

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BELABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

***Présentée par :*** BOUSMAHA Mohamed

***Spécialité :*** Physique

***Option :*** Physique et chimie des matériaux

*Intitulée*

***Elaboration et étude des propriétés microstructurales et  
optoélectroniques de l'oxyde de zinc de type p : Etude de  
premier principe et expérimentale***

*Soutenue le..01 Décembre 2016*

*Devant le jury composé de :*

<b><i>Président :</i></b>	<b><i>ABBAR Boucif</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Univ Sidi-Belabbès</i></b>
<b><i>Examineurs :</i></b>	<b><i>HIADSI Said</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Univ USTO Oran</i></b>
	<b><i>BELARBI El habib</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Univ Tiaret</i></b>
<b><i>Directeur de thèse :</i></b>	<b><i>BAGHDAD Rachid</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Univ Tiaret</i></b>
<b><i>Co-Directeur de thèse :</i></b>	<b><i>BOUHAFS Bachir</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Univ Sidi-Belabbès</i></b>

*Année universitaire : 2016-2017*



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie physique (LGP), Université Ibn Khaldoun de Tiaret, et au laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC), Université de Picardie Jules Vernes, Amiens (France).*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse professeur Rachid BAGHDAD, qui m'a initié à la recherche. Il a été pour moi un guide efficace et je lui dois beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donné, en particulier lors de la lecture critique de mon manuscrit. Je lui adresse tous mes sincères respects pour son professionnalisme, sa disponibilité, sa patience et sa grande gentillesse.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur BOUHAFS Bachir, qui en agissant à titre de co-directeur a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.*

*Je tiens à remercier Monsieur, ABBAR Boucif, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.*

*Je remercie beaucoup Mr HIADSI Said, professeur à USTOran-MB, Mr BELARBI Al-Habib professeur à l'université IBN KHALDOUN de TIARET pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

*Je tiens à remercier mon ami Bezzerrouk Med Amine pour ses idées et ses discussions qu'on a souvent eu sur mon travail. Je remercie chaleureusement maintenant tous les membres du laboratoire et tout mes amis qui m'ont aidé chacun à sa manière pour la finalisation de ce travail. je pense notamment à : Kharroubi Bachir, HATTABI Ismail, CHEBBAH Khaira, JAKHDENE Khaled, AKRICH Ahmed et Bouafia Hamza .*

*Je remercie mon épouse, mes sœurs , mes frères, et toute la famille, qui m'ont aidé et soutenu durant mes études.*

*À la mémoire de mes parents*



# Liste des Figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1.</b> Maille Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) et (d).....	05
<b>Figure I.2.</b> Structure cristalline de l'oxyde de zinc..	06
<b>Figure I.3.</b> a) structure NaCl, b) structure zinc blende.....	07
<b>Figure I.4.</b> De gauche à droite : semiconducteur idéalement dopé p, semiconducteur intrinsèque idéal et semiconducteur idéalement dopé n.....	11
<b>Figure I.5</b> Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type accepteurs dans le ZnO.....	12
<b>Figure I.6.</b> Méthodes générales de dépôt des couches minces.....	16
<b>Figure I.7.</b> Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois chaudes.....	17
<b>Figure I.8.</b> Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating .....	18
<b>Figure I.9.</b> Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating.....	19
<b>Figure I.10.</b> Schéma de principe de dépôt par la technique de Spray Ultrasonique.....	19
<b>Figure I.11.</b> Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons .....	20
<b>Figure I.12.</b> Schéma de principe de dépôt par la technique MBE.....	21
<b>Figure I.13.</b> Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé .....	23
<b>Figure I.14.</b> Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" .....	24

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	47
<b>Figure II.2.</b> Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle .....	49
<b>Figure II.3.</b> Structure du code Wien2k.....	56

## Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Maille élémentaire de ZnO en phase wurtzite .....	59
<b>Figure III.2.</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume. ....	61
<b>Figure III.3.</b> La structure de bande du ZnO calculés par (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ....	63
<b>Figure III.4.</b> Densités d'états totales et partielles du ZnO obtenues par (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ. ....	65

<b>Figure III.5.</b> Super-cellule (2x2x1) de ZnO contenant 16 atomes. ....	66
<b>Figure III.6.</b> La structure de bande du $Zn_{0.875}K_{0.125}O$ calculée par :	
(a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ .....	68
<b>Figure III.7.</b> Densités d'états totales et partielles du $Zn_{0.875}K_{0.125}O$ obtenues par:	
(a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ. ....	69
<b>Figure III.8.</b> Densités d'états totales et partielles du $Zn_{0.875}K_{0.125}O$ près du niveau de fermi obtenues par: (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ. ....	70

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique. ....	75
<b>Figure IV.2.</b> Oxyde de Lithium ferreux $LiFe_5O_8$ obtenu par pyrolyse d'aérosols à partir de solution de Lithium et nitrate de fer (III). ....	79
<b>Figure IV.3.</b> Schéma du mode de jet conique et de multi-jets. ....	80
<b>Figure IV.4.</b> Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons de ZnO (b). ....	81
<b>Figure IV.5.</b> Schéma des différents processus de décomposition du précurseur. ....	84
<b>Figure IV.6.</b> Schéma d'une mesure d'épaisseur. ....	88
<b>Figure IV.7.</b> Le schéma d'un dispositif d'acquisition d'un spectrophotomètre UV-Visible. ...	89
<b>Figure IV.8.</b> Spectre de transmittance d'une couche mince de ZnO. ....	89
<b>Figure IV.9.</b> Méthode de détermination du gap optique. ....	91
<b>Figure IV.10.</b> Schéma de principe du dispositif expérimental. ....	92
<b>Figure IV.11.</b> Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin. ....	93
<b>Figure IV.12.</b> Diffusion élastique. ....	93
<b>Figure IV.13.</b> Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction. ....	94
<b>Figure IV.14.</b> Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe. ....	94
<b>Figure IV.15.</b> Loi de Bragg. ....	95
<b>Figure IV.16.</b> Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl). ....	95
<b>Figure IV.17.</b> Schéma de principe de la technique de deux pointes pour les mesures de la conductivité électrique. ....	98
<b>Figure IV.18.</b> Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film ZnO. ....	98

**Figure IV.19** Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge .99

**Figure IV.20** Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons 100

## Chapitre V

<b>Figure V.1.</b> Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta$ - $2\theta$ ) des couches minces de ZnO dopées N. ....	104
<b>Figure V.2.</b> Evolution des pics de diffraction (010);(002) et (011) des films de ZnO:N ...	104
<b>Figure V.3.</b> Exemple de déconvolution du pic (101) avec $2\theta = 31.753^\circ$ . ....	107
<b>Figure V.4.</b> Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :N. ....	110
<b>Figure V.5.</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO:N. ....	111
<b>Figure V.6.</b> Exemple de déconvolution de la bande du mode de vibration des phonons Zn-O en une gaussienne. ....	113
<b>Figure V.7.</b> Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes. ....	114
<b>Figure V.8.</b> Spectres absorption Infrarouge des couches minces de ZnO:N déposées sur des substrats de silicium. ....	115
<b>Figure V.9.</b> Variation de la conductivité électrique en fonction du taux du dopage par L'azote .....	117
<b>Figure V.10.</b> Images MEB du films minces ZnO :Mg avec CMg = 5 at%. 5 $\mu\text{m}$ (a), 4 $\mu\text{m}$ (b), 1 $\mu\text{m}$ (c), 500 nm (d). ....	119
<b>Figure V.11.</b> Résultats de l'EDS. ....	120
<b>Figure V.12.</b> Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Mg.....	122
<b>Figure V.13.</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films de ZnO:Mg. ....	123
<b>Figure V.14.</b> Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Mg. ....	123
<b>Figure V.15.</b> Spectres absorption Infrarouge des couches minces de ZnO:Mg déposées sur des substrats de silicium. ....	125
<b>Figure V.16.</b> Variation du courant en fonction de la tension appliquée. Inset : I-V des contacts de platine utilisé comme métallisation. ....	126
<b>Figure V.17.</b> Variation de la résistivité en fonction du contenu en Mg dans nos films. ....	127
<b>Figure V.18.</b> Spectres de DRX des couches minces de ZnO pur et dopée K 12.5 at%. ....	128
<b>Figure V.19.</b> Spectres de transmission de ZnO:K .....	130
<b>Figure V.20.</b> Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des films ZnO:Mg .....	131
<b>Figure V.21.</b> Variation du gap optique et le désordre en fonction du taux de dopage en K	131



## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I: L'oxyde de Zinc: Propriétés et techniques d 'élaboration des couches minces</b> .....	04
I.1 L'oxyde de zinc : propriétés générales .....	04
I.1.1 Introduction .....	04
I.1.2 Propriétés cristallographiques .....	05
I.1.3 Les propriétés optiques .....	07
I.1.4 Propriétés électriques .....	08
I.1.4.a- Les dopants donneurs .....	11
I.1.4.b- Les dopants accepteurs.....	11
I.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques .....	13
I.2 L'oxyde de zinc : Applications .....	14
I.2.1 Utilisation de poudres de ZnO .....	14
I.2.2 Utilisation de ZnO en couche mince .....	14
I.3 Techniques de dépôt de couches minces de ZnO .....	15
I.3.1 Définition d'une couche mince .....	15
I.3.2 Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO .....	16
I.3.2 A- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD) .....	17
a) CVD thermique .....	17
b) SOL GEL.....	18
c) Spray ultrasonique.....	19
I.3.2 B- Les techniques à dissociation physique en phase gazeuse (PVD) .....	20
a) Evaporation sous vide .....	20
b) Epitaxie par jets moléculaires MBE.....	21
c) L'ablation laser .....	22
Pulvérisation cathodique .....	23
<b>Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs</b> .....	30

II. Problématique .....	30
II.1. L'équation de Schrödinger .....	30
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	32
II.3. Approximation de Hartree .....	34
II.4. L'approximation de Hartree-Fock .....	35
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	37
II.5.1 Introduction.....	37
II.5.2 Etat fondamental .....	37
II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps .....	38
II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	38
II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	39
II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....	39
II.7. Les équations de Kohn et Sham .....	41
II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ .....	42
II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$ .....	43
II.8 Les approximations utilisées en DFT .....	44
II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA .....	44
II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA .....	44
II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham .....	46
II.10 Méthodes de calculs.....	47
II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	48
II.11.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	48
II.11.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	50
II.12 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	51
II.13 Développement en orbitales locales .....	52
II.13.1 La méthode LAPW+LO .....	52
II.13.2 La méthode APW+lo .....	53
II.14 Le concept de la méthode FP-LAPW .....	53
II.15 Le code de calcul Wien2k .....	54
<b>Chapitre III: Etude <i>ab initio</i> des propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé Potassium .....</b>	<b>58</b>
III.1. Etude de l'Oxyde de Zinc .....	58

III.1.1 Les détails de calcul.....	58
III.1.2 Propriétés structurales .....	60
III.1.3 Propriétés électroniques.....	62
III.2. Etude du semi-conducteur ZnO dopé au Potassium ( $Zn_{1-x}K_xO$ ) .....	66
III.2.1 Détails de calcul .....	66
III.2.2 Propriétés électroniques.....	67

## **Chapitre IV: Synthèse de l'Oxyde de Zinc et techniques de caractérisation .....**

73

IV.1 Introduction .....	73
IV.2 Elaboration des couches minces de ZnO .....	73
IV.2.1 Principe général de la technique de dépôt.....	73
IV.2.2 Spray pyrolyse ultrasonique.....	74
IV.2.3 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces.....	75
a-Influence de la température du substrat.....	75
b-Influence de la solution du précurseur .....	76
c-Modèles de dépôt par spray pyrolyse.....	78
1. Atomisation de la solution du précurseur.....	78
2. Transport d'aérosol .....	80
3. Décomposition du précurseur.....	83
IV.2.4 Préparation de nos échantillons.....	85
a)-Substrats utilisés .....	85
b)-Préparation de la solution .....	86
c)-Réactions chimiques sur le substrat .....	87
VI.3 Technique de caractérisation .....	88
IV.3.1 La profilométrie .....	88
IV.3.2 Mesures optiques.....	89
IV.3.3 Mesures de diffraction des rayons x .....	92
IV.3.4 Analyse dispersive en énergie EDAX/SEM (Energy Dispersive X-ray spectrometry).....	97
IV.3.5 Mesures électrique .....	97

IV.3.6 Mesures de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	99
---	----

**Chapitre V: Présentation des résultats expérimentaux et discussion .... 103**

V.1 Couches minces de ZnO dopées Azote (N) .....	103
V.1.1 Résultats de la diffraction des rayons X .....	103
V.1.2 Résultats de profilométrie.....	108
V.1.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	109
V.1.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) .....	112
V.1.5 Propriétés électriques.....	116
V.2 Couches minces de ZnO dopées magnésium (Mg) .....	118
V.2.1 Résultats de Profilométrie .....	118
V.2.2 Résultats de la microscopie électronique à balayage et l'analyse dispersif en énergie (EDS) .....	119
V.2.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	121
V.2.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) .....	124
V.2.5 Résultats des mesures électriques.....	126
V.3 Couches minces de ZnO dopées Potassium (K) .....	128
V.3.1 Résultats de la diffraction des rayons X .....	128
V.3.2 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	129
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>136</b>

# INTRODUCTION GENERALE

## Introduction générale

Pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, capteur à gaz et transducteurs optoélectroniques. L'oxyde de Zinc préparé en couche mince joui de plusieurs caractéristiques (transparence, large conductivité, stabilité chimique, facilité d'élaboration etc...) ce qui fait de ce matériau un sérieux candidat pour ces applications.

L'oxyde de zinc non dopé présente généralement une conductivité à caractère n, et c'est l'obtention du ZnO type p qui est difficile. En effet le dopage de ZnO type p est devenu un challenge pour nombreux groupes de recherches.

Le ZnO type p, peut théoriquement être obtenu en incorporant des éléments du groupe I ou le groupe V. Le dopage par les éléments du groupe I est possible et effectif que ceux du groupe V, parce qu'ils produisent plus d'accepteurs peu profonds. Par ailleurs, il a été observé que le dopage par les éléments du groupe I accroît la concentration des donneurs. Cela est attribué à la tendance des dopants du groupe I d'occuper les sites interstitiels à cause de leur petit rayon atomique. D'un autre coté, les dopants du groupe V sont peu solubles dans le ZnO à cause de l'équivalence de leurs rayons ioniques. Plusieurs travaux sur le ZnO type p ont vu le jour mais les résultats sont sujets de débats.

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux à un intérêt particulier sur le progrès technologique et industriel. Les développements sont basés essentiellement sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation de ces matériaux.

La démarche expérimentale n'est toutefois pas la seule démarche dite "scientifique". Avec le développement récent dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Par ailleurs, comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, de sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et mécaniques. Les méthodes de simulation ont joué un rôle important dans la détermination de ces quantités ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces

## Introduction générale

techniques, varient de schémas très empiriques (classiques) aux méthodes *ab initio*. Des classes différentes distinguent alors les méthodes de simulations numériques :

- Les méthodes classiques ou empiriques exigent la connaissance de données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi empiriques font appel aux paramètres atomiques ainsi qu'aux résultats expérimentaux pour le calcul des structures électroniques. Ces méthodes en question sont souvent utilisées pour une classe de matériaux dont les données expérimentales sont disponibles. Cependant, dans le cas où ces paramètres seraient absents ou si un système présente un comportement inhabituel, l'alternative serait alors d'utiliser les méthodes du premier principe *ab initio*.
- Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi empiriques, les calculs *ab initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les particules. Cela ne veut pas dire pour autant qu'ils sont rigoureusement exacts car ils reposent sur un certain nombre d'approximations ; lesquelles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas. Il n'en demeure pas moins que les méthodes *ab initio* sont considérées comme les méthodes les plus précises bien qu'elles soient coûteuses en temps de calcul et mémoire de machines. Elles trouvent d'ailleurs un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux. Et ceci, grâce à l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces dernières décennies.

Afin de corroborer l'expérience et les conséquences de l'hypothèse et vu les moyens insuffisants existant dans notre laboratoire et le coût très élevé de l'achat et l'installation d'une machine « high tech » pour le dépôt de nos matériaux. Nous avons procédé à la mise en œuvre d'une technique simple de dépôt du ZnO en couches minces et nanostructures. En effet cette technique faisant partie de la spray-CVD (pour Chemical Vapor Deposition), utilise une source d'ultrasons pour atomiser les solutions de départ contenant nos matériaux purs et dopés. Par ailleurs, mon équipe et moi-même avons procédé à l'optimisation des conditions de dépôt pour chacun de nos matériaux étudiés. De ce fait, et dans notre cas, des couches minces nanostructurées de ZnO dopé K, N, et Mg ont été préparées avec succès par cette méthode très simple dite : Spray Pyrolyse Ultrasonique.

## Introduction générale

**Le manuscrit s'organise de la façon suivante :**

- *Une partie théorique concernant l'étude théorique de premier principe du ZnO dopé potassium K.*
- *Une partie expérimentale consacrée au ZnO pur et dopé K, N et Mg en couches minces nanostructurées déposés par spray pyrolyse ultrasonique.*

Le manuscrit est composé de cinq chapitres:

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique présentant l'oxyde de zinc sous toutes les coutures.
- Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW (full potential linearized augmented plane wave) avec les approximations la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) et GGA ou LDA +TB mBJ.
- Le troisième chapitre est consacré sur la présentation des résultats obtenus par l'étude de premier principe en utilisant le code Wien2k, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation (Tb-mBJ) Tran-Blaha-modified Becke–Johnson. Les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques sont calculées et interprétées et comparées avec des résultats de la littérature.
- Le quatrième chapitre porte sur les méthodes de dépôt et les techniques de caractérisation.
- Le cinquième chapitre est dédié aux résultats obtenus par l'étude expérimentale du ZnO pur et dopé Potassium, Azote et Magnésium. Ces résultats sont commentés et comparés avec certains travaux théoriques et expérimentaux cités dans la littérature.

Finalement, le manuscrit est terminé par une conclusion générale.

# CHAPITRE I

L'oxyde de Zinc:

Propriétés et techniques  
d'élaboration des couches minces

### Sommaire

---

I.1 L'oxyde de zinc : propriétés générales .....	4
I.1.1 Introduction .....	4
I.1.2 Propriétés cristallographiques .....	5
I.1.3 Les propriétés optiques .....	7
I.1.4 Propriétés électriques .....	8
I.1.4.a- Les dopants donneurs .....	11
I.1.4.b- Les dopants accepteurs .....	11
I.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques .....	13
I.2 L'oxyde de zinc : Applications .....	14
I.2.1 Utilisation de poudres de ZnO .....	14
I.2.2 Utilisation de ZnO en couche mince .....	14
I.3 Techniques de dépôt de couches minces de ZnO .....	15
I.3.1 Définition d'une couche mince .....	15
I.3.2 Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO .....	16
I.3.2 A- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD) .....	17
a) CVD thermique .....	17
b) SOL GEL .....	18
c) Spray ultrasonique .....	19
I.3.2 B- Les techniques à dissociation physique en phase gazeuse (PVD) .....	20
a) Evaporation sous vide .....	20
b) Epitaxie par jets moléculaires MBE .....	21
c) L'ablation laser .....	22
d) Pulvérisation cathodique .....	23

---

## I.1 L'oxyde de zinc : propriétés générales

### I.1.1 Introduction

Les nanomatériaux à base de semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et ont suscité de nombreuses recherches ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].

L'un des semi-conducteurs les plus étudiés est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives. Des progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de ce matériaux en films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type  $n$  en type  $p$ . Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. Dans le cas de l'électronique ZnO est devenu le concurrent direct du GaN. L'atout fondamentale de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison exciton que (60 meV) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émission améliorées et

exploitant des effets nouveaux par exemples microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort. C'est également un matériau très répandu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique. Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.1).

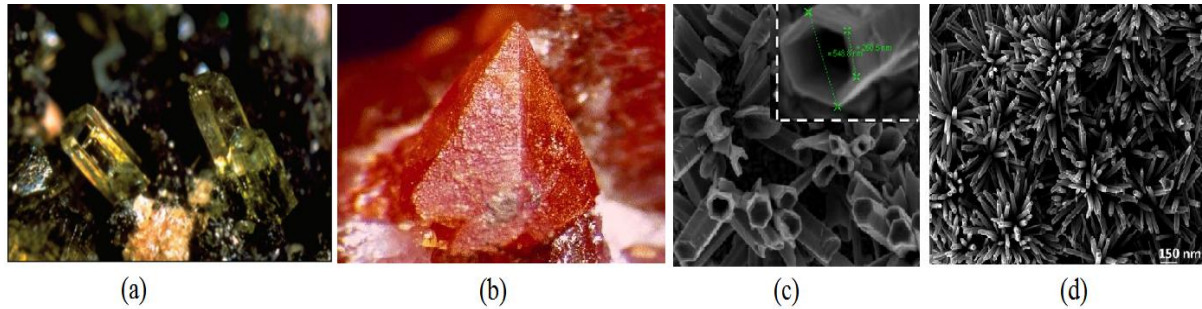


Figure I.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c) et (d).

la couleur du ZnO varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.

### I.1.2 Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [2], représenté dans la figure I.1, les différentes distances caractéristique du réseau cristallin étant présentées dans le tableau I.1. Le paramètre généralement utilisée pour caractériser la maille cristalline est :

$$\mu = \frac{1}{3} \left( \frac{a}{c} \right)^2 + \frac{1}{4} \quad [3].$$

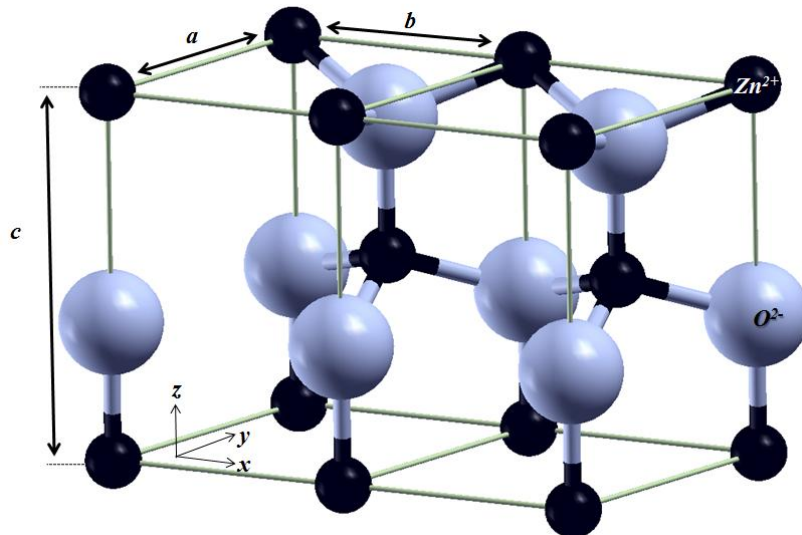
On peut voir ce paramètre comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau, qui dans le cas du monocristal parfait vaut  $\mu = 3/8 = 0.375$ . Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace  $P6_3mc$  [4].

**Zn :**  $(0,0,0)$  ,  $(2/3,1/3,1/2)$

**O :**  $(0,0,\mu)$  ,  $(2/3,1/3,1/2+\mu)$

a (Å)	c (Å)	c/a	$\mu$	Référence
3,249	5,204	1,602	0,382	[5]
3,286	5,241	1,595	0,383	[6]
3,247	5,2075	1,603	nc	[7]

Tableau I.1 : Distances interatomiques calculées et mesurées d'un monocristal de ZnO.



*Figure I.2: Structure cristalline de l'oxyde de zinc.*

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe  $c$  (Figure I.2). Les molécules d'oxyde de zinc maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn-O [8].

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et, autour de 10 GPa à température ambiante, il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl, cristallisée en cubique face centrée et illustrée sur la figure I.1.a). Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17% [9].

La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la figure I.1b). Cette phase reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc blende [10].

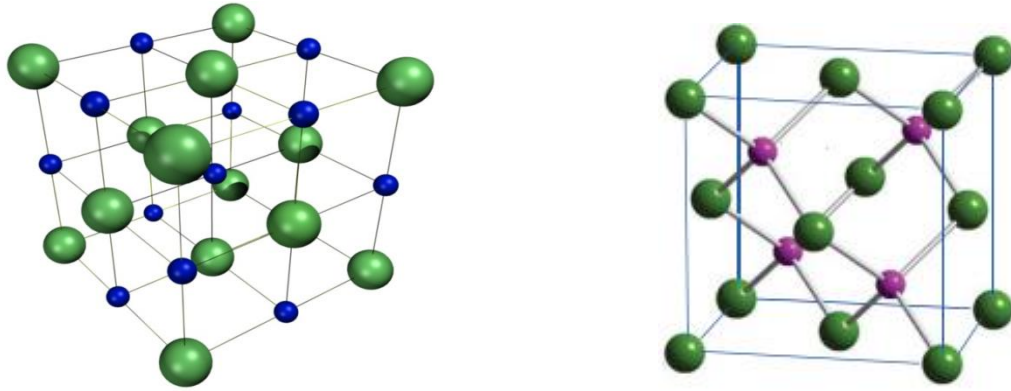


Figure 1.3 : a) structure NaCl

b) structure zinc blende

### I.1.3 Les propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à deux [11]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [12]-[13]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [14]-[15]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits *TCO* (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [16].

Fons et *al* [17] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée,

## Chapitre I

de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [18] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques: épitaxie par jet moléculaire [19], pulvérisation R.F magnétron [20], dépôt par ablation laser (PLD) [21]. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [22-24]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [25]-[26].

Wang et *al* [27] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm pour des films poly cristallins d'Oxyde de Zinc élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de silicium. Après recuit à haute température, l'émission violette diminue, alors que celle de bande ultraviolette augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet. Jin et *al* [21] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stœchiométrie des films. L'intensité d'émission croit lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsqu'on chauffe l'Oxyde de Zinc entre 900 °C et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge, si le chauffage a lieu dans une flamme d'hydrogène à 750 °C [8].

### I.1.4 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II} B^{IV}$  qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [28]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [29], [15].

Les propriétés électriques du ZnO sont très souvent très difficiles à les quantifier et cela est due aux variances des échantillons élaborés. La concentration des porteurs varient

beaucoup avec la qualité des films, mais souvent elle est de l'ordre de  $10^{15}/\text{cm}^3$ . Les résultats très connues du ZnO type n est  $\sim 10^{20}$  électrons  $/\text{cm}^3$  et le type p est  $\sim 10^{19}$  trous/ $\text{cm}^3$ . Par ailleurs, les niveaux élevés de la conductivité type p restent à vérifier expérimentalement [30]. L'énergie des excitons du ZnO est de 60 meV à 300°K, et elle est une des raisons principales de son grand intérêt pour les applications dans des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La masse effective des électrons est égale à  $0.24 m_0$ , et la masse effective des trous est d'une valeur de  $0.59 m_0$ . La mobilité (Hall mobility) des électrons à 300°K pour une conductivité basse type n est  $\mu=200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , et pour une conductivité basse type p est de  $5\text{-}50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [31]. La grande mobilité des électrons de l'oxyde de zinc le met en position avantageuse parmi les matériaux à large gap comme le  $\text{TiO}_2$ , pour des applications comme les applications photoélectro-chimiques, les cellules solaires (DSSC)....

L'oxyde de zinc est souvent à caractère n. Souvent on attribue cela au donneur dominant qui est les lacunes (ou vides) du à l'absence des atomes d'oxygène ( $V_O$ ), et à la position interstitielle du Zn ( $Zn_I$ ), à partir des conditions de croissance riche en atomes de zinc. Par ailleurs, Kohan et al [32] et Van de Walle [33] ont lancé un challenge en 2000 à partir des différents aspects du ZnO. Kohan a démontré théoriquement que pour  $V_O$  et  $Zn_I$  ont de grandes énergies de formation dans le ZnO de type n, et ni  $V_O$  ni  $Zn_I$  peuvent exister en quantités mesurables. D'un autre coté, aussi il a été indiqué que  $V_O$  et  $Zn_I$  sont des donneurs profonds, alors même si l'un ou l'autre soit présent, son énergie est très grande pour produire des électrons libres. D'autre analyses théoriques suggèrent que  $Zn_I$  est un donneur peu profond [34,35], et ils ont été démontré expérimentalement par irradiation par électrons [36], La haute énergie de formation de  $Zn_I$  mentionnée plus haut est limitée pour contribuer à la conductivité de type n.

Dans le même contexte, les résultats de Van de Walle's suggèrent que l'hydrogène (H) est un donneur dominant dans ZnO, surtout quand on expose le matériau durant sa croissance à un flux d'hydrogène, l'hydrogène (H) est facilement ionisable avec une faible énergie de formation et il est donneur pour le ZnO. Cette proposition théorique a été testé en élaborant de l'oxyde de zinc par la technique SCVT (seeded chemical vapour transport), et les résultats ont confirmé que l'hydrogène existe bien sous forme de donneur peu profond dans le SCVT ZnO, et il contribue significativement à la conductivité [37-39].

## Chapitre I

L'évidence et les faits mentionnés plus haut, suggère que les donneurs natives,  $V_O$  et  $Zn_I$ , ne jouent pas un rôle très significatif dans la conductivité de ZnO juste après dépôt. Par ailleurs, les travaux de Look [40], suggère que  $Zn_I$  contribuent à la conduction dans l'oxyde de zinc, mais sous forme de complexes, probablement  $Zn_I-N_O$ , au lieu des éléments isolants.

La plupart des nanostructures de ZnO sont sous forme d'un cristal singulier, possédant des propriétés électriques supérieures à ceux des films de ZnO polycristallins. Différentes techniques ont été développés afin d'accéder à ce but, incluant les transistors à effet de champ (FET) avec un nanofil individuel de ZnO et l'utilisant la microscopie à force atomique (AFM) conductive [41-43].

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage c'est-à-dire à la substitution d'une très faible quantité d'atomes de zinc et/ou d'oxygène par d'autres atomes aux propriétés bien choisies :

- 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) [44];
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ).

Afin de pouvoir exploiter les propriétés semiconductrices de ZnO, les atomes dopants doivent posséder un niveau d'énergie situé dans le gap, typiquement à une dizaine de meV de la bande de conduction et de la bande de valence. Lorsque le niveau énergétique de ces atomes est proche de la bande de conduction, on parle d'atomes et de niveaux donneurs. Inversement, les niveaux énergétiques proches de la bande de valence sont appelés des atomes et des niveaux accepteurs. La position des niveaux dopants au sein de la bande interdite est récapitulée dans les deux cas sur la figure I.4. La présence de ces niveaux donneurs et accepteurs implique un décalage du niveau de Fermi, respectivement vers la bande de conduction et la bande de valence.

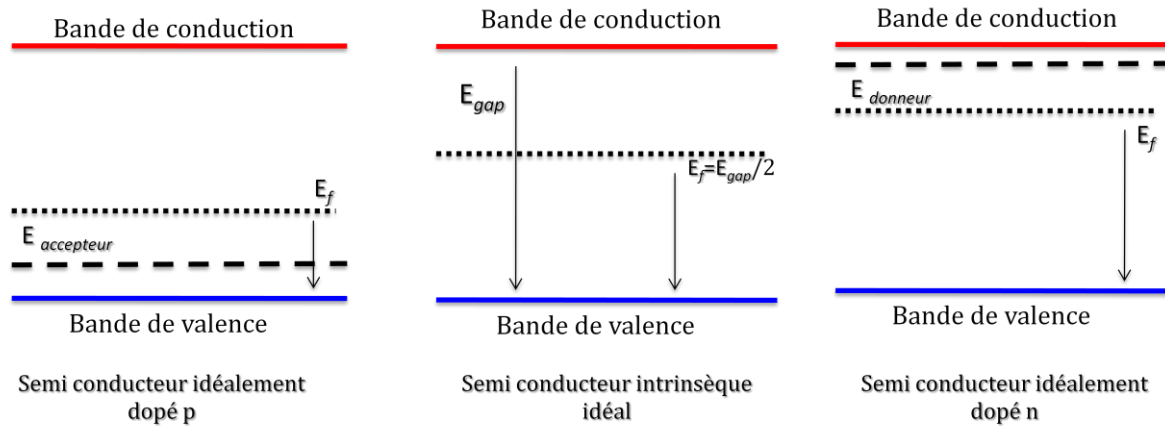


Figure I.4: De gauche à droite : semiconducteur idéalement dopé p, semiconducteur intrinsèque idéal et semiconducteur idéalement dopé n.

Le niveau de Fermi est décalé vers la bande de valence pour le dopage p et vers la bande de conduction pour le dopage n.

#### I-7-1- Les dopants donneurs:

Les éléments du groupe III tel que Al, Ga et In sont de bons dopants pour le ZnO, et chacun peut produire une concentration de porteur de charge de l'ordre de  $> 10^{20} /\text{cm}^3$  [45,46], et ce type de ZnO dopé est parmi les matériaux transparents ayant une très grande conductivité actuellement.

Les éléments du groupe VII, F, Cl, Br et I sont aussi des dopants donneurs en se substituant aux atomes d'oxygène. Il a été rapporté que le dopage par le fluor F peut accroître la conductivité du ZnO par les techniques de pulvérisation chimique (chemical spray techniques) [47,48].

#### I-7-2- Les dopants accepteurs:

La méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation ( $\text{Zn}^{2+}$ ) de la colonne II par une impureté de la colonne I, ou à substituer l'anion ( $\text{O}^{2-}$ ) de la colonne VI par une impureté de la colonne V (Figure I.5). Ainsi, on introduit un atome au sein du réseau cristallin qui possède un électron périphérique en moins par rapport à l'atome auquel il se substitue. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d'un trou autour de cet atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence [49].

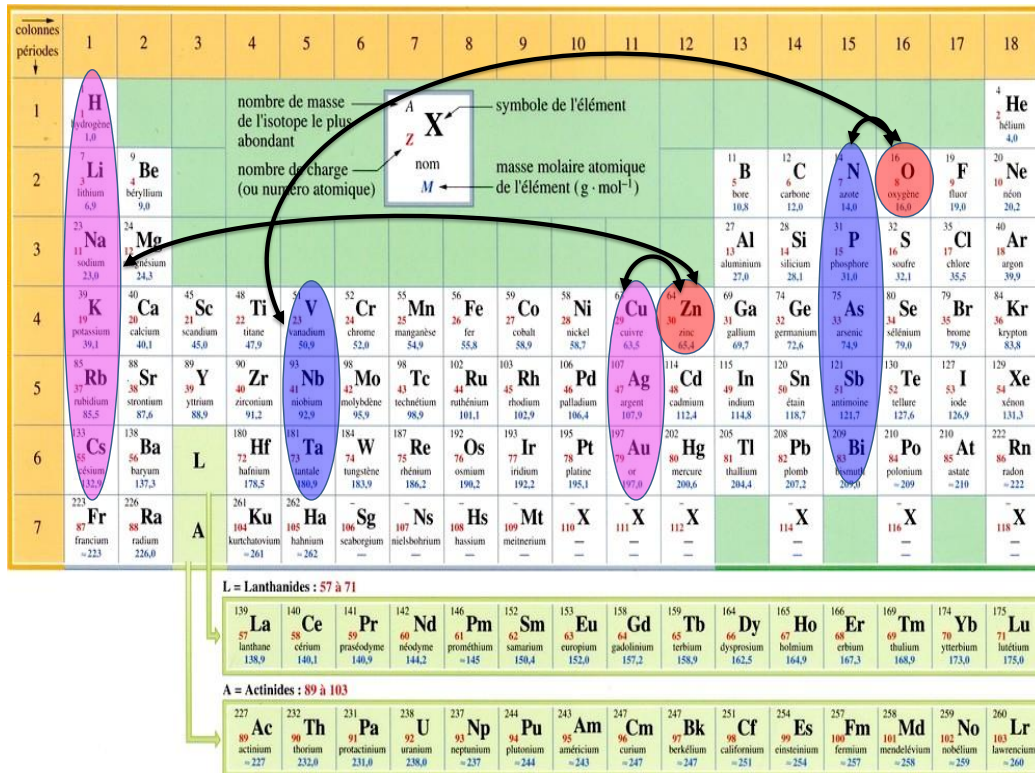


Figure I.5 : Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type accepteurs dans le ZnO (rouge), par substitution de l'oxygène (violet) ou du zinc (magenta).

Théoriquement, les éléments du groupe I, Li et Na, sont de bons accepteurs pour le ZnO quand ils occupent les sites de Zn, mais il est souvent indiqué que le dopage par le Li produit toujours du ZnO semi-isolant (SI) [50]. Cela est due au Li interstitiel  $Li_I$  a une énergie de formation que  $Li_{Zn}$  dans le ZnO type n, et  $Li_I$  est un donneur. Donc, un échantillon avec une concentration élevée de Li peut avoir un problème de self compensation, se plaçant entre  $Li_{Zn}$  et  $Li_I$ , donnant un niveau de Fermi tout près du milieu du gap, et produisant ainsi un matériau semi-isolant.

Les éléments du groupe V, N, P, As et Sb, sont importants pour la réalisation du ZnO type p. L'azote N peut être un bon accepteur, puisque sa structure électronique du cœur et son rayon ionique, sont similaire à ceux de l'oxygène O et il se substitue facilement aux atomes O. D'autres recherches concernent les métaux de transitions qui peuvent donner des ions monovalents, sont en cours afin de les inclure comme accepteurs pour le ZnO. L'argent Ag est un potentiel candidat s'il peut être incorporer dans les sites substitutionnelles de Zn. Par expérience, le dopage par Ag n'a pas de problème de self-

compensation comme il est décrit précédemment pour le groupe I, à partir de quoi  $\text{Ag}^+$  a un rayon plus large que celui de son hôte  $\text{Zn}^{2+}$ . Par ailleurs, Fan et Freer [51] suggèrent que Ag peut agir comme un dopant amphotérique, existant simultanément sur les sites substitutionnelles de Zn et sur les sites interstitiels, dans leurs travaux rapportés sur le dopage du ZnO par Ag pour des applications comme varistors. En plus, Kanai reporte que Ag se comporte comme un accepteur avec un niveau profond  $\sim 0.23$  eV au dessous de la bande de conduction [52].

