

TABLE 4.2 – Paramétres de maille et Volume pour supercell ZnO pur et dopé à l' aluiminuim

les courbes suivants sont montrées la variation des paramétres de maille et volume en fonction de dopage :



(a) paramétre de maille en fonction de dopage



(b) Volume en fonction de dopage

4.4 Propriétés électroniques de l'oxyde de zinc non dopé et dopé à l'Aluminium

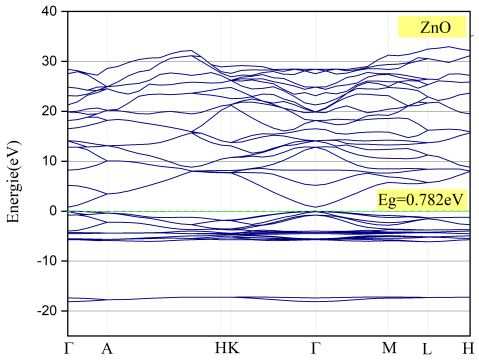
L'étude des propriétés électroniques permettent ; d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, de déterminer l'énergie de gap, de savoir la distribution des charges. . .etc. Pour investir les propriétés électroniques des composés étudiés nous avons calculés leurs structures de bandes et leurs densités d'état en utilisant les paramètres de maille des structures optimisées.

4.4.1 Structure de bandes

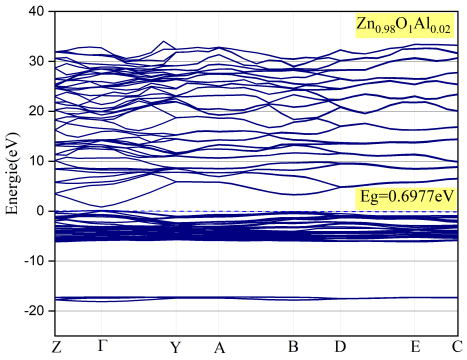
La structure de bande est composée de bandes d'énergie permises et interdites. Les bandes d'énergie permises, également appelées bandes de valence et de conduction, déterminent les propriétés électriques du matériau. La bande de valence est la bande d'énergie la plus basse et est généralement occupée par les électrons. La bande de conduction est la bande d'énergie la plus élevée qui peut être partiellement ou totalement vide.

Entre la bande de valence et la bande de conduction, il existe une bande interdite, également appelée gap d'énergie ou gap interdit. Cette bande interdite représente l'énergie minimale requise pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Les matériaux peuvent être classés en fonction de la taille de cette bande interdite en isolants (grande bande interdite), semi-conducteurs (bande interdite de taille moyenne) et conducteurs (bande interdite nulle ou presque nulle).

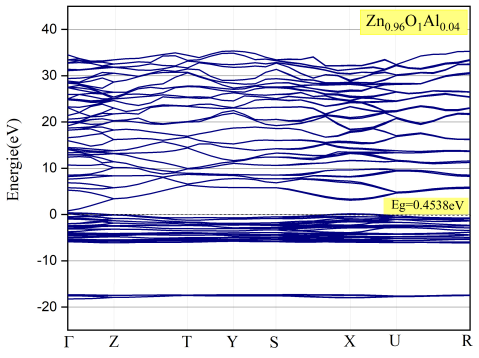
Nous avons étudié la structure de bande de supercell ZnO pur et dopé Al avec différent concentration sont répresenté dans la figure (4-4) suivants :



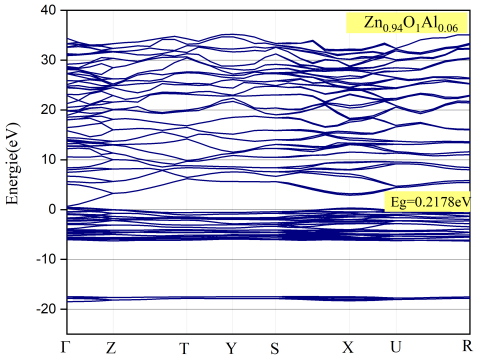
(a) Structure de bande pour ZnO pur



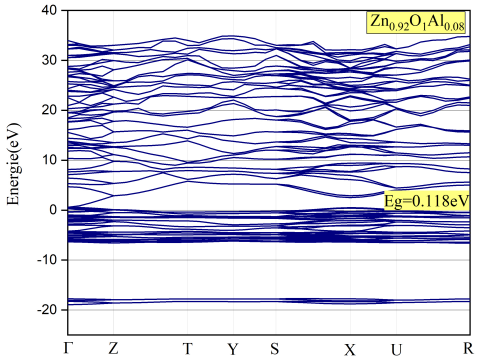
(b) Structure de bande pour ZnO dopé Al(2%)



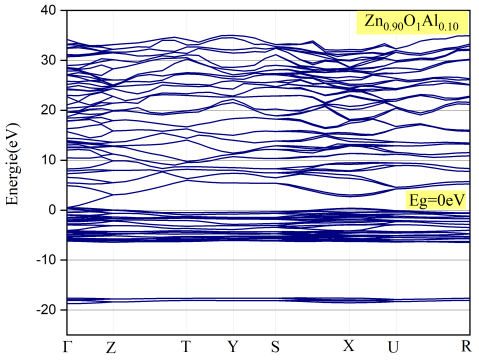
(c) Structure de bande pour ZnO dopé Al(4%)



