



Faculté des Sciences  
Département de Physique

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

**Elaboration et caractérisation des matériaux  
magnétiques nanocristallins**

**Option: Sciences des Matériaux**

**Par**

**Souria SAMMAR**

**DIRECTEUR DE THESE: Rachid BENSALÉM**

**Pr. U. Annaba**

**Devant le Jury:**

**Président :**

**Safia ALLEG**

**Examineurs :**

**Abedrrachid BECHIRI**

**M<sup>ed</sup> Cherif SAHOUR**

**Mokhtar GHERS**

**Houria TRIKI**

**Pr. U. Annaba**

**Pr. U. Tebessa**

**Pr. U. Guelma**

**Pr. U. Annaba**

**Pr. U. Annaba**



## ملخص

أكسيد الزنك، نصف ناقل ذو عصابة واسعة و مباشرة (3,3 ev). ذو خواص كهروضوئية جيدة، هذه الشرائح لها تطبيقات عديدة منها: الخلايا الشمسية، كاشف الغازات، موصل للأمواج.....الخ، نحضر هذه الشرائح بعدة طرق منها: الرش المهبطي، الرش فوق الصوتي، التبخر الحراري، البتر بالليزر.....الخ.

في هذا العمل في الجزء الأول حضرت الشرائح (ZnO) بطريقة الرش فوق الصوتي على صفائح من الزجاج و السيلسيوم و الهدف هو دراسة تأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية لهذه التطبيقات الشفافة الناقلة (TCO). لذلك استعملنا مطعم  $FeCl_3$  بحيث نغير نسبة التطعيم من 0-5% ثم حللت هذه الشرائح بعدة تقنيات

- انعراج الأشعة السينية سمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية، من خلال أطياف الأشعة السينية.

- الماسح الضوئي الالكتروني لدراسة الخصائص الضوئية لهذه الشرائح حققت بمطيافية UV في المجال 800-200 (nm) حيث سمحت لنا تحديد السمك و العصابة الممنوعة لهذه الشرائح.

• في الجزء الثاني: دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية ل ZnO النقي و مقارنتها بالنتائج التطبيقية و ذلك باستعمال طريقة FP-LAPW (Code Wien 2K).

استعملنا لتعيين كمون التبادل والتعاليق للمركب ZnO تقريب التدرج المعمم (GGA). قمنا بحساب وسائط الشبكة. و الخصائص الالكترونية قد درست بحساب بنيتها الالكترونية و كثافة الحالات الكلية. بينت حساب البنية الالكترونية بأن ل ZnO فجوة مباشرة (G-G) في الطور المستقر. النتائج المتحصل عليها توافق تلك المحسوبة بالطرق النظرية و التجريبية.



## Résumé

Les semiconducteurs transparents de type *AII BIV*, suscitent une attention considérable du point de vue fondamental et application, en raison de leurs propriétés très exploitées. Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc (ZnO), qui est un semiconducteur de type n possédant d'excellentes propriétés électriques, catalytiques, magnétiques et optiques qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines tels que, la microélectronique, l'optoélectronique, et la spintronique. Dans cette perspective, l'influence de la concentration du fer sur les propriétés structurales et microstructurales du ZnO, est étudiée.

Des couches minces de ZnO dopé au fer ont été déposées par la technique spray pyrolyse sur des substrats en verre et en silicium. Les diffractogrammes X montrent que les films déposés et non dopés sont fortement texturés et présentent une orientation préférentielle suivant la direction cristallographique [002]. Le gap optique  $E_g$  du ZnO non dopé est de l'ordre de 3,26 eV. Le dopage du ZnO par le fer (de 0 à 5 % en poids), ne change pas sa structure atomique de Würtzite, mais introduit des imperfections suite à la diffusion des atomes de Fe dans la maille de ZnO.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), basée sur l'approximation de la densité de spin local (LSDA) pour le potentiel d'échange et de corrélation, est utilisée. L'approximation du gradient généralisé (GGA) pour étudier les propriétés structurales et électroniques du ZnO pur dans la phase Wurtzite a permis de vérifier que la structure hexagonale Würtzite est la plus stable et produit un semiconducteur de gap direct. Les résultats obtenus pour le gap  $E_g$  et la densité des états (DOS), sont en bon accord avec les valeurs calculées rapportées dans la littérature.

Mots-clés: Nanomatériaux ; ZnO ; Spray pyrolyse ; FPLAPW ; DRX ; MEB ; Propriétés optiques.

## Abstract

Transparent conducting films continue to receive considerable attention from both fundamental and application point of view, primarily because of their useful properties of particular interest is the zinc oxide an n type ZnO semiconductor that exhibits excellent optical, electrical, catalytic, magnetic, spintronic and gas sensing properties and has a variety of applications in various fields, as well as, in microelectronic, optoelectronic devices. From this point of view, the influence of iron in doping ZnO thin films deposited by the spray pyrolysis technique were investigated.

In order to obtain conducting nanostructured layers, ZnO thin films were deposited by spray pyrolysis technique on glass and silicon substrates. An investigation of the doping level influence on the structural and microstructural properties of ZnO thin films, deposited from a dopant source ( $\text{FeCl}_3$ ), with a rate of doping of 0 to 5 % wt in the starting solution. X-ray diffraction patterns confirm that the obtained films are nanocrystalline and exhibit the (0 0 2) direction, as a preferred orientation for the non-doped ZnO. However doping ZnO with Fe has not changed the original hexagonal atomic structure, instead microdeformation and strain levels were observed. An optical band gap of 3.26 eV, obtained by the calculated full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method based on the local spin density approximation (LSDA) for the exchange correlation potential. The generalized gradient approximation (GGA) is adopted to investigate the structural and electronic properties of the different pure ZnO phases. The derived results were in good agreement with those published in literature, except for the value of the gap  $E_g$  of the Würtzite phase which is always inferior to the experimental value.

**Keywords:** Nanomaterials; ZnO; thin films; spray pyrolysis; FPLAPW; Electronic structure; XRD; SEM; optical properties.

الملخص



# Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) à l'Université de Annaba-Algérie et le laboratoire de couches minces et surface interface Université de Constantine, sous la direction du professeur **BENSALEM Rachid** à l'université de Annaba qui a proposé ce travail et l'a dirigé avec beaucoup de dynamisme et d'efficacité.

**Tout d'abord, je remercie ALLAH qui m' a donné la force et la patience pour terminer mes études.**

Je tiens à exprimer ma grande gratitude envers Monsieur le professeur **BENSALEM Rachid**, pour avoir dirigé très judicieusement ce travail, au cours de ces années. Je le remercie pour toute son aide précieuse particulièrement pour le temps consacré aux diverses consultations et discussions des résultats et surtout au cours de la phase finale de la correction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Madame, Professeur **Safia ALLEG** pour l'honneur qu'elle me fait en présider le jury de ma thèse, et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir également aidé pour la réalisation de ce travail. Son soutien et sa confiance pendant ces années de thèse m'ont beaucoup aidé.



Je remercie énormément les professeurs J.J. SUNOL professeur de l'université de Gironne Espagne, Mohamed AIDA professeur de l'université Mantouri-Constantine, , je les remercie tous pour les diverses caractérisations menées dans leurs laboratoires.

Je remercie vivement Mr. BECHIRI Abderachid, de l'université de Tebessa, madame, **Houria TRIKI**, professeur à l'Université de Annaba, monsieur le professeur **Mokhtar GHARS**, Professeurs à l'Université de Annaba et monsieur le professeur M. SAHOUR, professeur à l'Université de Guelma, je les remercie tous du fond du cœur d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissante envers Messieurs : Choual, Sakar, Triki,..... enseignants chercheurs dans

J'adresse ma profonde reconnaissance à tous mes collègues qui m'ont permis de bénéficier de moments formidables. Je les remercie pour leurs conseils et encouragements. Je tiens à leur exprimer toute mon amitié.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection, et de leur confiance.



