République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Médéa
Faculté des Sciences



Mémoire
Présenté pour obtenir le diplôme de Master
En physique des matériaux

Par :

CHABA MOUNA Sarah

Thème :

ETUDE DES PROPRIETES OPTOELECTRIQUE D'UN MATERIAU TCO EN COUCHES MINCES APPLICATION : CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE »

Soutenu publiquement le 06 /09 /2017 devant le jury composé de :

D. Houatis	*MCB*	*U. MEDEA*	*Président*
D. Sebbar	*MAA*	*U. MEDEA*	*Examinateur*
E. Media	*MAA*	*U. MEDEA*	*Examinateur*
S. Haireche	*MCB*	*U. MEDEA*	*Encadreur*

Année universitaire 2016/2017

dédicace

Je dédie ce travail :

À mes parents

Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue l'amour que j'ai pour vous,
Ma mère et mon père qui ont tous sacrifié pour moi. Grace à eux que je suis allé plus loins. Vous resterez toujours dans mon cœur.

Je souhaite que dieu leur octroie une longue vie.

À mes chers frères et mes très chères sœurs

À ma famille

En l'honneur de la continuité de la vie,
souvenirs du passé, joies du présent,
et espoir d'avenir.

À tous mes collègues et mes amies

Pour leur encouragement
je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

À tous les étudiants des sciences de la matière.

Enfin, à tous ceux que j'aime.

Remerciement

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.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique au sien du Hall de technologie à l'université de Médéa sous la direction Dr **Y.CHIBA**, 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 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**, monsieur **D. SEBBAR** et monsieur **E. MEDIA** 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.

Je remercie particulièrement M^{me} **H.LACHNANI** maître assistante A à l'université de Médéa pour ses nombreux conseils pour terminer ce projet, sans oublier son soutien moral et psychologique. Que je suis très reconnaissante.

Je remercie le professeur **M. KREA** responsable de laboratoire matériaux et environnement au niveau du laboratoire du laboratoire de recherche à l'université de Médéa qu'il ma permet l'accès au laboratoire et j'ai pu bénéficier de son aide scientifique valeureuse.

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.

Je remercie les ingénieurs qu'ils ont aidées pour faire la caractérisation microscopique, optique et FTIR, en précisant les ingénieurs M^{elle} **A.TIFOURA** et M^{elle} **A.ALI KASSEM**.

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).

ملخص:

هذا العمل التجريبي و النظري يهدف الى وضع اكسيد الزنك في شكل طبقات رقيقة على ركائز الزجاج بتقنية النمو البلوري الطبقي للرقائق (التفاعل الكيميائي تخت ضغط منخفض). نغير التدفق للهواء لضبط الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك. اساس الدراسة النظرية هو استعمال حساب ab initio استنادا الى نظرية الكثافة الوظيفية بواسطة برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون لدراسة الخصائص الالكترونية و سوف نختص باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة لعينتنا (حيود الأشعة السينية , الاشعة فوق البنفسجية و ألمرئية, الاشعة تحت الحمراء). طريقة انعراج الاشعة السينية اظهرت ان لدينا ترسبات طبقية وبنية بلورية سداسية. الاتجاه المفضل لنمو بلورات الطبقات الرقيقة تكون وفق الاتجاه(010) وأكسيد الزنك يقدم أفضل انتقال يقدر بصري بحوالي 93 %, فجوة بصرية واسعة 3.7 eV , ووضع الاهتزاز حوالي 412سم$^{-1}$.هذه الخصائص تجعل من مادة اكسيد الزنك الاختيار الافضل في دراستنا.

الكلمات المفتاحية

اكسيد الزنك, طبقات رقيقة, النمو ألطبقي, فجوة الطاقة,LPCVD, DFT, CASTEP.

Résumé :

Ce travail expérimental et théorique consiste à la déposition de l'oxyde de Zinc en couche mince sur des substrats en verre par la technique de la croissance cristalline LPCVD (disposition chimique en phase vapeur à basse pression). Nous avons varié le flux d'air pour évaluer l'influence de ce paramètre sur les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc. L'étude théorique consiste à un calcul ab initio basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui utilise la méthode de pseudopotential par le code CASTEP pour étudier les propriétés électroniques. Nous avons caractérisé nos dépôts par les différentes techniques d'analyse (DRX, UV-visible, IR). La technique de la diffraction des Rx a montré que notre dépôt est polycristallin et la structure cristalline est hexagonale. L'orientation préférentielle des couches minces est selon la direction (010). L'oxyde de Zinc présente une meilleure transmission optique de l'ordre de ~93%, un large gap optique qui arrive à ~ 3.7eV et un mode de vibration autour de 412 cm^{-1}. Ces propriétés font de l'oxyde de zinc un matériau de choix dans notre étude.

Mots clé

Oxyde de Zinc, Couches minces, Croissance Cristalline, Gap optiques, LPCVD, CASTEP, DFT.

Abstract :

These experimental studies and theoretical consist on the deposition of Zinc oxide thin films on glass substrates by the technique of crystal growth LPCVD (low pressure chemical vapor déposition). We varied the flow of air to evaluate the influence of these parameters on the physicals properties of Zinc oxide. The theoretical study consists of ab initio calculation based on density functional theory (DFT) that uses the pseudopotential method by the CASTEP code to study the electronic properties. We will characterize our deposit by different analytical techniques (XRD, UV-visible, and FTIR). The X-ray diffractions technique has shown that our deposition is polycrystalline and the crystal structure is hexagonal. The preferential orientation of crystal growth thin film is according to the direction (010). The best optical transmission of Zinc oxide of the order (~ 93%), a wide optical gap that happens to (~ 3.7 eV) and the mode of vibration around 412 cm^{-1}. These properties make zinc oxide a material of choice in ours studies.

Key words

Zinc Oxide, Thin films, Crystalline Growth, Gap optic, LPCVD, CASTEP, DFT

TABLE DES MATIERES

DEDICACE……i
REMERCIEMENTS……...ii
RESUME…….....iii
TABLE DES MATIERES…….....v
LISTE DES FIGURES…….....x
LISTE DES TABLEAUX…….... xiv
SYMBOLES ET ABREVIATIONS……xvi

Introduction générale...…….…..-1-

Références……..…-3-

I Etat de l'art de l'oxyde de Zinc ..... -4-

I.1 Introduction ..... -4-
I.2 Abondance de l'oxyde de zinc dans l'écorce terrestre……....-5-
I.3 Application de l'oxyde de zinc……....-6-
I.3.1 Conversion photovoltaïque (Panneaux solaires)……..-6-
I.3.2 Diodes électroluminescentes……..-7-
I.3.3 Capteurs de gaz……....-7-
I.3.4 Protection contre le rayonnement UV……...-9-

Conclusion…….....-9-
Références……..…….-9-

II Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc ..... -12-

II.1 Introduction ……...……-12-
II.2 Propriétés structurales……...……..-12-
II.3 Propriétés électroniques…….....-16-
II.4 Propriétés électriques…….....-20-
II.5 Propriétés optiques…….....-21-
II.6 Dopage de l'oxyde de zinc…….-23-

II.6.1 Dopage de type n……...-23-
II.6.2 Dopage de type p…….....-24-

Conclusion…….....-24-
Références……..……...-24-

III Techniques d'élaboration et de caractérisation ..... -27-

III.1 Introduction……...-27-
III.2 Techniques de la croissance cristalline de couches minces……...-28-
III.2 .1 Techniques de dépôts physiques en phase vapeur……..-28-
III.2 .1.1 Evaporation sous vide…….-28-
III.2 .1.2 Ablation laser…….-29-
III.2.1 .3 Pulvérisation cathodique……..-29-
III.2.1 .4 Epitaxie par jet moléculaire…….…….....-30-

III.2.2 Techniques de dépôts chimiques en phase vapeur…….-31-
III.2.2.1 Technique de Pulvérisation pyrolytique (spray pyrolyse)……....-35-
III.2.2.2 La technique Sol-Gel……...-36-
III.2.2.3 La technique de dépôt laser CVD……...-37-
III.2.2.5 Dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur……..-38-
III.2.2.6 Dépôt atomiques des couches minces ……-38-
III.3 Techniques de caractérisation de l'oxyde de Zinc…….-39-
III.3 .1 Diffractions des rayons X…….-39-
III.3 .1.1 Introduction…….-39-
III.3 .1.2 Production des rayons X……-39-
III.3 .1.3 Technique d'analyse de diffraction des rayons X…….-40-
III.3 .1.4 le facteur de structure……-42-
III.3 .1.5 facteur de structure des structures hexagonales wurtzites……....-42-
III.3 .1.6 Taille des grains (Formule de Debye Scherrer)……-43-
III.3 .2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge……..…....-44-
III.3 .2.1 Introduction……-44-
III.3 .2.2 Domaines spectroscopie dans la spectroscopie infrarouge……...-44-
III.3 .2.3 Principe du spectrophotomètre infrarouge……..-45-

III.3 .2.4 Spectroscopie vibrationnelle……...-45-
III.3 .3 Caractérisation par UV-Visible…….-47-
III.3 .3.1 Introduction…….....-47-
III.3 .3.2 Dispositif spectroscopie UV-Visible……...-47-

Conclusion…….....-48-
Références……...…..-49-

IV Détails expérimentaux ……..-53-

IV.1 Technique de la croissance cristalline LPCVD……..-53-
IV.1 .1 procédés de nettoyage et de préparation des solutions……...-56-
IV.1 .2 le précurseur initial……-59-
IV.1 .3 Quantité du précurseur…….....-61-
IV.2 Cinétique de la LPCVD……..-61-
IV.3 Paramètres expérimentaux dans la technique LPCVD……...-61-

Conclusion……...-62-

V Simulation de la structure de l'oxyde de Zinc…….....-63-

V.1 Introduction……...-63-
V.2 Equation de Schrödinger pour la molécule du ZnO ……...-63-
V.3 l'approximation de Born-Oppenheimer……-65-
V.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)…….....-66-
V.4 .1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn……...-66-
V.4 .1.1 Première théorème……-66-
V.4 .1.2 Deuxième théorème……..-67-
V.4 .2 Les équations de Kohn- Sham……-67-
V.4 .3 Approximations en DFT……...…....-68-
V.4 .3.1 Approximation de la densité locale (LDA)……...-68-
V.4 .3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)……...-69-
V.4 .3.3 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin…….-70-
V.4 .3.4 Fonctionnelles hybrides…….....-70-
V.5 Les méthodes semi empiriques……..-71-
V.6 Logicielle utilisé…….-72-

V.6 .1 Code CASTEP……....-72-
V.6 .1.1 l'utilisation……...-72-
V.6 .1.2 La fonctionnalité.....-73-

Conclusion…….....-74-
Références……..……..-74-

VI Résultats et discussions ……...…….....-77-

VI.1 Introduction……...-77-
VI.2 Propriétés optique de l'oxyde de zinc……..……-77-
VI.2 .1 Caractérisation optique par UV-Visible…….....-77-
VI.2 .2 Mesure des propriétés optiques de l'oxyde de zinc……....-78-
VI.3 Propriétés structurelle de l'oxyde de zinc ……-83-
VI.3 .1 Caractérisation par la diffraction des rayons X……...-83-
VI.3 .1.1 Principe de fonctionnement du diffractomètre……..……...-83-
VI.3 .2 Spectre de diffraction de rayon de l'oxyde de zinc en couches minces……..-84-
VI.3 .2.1 Calcule de la taille des grains……..…...-85-
VI.3 .2.2 Paramètres de maille……..…….....-86-
VI.4 Propriété électrique de l'oxyde de Zinc……..…-86-
VI.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)……...…..-86-
VI.6 Caractérisation électronique par le code CASTEP…….....-89-
VI.6 .1 Structure cristalline…….-90-
VI.6 .2 Spectre de DRX par simulation théorique ...…….....-90-
VI.6 .3 Structure de bandes ……...……...….....-91-

Conclusion…….....-92-
Références…….-93-

Conclusion générale……..…….....-..95-

Liste des figures

Chapitre I : Etat de l'art de l'oxyde de Zinc

Figure 1.1 : Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) qui traitent l'oxyde de zinc…….-4-

Figure I.2 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b), ZnO poudre blanche (c)…….....-5-

Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire……....-6-

Figure I.4 : Schéma descriptif d'une LED…… -7-

Figure I.5 : Principe d'un capteur de gaz……-8-

Figure I.6 : Détecteur TGS de gaz CO_2 à base de ZnO…….....-8-

Figure I.7 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien……...-9-

Figure I.8 : Crème solaire développée par Badger®(Badger)…….....-9-

Chapitre II : Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc

Figure II.1 : Différentes modèles de l'oxyde de Zinc : (a) NaCl, (b) ZnS, (c) Wurtzite……..-12-

Figure II.2 : Maille élémentaire conventionnelle de l'oxyde de Zinc…….....-13-

Figure 1I.3 : Première zone de Brillouin d'un cristal de structure würtzite……..-14-

Figure II.4 : Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C (0001) est un plan polaire. Les plans M $(1\bar{1}00)$ et A $(11\bar{2}0)$ sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires.-14-

Figure II.5 : Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat……..-15-

Figure II.6 : (a) Diffractogramme de DRX d'une couche mince de ZnO non dopé (b) Diffractogramme des couches minces de ZnO dopé Cobalt (Co)……..…-16-

Figure II.7 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type wurtzite…….-16-

Figure II.8 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite……-17-

Figure II.9 : Schéma de principe de la structure de bandes pour ZnO ……-18-

Figure II.10: La densité d'état (total et partiel) du ZnO et des atomes d'oxygène et du Zinc. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. **(a)-la LDA et (b) -la GGA**……..…….-19-
Figure I.11 : Structure de bandes et densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase Wurtzite avec ***(a) -la LDA et (b) -la GGA***…….....-19-
Figure I.12 : Spectres de transmission des couches minces du ZnO préparé à deux différentes concentrations…….-22-

Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation

Figure III.1 : Technique de dépôts des couches minces……-27-
Figure III.2 : Principe du procédé PVD……..-28-
Figure III.3 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide……-28-
Figure III.4 : Schéma de principe de l'ablation laser……-29-
Figure III.5 : Pulvérisation cathodique (Sputtering)……-30-
Figure III.6 : Bâti d'épitaxie par jets moléculaires……..-31-
Figure III.7 : Procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)……..-32-
Figure III.8 : Phénomènes de la croissance cristalline à la surface du substrat……-32-
Figure III.9 : Etapes de la formation de couches minces par la technique CVD…….-33-
Figure III.10 : Modes de la croissance cristalline des couches minces……-34-
Figure III.11 : Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse……-36-
Figure III.12 : Technique de déposition Sol-Gel : (a) spin-coating (b) dip-coating……-37-
Figure III.13 Observation d'une Coupe transversale du réacteur Laser CVD……-37-
Figure III.14 : Principe du dépôt par la technique ALD…….-38-
Figure III.15 : Tube à rayon X…….....-39-
Figure III.16 : Organisation tri - périodique d'un cristal…….-40-
Figure III.17: Principe de la loi de wulff-Bragg…….-41-
Figure III.18 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique…….-45-
Figure III.19 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier……-45-
Figure III.20: Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques à deux atomes par maille (a) ; représentation schématique d'une onde TA (b), TO (c). Les pointillés représentent

la position des atomes au repos……-46-
Figure III.21 : Schéma de principe du spectrophotomètre……..…….-48-

Chapitre IV : Détails expérimentaux

Figure IV.1 : Dispositif expérimental de LPCVD……..-53-
Figure IV.2 : Four tubulaire à trois zones…….-54-
Figure IV.3 : Modèle de programme de chauffage…….-54-
Figure IV.4 : Contrôle de flux des gaz……-55-
Figure IV.5 : Système de commande des gaz…….-56-
Figure IV.6 : Pompe primaire……-56-
Figure IV.7 : Découpage des substrats……-57-
Figure IV.8 : Nettoyage des lames et leurs supports……-58-
Figure IV.9 : Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports……-58-
Figure IV.10 : Le séchage…….-59-
Figure IV.11 : Dispositions des échantillons sur leurs supports dans la $3^{ème}$ zone du four-59-
Figure IV.12 : Outils de précautions……-60-
Figure IV.13 : Balance de précision ($\Delta m=10^{-3}g$)……..-61-

Chapitre VI : Résultats et discussions

Figure VI.1 : Spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire de biologie, Univ-Médéa)…-78-
Figure VI.2 : Spectre de transmission de l'oxyde de zinc en couches minces pour un débit d'air de 40 à 100 sccm……-78-
Figure VI.3 : Variation de transmission moyenne en fonction de débit d'air……-79-
Figure VI.4 : Spectre d'absorbance de l'oxyde de zinc en couches minces pour un débit d'air de 40 à 100 sccm……-81-
Figure VI.5 : Spectre $(\alpha. hv)^2$ en fonction de l'énergie E (eV) de l'oxyde de zinc en couches minces pour un débit d'air de 10 et 100 sccm……-82-
Figure VI.6 : Variation de gap optique en fonction de débit d'air……..-82-
Figure VI.7 : Image d'un diffractomètre Bruker D8Advanced.……-84-
Figure VI.8 : Spectres de diffraction des rayons-X (XRD) de l'oxyde de zinc en couches minces (ZnO JCPDS. Card. Data no.36 – 1451)…….-85-
Figure VI.9 : Image d'un spectrophotomètre infrarouge (Laboratoire des matériaux et environnement, Univ-Ain D'heb)…….-87-
Figure VI.10 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 40 sccm)…….-88-

Figure VI.11 : spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 60 sccm)…….-88-
Figure VI.12 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 70 sccm)……-88-
Figure VI.13 : spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 80 sccm)……-89-
Figure VI.14 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 90 sccm)……..-89-
Figure VI.15 : Structure cristalline de l'oxyde de Zinc……-90-
Figure VI.16 : Spectres de diffraction des rayons-X de l'oxyde de Zinc……....-91-
Figure VI.17 : Structure de bande de l'oxyde de Zinc calculée par CASTEP …….-92-
Figure VI.18 : La structure de la densité d'état de l'oxyde de Zinc……..-92-

Liste des tableaux

Chapitre I : Etat de l'art de l'oxyde de Zinc

Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques de l'oxyde de Zinc……-05-
Tableau I.2 : Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz……..-08-

Chapitre II : Propriétés physiques de l'oxyde de Zinc

Tableau II.3 : Comparaison entre les propriétés structurales des deux structures de ZnO...-12-

Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation

Tableau III.1 : Avantages et inconvénients du dépôt CVD…….....-35-
Tableau III.2 : Conditions d'extinction sur les indices h, k et l de ZnO wurtzite……....-43-
Tableau III.3 : Longueurs d'ondes et fréquences de la région infrarouge du spectre électromagnétique……..-44-
Tableau III.4 : Fréquence des principaux modes de vibrations de ZnO……..…-46-

Chapitre IV: Détails expérimentaux

Tableau IV.3 : Caractéristiques du précurseur initial…….-60-
Tableau IV.4 : Conditions expérimentales…….-61-

Chapitre VI : Résultats et discussions

Tableau VI.1 : Valeurs de transmissions moyennes (λ = 600nm)en fonction de débit d'air-79-
Tableau VI.2 : Valeurs de la transmission obtenue pour les films ZnO élaboré avec différentes méthodes…….....-79-
Tableau VI.3 : Valeurs de gap optique (λ = 600nm) en fonction de débit d'air…….-82-
Tableau VI.4 : Valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les films ZnO élaboré avec différentes méthodes…….....-83-

Tableau VI.5 : Résultats de la caractérisation structurale de l'oxyde de Zinc……-85-
Tableau VI.6 : Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de zinc……-85-
Tableau VI.7 : Valeurs comparatives des paramètres de maille en fonction des conditions expérimentales……...-86-

Symboles et abréviations

A	ABS	Absorbance
	ALD	Atomic Layer Deposition
B	BC	Bande de conduction
	BV	Bande de conduction
C	CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
D	DFT	Density Functional Theory
	DFPT	Density Functional Perturbation Theory
	DRX	Diffraction des Rayon X
	DOS	Densities of states
E	Eg	L'énergie de gap
F	FTO	Fluor doped tin oxide
G	GGA	Generalized Gradient Approximation
H	HC	Hexagonal Compact
I	ITO	Induim doped tin oxide
	IR	Infrared
J	JCPDS	Joint Committee on power Diffraction Standards
L	LDA	Local Density Approximation
	LAPW	Linearisess augmented plane waves
	LACVD	Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition
	LPCVD	low pressure Chemical Vapor Deposition

M	MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
	MBE	Molecular Beam Epitaxy
P	PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
	PVD	Physical Vapor Deposition
	PLD	Pulsed Laser Deposition
R	RF	Radio Frequency
S	SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
T	TGS	Taguchi Gas Sensors
Z	ZTO	Zinc Tin Oxide

Introduction générale

Pendant des nombreuses années, les applications de l'oxyde de Zinc sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, des nouveaux passages de recherches en optoélectronique commencent à progresser avec la technologie de la pointe. Suite à l'intérêt industriel de ce matériau qui devient plus important, les recherches sur ses propriétés physiques sont largement étudiées non seulement pour le développement de l'industrie microélectronique mais aussi pour récolter le maximum d'informations sur son comportement énergétique vis à vis les conditions de préparation.

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des **O**xydes **T**ransparents **C**onducteurs (OTC). A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. L'oxyde de Zinc occupe une place importante dans l'industrie microélectronique, dont ces couches minces pouvant être utilisé comme couches antireflets, détecteurs de gaz ou de pression ou dans les dispositifs électroniques tels que les filtres optiques. Ce matériau possède une large bande interdite (~3.4 eV), une conductivité (5.10^3-10^5 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) et une meilleure transmission de la gamme du visible (80-90%). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses minerais font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin [1].

Les couches minces de ZnO peuvent être élaborées par divers procédés de déposition tels que la PVD (dépôt physique en phase vapeur) ou la CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Quelle que soit la technique adoptée les couches minces obtenues sont extrêmement sensibles aux conditions d'élaboration. La technique LPCVD est l'une des procédés qui nous permet d'obtenir des dépôts de l'oxyde de Zinc homogènes, qui exige moins d'équipement, rapide, économique et d'autres avantages. Dans ce contexte, nous avons choisi l'oxyde de Zinc comme matériau de nos recherches parmi les OTC. En effet, c'est un matériau relativement facile à déposer et surtout son classement parmi les matériaux qui possèdent la double propriété électrique et optique [2-4].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour obtenir les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ainsi que la minimisation du coût. Dans plusieurs cas, la technique de simulation a pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même

inaccessible au laboratoire. La DFT est parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide. Elle vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70 [4]. Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total Energie Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5]. Ce logiciel combine la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, la simulation comme instrument d'analyse et les corrélations statistiques dans un environnement de modélisation facile à utiliser. Il rend simple pour communiquer des idées liées à la structure des matériaux, aux propriétés et à résoudre des problèmes critiques dans les industries chimiques et des matériaux [6]. CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et les défauts étendus (pour les joints de grains, par exemple et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux.

Notre travail de mémoire consiste à l'élaboration des couches minces de l'oxyde de Zinc par la technique LPCVD. Nous avons étudié leurs propriétés structurales telles que la structure cristalline et les paramètres de maille, leurs propriétés optiques telles que l'énergie de gap et la transmission et leurs propriétés électroniques telles que la structure des bandes et la densité totale et partielle. Nous avons effectué l'influence de debit d'air sur les propriétés physiques des couches minces de l'oxyde de Zinc. La caractérisation des nos échantillons a été faite par plusieurs techniques dont la DRX pour les propriétés structurales, l'UV-visible pour les propriétés optiques et l'IR pour les propriétés vibratoires. Nous avons utilisé dans notre travail un code de calcul CASTEP qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés électroniques.

Le manuscrit de ce mémoire qui contient quatre chapitres sont détaillés comme suit :

Le premier chapitre présente une bibliographie de l'oxyde de Zinc en couches minces dont nous parlons sur l'état de l'art de l'oxyde de Zinc qui comporte quelques donnés sur les applications de cet oxyde.

Dans le 2^{éme} chapitre, nous représentons les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc en couches minces telque les propriétés structurales, électroniques, électriques et optiques.

Dans le 3^{éme} chapitre, nous présentons les techniques d'élaboration pour obtenir les couches minces de l'oxyde de Zinc, les différentes techniques de caractérisation de l'oxyde de Zinc telle que la diffraction des rayons X pour les propriétés structurales, UV- visible pour les propriétés optiques et l'IR pour les propriétés thermiques.

Dans le 4^{éme} chapitre, nous présentons la technique de dépôt qui permettent d'obtenir des couches minces que nous avons utilisé (LPCVD). De plus, nous fixons les conditions et la technique utilisée pour le dépôt des couches minces ZnO.

.

Le chapitre cinq sera consacré à l'étude théorique qui concerne les différentes méthodes employées (DFT), les différentes approximations utilisées et enfin, nous rappelons quelques options du code de calcul CASTEP.

Dans le sixième chapitre, nous exposons les résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques en fonction de la variation de flux d'air. Une discussion sera détaillée sur l'influence du flux d'air 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.

Références

[1] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin Solid Films 366 (2000) 107-110.

[2] D.G. Baik, S. M. Cho, Thin Solid Films 354 (1999) 227.

[3] P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films 379 (2000) 253-258.

[4] L.X. Shao, Journal of Physics and Chemistry of solids 64 (2003) 1505- 1509.

[5] D. Varderbilt, *Soft self –consistent pseudopotentiel in a generalized eigenvalu formalisem*, Phys. Rev. B 41(1990) 7892-7895.

[6] S. J. Clark, M. D. Segall, *First principles methods using CASTEP*, (2005) 567-570.

I.1 Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont remarquables dans de nombreux domaines des matériaux, car ils présentent une meilleure conductivité électrique et une bonne transmission optique dans le domaine du visible. Ils sont des semi conducteurs à large gap (3.6 – 4 eV). En raison de l'importance des oxydes conducteurs transparents, beaucoup de recherches ont été effectué pour l'étude et la synthèse de ces matériaux.

Les oxydes conducteurs transparents les plus connus sont l'oxyde de Zinc, d'Induim, d'Etain, et de Cadmium [1]. Le premier matériau conducteur transparent a été publié en 1907 par Badeker [2]. Il a remarqué que l'oxyde de cadmium est devient transparent et possède une forte conductivité. Le premier TCO qui a été breveté pour sa découverte est l'oxyde d'étain, ce ci est respectivement en 1931 et 1942 [2]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation cathodique "sputtering" par J.M.Mochel [3]. L'oxyde de Zinc (ZnO) a été utilisé par M. Matsuoka en 1971[4]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCO se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que: l'oxyde de Zinc dopé étain (ZTO), l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn)-O [5].