(d) Structure de bande pour ZnO dopé Al(6%)



(e) Structure de bande pour ZnO dopé Al(8%)



(f) Structure de bande pour ZnO dopé Al (10%)

FIGURE 4.5 – Structure de bande pour ZnO pur et dopé Al avec différent concentrations

nous avons comparées leurs structures avec celle du ZnO non dopé (pur) ,on peut voir que ce derniére a une gap directe avec une énergie de gap égale 0.782eV Alors que la valeur expérimentale est comprise entre 3,3 et 3,4, cette différence entre le théorique et l'expérimental peut s'expliquer par le fait que l'approximation GGA sous-estime l'énergie de gap. pour les autres spectres , on peut notre que le remplacement d'un certain pourcentage de zinc par de aluminium Al se traduit par une diminution de l'energie de gap avec l'augementation le taux de dopage , le tableau suivant illustré les résultats :

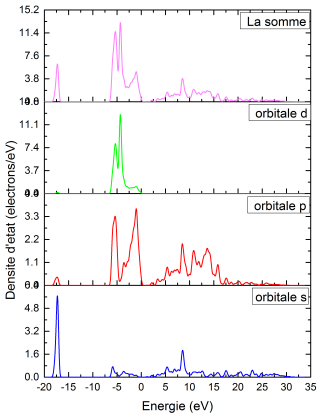
Taux de dopage(%)	E_g (eV)
0	0,782
2	0,697
4	0,453
6	0,217
8	0,118
10	0

TABLE 4.3 – Variation de l'energie de gap en fonction de dopage à Al

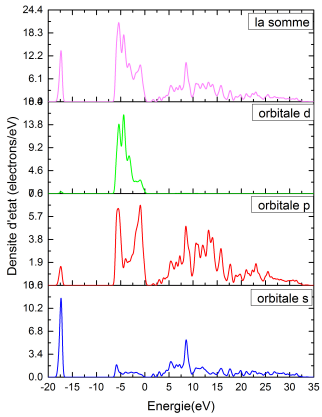
4.4.2 Densité d'états (DOS)

La densite d'etat (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes éléctroniques ,la plupart des propriétés de transpart sont déterminées sur la base de connaissance qualitative pour représentation des PDOS et TDOS, l'origine des energies est généralement fixée au niveau de Fermi ,les courbes de la densite d'etats totale et partielle pour et dopé en différent pourcentage. Les courbes qui représentent les TDOS et PDOS de ZnO non dopé et dopé à l'Al sont comparables avec quelques différences dans les détails nous pouvons voir que les courbes de la densite totale d'etat et partielle peuvent etre divisées on quatre région ,distincts par rapport à l'energie pour ZnO pure et dopé.

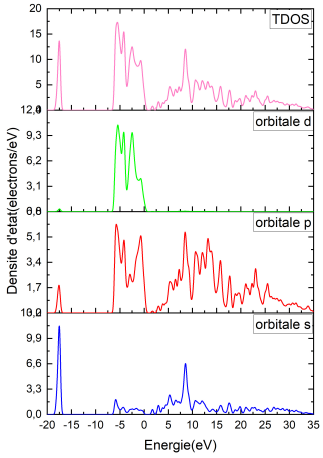
la premiere région est située -20 à -15 eV,la deuxiéme région est située -15 à -7.5eV, la troisiéme région est située de -7.5 à 0 eV ,la quatriéme région est située 0 à 35 eV. Nous remarquons à travers les images pour TDOS et PDOS pour l'oxyde de zinc non



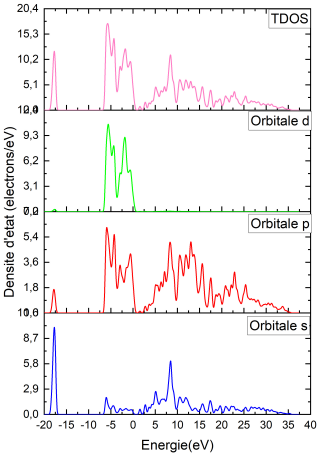
(a) TDOS et PDOS de ZnO pur



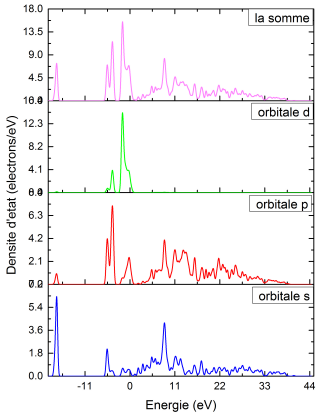
(b) TDOS et PDOS de ZnO dopé (2%)



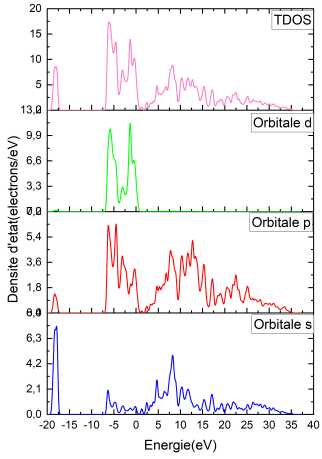
(c) TDOS et PDOS de ZnO dopé (4%)



(d) TDOS et PDOS de ZnO dopé (6%)



(e) TDOS et PDOS de ZnO dopé (8%)



(f) TDOS et PDOS de ZnO dopé (10%)

FIGURE 4.6 – TDOS et PDOS de ZnO pur et dopé à l'aluminium en different concentration

dopé que l'orbitale P de l'atome d'oxygène contribue plus que l'orbitale S de l'atome de zinc dans la couche de valence, alors que la couche conductrice nous avons remarqué que l'orbitale S du zinc atome contribue plus et avec l'augmentation du pourcentage de dopage avec l'aluminium a augmenté la contribution de l'orbitale P des deux atomes d'oxygène et d'aluminium dans la couche de valence.