## Liste des figures

Fig.	Titre	Page
1.1	Structure cristallographique du ZnO (wurzite).	5
1.2	Structure ccristalline du Zn.	6
1.3	Représentation les structures de ZnO : (a) Cubique Rocksalt, (b) Zincblend et Hexagonale Wurtzite.	9
1.4	Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de $O^{6+}$ (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence	10
1.5	Différentes nanostructures	16
1.6	Coupe d'une photopile solaire	18
1.7	<b>a.</b> Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. <b>b.</b> Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques <b>c.</b> Semiconducteurs magnétique diluées ou les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.	21
2.1	Dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray Ultrasonique	28
2.2	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	40
2.3	Potentiel «Muffin-Tin»	48
3.1.	Microscopie électronique à balayage des couches minces de ZnO dopées au fer 5 %	57
3.2	Diffractogrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des couches minces de ZnO différemment dopées au fer.	58
3.3	Diffractogramme X de ZnO pur en nanoparticule	59
3.4	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO non dopé.	59
3.5	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (1%Fe)	61
3.6.	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (2%Fe)	61
3.7	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (3%Fe)	62
3.8	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (4%Fe)	62
3.9	Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (5%Fe)	63
3.10	Variation la taille des grains des couches minces de ZnO dopé au Fe pour différente concentration de dopage (1 à 5%).	64



3.11	Variation des contraintes dans les couches ZnO en fonction de la concentration de dopage en fer	65
3.12	Variation paramètre de maille c des couches minces de ZnO dopé avec différentes concentrations en Fe	65
3.13	Variation des paramètres cristallins (a et c) en fonction du fer; $\Delta a = (a-a_0)/a$ ; $\Delta c = (c-c_0)/c_0$	67
3.14	Diffractionnogramme X d'une couche de ZnO déposé sur des substrats: a) verre et b) silicium	69
3.15	Diffractionnogramme X d'une couche de FZN (1%Fe) déposé sur des substrats: a) verre et b) silicium	70
3.16	Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé	71
3.17	Coefficients d'absorption d'une couche mince de ZnO non dopé	71
3.18	Largeur de la bande interdite pour une couche de ZnO non dopé	72
3.19	La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de l'approximation GGA pour les structures Rocksalt (B1), Zinc blende (B3), Würtzite (B4).	75
3.20	Structure de bande électronique (a) et densités d'états (b) du ZnO en phase B1 calculées par la GGA.	77



## Liste des Tableaux

Tab.	Titre	Page
1.1.	Quelques propriétés générales de ZnO	4
1.2.	Rayons atomique et ionique des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.	7
1.3.	Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	8
1.4	Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.	8
1.5	Comparaison de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans L'industrie de la microélectronique	14
2.1	Propriétés physiques d'acétate de zinc.	30
3.1	Paramètres de maille et contraintes observés pour les dépôts réalisés sur différent substrats	68
3.2	Valeurs des énergies des bandes pour les phase B1, B2, B3 et B4 calculées avec la GGA	74
3.3	Paramètres de maille a et c, rapport c/a, et paramètre interne u, du ZnO calculés pour la phase Würtzite	76
3.4	Valeurs de énergies des bandes pour les phase B1, B2, B3, et B4 calculées avec l'approximation GGA.	80



# Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 Etude Bibliographique	3
1.1 Introduction	3
1.2 Généralités sur ZnO	4
1.2.1 La phase Würtzite de ZnO pur	4
1.2.2 Propriétés cristallographiques du ZnO	5
1.2.3 Structure électronique de bande	8
1.2.4. Propriétés électriques du ZnO	9
1.2.5 Propriétés optiques et luminescence	10
1.2.6 Propriétés chimiques et catalytiques	12
1.2.7 Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	13
1.2.8 Les propriétés optoélectroniques de ZnO	13
1.3. Applications de l'oxyde de zinc	15
1.3.1 Utilisation de poudres de ZnO	15
1.3.2 Les applications du ZnO en couches minces	15
1.3.2.1 Application aux photopiles solaires	16
1.3.2.2 Applications optoélectroniques	17
1.3.2.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base du ZnO	18
1.4 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	18
1.5 Semiconducteurs magnétiques	19
1.5.1. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique	20
1.5.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations	20
1.6 Conclusion	21
Chapitre .2 Elaboration et dopage des couches minces de ZnO	27
2.1 Introduction	27
2.2 Préparation des couches minces	27
2.2.1 La technique de spray pyrolyse	27
2.2.1.1 Montage expérimental	28
2.2.1.2 Préparation des substrats	29
2.2.1.3 Préparation des solutions	30



2.2.1.4 Conditions expérimentales	31
2.2.1.5 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	31
2.3. La caractérisation des échantillons	32
2.3.1 Diffraction de rayons X	32
2.3.2 Enregistrement des diagrammes de diffraction X	32
2.3.3 Affinement Rietveld	33
2.3.3.1 Fonction de profil des pics de diffraction	36
2.3.3.3 Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld	38
2.4 Caractérisations optiques	39
2.4.1 La spectroscopie UV-visible	39
2.4.1 Microscope Electronique à Balayage	40
2.5 La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)	42
2.5.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	42
2.5.1.1 Introduction	42
2.5.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	42
2.5.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	43
2.5.1.4 Les équations de Kohn et Sham	44
2.5.1.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation	45
2.5.1.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	46
2.5.1.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	46
2.5.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham	47
2.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	48
2.5.2.1 La méthode des ondes planes augmentés	48
2.5.2.2 Principe de la méthode LAPW	50
2.5.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )	51
2.5.2.4 Le développement en orbitaux local	52
2.5.2.4.1 La méthode LAPW+LO	52
2.5.2.4.2 La méthode APW+lo	52
2.5.5 Le concept de la méthode FP-LAPW	53
Chapitre 3 .Résultats expérimentaux et théoriques	56
Introduction	56
3.1 Résultats expérimentaux	56
3.1.1 Microscopie électronique à balayage	56
3.1.2 Analyses par diffraction de rayons X	58



3.1.2.1 Taille des grains	63
3.1.2.2 Etude des contraintes	64
3.1.2.3 Variation de paramètres de maille	65
3.1.2.4 Etude des dépôts sur différents substrats	68
3.1.3.1 Coefficients d'absorption	71
3.2 Résultats de calcul théorique	73
3.2.1 Détails de calcul	73
3.2.2 Propriétés structurales	74
3.2.3 Propriétés électroniques	77
3.2.3.1 Les structures de bandes	77
3.2.3.2. Les densités d'états (DOS)	79
3.3 Conclusion	80
Conclusion générale	84



## ***Introduction générale***

La spintronique est un nouveau domaine de recherche qui a vu récemment des applications très importantes dans le domaine de la microélectronique. Dans ce cadre, de nouveaux matériaux sont étudiés dont les semiconducteurs magnétiques dilués (*DMS*). Ces derniers associent les propriétés des semiconducteurs avec le spin de l'électron pour donner de nouvelles fonctionnalités. Malheureusement, ces matériaux possèdent une température de Curie ( $T_c$ ) largement en dessous de la température ambiante. Or, d'après des prédictions théoriques récentes, l'utilisation de semiconducteurs à large bande interdite, comme le *ZnO* dopé fer (*ZFO*), seraient des candidats potentiels pour atteindre une  $T_c$  largement au-dessus de la température ambiante.