Les TCO se présentent comme des semi-conducteurs de type n. Ces dernières années, quelques TCO dopés p sont étudiés [6]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts, leurs utilisations étaient limitées, essentiellement dans l'industrie aéronautique [3]. La figure I.1 montre l'évolution du nombre de publications et des brevets concernant l'oxyde de Zinc à partir des années 1920 jusqu'au 2011 et une projection jusqu'au 2020 [7].

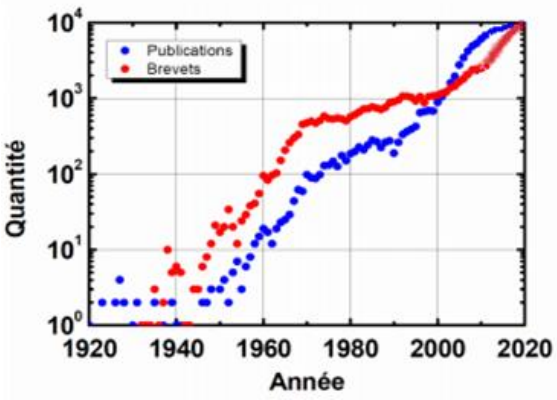


Figure 1.1 : Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) qui traitent l'oxyde de zinc [7].

I.2 Abondance de l'oxyde de Zinc dans l'écorce terrestre

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un semi-conducteur binaire de type II-VI, il est une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide et les bases fortes [8]. La formule chimique de l'oxyde de Zinc non dopé est obtenue sous la forme ZnO_γ dont γ varié entre 1 et 3. ZnO est présent dans la nature sous forme de zincite : le minerai contient couramment une certaine quantité de manganèse (Mn) et d'autres éléments, sa couleur se située entre le jaune et le jeune rouge : tandis que le ZnO utilisé dans le domaine de recherche scientifique est seulement un matériau synthétique de couleur blanche. Mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. Figure (I.2).

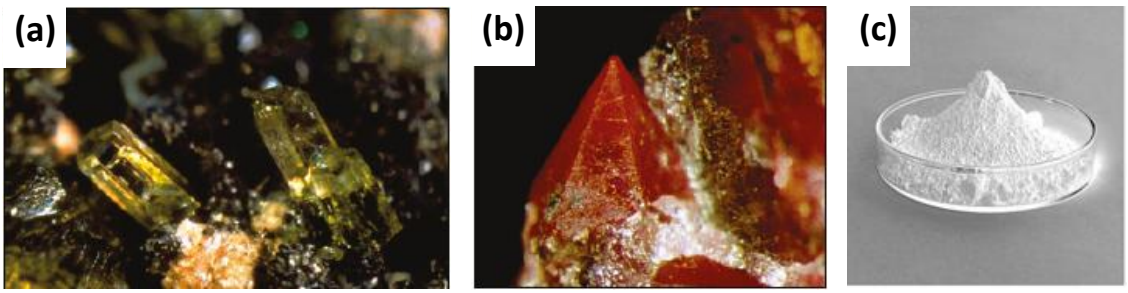


Figure I.2 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b), ZnO poudre blanche (c) [9].

Propriétés physicochimique	**Valeur**	**Réf.**
Formule	ZnO	[10]
Masse molaire (g/mol)	81,408	[8]
Densité (g/cm³)	5,61	[8]
Point de fusion (°C)	1 975	[11]
Point d'ébullition (°C)	2 360	[11]
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17	[12]
Solubilité dans H_2O à 29°C (g/ml)	0.00016	[13,14]
Type de conductivité	n ou p	[15]
Résistivité ρ (Ω.cm)	10^{-1}-10^{6}	[16]
La mobilité μ_n ($cm^2 .V^{-1} .s^{-1}$),	20-30	[16]
Coefficient d'absorption (cm^{-1})	10^4	[10]
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 -1.9	[9]
Transmission (visible) (%)	80 – 90	[13]
L'état d'oxydation	Zn^{+2}, Zn^{+4}, Zn^{+6}	[7]
Masse molaire (g/mol)	81.3794	
	97.3788	
	113.7382	

Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques de l'oxyde de Zinc

Le tableau I.1 montre que l'oxyde de Zinc est suscité un grand intérêt. Ceci est dû aux multiples propriétés attractifs optiques (la transparence dans le visible), électriques (grande conductivité) et chimique (la formule d'oxydation de ZnO) ainsi que sa non toxicité ainsi que son abondance dans la nature.

I.3 Application de l'oxyde de Zinc

Suite aux propriétés physiques remarquables que possède l'oxyde de Zinc, ce dernier peut être utilisé dans de nombreuses applications très variés : électronique, optique, mécanique, cosmétiques (crème solaire) ...etc.

I.3.1 Conversion photovoltaïque (Panneaux solaires)

Les cellules solaires sont des composants électroniques constitués de matériaux semi conducteurs qui possèdent la facilité de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge qui se déplacent de la bande de valence à la bande de conduction. Elle est basée sur les trois mécanismes suivants :

- ✓ absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap optique) par le matériau constituant le dispositif.
- ✓ conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau semiconducteurs;
- ✓ collecte des particules générées dans le dispositif.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est illustré sur la figure I. 3.

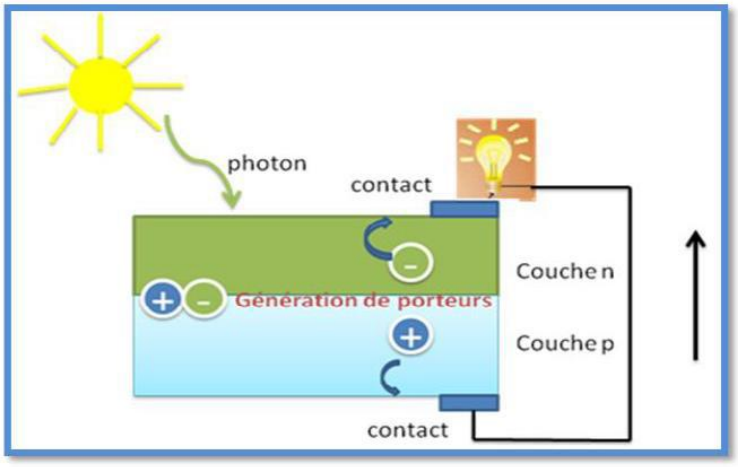


Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire [17].

I.3.2 Diodes électroluminescentes

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. LED est une jonction de semi-conducteur p-n (voir figure I.4).

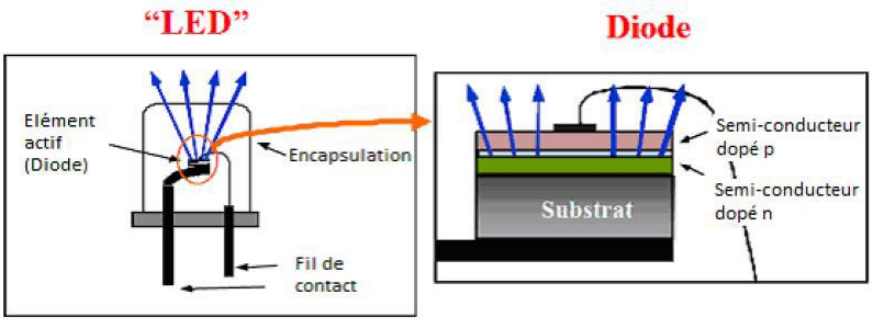


Figure I.4 : Schéma descriptif d'une LED.

Comme le nitrure de gallium et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), l'oxyde de Zinc trouve également sa place dans la réalisation des diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation des couches stables de type p, qui sont nécessaires à la réalisation des LED. Ainsi les études portent actuellement sur des hétérostructures ZnO/GaN pour profiter des avantages du ZnO et du GaN.

1.3.3 Capteurs de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux **[**12**]**.

La détection des gaz polluants dans l'atmosphère constitue un élément essentiel dans l'industrie chimique. Les matériaux les plus utilisés sont les TCO tels que : SnO_2, ZnO, In_2O_3 en plus les ITO et FTO sont adoptés par l'industrie de détection de gaz.

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico

chimiques de la couche sensible qui par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique (Figure I.5). Ces variations peuvent alors être directement corrélées à l'évolution de la composition de l'atmosphère gazeuse dont il est possible de déterminer avec plus ou moins de précision la concentration de certains gaz en présence **[**12**]**.

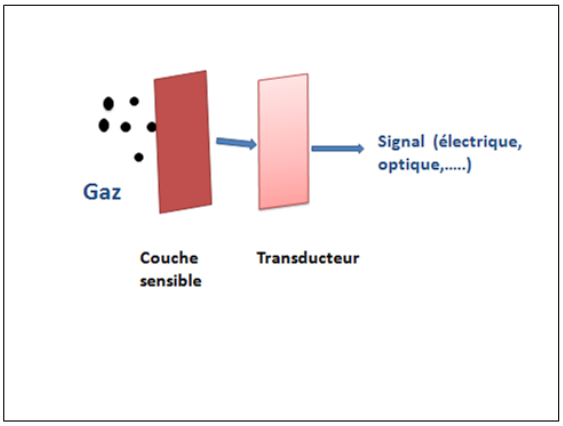


Figure I.5 : Principe d'un capteur de gaz **[**12**]**.

Le principe de détection des gaz utilisant des oxydes métalliques qui sont basé sur le changement de conductivité en surface après l'adsorption des molécules de gaz. Les recherches sont intéressés par cette voie de développement dans les années soixante, dont le premier détecteur de gaz à base de TCO est réalisé en utilisant le ZnO (figure I.6)



Figure I.6 : Détecteur TGS de gaz CO_2 à base de ZnO [18].

Oxydes étudiés, [réf]	Gaz détectés
SnO_2 [18,19]	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In_2O_3[20]	Dioxyde d'azote

ZnO [21,22]	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène,
TiO_2 [23,24]	Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène
WO_3 [10,25]	Dioxyde d'azote, ammoniac
$SnWO_4$ [26]	Sulfure d'hydrogène, dihydrogène
$Mg_xZn_yFe_zO$ [27]	Dihydrogène, monoxyde de carbone, oxyde de diazote

Tableau I.2 : Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz.

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure I.7 présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

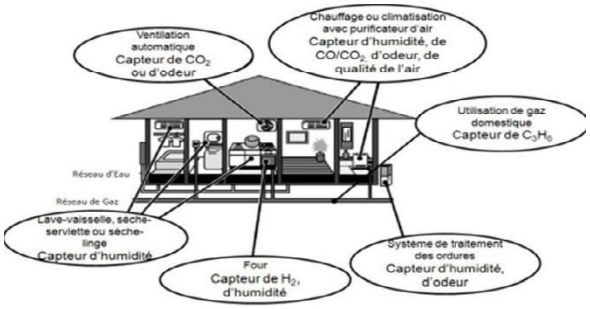


Figure I.7 : Utilisation des détecteurs de gaz au quotidien **[**12**]**.

1.3.4 Protection contre le rayonnement UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de Zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup des matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation des produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de Zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans les crèmes solaires (Figure I.8). Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible **[**12**]**.



Figure I.8 : Crème solaire développée par Badger®(Badger) **[**28**]**.

Les films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires **[**12**]**.

Références

[1] B. Chavillon, *Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires a colorant*, Thèse de doctorat, Université de Nantes(2011).

[2] C.C. Jara, G.R. Salazar-Banda, R.S. Arratia et al. *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 1253-1262.

[3] N. Boubrike, *Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO_2 utilisée Comme couches antireflet sur la propriété de la cellule solaire à homo-jonction*, Mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2013).

[4] M. Matsuoka, Japanese. Journal of Applied Physics 10 (1971) 736-746.

[5] Y. Huang, Z. Ji, C. Chen. Applied Surface Science 253 (2007) 4819–4822.

[6] H. Lekiket, *Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS*, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine (2008).

[7] J. Sham, phys. chem. c 113(2009)1320-1324.

[8] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari et al. *Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating »*, Afrique SCIENCE 02(3) (2006) 245-254**.**

[9] F. Chouikh, Y. Beggah, M.S.Aida, *Etude des propriétés structurale, optique et électrique des couches minces ZnO dopes et non dopée élaborer par spray pyrolyse pour une application photovoltaïque*, Sousse, Tunisie(2010).

[10] X. He, J. Li, X. Gao, L. Wang, *NO_2 sensing characteristics of WO_3 thin film microgas sensor*, Sensors, Actuators B93(2003)463-467.

[11] R. W. G .Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC. New York 1 (1960) 19.

[12] C. Tropis, *Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation des capteurs de gaz*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier(2009).

[13] M. Lalanne, *Etude de phase de lafoissite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO type p*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).

[14] L. Bear, *Propriétés exitoniques de puits quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O*, Thèse de doctorat, Université Montpellier(2011).

[15] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove. Phys Rev Lett 82 (1999)2552.

[16] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, *Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, 306(2007)303–310.

[17] T. Brouri, *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est(2011).

[18] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri et al. *Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts*, Applied Physics Letters 81(2002)1869-1871.

[19] A. Komalkov, Y. Zhang, G. Chen, M. Moskovits, *Detection of CO and O_2 using SnO_2 Nanowires sensors*, Advanced Materials 15(2003)997-1000.

[20] C. Li, D. Zhang, X. Liu et al. *In_2O_3 nanowires as chemical sensors*, Applied Physics Letters 82(2003)1613-1615.

[21] T. Gao, T.H. Wang, *Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensors applications*, Applied Physics A 80(2005)1451- 1454.

[22] Z. Bai, C. Xie, S. Zhang et al. *Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method*, Sensors, Actuators B151 (2010)107-113.

[23] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Detection of CO and O_2 using TiO_2 Nanowire sensors*, Advanced Materials 15(2003)997-1000.

[24] J. Qiu, S. Zhang, H. Zhao, Recent *applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media*, Sensors, Actuators B160 (2011) 875- 890.

[25] V. Srivastava, K. Jain. Sensors, Actuators B133 (2008) 46-52.

[26] H. Dong, Z.D. Li, H. Pan et al. Sensors, Actuators B140 (2009) 623-628.

[27] K. Mukherjee, S.B. Majumder, *Synthesis of embedded and isolated $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nano-tubes and investigation on their anomalous gas sensing characteristics*, Sensors , Actuators B177 (2013)55-63.

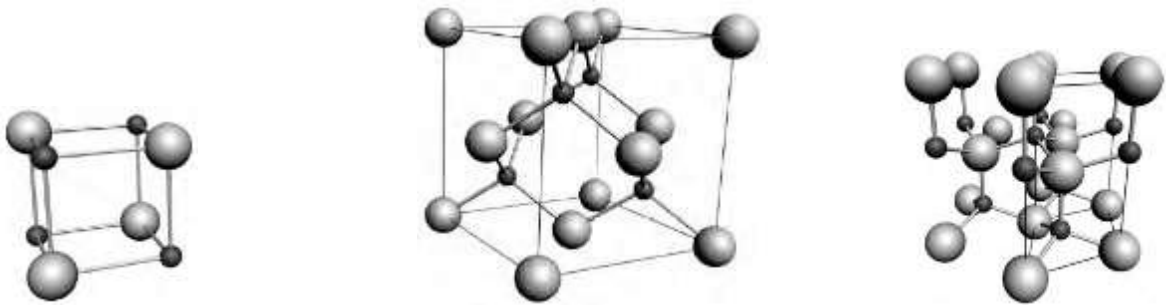
[28] Y. S. Park, J. R. Schneider. J. Appl. Phys 39 (1968) 3049-3052.

II.1 Introduction

L'oxyde de Zinc est appartenant à la famille des oxydes transparents et conducteurs (TCO) qui est connue à ses dernières années à cause de leurs propriétés qualifiées uniques, il présente une large bande interdite, une conductivité électrique variable et une transmission supérieure à 80% dans le visible. En plus, leurs composants sont intoxiques et très abondants sur l'écorce terrestre [1], il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR), il occupe une place importante dans l'industrie, qui pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques [2]. Ces propriétés optiques et électrique permettent son utilisation dans un certains nombres d'applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence.

II.2 Propriétés structurales

L'oxyde de Zinc se cristallise sous différentes modèles cristallins comme NaCl, ZnS, wurtzite.



(a) (b) (c)

Figure II.1 : Différentes modèles de l'oxyde de zinc (a) NaCl, (b) ZnS, (c) Wurtzite [3].

La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique F) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, La structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [4].

	Structure wurtzite	**Structure cubique**
Paramètres de réseau en Å	a =3.24 et c=5.20	a= 4.28
Coordination	2	4
Densité (g/cm^3)	5.6	6.9
Groupe spatial	$P6_3mc$	Fm3m

Condition d'apparition (Kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression P=100

Tableau II.1 : Comparaison entre les propriétés structurales des deux structures de ZnO.

A l'état naturelle, L'oxyde de Zinc (ZnO) cristallise selon une structure hexagonale de type Wurtzite qui peut définir comme la structure hexagonale compacte [5], nous représentons une maille élémentaire conventionnelle (fig. II.2) qui appartient au groupe spatial $P6_3mc$ [4] ou C_{6v}^4 et de la classe cristalline 6mm. Les paramètres sont donnés dans un fichier de référence [JCPDS, N.5-664] par (a=b = 0.32495 nm, c = 0.52069 nm). La maille élémentaire contient quatre (04) atomes : chaque atome d'un type (Zinc : Zn) ou (Oxygène : O)

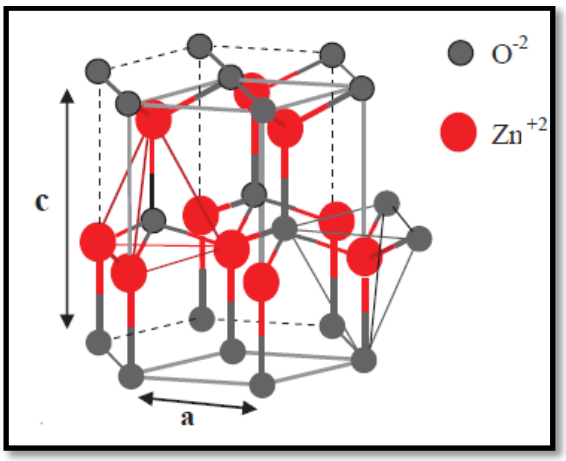


Figure II.2 : Maille élémentaire conventionnelle de l'oxyde de Zinc [6].

Le zinc occupe les positions (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2) tandis que l'oxygène occupe les positions suivants (0, 0, µ) et (1/3, 2/3, µ+1/2) avec µ = 0,375. Chaque ion de zinc, Zn^{2+} est presque au centre d'un tétraèdre déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c [7], il est entouré par quatre atomes d'oxygène O^{2-} situés aux sommets d'un tétraèdre (quatre coordinance).

La figure II.3 présente la première zone de Brillouin associée à la structure Würtzite. La direction ΓA de l'espace réciproque coïncide avec l'axe c de l'espace réel.

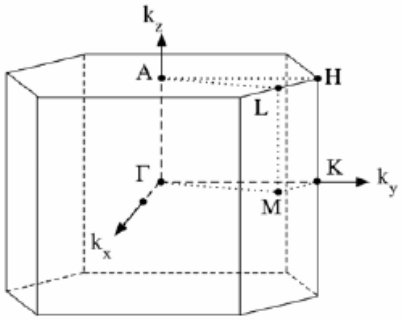


Figure II.3 : Première zone de Brillouin d'un cristal de structure würtzite.

Signalons enfin que ZnO peut se présenter en deux arrangements qui vont donc être possibles pour les atomes du Zinc et d'Oxygène, définissant la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire.

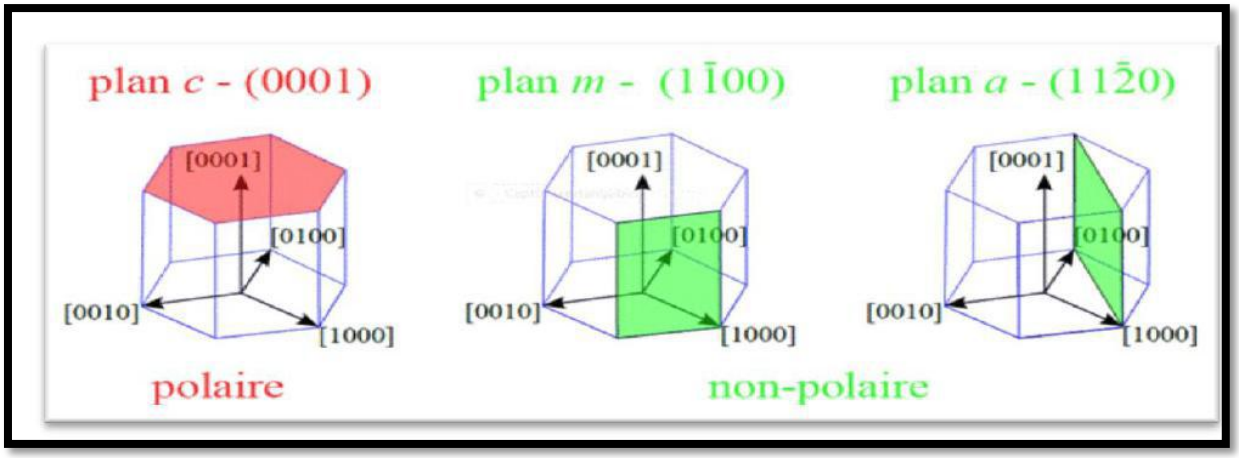


Figure II.4 : Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C (0001) est un plan polaire. Les plans M $(1\bar{1}00)$ et A $(11\bar{2}0)$ sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires [8].

Trois surfaces sont particulièrement importantes, les plans (0001), $(1\bar{1}00)$ et $(11\bar{2}0)$ (voir la figure II.4). Le plan (0001), ou plan C, est le plus utilisé en croissance cristalline. Les interfaces associées à cette direction de croissance cristalline vont être polarisées, on dit que la face C est polaire. Les plans $(1\bar{1}00)$ et $(11\bar{2}0)$ respectivement plans M et A, sont orthogonaux entre eux mais aussi avec le plan C. Dans ce cas, les effets de polarisation sont dans le plan et ne créent à priori aucune polarisation macroscopique. Ces faces sont donc désignées comme non polaires.

On peut décrire la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{+2} de rayon (0.06nm) et l'autre d'O^{-2} (0.138nm) décalés d'une valeur u qui est définie par la relation suivante:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} \quad \text{(II.1)}$$

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation [4] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{(II.2)}$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \text{(II.3)}$$

La croissance de l'oxyde de zinc en couches minces fait apparaître des cristallites selon l'axe c (002) perpendiculaires au plan du substrat. Un exemple de la structure du ZnO en couches minces est représenté dans la Figure II.5

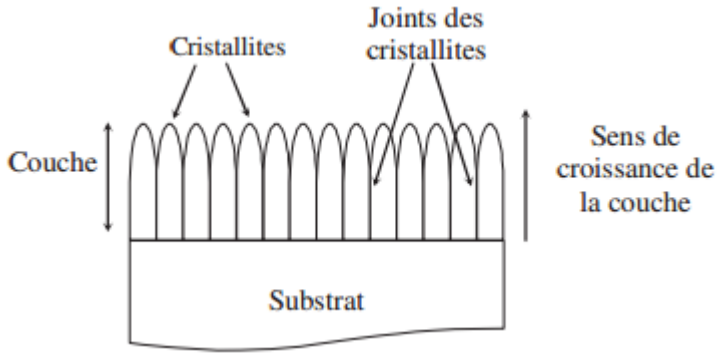
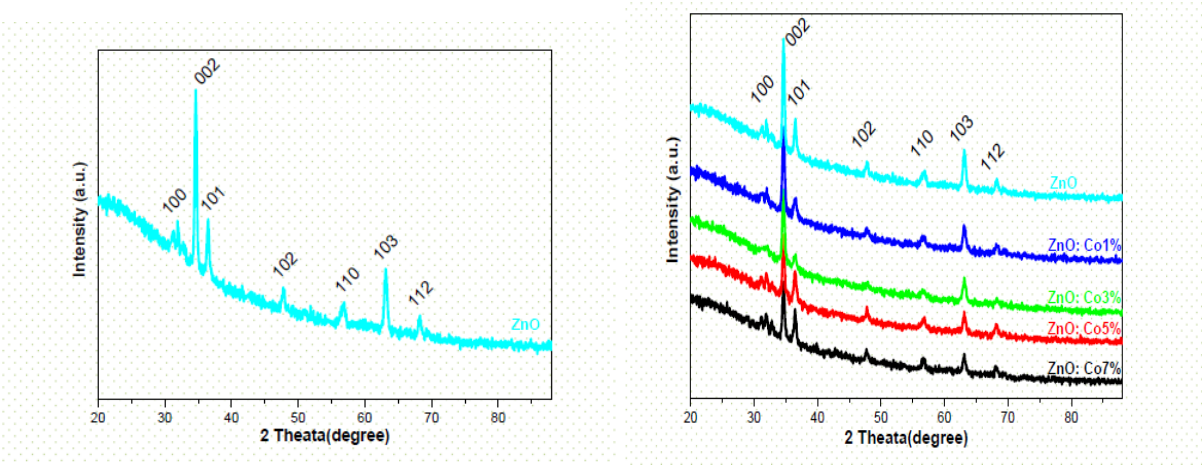


Figure II.5 Représentation de la structure cristalline du ZnO orientée perpendiculaire à la surface du substrat [9].

La figure II.6 représente les diagrammes de DRX des couches ZnO non dopé et dopé Cobalt à 1%,3%,5% et 7%. Les déffirentes pics (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), qui corespondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO ainsi que l'orientation préférentielle suivant l'axe c(plan(002)), l'intensité de ce pic augmante lorsqu'on augmante le dopage de Cobalt.



(a) (b)

Figure II.6 : Diffractogramme de DRX d'une couche mince de ZnO non dopé (a) et dopé Cobalt (b) [10].

II.3 Propriétés électroniques

Dans un matériau semiconducteur, les porteurs de charge sont libres selon les trois directions de l'espace. Les états d'énergie qui leur sont accessibles sont répartis selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La description des propriétés optiques de semiconducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin, au point Γ. Ainsi, pour comprendre les propriétés opto-électriques d'un TCO il faut connaissez sa structure de bandes électroniques.