4.5 Propriétés optiques de l'oxyde de zinc

4.5.1 Caractérisation optique par UV-Visible

La spectrophotométrie fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser telles que la transmission de la lumière, l'absorption, l'estimation de l'écart optique et la taille des cristaux. Il peut aussi nous indiquer dans certains cas l'épaisseur d'un échantillon et même revenir sur ses constantes optiques. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le visible et l'ultraviolet, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur. Ces transitions électroniques se produisent dans le visible, de 400 à 800 nm, et dans l'ultraviolet, entre 100 et 400 nm. En spectroscopie, une lumière largement monochromatique est utilisée. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de petites quantités de matière et sont non destructives pour l'échantillon. L'effet des conditions expérimentales sur les propriétés optiques du ZnO pur et dope à l'aluminium a été étudié à travers les spectres optiques obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visibl Type UV-Vis 3000 SP- nano



FIGURE 4.7 – Spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire de biologie, Univ-Médéa).

4.5.2 Mesures des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc

A.Transmission

L'analyse des spectres de transmission montre que les couches minces de ZnO pur et dopé restent transparentes dans le visible en fonction de l'évolution du taux de dopage à l'aluminium

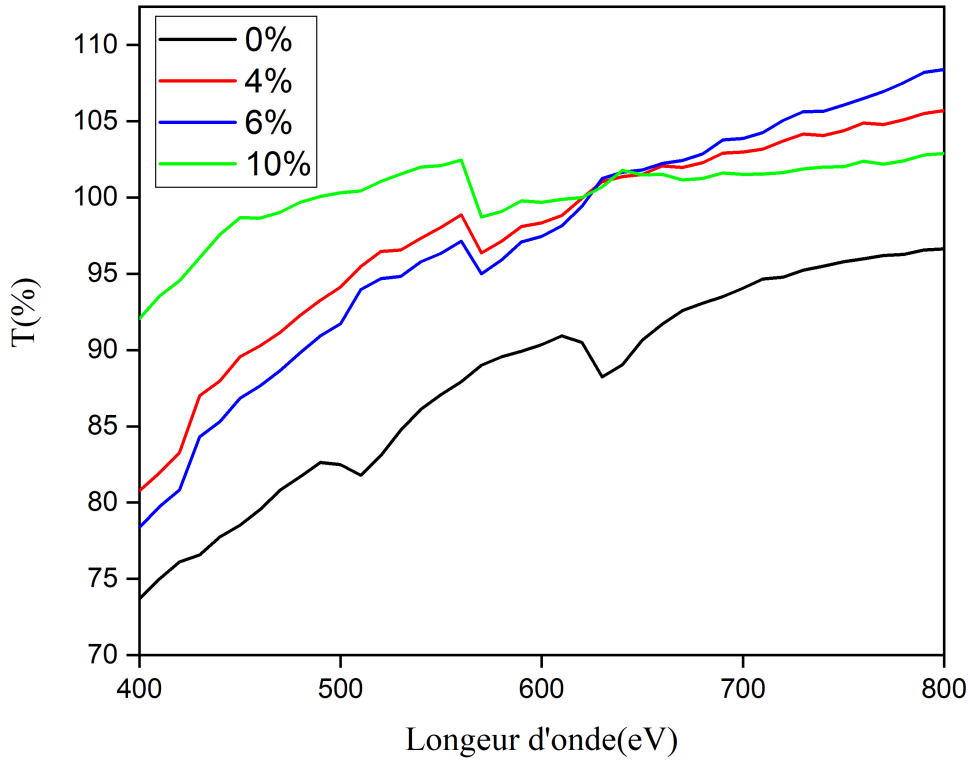


FIGURE 4.8 – Spectre de transmission de l'oxyde de Zinc en couches minces pourtaux de dopage de 0% à 8%.

La figure 4-7montre les spectres de transmission de couches minces de ZnO dopé Al à 0%, 4%, 6% et 10%. Tous les films représentent une transmission supérieure à 85% dans le domaine visible. Un dopage fait une augmentation de la transmission jusqu'à 90%. Les valeurs des transmissions moyennes dans la gamme visible (pour la longueur d'onde 600nm) en fonction de dopage de 0% à 10%sont indiquées sur le tableau suivant :

Taux de dopage(%)	$T_{moy}(\%)$
0	90.36
4	98.35
6	98.45
10	99.69

TABLE 4.4 – Valeurs de la transmission moyenne ($\lambda = 600nm$) en fonction de dopage.