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de cet objet s'en trouvent modifiées et même améliorées. La synthèse de micro- et nanosystèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructurés, la *PVD* ( *Physical Vapor Deposition* ) et la *CVD* ( *Chemical Vapor Deposition* ), sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment la méthode chimique spray pyrolyse.

Les couches minces de *ZnO* sont utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise. Des lasers à base des couches minces de *ZnO* ont été réalisés par jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs photoniques. Une méthode d'électrodéposition des ions a été développée aussi pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques.

Ces matériaux présentent des non-linéarités très importantes d'origine électroniques (sous excitation impulsionnelle picoseconde). Ils ont une bande interdite directe d'environ 3,3 eV à température ambiante, ce qui leur permet d'être particulièrement attractifs pour les applications, surtout dans les dispositifs qui opèrent dans le domaine bleu-vert. La connaissance de l'indice de réfraction de ces nanomatériaux sous excitation intense est particulièrement importante dans la conception et l'analyse de structures lasers et dans les

systèmes optiques à guide d'onde qui utilisent ces semiconducteurs dans le visible ou l'infrarouge. Bien que les propriétés optiques de ces nanomatériaux et des couches minces aient été établies, aucune étude n'a été consacrée à l'influence de la concentration des dopants sur les propriétés structurales, microstructurales et surtout pour le calcul à partir de premiers principes (first-principles calculations).

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés structurales, microstructurales du  $ZnO$  non dopé et dopé au fer en couches minces déposées par spray pyrolysis. Ces propriétés sont peu exploitées et inexplorées jusqu'à présent.

La thèse présentée dans le cadre de cette étude comporte trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques magnétiques générales.

Le second chapitre décrit les méthodes d'élaboration des couches minces  $ZnO$  et présente les différentes méthodes de caractérisation expérimentales. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (*DFT*) ainsi que le principe de la méthode *FP-LAPW* utilisée pour le calcul à partir du premier principe (*F.P.C*), est présenté, également.

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats expérimentaux et théoriques en deux parties. La première partie expérimentale concerne les propriétés structurales et microstructurales des couches minces de  $ZnO$  dopés et non dopés au fer. La deuxième est consacrée au calcul des propriétés structurales et électroniques du semiconducteur  $ZnO$  non dopé pour les trois structures atomiques possibles (*Zincblende*, *Rocksalt* et *Würtzite*). La méthode « ab initio » des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) est employée dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (*DFT*) pour le calcul théorique des propriétés électroniques du  $ZnO$  non dopé. La valeur du gap obtenu est comparée à celle mesurée expérimentalement.

## Chapitre 1

### Etude Bibliographique

*Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc et les domaines de ses applications*

#### 1.1 Introduction

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique, microélectronique, et spintronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau etc. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

L'activité oxydes semiconducteurs est centrée sur le ZnO et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semiconducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique à cause des différentes inconsolées dans la réalisation du ZnO de type p. L'étude de ce matériau a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semiconducteur du type n au type p.

Le ZnO est un semiconducteur à large gap, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés lui permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications comme, par exemple, des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver dans applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique et en spintronique. Les principaux avantages du ZnO sont :

- ✓ Un effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$ ) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semiconducteurs.
- ✓ Une conductivité thermique élevée de  $0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (comparée à 0.5 pour le GaAs).
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semiconducteurs,  $E_i = 60 \text{ meV}$  à 550 K.
- ✓ Une mobilité de dérive qui sature à des champs plus élevés que le GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ et finalement un module de cisaillement très élevé ( $\approx 45,5 \text{ GPa}$ ) ce qui indique la stabilité du cristal par exemple ; 18,35 GPa pour ZnSe et 32,6 GPa pour GaAs.

## 1.2 Généralités sur ZnO

Trois phases cristallographiques différentes existent pour le ZnO: la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zincblende), et la phase B1 (Rocksalt). La structure hexagonale Wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zincblende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rocksalt (type NaCl et CsCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 - 15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minerai [1]. Le tableau 1.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau 1.1: Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité	5,61 kg/dm <sup>3</sup>
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	83,17 k cal/mole
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29 °C	0,00016 g/100 ml

### 1.2.1 La phase Wurtzite de ZnO pur

La figure 1.1 représente la maille primitive de la structure hexagonale Wurtzite ZnO dont les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ Å}$  et  $c = 5,2066 \text{ Å}$  [2]. La structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de  $\text{Zn}^{2+}$  et l'autre de  $\text{O}^{2-}$  décalés d'un vecteur  $\vec{\mu} = 0,379 c$ ,

qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres  $\text{Zn}[\text{O}]_4$  imbriqués les uns dans les autres.

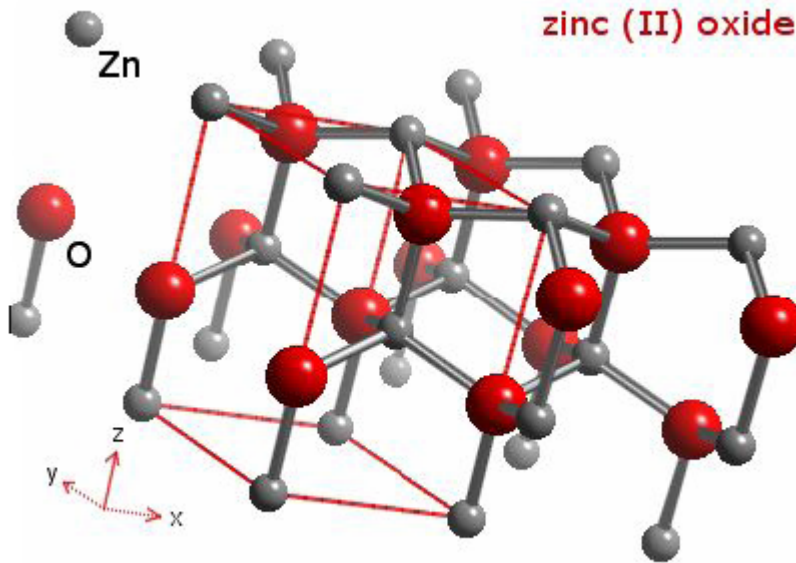


Figure 1.1 : Structure cristalllographique du  $\text{ZnO}$  (Wurtzite) [3].

### 1.2.2 Propriétés cristalllographiques du $\text{ZnO}$

Le  $\text{ZnO}$ , connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Wurtzite [4-6], dans laquelle les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et où les ions  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, (figure 1.2). En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction  $c$  est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du  $\text{ZnO}$ , où chaque atome de  $\text{Zn}$  est entouré par quatre atomes  $\text{O}$  et *vice-versa*. Ce qui donne un nombre de coordination de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a = b$ ,  $c$  et  $\mu$  ; où  $a$  est le côté d'un losange constituant la base ;  $c$  le côté parallèle à l'axe  $oz$  et  $\mu$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $\text{O}^{2-}$  et du cation  $\text{Zn}^{2+}$ . La coordonnée  $\mu$  est définie par la relation suivante:

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (1.1)$$

Les atomes de Zn et O sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc [7] où Zn : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2, et O : 0,0,  $\mu$  ; 1/3, 2/3,  $\mu+1/2$  avec  $\mu = 0,375$ . Chaque atome de Zn est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de Zn n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure leur individualité, contrairement à ce que l'on attendait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn-O [8].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, (Tableau.1.2), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [8], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de Zn en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [9].