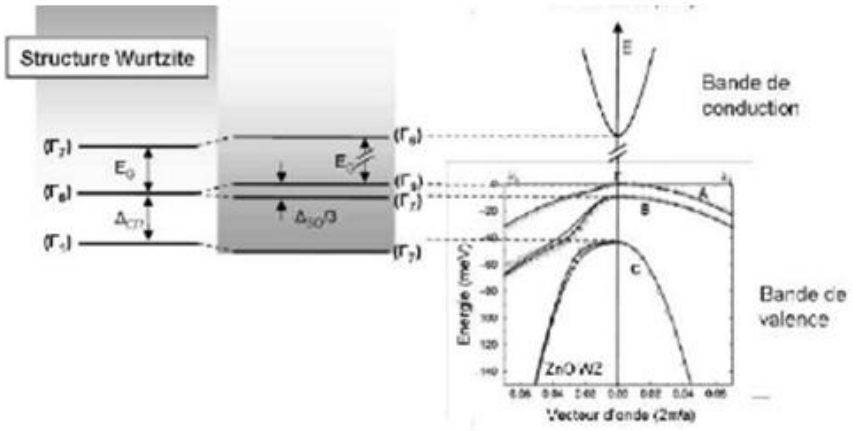


Figure II.7 : Représentation schématique de la structure de bandes d'un semiconducteur de structure cristallographique de type wurtzite [11].

Les états 2*p* de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4*s* du zinc constituent celle zone de conduction. Ces structures montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct.

Sa largeur de bande interdite fondamentale Eg est d'environ 3,37 eV comme représente la figure(II.8). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Elle peut varier suivant le mode de préparation entre 3,3 eV et 3,39 eV [12].

$O^{2-}: 1S^2 2S^2 2P^6 (3S^0 \ldots)$

$Zn^{2+}: 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 (4S^0\ 3d^{10})$

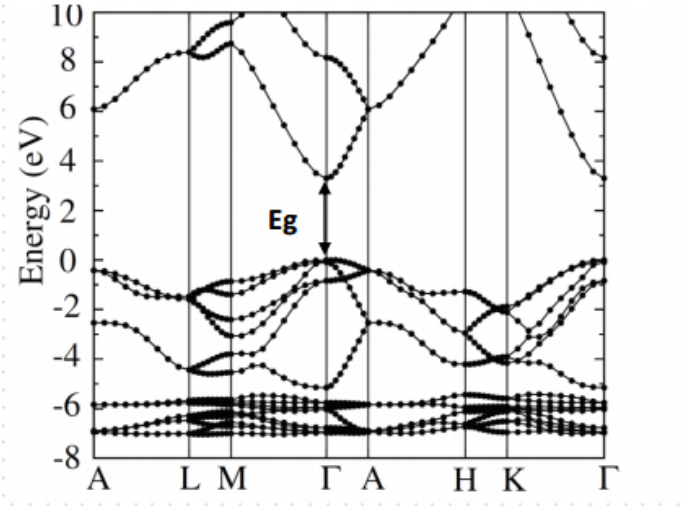


Figure II.8 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite [13].

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction (4s de zinc) et le maximum de la bande de valence états 2p de l'oxygène sont situés au point Γ. En plus, on a une influence des défauts sur la structure de bande. Pour le cristal de ZnO, les défauts dans le réseau cristallin présentent sous forme des atomes interstitiels qui induit les niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique comme le montre dans la figure II.9. Les conditions d'élaboration sont le responsable le plus dominant de la création des défauts.

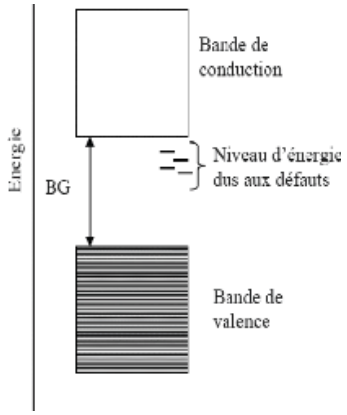


Figure II.9 : Schéma de principe de la structure de bandes pour ZnO.

II.3.1Densités d'états totales et partielles (DOS) :

Dans la méthode LAPW la densité peut être décomposée en densité d'état totale et partielle local donnée par :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{l,t} g_l^t(E) \quad \text{..... (II.5)}$$

g_l^t(E) : est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la sphère t, caractérisé par les harmoniques sphérique avec le nombre quantique azimutal.

$g^{out}(E)$: est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

II.3.1.1 Densités d'états totales et partielles (DOS) du ZnO

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -38 et 20 eV par la LDA et La GGA, sont illustrées sur les figures II.10, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

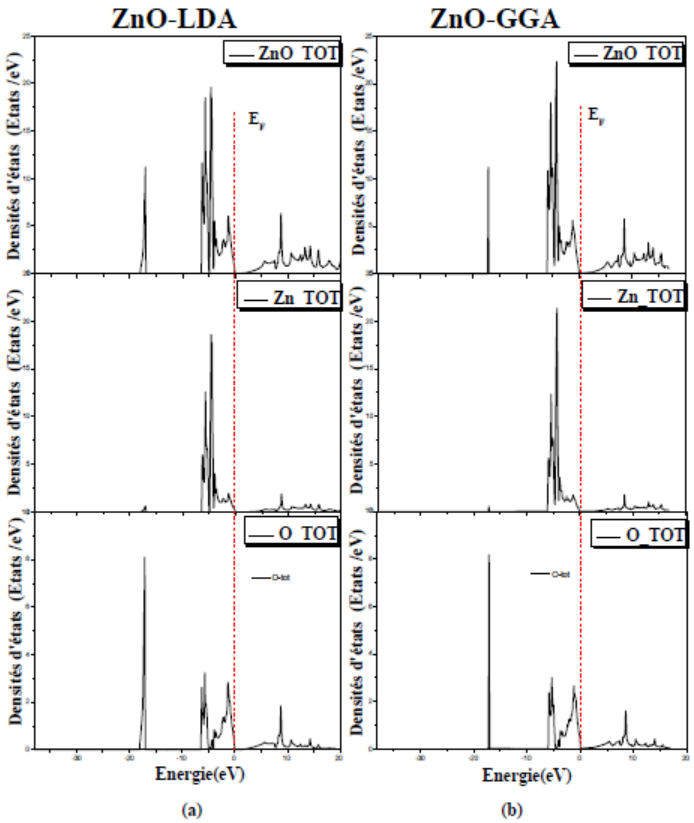


Figure II.10 : La densité d'état (total et partiel) du ZnO et des atomes d'oxygène et du Zinc. Les énergies sont relatives au sommet de la bande de valence. **(a)-la LDA et (b) -la GGA** [14]**.**

La densité d'état de l'oxyde de zinc représentée en figure II.11 est obtenue par un calcul ab-initio basé sur la méthode (DFT) avec le code WIEN 2K [14]. Celle-ci liée à la propriété physique telle que la propriété électrique de l'oxyde de zinc.

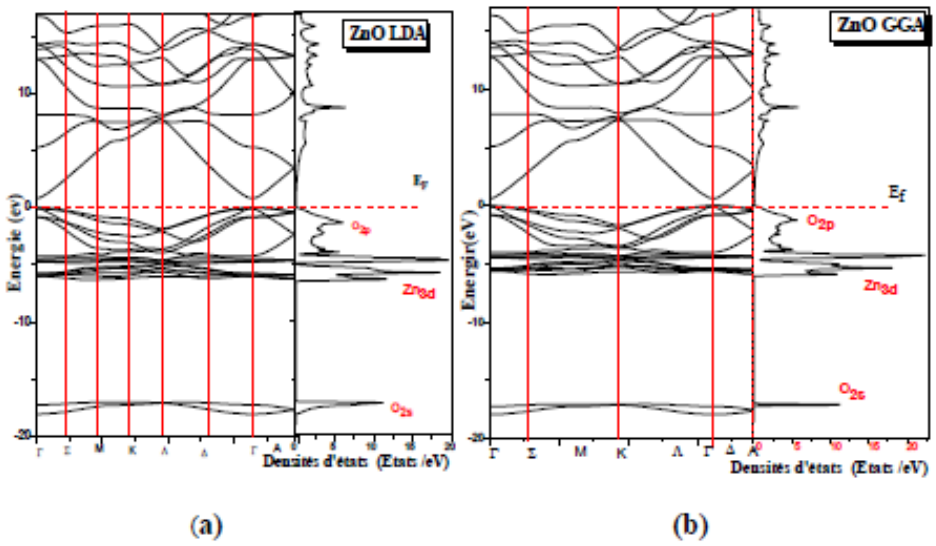


Figure II.11 : Structure de bandes et densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase Wurtzite avec ***(a) -la LDA et (b) -la GGA***.

II.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés sont décrites par la physique des semi-conducteurs. La conductivité s'exprimant en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, est le produit de la densité des porteurs de charge N (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge µ ($cm^2 .V^{-1} .s^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q et la résistivité ρ est l'inverse de la conductivité, s'exprime en Ω.cm [15]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{(I.6)}$$

Aussi, la résistance de surface R_{sh} (Sheet Resistance) est importante dans le domaine des TCO qui est s'exprime en Ω/□ [16] : cette grandeur est définie comme la résistance d'une surface conductrice carrée d'épaisseur d. Plus d est grand, plus R_{sq} est faible [14].

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad \text{(I.7)}$$

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevé plus la diffusion devient important donc la mobilité diminue [17].

La mobilité peut également être définie selon la formule suivante [18] :

$$\mu = \frac{q.\tau}{m^*} = \frac{q.l}{m^*.v_f} \quad \text{(I.8)}$$

Où

τ: le temps de relaxation entre deux collisions élastiques.

l : le libre parcours moyen

v_f: la vitesse de l'électron

m^*: la masse effective des électrons

En général, les couches minces de l'oxyde de Zinc ont le caractère d'un semi conducteur de type (n), en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres…) ou en combinaison. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de Zinc par le dopage :

- ✓ Soit en s'écartant de la stœchiométrie 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) **[**19**]**.
- ✓ Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III comme F^-, Cl^-).

La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [17] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2\,e^- + 1/2O_2} \xrightarrow[T = 300°C\ ,\ P = 100\ bar]{\Delta H = -628 kJ/mol} \mathbf{ZnO}$$

La majorité des travaux montrent que la résistivité en surface varie selon les paramètres expérimentaux et la technique d'élaboration, entre 10^{-2} et 10^{-5} Ω.cm. les propriétés électriques sont liées par rapport aux techniques et les paramètres de l'élaboration. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm^2/ V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~ 200 cm^2/ V.s [20]. La concentration des porteurs de charge est variée entre $3{,}71.10^{18}$ et $5{,}47.10^{18}$ cm^{-3}.

II.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques dépendent de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons du matériau. Ces propriétés ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, le gap optique.

-Transmission :

L'oxyde de zinc en couche mince possède un caractère transparente dans le visible (figure II.12) et une totalité d'absorption dans le l'ultraviolet et une forte réflexion dans l'infrarouge. Ces propriétés permis a l'oxyde de zinc de classer parmi les meilleurs matériaux TCO.

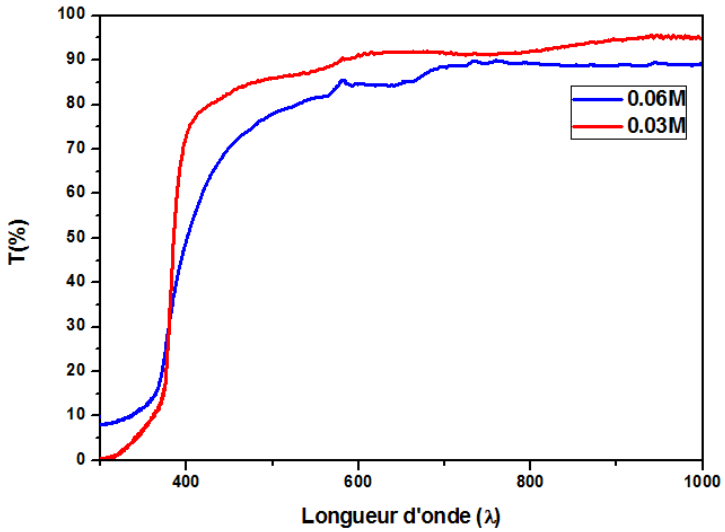


Figure II.12 : Spectres de transmission des couches minces de ZnO préparées à deux concentrations [21].

Dans la plus part des études mentionnées avec la transmission de (80-90%), l'indice de réfraction de l'oxyde de Zinc et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration qu'il présente l'indice de réfraction de l'ordre (1.86-2.1) [21][22][23].

Energie de gap :

La largeur de la bande interdite donnée par la relation :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{.....(II.9)}$$

Ou

A : est une constante.

α : le coefficient d'absorption.

hν : L'énergie d'un photon.

E_g [eV] : le gap optique.

On peut calculer le coefficient d'absorption à partir de la courbe de transmission par la relation suivante [24]:

$$T = (1 - R)\exp^{(-\alpha d)} \quad \text{.....(II.10)}$$

Avec

T : la transmission.

R : le coefficient de réflexion.

d : l'épaisseur de couche mince.

α : le coefficient d'absorption qui est donné par la relation suivant :

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad \text{(II.11)}$$

Dans cette relation, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat. L'équation (II.11) devient :

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad \text{(II.12)}$$

Le gap élevé du ZnO en fait un matériau intéressant pour l'industrie du photovoltaïque. En effet, cela permet d'empêcher l'absorption des photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc d'avoir un matériau transparent à la lumière visible [25].

II.6 Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour plusieurs d'applications. Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaitre les types de défauts superficiels dans un cristal ZnO.

II.6.1 Dopage de type n

Le dopage du type n de l'oxyde de Zinc s'effectue en substituant des atomes de Zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers. Les éléments du groupe III (Al, Ga, et In) sont les éléments substitutionnels pour le Zn et les éléments du groupe VII (Cl et I) sont les éléments substitutionnels pour le O [26].

Beaucoup de recherche ont pu élaborer des couches minces du ZnO de type n de haute qualité et de conductivité, en effectuant un dopage avec les éléments Al, Ga ou In. D'autres chercheurs ont élaboré des couches minces du ZnO dopé Al par la méthode MOCVD (Métal Organic Chemical Vapor Deposition) possédant une conductivité supérieure à ceux dopé Ga,

obtenus par CVD [27]. D'autres recherches ont été menées sur d'autres types de dopage : au Fluor et au Bore ou encore au Lithium [28].

II.6.2 Dopage de type p

Le dopage de type p dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quel éléments du groupe I (Li, Na, et K) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn, et les éléments du groupe V (N, P, et As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. Les éléments de groupe I pourraient être des meilleurs dopants de type p que les éléments de groupe V, et cela pour les niveaux d'accepteur superficiels [29].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc en couches minces tel que les propriétés structurales, électriques, électroniques et optiques, ses propriétés sont dépendantes des conditions d'élaboration.

Références

[1] L. Arab, *élaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes*, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine(2012).

[2] F. Chouikh, Y. Beggah, M.S.Aida, *étude des propriétés structurale, optique et électrique des couches minces ZnO dopes et non dopée élaborer par spray pyrolyse pour une application photovoltaïque*, Sousse, Tunisie(2010).

[3] K. Mukherjee, S.B. Majumder, *Synthesis of embedded and isolated* $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ *nano-tubes and investigation on their anomalous gas sensing characteristics*, Sensors, Actuators B177 (2013) 55-63.

[4] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 2183–2190.

[5] R. W. G .Wyckoff, Crystal Structures, Inter Science Publishers, INC. New York 1 (1960) 19.

[6] P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur, *Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, 306 (2007) 303–310.

[7] G. Ferblantier, A. Foucaran, *CEM2-CNRS*, Université Montpellier II, France (2002).

[8] J. Qiu, S. Zhang, H. Zhao, *Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media*, Sensors, Actuators B160 (2011) 875- 890.

[9] K. H. Zheng, Y. C. Zhao, K. Deng et al. Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 213116-213118.

[10] A. Mahroug, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Thèse de doctorat**,** Université Freres Mentouri, Constantine(2015).

[11] B. Hanane, *Elaboration et caractérisation des composites dopes par des agrégats nanométriques de semi conducteurs*, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine(2007).

[12] A. Djelal, *Etude de nanostructure a base de matériaux mixtes : Oxyde (II-VI) nitrure (III-V) et application a la nano-optoélectronique*, Thése de doctorat, Université d'Oran(2014).

[13] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, 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 02(3) (2006) 245-254**.**

[14] R. Ellingson, M. Heben, *Absorption coefficients of semiconductor thin films*, The University of Toledo (2011).

[15] M. Lalanne, *Etude de phase de lafoissite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO type p*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).

[16] S. fay, *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de la lumière pour les cellules solaires*, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (2003).

[17] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App Phys. 83 (1998) 5447.

[18] N. Boubrike, *Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO_2 utilisée Comme couches antireflet sur la propriété de la cellule solaire à homo-jonction*, Mémoire de magistère, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2013).

[19] J. Sham. phys. chem. c 113 (2009) 1320-1324.

[20] Y. Benkhetta, *L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique*, Mémoire de master, Université Med Khider, Biskra(2013).

[21] G. Gordon. MRS Bulletin. 25 (2000) 52-57.

[22] S. Haireche, *Elaboration et caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces contenant des impuretés Sb_Y, Sb^{+3} ET Sb^{+5}*, Thèse de doctorat, Université de Saad Dahlab, Blida(2014).

[23] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.

[24] J.C. Manifacier, J. P. Fillard, Thin Solid Films 77 (1981) 67-80.

[25] M. Bella, H. Virginie, P. Anne, *Etude et Caractérisation de couches minces transparentes pour les électrodes de cellules solaires*, Polytech Lille- Université Lille (2009-2010).

[26] X.W. Sun, Y. Yang, Pan Stanford Publishing, Taylor, Francis Group, Boca Raton (2012).

[27] G. Horst, *The characterization of bulk as-grown and annealed ZnO by Hall effect*, Thèse de doctorat, Université de Pretoria, Afrique de sud (2007).

[28] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu et al. Journal of applied physics 98 (2005) 041301.

[29] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake et al. Physica Status Solid 911 (2001) 229.

III.1 Introduction

Les couches minces sont préparés par une grande variétées de technique de dépots qui dues à l'applications de ce materiau, elles peuvent êtres obtenues par des procédés physiques ou chimiques(figure III.1).

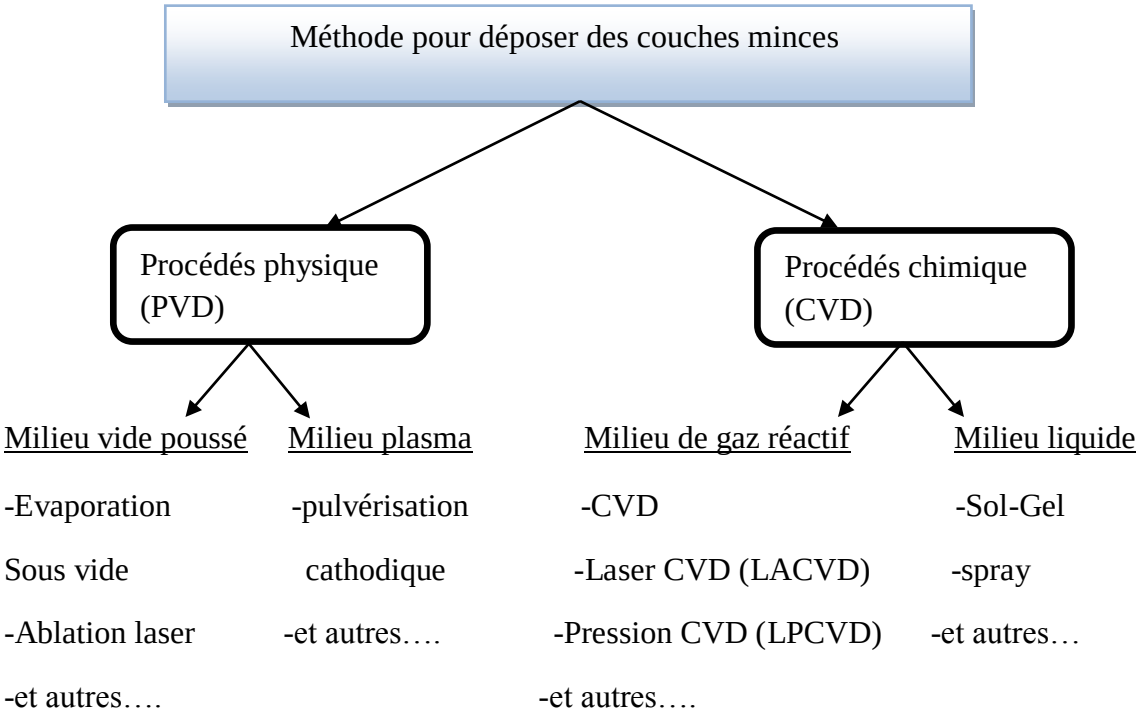


Figure III.1 : Technique de dépôts des couches minces.

L'élaboration des dépôts par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide de façons à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Quant à l'élaboration des dépôts a procédés chimiques. Les techniques qui dépendent en milieu de gaz réactif, et en milieu liquide sont habituellement utilisés. Dans les réactions en milieu gazeux, les matériaux évaporés son introduits dans un réacteur CVD dans laquelle les molécules des précurseurs dont absorbé à la surface d'un substrat à une température adapté. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement soit elle réagit avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film

solide sur le substrat. Dans les réactions en milieu liquide, la synthèse est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants [1].

Nous allons décrire de façon plus précise les méthodes les plus courantes de schéma précédent.

III.2 Techniques de la croissance cristalline de couches minces

III.2.1 Techniques de dépôts physiques en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt (figure III.2).

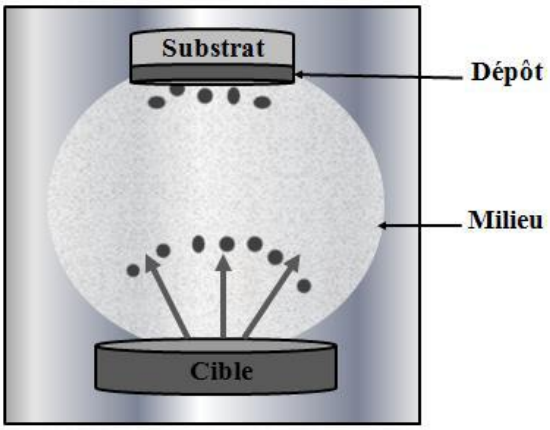
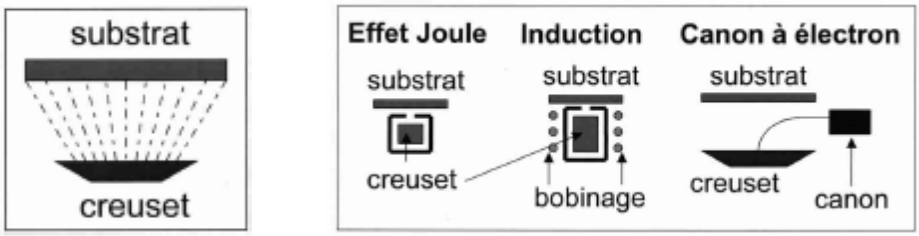


Figure III.2 : Principe du procédé PVD [2].

III.2.1.1 Evaporation sous vide

La vapeur du matériau à déposer est obtenue en chauffant ce dernier, par différents procédés: le four à résistance ou à effet Joule; induction; bombardement électronique (figure III.3) et faisceau laser.



(a) (b)

Figure III.3 : (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide**.**

En évaporation, la vitesse de dépôt dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer c'est pour ça que le processus de dépôt s'effectue sous un vide secondaire (En général 10^{3-} à 10^{5-} mBar) [3].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogènes et d'épaisseurs uniformes. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes [4].

L'évaporation reste parfois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [5-6]. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

III.2.1.2 Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

Le dépôt par ablation laser pulsée ou pulsed laser deposition (PLD) est une technique physique de dépôt de couches minces. Ils sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui, évaporés, viennent se condenser sur le substrat (figure III.4). La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de Zinc. Où l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygènes élevées et de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [7]. La surface de substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite.

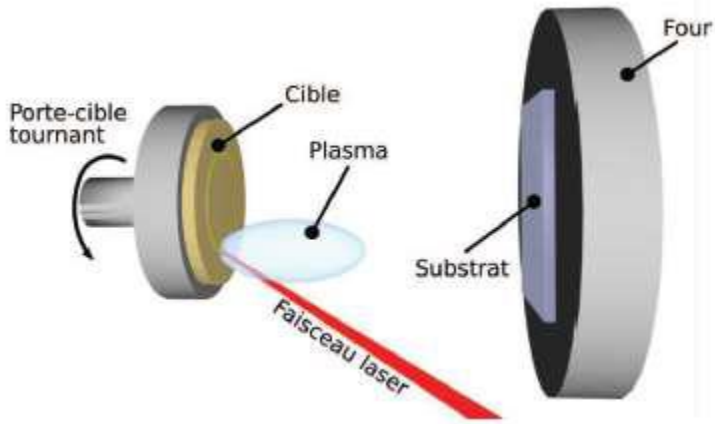


Figure III.4 : Schéma de principe de l'ablation laser [8].

III.2.1.3 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Cette technique peut être utilisée pour le dépôt des matériaux conducteurs ou isolants. Dans le cas d'un conducteur, on injecte, entre deux plaques polarisées en continu, un gaz qui va s'ioniser et pulvériser le matériau placé sur la cathode (décharge continue *DC*). Les atomes éjectés vont se déposer sur l'anode où est placé le substrat à recouvrir. Dans le cas d'un échantillon isolant, la décharge sera crée en alternatif (radio fréquence *RF*). La pulvérisation conduit à la formation des films assez homogènes par rapport à d'autres méthodes comme la CVD et la pyrolyse. La pulvérisation cathodique à l'avantage par rapport à l'évaporation réactive de permettre un meilleur contrôle, à la fois des produits de départ et des conditions de dépôt [9].