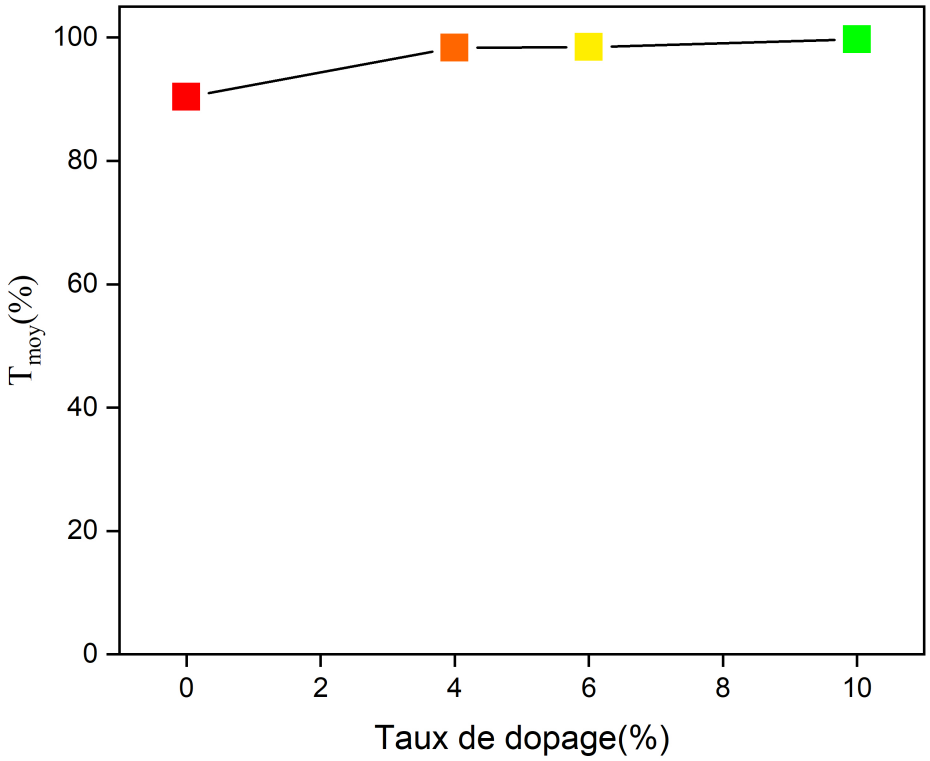


FIGURE 4.9 – : Variation de transmission moyenne en fonction de dopage.

D'après le tracé de la courbe T_{moy}en fonction de dopage (%), on constate que les valeurs de la transmission augmentent avec l'augementation de taux de dopage. Cette augmentation indique que l'oxyde de Zinc devient plus transparent.

4.5.3 Energie de gap

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct (pointΓ) tel que celui du TCO,α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{4.3}$$

La largeur de la bande interdite des couches minces de ZnO a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen de l'extrapolation des graphes$(\alpha h\nu)2$ en fonction de l'énergie E.la figure suivant montre la courbe de $(\alpha h\nu)2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$:

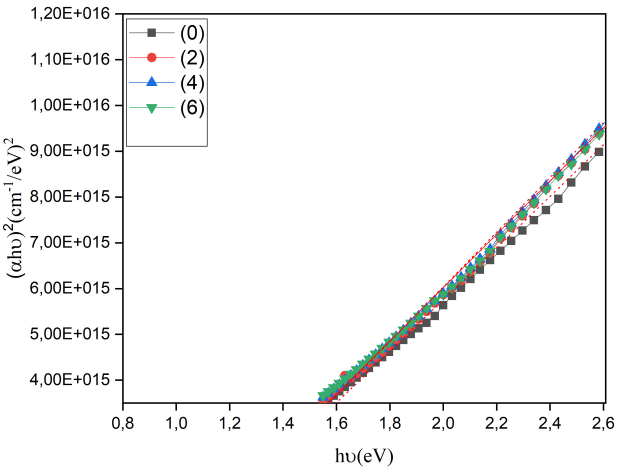


FIGURE 4.10 – Spectre$(\alpha h\nu)2$ en fonction de l'énergie E (eV) de l'oxyde de Zinc en couches minces pour le dopage de 0%et 6% sccm

Les valeurs de gap optique de la sériede dopage de 0% à 6 % sont indiquées sur le tableau :

taux de dopage (%)	$E_g(eV)$
0	1.6
2	1.58
4	1.57
6	1.56

TABLE 4.5 – Valeurs de gap optique en fonction de dopage à l'aluminium.

Nous avons observé une diminution de l'énergie de gap avec une augmentation du pourcentage de dopage à Al