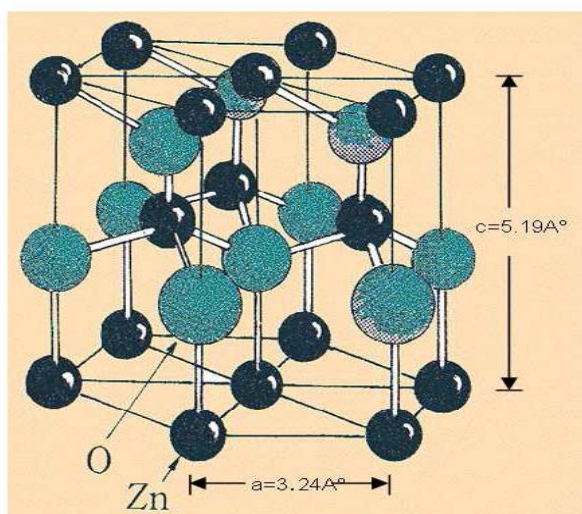


Figure.1.2 : Structure cristalline du ZnO.

Tableau1.2 : Rayons atomique et ionique des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalente	Zn neutre : 1.31 Å	O neutre : 0.66 Å
Liaison ionique	Zn : 0.70 Å	O : 1.32 Å (Pauling) [10]
	Zn : 0.78 Å	O : 1.24 Å (Goldsmith) [11]
	Zn : 0.60 Å	O : 1.38 Å (Shannon) [12]

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

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

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (1.3)$$

où  $R_a$  et  $R_c$  désignent, respectivement, le rayon de l'anion et celui du cation. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte, on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8} a \quad (1.4)$$

avec  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (1.5)$

et  $2R_a \leq a \quad (1.6)$

- Comme la structure hexagonale compact dérive de la structure cubique à face centrée (cfc) du zinc blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (1.7)$$

Un résumé des caractéristiques importantes du ZnO est présentée sur le Tableau 1.3.suivant :

Tableau 1.3 : Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

Réseau	Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille (Å)	a = 3,2499, c = 5,2060 et c/a = 1,6019
Distance d entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (plus proches voisins) (Å)	Suivant l'axe c d = 1,96 Pour les autres d = 1,98
Rayon ionique pour : Liaison covalente (Å) une coordination tétraédrique Liaison ionique	Zn neutre = 1,31 O neutre = 0,66 Zn <sup>2+</sup> = 0,60 O <sup>2-</sup> = 1,38
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)	Zn <sup>2+</sup> = 0,74 O <sup>2-</sup> = 1,24

Du point de vue cristallographique, le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dont les conditions normales, la seconde est la structure cubique instable qui apparaît à des pressions élevées [13] et

la troisième est la structure Rocksalt qui apparaît à des pressions très élevées. Le Tableau 1.4 illustre la différence entre deux structures.

Tableau.1.4: Comparaison entre les propriétés des structures de ZnO.

	Structure Würtzite	Structure Rocksalt (NaCl ou CsCl)
Paramètre de réseau (Å)	a = 3.24 c = 5.20	a = 4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6	6.9
Groupe d'espace	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition	Pression atmosphérique	Pression ≥ 100 kbar

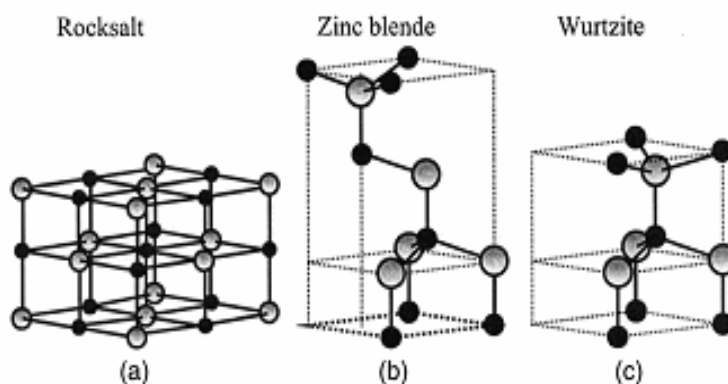
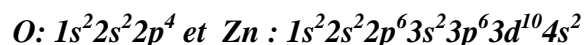


Figure 1.3 : Représentation des trois structures de ZnO : (a) cubique Rocksalt, (b) cubique Zincblende, et (c) hexagonale Würtzite

### 1.2.3 Structure électronique de bande

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence du ZnO et les états 4s du Zn constituent la zone de conduction du semiconducteur ZnO. La figure 1.4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de

conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite directe est de l'ordre de 3,3 eV.

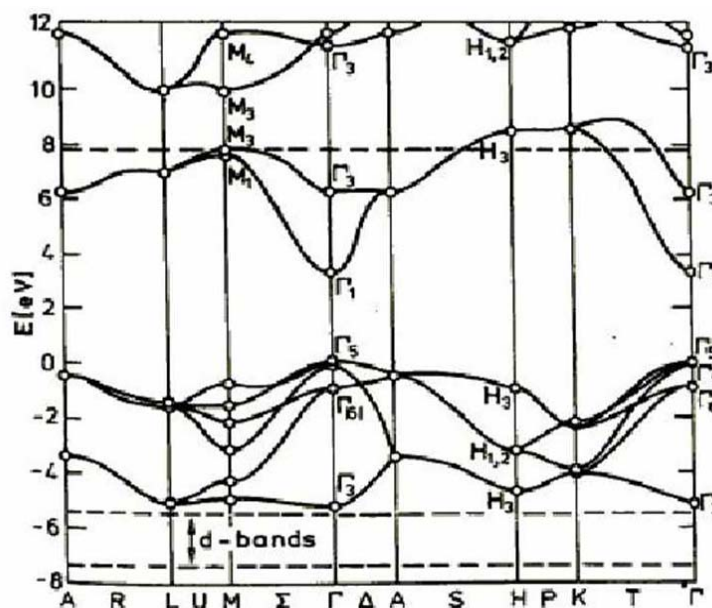


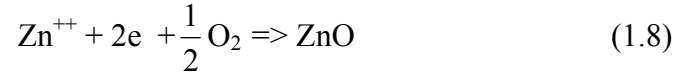
Figure 1.4 : Structure de bande du ZnO calculée en utilisant le pseudo-potential de  $O^{6+}$  (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [14]).

#### 1.2.4 Propriétés électriques du ZnO

Le ZnO est un semiconducteur dégénéré de type n. La grande conductivité de couches de cet oxyde pur est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est souvent attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie ou à la présence de défauts dans la structure. ZnO est un semiconducteur du groupe AII-BIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV ce qui permet de le classer parmi les semiconducteurs à large bande interdite [15]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,30 et 3,39 eV [16,17].

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Pour Srikant et Clarke [18] le gap d'énergie du ZnO, à température ambiante, est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ( $> 5,10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO

de type n, en raison des défauts intrinsèques des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [19]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm<sup>2</sup>/V.s. En outre, la mobilité électronique maximale obtenue dans les cristaux simples du ZnO est de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>/V.s. La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Cependant la conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. [20]. Les propriétés de ZnO peuvent varier par dopage :

✓ soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement, par l'introduction d'atomes de Zn en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [9] ;

✓ soit en substituant des atomes de Zn ou d'O du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)). Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [21]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés et de l'ordre de 10<sup>20</sup> atomes/cm<sup>3</sup>, permettant d'atteindre des résistivités très faibles de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Ω.cm [22].

### 1.2.5 Propriétés optiques et luminescence

L'interaction de la lumière avec la matière peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semiconducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

En général, une onde électromagnétique interagissant avec le semiconducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite  $E_g$ .

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [23]. 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 [24-25]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite [16,17]. Le ZnO 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, le ZnO 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 (couleur verte de longueur d'onde de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de Zn et les lacunes d'O [26]. Fons et *al.* [27] 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, cette propriété est utilisée dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. L'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, 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) [28].

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques tels que l'épitaxie par jet moléculaire [29], pulvérisation r.f. magnétron [30], dépôt par ablation laser (PLD) etc. [31] 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 [32-34].