Cette méthode permet l'obtention de dépôts homogènes, Seulement cette technique est difficile à mettre on œuvre dès que l'on veut augmenter les dimensions du substrat (Figure II.5)

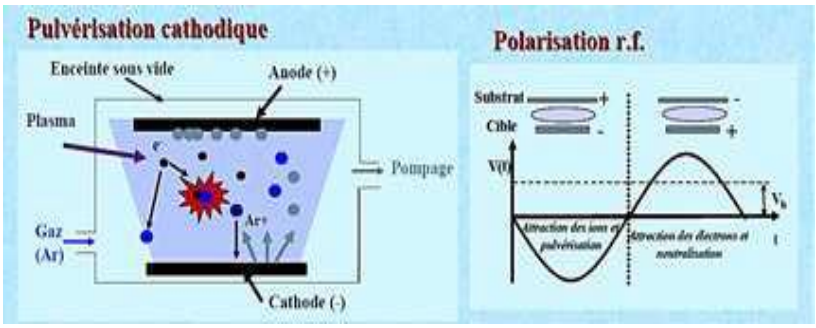


Figure III.5 : Pulvérisation cathodique (Sputtering).

III.2.1.4 Epitaxie par jet moléculaire (MBE Molecular Beam Epitaxy)

C'est une technique de croissance des couches minces réalisées à la fin des années 50 par Gunther [10], L'hétéro-épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) consiste à faire interagir, dans une enceinte à très basse pression (ultra high vacuum (UHV) ($P < 6.10^{-9}$ pascal), des flux atomiques ou moléculaires sur un substrat monocristallin forment une phase gazeuse proche de la surface comme le montre la figure III.6. et porté à une température appropriée à la croissance épitaxiale [11].

C'est une manipulation qui permet de faire croître des échantillons nanostructures à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. C'est une technique qui a été développée initialement pour la croissance cristalline des semi-conducteurs [12].

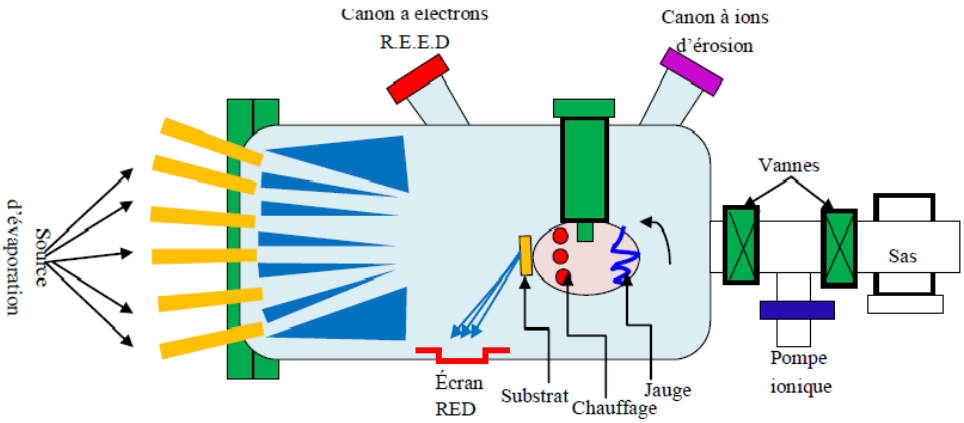


Figure III.6 : Bâti d'épitaxie par jets moléculaires [13].

III.2.2 Techniques de dépôts chimiques en phase vapeur

Le procédé chimique en phase vapeur est basé sur des réactions chimiques entre différents gaz précurseurs mis en contact. Un substrat « récepteur » permet de faire croître le matériau formé au cours de la (des) réaction(s). On peut ajouter un gaz vecteur. Cette famille de procédé compte principalement la voie CVD (*Chemical Vapor Deposition*), nécessitant souvent le chauffage du substrat à hautes températures, la voie LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) et la voie PECVD, PACVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*). Les systèmes gazeux précurseurs utilisés par ces trois procédés sont souvent les mêmes [14].

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à évaporer le matériau à déposer sur un substrat. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont: la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction [15].

Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseurs très variables aussi bien sur des substrats isolants que conducteurs. Cette technique est caractérisée par son faible coût et elle permet d'obtenir des dépôts sur des formes complexes et sans nécessité d'un vide poussé. Les principales faiblesses associées à cette technique sont la déformation du substrat due au gradient thermique et la diffusion d'impuretés provenant du substrat chauffé [16].

Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [17]. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

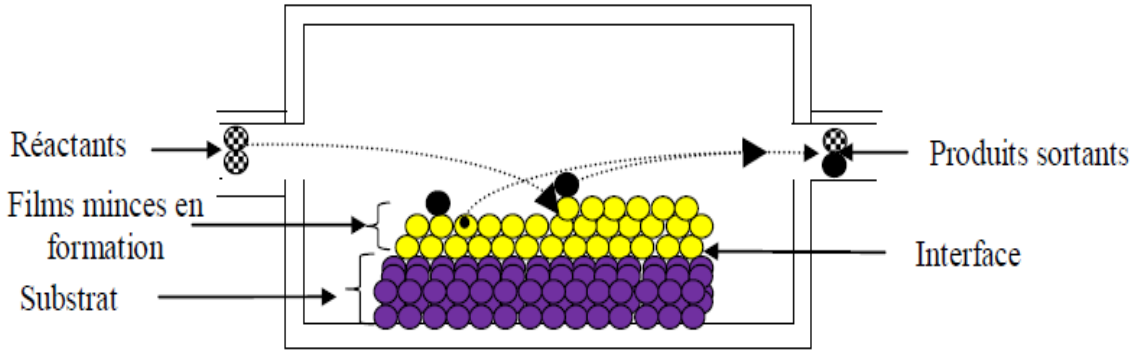


Figure III.7 : Procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [18].

La réaction peut se décomposer en 5 phases [19]:

• transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat,

• adsorption de ces réactifs sur la surface,

• réaction en phase adsorbée et croissance du film,

• désorption des produits secondaires volatils,

• transport et évacuation des produits gazeux.

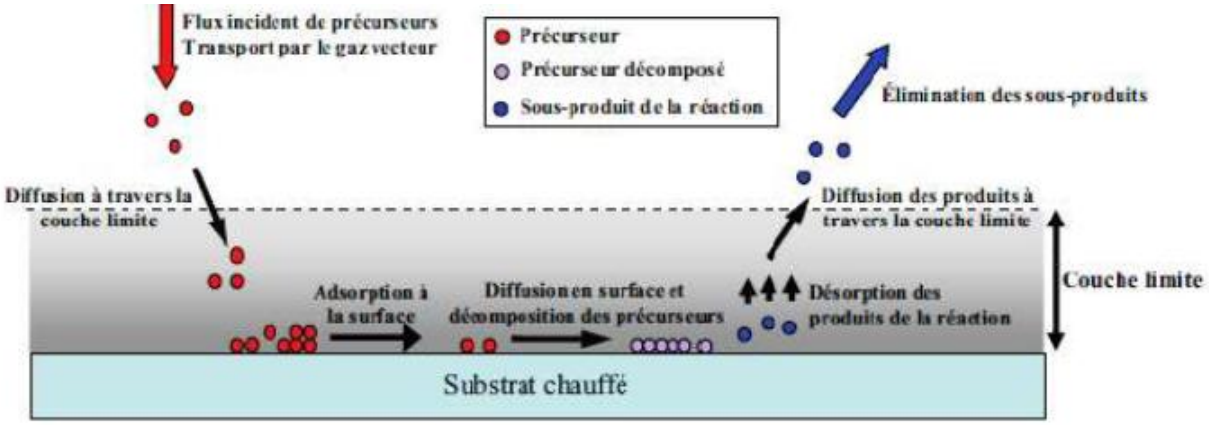


Figure III.8 : Phénomènes de la croissance cristalline à la surface du substrat.

1/ Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

• La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.

• Le transport de ces espèces vers le substrat.

• La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

a/ La nucléation

Les molécules arrivants sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters" (nuclei), sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure III.9.a).

b/ La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe. La (figure III.9.b) représente la phase de la coalescence.

c/ **La croissance**

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet à la couche de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du couche et atome du couche-atome du substrat. (III.9.b).

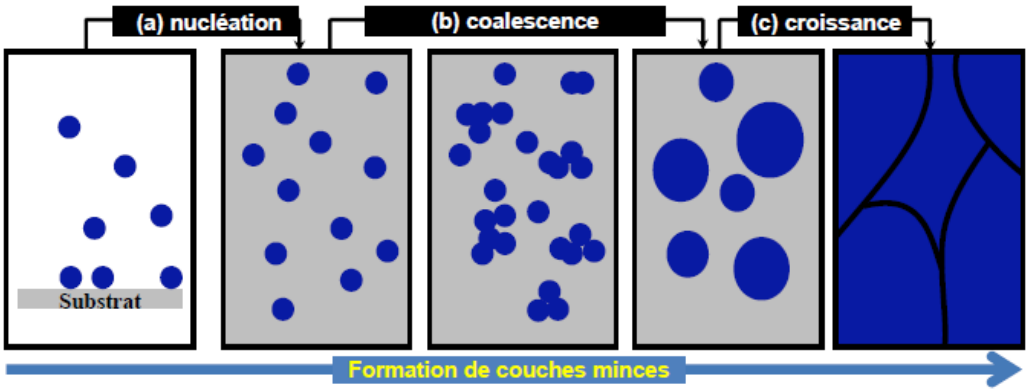


Figure III.9 : Etapes de la formation de couches minces par la technique CVD [20].

2/ modes de la croissance cristalline

a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (Figure III.10.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

b. La croissance en couches en couche fines (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatomes-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (Figure III.10.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [21].

c. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches cependant, comme l'énergie d'interaction adatomes-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure III.10.c) [22-19].

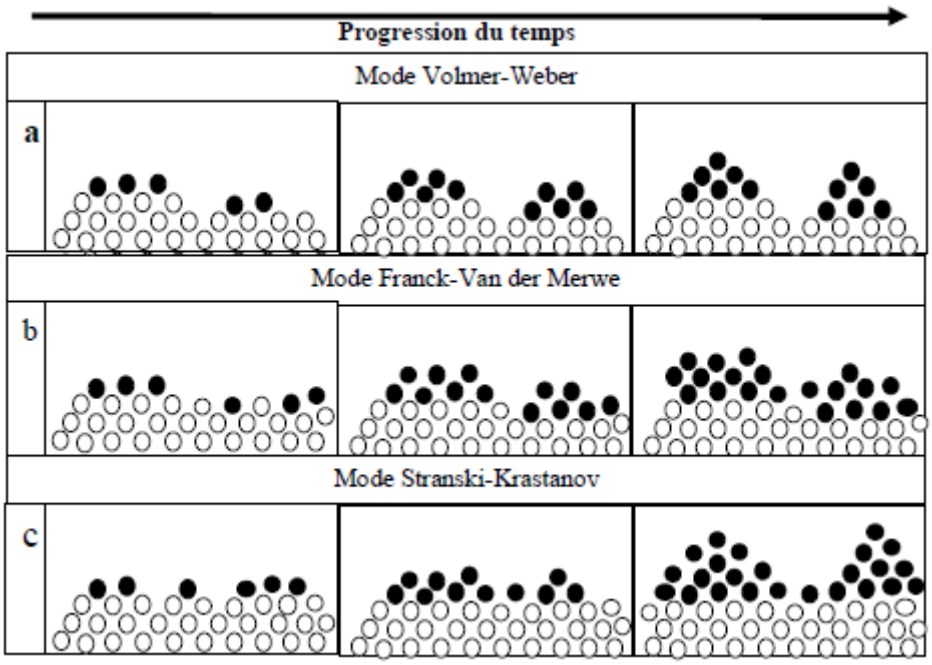


Figure III.10 : Modes de la croissance cristalline des couches minces [22].

La méthode CVD est largement utilisée pour la réalisation de dépôts car elle est techniquement facile à mettre en œuvre [23] (Tableau III. 1). Elle permet le dépôt de tous les types de matériaux, sous forme polycristalline ou monocristalline (Croissance Epitaxiale). Ces familles de

matériaux répondent à des besoins d'amélioration des propriétés de surface comme la résistance à l'usure, au frottement ou la corrosion. Toutefois, elle est de plus en plus utilisée pour l'obtention de films minces destinés à des nouvelles applications en catalyse, en optique et dans le développement des capteurs.

Avantages	Inconvénients
Technique relativement facile à mettre en ouvre	Les substrats doit être chauffé
Grande vitesse	Toxicité et agressivité des précurseurs
Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et la structure cristalline des dépôts	Contamination en carbone (MOCVD)
Recouvrement uniforme de supports de grandes dimensions, des formes complexes et creuses	Prix élevé de certains précurseurs de pureté satisfaisante
Alimentation en contenu sans interruption du vide dans l'enceinte de réaction pour le cas des CVD sous basse pression	La CVD (sous basse pression) est relativement une technique de dépôts onéreuse

Tableau III.1 : Avantages et inconvénients du dépôt CVD [24].

III.2.2.1 Technique de Pulvérisation pyrolytique (spray pyrolyse)

Le spray pyrolyse est une technique de dépôts très utilisé pour l'élaboration des couches minces d'oxydes semi conducteurs pour les applications des cellules photovoltaïques .cette technique est consiste en la pulvérisation d'une solution ionique, qui contient les éléments du matériau à déposer, sur un substrat porté à une température appropriée [25].

La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche [26].

Le principe de base de la technique est représenté en figure III.11

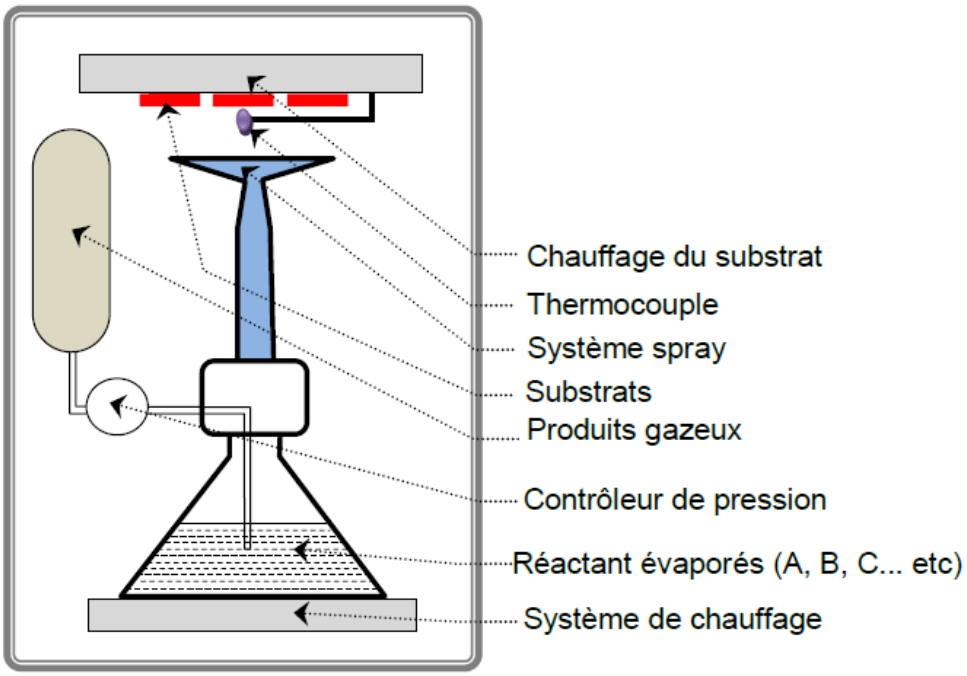


Figure III.11 : Schéma de principe de la croissance cristalline par spray pyrolyse [27].

III.2.2.2 La technique Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique assez de synthèse des matériaux céramique, des poudres, des fibres et les couches minces, il consiste en l'hydrolyse et la condensation de précurseurs chimiques. L'idée de base du procédés sol-gel est simple : mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par une réaction chimique de type polymérisations a basse température. Les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanisme et forment un réseau d'oxydes « le gel » [28].

Ce procédé utilise deux techniques de dépôt :

- La centrifugation (***spin-coating***) : consiste à verser la solution sur un substrat mis en rotation [29].
- L'émersion (***dip-coating***) consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer a vitesse faible [30].

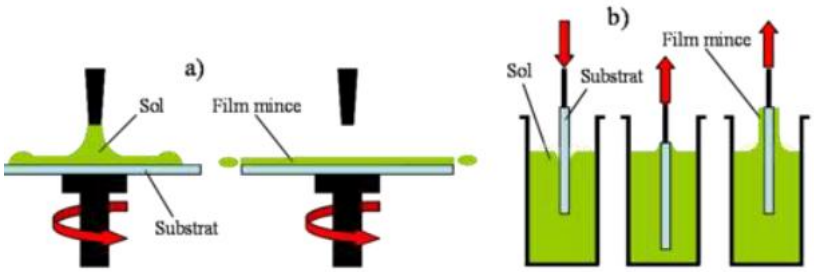


Figure III.12 : Technique de déposition Sol-Gel : (a) spin-coating (b) dip-coating [31].

III.2.2.3 La technique de dépôt laser CVD (LACVD : « Laser Enhanced Chemical Vapor Déposition »)

Principe des techniques LACVD [32].

Les procédés LACVD peuvent être des cas particuliers des procédés Photo-CVD. Ces techniques (LACVD et Photo-CVD) utilisent l'effet des photons pour induire la décomposition du gaz réactif. Dans ces techniques la radiation incidente (les photons) est absorbée par des atomes ou des molécules. Ces atomes passent de l'état fondamental à l'état excité. Les atomes excités transfèrent par collisions une partie ou la totalité de leur énergie aux molécules du gaz précurseur qui se décompose et forme le film déposé.

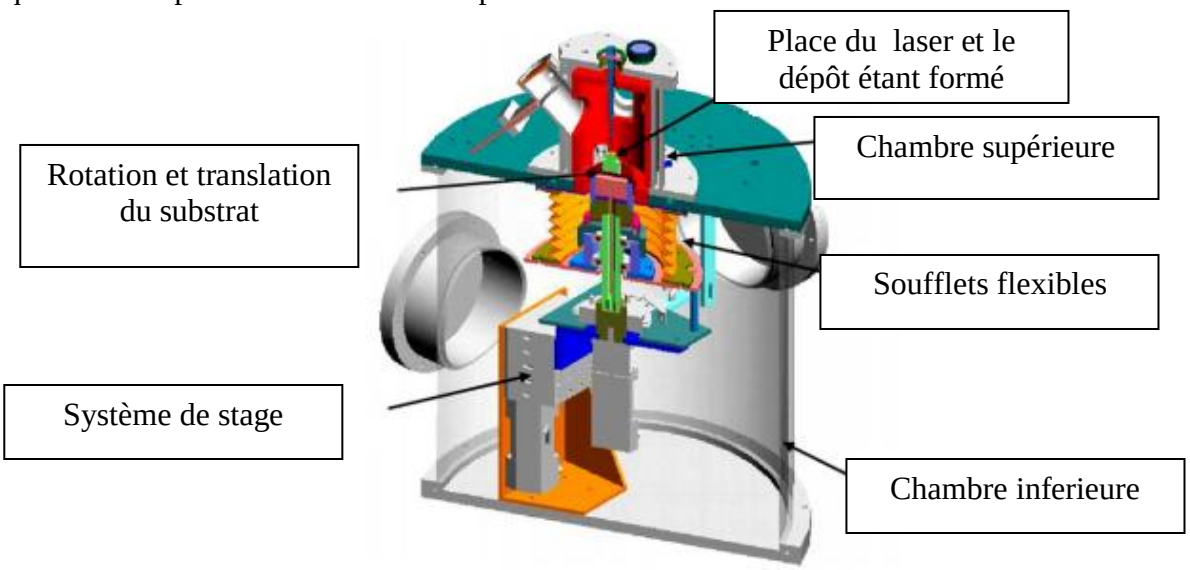


Figure III.13 : Observation d'une Coupe transversale du réacteur Laser CVD.

Les avantages des procédés LACVD [33]:

L'utilisation des techniques CVD assisté par Laser donne plusieurs avantages :

1. Résolution spatiale et contrôlée [34].

2. Localisation de chauffage dans les traitements thermiques hautes températures par Laser photochimiques déposition ‘’LPD’’.

3. Pureté accrue des dépôts.

III.2.2.4 Dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur (MOCVD)

L'utilisation de précurseurs organométalliques dans un procédé de dépôt de type CVD, a permis d'abaisser considérablement la température de dépôt. Les précurseurs utilisés dans cette variante, la MOCVD **(***Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) présentent une certaine instabilité thermique du fait que l'atome métallique n'est pas lié directement à un atome de carbone, ce qui permet d'utiliser des substrats thermiquement sensibles [35]. L'autre intérêt de cette technique est la grande diversité des précurseurs disponibles [36]. Cependant, les inconvénients de cette technique résident dans le fait que les réactions parasites peuvent apparaître entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche ainsi que le coût élevé et la toxicité importante des précurseurs, dans un bon nombre de cas [37].

III.2.2.5 Dépôt atomiques des couches minces (ALD)

Le dépôt par ALD (*Atomic Layer Deposition*) est un dépôt par monocouche atomique.

La principale différence de cette méthode inventée en Finlande par T. Suntola (1970) [38] réside dans le fait que les précurseurs sont injectés dans le réacteur de façon alternée, contrairement aux les procédés de dépôt CVD standard, où les réactifs sont introduits simultanément et réagissent en phase vapeur aussi bien qu'avec la surface du substrat, créant des agrégats qui ajoutent une composante de rugosité indésirable au dépôt [39].

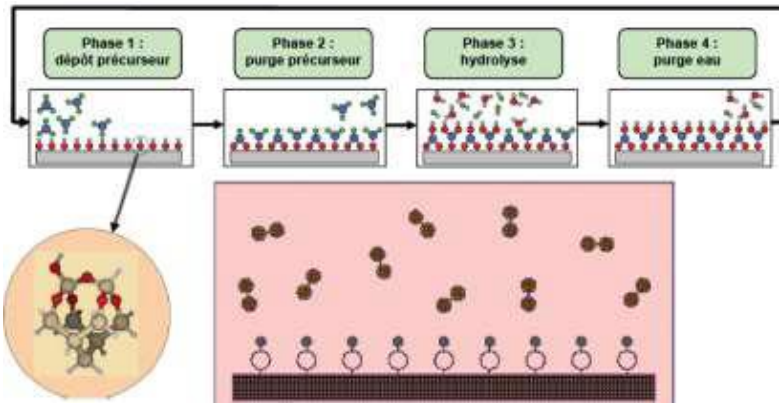


Figure III.14 : Principe du dépôt par la technique ALD.

Les phases d'introduction des réactifs sont séparées par des phases de purge à l'aide de gaz inertes. Des réactions d'adsorption et des réactions entre les précurseurs et le substrat se succèdent, ce qui génère une croissance autolimitée [37]. Ce principe interdit donc les réactions en phase gazeuse entre les précurseurs, ce qui limite la formation d'agrégats et supprime la composante de rugosité propre aux réactions de type CVD [40].

III.3 Techniques de caractérisation de l'oxyde de Zinc

III.3.1 Diffractions des rayons X

III.3.1.1 Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles…) présentant les caractérisations de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus au moins danses qui sont désigné par leurs coordonnés (h ,k ,l) dans un système de repérage de l'espace [41].

III.3.1.2 Production des rayons X

La moyenne de production de rayon X le plus utilisé est le tube à rayon X. C'est cette très haute tension (THT) (10 à 50kv) qui accéléré les électrons du filament pour aller bombarder la cible et produire les rayons X. cette dernière doit être refroidie

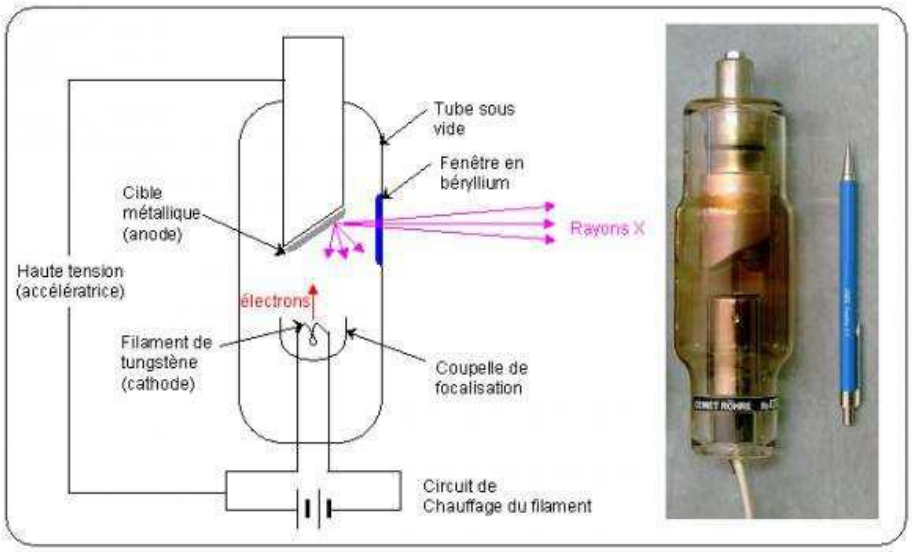


Figure III.15 : Tube à rayon X [42].

[la plus grand partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. Moins de 1% de cette énergie est transformé en X]

La distribution spectrale d'un tube à rayon X est composée d'un rayonnement contenu (rayonnement de freinage) et des radiations caractéristiques des matériaux composant la cible.

Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visible.

III.3.1.3 Technique d'analyse de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été étudiés les structures cristallines. La diffraction dépend de la structure du cristal et la longueur d'onde du rayonnement incident. Donc, à partir d'un diagramme de diffraction peuvent être obtenues les caractéristiques. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale de ZnO en couche mince.

i/Principe de la diffraction des rayons X par les cristaux

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} [43].

,

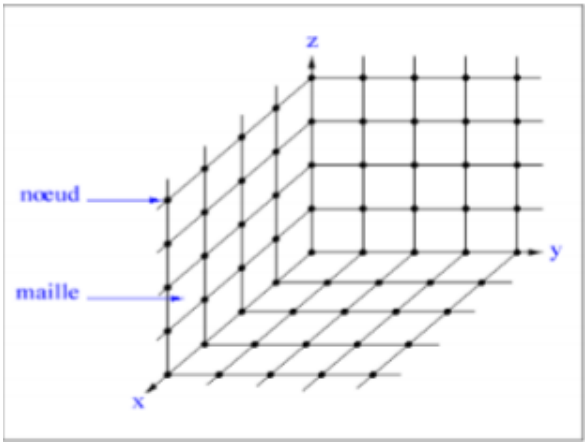


Figure III.16 : Organisation tri - périodique d'un cristal [44].

ii/ Condition de BRAGG

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle. La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par :

$$\delta = HO + O'H' = 2d_{(hkl)} \sin(\theta)_{(hkl)} \quad \text{(III.1)}$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée, à savoir :

$$\delta = n\lambda \quad \text{(III.2)}$$

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta)_{(hkl)} = n_{(hkl)}\lambda \quad \text{(III.3)}$$

Cette équation représente la relation fondamentale qui régit la diffraction.

Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n: Ordre de la réfraction.

λ: Longueur d'onde du faisceau de rayons.

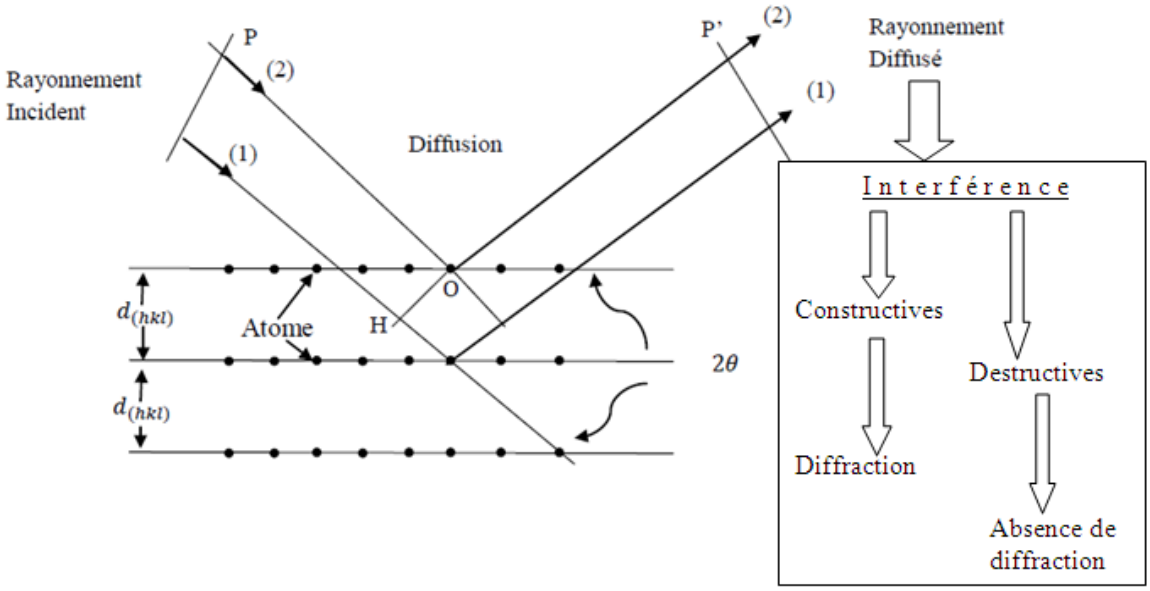


Figure III.17 : Principe de la loi de wulff-Bragg [45].

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesuré es angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres)

si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement ne longueur d'onde de l'ordre de 0.5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique.

III.3.1.4 le facteur de structure

Le facteur de structure se présente comme le lien entre le matériau solide et les pics d'intensité maximale qui satisfassent la condition de Laue. La contribution des plans réticulaires hkl et de la base cristalline dans l'intensité maximale diffractée est établie en calculant le facteur de structure qu'il est défini par :

$$F = \sum_{i=0}^{N} f_i e^{j\overrightarrow{\Delta K}.\overrightarrow{R_i}} \quad \text{..... (III.4)}$$

Ou R_i est le vecteur position de l'atome i appartenant à la cellule élémentaire primitive qui contient N atomes, f_i est le facteur de forme propre à un atome i, qui définie par la relation :

$$f_i = \iiint_v n_i(\vec{r_i}).e^{j\overrightarrow{\Delta K}.\overrightarrow{R_i}} dv \quad \text{..... (III.5)}$$

Ou $n_i(r_i)$ la concentration des électrons à la position r_i du centre de l'atome.

Et aussi écrit sous la forme :

$$f_i(\lambda,\theta) = \frac{3Z}{4\pi^{3}/_{2R^3}}\left\{\sin(4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda})R - 4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda}\cos(4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda})R\right\} \quad \text{..... (III.6)}$$

Z est le numéro atomiques

R désigne le rayon atomiques.

θ est l'angle d'incidence des rayons X.

λ est la longueur d'onde des rayons X incidents.

III.3.1.5 facteur de structure des structures hexagonales wurtzites

Le composé ZnO se cristallise dans la structure hexagonale wurtzite.

Les positions des ions Zn^{2+} et O^{2-} dans la maille sont :

Zn^{2+} { (0,0,0) ; (1/3,2/3,1/2) } ;

O^{2-} { (0,0,3/8) ; (1/3,2/3,7/8) }.

Le facteur de structure du composé ZnO calculé par la relation suivante :

$$F_{(hkl)} = f_{Zn^{2+}}(e^{2\pi i} + e^{2\pi i(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2})}) + f_{O^{2-}}(e^{2\pi i(\frac{3l}{8})} + e^{2\pi i(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2}+\frac{3l}{8})}) \quad \text{(III.7)}$$

$$F_{(hkl)} = f_{Zn^{2+}}(1 + e^{2\pi i(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2})}) + f_{O^{2-}}e^{2\pi i(\frac{3l}{8})}(1 + e^{2\pi i(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2})}) \quad \text{(III.8)}$$

$$F_{(hkl)} = (1 + e^{2\pi i(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2})})(f_{Zn^{2+}} + f_{O^{2-}}e^{2\pi i(\frac{3l}{8})}) \quad \text{(III.9)}$$

Si $2(\frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2}) = 2n+1 \longrightarrow \frac{h+2k}{3}+\frac{l}{2} = n+\frac{1}{2} \Longrightarrow$ h=k= pair et l= impair

Ou $2h+4k+3l = 6n+3$ h=k=impair et l= pair

Si $l = 2l'+1 \longrightarrow h+2k+3l' = 3n \Longrightarrow h+2k = 3p$

Réflexion	Condition d'extinction	Facteur de structure
$h\,0\,0$	h=2n+1	$F_{(h00)} = (1+e^{2\pi j\frac{h}{3}})\left[f_{Zn^{2+}} + f_{0^{2-}}\right]$
$h\,0\,l$	h+l=2n+1	$F_{(h0l)} = (1+e^{2\pi j(\frac{h}{3}+\frac{l}{2})})\left[f_{Zn^{2+}} + f_{0^{2-}}e^{2\pi j(\frac{3l}{8})}\right]$
$0\,0\,l$	l=2n+1	$F_{(00l)} = f_{Zn^{2+}}(1+e^{2\pi j(\frac{l}{2})}) + f_{O^{2-}}(e^{2\pi j(\frac{3l}{8})} + e^{2\pi j(\frac{7l}{8})})$
hk0	h+k=2n+1	$F_{(hk0)} = (1+e^{2\pi j\frac{h+2k}{3}})\left[f_{Zn^{2+}} + f_{0^{2-}}\right]$

Tableau III.2 : Conditions d'extinction sur les indices h, k et l de ZnO wurtzite.

III.3.1.6 Taille des grains (Formule de Debye Scherrer)

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [45] donnée par la relation [46] :

$$D(nm) = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos(\frac{\theta}{2})} \quad \text{(III.10)}$$

Où

D : est la taille des grains.

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.

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

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

III.3.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

III.3.2.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge est parmi les techniques qui largement utilisées en laboratoire pour l'identification des groupements moléculaires des composés chimiques, à été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. L'analyse peut être traitée en trois mécanismes de mesure déférent : d'absorptions, d'émission et de réflexion, mais globalement cette technique est basée sur l'étude des spectres d'absorption de la lumière par l'échantillon par l'étude des liaisons entre les atomes et des multiplicités variées qui fait par l'étude leurs modes de vibration au déférents nombres d'ondes infrarouges, et cela est dépendent de l'élimination des masses de l'atome et de leur géométrie.

III.3.2.2 Domaines spectroscopie dans la spectroscopie infrarouge

La région infrarouge de spectre électromagnétique regroupant les longueurs d'ondes comprises entre 0.8 et 100 µm et qui est peut être divisée en trois domaines principaux : l'infrarouge proche, moyen et lointain (tableau III.3).

Région	**Domaine de longueurs d'onde (µm)**	**Domaine des nombres d ondes (cm^{-1})**
IR proche	0,8 à 2,5	13300 à 4000
IR moyen	2,5 à 25	4000 à 400
IR lointain	25 à 1000	400 à 10

Tableau III.3 : Longueurs d'ondes et fréquences de la région infrarouge du spectre électromagnétique.



Figure III.18 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

Pratiquement les régions les plus utilisés en analyse quantitative et qualitatives pour l'étude et l'identification de molécules sont l e proche et le moyen infrarouge.

III.3.2.3 Principe du spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Fig III.19).

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde n (cm^{-1}).

Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

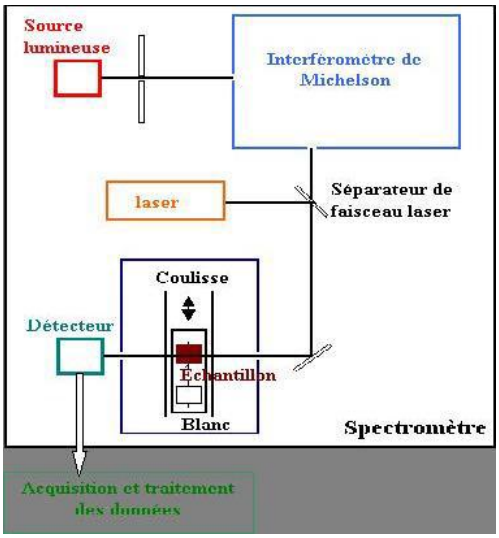


Figure III.19 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.3.2.4 Spectroscopie vibrationnelle

Au premier abord, l'analyse des modes propres de vibration dans le cas de ZnO n'est pas des plus triviales. Nous partons donc d'une situation très simple, i. e. la chaîne unidimensionnelle infinie

d'oscillateurs harmoniques, que nous allons progressivement enrichir afin d'arriver au cas de ZnO : cristal tridimensionnel, de structure würtzite, et ionique.

Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Le modèle de la chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques comportant deux atomes par maille (un blanc et un noir, (voir figure III.20 a) nous enseigne qu'il existe deux types de modes de vibration : les modes acoustiques et les modes optiques. Pour les modes acoustiques (figure III.20 b), les amplitudes de déplacement des atomes sont de même signe : il y a donc un mouvement du centre de masse de la maille qui se propage de proche en proche. Dans un objet de dimensions finies, ce mouvement collectif des atomes permet de se représenter facilement l'allure des modes : ainsi parle-t-on par exemple du mode de respiration d'une sphère. Pour le mode optique (figure III.23 c), les atomes de la maille vibrent en opposition de phase.

Cas tridimensionnel. Dans le cas de la figure III.20, nous avons réduit les déplacements atomiques à une seule direction de l'espace, laquelle est perpendiculaire à la direction de propagation donnée par le vecteur d'onde $\vec{q}$: de tels modes sont dits transverses. Si les déplacements sont parallèles à $\vec{q}$, le mode est dit longitudinal. Dans le cas général d'un déplacement à trois degrés de liberté, il y a deux modes transverses et un mode longitudinal pour un vecteur d'onde donné. En outre, pour un cristal de structure würtzite, il y a quatre atomes par maille, ce qui porte à douze le nombre de modes propres de vibration : trois acoustiques et neuf optiques. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA), deux modes transverses (TA) ; et pour les phonons optiques : trois modes longitudinaux (LO), et six modes transverses (TO).

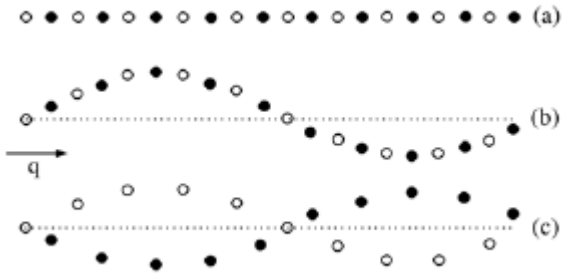


Figure III.20 : Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques à deux atomes par maille (a) ; représentation schématique d'une onde TA (b), TO (c). Les pointillés représentent la position des atomes au repos.

Le tableau II.4 donne les valeurs des principaux modes de vibration de ZnO mesuré par Damen et col. en 1966 [47].

Mode	**Fréquence (cm^{-1})**
A_1(TO)	378 ; 380

$A_1(LO)$	574 ; 579
B_1^{low}	240
B_1^{high}	540
$E_1(TO)$	410 ; 413
$E_1(LO)$	583 ; 591
E_2^{low}	99 ; 101
E_2^{high}	437 ; 444

Tableau III.4 : Fréquence des principaux modes de vibrations de ZnO [47].

III.3.3 Caractérisation par UV-Visible

III.3.3.1 Introduction

Les techniques spectroscopiques qui reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, utilisent des longueurs d'onde comprise entre 190nm et 3200nm. Cette partie du spectre solaire a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes.

Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer- Lambert [48]

III.3.3.2 Dispositif spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- ✓ Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- ✓ Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- ✓ Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par apport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure III.21 :

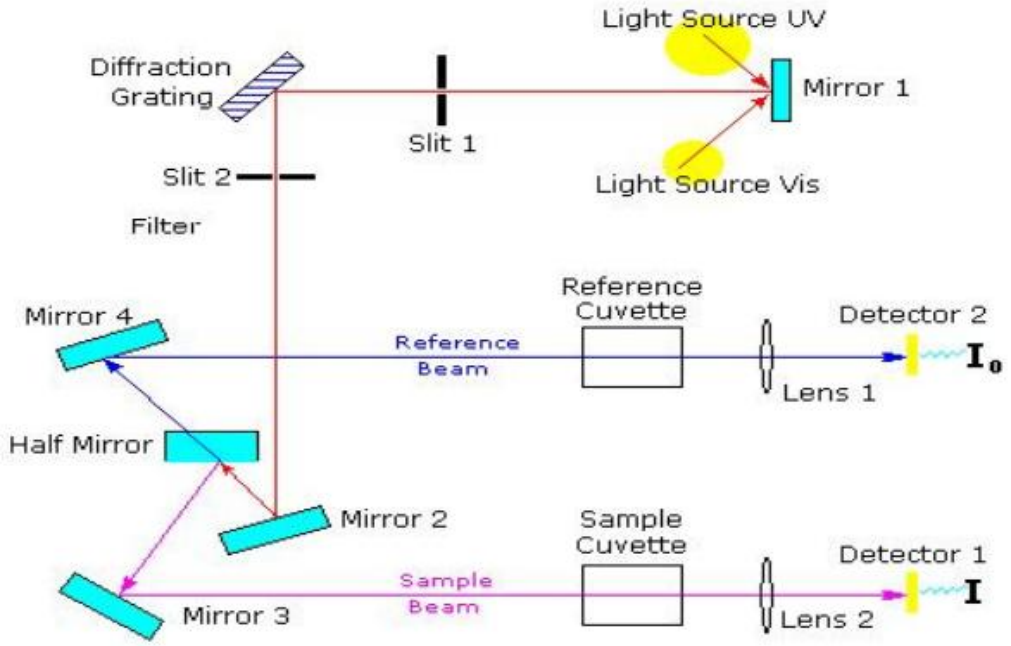


Figure III.21 : Schéma de principe du spectrophotomètre.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente.

- ✓ Un premier domaine vers les grandes longueurs d'onde, ou la transmittance présente une série de frange d'interférence due aux réflexions multiples dans la couche de ZnO. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction.
- ✓ Un second domaine vers les petites longueurs d'onde, ou la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les techniques d'élaborations CVD et PVD de l'oxyde de zinc et nous avons donné une caractérisation par méthode d'analyse, on a utilisé la diffraction par des rayons X (DRX) pour la caractérisation de la structure cristalline, la caractérisation optique par spectroscopie UV Visible pour déterminer l'énergie de gap et la Caractérisation par spectroscopie Infrarouge qui permet obtenir l'information sur la nature de leurs groupements chimiques.

Références

[1] W. Hamd, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et des Couches minces de SnO_2*, Thèse de doctorat, Université de limoges(2009).

[2] Chapitre I : généralités sur les revêtements PVD (2013). [en ligne]. www.institut-numérique.org. consulter le 25/04/2017.

[3] L. Tomasini, *Les traitements de surface sous vide*, La Revue de Métallurgie- CIT, (SOLLAC, Groupe Usinor), Avril 2001.

[4] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, Proceeding of the 5th International Display workshops (1998) 511.

[5] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino et al. App. Surf. Sci. 514 (1997) 109-110.

[6] A. Monstaghfeir, *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France (2004).

[7] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu et al. J. Phys. Chem. Solids, 58 (1997) 953.

[8] S. Tricot, *Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2008).

[9] Materials, Devices, and Circuits. G. Arsenide M. J. Howes D. V.Morgan. Edition: John Wiley and Sons (1983).

[10] A. Leslie, R. L Kolodziejski, A.V Gunshor, N. O Nurmikko, *Molecular Beam Epitaxy*. (1995) 344–452.

[11] R. John. Arthur. Surface Science. 500 (2002) 189–217.

[12] L. Sylla, *Etude expérimentale et thermodynamique du procédé démouillage appliqué aux semiconducteurs*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble(2009).

[13] M. Madani, *Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces*, Mémoire de magister, Université Abou-bakr belkaid de Tlemcen(2006).

[14] H. Termoss, *Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique*. *Etude des paramètres d'élaboration. Caractérisations physico-chimiques* », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1(2009).

[15] M. Ristov, Gj. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski. Thin Solid Films. 149 (1987) 65-71.

[16] J. Thery, *Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de $BiFeO_3$*, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier(2006).

[17] K. L. Choy. Chemical Vapor Deposition of coatings Progress in Materials Sciences. 48 (2003) 57- 170.

[18] S. Shukla, S. Patil, S.C. Kuiry et al. Sensors, Actuators B 96 (2003) 343–353.

[19] H. Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Thèse de doctorat, Université de Limoges(2003).

[20] S. Haireche, *Elaboration et caractérisation de l'oxyde d'étain en couches minces contenant des impuretés* Sb_Y, Sb^{+3} *ET* Sb^{+5}, Thèse de doctorat, Université de Saad Dahlab, Blida(2014).

[21] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi. Thin film materials technology -sputtering of Compound Materials (2004).

[22] F. Ynineb, *Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)*, Mémoire de master, Université Mentouri, Constantine(2010).

[23] O. Boussoum, *Etude de l'effet d'une couche mince de* TiO_2 *sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium*, Thése de magister, Université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2011).

[24] K. laga, *Etude et réalisation du semi conducteur transparent* SnO_2 *par APCVD, Application photovoltaïque*, Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2003).

[25] K. L. Choya. Progress in Materials Science.48 (2003) 57–170.

[26] A. Bouras, *Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des Cellules solaires*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Chérif Messadia, Souk-Ahras (2012).

[27] F. Paraguay, W. L. Estrada, Ndr.Acosta et al. Growth. Thin Solid Films. 350 (1999) 192-202.

[28] C. Mastail, *Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique*, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, Paul Sabatier(2010).

[29] I. Ivanov, J. Pollmann, Phys. Rev. B 24 (1981) 7273.

[30] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo et al. Nature 389 (1997) 939.

[31] (https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/SpinDipSolGel.png/500px-SpinDipSolGel.png). consulter le 15/03/2017.

[32] S. N. Bondi, W .J .Lackey, R. W .Johnson et al. *Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization* (2006) 1393-1403.

[33] J. Lackey, D.Rosen, C.DutyJean et al. *Laser CVD System Design*, Operation, Modeling. (2003).

[34] I. Garrido, *Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans matrices métalliques*, Thése de Doctorat, Université de Bordeaux (2010).

[35] I. Gelard, *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux $RMnO_3$ – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques*, Thèse de doctorat, l'Institut Polytechnique de Grenoble, France(2009).

[36] T. T. K. Mark, J. Hampden-Smith, Chemical Vapor Deposition 1 (1995) 8.

[37] C. Mastail, *Modélisation et simulation du dépôt des oxydes à forte permittivité par la technique du Monte–Carlo cinétique*, Thèse doctorat, Université Toulouse III, Paul Sabatier (2010).

[38] T. Suntola, J. Antson, United States Patent. 4 (058) (1977) 430.

[39] S. Olivier, J-M. Ducere, C. Mastail et al. Chemistry of Materials. 20 (2008) 1555.

[40] M. Leskelä, M. Ritala, Thin Solid Films. 409 (2002) 138.

[41] K. Zhour, *Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*, Mémoire de master, Université Med Khider, Biskra(2014).

[42] A. Boumaiza, T. Baudin, N. Rouag, R. Penelle, *Electron Backscattered Diffraction of Transgranular Crack Propagation in Soft Steel*, Chinese Physics Letters. 175(2007)1762.

[43] R. Tristan. *Organisation des appareils et des systèmes : Aspects fonctionnels et méthodes d'études*(2010).

[44] M. Djouama, *Etude des diagrammes de diffraction des rayons X des composés ioniques de type NaCl*, Mémoire de master, Université Med Khider, Biskra(2014).

[45] A. Mahroug, *Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant*, Thèse de doctorat, Université freres Mentouri, Constantine (2015).

[46] M. M. Bagheri-Mohagheghia, N. Shahtahmasebia, M.R. Alinejada, M. Shokooh-Saremi, Physica B 403 (2008) 2431–2437.

[47] T.C. Damen, Physical Review 142, Num. 2 (1966).

[48] J. Barraud, *Principe de Radiocristallographie*, Masson et Cie, Paris (1960).

IV.1 Technique de la croissance cristalline LPCVD

Le système de four a tube de *OFT-1500X-80-III-4CV-PE* (deposition en phase vapeur à basse pression), il se compose d'un four de tube fondu 81Dx2133mm, débitmètres d'écoulement de la masse de précision de canal intégré avec le réservoir de mélange de gaz, et pompe mécanique de qualité. Le four LPCVD est un outil idéal et accessible pour déposer des films minces ou pour élever le nano fil ou graphène. Il permet de :

- Traitement de plus basse température comparé à la CVD conventionnelles
- Contrôle de stœchiométries par l'intermédiaire des conditions de traitement
- Le four est à haute chauffage et refroidissement à l'aide de leur glissement.
- Zone de chauffage triple pour créer une longueur totale de zone de chauffage de 600 mm.
- La température maximale de travail est 1500°C.
- Offre un large éventuel de dépôt matériel. y compris SiOx, SiNx, SiOxNy et Silicium amorphe (un-SI : H) dépôt.

Le bâti de la technique de croissance cristalline LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor déposition) est représenté en figure IV.1. L'appareillage se compose de trois modules essentielles chaque d'entre eux réalise une fonction complémentaire pour une déposition fiable des couches minces de ZnO.

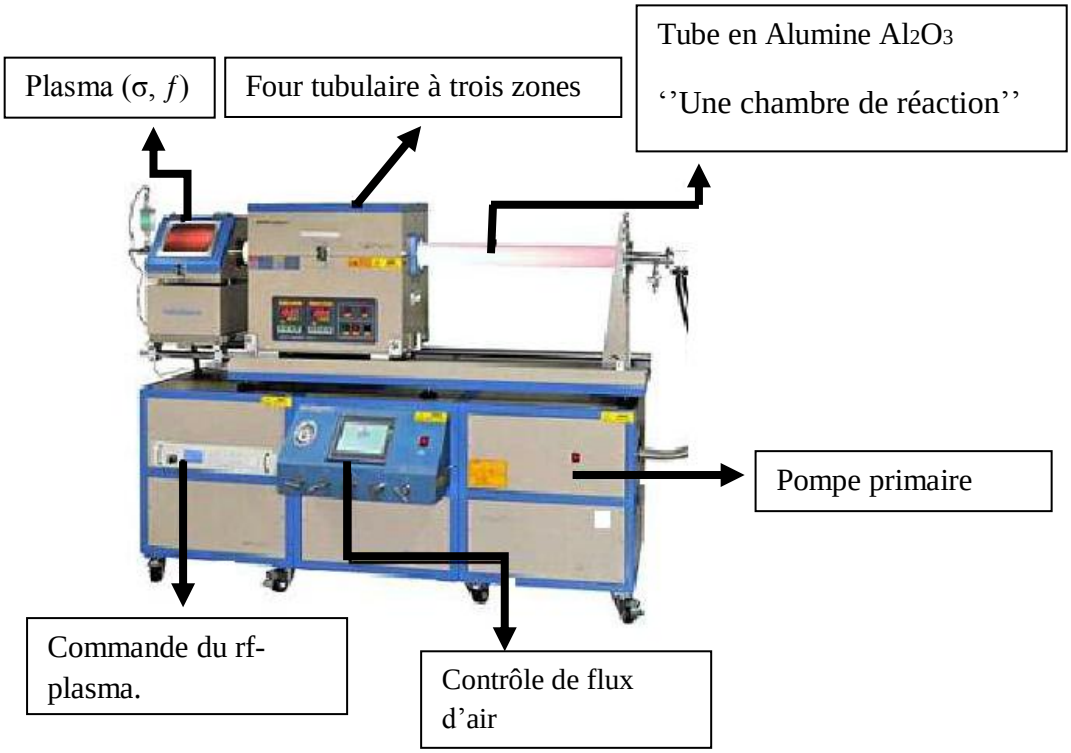


Figure IV.1 : Dispositif expérimental de LPCVD.

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

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



Figure IV.2 : Four tubulaire à trois zones.

Dans le module de four on utilise un diagramme de chauffage T (°C) en fonction t(min) qui respecte les étapes de chauffage est mis à notre disposition dans la courbe de modèle (Figure IV.3). L'exécution des étapes du chauffage se fait automatiquement par le four, après la programmation de la température dans la 1^{ére} et la 3^{éme} zone du four.