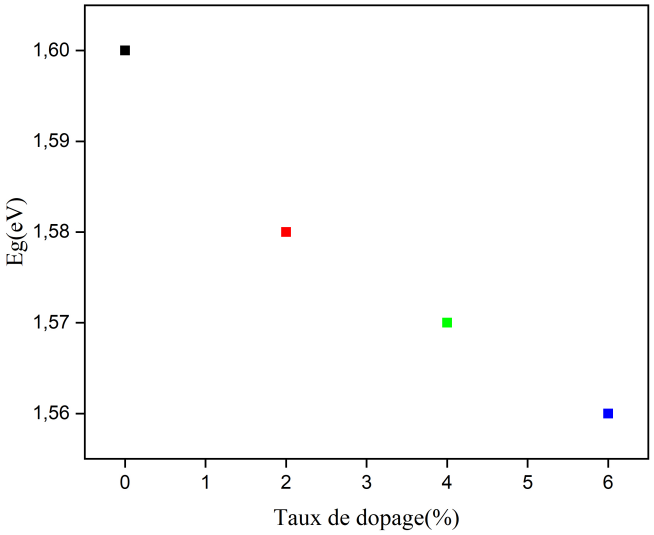


FIGURE 4.11 – Variation de gap optique avec la quantité du dopage à l'Aluminium

Nous comparerons nos résultats expérimentaux avec des résultats théoriques obtenus par des calculs ab-intio. nous avons tracé une courbe des changements d'énergie de gap en termes de changement du taux de dopage indique dans l'image suivant :

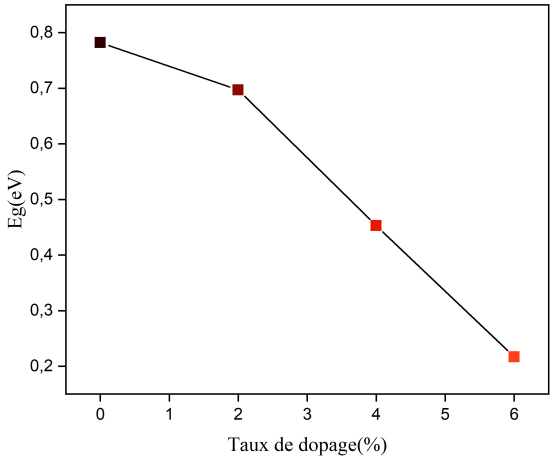


FIGURE 4.12 – Variation de l'energie de gap avec taux de dopage

Nous avons remarqué que la valeur de l'énergie de gap diminue,Nous expliquerons

ce changement que l'aluminium est un métal qui convertit l'oxyde de zinc d'un semi-conducteur en un conducteur.

Au final, nous concluons qu'il existe un accord entre les résultats théoriques obtenus à partir des calculs ab-intio et les résultats expérimentaux obtenus par la technique PECVD, où l'aluminium a réduit l'énergie de gap et augmenté la transmission, ce qui est considéré comme une bonne option pour fabriquer des cellules photovoltaïques.

4.6 Analyse FTIR

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

La caractérisation en spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration de ZnO pur et dopé à l'aluminium.

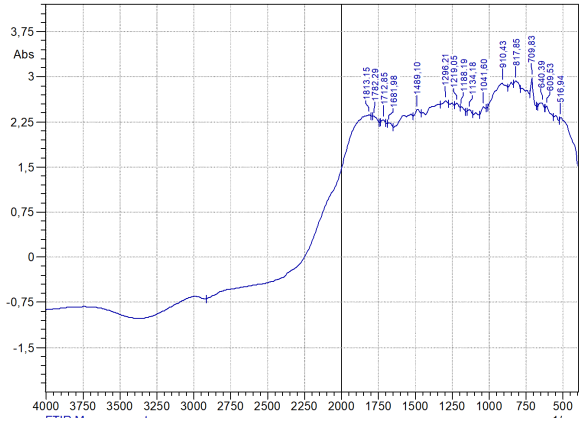
Les figures suivant montre les spectres infra rouge enregistrés pour ZnO pur et dopé à l'aluminium élaborées par la méthode PECVD. les figures suivants presentent l'absorbance de spectre IR de couches mince de ZnO pur et dopé à l'aluminium dans le l'intreval [500-4000nm]

Les spectres IR pour tous an experience montrent clairement l'existence d'un mode de vibration situé à 450-550 cm^{-1} .ce mode est lié à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. l'apparition de cette bande d'absorption confirme la formation de la phase wurtzite de ZnO.[72]

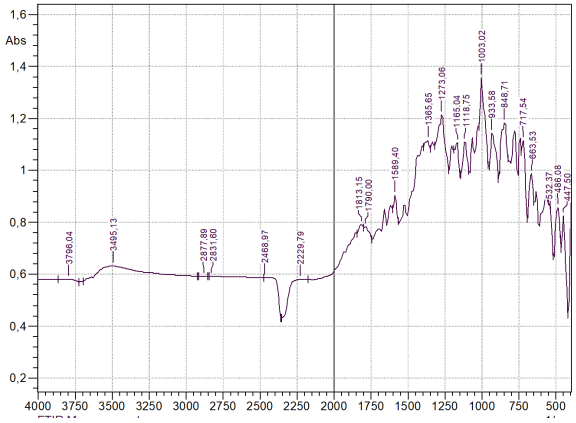
Une bande observée à 447 qui apparaisse uniquement pour Al_2O_3 pur correspond à la vibration d'élongation O-Al-O qui est probablement produites par les vibrations des liaisons Al-O correspondant aux ions aluminium.