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 Zn interstitiel [35, 36]. Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation r.f. magnétron sur des substrats de Si, Wang et *al.* [37] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission violette diminue alors que celle de la 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.

B. J. Jin et *al.* [38] ont déposé, des couches minces de ZnO sur Si par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stoechiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsque le ZnO est chauffé 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].

### 1.2.6 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 du ZnO dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc.) [39]. Le ZnO est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [40,41]. 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 pers oxyde d'hydrogène [42], ou encore l'oxydation des phénols [43]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [44]. De nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques ont été étudiées [45]. Le nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn ( $OH_2$ ). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et Zn ( $OH_2$ ) par activation ultrasonique en milieu aqueux.

### 1.2.7 Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie  $C^4_6v$  (P63mc). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et qu'à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{33}$  varient, respectivement, autour de  $-0,52 \text{ C/m}^2$  et de  $+1,20 \text{ C/m}^2$  [46].

### 1.1.8 Les propriétés optoélectroniques de ZnO

Le ZnO possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [47-49]. Il en ressort que le ZnO est un semiconducteur à gap direct à température ambiante. La valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3,3 eV supérieure à celle des semiconducteurs classiques (Tableau 1.5). La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. C'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

Tableau 1.5 : Comparaison des diverses propriétés de semiconducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV)	1.12	1.41	3.37	3.50
Energie de l'exciton (meV)	15	4.2	60	25

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton est de 15 meV [50]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique :  $kT \approx 20 \text{ meV}$  (à température ambiante). Cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton, donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semiconducteurs classiques (Tableau 1.5), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser. De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises au point pour la fabrication de systèmes basés sur le ZnO. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients.

La synthèse de nanostructures basées sur ZnO est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications

importantes des propriétés mécaniques, optiques, et électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs, par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite. Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande (Figure 1.5).

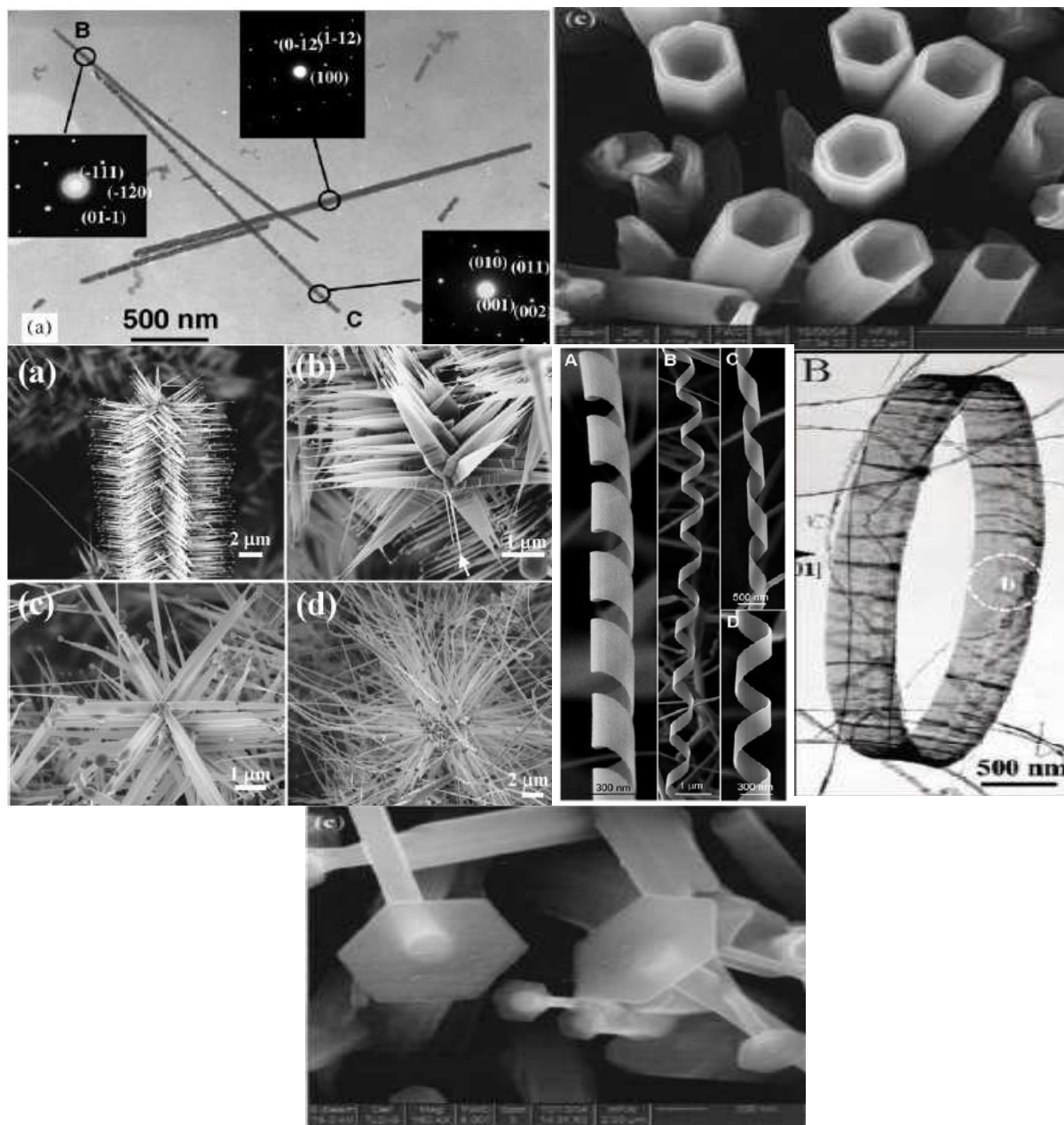


Figure 1.5 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition; nano-fils [51] nanotubes [52], nano-punaise [52], nano-pointes [53], nano-hélices [54,] et nano-anneau [55].

### 1.3 Applications de l'oxyde de zinc

#### 1.3.1 Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO 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 les 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 [56]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), le ZnO présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [57]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

#### 1.3.2 Les applications du ZnO en couches minces

Le ZnO présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézoélectriques, optiques, et catalytiques [58], le ZnO en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [59], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [60]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [61]. Des couches minces de ZnO peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [62]. Nanto *et al.* [63] 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 du ZnO sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi comme électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [64,65].

Les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [66] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [67] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [68].

Des revêtements de ZnO peuvent être déposés sur des polymères et permettent, ainsi, d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) [69] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [70] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [71]. D'autres polymères, comme le polyester [72] et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [73], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

### 1.3.2.1 Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est montrée sur la figure 1.6. Elle est composée d'un empilement de couches déposées comme suit :

✓ Une électrode transparente et conductrice d' I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact.