### I.1.5 Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [53].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [54]-[55]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [56], ou encore l'oxydation des phénols [57]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [58].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [59].

### I.2 l'oxyde de zinc : Applications

#### I.2.1 Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [60]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [61]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

#### I.2.2 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [62], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de ces propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [63], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [64]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [65]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [66]. Nanto *et al.* [67] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans les cellules solaires et les photopiles [68] -[69].

## **I.3 Techniques de dépôt de couches minces de ZnO**

### **I.3.1 Définition d'une couche mince**

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [70]. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : **une couche mince est anisotrope par construction.**

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

### I.3.2 Quelques méthodes de dépôt de couches minces de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [71], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [72], la voie sol-gel [73]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ». La figure I.6 présente les méthodes générales de dépôt des matériaux en couches minces.

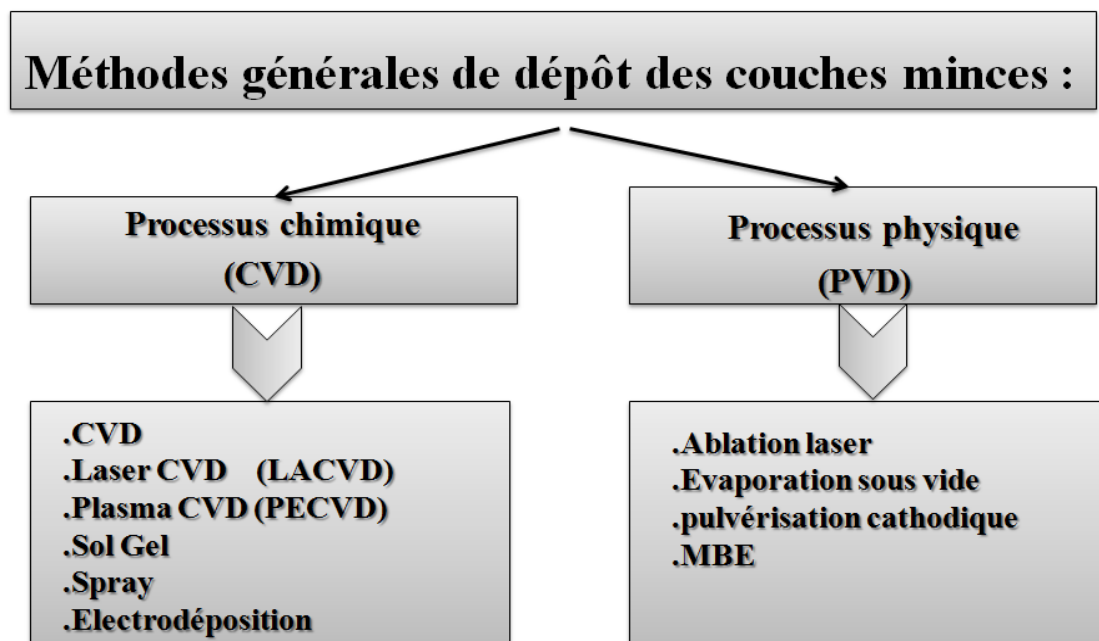


Figure I.6 : Méthodes générales de dépôt des couches minces.

### I.3.2 A- Les techniques à dissociation chimique en phase gazeuse (CVD)

Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893 [93].

#### a) CVD thermique

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode de dissociation chimique d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse. Ces gaz réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. La CVD implique un domaine interdisciplinaire, elle comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, et un phénomène de transport. La réaction chimique est au cœur de ces disciplines : elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs : le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. La figure I.7 présente le schéma de principe de la CVD.

Les principaux précurseurs utilisés en CVD thermique sont le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) comme source d'aluminium, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) comme source oxydante, les gaz étant dilués dans l'hydrogène (ce mélange conduisant à la formation d'eau, source de l'oxydation de  $\text{AlCl}_3$ ) [74].

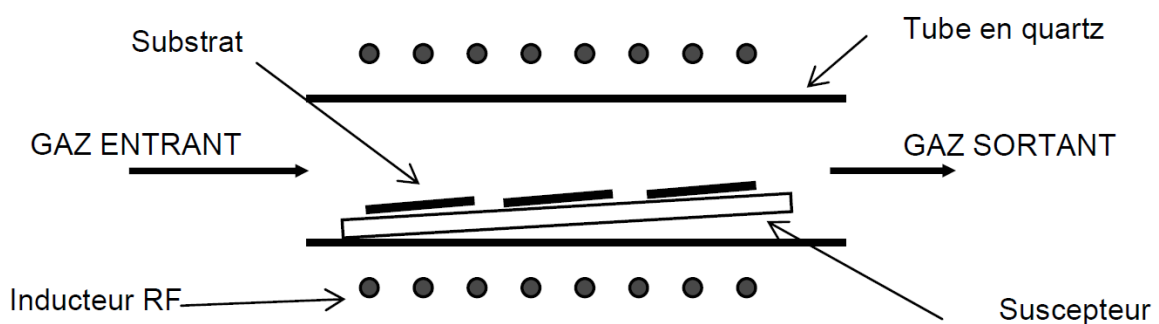


Figure I.7 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD, réacteur à parois froides.

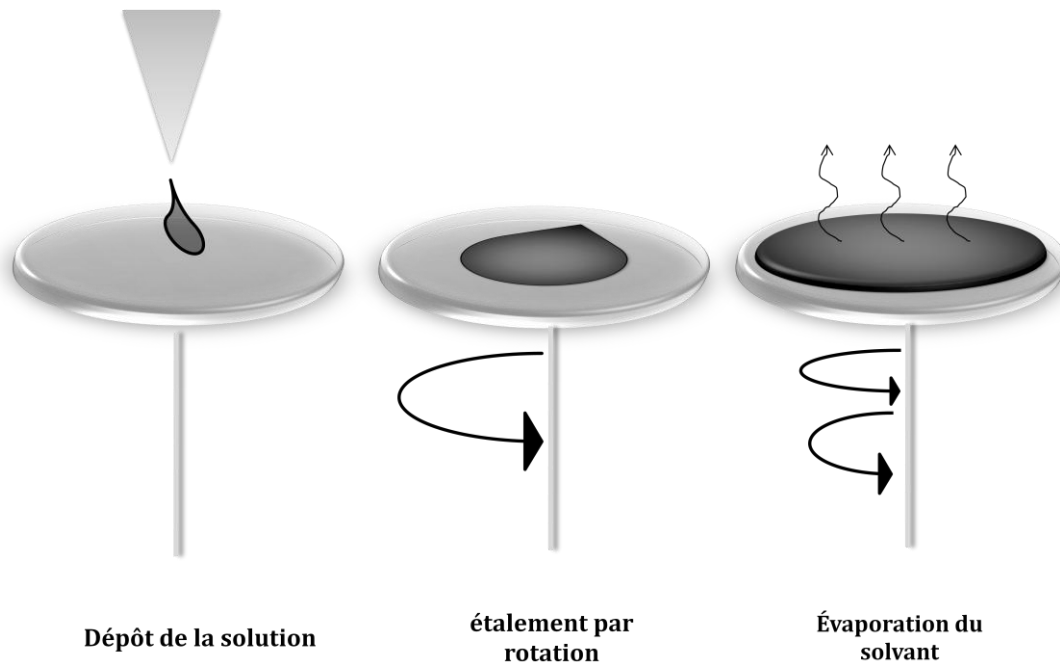
## b) Sol Gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie «douce».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [76]-[77] l'électronique [78], les biomatériaux [79], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [80].

Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

a. Le spin-coating ou centrifugation: consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette, ce qui est représenté sur la figure I.8.



*Figure I.8 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par spin-coating*

b. Le dip-coating ou trempé : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer (Figure I.9)

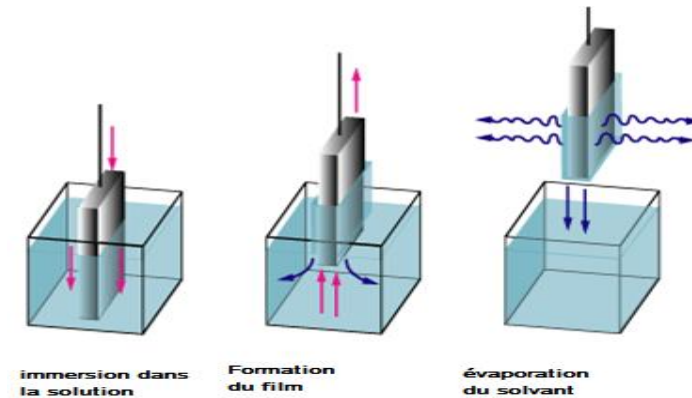


Figure I.9 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating.

### c) Spray Ultrasonique

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttelettes par un générateur à ultrasons de fréquence  $\nu$ . Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de  $40\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffé, à une température comprise entre  $250$  et  $500^\circ\text{C}$ , qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\dots$ ) qui se dépose sur le substrat [81].

Nous présentons sur la figure I.10 un schéma de principe de cette méthode.

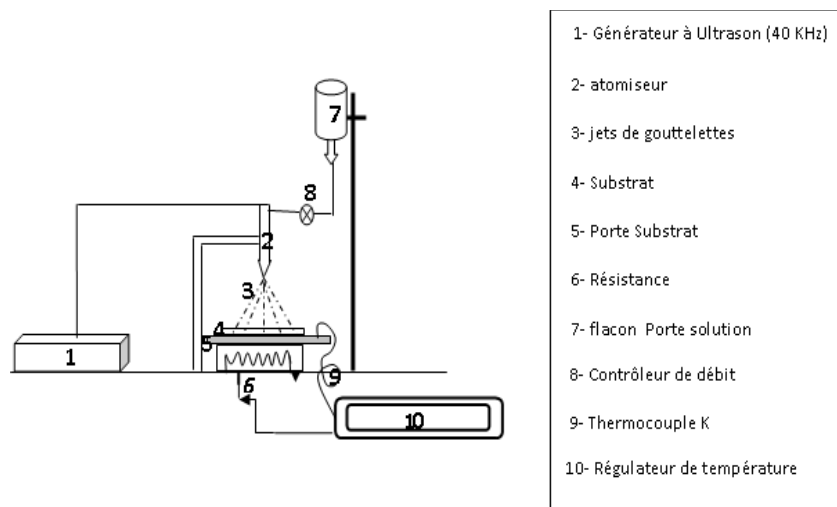


Figure I.10 : Schéma de principe de dépôt par la technique de Spray Ultrasonique.

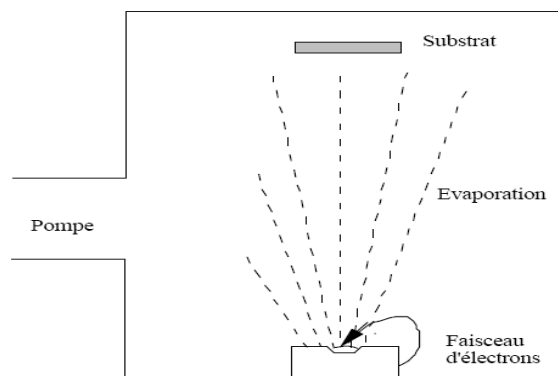
Nous reprendrons cette technique en détail dans le troisième chapitre.

### I.3.2.A- Les techniques à dissociation physique en phase gazeuse (PVD)

Le dépôt en phase vapeur physique PVD présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Pour le cas de l'évaporation du silicium, l'énergie nécessaire peut être obtenue par voie thermique, par faisceau d'électron ou par laser.

#### a) Evaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température [82]. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [83]. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériaux faciles à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat est également du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. La vitesse de dépôt varie généralement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I.11.



*Figure I.11 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons.*

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent : il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Les couches

peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceaux d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins. Le défaut majeur de cette technique est l'obtention de couches poreuses [84], ce qui impose un recuit in situ afin d'éliminer cette porosité.

### b) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit dans certains cas à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  Torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou MBE)  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Torr. Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

Les couches sont obtenues par le biais de cellules spécifiques (Cellules de Kundsen) [85], au sein desquelles les matériaux à déposer sont évaporés en formant un flux de particules qui se condensent sur un substrat porté à une température adéquate. L'inconvénient de cette technique est le coût de production assez dissuasif pour des applications à grande échelle. La figure I.12 présente le dispositif de la MBE.

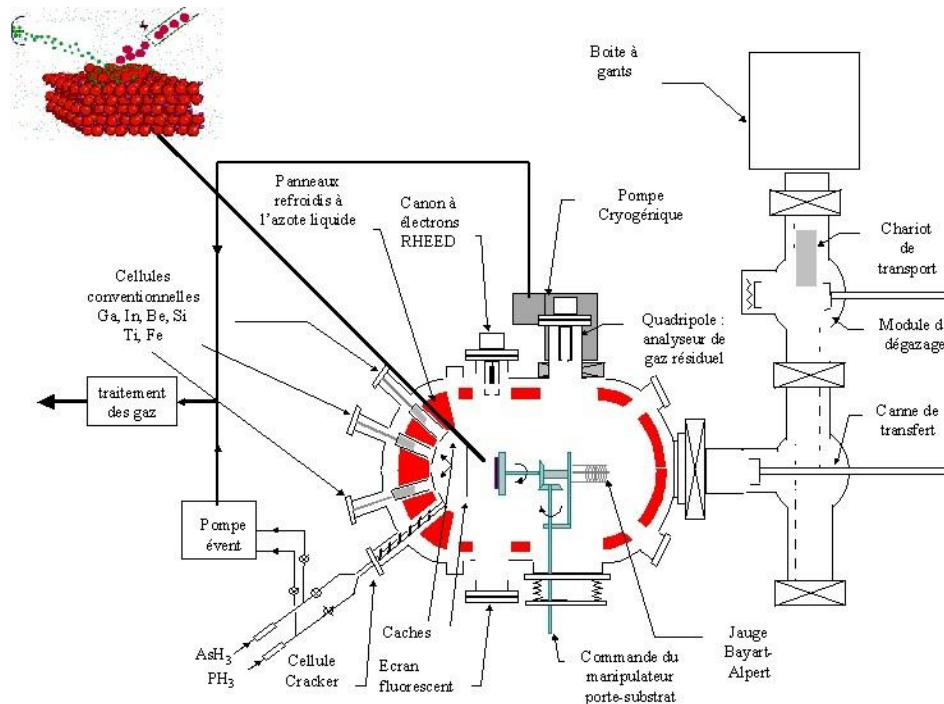


Figure I.12 : Schéma de principe de dépôt par la technique MBE.

### c) L'ablation laser

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [86]. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser Eximère ou laser YAG. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés dans un gaz inerte ou réactif pour certains dépôts spécifiques [87]. Le processus d'ablation laser est plus complexe, puisqu'il se forme localement une 'plume' de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide [88].

A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion. Ce seuil d'ablation est très généralement de l'ordre de 10 à 50 MW/cm<sup>2</sup> pour les lasers de type UV [89]. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance. Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [90]. Cette technique est représentée sur la figure I.13

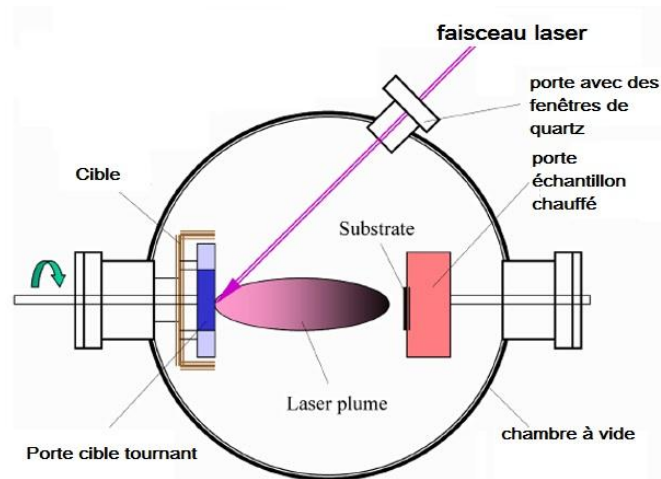
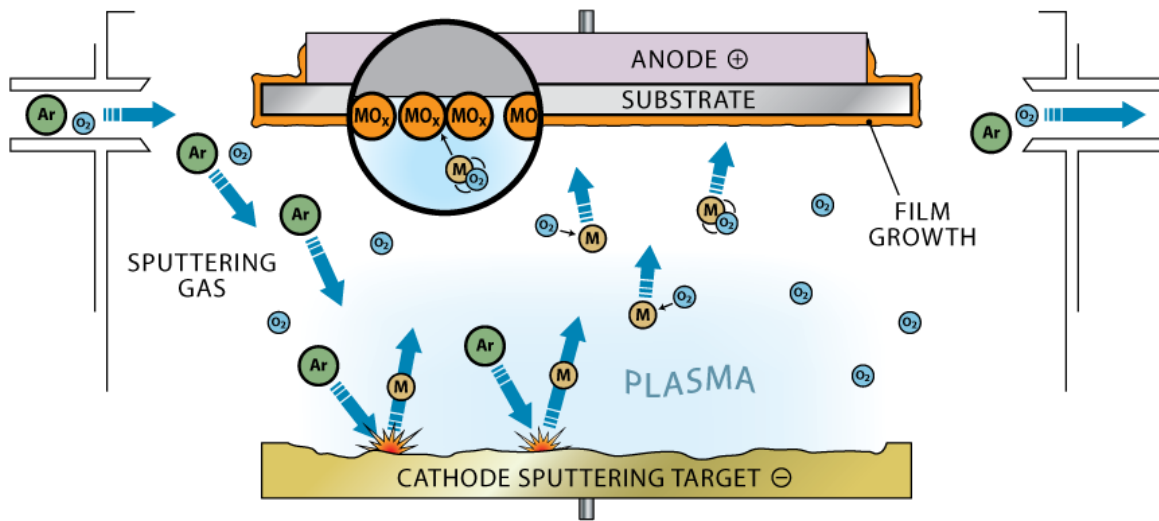


Figure I.13 : Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé

#### d) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible suite à sa collision par des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui sont introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur l'électrode porte cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxygène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO.

L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Ce phénomène se produit lors d'un dépôt de couche isolante. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible ce qui éviterait l'arrêt de la décharge [91]. Nous avons présenté le schéma de principe sur la figure I.14.



*Figure I.14: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"*

Les matériaux suivants peuvent être déposés en utilisant un magnétron:

Aluminum (Al), Aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Chromium (Cr), Copper (Cu), Gold (Au), Germanium (Ge), Iron (Fe), Nickel (Ni), Platinum (Pt), Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>), Silicon nitride (SiN), Silver (Ag), Titanium (Ti), Zinc (Zn).

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M. A. Kastner, *Phys. Today* 46 - 1, 24 (1993).
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York, (1960) 19.
- [3] Ozgur et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4), pp.041301–103, (2005).
- [4] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J. L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349
- [5] Karzel et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, *Physical Review B*, 53(17), p. 11425, 1996.
- [6] Catti et al. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (11), pp. 2183–2190, 2003.
- [7] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO : structural and compressive parameters, *Physical Review B*, 58(21), p. 14102, 1998.
- [8] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris ,1962.
- [9] C. H. Bates, W. B. White. And R. Roy, *Science*, 137 (1962) 993.
- [10] A. Ashrafi and C. Jagadish, *Journal of Applied Physics* 102, 071101 (2007).
- [11] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R. C. Weast, CRS Press.
- [12] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [13] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) ,1193.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002), 3518
- [15] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [16] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [17] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 101-102 (1999) 627
- [18] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [19] Y. Chen, D.M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. *J. App. Phys.*, 84 (1998) 3912.

## Chapitre I

- [20] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. T. Hao, *App. Surf. Sci.*, 201 (2002) 123
- [21] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, *S. Im. Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) 301
- [22] P. Zu, Z. K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [23] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, 75 (1999) 2761.
- [24] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [25] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *App. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403.
- [26] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35.
- [27] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. J. Zhang, *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [28] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [29] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518 .
- [30] D. C. Look, B. Claflin, Ya. I. Alivov, S. J. Park, *physica status solidi (a)*, 2004. 201(10): p. 2203-2212.
- [31] S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. 2005, Chichester, England: John Wiley & Sons. 387.
- [32] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Physical Review B*, 2000. 61(22): p. 15019.
- [33] Van de Walle, C. G, *Physical Review Letters*, 2000. 85(5): p. 1012.
- [34] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, *Journal of Applied Physics*, 2001. 90(2): p. 824-828.
- [35] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Physical Review B*, 2001. 63(7): p. 075205.
- [36] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Physical Review Letters*, 1999. 82(12): p. 2552.
- [37] Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacker, D. C. Look, D. C. Reynolds, *Applied Physics Letters*, 2004. 84(14): p. 2545-2547.
- [38] N.H. Nickel. and K. Fleischer, *Physical Review Letters*, 2003. 90(19): p. 197402.
- [39] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, *Applied Physics Letters*, 2003. 82(3): p. 385-387.
- [40] Z. M. Liao, K. J. Liu, J. M. Zhang, J. Xu, *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 2007. **367**(3): p. 207-210.
- [41] Z. Fan and J. G. Lu, *Applied Physics Letters*, 2005. 86(3): p. 1-3.
- [42] Y.W. Heo, L.C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, *Applied Physics Letters*, 2004.

85(11): p. 2002-2004.

- [43] W. I. Park, J. S. Kim, G. C. Yi, M. H. Bae, *Applied Physics Letters*, 2004. 85(21): p. 5052-5054.
- [44] A. F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [45] T. Makino, Y. Segawa, S. Yoshida, A. Tsukazaki, *Applied Physics Letters*, 2004. 85(5): p. 759-761.
- [46] K. K. Kim, S. Niki, J. Y. Oh, J. O. Song, *Journal of Applied Physics*, 2005. 97(6): p. 066103-3.
- [47] P. M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, F. Singh, *Materials Science and Engineering B*, 2005. 117(3): p. 307- 312.
- [48] A. Guillén-Santiago, M. L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, *Physica status solidi (a)*, 2004. 201(5): p. 952-959.
- [49] Stéphane brochen, « propriétés électriques du zno monocristallin », Université de Grenoble, 2012
- [50] X. S. Wang, Z. C. Wu, J. F. Webb, and Z. G. Liu, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2003. 77(3-4): p. 561- 565.
- [51] J. Fan and R. Freer, *Journal of Applied Physics*, 1995. 77(9): p. 4795-4800.
- [52] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl.Phys*, 1991. 30: p. 2021.
- [53] G. C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [54] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [55] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech*, 70 (1997) 2230
- [56] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [57] M. C. Markham, M. C. Hanan, S. W. Evans. *J. Am. Chem.Soc*, 76 (1954) 820
- [58] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc*, 142 (1995) 428.
- [59] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [60] A. S. Perl, *Am. Ceram. Soc. Bull*, 73 (1994) 140.
- [61] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [62] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys. Rev*, B50 , (1994), 10715.
- [63] T. J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T. P. Alexandre, D.R.
- [64] C. R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. App. Phys*, 85 (1999) 2595.

## Chapitre I

- [65] H. Kitaboyashi, and P. M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [66] J. Muller, S. Weissenrieder, J. Fresenius. Anal. Chem, 349 (1994) 380.
- [67] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [68] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., 94 (2003) 7768.
- [69] J. F. Guillemoles, A. Lusson , P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, Advanced Material, 6 (1994) 379.
- [70] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [71] H. J. Michel., H. Leiste, K. D. Schiei-baiim., J. Halbritler. Appl. Surf. Sci. (1998), 126-157.
- [72] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, Thin Solid. Films. 426 (2003) 68-77.
- [73] M. Maache, Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005).
- [74] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [75] D. Briand, Thèse de l'Université de Rennes I (1995).
- [76] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002)
- [77] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters.1,6, 309 (2001)
- [78] L. Banyai, S. W. Koch, « Semiconductors Quantum Dots », World Scientific Publishing, Singapore (1993)
- [79] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998)
- [80] M. P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001)
- [81] A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, université Constantine, (2007).
- [82] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, Appl. Phys. Lett72, 3157 (1998).
- [83] J. J. Bessot, Cours du vide, manuel des couches minces, l'évaporation sous vide (1990).
- [84] J. C. Bean, J. M. Poate, App .Phys. Lett 36, 59 (1980).

- [85] Y. Le Conte, Thèse de Doctorat de l'université de Caen (2003).
- [86] D. Dijkamp, Y. H. Min Lee, W. L. Mc, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987).
- [87] M. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada, Appl. Phys. Lett,76, 1389 (1998).
- [88] D. Bhisey, G. K. Hubler, Pulsed laser Deposition of Thin films, Wiley (1994).
- [89] P. Schaaf Prog. Mater Sci. 47 p1–161, (2002).
- [90] 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).
- [92] B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjerberg. Preparation of alumina coating by chemical vapor deposition Thin solid films 138 (1986) 49-64.
- [93] De Lodyguine Illuminant for incandescence lamps, US patent 57002 (1893).

## CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la  
densité et les méthode de calculs

## Chapitre II

### Sommaire

II. Problématique.....	30
II.1. L'équation de Schrödinger .....	30
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	32
II.3. Approximation de Hartree.....	34
II.4. L'approximation de Hartree-Fock .....	35
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	37
II.5.1 Introduction .....	37
II.5.2 Etat fondamental .....	37
II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps .....	38
II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	38
II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	39
II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....	39
II.7. Les équations de Kohn et Sham .....	41
II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation VXC(r) .....	42
II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de VXC(r) .....	43
II.8 Les approximations utilisées en DFT .....	44
II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA .....	44
II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA .....	44
II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham .....	46
II.10 Méthodes de calculs .....	47
II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	48
II.11.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	48
II.11.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	50
II.12 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_i$ ) .....	51
II.13 Développement en orbitales locales .....	52
II.13.1 La méthode LAPW+LO .....	52
II.13.2 La méthode APW+lo .....	53
II.14 Le concept de la méthode FP-LAPW .....	53
II.15 Le code de calcul Wien2k .....	54

## II. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques ( $n$ ) en interaction mutuelle et d'électrons de spin  $\sigma_i$  positionnés à  $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$  et à  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}$  respectivement.

### II.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ... D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction  $\Psi(\vec{r}, t)$  à valeurs complexes, appelée fonction d'onde. Cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (\text{II- 1})$$

Où  $\vec{r}$  est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace ;  $V(\vec{r})$  est l'énergie potentielle de la particule étudiée,  $\vec{\nabla}$  est le vecteur gradient dont les trois composantes sont  $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$   $i$  désigne le nombre imaginaire pur fondamental,  $m$  est la masse de la particule. Ceci étant admis, il apparaît que la Mécanique Quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel ; dès lors, admettre que cette théorie s'applique à toute la Physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions "fondamentales" dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisé.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires

$$H\psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II- 2})$$

Avec  $H$  l'opérateur hamiltonien,  $\psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_I\})$  une fonction d'onde multiparticules décrivant l'état du système ( $\mathbf{r}_j$  le vecteur de position de l'électron  $j$  et  $\mathbf{R}_I$  celui de l'ion  $I$ ) et  $E$  son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{T}_{ions}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{int}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ions}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II- 3})$$

## Chapitre II

avec  $T_e$  et  $T_{ions}$  les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions,  $V_{int}$  et  $V_{ions}$  les potentiels d'interaction entre électrons et entre ions,  $V_{ext}$  le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_J \nabla_{r_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 \quad (\text{II- 4})$$

$$V_{int}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II- 5})$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|} \quad (\text{II- 6})$$

avec  $\hbar = h / 2\pi$  et  $h$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron,  $M_I$  la masse de l'ion  $I$  et  $Z_I$  sa charge.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de  $E$  est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans  $V_{int}(\mathbf{r})$ , qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons. C'est pourquoi, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

### II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons:

$$\psi_n(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_I\}) = \phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_j\}) \chi(\{\vec{R}_I\}). \quad (\text{II- 7})$$

Où  $\chi(\{\vec{R}_I\})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi_{\vec{R}_n}(\{\vec{r}_j\})$ : est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à  $m$  donnée, c'est-à-dire que le

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2]. En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right). \quad (\text{II- 8})$$

On fait apparaître un opérateur électronique  $H_{\text{él}}$  de la forme :

$$H_{\text{él}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{II- 9})$$

Si on remplace (II- 7) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_{\text{él}} \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\}) \phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}). \quad (\text{II-10})$$

La fonction  $\phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'opérateur  $H_{\text{él}}$  avec la valeur propre  $E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$ , pour des positions  $\{\vec{R}_N\}$  des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger,

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_{\text{nucl}} \chi(\{\vec{R}_N\}). \quad (\text{II-11})$$

Où  $E_{\text{él}}(\{\vec{R}_N\})$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II-10), et  $E_{\text{nucl}}$  l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme « gelés », leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'équation pour l'hamiltonien électronique  $H_{\text{él}}\{\vec{R}_N\}$ , où les  $\{\vec{R}_N\}$  sont des paramètres fixés pendant les calculs.

## Chapitre II

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, "l'équation électronique" restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée, des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

### II.3. Approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [3].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-12})$$

Il proposa une équation autocohérente d'une particule singulière pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

Où :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Avec :  $V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}$  est l'interaction électron-noyau

et  $V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$  est l'action des autres électrons où on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative  $\rho(\vec{r}')$ . C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\vec{r})$  provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-15})$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{II-16})$$

où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes.

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Inconvénients :

1. Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
2. Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
3. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [4].

#### II.4. L'approximation de Hartree-Fock

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [4], Ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode de déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [5] .

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(r) \quad (\text{II-17})$$

Où  $\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(\mathbf{r})$  est l'orbitale,  $\sigma(r)$  est le spin.

Les fonctions de spin sont orthonormalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{et} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II-18})$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\int \chi_j^*(\vec{x}) \chi_i(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij} \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Avec } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \dots \chi_N(\vec{x}_N) \} \quad (\text{II-22})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [5]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le  $\phi_{SD}$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie.

On fait varier les  $\{\chi_i\}$  (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II-23})$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II-24})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (\text{II-25})$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième terme l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les position relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de  $\psi$ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

## II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

### II.5.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N-corps ; ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise très difficilement obtenue avec les méthodes *ab-initio* standards.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description des atomes ; cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques.

### II.5.2 Etat fondamental

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

Une formulation moderne mais plus générale et plus rigoureuse due à Lévy est celle qui consiste à considérer un système de  $N_e$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , l'hamiltonien est alors

$$H_{\text{él-él}} = T + V_{\text{él-él}} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{\text{ext}}(\vec{r}_i). \quad (\text{II-26})$$

Où  $T$  et  $V_{\text{él-él}}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

## Chapitre II

Pour des densités  $\rho(\vec{r})$  obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{\text{él-él}} | \phi \rangle. \quad (\text{II-27})$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les  $\phi$  qui donnent la densité  $\rho(\vec{r})$ .  $F[\rho]$  est universelle dans le sens où elle ne dépend ni du système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie  $E_{\text{EF}}$ , la fonction d'onde  $\phi_{\text{EF}}$  et la densité  $\rho_{\text{EF}}$ . Ainsi les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [6] sont:

- l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . cette fonction peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[E] = \int d^3 \vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{\text{EF}} \quad (\text{II-28})$$

pour un potentiel  $V_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 \vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho_{\text{EF}}] = E_{\text{EF}}. \quad (\text{II-29})$$

### II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps

On va voir que lors du passage de la fonction d'onde à la matrice densité réduite à un corps et donc à la densité moyenne, aucune information n'est perdue tant que l'on ne traite que l'état fondamental du système matériel. Le théorème de Hohenberg-Kohn [6], formulé en 1964, énonce que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voir les références [6-9].

### II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

- L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E[\rho]$ , et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ .

### II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons,  $M$ , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attend de l'état fondamental de toute observable  $\hat{O}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental :  $O = O[\rho(\vec{r})]$ . De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de  $\rho(\vec{r})$  dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle$ . Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles la fois de la densité de spin up ( $\uparrow$ ) et de la densité de spin down ( $\downarrow$ ) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]; O = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (\text{II-30})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{II-31})$$

Dans laquelle  $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

## II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ( $\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$ ) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left( \frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \right), \quad (\text{II-32})$$

où  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  et un nombre d'électrons  $M$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$ .

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de  $E[\rho(\vec{r})] : \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$  en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules :  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M$ .

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = M. \quad (\text{II-33})$$

La contrainte devient dans ce cas :  $G[\rho(\vec{r})] = 0$  et si l'on introduit une fonction auxiliaire  $A[\rho(\vec{r})]$  telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-34})$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho d\vec{r} = 0. \quad (\text{II-35})$$

Soit :

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = 0.$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho(\vec{r})]$  :

**La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs**

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \left[ \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \quad (II-36)$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de  $\delta A[\rho(\vec{r})]$ , il vient :

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \int \left[ \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho d\vec{r} = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho d\vec{r} &= \int \mu \delta \rho d\vec{r} \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \mu \end{aligned} \quad (II-37)$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E[\rho(\vec{r})]$ . D'après l'équation (II-31), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (II-38)$$

En remplaçant l'équation (II-24) dans l'expression (II-23), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (II-39)$$

dans laquelle la quantité représente le *potentiel chimique* électronique du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle  $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$  suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

## II.7. Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965[10] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules,  $\phi_j(\mathbf{r})$ , telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de  $N$  électrons, représenté par  $N$  particules fictives, Les fonctions d'ondes  $\phi_j(\mathbf{r})$  sont solutions des équations de Kohn-Sham [10] :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket [T'_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \mathcal{E}_j \phi_j(r), \quad (\text{II-40})$$

avec  $T'_e(r)$  l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\mathcal{E}_j$  l'énergie de l'état  $\phi_j(r)$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r), \quad (\text{II-41})$$

avec  $V_H(r)$  le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et  $V_{XC}(r)$  le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II-42})$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-43})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel  $V_{XC}(r)$  ne présente pas de formulation explicite.

Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

### II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$

Ce potentiel est le terme crucial de la DFT puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multiarticulés à des fonctions d'onde fictives monoparticules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergies de corrélation.

A partir des équations (1.40), (1.41) on peut exprimer simplement  $V_{XC}(r)$  :

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] . \quad (\text{II-44})$$

$V_{XC}(r)$  est donc la différence d'énergies cinétique et d'énergies interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée,  $V_{XC}(r)$  est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible  $V_{XC}(r)$  dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

### II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de VXC(r)

La formulation approchée la plus simple du potentiel  $V_{XC}(r)$  est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA pour "Local Density Approximation", initialement proposée par Kohn et Sham. Le point de départ de cette approximation repose sur le fait que l'on peut assimiler le gaz inhomogène (réel) avec un gaz homogène de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation par électron c'est-à-dire  $\mathcal{E}_{XC}([\rho], r) = \mathcal{E}_{XC}^{hom}([\rho], r)$ , et par suite l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [11, 12] :

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}([\rho], r) \rho(r) dr. \quad (\text{II-45})$$

De plus, les équations (1.27) et (1.29) permettent de réécrire l'expression du potentiel  $V_{XC}(\mathbf{r})$  toujours dans le cadre de la LDA comme :

$$V_{XC}(r) = \varepsilon_{XC}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}([\rho], r)}{\delta \rho(r)}. \quad (\text{II-46})$$

Il est bien clair que dans cette approximation, à savoir la LDA, on suppose que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel sont lentes, ceci peut s'avérer parfois assez imprécis. C'est pourquoi une amélioration sensible consiste à tenir compte des variations de  $\rho(\mathbf{r})$  en incluant justement le gradient de la densité électronique pour calculer  $V_{XC}(\mathbf{r})$  : c'est l'approximation de gradient généralisé GGA pour « Generalized Gradient Approximation ». Les résultats sont plutôt meilleurs mais ce n'est pas systématique.

Dans nos calculs, nous allons utiliser les fonctionnelles d'échange-corrélation proposées respectivement par Perdew-Wang (PW92) [13] pour l'approximation LDA et par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14] dans le cas de l'approximation GGA.

La possibilité d'écrire explicitement  $V_{XC}(r)$  permet donc de résoudre les équations de Kohn-Sham et d'obtenir ainsi l'énergie de l'état fondamental  $E$ .

Forts de nos approximations ci-dessus, nous allons donner une solution particulière des équations de Kohn-Sham ainsi qu'une représentation de l'ensemble des états fictifs  $\{\phi_j(r)\}$  sur des bases d'ondes planes spécifiques aux solides cristallins.

## II.8 Les approximations utilisées en DFT

### II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA

Réécrivons l'équation (I.31) en notant qu'il s'agit bien de l'approximation LDA :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-47})$$

Kohn et Sham ont aussi utilisé, pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin, par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange - corrélation  $E_{XC}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas à savoir  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  qui désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin  $up(\uparrow)$  et  $down(\downarrow)$ . L'équation (I.46) se met sous cette forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})], \quad (\text{II-48})$$

Avec :  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$

## II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA

De façon identique, l'énergie d'échange-corrélation est explicitement écrite dans le cas de l'approximation GGA, précédemment définie :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-49})$$

Où  $f_{XC}^{GGA}$  dépend en particulier de la GGA utilisée.