On distingue que les bandes situent à 588 cm^{-1} et 827 cm^{-1} correspondent au Al-O-Al et au mode d'étirement Al-O respectivement sont moins large après le dopage. On observe aussi la disparition de la bande situe à 447 qui correspond à (O-Al-O) après le dopage.[73]

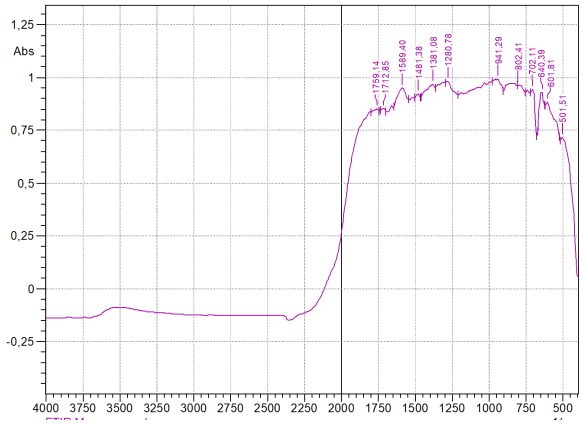
Les pics observés à 3691.99 cm^{-1} et 3746.59 cm^{-1} présentent lemode de vibration de la liaison O-H.[74]



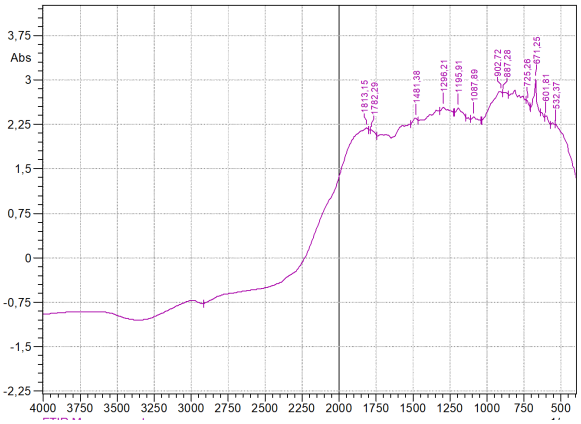
(a) Spectre IR de couche mince de ZnO non dopé



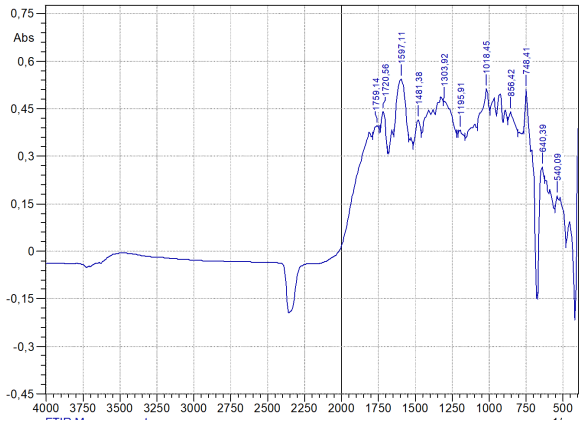
(b) Spectre IR de couche mince de ZnO dopé (4%)



(c) Spectre IR de couche mince de ZnO dopé(6%)



(d) Spectre IR de couche mince de ZnO dopé (8%)



(e) Spectre IR de couche mince de ZnO dopé (10%)

FIGURE 4.13 – Spectre IR pour ZnO pur et dopé Al avec différent concentrations

4.7 Conclusion généralé

- Après avoir réalisé des couches minces d'oxyde de zinc en technologie PECVD (pur et dopé avec de l'aluminium métallique dans certaines proportions et effectué certaines mesures sur celles-ci, et grâce aux résultats obtenus, nous avons constaté que les films Les couches minces de ZnO ont une structure hexagonale avec une croissance prédominante de (002).

-Avec du Al dans certaines proportions, ce qui entraîne une diminution de la cristallinité du matériau de la membrane. De plus, l'étude théorique de la cellule multi-ZnO par CASTEP a montré une expansion des dimensions du réseau (a = b) et également une expansion dans la direction C.

-Les mesures UV-VIS ont montré une augmentation de la transmittance T dans le domaine visible pour ZnO avec une augmentation du taux de dopage, ce qui en fait un meilleur choix pour la fabrication de cellules solaires.

-Les mesures infrarouges nous ont montré les pics et les fréquences des liaisons chimiques présentes dans le matériau de la membrane, notamment (Zn-O), (Al-O) et (O-H). -L'étude théorique a montré que l'oxyde de zinc a une bande interdite d'énergie directe, ce qui en fait un semi-conducteur, mais avec l'augmentation du taux de dopage, il y a eu une diminution de la valeur de la bande interdite d'énergie jusqu'à ce qu'elle disparaisse.

-Des études expérimentales et théoriques ont montré un large accord.

- Au final, je dis simplement que nous avons répondu, bien que de manière simple, à la question que nous nous étions posée au début, quel est l'effet du dopage à l'aluminium sur les couches minces d'oxyde de zinc ?

Bibliographie

[1] Ahmed Maache. *Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopéobtenues par méthodesol-gel.* PhD thesis, sétif, 2021.

[2] Abdelwahab Saadi, Karim Berbache, et al. *Étude de l'effet du dopage sur les propriétés optiques et électroniques du matériau semi-conducteur à base de ZnO.* PhD thesis, University of M'sila.

[3] Salim Chelouche. *Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS.* PhD thesis, sétif, 2018.

[4] Noureddine BOUKHENOUFA. *Contribution à l'étude des propriétés des films minces à base de ZnO.* PhD thesis, Université de Batna 2, 2017.