✓ Une couche de ZnO non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d' I.T.O. Pour former la jonction, le  $\text{CuInSe}_2$  est déposée en deux étapes : une première couche,  $R_1$ , de grande résistivité ( $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) et d'épaisseur (1 à  $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ ) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS, et une deuxième couche,  $R_2$ , de faible résistivité ( $10^{-1} \text{ } \Omega \text{ cm}$ ) et d'épaisseur (0,8 à  $\mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact. Par rapport à la photopile type CdS/ $\text{CuInSe}_2$ , l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va

permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 et 520 nm jusqu'au CuInSe<sub>2</sub> alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais, le ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

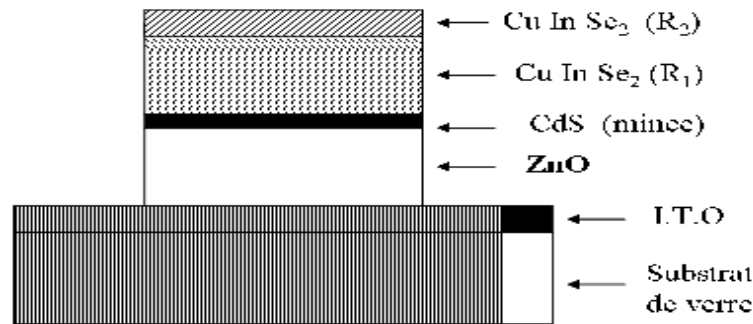


Figure 1.6 : Coupe d'une photopile solaire

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme ; les réflexions optiques, l'absorption optique non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, et la collecte incomplète des porteurs minoritaires ;

Pour y remédier, il faudrait :

- ✓ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma ;
- ✓ réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe<sub>2</sub> ;
- ✓ utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant ;
- ✓ et améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs pour les porteurs minoritaires, pour augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

### 1.3.2.2 Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches

couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité.

### 1.3.2.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base du ZnO

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la micro-électronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron ; sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semiconducteurs. Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semiconducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

## 1.4 Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [74]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductive oxide). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la Bande de conduction est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO ( $\sim 3-4$  eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à celle du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible. Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le  $\text{SnO}_2$  et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est le ZnO [75].

## 1.5 Semiconducteurs magnétiques

### 1.5.1. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure.1.7.a) sont, par exemple, les chalcogénures à base de chrome ou d'euprium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome ( $\text{ACr}_2\text{X}_4$ ,  $\text{A}=\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  et  $\text{X}=\text{S}$  ou  $\text{Se}$  par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [76] ou le  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  Ferromagnétique[77]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et le super-échange antiferromagnétique  $\text{Cr-X-X-Cr}$  à plus grande distance.

Les chalcogénures à base d'euprium ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de superéchange.

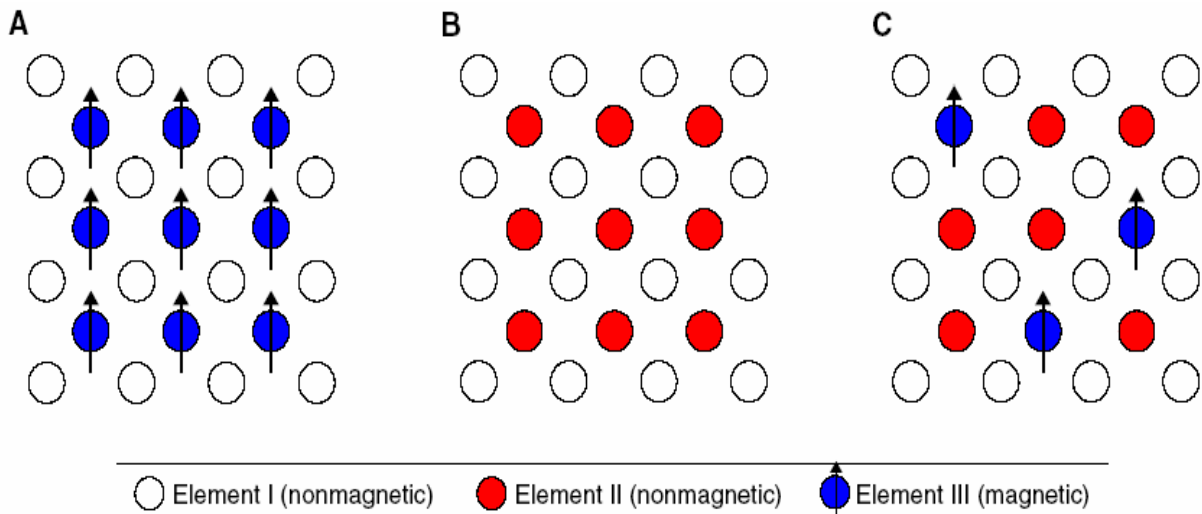


Figure.1.7 : **a)** Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique ; **b)** Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques ; **c)** Semiconducteurs magnétique dilués ou les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

### 1.5.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations

En fonction de la matrice semiconductrice hôte on distingue plusieurs types de DMS (Diluted Magnetic Semiconductor), (Figure.1.7.c). Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le type IV-VI comme le  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  et les II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également étudiés tels que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ .

#### - DMS à base des semiconducteurs IV

Les DMS IV (semiconducteurs de base de l'électronique) faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [78] ou Cr [79], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [80].

#### - DMS à base des semiconducteurs IV-VI

A cause de l'écart stoechiométrique qu'ils présentent, ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$  depuis 1986 [81].

Toutefois, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

#### - DMS à base des semiconducteurs III-V

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Le premier composé étudié en couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. En 1989, Ohno et al. ont rapporté l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [82], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [83]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs IIIV dopés au Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet, depuis 1996 [84], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère

magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

#### - DMS à base des semiconducteurs II-VI

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [85]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ). Dans les DMS II-VI ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnSe}$ , etc), les ions magnétiques sont isoélectriques. Donc, ils ne changent pas les propriétés électriques du semiconducteur. Par conséquent, Les propriétés magnétiques et le dopage sont alors découplés. Une autre famille de semiconducteurs magnétiques, plus "exotiques", est celle des chalcopyrites. A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  et  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ) ont été reportés ( $T_c \sim 310\text{K}$ ). Parmi ces différentes familles de semiconducteurs magnétiques, les chalcogénures ne semblent pas être de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison notamment de la difficulté d'élaborer ces matériaux et de leurs faibles températures de Curie. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300 K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures IV ou III-V. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n.

## 1.6 Conclusion

Cette étude bibliographique générale sur  $\text{ZnO}$  a été élaborée, comme une présentation de ses propriétés structurales, électriques, magnétiques, et optiques et ses quelques domaines d'applications tels que les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes lumineuses etc.

Les couches minces de ZnO sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau.

## Bibliographie

- [1] P.M. Martin, and M.S. Good, Thin Solid Films, 379, (2000), 253.
- [2] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00- 036-1451.
- [3] K.L. Chopra. S. Major, and D.K. Panday, Thin Solid Films, 102 (1983), 102-105.
- [4] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, Inter. Science Publishers, INC. NewYork (1960) 19.
- [5] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, and A.K. Jain, and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995)
- [6] N. Ho kim, and H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [7] A. Rivaton, B. Mailhot, and J. Soulestin, H. Varghese, and J.L. Gardette, Euro. Polym. J., 38 (2002) 1349.
- [8] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [9] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, and C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019.
- [10] L. Pau ling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 765.
- [11] V.M. Goldshmidt, Chem. Ber., 60 (1927) 1263.
- [12] R.D. Shannon, Acta Crystallogr., A32 (1974) 751.
- [13] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, and J.R. Ramos-Barrado, Thin
- [14] Pere Roca I. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [15] V. Srikant, and D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [17] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, and T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [18] V. Srikant, and D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998).
- [19] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid Films 1, 102 (1986).
- [20] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, Physica Status Solidi b, 229, 2, 911 (2001).

- [21] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [22] T.L. Chu, and S.S. Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [24] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, and M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [24] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [26] 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.
- [27] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [28] B. Lin, and Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [29] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. *J. App. Phys.* 84 (1998) 3912.
- [30] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, and X.J. Zhang, *Optical Materails*, 26 (2004) 23.
- [31] B.J. Jin, S. Im, and S.Y. Lee, *Thin soild films*, 366 (2000) 107.
- [32] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, 103 (1997) 459.
- [33] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.* 75 (1999) 2761.
- [34] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [35] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, *App. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403.
- [36] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, 54 (1992) 35.
- [37] Q.P. Wang Zhang, Z.Y. Xue, and X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, 201 (2002) 123.
- [38] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, and S. Im. *Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) 301.
- [39] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", 2<sup>nd</sup> edition (Oxford) 1987
- [40] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [41] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [42] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, and W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [43] M.C. Markham, M.C. Hanan, and S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 820.