En fait, les différentes variantes des fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_X(x_{\sigma}). \quad (\text{II-50})$$

Avec :

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}.$$

Pour le spin  $\sigma$ , le terme  $x_{\sigma}$  représente en quelque sorte le gradient réduit de la densité. La puissance 4/3 au dénominateur pour  $\rho_{\sigma}$  a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-Wang 91 (PW91)[20], l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \left( E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_{\uparrow}] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_{\downarrow}] \right), \quad (\text{II-51})$$

où l'on fait apparaître une énergie d'échange pour chaque état de spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (II-48) dans laquelle la fonctionnelle  $F_x(x_{\sigma})$  est déterminée à partir d'un développement numérique de la DFT [15] donnée par exemple par l'expression suivante :

$$F_x(x_{\sigma}) = \frac{1 + 0.19646x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_{\sigma}^2})x_{\sigma}^2}{1 + 0.19646x_{\sigma} \sinh^{-1}(7.7956x_{\sigma}) + 0.004x_{\sigma}^4}. \quad (\text{II-52})$$

Ceci après avoir modifié légèrement la définition du « gradient réduit » donné par (II-49), d'où

$$x_{\sigma} = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}. \quad (\text{II-53})$$

## Chapitre II

Rappelons que les différentes formulations de la GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de  $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ . Elles dépendent aussi du choix des observables que l'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques) [16].

### II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de  $E[n]$  consiste à chercher les  $N$  plus petites valeurs propres  $\epsilon_j$  des équations (I.40).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro  $i$ ,  $n_i^{entrée}(\mathbf{r})$  dont on déduit un potentiel effectif d'entrée  $V_{eff}^{entrée}(\mathbf{r})$ . La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de  $N$  énergies associées à  $N$  fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive  $j$  en chaque point  $k \in \{k\}_{MP}$  par une opération de diagonalisation les  $\epsilon_{j,k}$  étant les valeurs propres et les  $c_{j,k,G}$  les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas  $i$  :

$$n_i^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[ \sum_j |\phi_{j,k,i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad (\text{II-54})$$

ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie  $V_i^{sortie}(\mathbf{r})$  donc l'hamiltonien de Kohn-Sham. On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul  $i + 1$  :  $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ .

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas  $i$  :  $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = f(n_i^{entrée}(\mathbf{r}), n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}))$ . Plusieurs formes explicites de  $f$  pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple qui consiste à écrire  $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$  comme une combinaison linéaire de  $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$  et  $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$  :

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-55})$$

avec  $\alpha$  un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres  $\{\phi_j\}$ .

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

La densité électronique  $n(\mathbf{r})$  est celle de l'état fondamental,  $n_0$  et  $E(\{\phi_J\}, \{R_I\}) = E[n_0]$ .

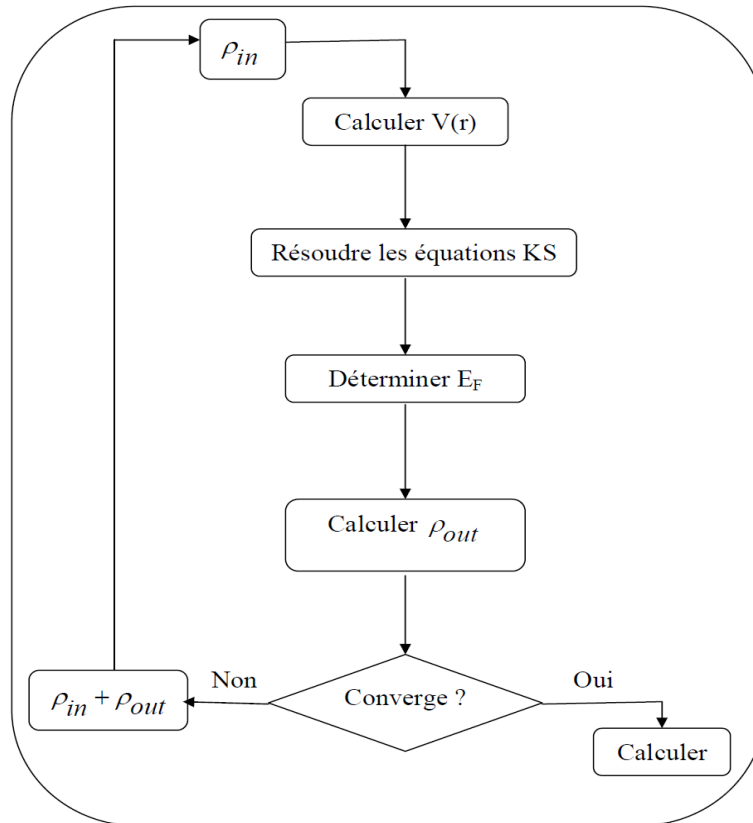


Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.10. Méthodes de calculs

On peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [17],[18] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [18],[19] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [20] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [21],[22] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [23]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [20],[24],[25]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

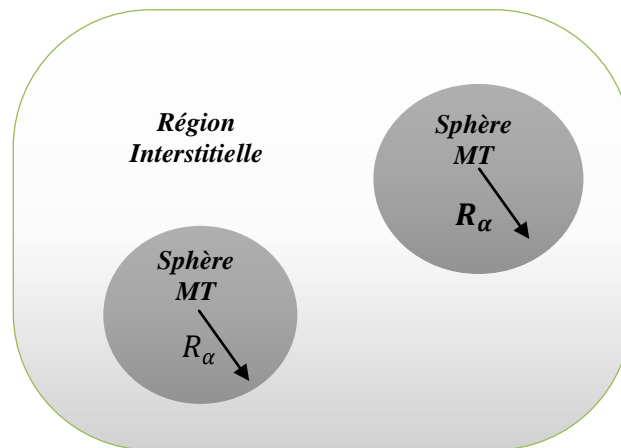
### II.11.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [26]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).



**Figure II.2: Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW**  
Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-56})$$

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

Où :  $R\alpha$  est le rayon de la sphère MT.

$\Omega$  est le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-57})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.47) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [38] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-58})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.48) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-59})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de

## Chapitre II

Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.49). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [26] et par Andersen [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.11.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.48) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-60})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-61})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-62})$$

## La théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes de calculs

Où :  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [27] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [28] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

### II.12 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

## Chapitre II

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II.13 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [23]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [29], [30] et les métaux de transition [31], [32]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.13.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [28] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-63})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.13.2 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [33] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-64})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-65})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [34].

### II.14 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [35] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques

## Chapitre II

du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-66})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-67})$$

### II.15 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail , nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Le code **Wien2k** consiste en différents programmes indépendants figure (II.3) qui sont liés par C. Shell Script :

**NN**: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART**: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY**: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEM**: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART**: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

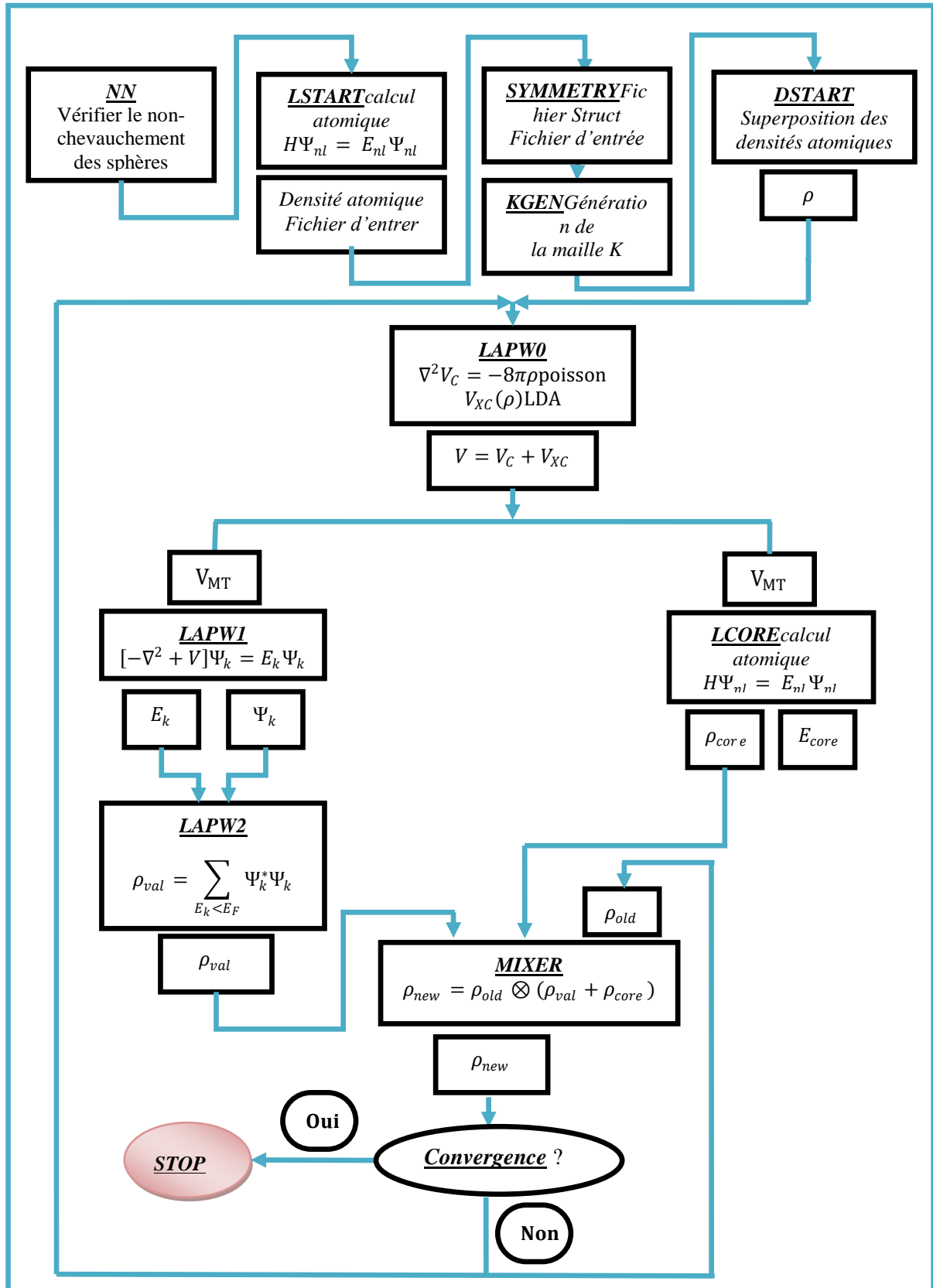


Figure II.3 : Structure du code Wien2k

### Références du chapitre II

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] S. Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [4] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [5] B. Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [7] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [8] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *phys. Rev.* 140, B 1133 (1965).
- [11] R. M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [12] M. C. Payne, M. P. Teter and D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [13] J. P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour", *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 19.

- [16] A. Akriche, "Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type  $X_2MnY$  ( $X=Co, Ni, Y=Sn, Al, Ge$ ) par la méthode FP-LMTO", Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran 2016.
- [17] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [18] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [19] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [21] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [22] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [23] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [24] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [25] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [26] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [28] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [29] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (19910).
- [30] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [31] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [32] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [33] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [34] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [35] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

## CHAPITRE III

Etude *ab initio* des propriétés  
structurales et électroniques du ZnO  
dopé Potassium

Sommaire

III.1. Etude de l'Oxyde de Zinc .....	58
III.1.1 Les détails de calcul .....	58
III.1.2 Propriétés structurales .....	60
III.1.3 Propriétés électroniques .....	62
III.2. Etude du semi-conducteur ZnO dopé au Potassium ( $Zn_{1-x}K_xO$ ) .....	66
III.2.1 Détails de calcul .....	66
III.2.2 Propriétés électroniques .....	67

### III.1 Etude de l'Oxyde de Zinc

#### III.1.1 Les détails de calcul

Dans cette partie de travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs, qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT [1]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

1- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [2].

2- L'approximation (Tb-mBJ) Trans-Blaha-modified Becke–Johnson [3] . Cette approximation a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés, la valeur du gap trouvée est en bon accord avec l'expérimental. Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est devisée en deux régions figure (II.1)

i. Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon **RMT** (**RMT**: le rayon de la sphère Muffin-tin le plus petit).

ii. la région interstitielle (la région qui reste).

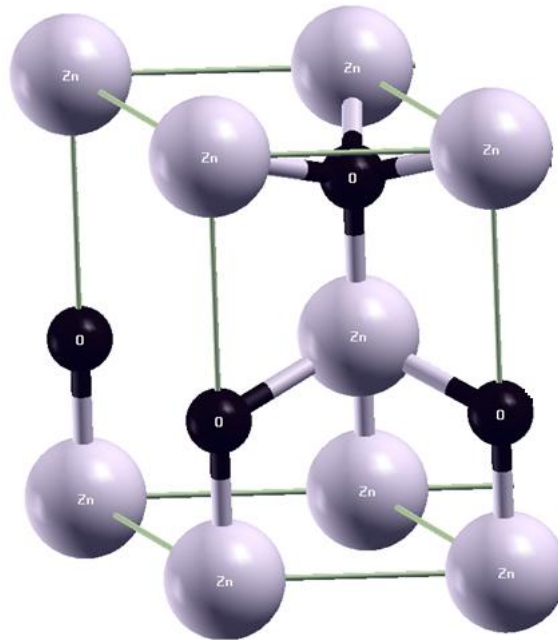
Un calcul self-consiste des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin -tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin- tin, le développement radial en  $l$  du potentiel non – sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur  $l_{\max} = 10$  (c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un Cutoff (rayon de coupure)  $l_{\max} = 10$ ).

Le ZnO présente des caractéristiques physiques importantes, telle que la largeur de leurs bandes interdites qui leurs réservent une grande application dans le domaine de l'optoélectronique et photovoltaïque. Cependant, il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par le dopage avec de nombreux éléments.

Nous avons étudié dans cette partie de travail les propriétés électroniques du ZnO dopé potassium (K) :

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde de zinc cristallise dans la phase wurtzite (B4) de groupe d'espace P63mc N°186. La cellule unité contient 4 atomes positionnés à :

- Pour les atomes du 1<sup>er</sup> type (Zn) (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2)
- Pour les atomes du 2<sup>ème</sup> type (O), (0,0,u) et (2/3,1/3,1/2+u), avec  $u$  le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c.



*Figure III.1 : Maille élémentaire de ZnO en phase wurtzite.*

### III.1.2 Propriétés structurales

Les paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , sont calculés en ajustant  $E_{\text{tot}}(a)$  par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III-1})$$

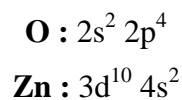
Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

L'optimisation structurale pour la phase Wurtzite du  $\text{ZnO}$  s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$ , et  $V$ . On a procédé de la manière suivante :

- 1) Calculer le volume à des valeurs idéales du rapport  $c/a$  et du paramètre interne  $u$  tel que  $u_{\text{idéal}}=3/8$  et  $(c/a)_{\text{idéal}}= (3/8)^{1/2}$ .
- 2) Optimiser le rapport  $(c/a)$  à  $V_{\text{op}}$  et  $u_{\text{idéal}}$ .
- 3) Déterminer le paramètre  $u$  en utilisant le rapport  $(c/a)_{\text{op}}$  et  $V_{\text{op}}$ .

Les full potentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence suivantes :



La figure III.2 montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume calculées par GGA.

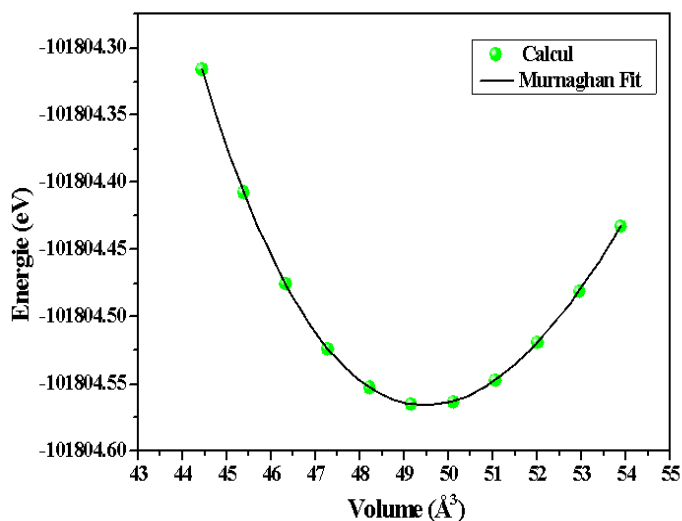


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Les valeurs calculées des paramètres de réseau (a et c), le paramètre interne u, le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' obtenus par la méthode GGA sont données dans le tableau III.1. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres valeurs théoriques [6-8] et données expérimentales [5,9-11].

	a (Å)	c (Å)	u	B (GPa)	B'
Notre travail (GGA)	3,28	5,29	0,37	160	4,44
Expérimentaux	3,25 <sup>a</sup> , 3,24 <sup>b</sup> , 3,24 <sup>c</sup>	5,22 <sup>a</sup> 5,20 <sup>b</sup> , 5,20 <sup>c</sup>	0,38 <sup>a</sup> , 0,38 <sup>b</sup>	181 <sup>a</sup> , 183 <sup>b</sup>	4 <sup>a</sup> , 4 <sup>b</sup>
Autres calculs	3,29 <sup>d</sup> , 3,19 <sup>e</sup> , 3,28 <sup>f</sup> , 3,148 <sup>g</sup>	5,29 <sup>d</sup> , 5,16 <sup>e</sup> , 5,30 <sup>f</sup> , 5,16 <sup>g</sup>	0,38 <sup>d</sup> , 0,37 <sup>e</sup> , 0,37 <sup>f</sup>	133,7 <sup>d</sup> , 159,5 <sup>e</sup> , 131,5 <sup>f</sup>	3,8 <sup>d</sup> , 4,5 <sup>e</sup> , 4,2 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> [5]

<sup>b</sup> [9]

<sup>c</sup> [10]

<sup>d</sup> LCAO: GGA [6]

<sup>e</sup> Pseudopotentiels : LDA [7]

<sup>f</sup> Pseudopotentiels : GGA [8]

<sup>g</sup> Pseudopotentiels : LDA+U, LDA+SIC [11].

L'approximation GGA surestime par rapport aux valeurs expérimentales les paramètres de maille  $a$  et  $c$  d'environ 0,92 % et 1,34 % respectivement, alors que le paramètre interne  $u$  est sous-estimé de 2,63 %. Le module de compression  $B$  quant à lui, il est sous-estimé d'environ 12,58%. Nos résultats sont aussi en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres travaux théorique [6-8].

### III.1.3 Propriétés électroniques

Les figures ((III.3.a) ; (III.3.b)) montrent les structures de bandes électroniques calculées le long de différentes lignes de symétrie par l'utilisation respective de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2] et l'approximation Trans-Blaha-modified Becke–Johnson (Tb-mBJ) [3]. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ( $E_f = 0$ ) [12]. D'après les deux figures, nous remarquons que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ . La valeur de gap d'énergie  $\Gamma$ - $\Gamma$  calculée par la méthode GGA est de 0.76 eV. Cette valeur est en bon accord avec d'autres calculs théoriques [13-15], Mais inférieure à la valeur expérimentale de 3,37 eV en raison de la limitation de la DFT dans GGA, et la discontinuité dans le potentiel d'échange-corrélation n'est pas prises en compte dans le cadre de la DFT [16].

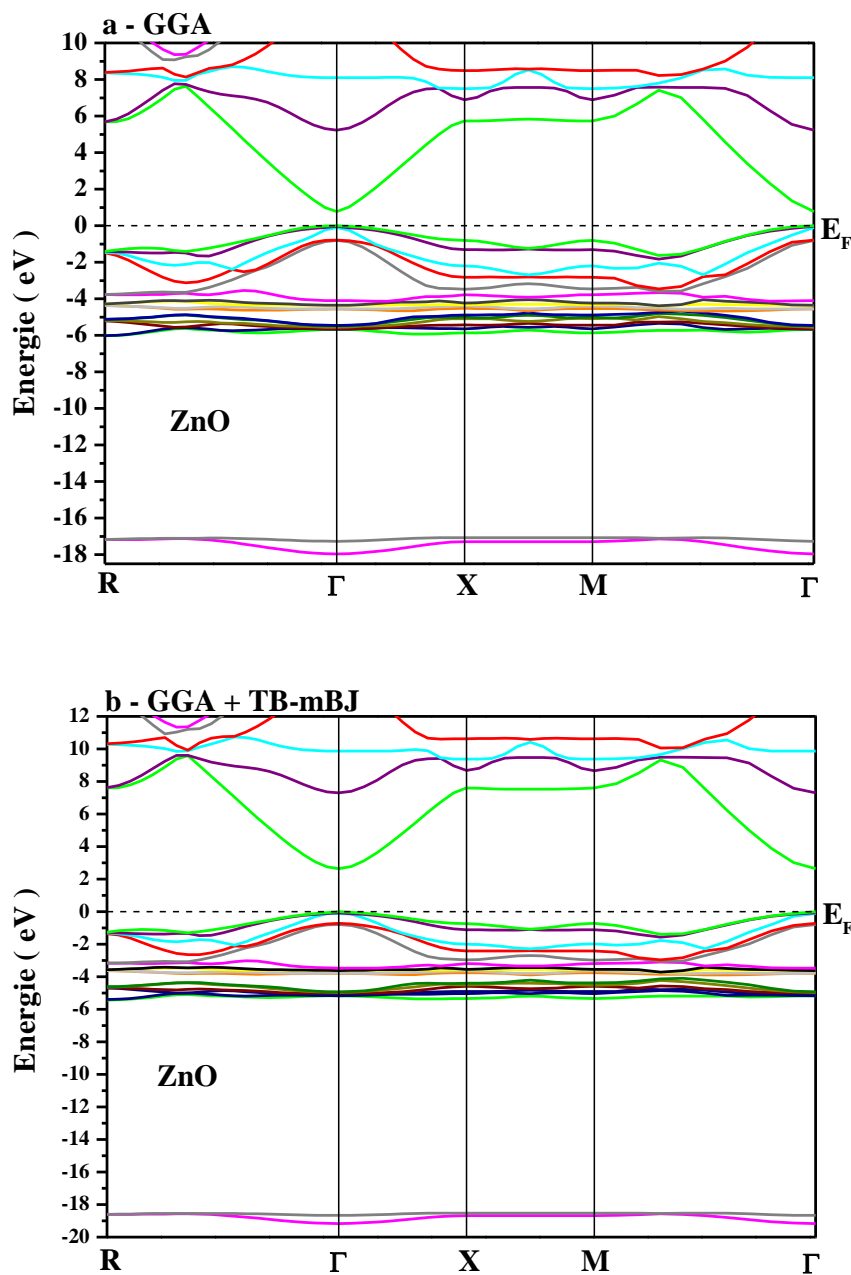


Figure III.3: La structure de bande du ZnO calculés par (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ.

Toutefois, la valeur du gap obtenu par l'approximation Tb-mBJ est de 2.63 eV, qui s'approche de la valeur expérimentale et en bon accord avec la valeur théorique de 2,6 eV trouvé par A. Abbassi et al [17].

Les densités d'états (DOS) totales de ZnO et les densités partielles (PDOS) des atomes de Zinc et d'oxygène entre -20 eV et 14 eV en utilisant respectivement la GGA et la GGA + TB-mBJ sont représentées par les figure (III.4.a) et (III.4.b), où la bande de valence est représentée par VB, et la bande de conduction est désignée par CB. Le niveau de Fermi indiqué par une ligne

pointillée est définie comme zéro, ce qui est le niveau énergétique le plus élevé qu'un électron puisse occuper.

De manière générale, pour les deux approximations, on remarque que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

➤ Une région profonde, comprise entre -17.89 et -16.95 eV pour GGA, et entre -19.04 et -18.24 eV pour GGA + TB-mBJ est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O<sup>-</sup>.

➤ La seconde région comprise entre -6.09 eV et -4.02 eV pour GGA, et entre -5.40 eV -3.91 eV pour GGA+ TB-mBJ. Cette région est dominée par les états 3d des cations Zn<sup>+</sup> puisque ces états sont pleins d'électrons. Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 et -3.9 eV, est constitué par les états 2p des anions O<sup>-</sup>. Il y a une forte hybridation entre les états 3d de Zn et les états 2p d'O.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont principalement dominées par les états 2p d'O et 4s de Zn, respectivement, qui est également prouvé par les résultats expérimentaux [18,19].

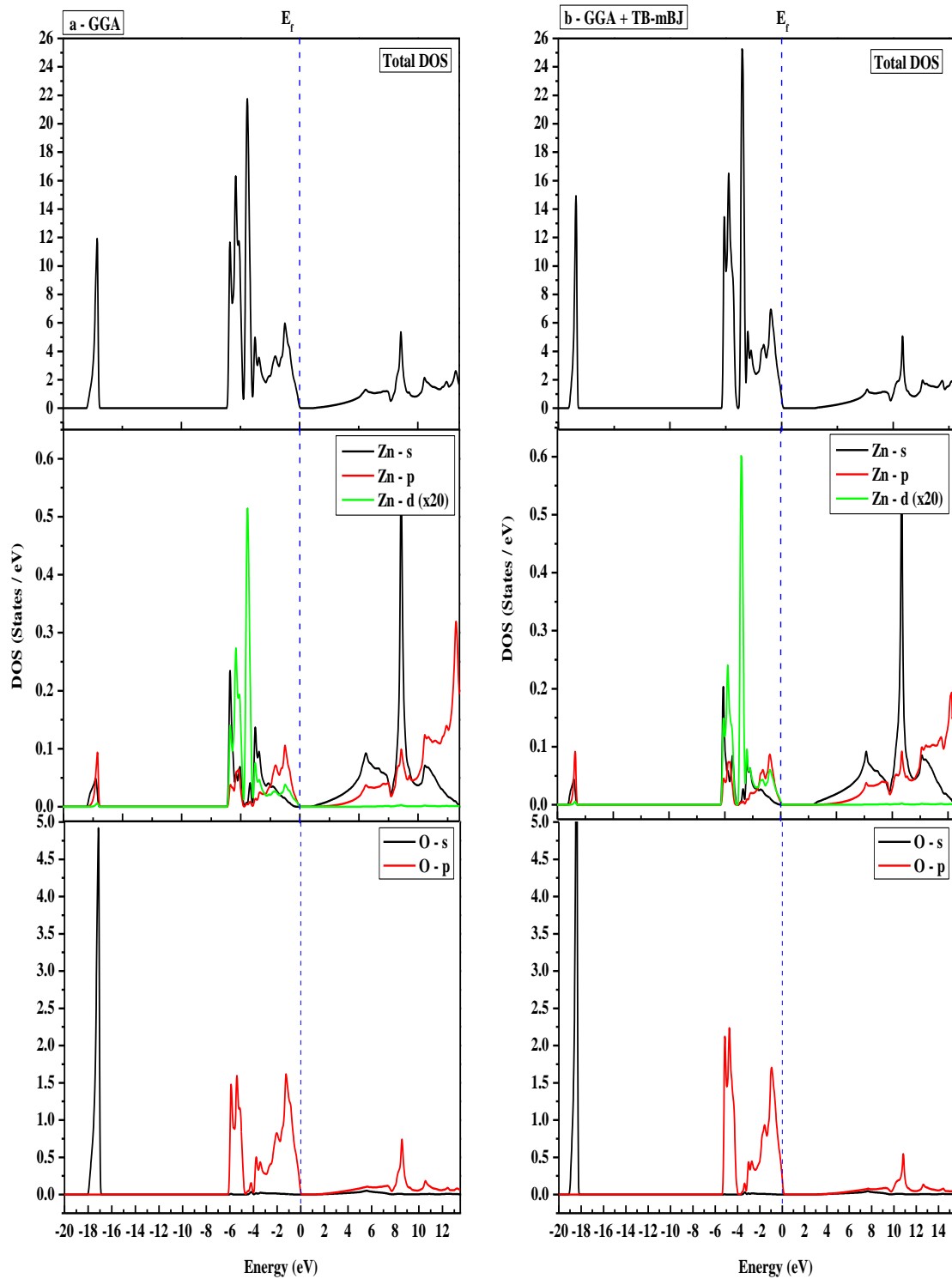


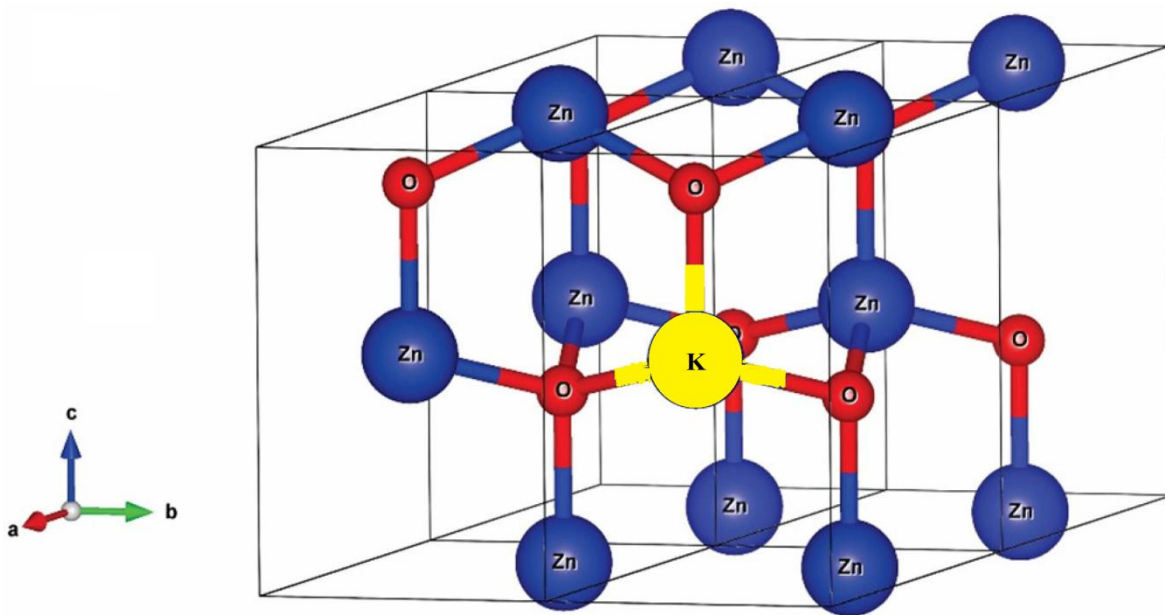
Figure III.4: Densités d'états totales et partielles du ZnO obtenues par (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ.

## III.2 Etude du semi-conducteur ZnO dopé au Potassium ( $Zn_{1-x}K_xO$ )

### III.2.1 Détails de calcul

Afin de voir l'influence du dopage par K sur les propriétés électroniques du ZnO, en considérant le K en position substitutionnelle du Zn ( $Zn_{1-x}K_xO$ ) avec  $x=12.5$ . Kim et al. [20] ont rapporté que les atomes de  $K^+$  préférés d'occuper les sites interstitiels ( $K_i$ ) pour les faibles dopages. En outre Yubin Huang et al [16] ont montré que les atomes de  $K^+$  se substituent à ceux du  $Zn^{2+}$  pour les forts dopages  $\geq 4$  at%.

Dans ces calculs, les paramètres de réseaux optimisés de la cellule élémentaire du ZnO pur dans la partie précédente ;  $a = 3,28 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,29 \text{ \AA}$  et le paramètre interne  $u = 0,37$  ont été utilisés pour la construction d'une supercellule ( $2 \times 2 \times 1$ ) contenant 16 atomes (fig. III.5). un niveau de dopage a été considéré d'une valeur de 12.5 at%, alors que un seul atome de Zn a été substitué par un atome de K ce qui correspond aux configurations  $Zn_7K_1O_8$  pour obtenir un composé  $Zn_{0.875}K_{0.125}O$ .



*Figure III.5 : Super-cellule ( $2 \times 2 \times 1$ ) de ZnO contenant 16 atomes.*

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans cette partie sont : 1.8 u.a, 1.4 u.a et 1.6 u.a pour les atomes Zn, O et K respectivement. les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à  $K_{\max} = 8 / R_{\text{mt}}$  où  $R_{\text{MT}}$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (vecteur d'onde maximum dans le réseau réciproque)). Le nombre des K point utilisé est d'une valeur de 200 K points.

### III.2.2 Propriétés électroniques

Les figures ((III.6.a), (II.6.b)) représentent les structures de bandes par les deux approximations GGA et GGA+Tb-mBJ, du composé  $Zn_{0.875}K_{0.125}O$  le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin. En comparaison avec le ZnO pur, la valeur de largeur de bande de ZnO dopé K à devenir plus grand que le premier. Des nouvelles bandes ont apparu dans la bande de valence exactement dans la zone entre -9,75 et -9,23 eV avec GGA et entre -10,14 et -9,65 eV avec GGA + Tb-mBJ qui provoque "probablement" une déviation du niveau de Fermi vers la bande de valence. Donc, pour cette raison, nous pouvons dire vraisemblablement que le ZnO dopé K a un caractère de type p (On va confirmer ce résultat par la densité d'état totale). La courbure devient plus plate qui indique une augmentation de la masse effective de trous dans la bande de valence. Le potassium peut être considéré comme un bon accepteur au sein de la matrice ZnO, et peut offrir concentration de trous encore plus élevée.

Les figures ((III.7.a), (III.7.b)) montre les densités d'états (DOS) totales de ZnO:K et les densités partielles (PDOS) des atomes de Zinc, potassium et d'oxygène entre -20 eV et 14 eV en utilisant respectivement la GGA et la GGA+Tb-mBJ. Par rapport à DOS de ZnO non dopé représenté sur la figure III.4, il est évident que l'introduction d'un atome K modifie les structures d'une quantité considérable.

De manière générale, pour les deux approximations, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre -16.59 et -15.47 eV pour GGA, et entre -18.38 et -17.25 eV pour GGA + TB-mBJ est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion  $O^-$  et 2s du cation  $K^+$ .

- Nous pouvons voir une nouvelle bande étroite existe à -9,5 eV et -9,92 eV (Respectivement avec GGA et GGA + TB-mBJ) avec une faible contribution avec d'autres bandes, qui est principalement causée par les états 3p de K avec une très faible contribution des états 4s et 3d de Zn qui montre que les états 3p de K, 4s et 3d de Zn ont un effet de couplage.

- La troisième région comprise à partir de -5.26 eV jusqu'à le haut de BV pour GGA, à partir de 4.92 eV pour GGA+ TB-mBJ. Cette région est dominée par les états 3d des cations  $Zn^+$  puisque ces états sont pleins d'électrons. Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 et -3.9 eV, est constitué principalement par les états 2p des anions  $O^-$  avec une faible contribution des états de Zn et K. Il y a une forte hybridation entre les états 3d de Zn et les états 2p d'O.

En outre, le niveau de Fermi de ZnO dopé K se déplace vers le bas dans la bande de valence, comme indiqué dans la figure III.8. Ce changement provient principalement de K états 3p avec une petite contribution de Zn 3p, Zn 3d et O 2p états. Ces résultats indiquent que le ZnO type p peut être obtenue par le dopage au potassium.

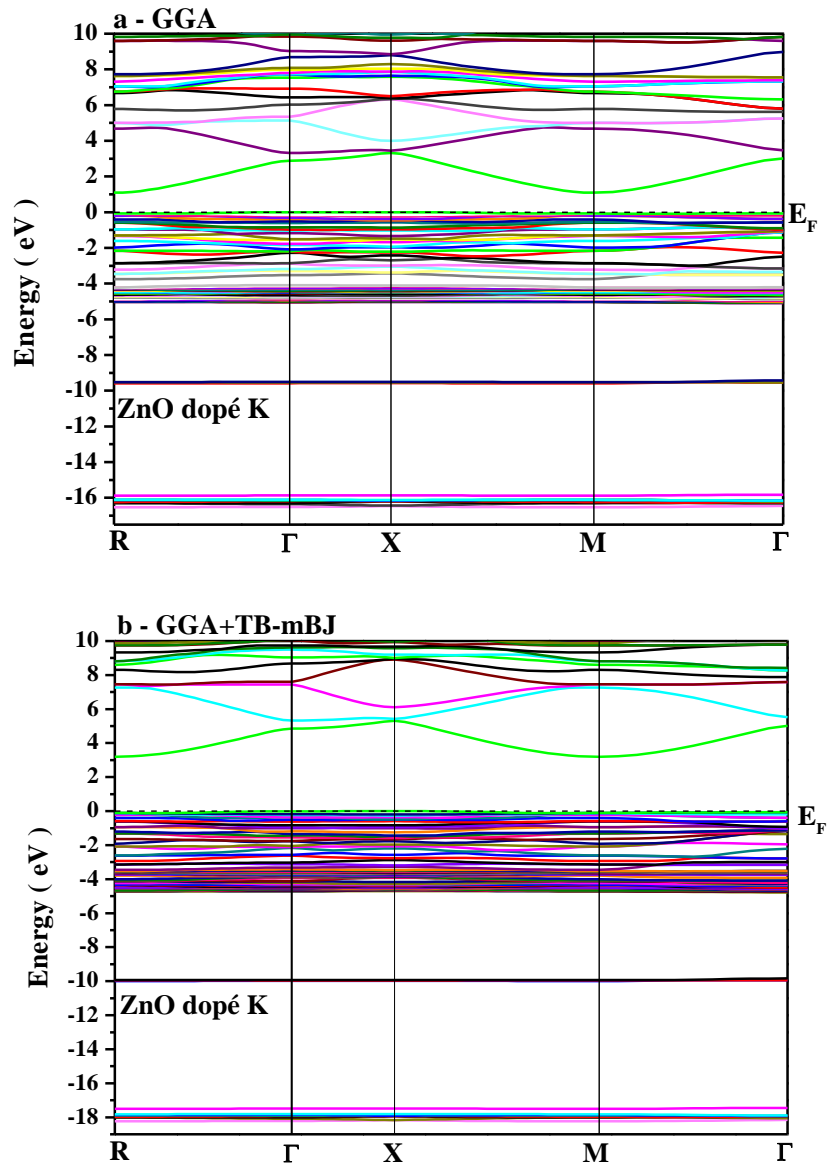


Figure III.6: La structure de bande du  $Zn_{0.875}K_{0.125}O$  calculée par :  
(a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ.