[5] Ilyass Jellal, Hassan Ahmoum, Yassine Khaaissa, Khalid Nouneh, Mourad Boughrara, Mounir Fahoume, Siddheshwar Chopra, and Jamal Naja. Experimental and ab-initio investigation of the microstructure and optoelectronic properties of fcm–cvd-prepared al-doped zno thin films. *Applied Physics A*, 125 :1–7, 2019.

[6] Bernard Ferrand. Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique. In *Collection de la Société Française d'Optique*, volume 8, pages 3–21. EDP Sciences, 2003.

[7] Bensefira Dallal Berrouis Soumia. *Elaboration et caractérisation de couche mince NiO : Co.* PhD thesis, Biskra, 2019.

[8] Widad BELOUADAH. *Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par evaporation*. PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2017.

[9] M Krunks, A Katerski, T Dedova, I Oja Acik, and A Mere. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited zno nanorod array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(9) :1016–1019, 2008.

[10] Sang Choon Ko, Yong Chul Kim, Seung Seob Lee, Seung Ho Choi, and Sang Ryong Kim. Micromachined piezoelectric membrane acoustic device. *Sensors and Actuators A : Physical*, 103(1-2) :130–134, 2003.

[11] MC Carotta, A d Cervi, V Di Natale, S Gherardi, A Giberti, V Guidi, D Puzzovio, B Vendemiati, G Martinelli, M Sacerdoti, et al. Zno gas sensors : a comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 137(1) :164–169, 2009.

[12] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, and Wen-Feng Hsieh. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented al-doped zno films. *Journal of crystal growth*, 287(1) :78–84, 2006.

[13] Dong-Won Kang, Seung-Hee Kuk, Kwang-Sun Ji, Heon-Min Lee, and Min-Koo Han. Effects of ito precursor thickness on transparent conductive al doped zno film for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1) :138–141, 2011.

[14] Adel Taabouche and A Bouabellou. *Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films de ZnO obtenus par ablation laser*. PhD thesis, CONSTANTINE, 2017.

[15] Merizig Maroua Kabot Ouassila. *L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de ZnO : Al déposées par spray pneumatique*. PhD thesis, Biskra, 2022.

[16] Khaled HAMDI CHERIF. *Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage.* PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2016.

[17] Liu Yang. *Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu.* PhD thesis, Université du Littoral Côte d'Opale,, 2012.

[18] Widad BELOUADAH. *Étude des Propriétés Des Couches minces à base De ZnO Par Evaporation.* PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 2018.

[19] Sofiane Haireche. *Elaboration et caracterisation de l'oxyde d'etain en couches minces contenant des impuretes de Sby, Sb+ 5.* PhD thesis, Blida, 2014.

[20] Nadjette Hamani. *Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde d'indium dopées à l'étain et au brome obtenue par spray pyrolyse ultrasonique.* PhD thesis, Université de mohamed kheider biskra, 2021.

[21] GAHMOUS Merzaka. L'effet du temps de trempage sur les caractéristiques des couches minces tio2 super-hydrophilique élaborées par voie sol-gel (dip coating). 2020.

[22] Hannane Benelmadjat and B Boudine. *Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés.* PhD thesis, CONSTANTINE, 2017.

[23] Azeddine Chelouche and M Sebais. *Elaboration des nanocomposites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/POLYSTYRENE et ZnO/POLYSTYRENE. Caractérisation structurale et optique.* PhD thesis, sétif, 2017.

[24] Qiudi Liu. *Optimization and Characterization of Transparent Oxide Layers for CIGS solar cells fabrication.* PhD thesis, University of Toledo, 2007.

[25] JT Chen, Jun Wang, RF Zhuo, D Yan, JJ Feng, F Zhang, and PX Yan. The effect of al doping on the morphology and optical property of zno nanostructures

prepared by hydrothermal process. *Applied Surface Science*, 255(7) :3959–3964, 2009.

[26] A Mosbah, S Abed, N Bouhssira, MS Aida, and E Tomasella. Preparation of highly textured surface zno thin films. *Materials Science and Engineering : B*, 129(1-3) :144–149, 2006.

[27] NADIA ZID and NADA GUESSOUM. *Elaboration et caractérisation des nanoparticules à partir d'extrait aqueux d'une plante aromatique*. PhD thesis, Université KASDI-MERBAH Ouargla, 2021.

[28] EM Bachari, G Baud, S Ben Amor, and M Jacquet. Structural and optical properties of sputtered zno films. *Thin solid films*, 348(1-2) :165–172, 1999.

[29] Monjoy Sreemany and Suchitra Sen. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer tio2 thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 83(1) :169–177, 2004.

[30] Maria C Tamargo. *II-VI semiconductor materials and their applications*, volume 12. CRC Press, 2002.

[31] Tayeb Brouri. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2011.

[32] Mohamed Salah Aida and Hichem Lekiket. *Elaboration et caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS*. PhD thesis, CONSTANTINE, 2017.

[33] T Prasada Rao, MC Santhosh Kumar, S Anbumozhi Angayarkanni, and M Ashok. Effect of stress on optical band gap of zno thin films with substrate temperature by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and compounds*, 485(1-2) :413–417, 2009.