- [44] H.Yoshiki, K.Hashimoto, and A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., 142 (1995) 428.
- [45] Yasua Iida, AIST Today, 3 (2003) 14.
- [46] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301.
- [47] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, and I. Lindau, Surface Science, 373 (1997) 409.
- [48] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, and M. Nakatake, Physical Review B, 68 (2003) 125417.
- [49] W. Gopel, J. Pollmann , I. Ivanov , and B. Reihl , Physical Review B , 26 (1982) 3144.
- [50] E. Baur , and J. Tobler, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (1933) 169.
- [51] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, and D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, 287 (2006) 89.
- [52] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, and D.P. Yu, Applied Physics Letters, 83 (2003) 1689.
- [53] P.X. Gao , and Z.L. Wang, Applied Physics Letters, 84 (2004) 2883.
- [54] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, and Z.L. Wang, Science, 309 (2005) 1700.
- [55] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, Science, 303 (2004) 1348.
- [56] A.S. Perl , Am. Ceram.Soc. Bull. , 73 (1994) 140.
- [57] K. Mukae , Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1329.
- [58] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Balderesci, Phys.Rev , B 50(1994), 10715.
- [59] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [60] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen, J. App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [61] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [62] J. Muller, S. Weissenrieder, and Fresenius, J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.
- [63] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, and M. Harara, J. Mater. Sc., 29 (1994) 6529.
- [64] 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.
- [65] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, and D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [66] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [67] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 (2000) 190.
- [68] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004)212
- [69] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, and M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79 (2001)165
- [70] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L.Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, and A. Rivaton, *Polymer*, 43 (2002) 6397.
- [71] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, and Y. Hatanaka, *Jpn.J. App. Phys.* 40(2001) 6099.
- [72] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira, and R. Martins, *Vacuum*, 64 (2002) 233.
- [73] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 121.
- [74] K. Okuyama, and I.Wuled Lenggorro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547.
- [75] [www.librecours.org/document/4/402.pdf](http://www.librecours.org/document/4/402.pdf).
- [76] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, and B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 1471, (2002).
- [77] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A.P. Ramirez, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B.*, 66, , (2002) 212401.
- [78] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A.J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.*, 90, p. 047204, (2003).
- [79] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, *Cond. Mat* 0302231 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*, (2003).
- [80] N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, S.N.G. Chu, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, J.M. Zavada, and Y.D. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 579.
- [81] T. Story, R.R. Galazk, and R.B.Frankel, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 777.
- [82] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1849.
- [83] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2664.
- [84] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys.*

Lett. 69 (1996) 363.

- [85] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne, and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997).

## 2.1 Introduction

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées, ces dernières années, sur la préparation de couches minces de ZnO par des méthodes simples (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique, spray pyrolyse, etc.). Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuses, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface. A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode de pulvérisation chimique réactive en phase liquide, l'élaboration des couches minces de ZnO par cette méthode est devenue très attractive.

## 2.2 Préparation des couches minces

### 2.2.1 La technique de spray pyrolyse

La pulvérisation chimique réactive spray est une technique de traitement utilisée, dans la recherche, pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre la possibilité de préparer des films de n'importe quelle composition, car elle n'exige pas de substrats ou des produit chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple.

Un intérêt particulier est porté sur la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». Celle ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [1, 2]. Sa mise en oeuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats. La pulvérisation ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence pour fractionner des films liquides en une multitude de petites gouttelettes de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles consistent en deux éléments piézoélectriques générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [3]. Les travaux réalisés confirment les propriétés suivantes de la pulvérisation ultrasonique des liquides:

✓ distribution très étroite du diamètre des gouttelettes;

- ✓ contrôle du diamètre des gouttelettes et du débit du liquide à pulvériser de manière indépendante ;
- ✓ possibilité de pulvériser de très petits débits ;
- ✓ grande facilité de transport des gouttelettes par un gaz porteur et modification aisée de la forme du jet des gouttelettes ainsi que de leur concentration suivant le flux de ce gaz;
- ✓ très faible consommation d'énergie.

### 2.2.1.1 Montage expérimental

Il s'agit d'un bâti au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'Université de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels sont apportées certaines modifications de façon à réaliser des films homogènes de ZnO dopé au fer. Le schéma de principe du système de dépôt est présenté sur la figure 2.1 [4], où les principaux éléments du montage indiqués.

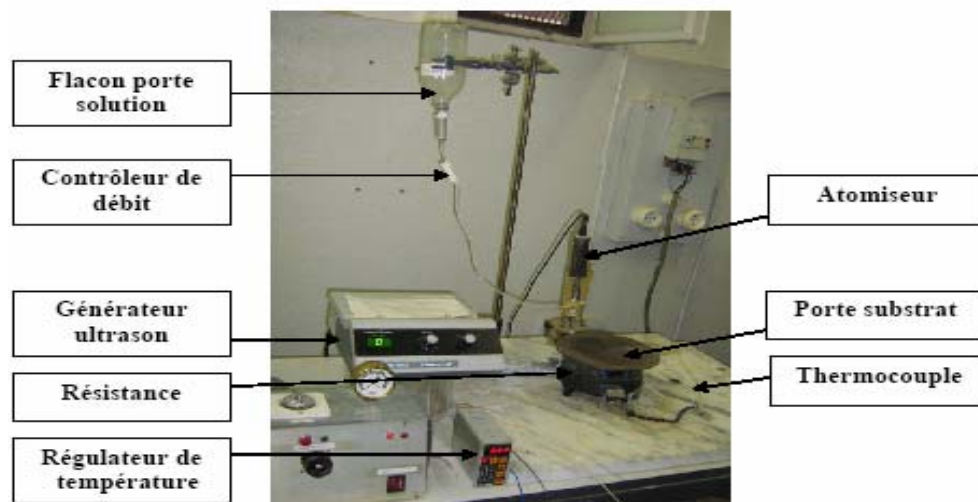


Figure 2.1 Dispositif complet de déposition de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique. [4]

- ✓ Le porte substrat est un plateau de diamètre de 25 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température consigne peut être fixée de l'ambiante jusqu'à 500 °C.
- ✓ Flacon porte solution alimente par gravité un nozzle à faible débit.

✓ Générateur à ultrason d'une fréquence de 40 kHz permet de transformer la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

✓ L'acétate de zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), à grande pureté chimique a été utilisée pour la préparation des couches de ZnO.

Il est important de citer les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches, donc leurs propriétés. La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que les propriétés du précurseur, la concentration de la solution, la distance entre le bec et le substrat, le temps de dépôt et la température du substrat. Néanmoins, la température et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Le changement dans les concentrations de la solution peut être employé pour contrôler, facilement, la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées [5]. Cependant le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat.

### 2.2.1.2 Préparation des substrats

Les couches de ZnO sont déposées sur deux types de substrats ; verre et silicium monocristallin. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord du coefficient 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, et pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible, et aussi pour des raisons économiques. Ces paramètres sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférences.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer l'étude optoélectronique des couches minces de ZnO, il est indispensable de nettoyer les substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles

aux techniques de préparation de la surface. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- ✓ découpage des substrats à l'aide d'un stylo à pointe en diamant;
- ✓ dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 min;
- ✓ rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone pendant 15 min ;
- ✓ rinçage à l'eau distillée ;
- ✓ lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, suivi par un bain d'eau distillée à l'ultrason ;
- ✓ Enfin séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air (cas du Si), sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique afin d'éliminer la couche d'oxyde produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

### 2.2.1.3 Préparation des solutions

Le précurseur acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou matériau source est dissout dans du méthanol avec une concentration de 0,1M, pour produire des couches minces de ZnO pur.