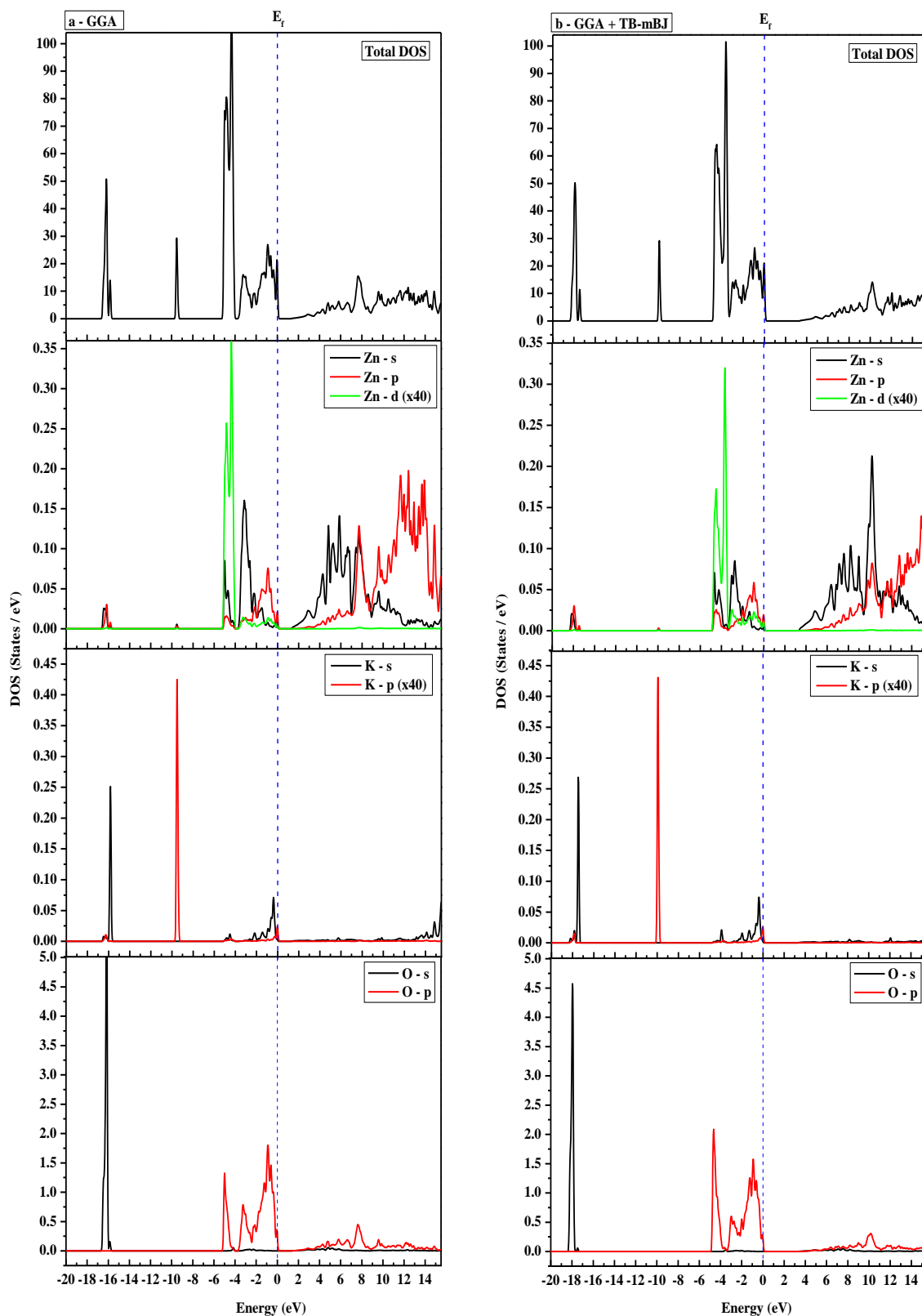
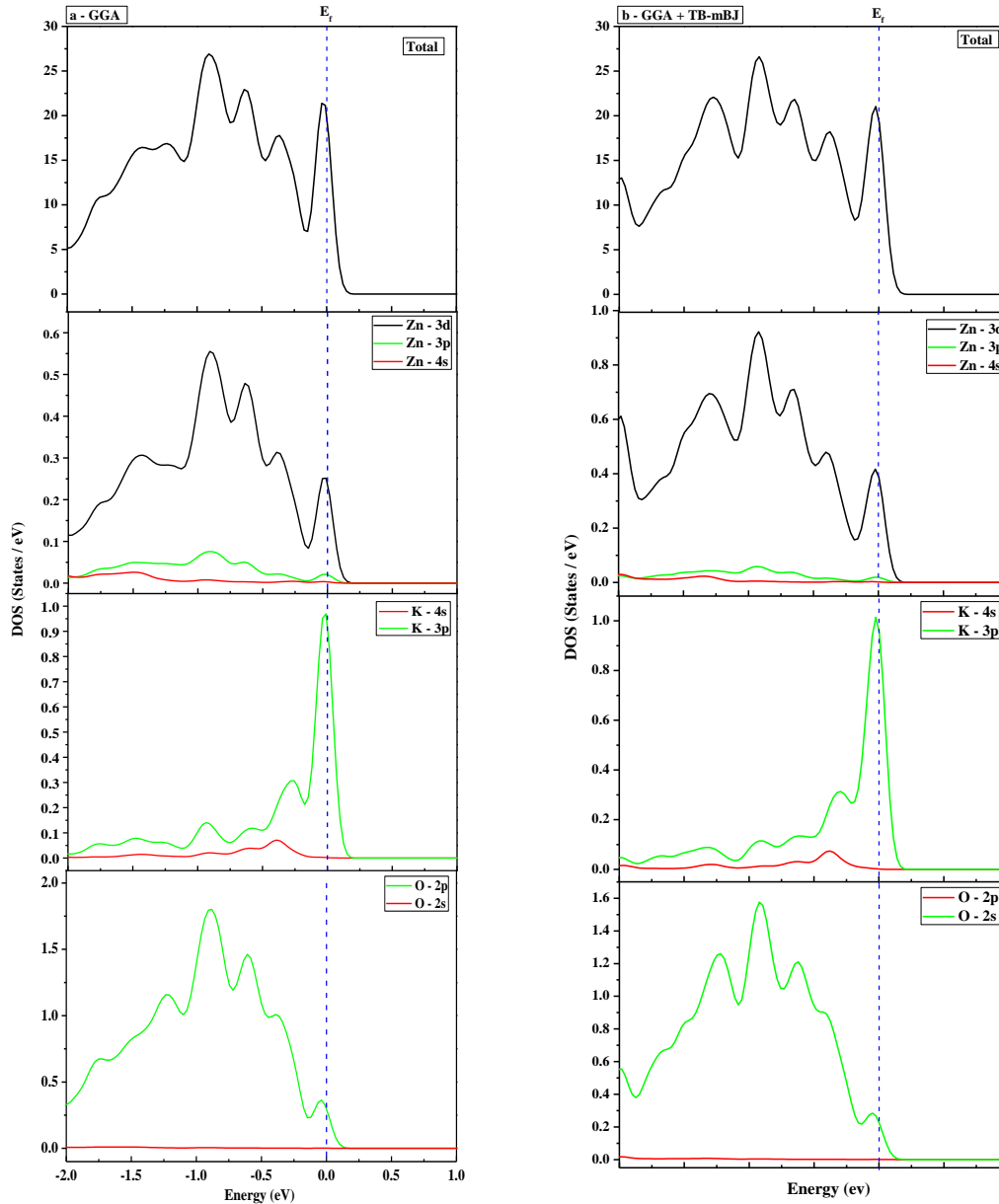


Figure III.7: Densités d'états totales et partielles du  $Zn_{0.875}K_{0.125}O$  obtenues par: (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ.



**Figure III.8: Densités d'états totales et partielles du  $Zn_{0.875}K_{0.125}O$  près du niveau de fermi obtenues par: (a) -GGA et (b) -GGA+Tb-mBJ.**

A partir de ces résultats concernant le caractère de type  $p$  du ZnO, qui reste encore aujourd'hui le verrou technologique majeur à la réalisation de dispositifs électroluminescents à base de ZnO, on peut dire que l'achèvement du ZnO:K type  $p$  est possible théoriquement ce qui nous a incité à procéder à des dépôts de couches minces nanostructurées de ZnO dopées K par Spray-CVD. Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches de type  $p$  avec les éléments du groupe V, N, P, As et Sb, qui sont

nécessaires à la réalisation des LED ou son intégration dans l'électronique transparente. Il serait très prometteur de produire théoriquement (utilisation de la théorie de la densité fonctionnelle) de bons matériaux de type p en utilisant ces éléments du groupe V avec différents mécanismes [21], mais qui devront être associées à une réduction importante du dopage résiduelle de type *n* pour pouvoir observer une conductivité associée à des trous. Ce qui sera un challenge réel pour ces groupes de recherche.

**Références du chapitre III**

- [1] P. Blaha, K. Schwaerz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] F. Tran. P. Blaha. Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [5] G. A. Carson, M. H. Nassir, M. A. Langell, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 1637-1642.
- [6] H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. Cho, C. Park, Appl. Phys. Lett. 81(21) (2002), 4020-4022.
- [7] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr, K. Krishnan, D. R. Gamelin, S. A. Chambers, Phys. Rev. B **70** (2004), 054424.1-054424.9.
- [8] X. J. Liu, C. Song, P. Y. Yang, F. Zeng, F. Pan, Applied Surface Science 254 (2008) 3167-3174.
- [9] Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim, Thin Solid Films 515 (2007) 2864–2871.
- [10] S. Yin, M. X. Xu, L. Yang, J. F. Liu, H. Rösner, H. Hahn, H. Gleiter, D. Schild, S. Doyle, T. Liu, T. D. Hu, E. Takayama-Muromachi, J. Z. Jiang, Phys. Rev. B 73 (2006), 224408.1-224408.5.
- [11] X. F. Wang, J. B. Xu, B. Zhang, H. G. Yu, J. Wang, X. X. Zhang, G. J. Yu, Q. Li, Adv. Mater. 18 (2006), 2476-2480.
- [12] Q. Hou, J. Li, C.W. Zhao, C. Ying, Y. Zhang, Physica B 406(2011)1956-1960.
- [13] C. Zuo, J. Wen, S. Zhu, C. Zhong, Opt. Mat. 32 (2010) 595-
- [14] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B 73 (2006)
- [15] K. Osuch, E. B. Lombardi, and W. Gebicki, Phys. Rev. B 73 (2006) 075202.
- [16] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B 37 (1988).
- [17] A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, Opt Quant Electron. 47 (2015) 1869-1880.
- [18] W. Ranke, Solid State Commun. 19 (1976) 685-688.
- [19] Y. Yan, J. Li, S. H. Wei, and M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. Lett. 98 (2007).
- [20] S. K. Kim, S. A. Kim, C. H. Lee, H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 419.
- [21] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, and C. H. Park, Physical Review Letters, 2004. 92(15): p. 155504.

## CHAPITRE IV

# Méthodes de dépôt et techniques de caractérisation

Sommaire

---

IV.1 Introduction .....	73
IV.2 Elaboration des couches minces de ZnO .....	73
IV.2.1 Principe général de la technique de dépôt.....	73
IV.2.2 Spray pyrolyse ultrasonique .....	74
IV.2.3 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces.....	75
a-Influence de la température du substrat .....	75
b-Influence de la solution du précurseur.....	76
c-Modèles de dépôt par spray pyrolyse.....	78
1. Atomisation de la solution du précurseur.....	78
2. Transport d'aérosol.....	80
3. Décomposition du précurseur .....	83
IV.2.4 Préparation de nos échantillons .....	85
a)-Substrats utilisés .....	85
b)-Préparation de la solution .....	86
c)-Réactions chimiques sur le substrat .....	87
VI.3 Technique de caractérisation .....	88
IV.3.1 La profilométrie .....	88
IV.3.2 Mesures optiques .....	89
IV.3.3 Mesures de diffraction des rayons x .....	92
IV.3.4 Analyse dispersive en énergie EDAX/SEM (Energy Dispersive X-ray spectrometry) .....	97
IV.3.5 Mesures électrique.....	97
IV.3.6 Mesures de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	99

---

## IV.1 Introduction

La méthode de dépôt des couches minces par Spray pyrolyse ultrasonique est un procédé de dépôt en phase vapeur appelé CVD (chemical Vapor Deposition) qui a été utilisée au cours de cette thèse pour réaliser des couches minces de ZnO dopé K, N et Mg avec différentes concentrations de dopants et une température de substrat constante ( $T=350^{\circ}\text{C}$ ). La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de la méthode SPU et les différents éléments du dispositif expérimental employé. La seconde partie traite les différentes techniques de caractérisation, qui nous ont permis d'analyser la structure, la composition et la morphologie des films obtenus ainsi que les propriétés optiques et électriques.

## IV.2 Elaboration des couches minces de ZnO

### IV.2.1 Principe général de la technique de dépôt

« **Spray pyrolyse** » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il compose de : spray et pyrolyse.

**Spray** : est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

**Pyrolyse** : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction

chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torr.

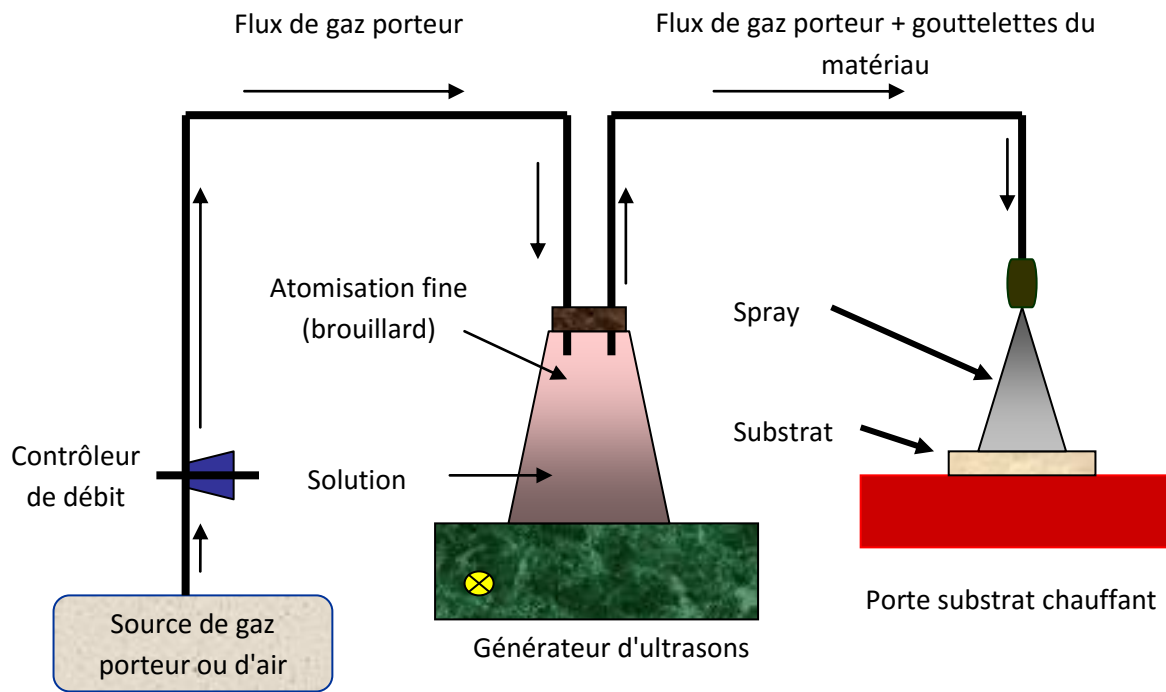
#### IV.2.2 Spray pyrolyse ultrasonique

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres. Aux différences d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Il offre une technique extrêmement facile pour la préparation de couches minces de toute composition. Le spray pyrolyse n'exige pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux, et pour la production de poudres. Même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique. Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [1], et dans la production des piles solaires [2].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat, et un régulateur de température. La figure IV.1, présente le schéma de principe de cette technique.

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse:

- Jet d'air: le liquide est exposé à un jet d'air [3],
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaires pour l'atomisation fine de la solution [4],
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [5].



*Figure IV.1 : Schéma simplifié du banc de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique.*

### IV.2.3 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces:

Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc. En conséquence, le film se compose habituellement de recouvrement de disques du sel de métal étant convertis en oxydes sur le substrat chauffé.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

#### a- Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de la gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température du dépôt est impliquée dans tous les

processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (cracked structure) à une structure poreuse. En effet, beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple, les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [6]. Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température de substrat de 490°C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ce qui est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapur et al [7] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dépens, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

Des couches d'oxyde d'yttrium dopé à l'oxyde de terbium, ont été déposées par la technique de spray pyrolyse électrostatique [8]. La morphologie de surface a été modifiée en variant les paramètres de dépôt et la composition de la solution. L'augmentation de la température du substrat a conduit à un changement de la structure d'une structure dense à une structure hautement poreuse.

### **b- Influence de la solution du précurseur**

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur. Chen et al [9], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La

structure du film  $\text{TiO}_2$  déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des électrodes de  $\text{SnO}_2$  transparentes ont été déposées par spray pyrolyse en utilisant la tétra-n-butyltin (iv) comme précurseur [10]. Le rendement de dépôt et la cristallinité déposés à  $340^\circ\text{C}$  ont été améliorés en ajoutant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la solution alcoolique du précurseur. Les auteurs ont proposé deux explications par cet effet. La première explication est que le  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose facilement sur un substrat pour produire une atmosphère de l'oxygène, qui favorise l'oxydation du tétra-n-butyltin et réduit les résiduels dans le film. La seconde était que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la tétra-n-butyltin forment des complexes de peroxyde d'étain avec des liaisons atomiques directes entre l'étain et l'oxygène dans la solution du précurseur. La deuxième explication est plus raisonnable, parce que dans le spray pyrolyse il y a habituellement assez d'oxygène en air pour l'oxydation des sels.

Des films de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ont été préparé en utilisant le spray pyrolyse électrostatique [11,12]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille des grains dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à  $10\mu\text{m}$ . On a observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [13] ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray . Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif  $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.3$ . Dans cette gamme de pH des précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminue jusqu'à ce que aucun dépôt ne se produit.

Des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pour des applications de détecteurs de gaz ont été également préparés par spray pyrolyse en utilisant des solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [14]. Des couches lisses mais pas très uniforme ont été obtenus en utilisant une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$  dans l'ethylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de

dépôt et du type de la solution du précurseur utilisé. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celles obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [15]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [16], ont étudié l'influence des additifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films de MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF. Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultants de la vaporisation des gouttelettes.

### **c- Modèles de dépôt par spray pyrolyse**

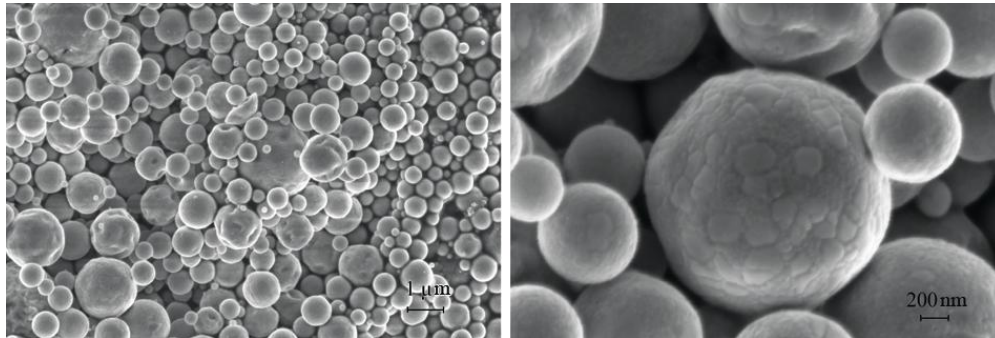
Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, de transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de ce précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films.

Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

#### **- 1. Atomisation de la solution du précurseur**

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation de l'atomiseur utilisé. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affecté par les variations des propriétés du liquide et les

conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse. Figure IV.2 représente l'aérosol de l'Oxyde de Lithium ferreux  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  obtenus à partir de solution de Lithium et nitrate de fer (III) [38].

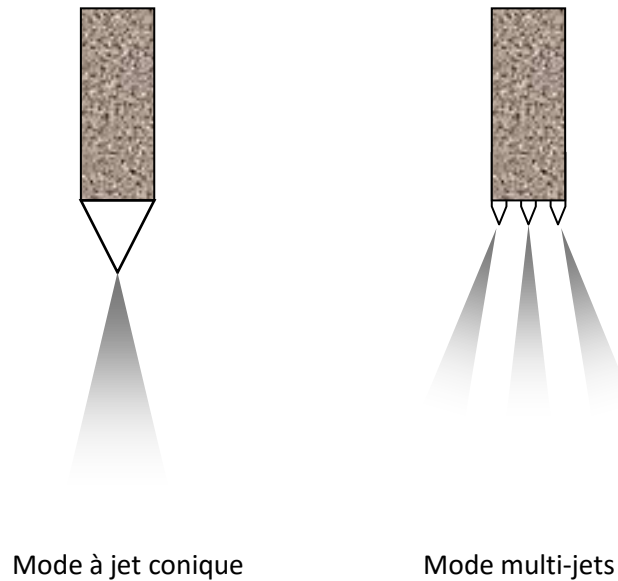


*Figure IV.2 :Oxyde de Lithium ferreux  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  obtenu par pyrolyse d'aérosols à partir de solution de Lithium et nitrate de fer (III) .*

Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air [17]. Lampkin a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse [18]. Une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [19]. Ganan-Calvo et al ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge [20,21].

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt de couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [22]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [23]. Grace et Marijnssen ont publié une revue sur ce type d'atomisation [24]. Selon les paramètres du spray, des divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distribution de taille des gouttelettes. Cloope au et al, ont proposé une classification de ces modes [25]. Le jet conique et multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par un jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant

ainsi un mode multi-jets où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir la figure IV.3).



*Figure IV.3 : Schéma du mode de jet conique et de multi-jets.*

## - 2. Transport d'aérosol

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Sears et al, ont étudié le mécanisme de croissance de films de SnO<sub>2</sub> [26]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de films a été proposé. Ce modèle tient en compte des forces de gravitation, électrique, thermophorétique et forces de Stokes. La force thermophorétique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules du gaz du côté plus chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de substrat de 350°C et à un gradient thermique de 500°C/cm, la force thermophorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermophorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermophorétiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur de gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes sur le substrat, qui heurtent le substrat forment un dépôt

poudreux. Cependant, les auteurs ont négligé la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance du film. Dans le procédé spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent. La figure IV.4, présente des images de ce dépôt sur l'un de nos échantillons.

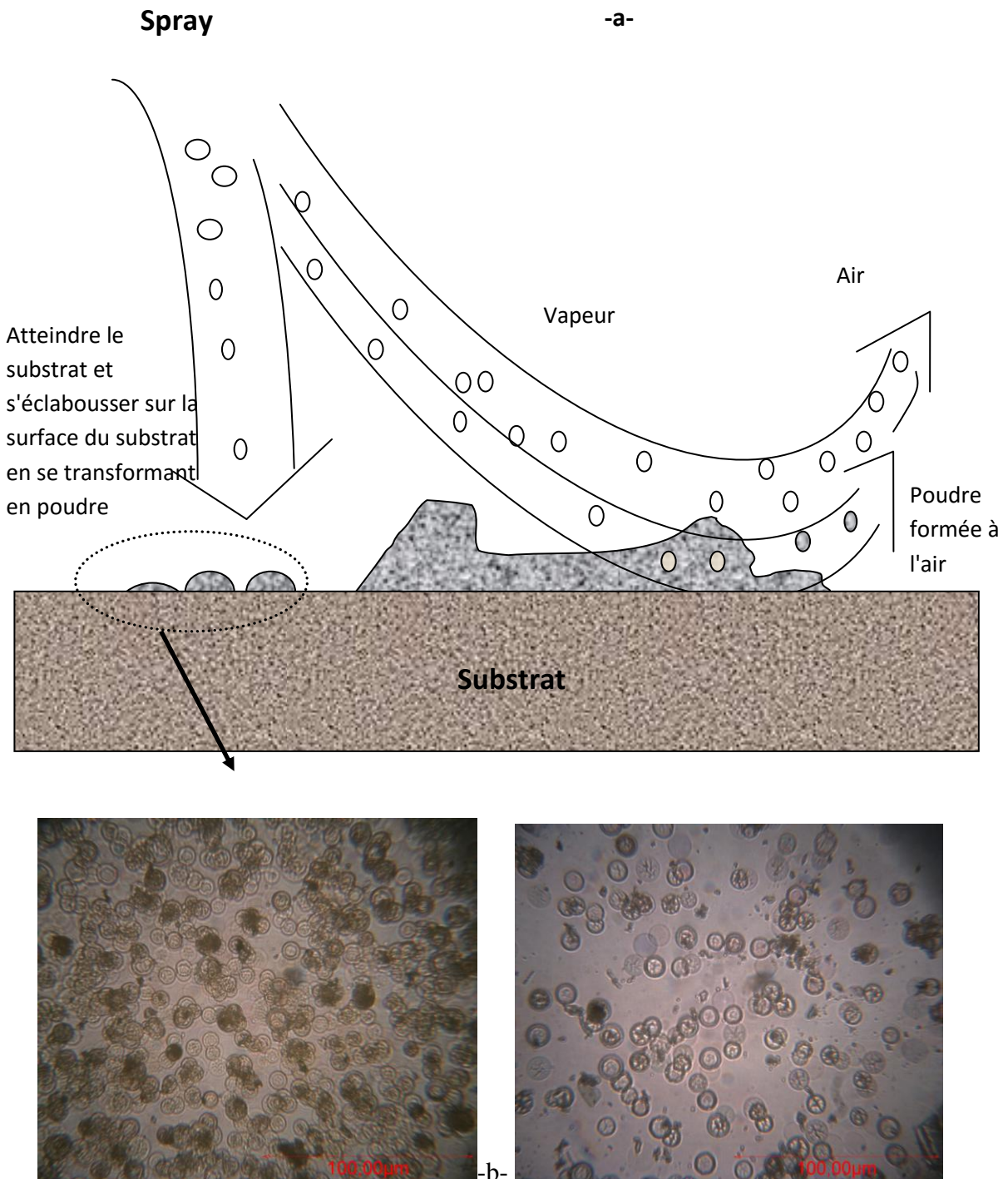


Figure IV.4 : Schéma du transport de l'aérosol (a). Dépôt des gouttelettes formant un résidu poudreux sur l'un de nos échantillons de ZnO (b).

Seifert a décrit le procédé de transport dans le spray pyrolyse par effet corona. Dans ce dernier les gouttelettes entrent dans une décharge de corona et sont transportées dans un champ électrique au substrat [27]. Les forces suivantes ont été prises en compte: les forces de gravitation, Stokes, thermophorétique, électrique et diélectrique. Les calculs ont montré que seulement, les gouttelettes avec un rayon plus de  $5\mu\text{m}$  contribueront à la formation des films à la température de substrat de  $430^\circ\text{C}$ . Cette valeur dépend de la composition de la solution appliquées et la température de dépôt. Le solvant est vaporisé dans les plus petites gouttelettes qui mèneront par conséquent à la formation de poudre. Cependant, les auteurs n'ont pas considéré la formation de particules creuses pendant le transport de l'aérosol. Les gouttelettes d'aérosol connaissent une évaporation du solvant pendant le transport au substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Le précurseur se précipite sur la surface de la gouttelette, quand la concentration à la surface dépasse la limite de la solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la diffusion lente du soluté. Ceci a pour conséquence, la formation d'une croûte poreuse qui conduit plus tard à la formation de poudres poreuse, qui sont indésirables parce qu'elles augmentent la rugosité du film.

Yu et Liao ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide [28]. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées. Des augmentations rapides de températures des gouttelettes ont été observées au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation de la température est due à la chaleur émise lors de la précipitation. Au début de ce processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement son maximum, puis il diminue jusqu'à ce que la précipitation ait lieu. Ce taux augmente une nouvelle fois simultanément avec la température de la gouttelette quand la précipitation commence. L'augmentation de la température du gaz provoque un gradient de concentration brusque à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant sont avérés insignifiants. Lenggoro et al, ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [29]. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique

étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand:

- la température du réacteur est basse et constante.
- Distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

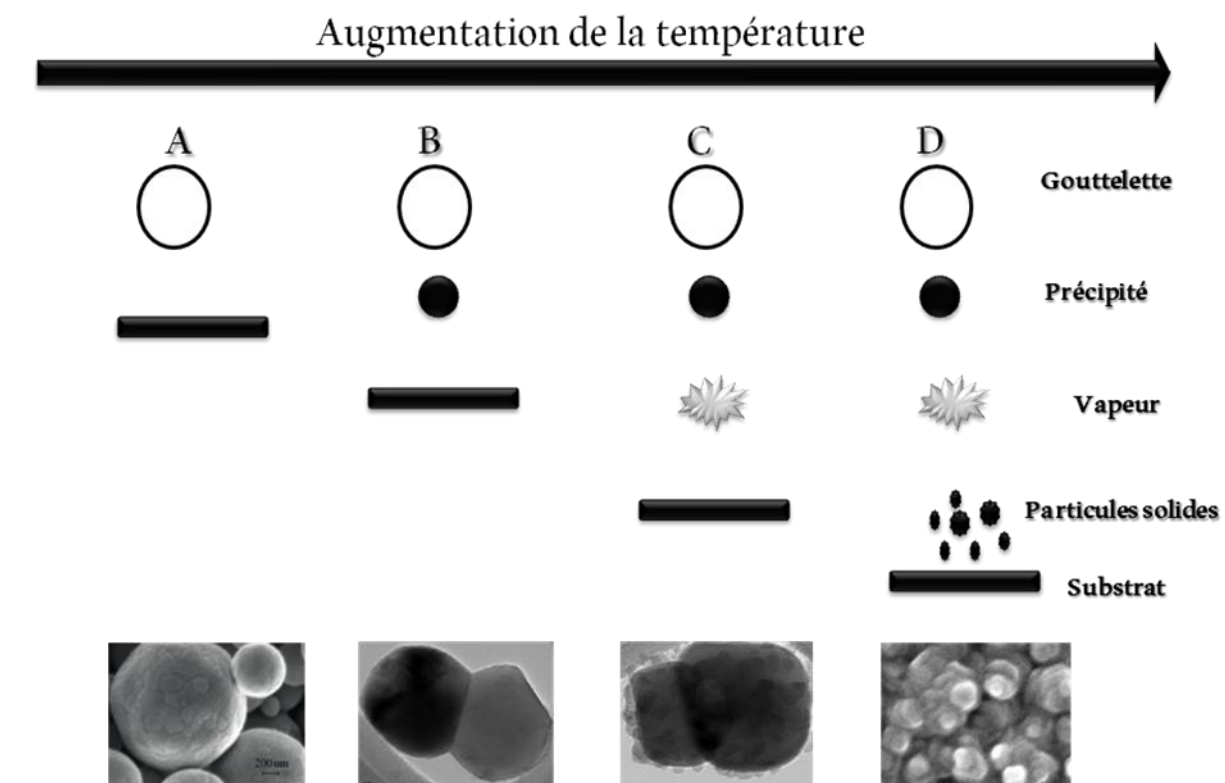
Des particules creuses sont formées quand les gouttelettes sont grandes et la concentration du nombre de gouttelettes est faible. De plus, les petites gouttelettes produisent des particules pleines parce que la distance de diffusion du soluté est courte, ce qui mène à une distribution plus uniforme de la concentration dans la gouttelette. L'augmentation du nombre de gouttelettes a pour conséquence une plus grande concentration de la vapeur du solvant dans le gaz porteur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue et la précipitation est retardée. C'est pourquoi, une augmentation du nombre de gouttelettes diminue la probabilité des particules creuses.

Oh et Kim ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme [30]. Une solution alcoolique du tetraethoxyde de titane a été pulvérisée par un nubiliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés, ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée et le débit du gaz porteur, mais diminuent avec la distance bec-substrat.

### - **3. Décomposition du précurseur**

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette frappe la surface du substrat: évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour expliquer la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray pyrolyse.

Viguie et Spitz ont proposé les processus suivants qui se produisent avec l'augmentation de la température du substrat [31]. Dans le régime de la plus basse température (processus A) la gouttelette éclabousse sur le substrat et se décompose (figure IV.5). A température élevée (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à températures élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant d'atteindre les substrats. Alors les précipités fondent et se vaporisent sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD. A température plus élevée (processus D), le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides pleines sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.



*Figure IV.5 : Schéma des différents processus de décomposition du précurseur.*

Les auteurs proposent que les processus A et D mènent aux films rugueux et non adhérents. Des films adhérents ont été obtenus par CVD à de basses températures (processus C). Cependant, les processus A ou B permettent la formation de films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit que la température de dépôt est si basse pour la

vaporisation d'un précurseur soit que le sel du précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

Souvent le mécanisme de CVD est assumé pour la formation de films denses. Cependant, la formation des films à partir des nitrates non-volatiles, les basses températures de dépôt et les taches sur la surface des films conduisent à un procédé CVD. Matzusaki et al, ont préparé des films de YSZ (yttria-stabilised zirconia oxide) en utilisant de l'octylates de zirconium et l'octylates de l'yttrium volatiles comme précurseur à des températures de substrat exceptionnellement élevées de 600 à 750°C [32]. Deux réactions possibles pour la croissance de films ont été considérées, à savoir l'arrivée des précurseurs à la surface du substrat dans un état liquide ensuite ils se pyrolysent, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, le taux d'yttrium dans le film a été mesuré par la fluorescence X. Le même taux d'yttrium dans la solution de précurseur et dans le film déposé a été mesuré. En outre aucune dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film n'a été observée. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des octylates d'yttrium et de zirconium sont différentes, et donc des taux différents d'yttrium sont prévus dans le film et dans la solution. Puisque la pression de vapeur change avec la température, également une dépendance de la température du taux d'yttrium dans le film est prévue. Comme ce n'était pas le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

### IV.2.4 Préparation de nos échantillons

#### a)-Substrats utilisés

Nos échantillons ont été déposés sur deux genres de substrats différents, le verre et le silicium polis une face (100).

- **Les substrats de verre** : ont été utilisés pour les caractérisations optique, spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X et les mesures électriques. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ( $\alpha_{\text{verre}}=8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}}=7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi pour des raisons économiques.

- **Les substrats de silicium** :ont été utilisés pour les caractérisations en spectroscopie infrarouge, XRD et spectroscopie Raman et la microscopie.

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface et de la propriété du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante par conséquent il faut éliminer toute trace de poussière et de graisse et s'assurer que la surface du substrat ne comporte pas de défauts (planéité, rayures). Ces conditions sont indispensables pour avoir une bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat.

Les substrats sont nettoyés par bains d'ultrason,selon les étapes suivantes:

- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain de trichloéthylène (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'acétone(rinçage à l'eau distillé 5minutes). .
- Nettoyage pendant 15 minutes dans un bain d'éthanol (rinçage à l'eau distillé 5minutes).
- Séchage avec du papier Josephson.

#### **b)-Préparation de la solution**

Les précurseurs (par exemple, acétates, nitrate ou chlorures de métaux ....ets.) sont dissous dans le méthanol selon le rapport molaire désiré.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ), comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0.3M). on a ajouté quelque gouttelettes de HCl pour augmenter la solubilité de la solution et faciliter la décomposition du précurseur

En plus de la couche mince ZnO non dopé (Pur), nous avons préparé trois séries de couches dont l'une est dopées en Azote, Magnésium et en Potassium. Dans un premier temps, l'objectif est l'optimisation des conditions de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique élaborée au laboratoire de Génie Physique (Université IBN KHALDOUN-TIARET). En suite le dépôt des couches minces de ZnO pur et dopé suivant les condition optimisées. Pour plus de clarté sur les précurseurs, nous présentons, ci-après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

- **précurseur** :acétate de zinc di-hydraté

Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique.

La formule moléculaire :  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Formule Wt.219.50. Etat physique: Solide.

Masse moléculaire: 209.38 (g/mole). Densité : 1.735 g/ml à 20°C. Point de fusion: 237°C.

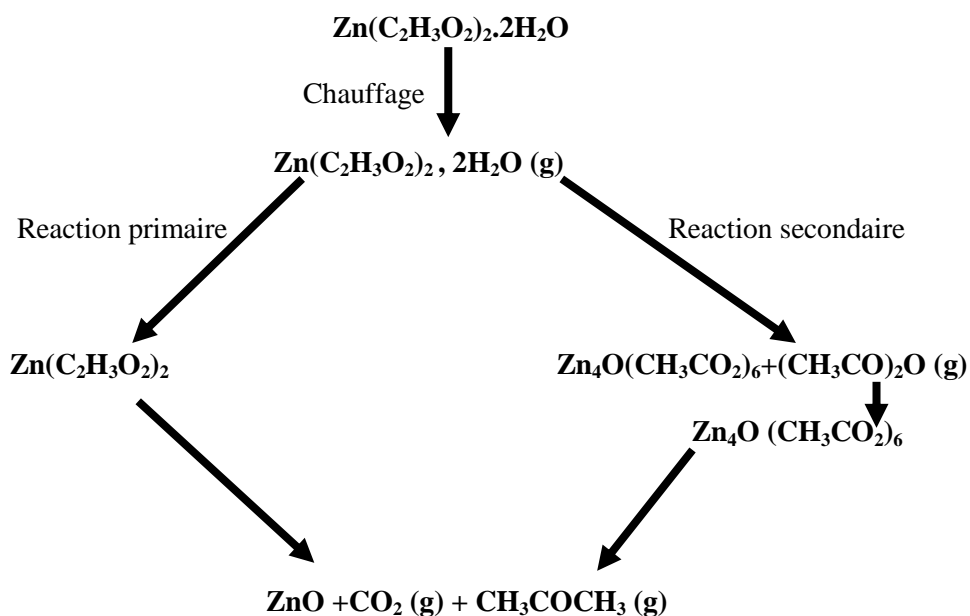
**Remarque :** La température de substrat utilisé au cours de cette études est de 350°C

- **Les dopants:** nous avons utilisé:

- L'acétate d'ammonium ( $C_2H_7NO_2$ ) pour les couches de ZnO dopé d'azote.
- Acétate de magnésium tétra hydraté ( $C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$ ) pour les couches dopées au Manganèse.
- Chlorure de potassium (KCl) pour les couches dopées au potassium.