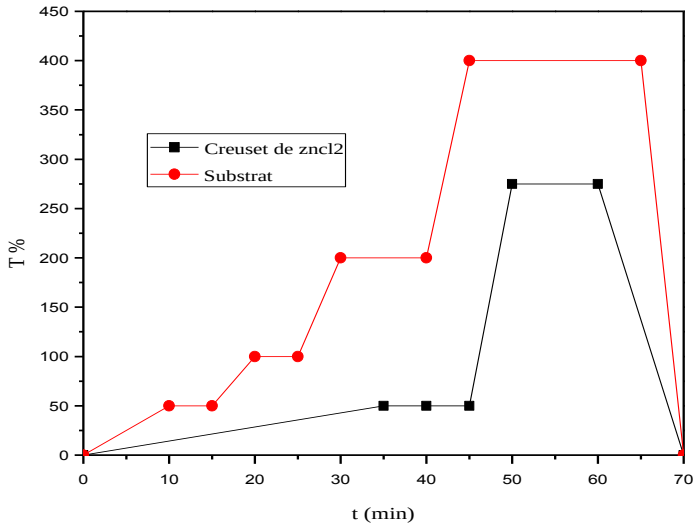


Figure IV.3 : Modèle de programme de chauffage.

Pour arriver à la température de déposition de 400 °C, le four suit une procédure de chauffage lié au modèle de programme de chauffage (Figure IV.3), quand c'est programmé avant le lancement du chauffage. Nous avons programmé la température de la troisième zone ou se trouve le précurseur sur la température de 400 °C, et la température de la première zone sur la température de 275°C, sachant que la déposition se fait à t=60 min après le départ de chauffage.

B. Contrôle du flux d'air

Ce module est constitué de cinq vannes pour faire entrer et sortir les gaz et un écran tactile et un indicateur de pression des gaz et une jauge pour mesurer la pression à l'intérieur de la chambre de réaction.

Cinq vannes et microvannes sont utilisées pour contrôler les gaz entrants et sortants de la chambre de réaction. La (figure IV.4), montre le compartiment qui contrôle de flux d'air.

Notons que le savoir-faire et très nécessaire pour adopter cet appareillage.

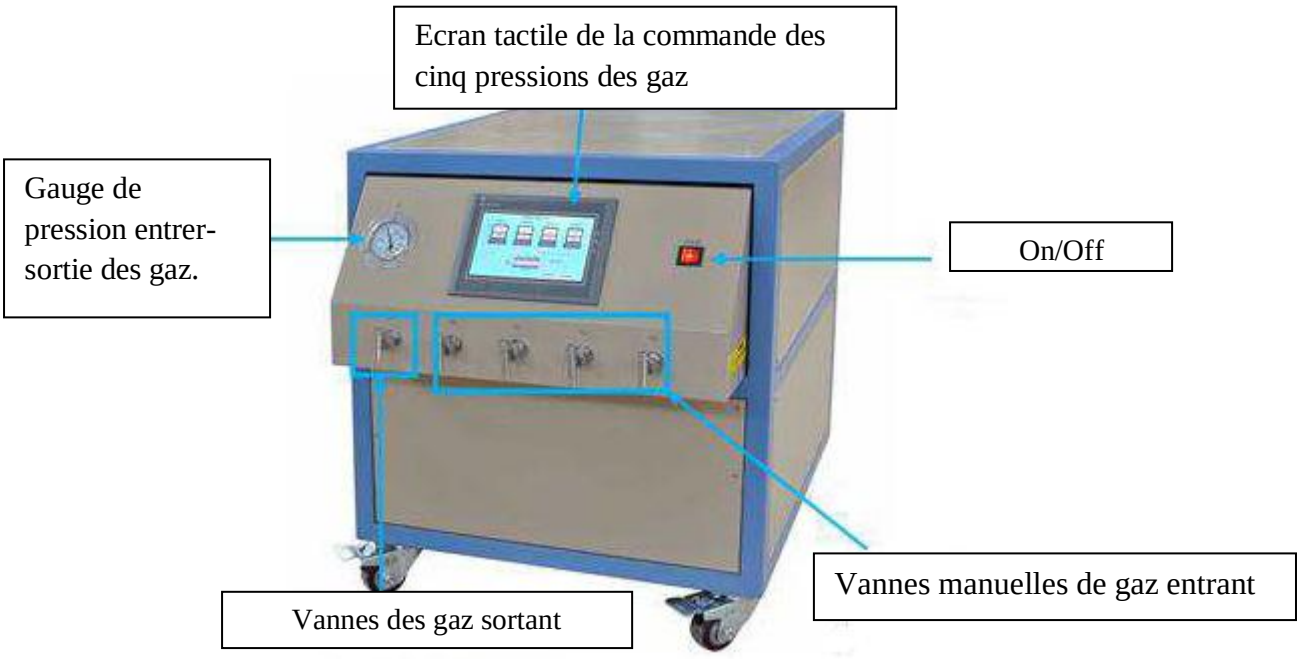


Figure IV.4 : Contrôle de flux des gaz.

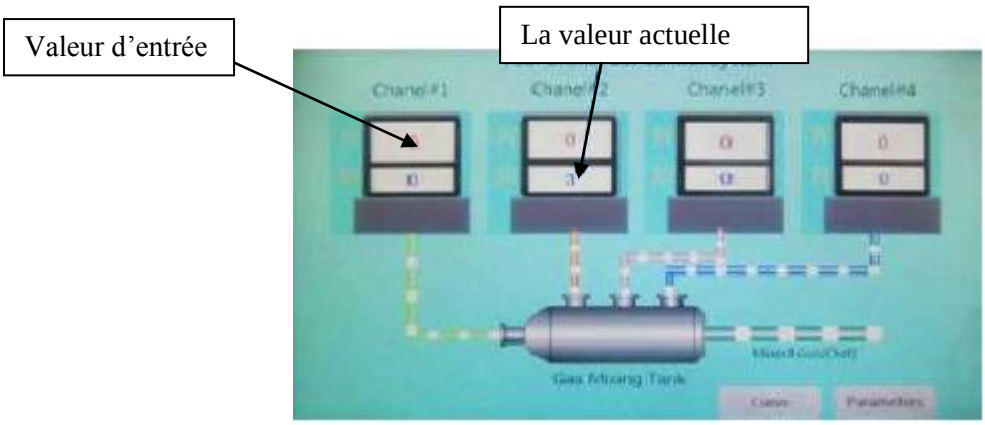


Figure IV.5 : Système de commande des gaz.

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.

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 l'air.

C. 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).



Figure IV.6 : Pompe primaire.

IV.1.1 Procédés de nettoyage et de préparation des solutions

L'élaboration de l'oxyde de zinc en couches minces est réalisée sur des substrats en verre. Il est nécessaire d'effectuer de différentes méthodes de caractérisations, pour optimiser et

observer l'influence de nos paramètres de dépôts. Pour cette raison nous avons effectué plusieurs essais des couches minces au niveau de laboratoire, de physique à l'université de Médéa par la technique LPCVD.

Préparation des substrats et leurs supports

Les couches minces de l'oxyde de zinc dans ce travail sont déposées sur un seul type de substrat, le choix de verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique $\alpha_{verre} = 85.10^{-7}\ k^{-1}$ et $\alpha_{ZnO} = 6{,}5.10^{-6}\ k^{-1}$

En plus nous utilisons le verre pour minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat et pour les raisons économique et aussi ça transparence pour les caractérisations optiques des couches minces.

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

L'état de la surface de substrat est influe sur les propriétés des couches minces

A. Découpage :

La déposition de couche mince se fait sur des substrats qui respect les dimensions de la chambre de réaction qui a les dimensions (81x 73x 2133) mm

Nos substrat sont obtenus par le découpage des lames en verre des dimensions (15 x 1 x 25) mm. La figure IV.7 représente les outils qui sont utilisés dans cette étape.

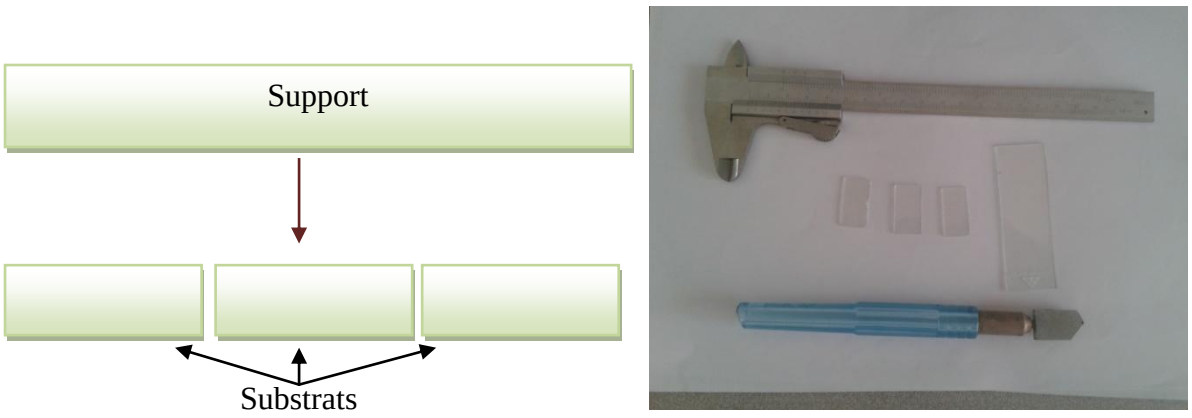


Figure IV.7 : Découpage des substrats.

B. Nettoyage :

Pour éliminer toute présence de trace d'origine organique et autre impuretés, le nettoyage des substrats et leurs supports s'avère nécessaire pour obtenir une adhérence parfaite des couches minces déposées. A cet effet, les substrats sont nettoyés dans un bêcher avec une plaque chauffante à la température de 90°C et sous l'influence d'un effet de vibration mécanique (figure IV.8).



Figure IV.8 : Nettoyage des lames et leurs supports.

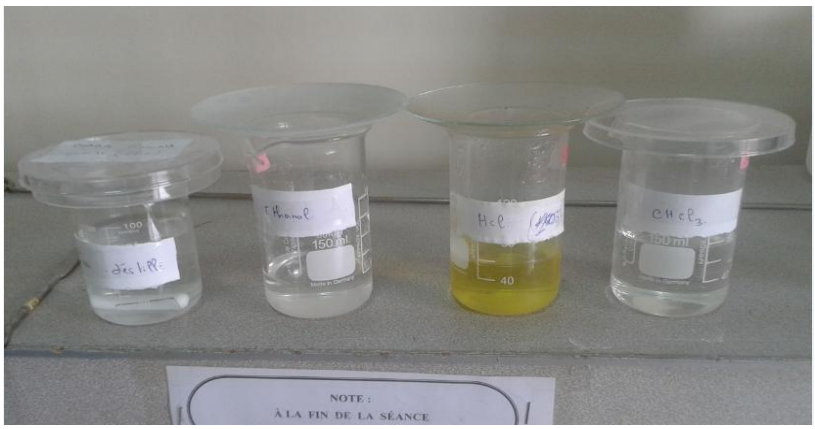


Figure IV.9 : Solutions utilisées dans le nettoyage des substrats et leurs supports.

Les étapes de néttoyage comporte :

- Premièrement, on commence le nettoyage par le rinçage avec l'eau distillée pour éliminer les traces de découpage et les impuretés à l'interface de substrat qui sont des liaisons faibles, cette opération dure cinq min à température de 85°C.
- Ensuite, les substrats sont posés dans l'acide chlorhydrique (HCl) concentré (100%) pour attaquer et éliminer les impuretés qui sont à fortes liaisons à l'interface de substrat à une température de 90°C pendant dix minutes.
- Les substrats nettoyés dans HCl, sont rincés dans l'eau distillée pour éliminer les traces de nettoyage avant qu'ils soient dans l'éthanol (CH_3 CH_2 OH) à une température de 50°C pendant dix minute pour éliminer les impuretés des substrats par évaporation sachant que ce produit est volatil.

- Après, on rince par l'eau distillée, avant qu'ils soient dans le chloroforme ($CHCl_3$) dans les mêmes conditions de nettoyage de l'acide chlorhydrique pour éloigner les impuretés de la surface sachant que ce produit chimique est volatil
- Après le nettoyage avec le chloroforme, nous terminons la procédure de nettoyage par un dernier rinçage avec l'eau distillée.

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 IV.10 : Le séchage.

D. Disposition des substrats dans le four :

Après le nettoyage et le séchage, les échantillons sont arrangés sur un support en verre. On met les échantillons sur un support et on les fixes par du scotch pour éviter que le dépôt soit sur les deux façades du substrat. Les substrats sont placés dans la 3ème zone du four (figure IV.11) à la température ambiante et un vide primaire.

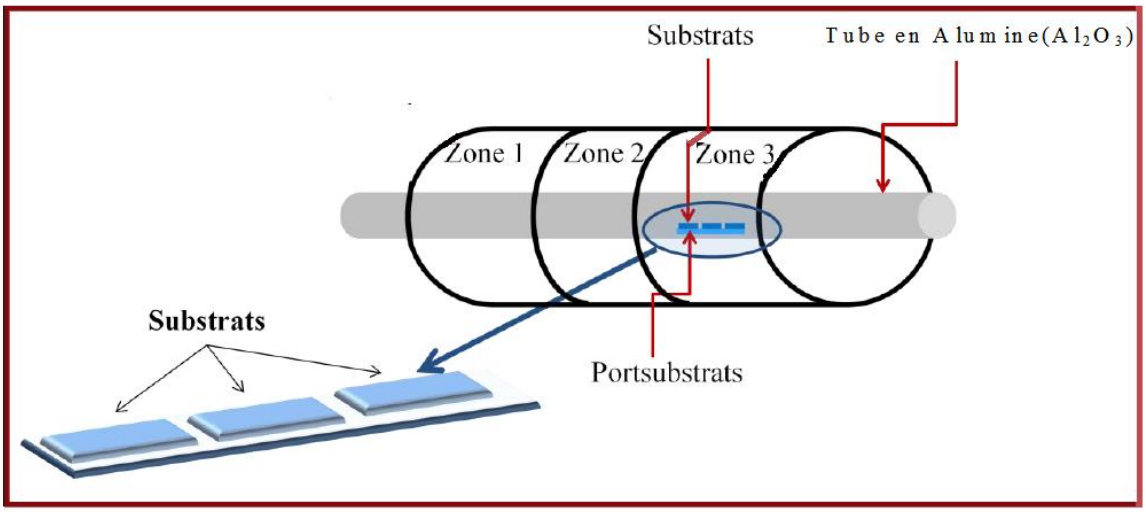


Figure IV.11 : Dispositions des échantillons sur leurs supports dans la 3ème zone du four

IV.3.2 le précurseur initial

La déposition des couches minces de l'oxyde de zinc sur les substrats nécessite l'utilisation de dichlorure de zinc $ZnCl_2$ Comme précurseur initial.

Nous avons utilisé comme précurseur initial le $ZnCl_2$, à cause de leurs propriétés chimiques intéressantes. Nous présentons ci-dessous les différentes propriétés chimiques de chlorure de zinc (tableau IV.1):

Nom	dichlorure de zinc anhydre
Formule	$ZnCl_2$
Masse molaire g/mol	136,29
Masse volumique g·cm^{-3}	2,9
Densité	2,9
PH	5
Point d'ébullition °C	732
Point de fusion °C	290 / 283
Solubilité g/L (25°C)	Eau 4320 Ethanol 4300
Indice de réfraction	1,681-1,713
Toxicité	corrosif et irritant

Tableau IV.1 : Caractéristiques du précurseur initial.

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 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.



Figure IV.12 : Outils de précautions.

IV.3.4 Quantité du précurseur

Nous avons utilisé une balance de caractéristiques spéciales (**Sartorios CPA 6235**) afin de limiter les erreurs commissent dans l'étape de la mesure de la masse, sachant que l'erreur de la balance et de 10^{-3}g. Une quantité optimale de 5g a été fixée comme référence pour toutes les manipulations du dépôt de l'oxyde de Zinc (Figure IV.13).



Figure IV.13: Balance de précision ($\Delta m=10^{-3}$g).

IV.2 Cinétique de la technique LPCVD

On commence la procédure d'élaboration par l'introduction des échantillons dans la 3^{éme} 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.

IV.3 Paramètres expérimentaux dans la technique LPCVD

Le matériau à déposer sur des substrats est placé dans un environnement propre avec un vide primaire. Après les dépositions des couches minces, nous avons récolté les conditions d'élaboration dans le tableau suivant

Condition expérimentales	Valeurs
Température de déposition	400°C
Temps de déposition	10 min
Quantité de déchlorure de zinc	5g
Distance entre deux zones	20 cm
Dimension de substrat	(15 X 1 X 25) mm
Flux d'air	(10-100) sccm
Vide	(1.07-3.07 X 10^{-3}) torr

Tableaux IV.2 : Conditions expérimentales.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le processus d'élaboration de l'oxyde de zinc par la technique de la croissance cristalline LPCVD. L'ensemble des paramètres expérimentaux dans la technique LPCVD et la procédure d'élaboration sont décrites dans ce chapitre.

V.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode quantique les plus couramment employés dans les domaines de la physique et de la chimie quantique pour détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système à N corps, telle que sa structure et ionisation ……ect. Elle permit de résoudre l'équation de Schrödinger.

Les méthodes ab initio qui repose sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière quantitative et de traiter les systèmes et aussi autorisent de ce fait la comparaison avec les resultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximation nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans la suite, nous décrivons la méthode de calcul ab initio de nos résultats que nous avons réalisés par le Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP), qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour calculer l'énergie de la structure Würtzite de l'oxyde de Zinc.

V.2 Equation de Schrödinger pour la molécule du ZnO

Pour une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$H\left\{\vec{r}_i\right\}\Psi\left\{\vec{R}_i\right\} = E\,\Psi\left\{\vec{R}_i\right\} \quad \text{..... (V.1)}$$

Avec

$$\left\{\vec{r}_i\right\} = \{\chi_i, \gamma_i, z_i\}, \left\{\vec{R}_i\right\} = \{\chi_i, \gamma_i, z_i, \sigma_i\}$$

C'est une équation aux valeurs propres, dont **Ĥ** est l'opérateur Hamiltonien, **Ψ** représente une fonction d'onde polyélectronique dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, et **E** est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien **Ĥ** associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux) [1]

Soit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{(V.2)}$$

Ou

Où (T_e, T_n) sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux et V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$T_n = \frac{-\hbar^2}{2M_n}\sum_k^N \Delta k$, M_n est la masse des noyaux

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\sum_i^n \Delta i$, m_e est la masse des électrons

$$V_{n-e} = -\sum_{k=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Zke^2}{R_{ki}}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i>j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V_{n-n} = \sum_{k>L}^{N}\frac{z_k z_l e^2}{r_k l}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2M_n}\sum_k^N \Delta k - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i^n \Delta i - \sum_{k=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Zke^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>L}^{N}\frac{z_k z_l e^2}{r_k l} \quad \text{(V.3)}$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (V.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, il n'existe pas la solution exacte de l'équation de Schrödinger. Donc il est nécessaire de faire des approximations pour résoudre cette équation de manière

approché. La première approximation qui peut être introduit est l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

V.3 l'approximation de Born-Oppenheimer

Max Born et Robert Oppenheimer ont introduit une approximation qui permet de traiter les électrons et les noyaux d'un système de façons séparés, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Ils supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_{nucl}(\vec{R})\Psi_{ele}(\vec{r},\vec{R}) \quad \text{.....} \quad \text{(V.4)}$$

Où

$\Psi_{nucl}(\vec{R})$ est la fonction d'onde associé aux noyaux.

$\Psi_{ele}(\vec{r},\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position $(\vec{R})$.

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E(\vec{r},\vec{R}) = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{ele}(\vec{r},\vec{R}) \quad \text{.....} \quad \text{(V.5)}$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$H_{élec}\psi_{élec}(\vec{r},\vec{R}) = E_{élec}(\vec{R})\psi_{élec}(\vec{r},\vec{R}) \quad \text{.....} \quad \text{(V.6)}$$

Sachant que les noyaux sont fixes donc l'énergie cinétique est nulle ($T_n = 0$).

Donc

$$\left[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r},\vec{R})\right]\psi_{élec}(\vec{r},\vec{R}) = E_{élec}(\vec{R})\psi_{élec}(\vec{r},\vec{R}) \quad \text{.....} \quad \text{(V.7)}$$

Il existe plusieurs méthodes pour la résolution de l'équation (V.7). La premier est l'approximation de Hartree-Fock (HF) [3] qu'elle est basé sur l'hypothèse des électrons libres. Cette méthode est utilisée pour la chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules,

mais elle est moins précise pour les solides. La deuxième méthode est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) s'avère être une méthode moderne et probablement plus puissante. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [4]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [5], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique ($\rho(r)$) au lieu de sa fonction d'onde.

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

La DFT exprime l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de résolution de l'équation de Schrödinger, les N électrons (3N coordonné spatiale) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépond que de 3 variables spatiales. Le principe de DFT consiste a reformuler un problème quantique à N corps à un problème mono corps avec la densité électronique comme variable.

V.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [4].

V.4.1.1 Première théorème

Ce théorème démontre que la densité électronique $\rho_0(r)$ associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = F\left[\rho(\vec{r})\right] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r})\, d\vec{r} \quad \text{..... (V.8)}$$

Où

$\int \rho(r) V_{ext}(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons $V_{ne}\left[\rho(\vec{r})\right]$, $F\left[\rho(\vec{r})\right]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$ elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'´énergie :

$$F\left[\rho(\vec{r})\right] = T\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ee}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad \text{(IV.9)}$$

IV.4.1.2 Deuxième théorème

Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E\left[\rho(\vec{r})\right]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$\left[\frac{\partial E\left[\rho(\vec{r})\right]}{\partial \rho(\vec{r})}\right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad \text{(V.10)}$$

La fonctionnelle $F\left[\rho(\vec{r})\right]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F\left[\rho(\vec{r})\right]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F\left[\rho(\vec{r})\right]$.

V.4.2 Les équation de Kohn- Sham

La théorie de Kohn-Sham [6] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué des particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble des particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left|\Psi_i(\vec{r})\right|^2 \quad \text{(V.11)}$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{Vext}\left[\rho(\vec{r})\right]$ Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{Vext}\left[\rho(\vec{r})\right]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{Vext}\left[\rho(\vec{r})\right] = T_0\left[\rho(\vec{r})\right] + V_H\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad \text{..... (V.12)}$$

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme d'interaction de Coulomb classique entre les électrons.

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_H\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right]\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \ ,$$

$i = (1, ...N)$ ..... (V.13)

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right) = \frac{\partial V_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]}{\partial\rho\left(r\right)} \quad \text{..... (V.14)}$$

La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction des certaines approximations.

V.4.3 Approximations en DFT

V.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de ρ(r) ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \int \rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]d\vec{r} \quad \text{(V.15)}$$

Où $\varepsilon_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho\left(\vec{r}\right)$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = E_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] + E_{c}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] \quad \text{(V.16)}$$

Avec $E_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho\left(\vec{r}\right)\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [7].

On ne connait pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connait des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. A partir de $\varepsilon_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$, le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation

$$V_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \frac{\partial\left(\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]\right)}{\partial\rho\left(r\right)} \quad \text{(V.17)}$$

V.4.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [8-9] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho\left(\vec{r}\right)$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho\left(\vec{r}\right)$ et de son gradient $\nabla\rho\left(\vec{r}\right)$.

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \rho(\vec{r})\, f\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right] d\,\rho(\vec{r}) \quad \text{(V.18)}$$

$f\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\right]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [10-11], Burke et Ernzerhof [12-13]. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir des meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs des bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

V.4.3.3 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Les densités électroniques dans un système magnétique dépendent de la polarisation de spin majoritaire ρ^{σ} est différente de $\rho^{-\sigma}$ minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non :

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho^{\sigma},\rho^{-\sigma}\right]=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]d\vec{r} \quad \text{..... (V.19)}$$

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho^{\sigma},\rho^{-\sigma}\right]=\int\rho(\vec{r})\,f\left[\rho^{\sigma}(\vec{r}),\rho^{-\sigma}(\vec{r}),\nabla\rho^{\sigma}(\vec{r}),\nabla\rho^{-\sigma}(\vec{r})\right]d\rho(\vec{r}) \quad \text{..... (V.20)}$$

Où $\varepsilon_{xc}\left[\rho^{\sigma}(\vec{r}),\rho^{-\sigma}(\vec{r})\right]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des paramétrisations de ces fonctionnelle LSDA ont été obtenues on calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [14].

V.4.3.4 Fonctionnelles hybrides

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite [15], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Becke a employé la théorie de la connection adiabatique pour appuyer son approche [16]. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant. Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [17]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [18]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_{xc}^{exact} - E_{xc}^{LDA}) + a_x \Delta E_{xc}^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad \text{..... (V.21)}$$

Où les coefficients a_0, a_x, a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

E_{xc}^{exact} représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère «particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées [19].

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B (Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_{xc}^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{exact} + a_1 E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad \text{..... (V.22)}$$

Ou $a_0 = 0.80, a_1 = 0.72, a_2 = 0.81$

Les paramètres a_0, a_1, a_2 sont obtenus par un ajustage sur des données énergiques d'un ensemble d'atomes et de molécules [19]. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre des systèmes [20].

V.5 Les méthodes semi empiriques

Ces méthodes vont se différencier suivant le type d'approximations utilisées.

- Seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite dans les calculs (cette approximation est basée sur le fait que ce sont les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système).
- Un grand nombre d'intégrales biélectroniques sont négligés (celle à 3 et 4 centres dont la valeur est souvent voisine de zéro).
- Les intégrales restantes sont remplacées par des paramètres empiriques [21].

V.6 Logiciel utilisé

V.6.1 CASTEP

Le programme CASTEP (**C**ambridge **S**erial **T**otal **E**nergy **P**ackage) [22] utilise la théorie de la fonctionnelle avec une base d'ondes plan défini pour calculer les propriétés électroniques des solides cristallins, des surfaces, des molécules, des liquides et des matériaux amorphes de premiers principes de la densité. Il a été créé dans les années 1980 et début des années 1990 dans le groupe MTC du laboratoire Cavendish à Cambridge. [23] c'est alors un code académique écrit en Fortran77. Dans le milieu des années 1990, il a été commercialisé par licence international de Simulations moléculaires (la société a été achetée par Accelrys, à son tour acheté par Biovia) dans un arrangement par lequel l'Université de Cambridge a reçu une part des redevances, et il reste encore beaucoup de la mise au point avec les auteurs universitaires originaux. Le code a été réécrit puis vers 2001 pour faire utiliser des fonctionnalités de Fortran moderne.