[34] M Sahal, B Hartiti, B Mari, A Ridah, and M Mollar. Etude des propriétés physiques des couches minces de zno dopées al, préparées par la méthode de «sol-gel»

associée au «spin coating». *Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 2(3), 2006.

[35] M Bouderbala, S Hamzaoui, M Adnane, T Sahraoui, and M Zerdali. Annealing effect on properties of transparent and conducting zno thin films. *Thin Solid Films*, 517(5) :1572–1576, 2009.

[36] SO Kucheyev, JE Bradby, JS Williams, C Jagadish, and MV Swain. Mechanical deformation of single-crystal zno. *Applied Physics Letters*, 80(6) :956–958, 2002.

[37] El-Hachmi Benyahia and O Halimi. *Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*. PhD thesis, Constantine, 2017.

[38] Louaar Somia, Outtar Abir, and Benkara Salima. *Synthèse des nanocouches minces de ZnO dopé par l'aluminium par la voie sol gel*. PhD thesis, Oum El Boughi, 2021.

[39] Abdelkader Hafdallah and N Attaf. Étude du dopage des couches minces de zno élaborées par spray ultrasonique. 2017.

[40] Lakhdar Guerbous. *Croissance cristalline de saphir non dopé préformé et étude des effets de la matière première et des vitesses de tirage sur la distribution des bulles et la qualité cristalline*. PhD thesis, Biskra, 2013.

[41] Herissi Labidi and L Hedjeris. Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. 2016.

[42] MR Ghezzar, M Belhadj, F Abdelmalek, A Rais, and A Addou. Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2(4-5) :458–470, 2008.

[43] Aldjia Dahmoun and Siham Gherbi. *Elaboration et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD)*. PhD thesis, UMMTO, 2013.

[44] Nathan Argaman and Guy Makov. Density functional theory : An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1) :69–79, 2000.

[45] Abdennour BENMAKHLOUF. *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques*. PhD thesis, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira, 2017.

[46] HALIMA HAFAIDIA. *Étude des propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques du Fe Ni*. PhD thesis, Guelma, 2019.

[47] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas phys. rev. 136. *B864*, 1964.

[48] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[49] Erwin Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13) :437–490, 1926.

[50] Meryem LEMDJAR. *Effet de contrainte sur les propriétés magnétiques de l'alliage MnPt*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.

[51] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge university press, 1928.

[52] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61 :126–148, 1930.

[53] Henri Alloul. *Physique des électrons dans les solides : Recueil d'exercices et de problèmes. II*, volume 2. Editions Ecole Polytechnique, 2007.

[54] Adel F Al Alam. *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.

[55] John C Slater. Note on hartree's method. *Physical Review*, 35(2) :210, 1930.

[56] Sassi AOUADI. *Calcul ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore*. PhD thesis, Thèse de Doctorat, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2009. http ://biblio ..., 2009.

[57] Juan Carlos Cuevas. Introduction to density functional theory. *Universität Karlsruhe, Germany*, 2010.

[58] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.

[59] Enrico Fermi. A statistical method for the determination of some priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Nat. Lincei*, 6(602-607) :32, 1927.

[60] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, 81(3) :385, 1951.

[61] Fayrouz Gatt. *Etude ab initio des propriétés structurales ; électroniques ; élastiques et optiques des composés III-P*. PhD thesis, biskra, 2014.

[62] Noureddine DADDA. *Composés Hybrides : Synthèse, Structure, Topologie et Densité Electronique des Liaisons Hydrogène*. PhD thesis, Université de Constantine 1, 2013.

[63] Walter Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253, 1999.

[64] Noudjoud Lebga. *Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β-SiC*. PhD thesis, sétif, 2014.

[65] Stefan Kurth, John P Perdew, and Peter Blaha. Molecular and solid-state tests of density functional approximations : Lsd, ggas, and meta-ggas. *International journal of quantum chemistry*, 75(4-5) :889–909, 1999.

[66] Carlo Adamo, Matthias Ernzerhof, and Gustavo E Scuseria. The meta-gga functional : Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6) :2643–2649, 2000.

[67] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11) :6671, 1992.

[68] James W Furness, Aaron D Kaplan, Jinliang Ning, John P Perdew, and Jianwei Sun. Accurate and numerically efficient r2scan meta-generalized gradient approximation. *The journal of physical chemistry letters*, 11(19) :8208–8215, 2020.

[69] P Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition mir, 1975.

[70] Amel MEZIANI. *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.

[71] Soumia DOUAKH, Rania CHIKER, and Sofiane Haireche. *Etude théorique de l'effet de pression sur les propriétés élastiques et optiques des composés SrX (X= Se, Te)*. PhD thesis, médéa, 2022.

[72] Santi Maensiri, Paveena Laokul, and Vinich Promarak. Synthesis and optical properties of nanocrystalline zno powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone). *Journal of crystal growth*, 289(1) :102–106, 2006.

[73] Ouahiba Hamoudi, Sabrina Bellili, Melaaz Meddouri, et al. *Caractérisation structurale des aérogels Al 2 O 3 pur et dopés au cérium élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol.* PhD thesis, Univer. Abderrahmane Mira, 2021.

[74] Sarah CHABA MOUNA and S Haireche. *ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRIQUE D'UN MATERIAU TCO EN COUCHES MINCES APPLICATION : CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE».* PhD thesis, 2018.