### c)-Réactions chimiques sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (350°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents. La décomposition thermique d'un composé volatil qui est dans notre cas l'acétate de zinc dihydrate produisant le ZnO, se fait selon la réaction suivante:



### IV.3 Techniques de caractérisation

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations des couches élaborées.

#### IV.3.1 La profilométrie

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à la mesure de la marche obtenue en masquant une partie du substrat de verre durant le dépôt.

L'épaisseur des couches a été mesurée à l'aide d'un palpeur à pointe diamant se déplaçant à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (Figure IV.6). Ce palpeur, en restant en contact permanent avec l'échantillon a un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnel à l'épaisseur de la marche.

Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci, la moyenne des mesures est prise égal à l'épaisseur du dépôt.

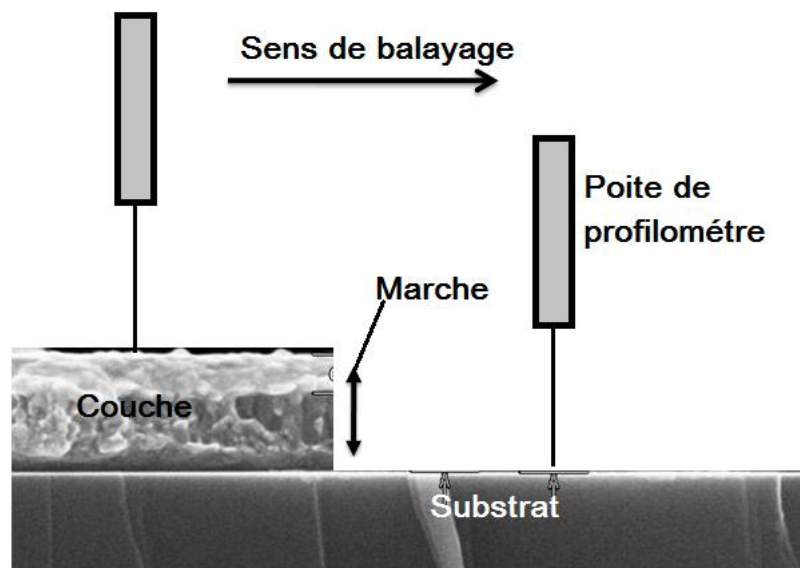


Figure IV.6: Schéma d'une mesure d'épaisseur.

### IV.3.2 Mesures optiques

Les couches destinées aux mesures de transmission optique sont déposées sur un substrat de verre. Les spectres de transmission sont enregistrés avec un spectrophotomètre 5E Variant à double faisceau permettant de parcourir une gamme spectrale allant de 180 nm à 3300 nm. L'appareil fonctionne en mode double faisceau : un faisceau de référence dans lequel est disposé un substrat de verre nu et un faisceau échantillon. Le pourcentage de transmission de la couche est alors égal au rapport de la transmission mesurée en s'affranchissant de l'ensemble couche+ substrat et de celle du substrat nu. Ainsi les spectres obtenus seront corrigés de l'absorption dans le substrat. Le schéma de la figure IV.7 ci-dessous illustre un dispositif d'acquisition d'un spectrophotomètre UV-Visible proche infrarouge.

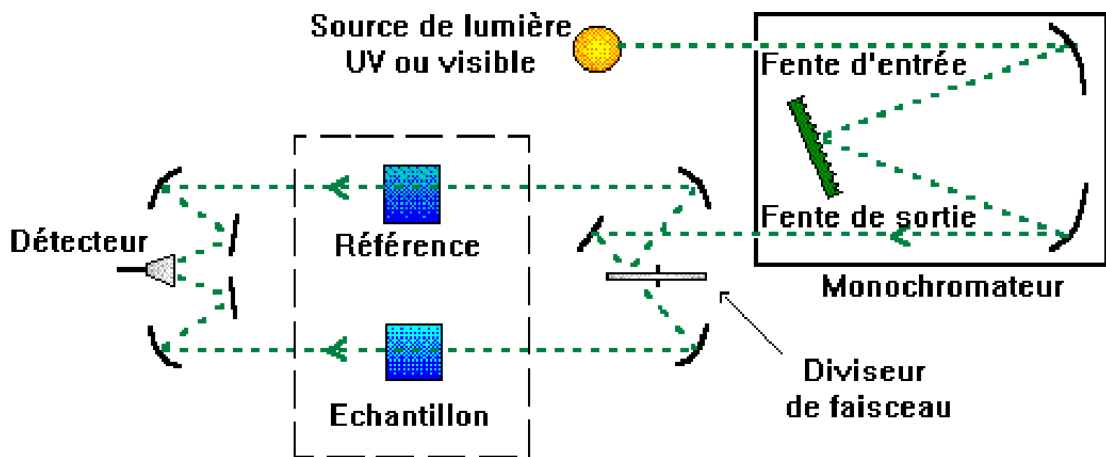


Figure IV.7 : Le schéma d'un dispositif d'acquisition d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La figure IV.8 montre le spectre de transmission d'une couche de ZnO.

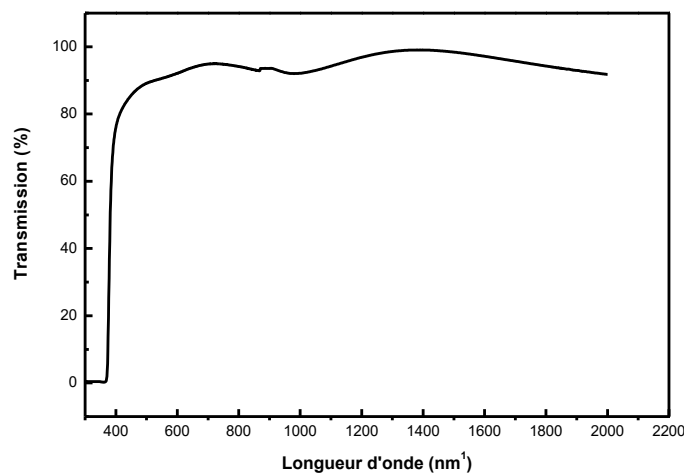


Figure IV.8 : Spectre de transmittance d'une couche mince de ZnO .

Pour traiter ces spectres, nous nous baserons sur les expressions de la transmission obtenues par Swanepoel [33]. Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite le gap optique  $E_g$ .

Selon la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\alpha d}$$

Où:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \text{Ln}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Avec :

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption

$d$  : l'épaisseur de l'échantillon.

$T$  : La transmission mesurée.

Dans le domaine de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante : [34], [35]

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

$A$ : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

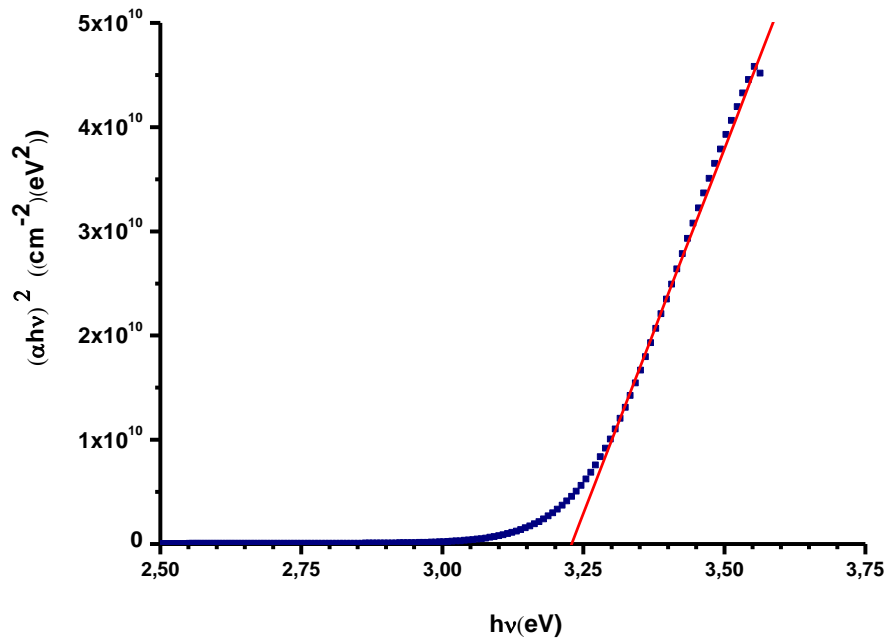
$h\nu$ : l'énergie d'un photon.

Ainsi, si l'on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$ , sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des

abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient donc la valeur de  $E_g$ . La figure IV.9 représente un exemple d'extrapolation de la partie linéaire de l'un de nos échantillons de ZnO.



*Figure IV.9 : Méthode de détermination du gap optique.*

Lorsque dans un matériau se produisent des variations de distances interatomiques, de longueurs ou d'angles de liaison, il apparaît ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et de conduction. Ce comportement est représenté par un paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [37] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$$

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder la valeur de  $E_U$ .

### VI.3.3 Mesures de diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X (DRX) permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Cependant cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. La figure IV.10, représente le schéma de principe du dispositif expérimental que nous avons utilisé en mode  $\theta$ - $2\theta$ . Dans cette géométrie de balayage symétrique, les rotations de l'échantillon et du détecteur sont couplées : l'angle d'incidence  $\theta$  (entre le rayonnement et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence (entre la surface de l'échantillon et le détecteur).

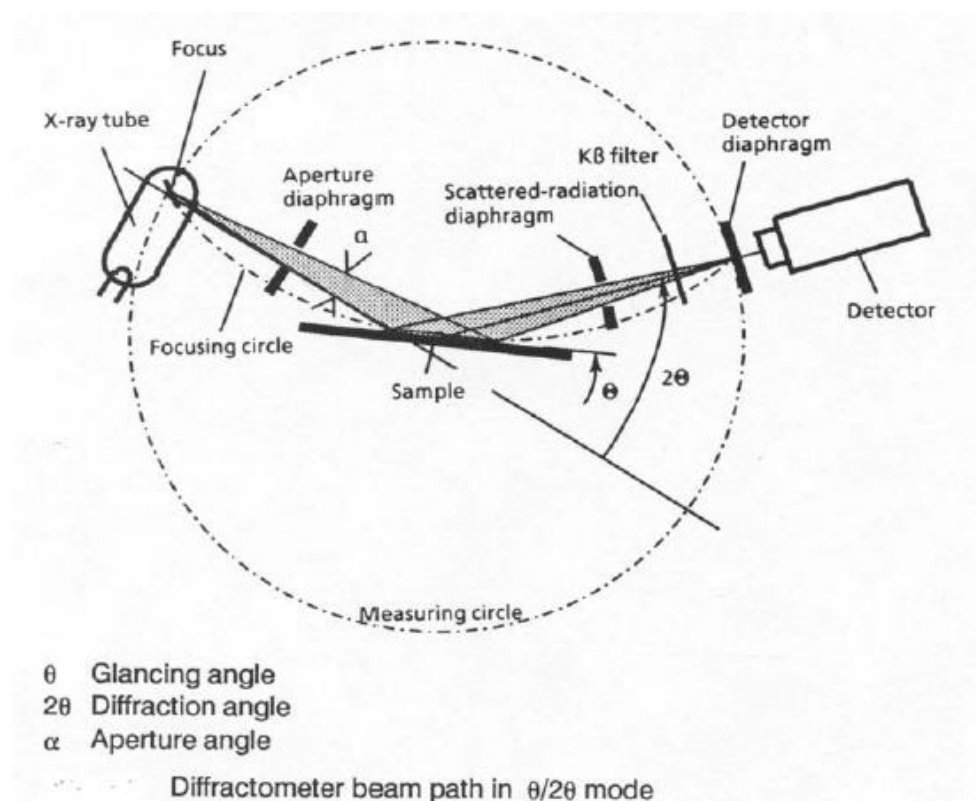
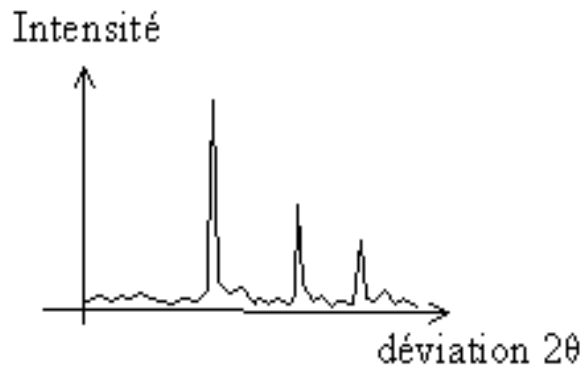


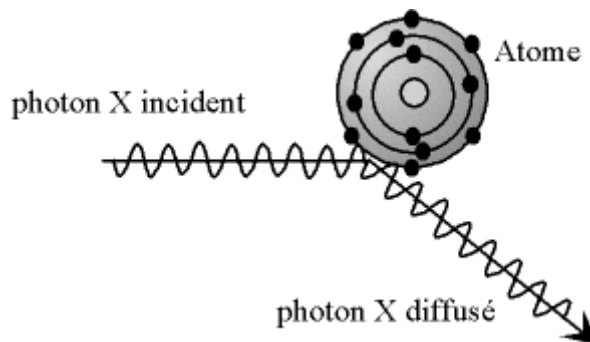
Figure IV.10 : schéma de principe du dispositif expérimental.

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de **diffraction**. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » ou spectre de diffraction. Nous présentons sur la figure IV.11 un spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.



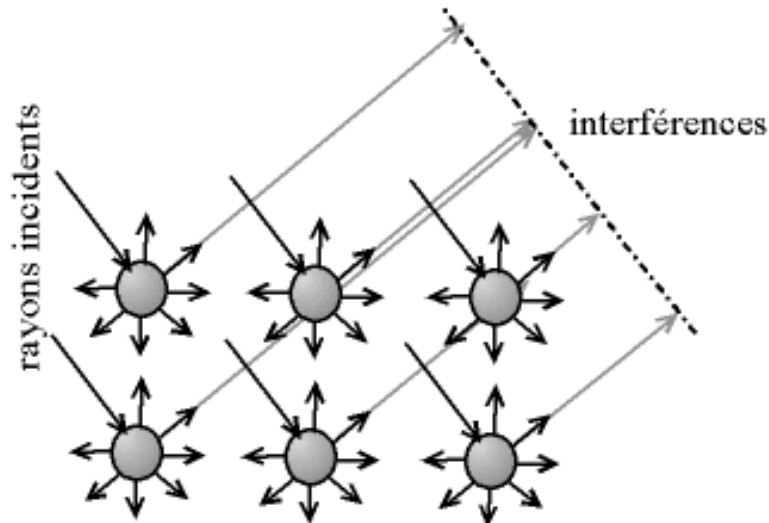
**Figure IV.11: Spectre typique de DRX obtenu pour un solide cristallin.**

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la ‘diffusion élastique’, ou ‘diffusion Reyleigh’. Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l’espace, en gardant la même énergie et la même longueur d’onde (figure IV.12).



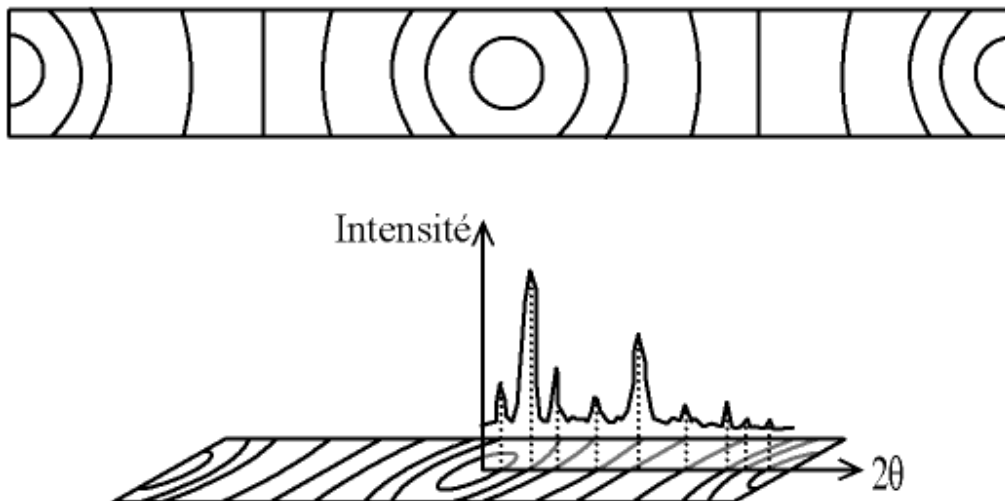
**Figure IV.12: Diffusion élastique.**

Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. Placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s’additionnent), destructives dans d’autres (les ondes s’annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction (figure IV.13) :



**Figure IV.13 : Interférence des ondes diffusées- phénomène de diffraction.**

Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffratogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal (figure IV.14).



**Figure IV.14 : Cliché de Debye-Sherrer – rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$ .**

**Loi de Bragg :** Si on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé « ordre de diffraction »,  $\lambda$  est longueur d'onde des rayons X et  $d$  est la distance inter-réticulaire (figure IV.15).

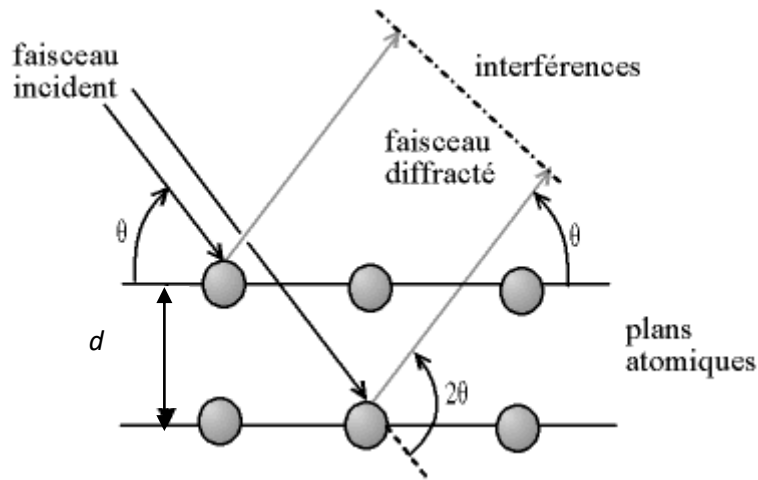


Figure IV.15 : Loi de Bragg.

Par la loi de Bragg, on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle d'*indexation des pics* (figure IV.16).

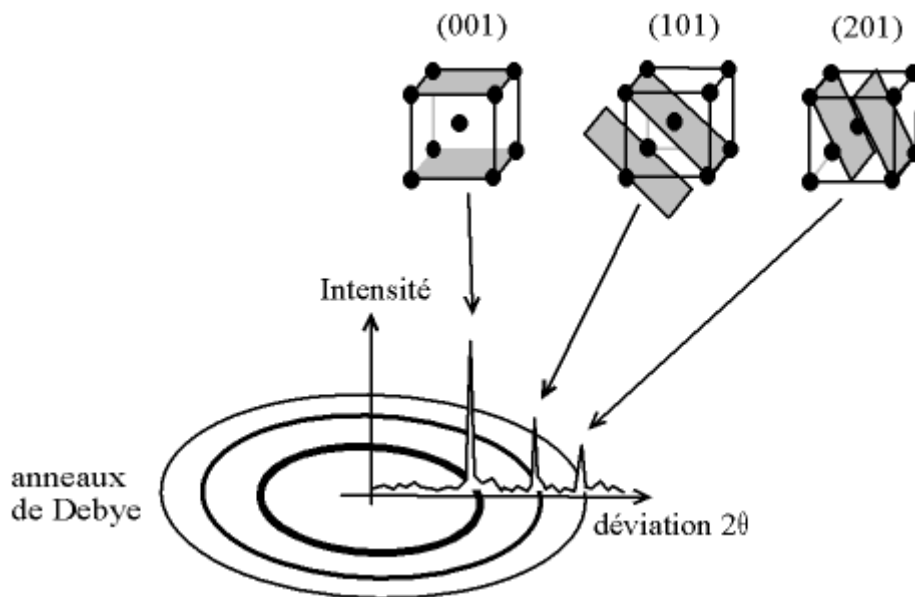


Figure IV.16 : Exemple d'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ ).

L'orientation préférentielle de l'échantillon est estimée en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celle de l'échantillon de référence en poudre. Les diagrammes de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $\Theta$  donnent aussi des informations sur la taille moyenne des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer. Pour cela, on mesure la largeur

à mi-hauteur du pic de diffraction (*full width at half maximum*)  $B$ . La valeur de  $B$  permet de calculer la taille moyenne  $L$  des cristallites en utilisant le formalisme de Scherrer :

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

Avec  $L$  (en Å) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X de la raie  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5418$  Å),  $k$  est un facteur de forme qui vaut : 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule : 0.89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

La méthode d'analyse classique par les rayons X fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X comprise entre le micromètre et le millimètre. Il est donc préférable pour les échantillons en couches minces, d'utiliser une configuration de diffraction aux petits angles, c'est-à-dire sous incidence rasante. En effet, contrairement au montage classique, l'angle d'incidence entre le rayonnement X et le plan de l'échantillon est constant et faible (0.1 à 3°) ce qui permet de limiter la pénétration des rayons X. Dans cette configuration, seul le détecteur se déplace.

Pour les mesures sur nos échantillons, nous avons utilisé le dispositif expérimental Philips X-Pert MRD avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418$  Å). Les films ont été mesurés par un pas de 0.02° avec la configuration  $2\Theta$ , variant de 20° à 80°.

Grâce aux pics caractéristiques des diagrammes de diffraction, les paramètres de maille peuvent être calculés par cette équation:

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

#### IV.3.4 Analyse dispersive en energie EDAX/SEM (Energy Dispersive X-ray spectrometry)

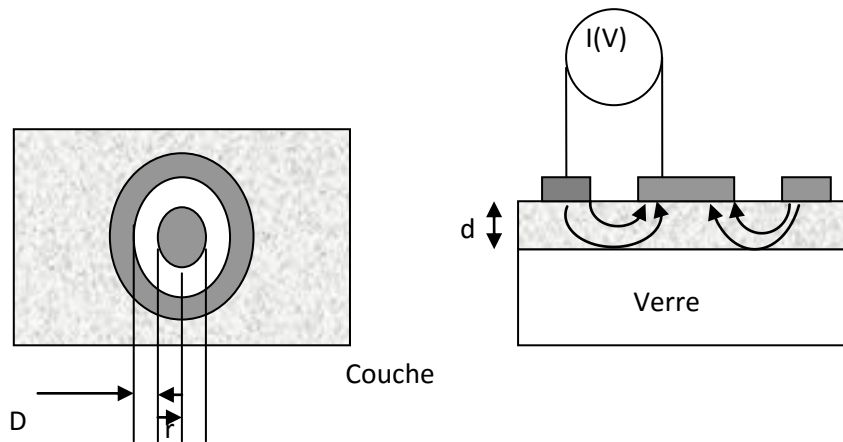
Le rayonnement X émis au voisinage de la surface lors du réarrangement du cortège électronique est caractérisé par la méthode d'analyse de dispersion en énergie. Lorsqu'un électron des couches internes est arraché par le faisceau d'électrons, il laisse une place vacante. Un électron des couches supérieures peut alors se déplacer sur celle-ci, dans ce cas, il y a émission d'un rayonnement caractéristique à l'atome excité.

$$E = h\nu = E_K - E_L$$

L'analyse de ce rayonnement permet de connaître la nature des éléments constituant le matériau. De plus, l'émission détectée étant proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, il est donc possible de réaliser une analyse quantitative en parallèle. L'analyse doit être effectuée dans des conditions rigoureuses, il est nécessaire d'effectuer une correction qui tient compte des interactions entre le faisceau X émis et la matrice. Cette correction tient compte du numéro atomique, des effets de matrice et d'absorption et des effets de fluorescence. Toutes ces corrections sont directement prises en compte par le logiciel d'exploitation.

#### IV.3.5 Mesures électrique

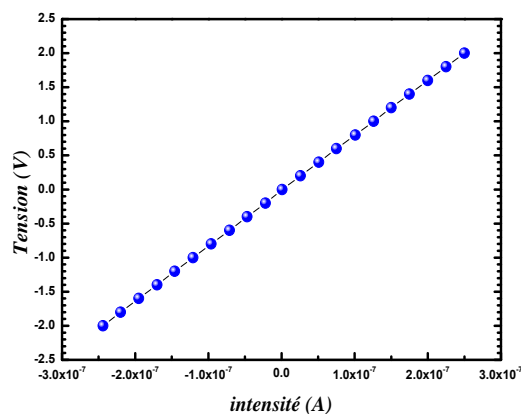
La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation cathodique deux électrodes métalliques en platine séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (figure IV.17).



*Figure IV.17 : schéma de principe de la technique de deux pointes pour les mesures de la conductivité électrique.*

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0 à 2V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  (figure. IV.18). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique,  $R$ , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes, l'épaisseur  $d$ , et la section de la couche conductrice. La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{d.R}{K}, \text{ avec } d : \text{épaisseur du film et } K = \frac{D}{2\pi r}$$



*Figure IV.18 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film ZnO .*

### IV.3.6 Mesures de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Elle est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Une molécule peut-être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Les vibrations des liaisons chimiques se font à différentes fréquences ( $\nu$  *vib*) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences  $\nu$  *vib* de la molécule.

#### Traitement des spectres infrarouge

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier : Brucker Vector 33 sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  (voir le schéma de principe sur la figure IV.19).

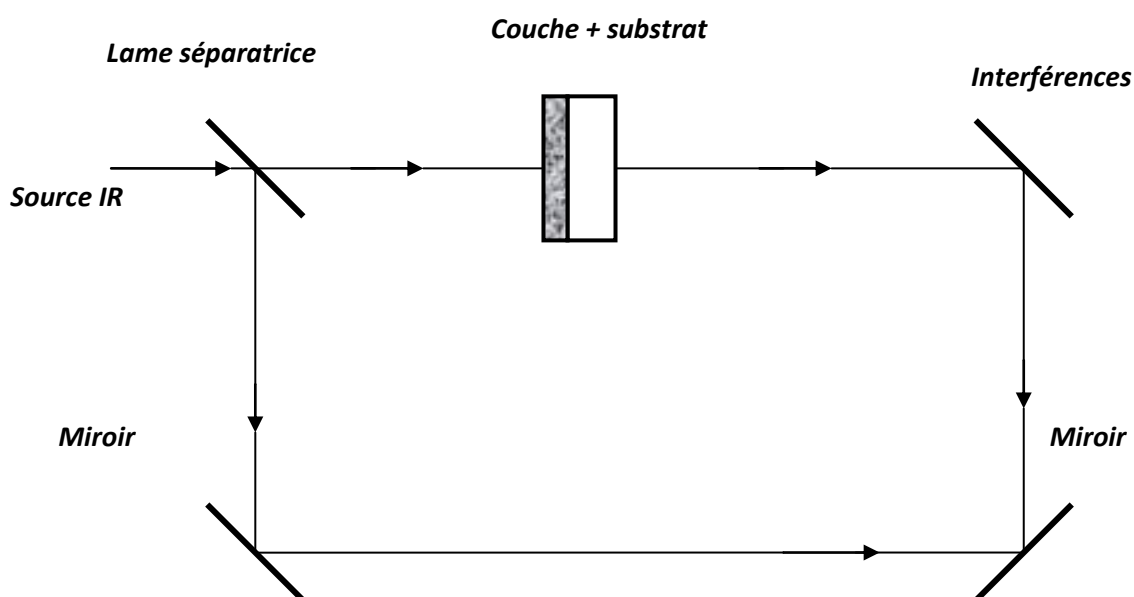


Figure IV.19 : Schéma de principe du dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge.

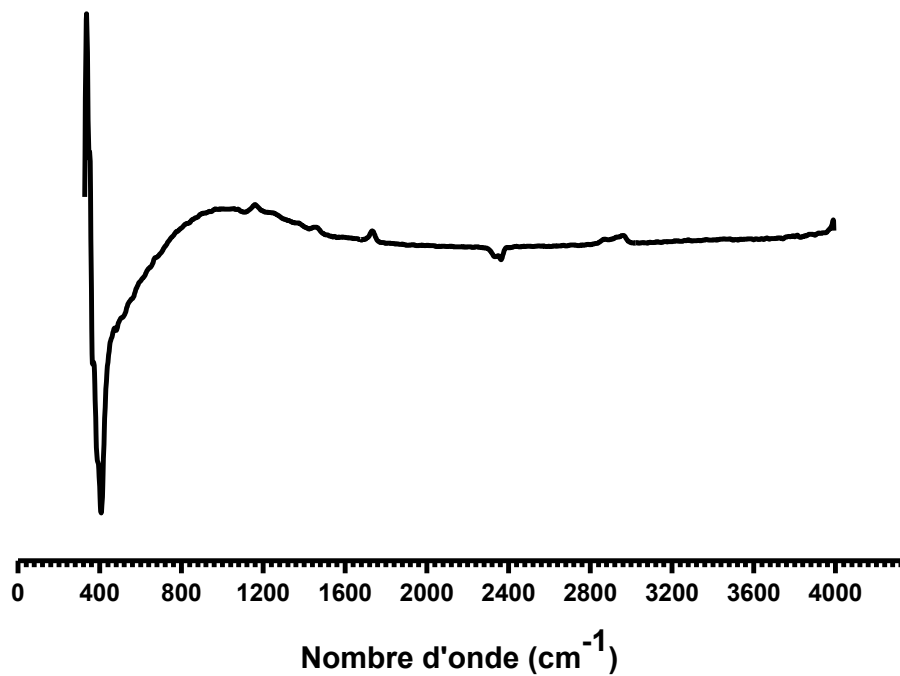
Dans le cas des faibles absorptions, la transmission mesurée s'écrit sous la forme d'un produit d'un terme représentant l'absorption de la couche par un terme ( $T_0$ ) :

$$T_{mes} = T_0 e^{-\alpha d}$$

On peut donc extraire le coefficient d'absorption  $\alpha$  :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

d : étant l'épaisseur de la couche.



*Figure IV.20 : Spectre typique de transmission infrarouge mesuré sur un de nos échantillons.*

**Références du chapitre IV**

- [1] J. M. Mochel , US Patent 2, 564 (1951) p.707.
- [2] J. E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 143 (1964) p84.
- [3] A. R. Belkenende, A. Bogaerts, J. J. Scholtz, Philips Journal of Research, 50 (3-4) (1996) p365.
- [4] S. P. S.Arya and H.E. Hitermman, Thin solid film 193(1-2) (1990) p841.
- [5] C. H. Chen, E.M. Kleder, J. Mater. Chem, 6 (5) (1996) p765.
- [6] H. Afify, S. A. Nasser and S. E. Demian, J. Mater. Sci: Materials in Electronics, 2(3) (1991) p152.
- [7] S. Mirzapur, S. M. Rozati, M. G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, J. Mater. Sci , 29(3) (1994) p700.
- [8] N. H. J. Stelzer and J. Schounman, J. Mater. Synth. Process, 4(6) (1996) p 429.
- [9] C. H. Chen, E. M. Kleder and J. Schounman, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) p1439.
- [10] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) p2099.
- [11] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 47(1-3) (1998) p189.
- [12] H.Gourari, M. Lumbreas, R. Van Landschoot and J. Schounman, Sensors and Actuators B, 58(1-3) (1999) p365.
- [13] F. Caillaud, A. Smith, and J. F. Baumard, J. American. Ceram. Soc, 76(4) (1993) p998.
- [14] H. Pink, L. Treitinger, and L. Vite, Jpn. J. Appl. Phys, 19(3) (1980) p513.
- [15] V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, 193(1-2) (1990) p973.
- [16] S. Kim, K. H. Choi, J. H. Eun, H. J. Kim and C. S. Hwang , Thin Solid Films, 377 (2000) p694.
- [17] A. A. Rizkalla and A. H. Lefebvre, J. Eng. Power, 97(2) (1975) p173.
- [18] C. M. Lampkin, Prog. Cryst. Growth. Charct. Mater, 1(4) (1979) p405.
- [19] R. Rajan and A. B. Pandit, Ultrasonics, 39(4) (2001) p235.
- [20] A. M. Ganan-Calvo, J. Davila and A. Barrero J. Aerosol Sci, 28(2) (1997) p249.
- [21] C. Pantano, A.M.Ganan-Calvo and A. Barrero J. Aerosol Sci, 25(6) (1994) p1065.
- [22] F. R. S Rayleigh, Phil. Mag, 3(2) (1882) p184.
- [23] J. Zeleny, Phys. Rev, 3(2) (1914) p69.
- [24] J. M. Grace and J. C. M. Marijnissen, J. Aerosol Sci, 25(6) (1994) p1005.
- [25] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, J. Electrostatics, 25(2) (1990) p165.

- [26] W. M. Sears and M. A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1) (1988) p265.
- [27] W. Siefert, *Thin Solids Films*, 120(4) (1984) p267.
- [28] H. F. Yu and W. H. Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9) (1998) p 993.
- [29] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, and K. Okuyuma, *J. Mater. Res*, 15(3) (2000) p733.
- [30] E. K. Oh and S. G. Kim, *J. Aerosol Sci*, 27(8) (1996) p1143.
- [31] J. C. Viguie and J. Spitz, *J. Electrochem.Soc*, 122(4) (1975) p585.
- [32] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, *Thin Solid Films*, 340(1-2) (1999) p72.
- [33] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon » *J. Phys. E : Sci. Instrum*: 16, 1214 (1983).
- [34] T. Gungor, H. Tolunay., *J. Non-Cryst. Solids.*,282, (2001), 197-202.
- [35] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001)
- [36] Mebarki, Thèse Université de Toulouse, (1997).
- [37] Urbach, *Phys. Rev*, 92 (1953) 1324.
- [38] Anastasia E. Goldt, Lomonosov Moscow State University. From personal files.

# CHAPITRE V

Présentation des résultats  
expérimentaux et discussions

### Sommaire

---

V.1 Couches minces de ZnO dopées Azote (N) .....	103
V.1.1 Résultats de la diffraction des rayons X .....	103
V.1.2 Résultats de profilométrie .....	108
V.1.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	109
V.1.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) .....	112
V.1.5 Propriétés électriques .....	116
V.2 Couches minces de ZnO dopées magnésium (Mg) .....	118
V.2.1 Résultats de Profilométrie .....	118
V.2.2 Résultats de la microscopie électronique à balayage et l'analyse dispersif en énergie (EDS) ..	119
V.2.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	121
V.2.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) .....	124
V.2.5 Résultats des mesures électriques.....	126
V.3 Couches minces de ZnO dopées Potassium (K) .....	128
V.3.1 Résultats de la diffraction des rayons X .....	128
V.3.2 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR .....	129

---

## V.1 Couches minces de ZnO:N

### V.1.1 Résultats de la diffraction des rayons X

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est non destructive et elle permet de caractériser surtout la qualité cristalline, la taille des grains et l'état de contrainte des couches. Les résultats d'analyse par DRX des couches minces d'oxyde de zinc, non dopé et dopé par différente concentration d'Azote ,déposées par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique sur des substrats en verre, sont présentés sur la figure V.1 et la figure V.2 .

la présences des pics ayant des intensités élevées et des intensité plus faible correspondant aux plans (100),(002),(101), (102), (110), (103), (200), (112) indique que toutes les couches minces de ZnO déposées présentent une structure cristalline hexagonale de type würtzite (fiche ASTM N° 36-1451). Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  varient très légèrement avec le dopant N (voir le tableau V.1), ceci montre que l'incorporation d'N dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure. Aucun pic supplémentaire excepté ceux correspondants aux directions précédentes de la structure wurtzite n'a été détecté.