Basé sur la méthode du pseudo potentiel pour fournir un niveau ayant une bonne description de toutes sortes des matériaux et des molécules. CASTEP sert à calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures des bandes, les spectres optiques, spectres des phonons et bien plus encore, il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire [24].

Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace, paramètre de maille et choix des pseudopotentiels du matériau à simuler et le type des fonctionnelles (LDA.GGA.etc.…), et le choix de calcul ultrafine tiens en compte les paramètres des convergences optimales.

V.6.1.1 Utilisation

CASTEP utilise un format de fichier libre de sorte que seules les commandes spécifiques requises pour un calcul donné doivent être données. Les valeurs de toutes les variables d'entrée ont des paramètres par défaut, avec une sélection intelligente des paramètres essentiels tels que la taille de base (énergie de coupure d'onde plane), les ensembles des points k, les réseaux de transformée de Fourier, etc. La ligne de commande en cours d'exécution du code est simple avec un fichier de sortie résumant le calcul à mesure qu'il procède et un fichier au format binaire contenant les détails tels que les coefficients de fonction d'onde et les densités de charge. En outre, il existe une fonction d'aide en ligne de commande.

Une interface utilisateur graphique est disponible chez Accelrys, Inc., à savoir le package Materials Studio qui peut être utilisé pour construire la structure initiale, générer des fichiers d'entrée, exécuter le calcul et finalement analyser les données. Il peut être facilement utilisé pour créer des isosurfaces de densité de charge, pour visualiser les structures de bande, pour analyser les données de phonon et ainsi de suite [25].

V.6.1.2 Fonctionnalité

Les propriétés physiques des matériaux qui peuvent êtres calculés à l'aide de CASTEP comprennent [26] :

- ✓ Energie totale :

Calcul de l'énergie totale des forces, des contraintes et des constantes élastiques.

- ✓ Structure électronique :

Densité des charges électroniques, orbitales, potentiels, électrostatiques, structure de bandes, la densité électronique des états totales et partielles, l'analyse de population de Mulliken et propriétés optiques (tels que la réflectivité, l'absorption, indice de réfraction, la fonction diélectrique).

- ✓ Géométrie :

Optimisation des positions atomiques et des paramètres de la cellule unitaire soit contraintes ou sans contrainte.

- ✓ La dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire de la température finie peut être réalisée sous diverses conditions telles que température constante, l'énergie, volume et pression.

- ✓ L'état de transition :

Les méthodes LST/QST sont utilisées pour trouver les états de transition.

- ✓ Phonons :

On calcule la théorie de perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT), vecteurs propres et les fréquences des phonons qui peuvent être utilise pour donner l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, l'enthalpie, la température de Debye, la capacité calorifique et une mesure de la stabilité de phase.

- ✓ Réponse de champ électrique :

La réponse du système d'un champ électrique externe ce qui donne polarisabilités en volume, les constantes diélectrique, borne de charges effective, LO/TO pour la séparation des phonons et l'intensité IR des modes de phonon.

- ✓ Echange et corrélation :

Les fonctions bien connue de LDA et GGA sont inclus (par les fonctions PW91, EPB, RPBE) mais les fonctions non locales comme l'approximation de la densité pondérée (EDW), Hartree Fock et l'échange exacte/ examinées sont également disponibles.

Conclusion

Les calculs périodiques ont été réalisés par DFT avec des bases d'ondes planes alliées à des pseudos potentiels car ces systèmes possèdent des nombreux atomes à décrire, dont une grande partie compose une surface métallique. Cette méthode est donc particulièrement adaptée car elle permet de décrire avec précision une phase condensée, les bases d'ondes planes détaillent les électrons de valence en prenant en compte les conditions périodiques aux limites et les pseudos potentiels réduisent le temps de calcul en représentant les électrons de cœur de chaque type d'atome.

Références

[1] Th. Leininger, J. Toulouse, *Relever le défi de la résolution de l'équation de schrödinger*, L'Actualité Chimique. 382 (2014) 21.

[2] A. M. Kherrouba, *Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition*, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine(2016).

[3] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng et al. *The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering*, J. Mag. Mater. 309 (2007) 25-30.

[4] R. K. Singhal, A. Samariya, Y.T. Xing et al. *Electronic and magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor*, J. Alloys. Compd. 496 (2010) 324–330.

[5] D. 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. Cambridge Univ Press. 24 (1928) 110.

[6] C.C. Wang, M. Liu, B.Y. Man et al. *Effect of oxygen pressure on the structural, optical and magnetic properties of pulsed laser ablated ZnCoO thin films*, J. Alloys. Compd. 520 (2012) 1581-63.

[7] L. El Mir, Z. Ben Ayadi, H. Rahmouni et al. *Elaboration and characterization of Co doped, conductive ZnO thin films deposited by radiofrequency magnetron sputtering at room temperature*, Thin Solid Films. 517 (2009) 6007-6011.

[8] A. C. Tuan, J.D. Bryan, A. B. Pakhomov et al. *Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on α-Al_2O_3 single-crystal substrates*, Phys. Rev. B 70 (2004) 054424.1-054424.9.

[9] X. J. Liu, C. Song, P. Y. Yang, F. Zeng, F. Pan, *Substrate orientation-induced distinct ferromagnetic moment in Co: ZnO films*, Applied Surface Science. 254 (2008) 3167-3174.

[10] C. Choi, S. Kim, *Characterizations of ferromagnetic $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) by reactive radio-frequency magnetron sputtering coupled with post-growth annealing*, Thin Solid Films. 515 (2007) 2864–2871.

[11] S. Yin, M. X. Xu, L. Yang, J. F. Liu et al. Thin Solid Films. 312 (2005) 2754–2741.

[12] T. Liu, T. D. Hu, E. Takayama-Muromachi, J. Z. Jiang, *Absence of ferromagnetism in bulk polycrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$*, Phys. Rev. B 73 (2006) 224408.1-224408.5.

[13] X. F. Wang, J. B. Xu, B. Zhang, H.G. Yu et al. *Signature of Intrinsic High-Temperature Ferromagnetism in Cobalt-Doped Zinc Oxide Nanocrystals*, Adv. Mater. 18 (2006) 2476-2480.

[14] T. J. Chuang, C. R. Brundle, D.W. Rice, *Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces*, Surface Science. 59 (2) (1976) 413-429.

[15] A. Gh. El Hachimi, *Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO, Y CrO_3 et CeO_2*, Thèse de doctorat, Université de Mentouri, Constantine(2015).

[16] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry*, The role of exact exchange. The Journal of chemical physics, 98(7) (1993)648.

[17] D. Kandaskalov, *Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc*, Thèse de doctorat, Université de Paulier(2013).

[18] A. Jaafar, *Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : Application au système CoAu*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg(2010).

[19] A. M. Kherrouba, *Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition*, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine(2016).

[20] S. Berkani, *Application de la méthode de la fonctionnelle de la densité à la détermination des grandeurs de RMN pour des molécules à noyaux lourds*, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine(2016).

[21] M. Belgour, *Etude vibrationnelle de la Glycine*, Thèse de doctorat, Université Tlemcen(2012).

[22] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A.Arial, J. D. Joanopoulos, Rev.Mod Phys64 (4) (1992) 1045.

[23] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. *First principles methods using CASTEP*, 220(5-6) (2005) 567-570.

[24] CASTEP. User's manual (2005).

[25] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Giannopoulos, *Iterative minimization techniques for abinitio totalenergy calculations — molecular-dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045–1097.

[26] V. Milman, B. Winkler, J.A. White et al. *Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study*, Int. J. Quantum Chem. 77 (2000) 895–910.

VI.1 Introduction

Après l'élaboration de l'oxyde de Zinc en couches minces sur des substrats en verre, nous avons effectué une analyse structurale en utilisant la diffraction des Rayons x et les caractérisations optiques par la technique UV-Visible au laboratoire de biologie au niveau de **faculté des sciences**, les caractérisations Infrarouge au Laboratoire Matériaux et Environnement au niveau du laboratoire de recherche à **Ain D'heb** et les propriétés électroniques par simulation ab-initio au Laboratoire de Physique des Techniques Expérimentales et ses Applications à l'université de MEDEA.

Dans ce chapitre nous allons discuter les propriétés structurales et optiques. De plus, nous présenterons les résultats obtenues tout en comparant avec ceux de la bibliographie de l'oxyde de Zinc. A l'aide d'un calcul ab-initio par le code CASTEP, nous avons étudiés les propriétés électroniques de ZnO et par l'intermédiaire de grandeurs aisément accessibles par la simulation telles que la densité d'états électroniques (DOS), on arrive à expliquer et interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

VI.2 Propriétés optiques de l'oxyde de Zinc

VI.2.1 Caractérisation optique par UV-Visible

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et la tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 100 et 350 nm.

En analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur des faibles quantités des substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

L'effet des conditions expérimentales sur les propriétés optiques de l'oxyde de Zinc est étudié à travers les spectres optiques qui sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type UV-Vis 3000 SP-nano (Figure VI.1).

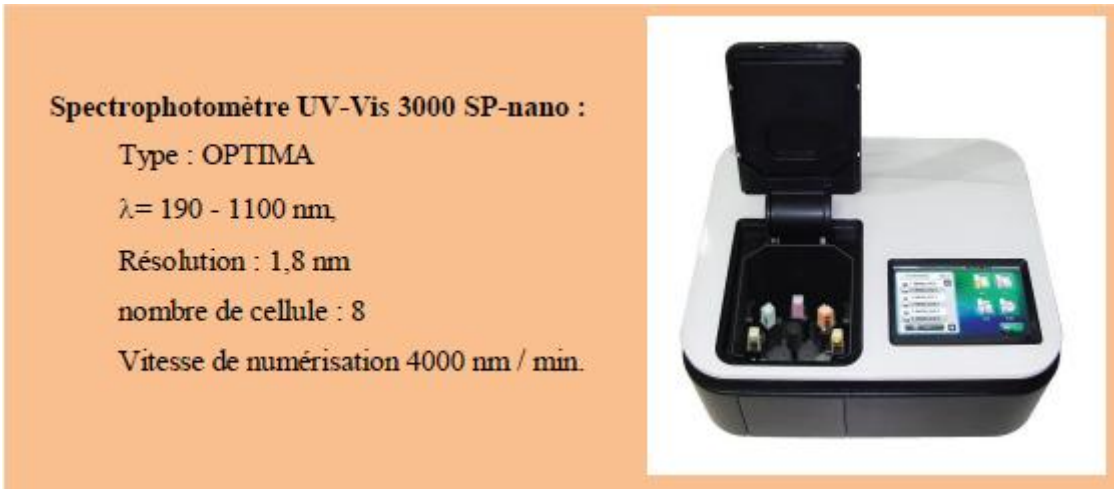


Figure VI.1 : Spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire de biologie, Univ-Médéa).

VI.2.2 Mesures des propriétés optiques de l'oxyde de Zinc

A/ Transmission

L'analyse des spectres de transmission montre que les couches minces de l'oxyde de Zinc demeurent transparentes dans le visible et opaque à l'ultraviolet en fonction de la variation de débit d'air (figure VI.2).

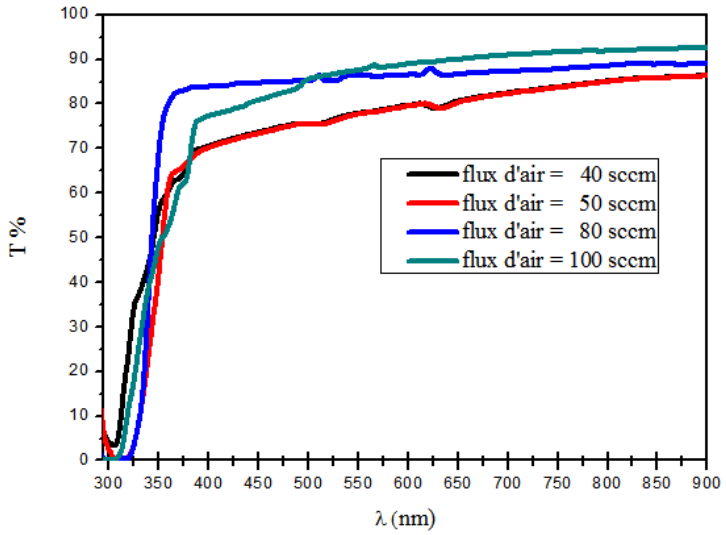


Figure VI.2 : Spectre de transmission de l'oxyde de Zinc en couches minces pour un débit d'air de 40 à 100 sccm.

Nous remarquons également que la transmission de l'oxyde de Zinc croit lorsqu'on augmente le débit d'air. En effet, on obtient un coefficient de transmission moyen de79,57%, 79,61%, 86,53% et 90,93% pour les flux d'air de 40, 50, 80 et 100 sccm respectivement. Ceci signifie que l'oxyde de Zinc devient plus transparent dans le visible avec l'augmentation du débit

d'air. Nous constatons que la croissance de la transmission est due à l'excès en air au niveau de la surface.

Les valeurs des transmissions moyennes dans la gamme visible (pour la longueur d'onde 600 nm) en fonction de débit d'air de 40 à 100 sccm sont indiquées sur le tableau (VI.1) :

Flux d'air (sccm)	T_{moy} (%)
40	79.61
50	79.57
80	86.53
100	90.93

Tableau VI.1 : Valeurs de la transmission moyenne (λ = 600nm) en fonction de débit d'air.

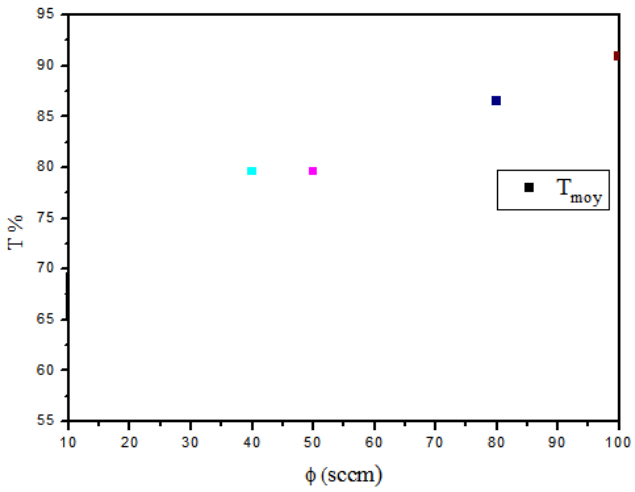


Figure VI.3 : Variation de transmission moyenne en fonction de débit d'air.

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

Pour voir l'influence des conditions d'élaboration sur la transmission, on a synthétisé les valeurs de la transmission obtenues en comparant avec celles de la bibliographie de l'oxyde de Zinc dans le tableau VI.2.

Méthode de déposition	**Matériau**	**Transmission %**	**Références**
Sol-Gel	ZnO	80-90	[1]
spray pyrolyse	ZnO	~92	[2]

Evaporation	ZnO	80	[3]
LPCVD	ZnO	93	Nos résultats

Tableau VI.2 : Valeurs de la transmission obtenues pour les films ZnO élaboré avec différentes méthodes.

Nous remarquons que la transmission de l'oxyde de Zinc obtenue par LPCVD est comparable à celle de la littérature.

B/ Absorbance

A partir du spectre de transmission, on peut calculer le coefficient d'absorption α, l'absorbance et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer- Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [4]. Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption sont donnés par :

$$T = e^{-\alpha d} \text{ d'où } \alpha = \frac{1}{d}\ln\frac{1}{T}$$

Où

d : est l'épaisseur du revêtement.

T : la transmission.

Le coefficient d'absorption α peut être déterminé à partir des spectres de réflexion et de transmission [4]. En connaissant le coefficient de l'absorption, on peut facilement déterminer l'absorbance par la relation :

$$A(\omega) = \alpha(\omega).d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(VI.1)}$$

L'analyse des spectres d'absorbance en fonction de la variation de débit d'air est représentée en figure VI.4. Nous constatons que l'influence du débit d'air sur l'absorbance est remarquable. Une absorbance presque totale dans la gamme UV-visible et proche du violet. Cela, peut nous aider à utiliser le ZnO comme couche protectrice Vis-Vis l'UV.

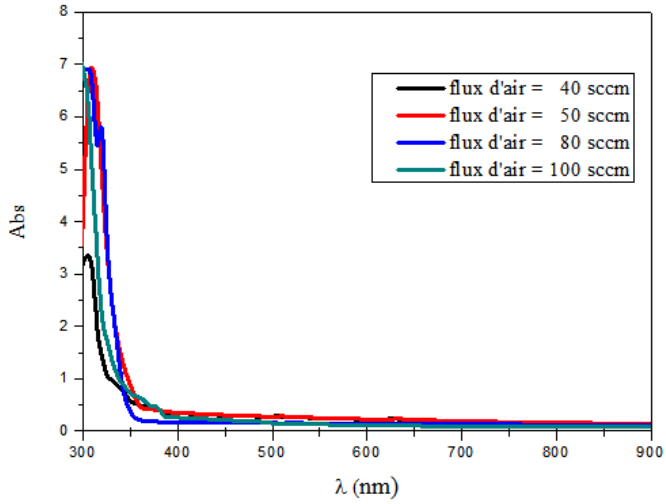


Figure VI.4 : Spectre d'absorbance de l'oxyde de Zinc en couches minces pour un débit d'air de 40 à 100 sccm.

C/ Energie de gap

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct (point Γ) tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (Eg) selon l'équation suivante [5]:

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n \quad \text{..... (VI.2)}$$

hυ [eV]: l'énergie d'un photon.

Eg [eV]: gap optique.

α_0 : coefficient de l'absorption

n: ½ de l'entier.

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 (Figure VI.5). On a tracé $(\alpha . h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon hυ (Figure VI.5), sachant que :

$$h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400(eV.\text{A}^\circ)}{\lambda(\text{A}^\circ)} \quad \text{..... (VI.3)}$$

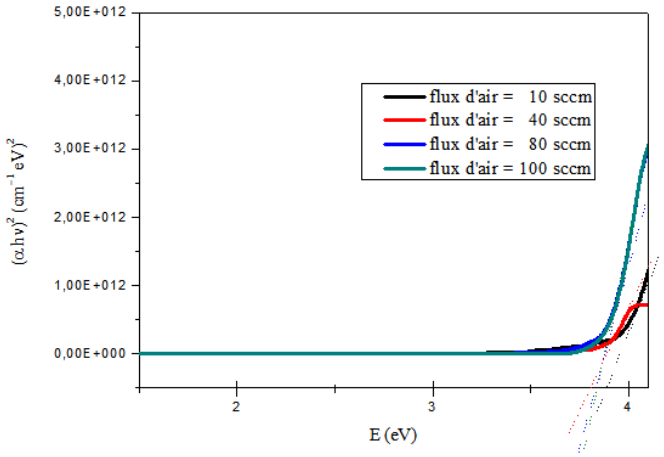


Figure VI.5 : Spectre $(\alpha. h\nu)^2$ en fonction de l'énergie E (eV) de l'oxyde de Zinc en couches minces pour le débit d'air de 10 et 100 sccm.

Les valeurs de gap optique de la série de débit d'air de 10 à 100 sccm sont indiquées sur le tableau (VI.3) :

Flux d'air (sccm)	E_g (eV)
10	3.72
40	3.75
80	3.77
100	3.79

Tableau VI.3 : Valeurs de gap optique moyennes (λ = 600 nm) en fonction de débit d'air.

Nous remarquons une légère augmentation de l'énergie de gap en fonction du flux d'air. Cela peut être expliqué par l'excè d'Oxygène et par l'augmentation de la transmission.

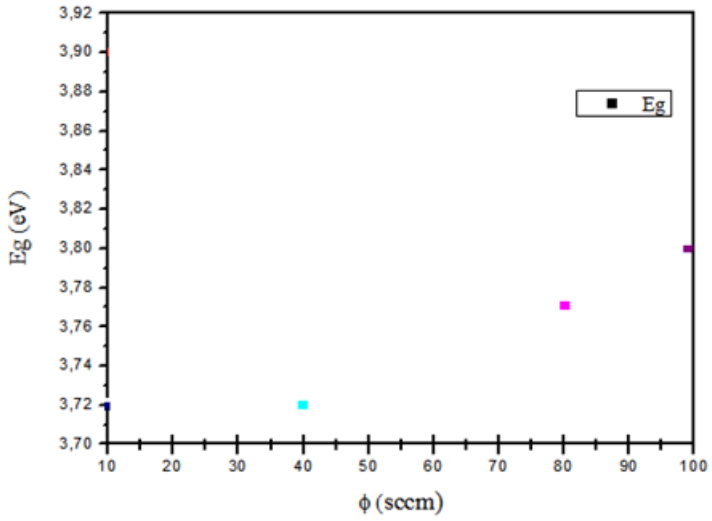


Figure VI.6 : Variation de gap optique en fonction de débit d'air.

D'après la figure (VI.6), on constate que les valeurs de E_g (eV) augmente avec l'augmentation de débit d'air qu'elle est du à l'énergie de formation des liaisons Zn-O, par conséquent, création des défauts qui attribués à l'augmentation des porteurs des charges libres, a cause de croissance le gap optique augmente.

Matériau	Technique d'élaboration ou méthode de calcul	Eg (eV)	Références
ZnO	La synthèse par électrochimie	3.37	[6]
ZnO	Sol-gel	4.18eV	[7]
ZnO	Evaporation	3.7	[3]
ZnO	ab-initio (FP-LAPW)	4.08	[8]
ZnO	LPCVD	3.75	Nos resultats

Tableau VI.4 : Valeurs de l'énergie de gap obtenues pour les couches minces du ZnO élaboré avec différentes méthodes.

D'après le tableau (VI.4), nous remarquons que l'énergie de gap obtenue est comparable à ceux de la bibliographie. De même celle énergie fait l'objet de plusieurs applications de l'oxyde de Zinc.

VI.3 Propriétés structurelles de l'oxyde de Zinc

VI.3.1 Caractérisation par la diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier la structure cristalline de nos dépôts en couches minces, nous avons fait la DRX sur un seul échantillon du fait qu'il y'a un manque flagrant des appareils du DRX au niveau national.

VI.3.1.1 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitue de trois éléments fondamentaux: La source du rayonnement (tube a rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection.

La caractérisation DRX a été faite en utilisant un diffractomètre de type Bruker D8 Advance [10] où un rayonnement X provenant de l'émission $K_{\alpha 1}$ du cuivre, de longueur d'onde λ=1.5406 A.



Figure VI.7 : Image d'un diffractomètre Bruker D8Advanced

(Laboratoire LMMC université Boumerdes).

VI.3.2 Spectre de diffraction de rayon de l'oxyde de Zinc en couches minces

L'influence du débit d'air sur les propriétés structurales est étudiée pour r=60sccm. Le tracé du spectre de diffraction des RX est représenté en figure VI.8. L'analyse par diffraction X de couches minces déposées pour un débit d'air 60 sccm montre que les couches minces sont étudiés est polycristallins et elles sont conservés une structure hexagonale de type wurtzite. Les pics sont indexés en 31,82º (100), 34,54º (002), 36,42º (101), 47,46º (102), 56,74º (110), 62,92º (103), 66,06º (200), 68,42º (112), 69,06º (201) et 73,82º (004) respectivement sur la base de la structure hexagonale de ZnO ($P6_3mc$, a = 3.030 Å, et c = 5.186 Å, JCPDS 36-1451). La couche mince déposée est orientée selon la direction (010) préférentielle. On résume dans le tableau (VI.5) les résultats obtenus par DRX.

Le spectre de DRX obtenu sous forme brute est traité par le logiciel X-Powder. Un traitement du spectre est effectue, en faussant :

1- Eliminer le $K_{\alpha 2}$
2- Eliminer les bruits du font (background)
3- Eliminer les interactions é-noyau

Ce traitement a été fait dans l'objectif de voir clairement les pics de DRX et pour faire mieux la comparaison avec les data bases(STEM).

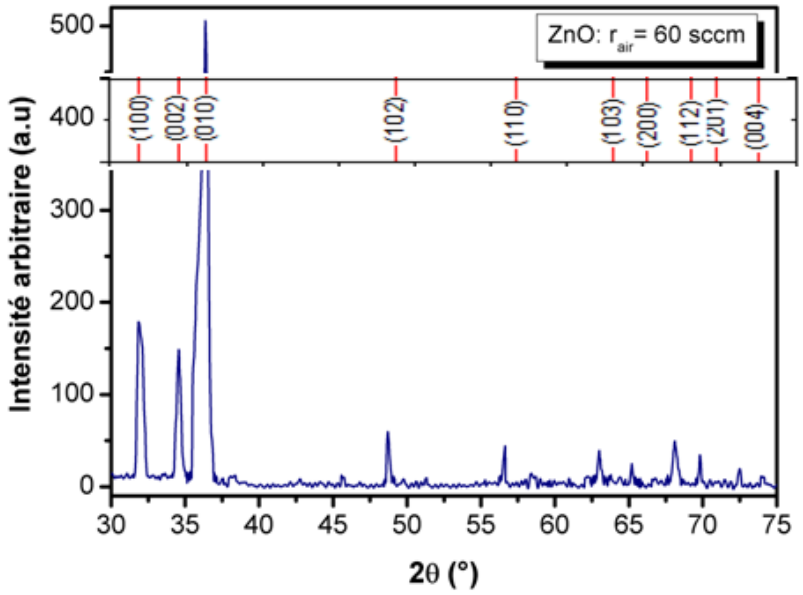


Figure VI.8 : Spectres de diffraction des rayons-X (XRD) de l'oxyde de Zinc en couches minces (ZnO JCPDS. Card. Data no.36 – 1451).

Fichier ASTM	JCPDS. Card. Data no.36 – 1451
Structure	Hexagonale, wurtzite
Groupe de symétrie	$P6_3mc$
Paramètres de maille (Å)	a = 3.030, c = 5.186
Volume ($Å^3$)	47.70
Rapport structurale c/a	1.7

Tableau VI.5 : Résultats de la caractérisation structurale de l'oxyde de Zinc.

VI.3.2.1 Calcule de la taille des grains

La taille de grain est obtenue par l'analyse de diffraction des rayons X et selon la relation (III.16). 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 (Tableau VI.6).

Taille des grains (D) (nm)	**Température de Dépôt (°C)**	**Réactifs**	**Références**
15.41	400	ZnO	Nos mesures

37	350	ZnO	[10]
21.1-28.8	340-470	ZnO	[11]

Tableau VI.6 : Valeurs comparatives de la taille des grains de l'oxyde de Zinc.

A partir de la comparaison qui a été fait entre la taille des grains de nos couches minces et celle de la bibliographie de l'oxyde de Zinc, nous remarquons que nos dépôts sont plus proches au domaine du nanomatériau ou dans l'intermédiaire micro-nanomatériaux.

VI.3.2.2 Paramètres de maille

Les paramètres de maille a et c obtenu à partir des spectres de diffraction de rayon X en fonction de flux d'air sont comparé avec ceux des autres travaux sont rapportée dans le tableau VI.7. Nous remarquons que les paramètres de maille ne changent que légèrement par rapport aux autres travaux.

Paramètre de maille		**Références**
a = b (Å)	c (Å)	
3.030	5.186	[Nos mesures]
3.238	5.188	[12]
3.249	5.207	[13]
3.2583	5.2201	[14]
3.2498	5.2066	[15]

Tableau VI.7 : Valeurs comparatives des paramètres de maille en fonction des conditions expérimentales.

VI.4 Propriétés électrique de l'oxyde de Zinc

Nous avons fait les caractérisations électriques de l'oxyde de Zinc par l'effet hall mais nos mesures montrent que la résistivité est infinie. Donc nos échantillons sont isolants malgré que l'oxyde de Zinc est appartient dans la famille des semi conducteurs, au fait que la conductivité est gouvernée par l'adsorption et la désorption des molécules de l'oxygène sur la surface.

VI.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (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.

Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des resultats permettent a ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants [16].

Les spectres Infrarouges sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Infrarouge de type BRUKER TENSOR II lié au PC au sien du laboratoire de recherche (LME) (figure VI.9)



Figure VI.9 : Image d'un spectrophotomètre infrarouge (LME, Univ-Ain D'heb).

La caractérisation en spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des couches minces de ZnO.

Les figures (VI.10), (VI.11), (VI.12), (VI.13) et (VI.14) montrent les spectres infra rouges enregistres pour les couches de ZnO élaborées par la méthode LPCVD avec différents flux d'air (0-100 sccm). Les spectres des transmittance ont étés enregistré sur la gamme 400-4800 cm^{-1} pour des flux d'air 40, 60, 70, 80 et 90sccm. Dans les bases fréquences, on trouve les modes de vibration de réseau qui présentent un mode de vibration vers 412 cm^{-1}[17] qui correspond aux liaisons Zn-O. Les pics observés à 3691.99 cm^{-1} et 3746.59 cm^{-1}présentent le mode de vibration de la liaison O-H [18], les pics 2249 cm^{-1} et 2233 cm^{-1}pour l'azote N_2 [19], 2320 cm^{-1} pour le dioxyde de carbone (CO_2) [20], les pics à 2870 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} représentent la liaison C-H [20].

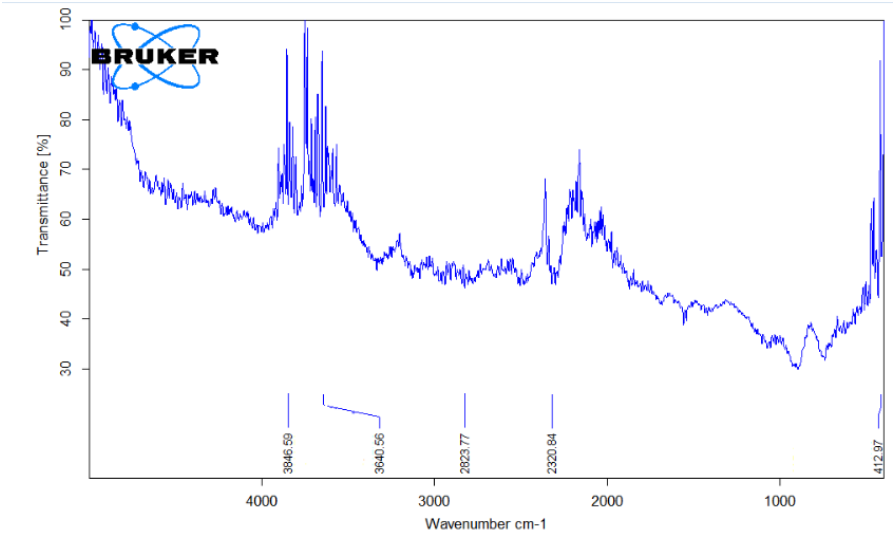


Figure VI.10 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 40 sccm).

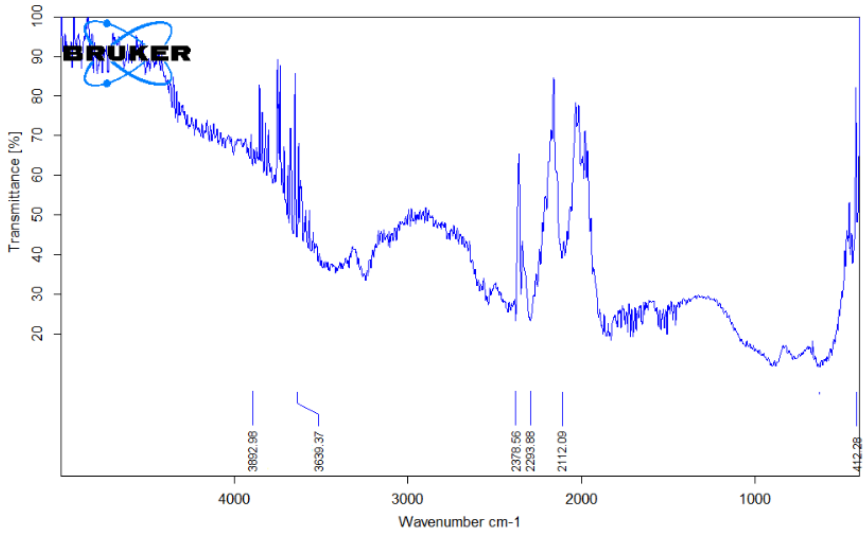


Figure VI.11 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 60 sccm).

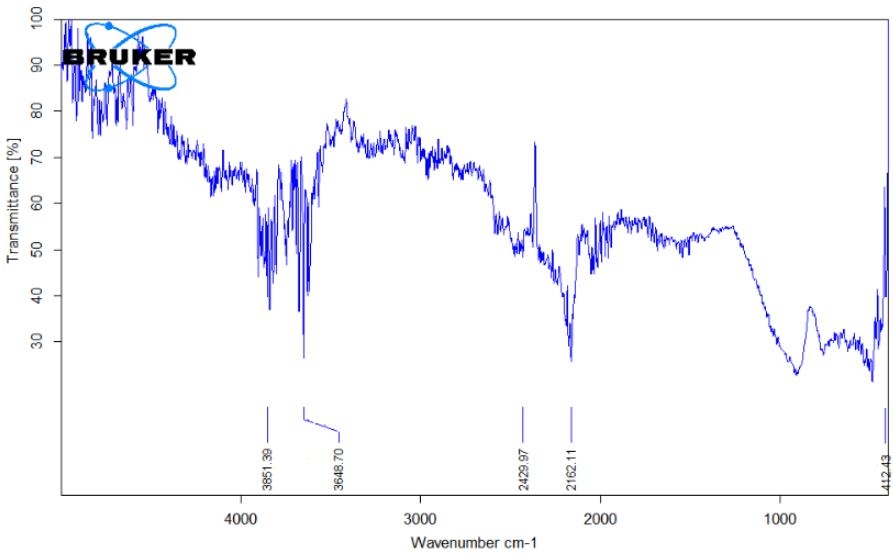


Figure VI.12 : spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 70 sccm).

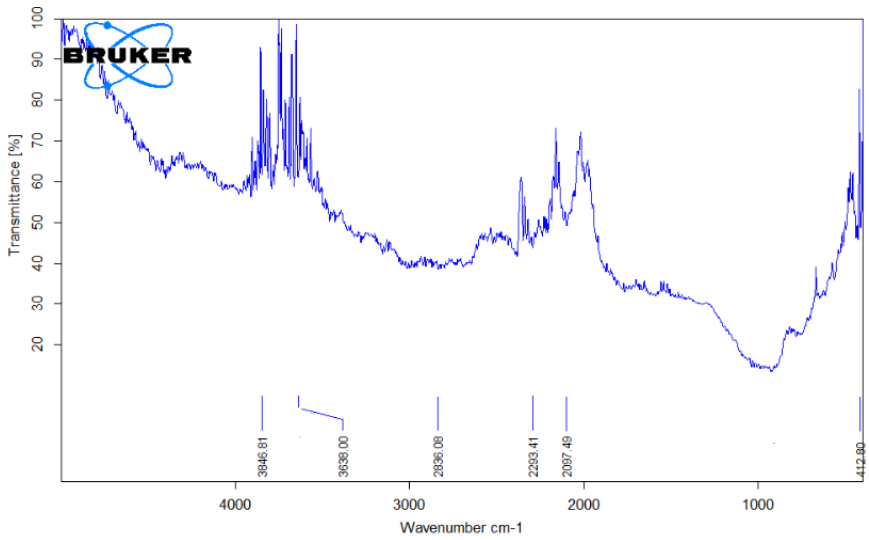


Figure VI.13 : Spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 80 sccm).

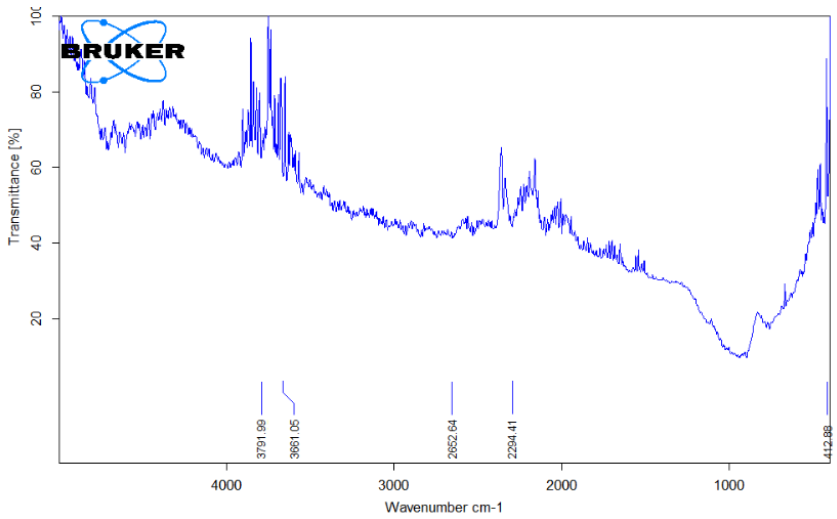


Figure VI.14 : spectre FTIR de couche mince de ZnO (r= 90 sccm).

Les pics qui représentent la liaison du ZnO confirment que nos dépôts contiennent du ZnO malgré les différentes impuretés qui existent.

VI.6 Caractérisation électronique par le code CASTEP

Matériaux Studio est un logiciel de simulation et de modélisation des matériaux. Il est développé et distribué par une entreprise spécialisée dans les logiciels de recherche (BIOVIA, Accelrys) pour la chimie computationnelle, bioinformatique, cheminformatics, simulation de dynamique moléculaire et la mécanique quantique.

La simulation a été réalisée par le logiciel CASTEP intégré dans le MS MODELING (Matériel Studio Modeling). Ce choix de logiciel nous à permis d'acquérir d'avantage d'information par rapport aux autres modules (WIEN, VASP….).

Détails de calcul :

Nos calculs ont été effectués au moyen du code CASTEP. C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes en association avec la technique de pseudo potentiel. Le pseudo potentiel à norme conservée a été utilisé avec les configurations: $2s^2\ 2p^4$ pour l'Oxygène, $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$ pour le Zinc. Le rayon de coupure est de 4.4000Å pour les deux matériaux. Nous avons utilisé 5x5x4 K-points pour la structure hexagonale et les paramètres de maille utilisés sont a = b = 3..030Å, c= 5.186Å et γ= 60°, ΔE = 10^{-6} ha, la température à 0 kelvin et la Pression est atmosphérique.

VI.6.1 Structure cristalline

La figure VI.15 représente la structure hexagonale de l'oxyde de Zinc avec les paramètres de maille expérimentale suivantes : a== 3.030Å et c=5.186Å et γ=60°.

La structure de la simulation montre que la structure hexagonale contient deux atomes de Zinc et deux atomes d'Oxygène avec les positions suivantes :

$$Zn\begin{pmatrix} 0.00000000000000 & 3.54506367756077 & 0.00000000000000 \\ 3.07011520307896 & 1.77253183972525 & 4.91842798004332 \end{pmatrix}$$

$$O\begin{pmatrix} 0.00000000000000 & 3.54506367756077 & 3.76358109032915 \\ 3.07011520307896 & 1.77253183972525 & 8.68200907037246 \end{pmatrix}$$

Chaque atome de Zinc est entouré par 4 atomes d'oxygène qu'ils forment un cite tétraèdre suivant l'axe C. Cette structure à 3D est la même qu'on a trouvé par la DRX.

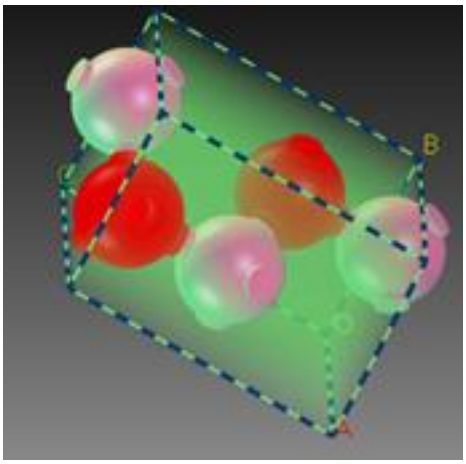


Figure VI.15 : Structure cristalline de l'oxyde de Zinc.

VI.6.2 Spectre de DRX par simulation théorique

La figure VI.16 représente le spectre de DRX obtenu après un calcul par CASTEP de l'oxyde de Zinc en couches minces.

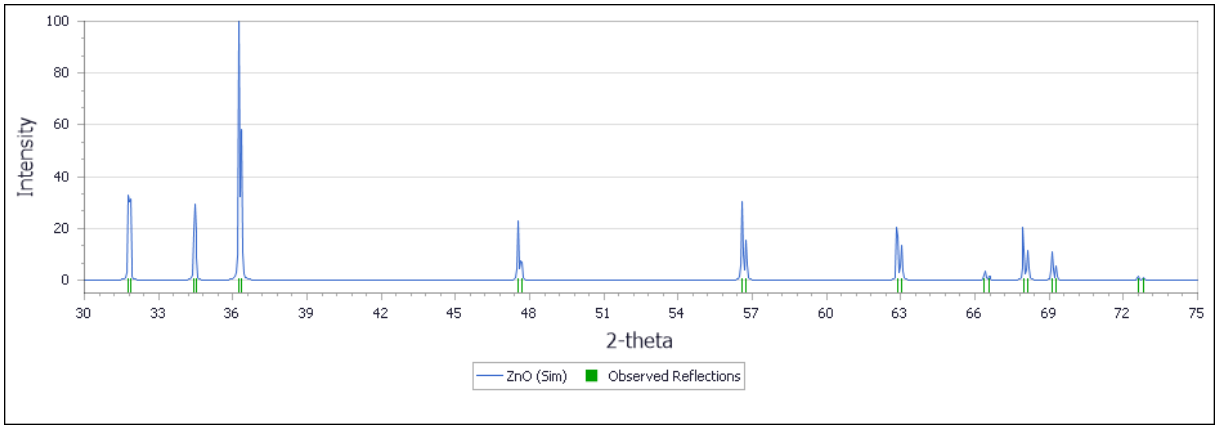


Figure VI.16 : Spectres de diffraction des rayons-X de l'oxyde de Zinc.

Comme nous avons signalé avant en spectre expérimentale DRX, le spectre théorique montre que l'oxyde de zinc est polycristallin et le pic qui coïncide avec $2\theta = 36°$ correspond à la direction (010) pour la structure hexagonale. Les pics sont indexés comme suit 31.5º (100), 34,5º (002), 36º (101), 47,6º (102), 56,7º (110), 63º (103), 66.1º (200), 67º (112), 69º (201) et 73,8º (004). Donc, nos résultats de spectre de diffraction théorique ont un bon accord avec ceux déterminé par l'expérience.

VI.6.3 Structure de bandes

La figure VI.17 montre que la structure de bandes électroniques calculée de ZnO présente un semi conducteur à gap de 3.5 eV qui est loin de l'expérience. La bande d'énergie occupée est intermédiaire de -0.13Ha à 0.00 Ha. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en point G($\vec{k}$) qui représente le centre de la zone de Brillouin. Les niveaux de la bande entre min (E_v) et max (E_c) sont issus des niveaux O : 2s, 2p et Zn : 4s, 4p.

La figure (VI.18) de la densité d'état de ZnO montre que les états de l'atome de Zinc et d'Oxygène ont presque la même contribution malgré que la partie inferieure est construite par les états de l'atome de Zinc.

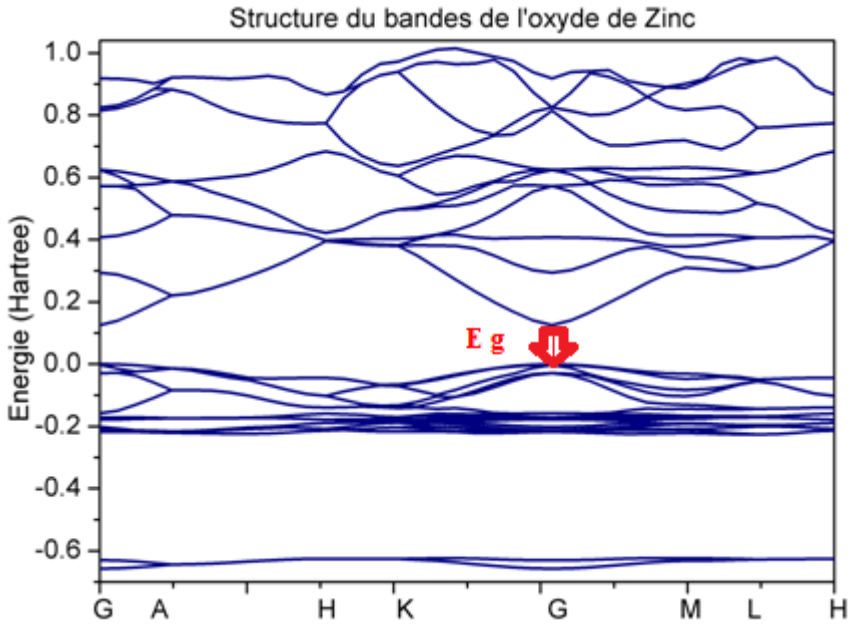


Figure VI.17 : Structure de bandes de l'oxyde de Zinc calculée par CASTEP.

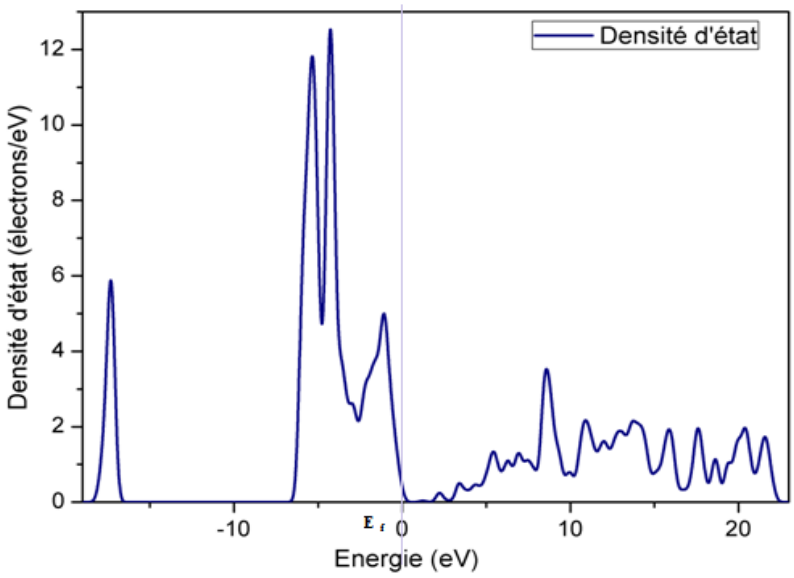


Figure VI.18 : Densité d'état de l'oxyde de Zinc.

Conclusion

Dans ce chapitre nous sommes intéressés par la caractérisation structurale des couches minces de l'oxyde de Zinc et la caractérisation de spectroscopie FTIR et UV-Visible. La diffraction des rayons X nous a permis de constater la formation de ZnO de structure hexagonale (Würtzite). L'analyse par UV-Visible nous a donné l'énergie du gap Eg. La caractérisation par IR indique que les spectres FTIR des couches minces ZnO synthétisée dans les quels les pics 412 cm^{-1} ont confirmé la présence du ZnO. La simulation numérique par le code

CASTEP donne des bons résultats par rapport à l'expérimental qui a permis trouver la structure cristalline, la structure des bandes et la densité d'état qui montrent que l'oxyde de Zinc est un semi conducteur à gap direct et aussi le spectre de DRX qui montre que l'oxyde de Zinc est un polycristallin et le pic pour $\theta = 36°$ indique que la direction (010) est préférentielle.

Références

[1] S. B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering, 103 (2003) 16.

[2] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, S. Niki, Thin Solid Films 422, 176(2002).

[3] N. Bouhssira, *Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation*, Thése de magister, Université Mentouri, Constantine(2005).

[4] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.

[5] S. Gürakar, T. Serin, N. Serin. Adv. Mat. Lett. 5(6) (2014) 309-314.

[6] K. Laurent, *Etude expérimentale de la microstructure et des Propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi_2O_3 et ZnO) synthétisés par voie électrochimique*, Thése de doctorat, Université Paris-Est(2008).

[7] E. H. Benyahia, *Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine(2008).

[8] A. Maizia, *Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO_2)*, Thèse de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran(2013).

[9] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, D. Kabiraj, T. Shripati, N.P. Lalla, Physica E 41 (2009) 1164.

[10] A. Taabouche, *Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser*, Thése de magister, Université Mentouri, Constantine(2010).

[11] H. Rahene, *Contribution a la fabrication et caractérisation des couches mince de ZnO pur élaboré par la technique*, Thèse de magister, Université houari Boumediene, Alger(2010).

[12] S. Amara, *Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques*, Thèse de doctorat, Université Sétif 1(2015).

[13] L. Arab, *Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes*, Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine(2012).

[14] A. Taabouche, *Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique*, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine(2015).

[15] A. E. Kiem, *Contribution au Développement des Matériaux Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère Etude Structural et Optique*, Thèse de magister, Université Frères Mentouri, Constantine(2015).

[16] K. Zhor, *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*, Mémoire de master, Université de Biskra(2014).

[17] Ü. Ozgür, Y. I. Alivov, C. Liu et al. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J of Appl. Phys. 98 (2005) 41301.

[18] P. Campion. *Spectres UV-visible – Spectres IR*. Les Sciences Physiques au lycée Approfondissement et préparation aux études supérieures. [en ligne]. **http://www.web-sciences.com**. [Consulter le 20/10/2017].

[19] A. Marzouk, *Étude de la réduction de N_2O par le mono- et dimère de titane à l'échelle moléculaire : Étude combinée expérimentale par la technique d'isolation en matrice de néon – FTIR et la chimie quantique*, Thèse de doctorat, Université de pierre et marie curie(2014).

[20] T .Gerard, *Chapter 1: Infrared spectroscopy*, Chemistry, Collège - Main subjects. Université de Borzuya (2015).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé au sien du laboratoire de physique (Hall de technologie) à l'université de MEDEA un dispositif expérimental de la technique de la croissance cristalline LPCVD. Cette technique simple, nous a permis de faire croître des couches minces de l'oxyde de Zinc. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et électroniques en fonction du flux d'air. En utilisant un précurseur initial de chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), L'oxyde de Zinc sous forme d'un polycristallin est déposé par cette technique en couches minces sur des substrats en verre à la température de 400 C°.

L'oxyde de Zinc présente une meilleure transmission optique (~93%) pour un flux d'air de 100 sccm et un large gap optique qui arrive à ~3.7eV. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier s'est révélée pour sa part être un outil adapté à la détection d'éventuelles impuretés dans nos couches minces de ZnO. Le mode de vibration autour de 412 cm^{-1} représente le mode intrinsèque du ZnO.

L'analyse par diffraction des rayons X pour un seul échantillon choisi comme référence montre que l'oxyde de Zinc en couches minces se cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite. L'orientation préférentielle de la croissance cristalline du ZnO en couches minces est selon la direction (010).

La simulation numérique a été effectuée à l'aide d'un code de calcul CASTEP, en utilisant la méthode DFT, Cela nous a permis de simuler le comportement du matériau dans des différentes conditions physiques. Nous avons mis en évidence les propriétés électroniques de ZnO par le calcul des structures des bandes et la densité d'état qui montrent que l'oxyde de Zinc est un semi conducteur à gap direct. La détermination du spectre théorique de la diffraction des rayons X pour la structure cristalline est comparable à ce trouvé en analyse DRX. Ces propriétés physiques font de l'oxyde de Zinc un matériau de choix pour les applications photovoltaïques, détection des gaz et autres…..

Le savoir-faire expérimental acquis tout en long de ce travail nous a permet d'obtenir Une formation consistante sur la croissance cristalline des matériaux et spécialement par la LPCVD. Aussi, la maitrise des logiciels de la caractérisation et de traitement des données a enrichis nos compétences dans le domaine informatique. La simulation faite sur l'oxyde de Zinc par le code CASTEP nous a aidé de confronter l'aspect théorique à ce de l'expérimental.

Cette étape est très importante pour donner une certaine légitimité aux résultats théoriques et même expérimentaux.

Par ailleurs nous avons appris le long de ce travail à nous initier à la spectroscopie UV visible, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à manipuler les logiciels ORIGIN, OPUS et CASTEP.

La réalisation de ce travail a été très long vu les résultats obtenus et les techniques utilisées en expérimental et théorique. Cela nous a posé un énormément de problèmes dans la maitrise des logiciels, l'existence des techniques de caractérisation au voisinage de notre université et l'interprétation des résultats.

En perspective, nous en envisageons d'étudier toutes les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc en fonction des paramètres expérimentaux tels que (la température, la pression, la masse de précurseur ($ZnCl_2$) et autre…. Aussi nous pensons lancer des sujets de recherche pour nos PFE sur l'oxyde de Zinc dopé et l'analyse de sa surface par le MEB et AFM.