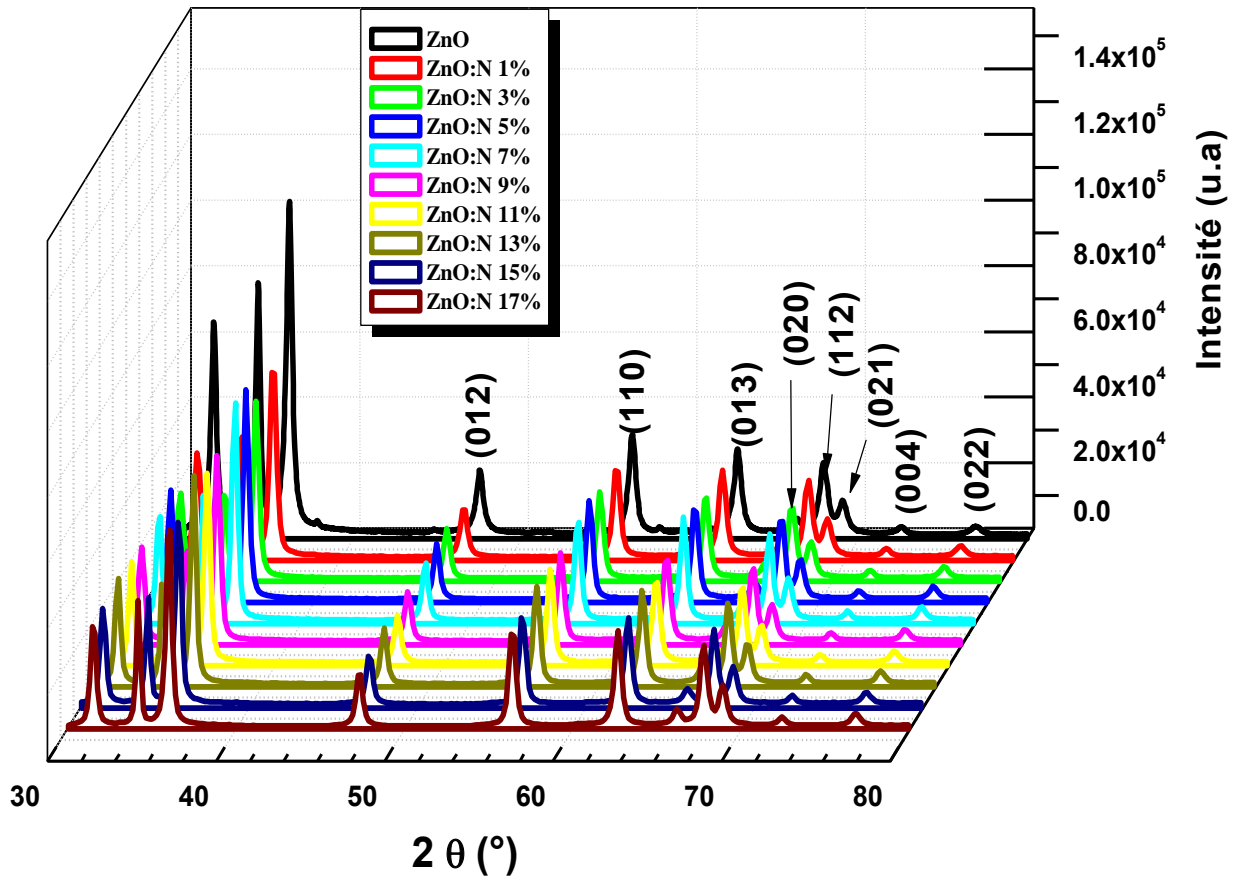


Figure V.1 : Spectres de diffraction des rayons X ( $\theta - 2\theta$ ) des couches minces de ZnO dopées N.

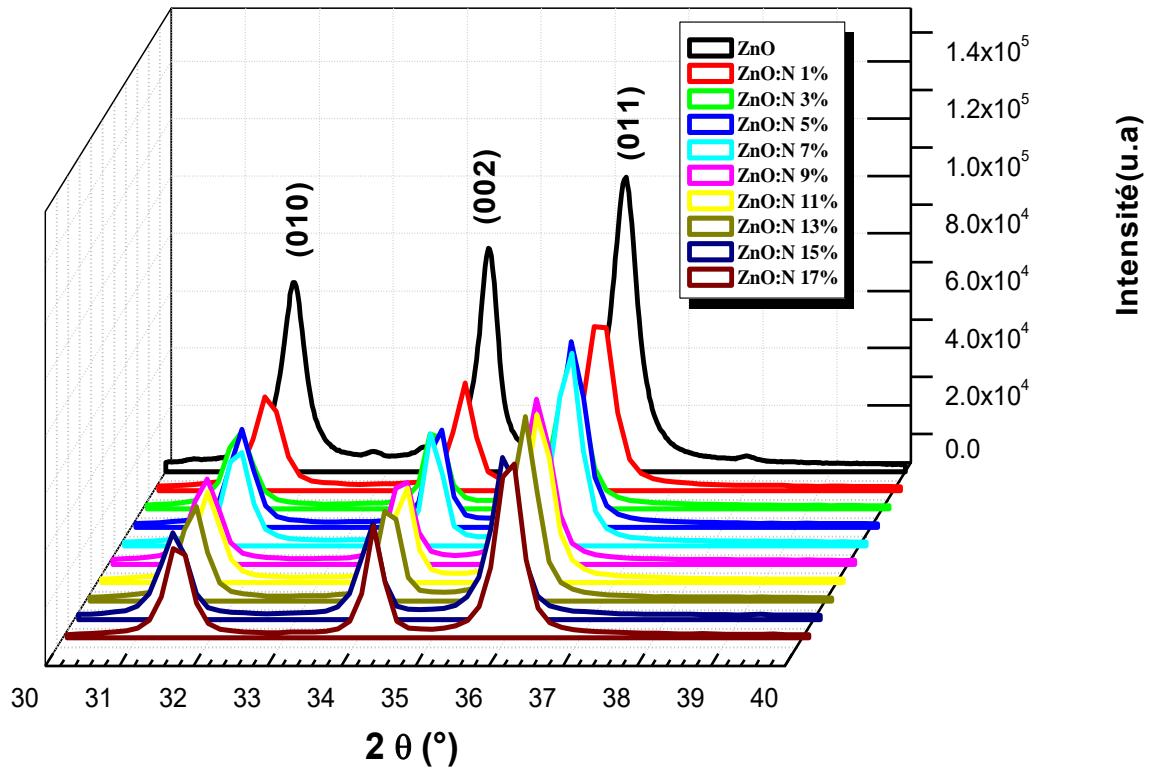


Figure V.2 : Evolution des pics de diffraction (010);(002)et (011) des films de ZnO:N.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

La figure V.2 représente un zoom de l'évolution des pics de diffraction les plus intenses (010), (002) et (011) entre les deux angles 30° -40° des couches minces de ZnO:N déposés en fonction du taux du dopage (at%). L'ajout de l'azote entraîne un décalage de ces pics par rapport au ZnO pur vers les petits et les grands angles traduisant un changement des paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$  sont calculés en utilisant les relations suivantes [41]:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left( h^2 + hk + \frac{l^2}{(c/a)} \right)} \quad \text{et}$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3(a/c)^2} (h^2 + hk + l^2)}$$

Les valeurs calculées, sont résumées sur le tableau V.1, l'erreur est estimée de l'ordre de 0.001 Å:

<i>Echantillons</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Position du pic (002)(°)</i>	<i>La largeur à mi-Hauteur(°) FWHM</i>	<i>La taille des grains(nm)</i>	<i>La contrainte résiduelle <math>\sigma</math> (<math>10^9</math>)Pa</i>
<i>ZnO pur</i>	3.251	5.213	34.36	0.3252	29	-0.31
<i>ZnO:N 1%</i>	3.261	5.232	34.19	0.3206	29	-1.16
<i>ZnO:N 3%</i>	3.274	5.268	33.95	0.3188	30	-2.77
<i>ZnO:N 5%</i>	3.264	5.247	34.14	0.3062	31	-1.85
<i>ZnO:N 7%</i>	3.257	5.232	34.23	0.2843	33	-1.16
<i>ZnO:N 9%</i>	3.270	5.268	33.97	0.3444	27	-2.74
<i>ZnO:N 11%</i>	3.262	5.247	34.15	0.3063	31	-1.83
<i>ZnO:N 13%</i>	3.266	5.250	34.10	0.3152	30	-2.00
<i>ZnO:N 15%</i>	3.272	5.263	34.00	0.3122	30	-2.55
<i>ZnO:N 17%</i>	3.260	5.236	34.21	0.28316	33	-1.34

**Tableau V.1** Variation des paramètres de la structure des films minces de ZnO:N.

## CHAPITRE V

Ming-Lung Tu et al.[1] ont étudié les couches minces de ZnO dopées N déposés par pulvérisation cathodique et ils ont trouvés l'apparition des pics de Nitrure de Zinc ( $Zn_3N_2$ ) par l'augmentations du dopant N. Dans notre cas , Aucune phase secondaire n'a pu être détectée telle que le Nitrure de Zinc et cela est confirmé par l'absence du pic (004) ( $2\theta=52.93^\circ$ ) de  $Zn_3N_2$  [2]. On peut facilement constater que l'incorporation du N comme élément dopant n'affecte pas le réseau de ZnO.

- **La taille des grains**

La taille moyenne des cristallites donnée dans le tableau V.1 est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer donnée dans le chapitre IV:

$$D(nm) = \frac{c\lambda}{B \cos \theta}$$

avec  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  la  $K\alpha$  du Cu

B= FWHM (rad) largeur à mi-hauteur du pic considéré. Un exemple de déconvolution est représenté sur la figure V.3.

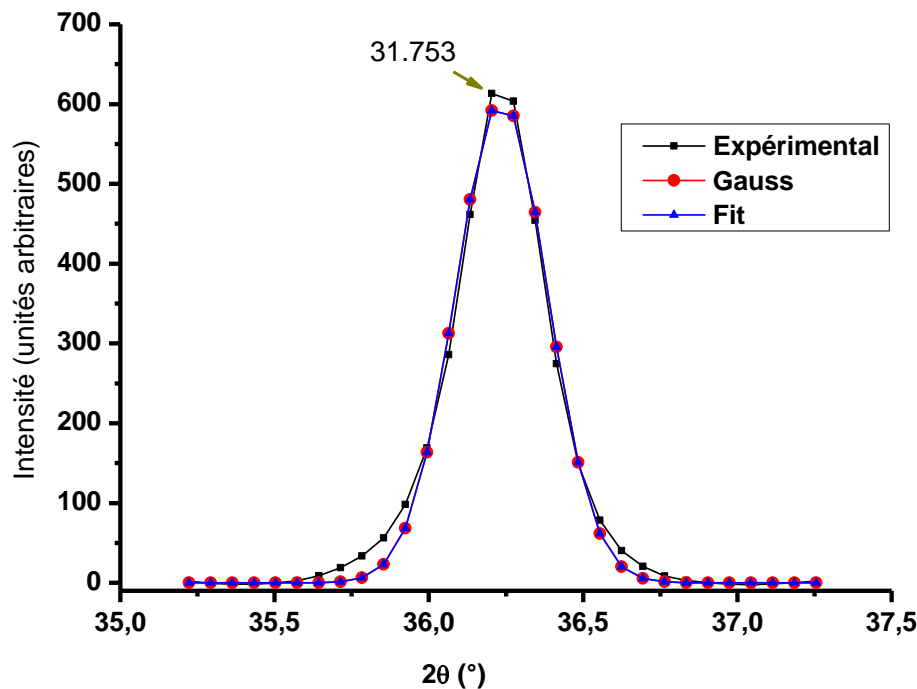
$\theta$  = angle de diffraction en radian.

Avec : degré en radian il faudrait multiplier par :  $1.745329 \times 10^{-2}$

$c$  est un facteur de forme qui vaut : 1 si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en effet utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule : 0.89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur ; c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise la valeur arrondie 0.9.

La taille des grains varie entre 27 nm et 33 nm pour les différentes couches de ZnO dopé N, Cependant, aucune tendance ne peut être dégagée dans l'évolution de la taille de cristallites en fonction de la concentration en Azote.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion



### • Les contraintes

Le décalage angulaire des pics de diffraction observé durant l'enregistrement des spectres de la DRX indique la présence de contraintes dans les couches déposées (tableau V.1). Par ailleurs, ce léger déplacement est lié à un état de contraintes dans le matériaux estimées par la relation [41]:

$$\sigma(Pa) = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{solide}}{c_{solide}} \right)$$

D'une manière générale, on peut identifier deux catégories de contraintes internes :

- les contraintes extrinsèques dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches minces et du substrat (contraintes thermiques);
- les contraintes intrinsèques spécifiques au matériau.

Les contraintes totales sont donc une superposition des contraintes extrinsèques et intrinsèques. Les valeurs des contraintes apparaissant dans nos couches minces sont situées entre  $-0.31(GPa)$  et  $-2.77(GPa)$ . Le signe de la contrainte résiduelle indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) parallèles à l'axe c, ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de la couche (axe c).

**V.1.2 Résultats de profilométrie**

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince adhère parfaitement au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier a un grand effet sur les propriétés de la couche.

Le tableau V.2, résume les résultats de mesures des épaisseurs de nos échantillons ZnO pur et dopés Azote déposées sur des substrats de verre et de silicium . Les épaisseurs varient entre 0.1 à 0.3  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons que les épaisseurs ne varient pas avec le contenu en N et cela est lié directement à:

- la quantité de vapeur créée, donc à la durée du dépôt.
- la distance du bec ramenant l'aéro-solution et le substrat.
- la disposition des substrats sur la plaque chauffante.
- le gradient de température normal à la surface du substrat.

N(at %)	Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )	
	Substrat Si	Substrat Verre
0	0.320	0.233
1	0.488	0.312
3	0.275	0.316
5	0.340	0.350
7	0.387	0.350
9	0.314	0.308
11	0.110	0.105
13	0.270	0.350
15	0.270	0.310
17	0.200	0.240

*Tableau V.2 : Epaisseurs de nos films déposés sur les substrats de verre et sur ceux du silicium.*

### V.1.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR

Les spectres de transmission optique des films, élaborés avec différents taux de dopage en azote, sont fortement transparents dans un large domaine de longueur d'onde. Dans le domaine visible et proche infrarouge, les échantillons présentent une transmission  $T_{\text{moyenne}}$  variant entre 92 et 87 % (Figure V.4), avec une valeur maximale de  $T$  mesurée dans le film ZnO pur. Cette valeur de transmission indique la bonne qualité de nos couches et cela est dû à une faible épaisseur de la couche (de l'ordre de  $0.1 \mu\text{m}$ ), ce qui veut dire une faible diffusion de la lumière.

L'allure de l'ensemble des spectres de transmission mesurés dans nos échantillons est la même. Les spectres de transmission sont constitués essentiellement de deux régions :

- Une région d'une grande transmittance, pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm rapportée par plusieurs auteurs [3-5], ce qui confère aux films de ZnO le caractère de couches minces transparentes peuvent donc être utilisées comme fenêtres optiques pour les cellules solaires. La présence des franges d'interférences est due à la faible rugosité (une surface de moins en moins rugueuse). Cette faible rugosité cause la diffusion de la lumière au lieu de la réflexion sur l'interface.
- Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 400 \text{ nm}$ . Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

Ces résultats montrent bien que les films d'oxyde zinc élaborés peuvent être utilisés comme des contacts transparents dans les cellules solaires.

Le tableau V.3 présente la variation de la moyenne de transmission dans le domaine visible proche infrarouge (Uv-Vis-NIR). La tendance est que la moyenne de transmission décroît avec l'accroissement du taux de dopage. Cette diminution est causée par la diffusion des photons aux joints de grains qui sont due à la présence de l'azote. Sachindranath et al [6], ont observé qu'il y a une décroissance de la transmission avec l'incorporation de N dans ZnO sous forme couches minces obtenues par le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

## CHAPITRE V

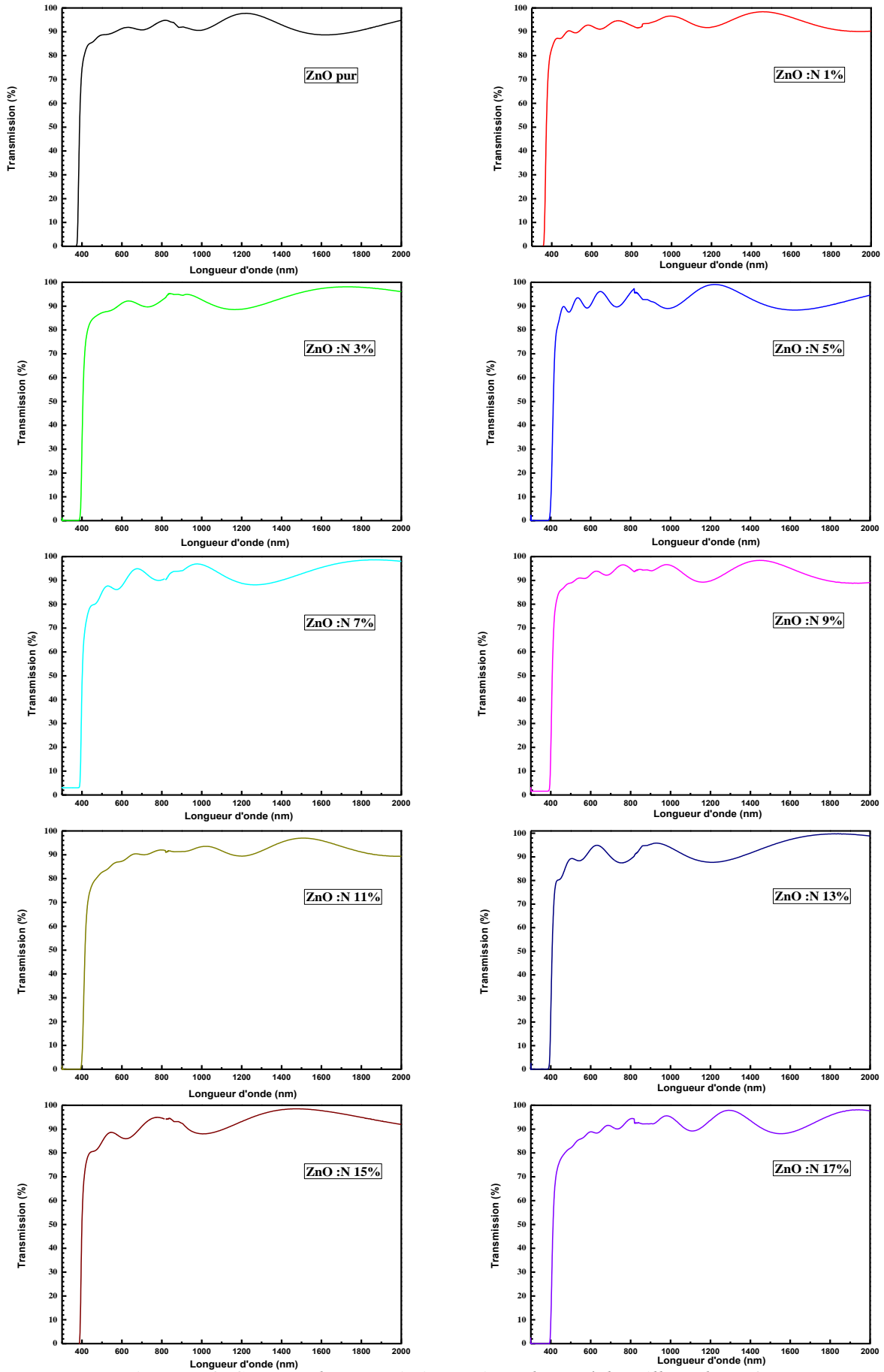


Figure V.4 : Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO:N.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

À partir des spectres de transmission; nous avons déduit le gap optique  $E_g$  de nos films suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Nous avons la variation du gap en fonction du taux de dopage en Azote. La figure V.5 montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour des couches minces ZnO non dopé et ZnO dopé N. Nous admettons que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ . Le point d'intersection avec l'axe horizontal  $h\nu$  indique la valeur du gap.

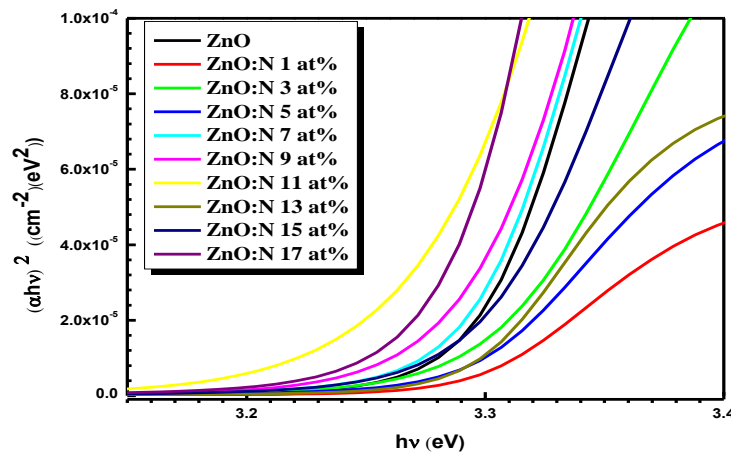


Figure V.5 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des films ZnO:N.

Nous avons représenté sur le tableau V.3, les valeurs du gap optique  $E_g$  obtenues à partir des spectres de transmission.

sur le tableau V.3, Nous remarquons une variation substantielle des valeurs du gap optique  $E_g$  de nos couches (entre 3.30 eV et 3.28 eV). Pour plus de clarté, la variation de gap optique indique que le dopage peut résulter d'une contrainte induite par la concentration des ions d'azote dans les couches minces de ZnO:N. Renu Kumari et al. [7] ont synthétisé les nanoparticules de ZnO:N par voie chimique et ils ont suggéré que le changement du gap optique  $E_g$  est due à un effet de taille de confinement pour les nanoparticules, tandis que Sudhakar Sheta et al [8] ont déposé les films de ZnO codopé Al-N et ils ont reporté que la diminution du gap optique avec l'augmentation du N est causée par la diminution de la concentration des défauts par l'incorporation du N dans la matrice du ZnO [8].

<i>Echantillons</i>	<i>T moyenne (%)</i>	<i>Gap optique (eV)</i>	<i>Energie d'Urbach (meV)</i>
<i>ZnO pur</i>	92.11	3.29	67
<i>ZnO:N 1%</i>	91.34	3.29	61
<i>ZnO:N 3%</i>	90.2	3.30	70
<i>ZnO:N 5%</i>	90.22	3.28	63
<i>ZnO:N 7%</i>	89.54	3.29	62
<i>ZnO:N 9%</i>	89.35	3.30	69
<i>ZnO:N 11%</i>	89.12	3.28	89
<i>ZnO:N 13%</i>	89.05	3.29	90
<i>ZnO:N 15%</i>	88.98	3.29	70
<i>ZnO:N 17%</i>	87.7	3.29	61

**Tableau V.3 : Résumé des résultats optiques obtenus.**

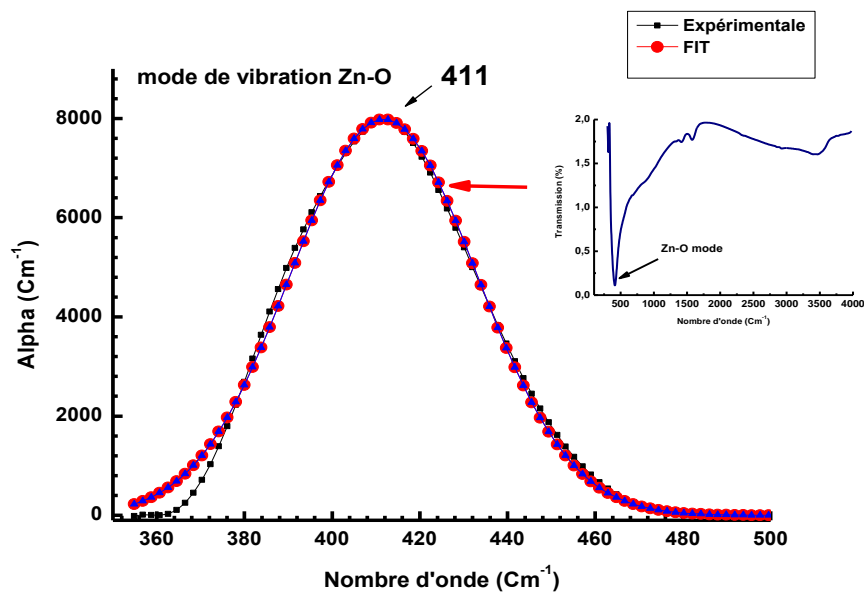
De même nos valeurs de l'énergie d'Urbach sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0,08-0,1 eV) [9]. Srikant *et al* ont interprété l'énergie d'Urbach  $E_u$  comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la largeur de la bande interdite. La diminution de  $E_u$  montre qu'en effectuant un traitement thermique des couches le désordre structural diminue et que la stoechiométrie s'améliore [10]. Natsume *et al* ont pu proposer une explication concernant cette variation des états localisés provenant des niveaux donneurs des atomes interstitiels de zinc [11].

#### **V.1.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge est utilisée depuis une certaine d'année pour identifier et quantifier les différent composés présents dans l'atmosphère. C'est une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimique de façons nom ambiguë car tous les composés chimiques, sauf les atomes et les molécules diatomiques symétriques possèdent un spectre vibrationnel propre pour chaque composé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le tracé sur la figure V.8 représente les spectres

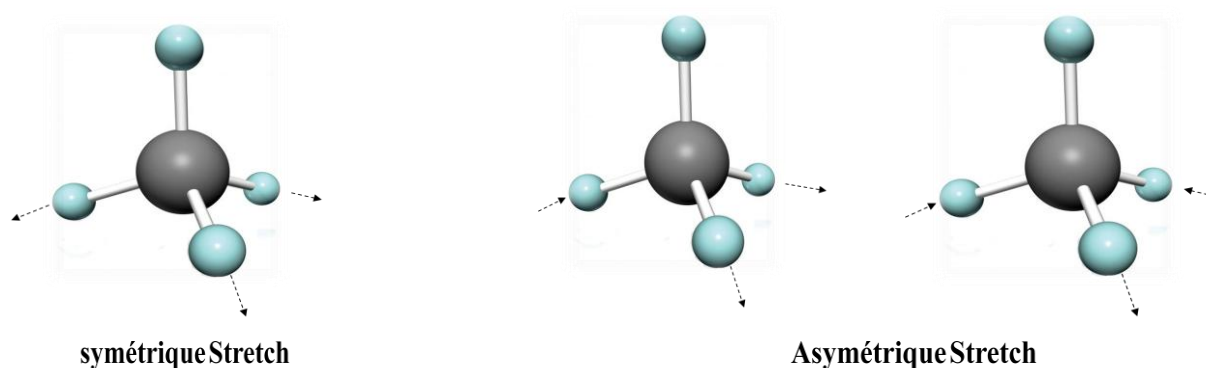
## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

d'infrarouges en mode absorption obtenus respectivement pour les différents taux de dopage par Azote de ZnO en couches minces, déposées sur des substrats de Silicium (Si). Sur tous nos spectres, la contribution des liaisons Zn-O entre 450 et 500  $\text{cm}^{-1}$  qui sont les modes optique des phonons actives en infrarouge [12-15]. Un exemple de déconvolution est représenté sur la figure V.6.



*Figure V.6: Exemple de déconvolution de la bande du mode de vibration des phonons Zn-O en une gaussienne.*

La contribution des liaisons Zn-O entre 450 et 500  $\text{cm}^{-1}$  a été observée aussi par X.Q. Wei [16] et il a mentionné que cette bande est attribuée à l'absorption des vibrations de flexion de la liaison Zn-O. Van Dijken et al [17] ont étudié les propriétés structurales et optiques de couches minces de ZnO dopées par Al et élaborées par la méthode sol-gel et ils ont observé une bande autour de 396  $\text{cm}^{-1}$ . Elle a aussi été observée par d'autres chercheurs [18] pour des couches minces de ZnO dopées par Co. Le décalage constaté est probablement dû aux différences dans la méthode d'élaboration des couches minces de ZnO. Une bande principale est observée entre 1400 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétriques des groupes carboxyle (C=O); un schéma de principe est représenté sur la voir figure V.7.



**Figure V.7 : Schéma du mode d'étirement (stretching) le long de l'axe de la liaison entre deux atomes.**

La bande d'absorption autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est due au mode d'étirement (stretching) des liaisons O-H, nous remarquons par contre la contribution des liaisons C-H autour  $2700\text{ cm}^{-1}$  cela suggère que l'origine de ces molécule est due aux solvants impliqués dans les préparations de nos solutions, l'acétates utilisés et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt . Les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), montrent l'effet marquant du taux de dopage et cela par la bande d'étirement (stretching) des liaisons O-C-O (voir figure V.7). Ces composés proviennent systématiquement de l'acétate d'ammonium utilisés celui du zinc. Par ailleurs l'absence total des contributions de N-O<sub>2</sub> (entre  $1300$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres indique bien l'absence de formation des complexe C-NO<sub>2</sub> du à le présence de l'atome de N dans la maille hôte de ZnO. Le mode de vibrations anti-liants N-H apparaissent autour de  $3050\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le mode de vibration C-N est présent autour de  $1320\text{ cm}^{-1}$  dans les couches dopées azote.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

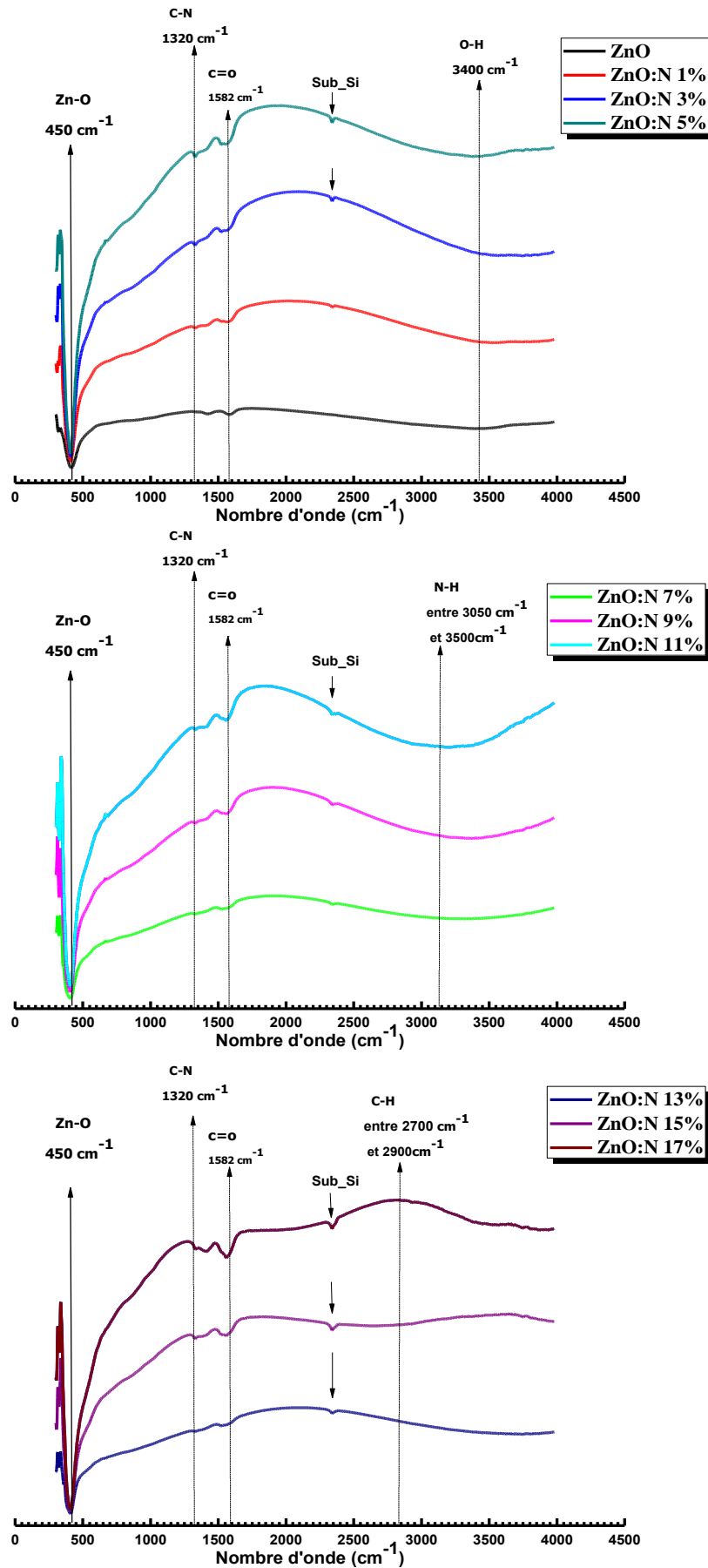


Figure V.8 : Spectres absorption Infrarouge des couches minces de ZnO:N déposées sur des substrat de silicium.

## V.1.5 Propriétés électriques

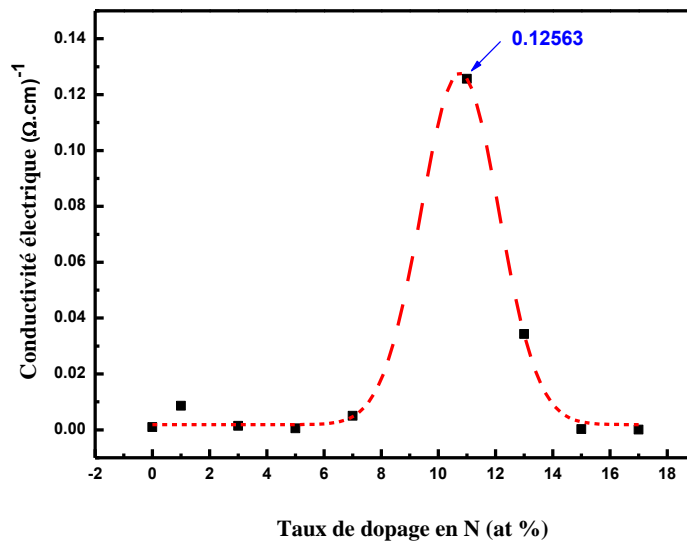
Les propriétés électriques de nos échantillons de ZnO pur et dopé Azote sous forme couches minces sont déterminées en utilisant la technique de deux pointe décrit précédemment.

<i>Echantillons</i>	<i>Résistance (<math>\Omega</math>).10<sup>6</sup></i>	<i>Epaisseur (<math>\mu</math>.m)</i>	<i>Résistivité électrique (<math>\Omega</math>.cm)</i>	<i>Conductivité électrique (<math>\Omega</math>.cm)<sup>-1</sup>.10<sup>-4</sup></i>
<i>ZnO pur</i>	8.13	0.233	1079.74	9.26
<i>ZnO:N 1%</i>	0.653	0.312	116.12	86.1
<i>ZnO:N 3%</i>	3.96	0.316	704.24	14.2
<i>ZnO:N 5%</i>	10.5	0.350	2094.75	4.77
<i>ZnO:N 7%</i>	1.1	0.350	199.5	50.1
<i>ZnO:N 9%</i>	454.8	0.308	17556	0.56
<i>ZnO:N 11%</i>	0.13	0.105	7.96	1256.3
<i>ZnO:N 13%</i>	0.14	0.350	29.127	343.3
<i>ZnO:N 15%</i>	24.1	0.310	4258.47	2.34
<i>ZnO:N 17%</i>	100	0.240	13680	0.730

*Tableau V.4 : Mesures électriques des couches minces de ZnO:N*

Le tableau (V.4) représente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO dopé Azote. On remarque que la valeur de la conductivité électrique de ZnO non dopé est de  $9.26 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Cette valeur augmente à  $0.125 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour la couche mince de ZnO dopé 11% N (figure V.9), puis diminue en augmentant la concentration du dopant. Il existe également dans la littérature, de nombreux résultats expérimentaux de dopage azote qui mettent en évidence la substitutions d'atome de N avec le atome de Zn plus les vacances d'oxygène (des complexes  $N_{Zn} - V_{O^+}$ ) [19]; la substitution  $N_{O}$  avec la présence des vacances d'oxygène (des complexes  $N_{O} - V_{O^+}$ ) [20].

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion



*Figure V.9 : Variation de la conductivité électrique en fonction du taux du dopage par L'azote .*

Pour notre cas ,L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration en N peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des vacances d'oxygène  $V^{0+}$  créées par l'incorporation de l'atome de N dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de  $Zn^{2+}$  d'un coté , ou dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de l'anion de  $O^{2-}$  d'un autre coté . L'accroissement de la concentration en N produit une diminution de la conductivité (élévation de la résistivité), ce qui est probablement dû à une diminution de la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'atome de l'azote.

Cette augmentation de la résistivité électrique peut être aussi expliquée par l'amplification des mécanismes de diffusion (vibration d' atomes, dislocations, joints de grains, impuretés ionisées et impuretés neutres) due aux forts taux de dopage. Toutefois, la valeur minimale de la résistivité obtenue dans notre travail est du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature de valeur de : 1.20  $\Omega \cdot \text{cm}$  [21] et 3.12  $\Omega \cdot \text{cm}$  [22] en utilisant d'autres techniques de dépôt .

## V.2 Couches minces de ZnO:Mg

## V.2.1 Résultats de profilométrie

Le tableau V.5, résume les résultats de mesures des épaisseurs de nos échantillons ZnO dopés magnésium. Les épaisseurs varient entre 0.1 à 0.3  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons que les épaisseurs ne varient pas avec le contenu en Mg et cela est dû principalement à la distance du bec ramenant l'aéro-solution et le substrat, la disposition des substrats sur la plaque chauffante, le temps de dépôt qui est un paramètre très important, ainsi que le gradient de température normal à la surface du substrat.

$C_{\text{Mg}}(\text{at } \%)$	Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )	
	Substrat Si	Substrat Verre
<b>0</b>	0.320	0.233
<b>1</b>	0.127	0.197
<b>3</b>	0.255	0.263
<b>5</b>	0.314	0.264
<b>7</b>	0.121	0.395
<b>9</b>	0.730	0.284
<b>11</b>	0.274	0.261
<b>13</b>	0.241	0.359
<b>15</b>	0.188	0.143
<b>17</b>	0.347	0.388

*Tableau V.5 : Epaisseurs de nos films déposés sur les substrats de verre et sur ceux du silicium.*

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

### V.2.2 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersif en énergie (EDS)

Sur la figure V.10, nous avons représenté des images MEB d'un de nos échantillons déposé avec un taux de dopage de 5 at% ; avec différentes échelles afin de voir la morphologie de nos films.

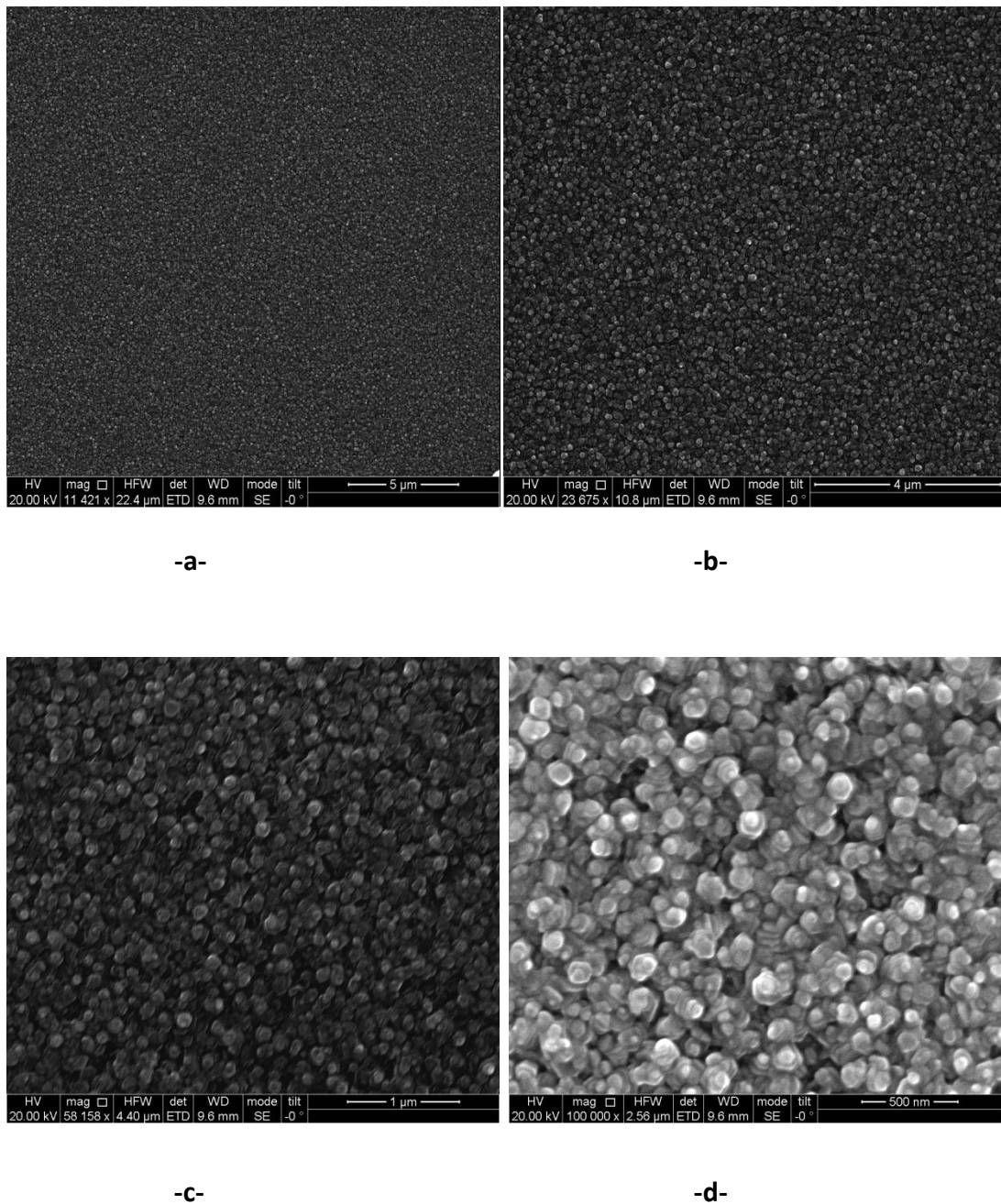
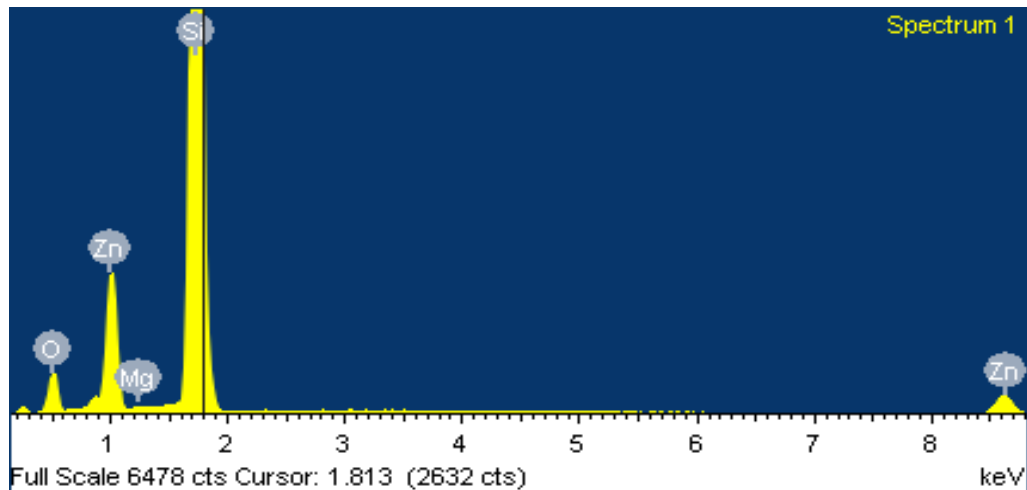


Figure V.10 : Images MEB du films minces ZnO :Mg avec  $C_{Mg} = 5 \text{ at\%}$ .  $5 \mu\text{m}$  (a),  $4 \mu\text{m}$  (b),  $1 \mu\text{m}$  (c),  $500 \text{ nm}$  (d).

Nous remarquons sur l'image MEB prise à l'échelle de 4 et 5 µm que le dépôt est uniforme et homogène tout en présentant des nanostructures de formes dites « stalagmites » que nous observons sur les images (c) et (d) ainsi qu'une bonne homogénéité à relativement grande échelle. A partir de la figure V.10.d, la taille des grains estimés et de valeur D=100 nm. Cette valeur est de même ordres aux valeurs obtenues a partir des mesures de diffraction des rayon X dans la partie précédentes de couche minces de ZnO dopés azote, déposée par la même technique Spray pyrolyse ultrasonique.

Les mesures par analyse dispersif en énergie EDS, nous ont confirmé que la préparation de la solution de départ (dopant et dopé) avec les différents taux de dopage sont en bon accord avec les résultats de l'EDS. Sur la figure V.11, est présenté les différents constituants avec leurs proportions atomiques dans un de nos films de ZnO :Mg avec un taux de dopage en magnésium de 5 at%. En faisant le rapport : Proportions atomiques de Mg/ Proportions atomiques de Zn =  $(0.28/5.86) = 0.047$  qui se rapproche de 5 at% de magnésium dans cet échantillon. Il faut tenir compte que l'EDS est une technique de mesure très localisée et de ce fait cet écart de 0.3 at% est admissible.



Element	Weight%	Atomic%
O K	6.11	27.33
Mg K	0.08	0.28
Si K	26.14	66.56
Zn K	5.35	5.86
Totals	37.68	100

Figure V.11 : Résultats de l'EDS.

### V.2.3 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR

La figure V.12 représente les différents spectres de transmission du  $Zn_{(1-x)}Mg_xO$  avec  $x$  compris entre 0 et 0,19. On peut noter une transmittance importante ( $\geq 95\%$ ) pour les couches minces de ZnO pur et dopé Mg, dans le domaine visible indique que nous avons une forte transmission, ce qui traduit une bonne transparence et qualité des films. Aucune tendance particulière quant à l'amélioration de la transmittance avec le dopage en magnésium n'a été noté, contrairement aux résultats obtenus par Ning et al. [23] sur des films de ZnO:Mg obtenus par sol-gel. Due à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolette (Au delà de 415 nm  $\sim$  3 eV), L'effet du taux de dopage en Mg n'est pas apparent sur les spectres de transmission dans cette région.

À partir des spectres de transmittance, on peut déduire le gap optique  $E_g$  de nos films suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. La figure V.13 montre le tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie pour des couches minces ZnO non dopé et ZnO dopé Mg. Nous rappelons que la largeur de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut être déterminée par extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ . Le point d'intersection avec l'axe horizontal  $h\nu$  indique la valeur du gap.

La valeur du band gap du ZnO de 3,29 eV est comparable à celles présentes dans la littérature, en fonction de la technique de dépôt utilisée. On remarque sur la figure V.14 l'augmentation du band gap avec le dopage en magnésium. Cette tendance vers les grandes valeurs de  $E_g$  est également en accord avec la littérature [24], [26], [28,29], [31-35].

L'augmentation de  $E_g$  avec l'augmentation de  $C_{Mg}$  suggère une substitution uniforme des ions de  $Zn^{2+}$  par ceux des ions de  $Mg^{2+}$  dans le réseau [25]. Le décalage vers le bleu près de bord d'absorption provient de l'effet Burstein-Moss [27], [30], [36,37]: (1) le dopage de films de ZnO avec Mg augmente la concentration des porteurs générés par les vides laissés par les atomes d'oxygène; (2) l'augmentation des vacances d'oxygènes et des électrons apparaît, laissant ainsi le niveau de Fermi se déplacer dans la bande de conduction faisant accroître la densité de charge qui apparaît avec l'augmentation de la largeur de la bande interdite. (3) le remplissage du bande de conduction provoque le déplacement vers le bleu ou le « Blue shift » qui indique essentiellement que le dopage par les atomes Mg affecte le bord d'absorption due aux ions  $Mg^{2+}$  incorporés dans la matrice hôte du ZnO.

## CHAPITRE V

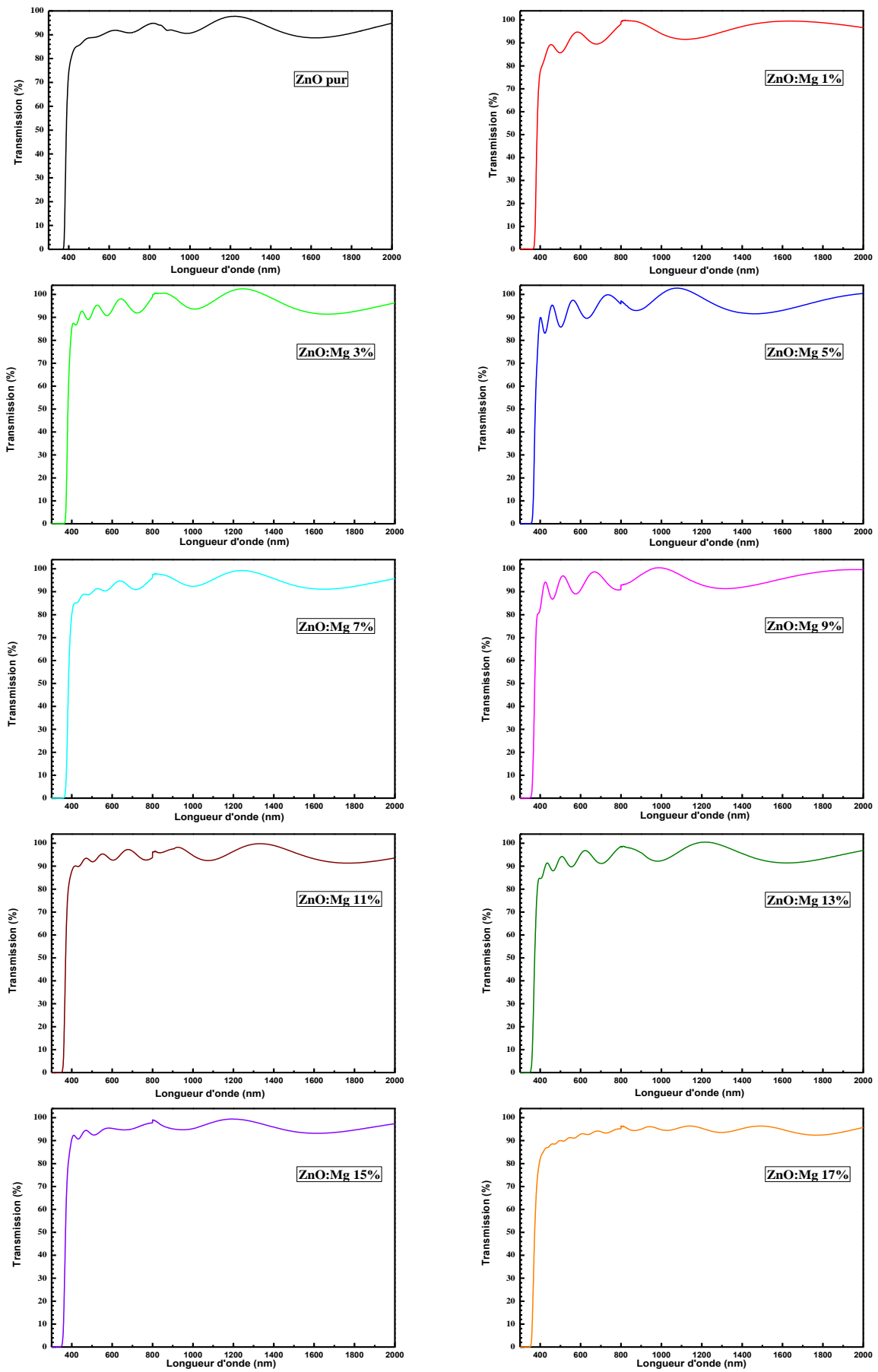


Figure V.12 : Spectres de transmission optique de nos échantillons de ZnO :Mg.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

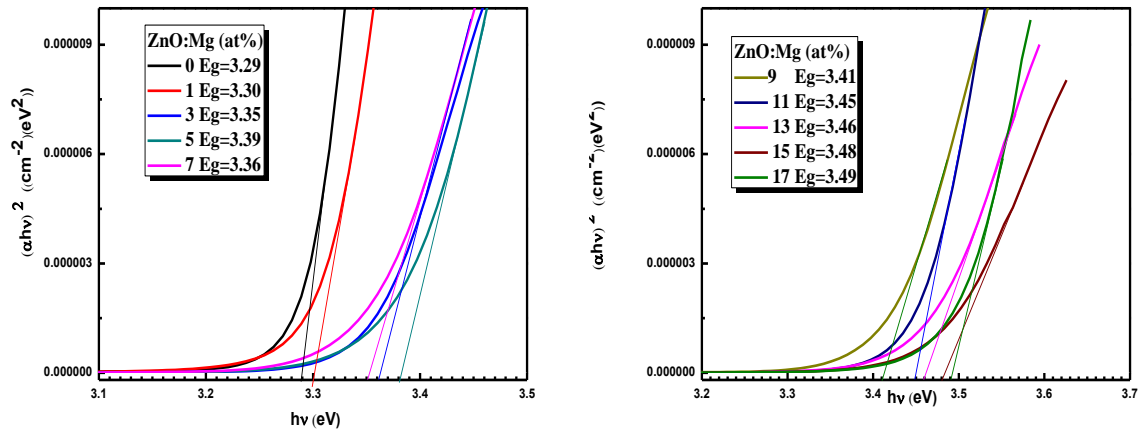


Figure V.13 : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des films de ZnO:Mg.

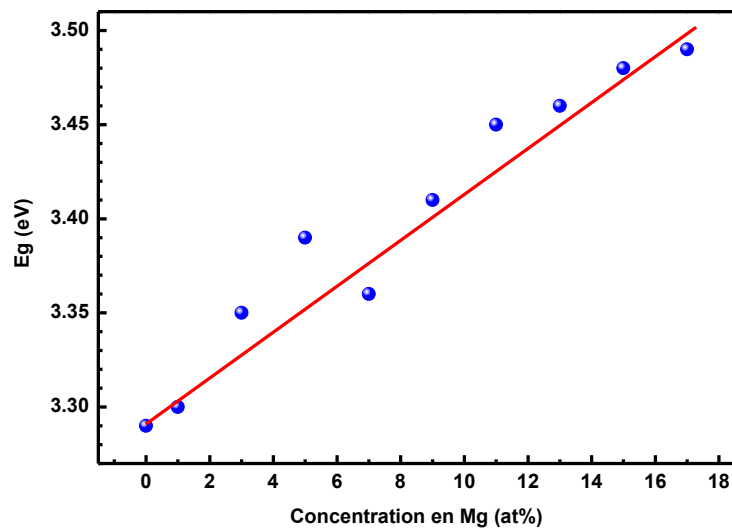


Figure V.14 : Variation du gap optique en fonction du taux de dopage en Mg.

### V.2.4 Résultats de la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier des échantillons préparés de ZnO dopé Mg sont enregistrés dans la région  $300\text{ cm}^{-1}$  - $4000\text{ cm}^{-1}$ . Cette région spectrale englobe plusieurs modes d'étirage importants impliquant de l'hydrogène lié au carbone et d'oxygène [39,40]. La figure V.15 représente les spectres absorption Infrarouge des couches minces de ZnO:Mg.

Une large bande d'absorption a été observée autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est probablement due au mode d'étirement des liaisons O-H [39,40].

Des calculs théoriques [42,43] prédisent que les vibrations O-H dans ZnO allant  $3216\text{ cm}^{-1}$  - $3644\text{ cm}^{-1}$ , selon la configuration et le nombre d'atomes d'hydrogène dans le complexe.

nous remarquons aussi la contribution des liaisons C-H autour  $2900\text{ cm}^{-1}$  cela suggère que l'origine de ces molécules est due aux solvants impliqués dans les préparations de nos solutions, l'acétate utilisé et quelque peu de l'eau adsorbé après dépôt.

deux petites bandes principales sont observées entre  $1400$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondant probablement aux modes d'étirement (stretching) symétriques et asymétriques des groupes carboxyle (C=O).

Nous remarquons aussi dans cette région ( $1400\text{ cm}^{-1}$  - $1600\text{ cm}^{-1}$ ) des pics d'absorption plus nets à partir du taux de 9 at% de Mg. Jai Singh et al [38] ont rapporté que la bande entre  $1426\text{ cm}^{-1}$  - $1435\text{ cm}^{-1}$  est due au mode d'étirement Mg-O dans leurs échantillons de ZnO:Mg nano-fils préparés par évaporation thermique.

Sur tous nos spectres nous remarquons la contribution de la liaison Zn-O apparaît entre  $450$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  qui sont les modes optiques des phonons actifs en infrarouge [44,45,46].

Présentation des résultats expérimentaux et discussion

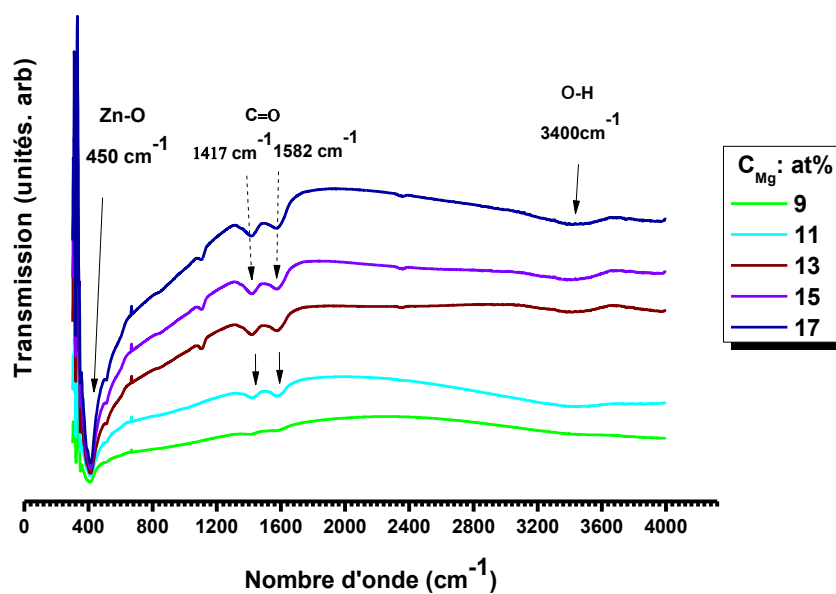
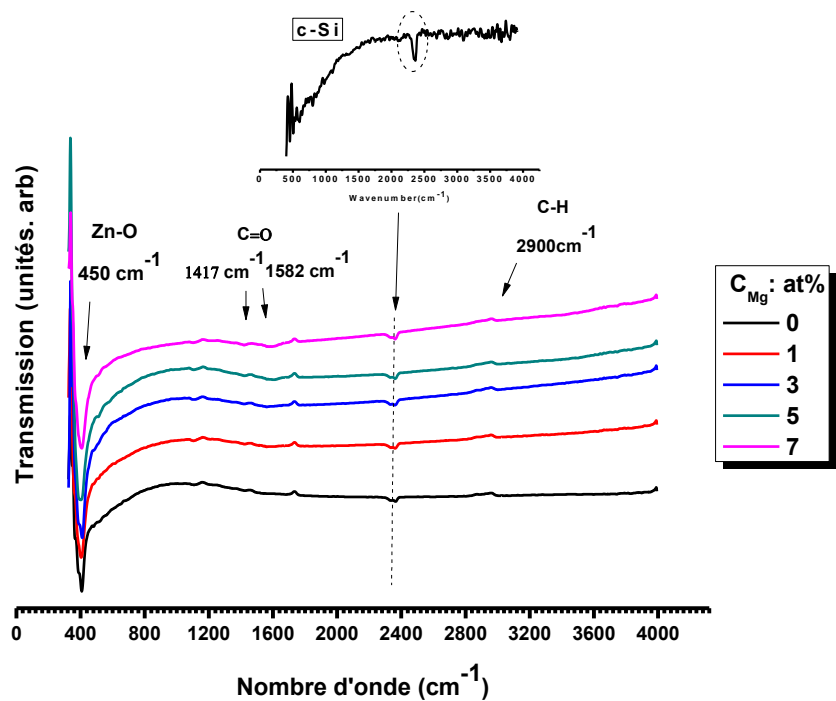


Figure V.15 : Spectres absorption Infrarouge des couches minces de ZnO:Mg déposées sur des substrat de silicium.

V.2.5 Résultats des mesures électriques

Nous avons représenté sur la figure V.16, la variation du courant en fonction de la tension appliquée pour nos films minces. Les résultats indiquent clairement le caractère ohmique de la réponse du film, permettant l'extrapolation de la mesure courant-tension en résistivité.

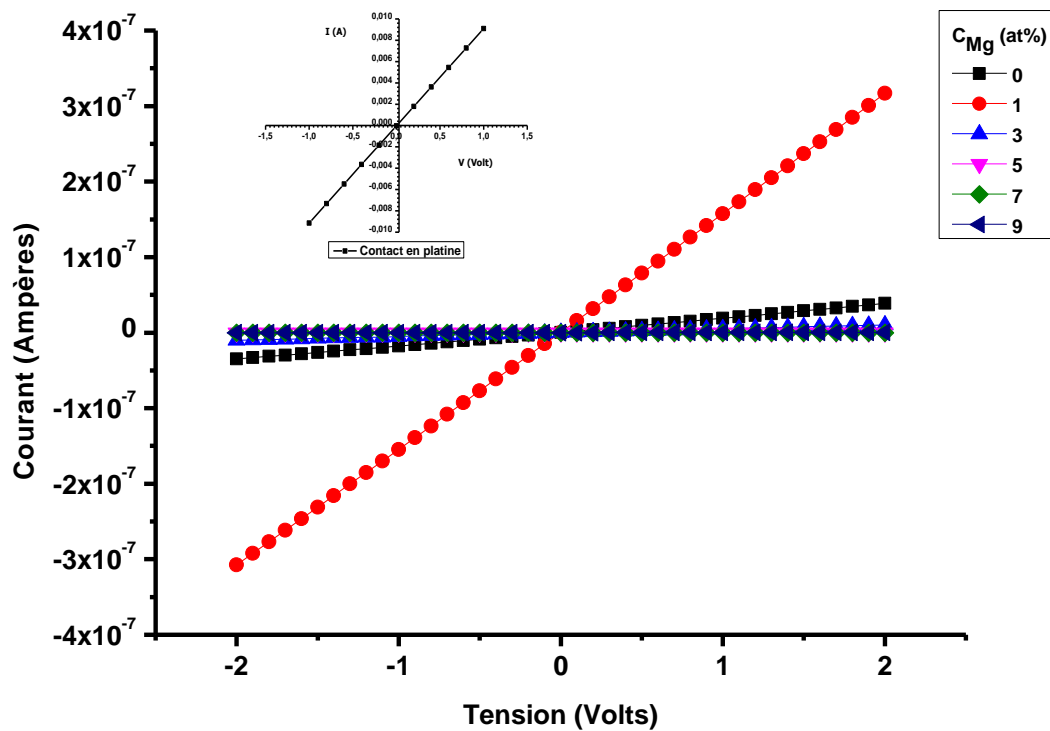


Figure V.16 : Variation du courant en fonction de la tension appliquée. Inset : I-V des contacts de platine utilisé comme métallisation.

Nous avons résumé sur le tableau V.6 les valeurs de la résistivité de nos échantillons. Nous remarquons que la résistivité de nos échantillons de ZnO : Mg augmente légèrement avec le taux de dopage de Mg et à la valeur de  $C_{Mg}$  autour de 3 at% la résistivité augmente brutalement à des valeurs de l'ordre du  $10^6 \Omega.cm$ . Nous avons représenté sur la figure V.17, la variation de la résistivité en fonction du taux de dopage en magnésium.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

$C_{Mg}$ (at%)	Résistivité ( $\Omega.cm$ )
0	5410
1	563
3	20577
5	$2.27 \times 10^7$
7	$1.78 \times 10^6$
9	$2.2 \times 10^6$

Tableau V.6 : Valeurs de la résistivité de nos couches minces.

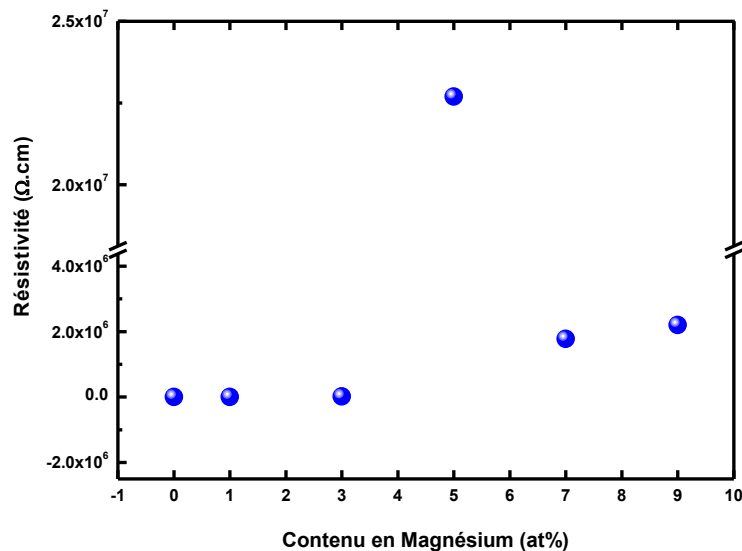


Figure V.17 : Variation de la résistivité en fonction du contenu en Mg dans nos films.

La valeur de la résistivité du film mince avec une concentration de Mg de 5 at% est supérieure à ceux des taux de dopage supérieurs. Nous attribuerons cet effet à la particularité de cet échantillon due aux conditions de sa préparation, puisque la microscopie électronique à balayage, une certaine forme de nanostructure qui à notre avis a un effet sur la conduction ce qui suggère à un phénomène de percolation particulier. Ces résultats nous montrent bien les possibilités de la recherche en physique expérimentale qui nous ouvre une large gamme de possibilités. Les oxydes des types ZnO sont connus pour être applicables dans le domaine des capteurs de gaz, leur résistivité dépendant de l'adsorption de molécules sur la surface [54-56].

### V.3 Couches minces de ZnO dopées Potassium

#### V.3.1 Résultats de la diffraction des rayons X

Pour étudier la structure de nos couches, des diagrammes de diffractions X ont été réalisés. Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fiche (fiche ASTM N° 36-1451) a permis de confirmer la structure wurtzite (groupe d'espace P63mc) de nos dépôts. Cette structure est typique des dépôts de ZnO. Les diagrammes de la figure V.18 sont ceux des dépôts de couches minces d'oxyde de Zinc pur et dopé Potassium 12.5% déposée à 350°C.

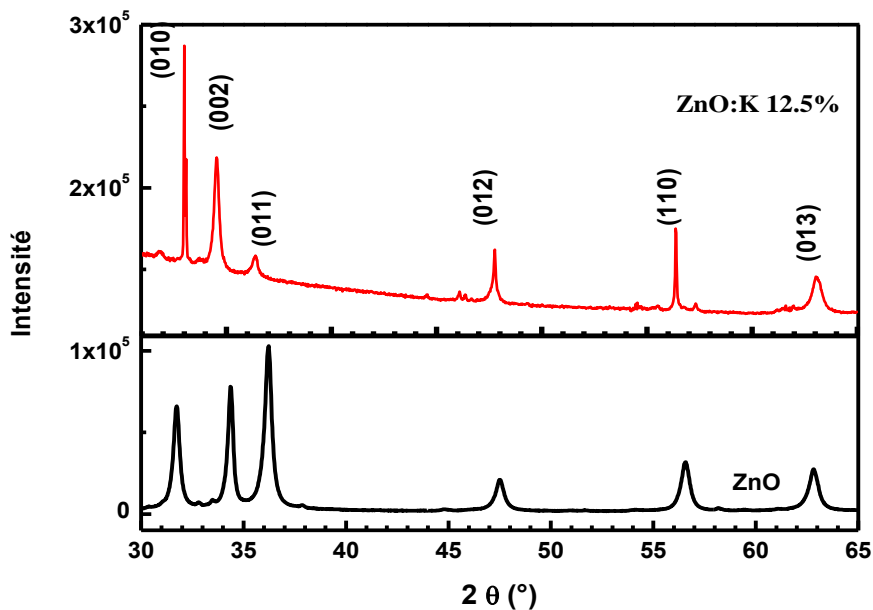


Figure V.18 : Spectres de DRX des couches minces de ZnO pur et dopé K 12.5 at%.

On observe clairement les caractéristique ou bien les pics de diffraction de la structure cristalline wurtzite hexagonale; situés à  $2\theta=31.928^\circ$  ;  $2\theta=34.535^\circ$  ;  $2\theta=36.426^\circ$  ;  $2\theta=47.613^\circ$  ;  $2\theta=56.253^\circ$  correspondant respectivement aux plans : (100), (002), (101),(102), (110) et (013). On remarque le déplacement de la position de ces pics pour le ZnO dopé K et cela montre l'incorporation des atomes de K dans la matrice de ZnO sans vraiment changer la structure. L'introduction des ions de  $K^+$  entraine ainsi des contraintes de structure. Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX.

Le tableau V.7 Résume les Constantes du réseau calculés à partir des résultats de la DRX, la position de l'angle  $2\theta$  et la largeur à mi-hauteur FWHM suivant le plan (002), la Valeur des contrainte et taille moyenne des grains pour les couches de ZnO pur et dopé K.

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

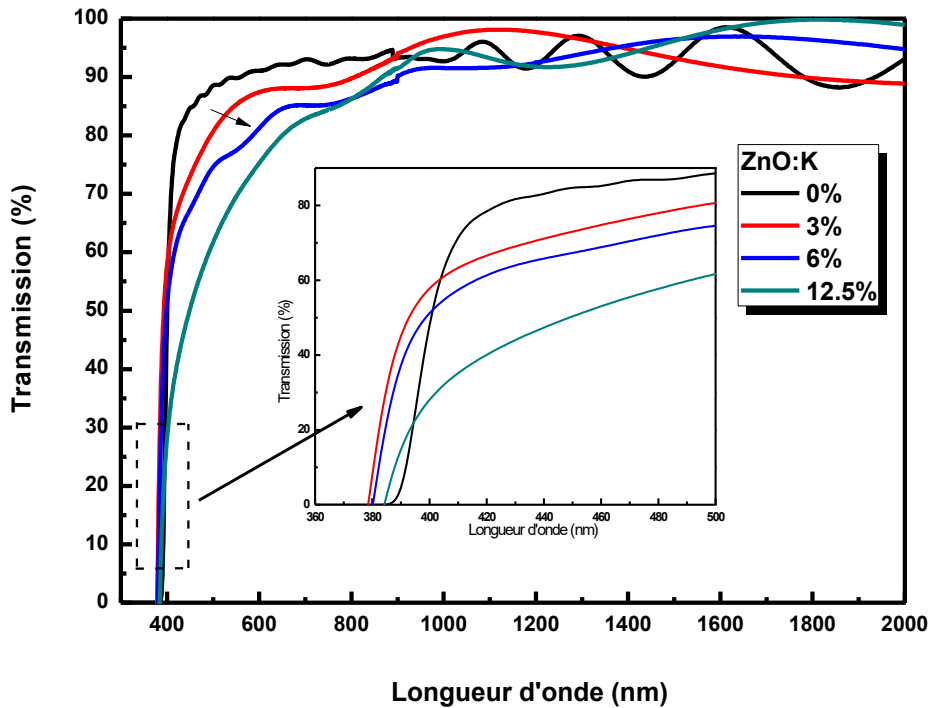
Nous remarquerons sur le tableau V.7, que le paramètre  $c$  de ZnO dopés K est légèrement supérieures à celle de ZnO non dopés. La raison est que le rayon ionique de  $K^+$  (1.31 Å) est plus grand que celui du  $Zn^{2+}$  (0.74 Å). Cette variation du paramètre de maille  $c$  a été observé par Yubin Huang et al [47] et ils ont reporté que les atomes de  $K^+$  se substituent à ceux du  $Zn^{2+}$  pour les forts dopages  $\geq 4$  at%. Kim et al. [48] ont rapporté que les atomes de K préférés d'occuper les sites interstitiels (Ki) pour les faibles dopages. La variation des constantes du réseau et le léger déplacement des pics de diffraction indiquent bien le dopage réel ou mixage du dopant avec la matrice hôte du ZnO. Par ailleurs, ce léger déplacement est lié à un état de contraintes dans les matériaux estimées et présenté dans le tableau V.7.

<i>Echantillons</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>Position du pic (002) (°)</i>	<i>La largeur à mi-Hauteur (°) FWHM</i>	<i>La taille des grains (nm)</i>	<i>La contrainte résiduelle <math>\sigma</math> (<math>10^9</math>) Pa</i>
<i>ZnO Cristallin massif</i>	3.250	5.207	34.41	/	/	/
<i>ZnO pur</i>	3.251	5.213	34.36	0.3252	29	-0.31
<i>ZnO:K 12.5%</i>	3.250	5.245	34.53	0.3053	31	-1.74

*Tableau V.7 : Constantes du réseau calculés à partir des résultats de la DRX.*

### V.3.2 Résultats de la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR

La figure V.19 représente les spectres de transmission des films de ZnO pur et dopé K fabriqué sur un substrat de verre déposée à une température de 350°C. toutes les échantillons sont très transparent dans la région visible à partir de 1,5 à 3,0 eV et ont une bande d'absorption forte dans la région ultraviolette .nous remarquons sur la figure V.19 une diminution de transmission avec l'augmentation du dopant. La bande interdite optique (gap optique) obtenu à partir de la figure V.20 est exposé en fonction de taux du dopage par K à la Figure V.21, où la largeur de bande optique pour l'échantillon 3 at% présente un déplacement vers le bleu ou le « Blue shift », tandis que celles de plus de 3 at% a montré un déplacement vers le rouge ou le « Red Shift ». Le tableau V.8 résume les résultats obtenue à partir des mesures de transmission.



La figure V.19 : Spectres de transmission de ZnO:K

<i>Echantillons</i>	<i>T moyenne (%)</i>	<i>Gap optique (eV)</i>	<i>Energie d'Urbach (eV)</i>
<i>ZnO pur</i>	<b>92.11</b>	<b>3.29</b>	<b>0.06</b>
<i>ZnO:K 3%</i>	<b>90.31</b>	<b>3.38</b>	<b>0.05</b>
<i>ZnO:K 6%</i>	<b>88.63</b>	<b>3.36</b>	<b>0.07</b>
<i>ZnO:12.5%</i>	<b>87.02</b>	<b>3.32</b>	<b>0.08</b>

Tableau V.8 : Les valeurs de la Transmission moyenne, le gap optique et l'énergie d'Urbach obtenus à partir des spectres de transmission de ZnO:Mg en couches minces.

Nous remarquons sur la figure une augmentation du gap optique de 3,29 eV pour ZnO pur vers 3,38 eV pour ZnO:K 3 at% .Les atomes de K préfèrent d'occuper les sites interstitiels ( $K_i$ ) pour les faibles dopages [49] ce qui conduit à une augmentation du nombre de porteurs libres. Et selon l'effet de « Burstein-Moss» [50,51], ces porteurs libres (les électrons) commencent à se rassembler dans les zones inoccupées existant dans la bande de conduction, du plus haut niveau moléculaire inoccupé à un niveau moléculaire inoccupé inférieur, ce qui

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

conduit à une augmentation dans le gap optique ( $E_g$ ). La diminution de l'énergie d'Urbach se traduit par la diminution du désordre structural et l'amélioration de la stœchiométrie [52].

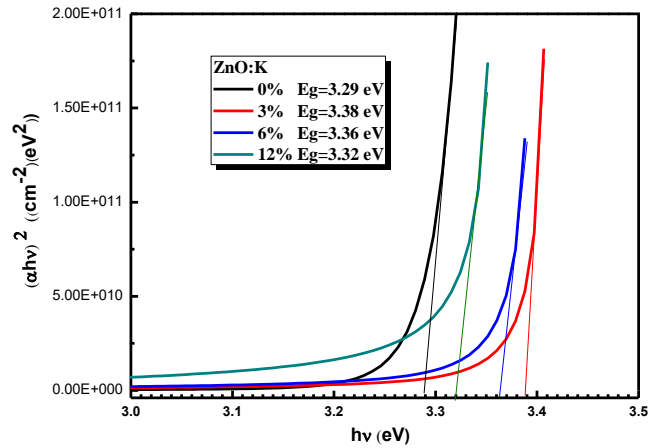


Figure V.20 : Courbe  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour des films ZnO:Mg.

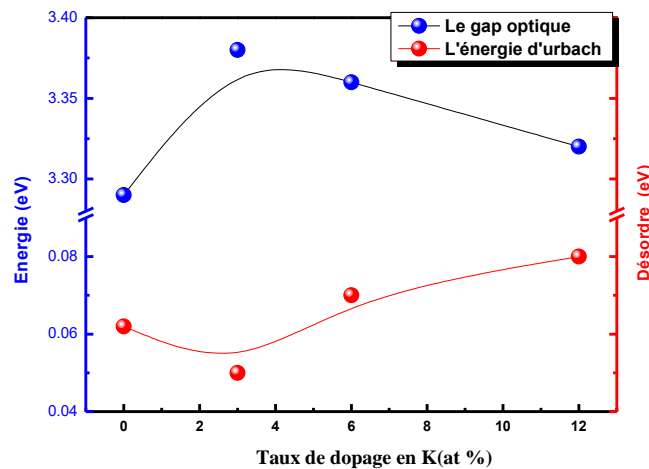


Figure V.21 : Variation du gap optique et le désordre en fonction du taux de dopage en K.

Le ZnO possédant des défauts non intentionnellement introduits. Ces défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts étendus comme les dislocations, ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface [52]. La présence de l'atome de potassium K en position interstitielle peut être diminuée les défauts de cristallinité ainsi que le désordre structural. Makoto Maeda et al [53] ont montré que le dopage de ZnO par K à faible

## CHAPITRE V

concentration améliore la cristallinité, par contre le dopage à forte concentration réduit la qualité de cristal.

Une augmentation de désordre a été observé pour les deux échantillons de ZnO:K 6 et 12,5 at%, les atomes de  $K^+$  se substituent à ceux du  $Zn^{2+}$  pour les forts dopages  $\geq 4$  at% ce qui réduit la qualité de cristal [53]. Les films de ZnO:K à faibles dopage sont de type n ; par contre les films de ZnO:K  $\geq 4$  at% sont de type P [49]. On voit clairement une diminution du gap optique et cela est due au diminution de la concentration des porteurs diminue avec l'augmentation de dopage par K ( $C_k$ ) qui est liées peut être à la conversion de la conductivité de type n vers le type p, et le niveau de Fermi peut être ajustée légèrement par les défauts accepteurs formés.

**Références du chapitre V**

- [1] Ming-Lung Tu, Yan-Kuin Su, Chun-Yang Ma, Nitrogen-doped p-type ZnO films prepared from nitrogen gas radio-frequency magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 053705-4.
- [2] Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr, 25, 21, 134 (1984).
- [3] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54 (1992) 35.
- [4] X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, Z. Sun, B. K. Tay, J. W. Chai, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617.
- [5] Xiaohong Yu, Changzhen Liu, Dawei Meng, Can Lu, Jie Liu, Huixia Li, Yongqian Wang, Junxia Wang, *Materials Letters*, 122 (2014) 234-236.
- [6] Sachindranath Das, Subhasish Patra , Jyoti Prakash Kar , Atanu Roy , Apurba Ray , Jae-Min Myoung . *Materials Letters*161(2015)701–704 .
- [7] Renu Kumari, Anshuman Sahai, Navendu Goswami, Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Progress in Natural Science:Materials International*, 25, 4 (2015) 300–309.
- [8] Sudhakar Sheta, Kwang-Soon Ahn, Todd Deutscha, Heli Wanga, Ravindra Nuggehallib, Yanfa Yana, John Turnera, Mowafak Al-Jassim, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5801–5805.
- [9] V. Srikant et D. R. Clarke, *J. App. Phys*, 81 (1997) 6357.
- [10] N. R. Aghamalyan, I. A. Gambaryan, E. K. Goulanian, R. K. Hovsepyan, R. B. Kostanyan, S. I. Petrosyan, E. S. Vardanyan. A. F. Zerrouk. *Semicond. Sci. Technol*, 18 (2003) 525.
- [11] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*, 372 (2000) 30.
- [12] S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini and V. Sengodan; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 11 (2008) p6-12.
- [13] J. Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenine, *Chem. Phys. Lett* 337-41 (2005) p415.
- [14] Ghulam Hussain, *J. Chem. Soc. Pak*, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [15] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts*, Vol 4. Academic Press, San Diego (1997).
- [16] X. Q. Wei et al, *Materials Chemistry and Physics* 101, 285–290 (2007) .
- [17] A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lum.* 90, 123 (2000).

## CHAPITRE V

- [18] O. Halimi, Thèse doctorat d'état, université Mentouri, Constantine (2005).
- [19] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.-X. Shan, B. Yao, D. Z. Shen, *Physical Review Letters* 108.21 (mai 2012), p. 215501 (cf. p. 156).
- [20] Xinran Nie , Bin Zhang , Jianzhong Wang , Liqun Shi , Zengfeng Di , Qinglei Guo, *Materials Letters* 161 (2015) 355–359.
- [21] H. T. Chang, G. J. Chen, *Thin Solid Films* (2016) doi:10.1016/j.tsf.2016.04.038.
- [22] Narayanan Nripasree, Nangarath Kannoth Deepak, *Materials Science and Engineering B* 211 (2016) 121–127.
- [23] G. Ning, X. Zhao, and J. Li, *J. Optical Materials*, 27(1) :1-5, (2004).
- [24] J. H. Li, Y. C. Liu, C. L. Shao, X. T. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, and X. W. Fan, *Journal of colloid and interface science*, 283(2) :513\_517,(2005).
- [25] Xue-Chao Liu, Er-Wein Shi, Zhi-Zhan Chen, Hua-Wei Zhang, *J. Cryst. Growth* 296 (2006) 135-140.
- [26] X. Zhang, X. M. Li, T. L. Chen, J. M. Bian, and C. Y. Zhang, *Thin Solid Films*, 492(1-2) :248\_252, 2005.
- [27] H. T. Cao, Z. I. Pei, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) p 84.
- [28] P. Bhattacharya, R. R. Das, and R. S. Katiyar, *Thin Solid Films*, 447 : 564\_567, 2004.
- [29] K. Yoshino, S. Oyama, and M. Yoneta, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(2) : 203\_209, (2008).
- [30] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Band* ,*Physical Review B*37 (1988) 10244–10248.
- [31] A. Suryanarayana Reddy, P. Prathap, YPV Subbaiah, KT Ramakrishna Reddy, and J. Yi. Growth and physical behaviour of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  \_lms. *Thin Solid Films*, 516(20) : 7084\_7087,(2008).
- [32] W. Yang, R. D. Vispute, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, *Applied Physics Letters*, 78 : 2787, (2001).
- [33] H. Li, X. Pan, M. Qiao, Y. Zhang, T. Wang, and E. Xie, *J. Vacuum*, 82(5) :459\_462, (2008).
- [34] A. Kaushal and D. Kaur, *J. Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2) :193\_198, (2009).
- [35] Y. F. Lu, H. Q. Ni, Z. H. Mai, and Z. M. Ren, *Journal of Applied Physics*, 88 :498, (2000).

## Présentation des résultats expérimentaux et discussion

- [36] V. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar, ACS, Applied Materials and Interfaces 4 (2012) 2717-2725.
- [37] Z. Li, W. Shen, S. Xue, X. Zu, Colloids and Surfaces A320 (2008) 156–160.
- [38] J. Singh, M. S. L. Hudson, S. K. Pandey, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava ; international journal of hydrogen energy 37 ( 2012) 3748-3754.
- [39] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, third ed, Academic Press, New York, (1990).
- [40] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation, CRC Press, Boca Raton, FL, (1999).
- [41] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L. K. Ono, B. R. Cuenya, H. Heinrich, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) p1895.
- [42] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Boerrnert, C. G. Van de Walle, R. Helbig, Phys. Rev. B 66 (2002) 165205.
- [43] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012.
- [44] J. Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenin, Chem. Phys. Lett 337-41 (2005) p415.
- [45] Ghulam Hussain, J. Chem. Soc. Pak, Vol 31, N°5 (2009) p718.
- [46] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Salts, Vol 4. Academic Press, San Diego,(1997).
- [47] Yubin Huang, Wei Zhou, Ping Wu, Solid State Communications 183 (2014) 31–34.
- [48] S. K. Kim, S. A. Kim, C. H. Lee, H. J. Lee, S.Y. Jeong, C. R. Cho, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 419.
- [49] J. B. Yi, C. C. Lim, G. Z. Xing, H. M. Fan, L. H. Van, S. L. Huang, K. S. Yang, X. L. Huang, X. B. Qin, B. Y. Wang, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 137201.
- [50] A. Mosbaha, S. Abeda, N. Bouhssira , M. S. Aida , E. Tomasella , Materials Science and Engineering B 129 ,p 144–149, (2006).
- [51] H. Abdelkader et al, Revue « Nature & Technologie ». N° 06, P. 25 - 27, (2012).
- [52] Abdellah Moustaghir, Thèse de doctorat « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application a la photo protection du polycarbonate ». Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2004).
- [52] Dimitri Taïnoff, Thèse de doctorat «Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », L'université Claude Bernard - Lyon 1, (2009).
- [53] Makoto Maeda, Hidekazu Ishitobi, Zouheir Sekkat and Satoshi Kawata ,Appl. Phys. Lett. 85, 351 (2004).

# CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

L'oxyde de zinc ZnO, est un semi-conducteur II-VI très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.4 eV), la disponibilité de substrats massifs de grand diamètre ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils). Néanmoins, le développement de ces applications est entravé par la difficulté de doper le matériau de type p.

Dans ce travail, qui revêt un caractère théorique et expérimental, on a étudié les propriétés structurales, électroniques et optique et électrique du ZnO dopé Azote (N), Magnésium (Mg) et Potassium (K) en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul **Wien2K**. Des couches minces de ZnO dopées ont été synthétisées par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique. Ces couches ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, morphologique, optique et électrique.

Le travail théorique a été initié par une étude *ab initio* préliminaire des propriétés structurales et électroniques du ZnO pur en utilisant les deux approximations GGA et GGA+TB-mBJ pour le terme d'échange et de corrélation. Ceci a permis de valider les paramètres de calcul choisis et de confirmer la bonne description du système. Les paramètres de maille à l'équilibre (a et c), le paramètre interne  $u$  et le module de compressibilité obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques. Grâce à la GGA+ TB-mBJ, la valeur de largeur de la bande interdite est améliorée de façon significative (2,63 eV), elle reste ainsi comparable à la valeur expérimentale qui est de 3,44 eV .Pour le dopage du ZnO, le niveau de Fermi de ZnO dopé K ( $\text{Zn}_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{O}$ ) se déplace vers le bas dans la bande de valence. Ce changement provient principalement de K états 3p avec une petite contribution de Zn 3p, Zn 3d et O 2p états. Ces résultats indiquent que le ZnO type p peut être obtenue par K dopage.

Dans la deuxième partie de ce travail qui est la partie expérimentale, nous avons utilisé la technique de dépôt dite: Spray Pyrolysis Ultrasonique pour réaliser des couches minces transparentes conductrices de ZnO dopées Azote (N), Magnésium (Mg) et Potassium (K).

## Conclusion générale

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la profilométrie, la microscopie électronique à balayage (MEB) complétés par l'analyse dispersif en énergie (EDS), la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) , la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et nous avons aussi procédé à des mesures électriques (I-V).

Pour le ZnO dopé N: les mesures de la diffraction des rayons X nous a montré la présences des pics ayant des intensités élevées et des intensité plus faible correspondant aux plans (100),(002),(101), (102), (110), (103), (200), (112) indique que toutes les couches minces de ZnO déposées présentent une structure cristalline hexagonale de type Würzite et ceci montre que l'incorporation d'N dans la matrice de ZnO n'affecte pas la structure. La taille des grains varie entre 27 nm et 33 nm pour les différentes couches de ZnO dopé N. les Résultats de profilométrie montre que les épaisseurs varient entre 0.1 à 0.3  $\mu\text{m}$ . La valeur de la conductivité électrique du ZnO est de  $9.26 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Cette valeur augmente a  $0.125 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  pour la couche mince de ZnO dopé 11% N puis diminue en augmentant la concentration du dopant. Une variation substantielle des valeurs du gap optique  $E_g$  de nos couches (entre 3.30 eV et 3.28 eV) indique que le dopage peut résulte une contrainte induite par la concentration des ions d'azote dans les couches minces de ZnO:N.

Pour le ZnO dopé Mg : les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR nous ont renseigné sur la présence de certaines contributions tels que le C=O, O-H, CO<sub>2</sub> et le C-H qui sont due principalement à la composition chimique de éléments précurseurs et solvants. Les mesures optiques et transmission montent que nos échantillons sont très transparents dans le visible dépassant les 95% en transmission; cela indique la bonne qualité de nos films due à une faible diffusion de la lumière ou aux pertes d'absorption. Nous avons remarqué aussi l'allure des spectres qui ne change pratiquement pas avec le dopage, suggérant la coordination tétraédrique des ions de cobalt  $\text{Mg}^{2+}$  en se substituant aux ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  dans la structure hexagonale Würtzite du ZnO. Du à l'absorption fondamentale près du gap, la transmittance décroît rapidement avec la longueur d'onde tout en se rapprochant de la région ultraviolet. Nos valeurs du gap optique variant entre 3.2 à 3.4 eV, sont inférieures et pour certains de nos films supérieurs à la valeur du gap optique du ZnO monocristallin (3.3 eV); ce qui est attribué à la transition donneur – bande de valence, suggérant la présence de dopants et des vacances (vides) laissés par les atomes du réseau primaire. Le changement systématique de  $E_g$  avec  $C_{\text{Mg}}$  suggère une substitution uniforme des ions de Zn par ceux des ions de Co dans le réseau. L'incorporation des atomes de Mg

## Conclusion générale

dans le réseau de ZnO fait aussi augmenter du gap optique qui est une transition du gap de ZnO qui est de l'ordre de 3.37 eV vers celle de l'oxyde de Mg (MgO) avec une valeur du gap de l'ordre de 7.8 eV. Les mesures de la résistivité sont en bonnes corrélation avec ceux des mesures optiques.

Les caractéristiques ou bien les pics de diffraction de la structure cristalline Würtzite hexagonale pour les échantillons de ZnO:K sont observés à partir des mesures de la diffraction des rayons X. Toutes les échantillons de ZnO dopés K sont très transparent dans la région visible à partir de 1,5 à 3,0 eV et ont une bande d'absorption forte dans la région ultraviolette. La largeur de bande optique pour l'échantillon 3 at% présente un déplacement vers le bleu « Blue shift », tandis que celles de plus de 3 at% a montré un déplacement vers le rouge « Red Shift ». Une augmentation de désordre a été observé pour les deux échantillons de ZnO:K 6 et 12,5 at%, ce qui réduit la qualité de cristal. Une diminution du gap optique et cela est due au diminution de la concentration des porteurs diminue avec l'augmentation de dopage par K ( $C_K\%$ ) qui est liées peut être à la conversion de la conductivité de type n vers le type p , et le niveau de Fermi peut être ajustée légèrement par les défauts accepteurs formés. Toutes ces caractéristiques ont fait que le ZnO dopé K semiconducteur sous forme couches mince est utile pour l'application des dispositifs optoélectroniques.

Ce travail est loin d'être terminé pour les deux aspects du doctorat que se soit pour la partie théorique et la partie expérimentale. Nous travaillons actuellement sur le dopage du ZnO par ces quatre dopants (K, N, Mg et Na) et nous cherchons à corréler la théorie avec les résultats déjà trouver par les mesures du gap optique. D'autres mesures sont en cours de réalisation tels que l'effet Hall, les mesures magnétiques (SQUID) ainsi que l'XPS ; afin de bien finaliser se long travail et le publier.



# Realization of *p*-Type Conductivity in ZnO via Potassium Doping

M. BOUSMAHA<sup>a,\*</sup>, M.A. BEZZEROUK<sup>a</sup>, R. BAGHDAD<sup>a</sup>, K. CHEBBAH<sup>a</sup>, B. KHARROUBI<sup>a</sup>  
AND B. BOUHAFS<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Faculty of Material Sciences, Ibn Khaldoun University — Tiaret,  
BP 78, Zaaroura Road, 14000 Tiaret, Algeria

<sup>b</sup>Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbès,  
Sidi Bel Abbès 22000, Algeria

(Received December 27, 2015; revised version April 23, 2016; in final form May 19, 2016)

Our work focuses on the study of the electronic structure of undoped and K-doped ZnO using density functional theory as implemented in the Wien2k package. Generalized gradient approximation and GGA plus Tran–Blaha–modified Becke–Johnson (TB-mBJ) were used to calculate the exchange–correlation energy. From the electronic properties, ZnO has a direct band gap in ( $\Gamma - \Gamma$ ) direction with a value of 0.76 eV within GGA and 2.63 eV within GGA + TB-mBJ. For the K-doped ZnO (12.5%) the gap was found to be 1.15 eV within GGA and 3.28 eV within GGA + TB-mBJ, we have observed that an emersion of a new narrow band exists in the valence band which is mainly caused by K 3*p* states with a little Zn 4*s* and Zn 3*d* effect.

DOI: [10.12693/APhysPolA.129.1155](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.1155)

PACS/topics: 63.20.dk, 81.05.Dz, 73.20.At

## 1. Introduction

ZnO is a II–VI binary compound semiconductor with a wide direct band gap of 3.37 eV at room temperature and a large exciton binding energy of 60 meV that makes ZnO a promising material for possible applications such as optoelectronic devices, high efficiency lasers operable at room temperature and light emitting diodes [1–4]. However, the development of such optoelectronic devices has been greatly impeded by the fact that *p*-*n* homojunction of ZnO is extremely difficult to fabricate, because pure ZnO with a wurtzite structure occurs naturally as *n*-type semiconductors, and the realization of *p*-type ZnO is rather difficult. Group I elements (Li, Ag, Na, K) substituting for Zn are one main class of candidate for *p*-type doping [5–8]. Park et al. [7] found that substitutional group-I elements are shallow acceptors. In the absence of compensation by intrinsic defects, the most likely reason for doping difficulty is the formation of interstitials for group-I elements. Ping et al. have found that *p*-type ZnO can be realized through codoping by N and B [9]. The realization of *p*-type Ag-doped ZnO thin films has been reported [10, 11]. In other previous studies [12–14], growth of *p*-type ZnO doped with Na was achieved using pulsed laser deposition method. Electroluminescence emission from ZnO based light emitting diodes with Na doping as the *p*-type layer was observed. The results showed that Na can behave as a good acceptor in ZnO and can provide even higher hole concentration. P-doped *p*-type ZnO thin films were successfully fabricated

by Su et al. [15]. Doping ZnO with Al also gives *p*-type thin films deposited on *n*-Si substrate [16]. For the K-doped ZnO, Huang et al. [17] showed a conversion of conductivity from *n*-type to *p*-type when the K content reaches 6%.

Motivated by these theoretical and experimental reports on the *p*-type ZnO doped with group-I elements, we have studied the electronic properties of pure and K-doped ZnO using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) to describe the possible achieving *p*-type ZnO by K doping.

## 2. Computational method

We have performed the *ab initio* calculations using the full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method within the DFT, as implemented in the WIEN2k program package [18]. The exchange and correlation effects were treated within the generalized gradient approximation (GGA) [19] and generalized gradient approximation plus Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) [20]. The mBJ approximation was used to calculate electronic properties, exactly the band gap that can be found in better agreement with the experimental band gap. In our calculations, we expanded the basis functions up to  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ , where  $R_{\text{MT}}$  is the smallest of all atomic sphere radii and  $K_{\text{max}}$  is the plane wave cut-off. The self-consistent calculation was considered to be stable when the total energy convergence is less than  $10^{-5}$  Ry. The electronic structure studies on K-doped ZnO are based on the  $\text{Zn}_{1-x}\text{K}_x\text{O}$  ( $x = 0.125$ ) using a  $2 \times 2 \times 1$  supercell of ZnO which was performed by substituting one Zn atom with one K atom (Fig. 1). According to Ref. [21], the wurtzite ZnO has a hexagonal crystal (space group  $P63mc$ ,  $a = b = 3.25$  Å,  $c = 5.21$  Å, and  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ).

\*corresponding author; e-mail: [mhbousmaha@gmail.com](mailto:mhbousmaha@gmail.com)

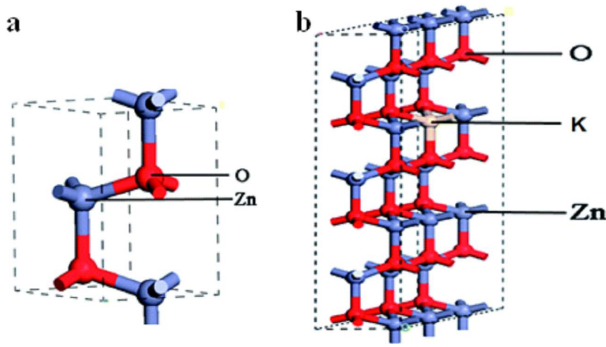


Fig. 1. The  $1 \times 1 \times 1$  unit cell of pure ZnO (a) and  $2 \times 2 \times 1$  supercell of K doped ZnO (b).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Undoped ZnO

The electronic band structure of pure ZnO is shown in Fig. 2, where the Fermi level has been specified to be 0 eV [22]. The direct band gap by GGA is 0.76 eV at a highly symmetric point (sigma  $\Gamma$ ), which is in good agreement with other theoretical calculations [23–25], but lower than the experiment value of 3.37 eV due to the limitation of DFT in GGA, and the discontinuity in the exchange–correlation potential is not taken into account in the framework of DFT [26]. However, the band gap obtained by GGA + TB-mBJ approximation is 2.63 eV, which is close to the experimental value and in good agreement with the theoretical value of 2.6 eV found by Abbassi et al. [27].

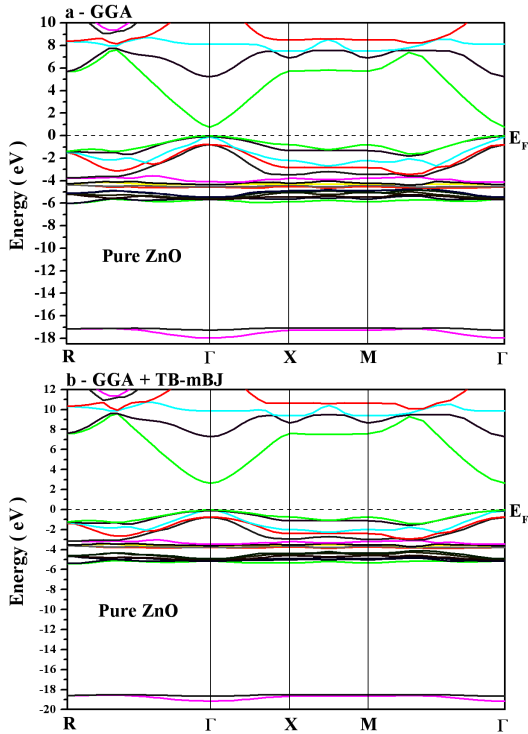


Fig. 2. Electronic band structure of pure ZnO within GGA (a) and GGA + TB-mBJ (b).

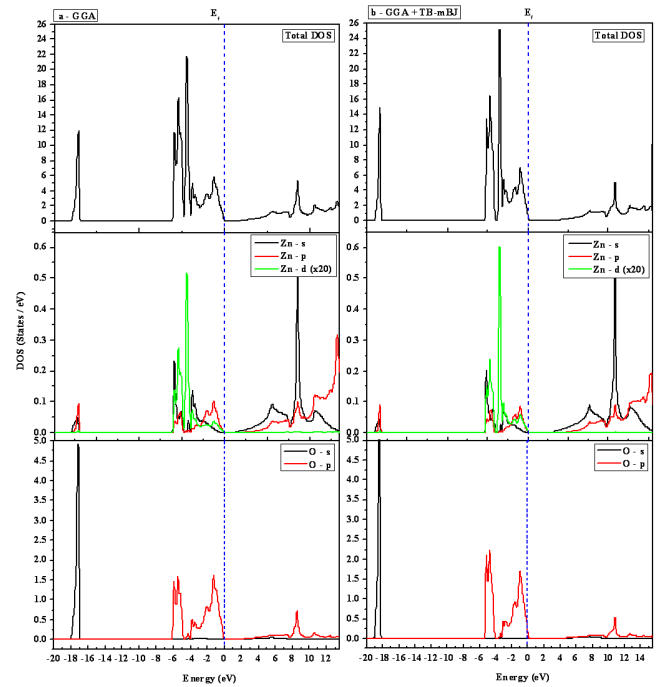


Fig. 3. Total and partial density of states of pure ZnO within GGA (a) and GGA + TB-mBJ (b).

The total density of states (TDOS) of undoped ZnO and the partial density of states (PDOS) of O and Zn atoms are shown in Fig. 3, where the valence band is represented by VB, and the conduction band is denoted by CB. The Fermi level indicated by a dashed line is set as zero which is the highest occupied state. It can be seen that the lower valence band from mainly Zn 3d changes gently because the 3d states of Zn are full of electrons and the Fermi level of the unit cell of pure ZnO is at the top of the valence band. The valence band maximum and the conduction band minimum are mainly dominated by O 2p and Zn 4s states, respectively, which is also proved by experimental results [28, 29]. We can see also that the valence band mainly consists of a mixture of the 3d states of Zn and the 2p, 2s states of O. The upper valence band is mainly composed of O 2p states between  $-5.32$  and  $0.16$  eV by GGA and between  $-5.57$  and  $0.16$  eV by GGA + TB-mBJ with a small contribution from Zn 3d states, while the O 2s states become visible in the range from  $-16.86$  to  $-15.91$  eV and from  $-19.34$  to  $-18.33$  eV (respectively within GGA and GGA + TB-mBJ), which corresponds to the two bands in Fig. 2. The conduction band of undoped ZnO is mainly composed of O 2p and Zn 2s states. The results above are in good agreement with other reports [30, 31].

#### 3.2. P-type K-doped ZnO

The electronic band structure of K-doped ZnO along the symmetry points in the first Brillouin zone was represented in Fig. 4. The calculated direct band gap by GGA is 1.15 eV and 3.28 eV with GGA + TB-mBJ approximation. In comparison with pure ZnO, the value of band

gap of K doped ZnO becomes larger than the first one. New bands appeared in the valence band exactly in the region between  $-9.75$  eV and  $-9.23$  eV with GGA and between  $-10.14$  eV and  $-9.65$  eV with GGA + TB-mBJ potential which causes a deviation of the Fermi level into the valence band, so from this reason we can say that the K doped ZnO has a *p*-type character. The curvature becomes more flat indicating an increase of the effective mass of holes in the valence band. Potassium can be considered as a good acceptor in ZnO, and can offer even higher hole concentration.

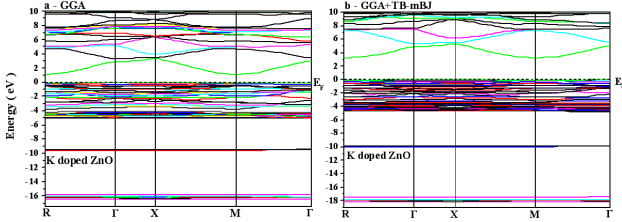


Fig. 4. Electronic band structure of K doped ZnO within GGA (a) and GGA + TB-mBJ (b).

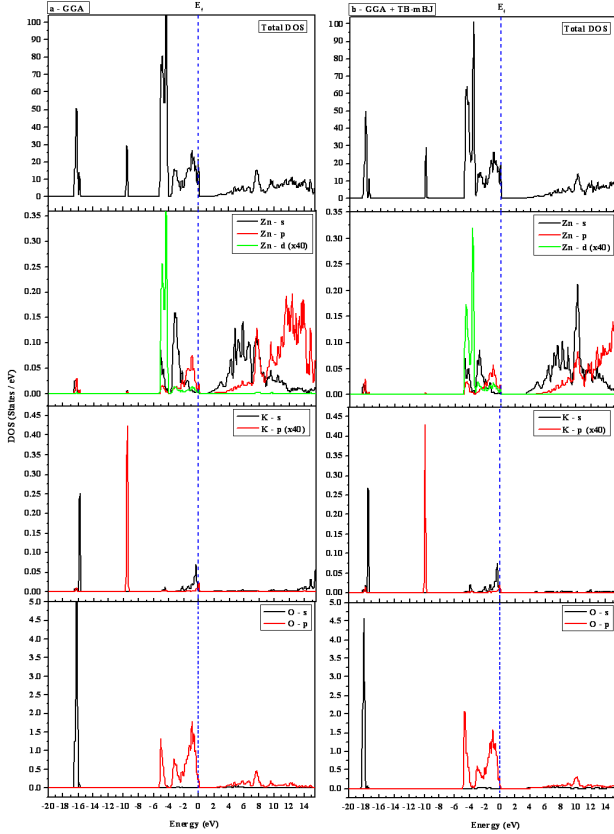


Fig. 5. Total and partial density of states of K doped ZnO within GGA (a) and GGA + TB-mBJ (b).

Figure 5 shows the TDOS of K-doped ZnO and the PDOS of Zn, K and O atoms. Compared with DOS of undoped ZnO in Fig. 3, it is apparent that the introduction of K atom changes the structures

by a considerable amount. We can see that a new narrow band exists at  $-9.5$  eV and  $-9.92$  eV (respectively with GGA and GGA + TB-mBJ) with weak contribution with other bands, which is mainly caused by K *3p* states with a little Zn *4s* and Zn *3d* effect which shows that K *3p*, Zn *4s*, and Zn *3d* have coupling effect. This phenomenon can be explained by the appearance of more electrons in the valence band moving toward the higher energy region. Furthermore, the Fermi-level of K-doped ZnO shifts downward into the valence band as shown in Fig. 6. This shift originates mainly from K *3p* states with a little contribution from Zn *3p*, Zn *3d*, and O *2p* states. These results indicate that *p*-type ZnO can be achieved by K doping.

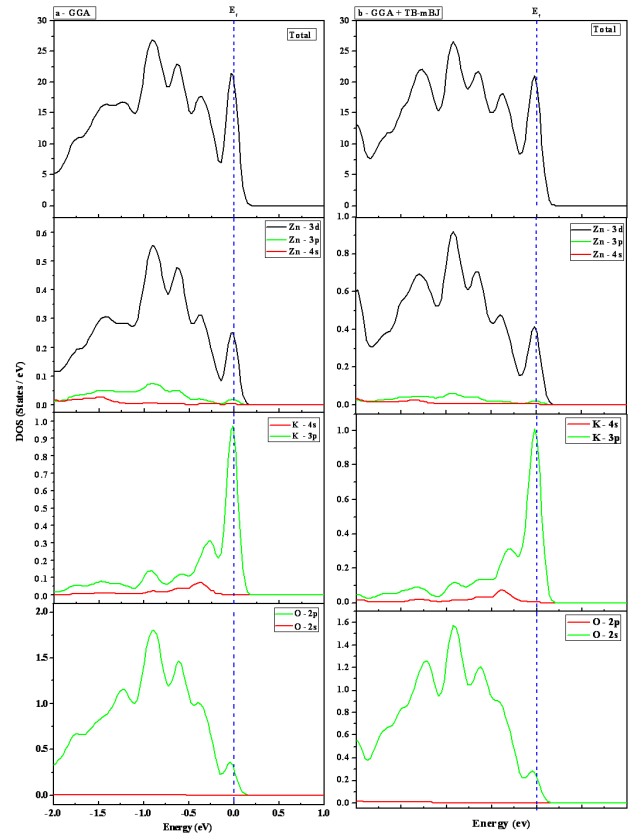


Fig. 6. Total and partial density of states of K-doped ZnO near the Fermi level within GGA (a) and GGA + TB-mBJ (b).

#### 4. Conclusion

In summary, electronic properties of pure and K-doped ZnO were studied using first principles calculations within GGA and GGA + TB-mBJ approximation. Both electronic band structures and density of states showed an appearance of a new narrow band in the valence band and the Fermi level shifts towards the valence band which indicates that *p*-type ZnO can be achieved by K doping. All these characteristics made K-doped ZnO useful semiconductor for optoelectronic devices application.

## References

- [1] D.M. Bagnal, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- [2] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [3] D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.J. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang, S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222101 (2005).
- [4] M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Lorenz, B.Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A.C. Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H.S. Kwack, J. Guinard, D.L.S. Dang, *Nucl. Technol.* **20**, 332001 (2009).
- [5] P.H. Kasai, *Phys. Rev.* **130**, 989 (1963).
- [6] O.F. Schirmer, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1407 (1968).
- [7] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* **66**, 073202 (2002).
- [8] E.C. Lee, K.J. Chang, *Physica B* **376–377**, 707 (2006).
- [9] L. Ping, D.S. Hua, Z.X. Yong, Z. Li, L.G. Hong, Y.J. Ying, *Commun. Theor. Phys.* **54**, 723 (2010).
- [10] L.J. Sun, J. Hu, H.Y. He, X.P. Wu, X.Q. Xu, B.X. Lin, Z.X. Fu, B.C. Pan, *Solid State Commun.* **149**, 1663 (2009).
- [11] F.J. Lugo, H.S. Kim, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, B.P. Gila, D.P. Norton, Y.L. Wang, F. Ren, *Electrochem. Solid State Lett.* **12**, H188 (2009).
- [12] S.S. Lin, J.G. Lu, Z.Z. Ye, H.P. He, X.Q. Gu, L.X. Chen, J.Y. Huang, B.H. Zhao, *Solid State Commun.* **148**, 25 (2008).
- [13] S.S. Lin, H.P. He, Y.F. Lu, Z.Z. Ye, *J. Appl. Phys.* **106**, 093508 (2009).
- [14] S.S. Lin, Z.Z. Ye, J.G. Lu, H.P. He, L.X. Chen, X.Q. Gu, J.Y. Huang, L.P. Zhu, B.H. Zhao, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**, 155114 (2008).
- [15] S.C. Su, X.D. Yang, C.D. Hu, *Physica B* **406**, 1533 (2011).
- [16] H.J. Jin, M.J. Song, C.B. Park, *Physica B* **404**, 1097 (2009).
- [17] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Solid State Commun.* **183**, 31 (2014).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [21] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Zeinert, M. El Marssi, K. Zellama, *Superlatt. Microstruct.* **52**, 711 (2012).
- [22] Q. Hou, J. Li, C.W. Zhao, C. Ying, Y. Zhang, *Physica B* **406**, 1956 (2011).
- [23] C. Zuo, J. Wen, S. Zhu, C. Zhong, *Opt. Mater.* **32**, 595 (2010).
- [24] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, 245212 (2006).
- [25] K. Osuch, E.B. Lombardi, W. Gebicki, *Phys. Rev. B* **73**, 075202 (2006).
- [26] R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **37**, 10159 (1988).
- [27] A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, *Opt. Quant. Electron.* **47**, 1869 (2015).
- [28] W. Ranke, *Solid State Commun.* **19**, 685 (1976).
- [29] Y. Yan, J. Li, S.H. Wei, M.M. Al-Jassim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135506 (2007).
- [30] Y. Imai, A. Watanabe, I. Shimono, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **14**, 149 (2003).
- [31] Y. Shen, L. Mi, X. Xu, J. Wu, P. Wang, Z. Ying, N. Xu, *Solid State Commun.* **148**, 301 (2008).

## RESUME

Le but de ce travail, qui revêt un caractère théorique et expérimental, est d'étudier les propriétés structurales et électroniques du ZnO dopé Potassium (K) en utilisant des méthodes de premiers principes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul **Wien2K**. Des couches minces de ZnO dopées Azote (N), Magnésium (Mg) et Potassium (K) ont été synthétisées par la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique . Ces couches ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, morphologique, optique et électrique.

**Mots-Clés:** ZnO, DFT, Wien2K, Propriétés électroniques, couches minces ,Optiques.

## ABSTRACT

The aim of this theoretical and experimental work, is to study the structural and electronic properties of Potassium (K) doped ZnO using first principles methods based on the Theory of Density Functional (DFT) through the method of linear augmented plane wave (FP-LAPW) implemented in the WIEN2k package. Thin films of ZnO doped Nitrogen (N), Magnesium (Mg) and potassium (K) were synthesized by the Ultrasonic Spray Pyrolysis technique. These layers were characterized from a structural, morphological, optical and electrical investigations.

**Keywords:** ZnO, DFT, Wien2K, Electronic properties , Thin films , optical

## الملخص :

الهدف من هذا العمل النظري و التجريبي هو دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية لأكسيد الزنك المطعم بالبوتاسيوم باستعمال طرق المبادئ الأولى المبينة على نظرية DFT بواسطة طريقة الموجات المسطحة المتزايدة خطيا (FP-LAPW) المتوفرة في برنامج المحاكاة **Wien2k** هذا من جهة . ومن جهة أخرى هناك دراسة تجريبية على أكسيد الزنك النقي والمطعم بالازوت، المنغيز و البوتاسيوم باستخدام تقنية الرذاذ بالموجات فوق الصوتية من اجل الحصول على طبقات رقيقة من المواد المدروسة ثم معاينتها بمختلف تقنيات التحليل من أجل التعرف على مختلف الخواص البنيوية، الكيميائية،الكهربائية و الضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** اكسيد الزنك ، الخواص الالكترونية ، طبقات رقيقة ، الضوئية ، FP-LAPW, DFT, Wien2K,