Tableau 2.1 : Propriétés physiques de l'acétate de zinc.

Acétate de zinc	Propriétés physiques
Apparence	Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
La formule moléculaire	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formule Wt	219,50
État physique	Solide
Masse moléculaire	209,38 (g/mole)
Densité	1,735 g/ml à 20 °C
Point de fusion	237 °C

Le chlorure de fer (III), également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un sel de fer de formule chimique  $\text{FeCl}_3$ . C'est un composé très hygroscopique qui émet des vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron. Ce liquide corrosif est utilisé pour traiter les eaux usées et les eaux d'adduction. Il est également utilisé pour l'attaque de métaux

à base de cuivre, notamment ceux présents dans les circuits imprimés en microélectronique ainsi que l'acier inoxydable. Le chlorure de fer (III) anhydre est un acide puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. La forme hexahydratée, jaune, est la forme commerciale la plus courante du chlorure ferrique.

#### 2.2.1.4 Conditions expérimentales

Les couches minces de ZnO pures sont déposées à partir d'une solution d'acétate de zinc ( $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ ), alors que le dopage du ZnO est accompli par l'addition à la source initiale d'une solution de  $FeCl_3$ . Le temps de dépôt pour le ZnO pur et le ZnO dopé au fer est de l'ordre de 10 min à la température de 350 °C. Ces conditions d'élaboration permettent d'obtenir des couches minces d'épaisseurs de l'ordre de 400 nm.

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions et se présente en plusieurs étapes. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température désirée pour les dépôts (350 °C). Sont fixés le débit de la solution, l'amplitude de l'onde sonore, et le type de pulsation. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés. Le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. A la fin du processus de dépôt, le chauffage est arrêté et les substrats sont laissés se refroidir sur le porte substrat jusqu'à la température ambiante afin d'éviter les chocs thermiques.

#### 2.2.1.5 Réaction chimique sur le substrat

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200 – 600 °C) 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 favorisent la formation de films fortement adhérents [6]. La réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et donnent la croissance de la couche.

### 2.3. Caractérisation des échantillons

Le ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Il est donc primordial de réaliser un travail d'optimisation pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés structurales, optiques et électriques du matériau élaboré. Différentes caractérisations des couches minces de ZnO sont réalisées afin d'optimiser et observer l'influence des paramètres de dépôts, spécialement la concentration du fer. Parmi ces techniques, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, et les propriétés optiques.

#### 2.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est utilisée pour la caractérisation non destructive des couches minces, permettant d'avoir des informations à la fois structurales (déformations, gradient de déformations, etc.) et microstructurales (taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée). Cependant, l'accès à ces informations nécessite souvent l'enregistrement de plusieurs harmoniques. Les paramètres microstructuraux peuvent être extraits en ayant recours à la modélisation des raies de diffraction dans certaines directions de l'espace réciproque afin de séparer différents effets [7].

La diffraction des rayons X est basée sur la condition de diffraction de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident monochromatique,  $n$  est l'ordre de diffraction,  $d_{h,k,l}$  est la distance inter-réticulaire pour une famille de plans d'indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ , et  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg.

#### 2.3.2 Enregistrement des diagrammes de diffraction X

Les diffractogrammes X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PANalytica X' Pert Pro avec une géométrie de Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ) dans le domaine angulaire  $10 - 60^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de 0,02, et une anticathode en cuivre de longueur  $\lambda = 0,15406$  nm. Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) qui permet une caractérisation moyenne du matériau (Lutteroti et al. 2000). Tous les paramètres sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels, méthode dite de Rietveld.

### 2.3.3 Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de rayons X ou neutrons lorsque la structure cristalline de l'échantillon est connue au moins approximativement (Rietveld 1969). Le programme original de Rietveld, publié en 1969, fût amélioré au fil des ans et devient la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction. Depuis, divers programmes, basés souvent sur le programme original mais offrant de nouvelles possibilités ont vu le jour. L'algorithme de Rietveld permet d'affiner le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variable les caractéristiques instrumentales, les paramètres microstructuraux (taille des cristallites, microdéformations) et structuraux (paramètre cristallins, position des atomes, paramètre d'agitation thermique) de l'échantillon étudié.

#### - Aspects mathématiques de la méthode de Rietveld

Dans la majeure partie des cas, l'analyse classique des diagrammes de la *DRX* par les poudres souffre de la perte d'un certain nombre d'informations lorsqu'il y a recouvrement entre les pics de diffraction. Dans la méthode de Rietveld chaque point du diagramme est modélisé et affiné par rapport au spectre expérimental en utilisant comme variables les paramètres structuraux et microstructuraux sans oublier les caractéristiques instrumentales. Ainsi, le programme minimise la fonction résidu  $M$  :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

où  $w_i = 1, 0$  désigne le poids associé à l'intensité;  $y_i, y_{ci}$  sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape  $i$ .

Un diagramme de diffraction peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacune d'elles avec son maximum, sa position, sa largeur, la forme du pic qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum et sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg  $I_{hkl}$ . L'intensité est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $|F_K|^2$ . En général, ces profils se chevauchent pour une bonne partie.

Il est important de noter que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de diffraction particulière, et aucune condition sur le chevauchement des intensités. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de

structure suffisamment bon soit connu au préalable. Il faut, toutefois, signaler que la méthode de Rietveld se rapporte uniquement à l'affinement du modèle de structure mais pas à l'établissement du modèle de structure. En général, plusieurs pics de diffraction contribuent à la mesure de l'intensité  $y_i$  observée à un point arbitraire  $i$  du diagramme. Les intensités  $y_{ci}$  calculées se composent des contributions des valeurs de  $|F_K|^2$  du modèle de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) auxquelles s'ajoutent la contribution du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (2.3)$$

où  $s$  est le facteur d'échelle,  $L_{hkl}$  est le facteur contenant les facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre,  $\Phi$  est la fonction du profil de réflexion,  $P_{hkl}$  est la fonction d'orientation préférentielle,  $A$  est le facteur d'absorption, et  $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond au pas  $i$ .

La minimalisation de l'équation (2.2) en utilisant l'équation (2.3) se fait par la méthode des moindres carrés. Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit, par exemple, du bruit de fond, des paramètres de réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, et les aberrations liées à l'échantillon. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et obtenir, par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, des indications précises, sur l'analyse quantitative.

Le bruit de fond  $Y_{bi}$  est estimé soit par interpolation linéaire entre les points de la ligne de base et considérée comme constante, soit modélisé et affiné. La tendance serait d'affiner la fonction de bruit de fond selon des critères physiques comme la diffusion thermique ou les composantes amorphes par l'intermédiaire des distributions radiales.

### - Critères d'ajustement

L'affinement de la structure s'obtient en minimisant la valeur résiduelle donnée dans l'équation (2.2). Cette valeur dépend aussi de l'adéquation du modèle et de la convergence de l'affinement vers un minimum global ou secondaire. On utilise, en général, plusieurs critères d'ajustement qui indiquent si l'affinement se déroule d'une manière satisfaisante et quand

l'affinement peut être considéré comme terminé. Le paramètre  $\chi^2$  ou ‘ *goodness of fit* ’ doit tendre vers 1 et est donné par la relation suivante :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.4)$$

$$\text{avec } R_{wp} = \left[ \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad R_{exp} = \left[ \frac{N - p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

où  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  étant l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme, et  $y_{ci}$  l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme,  $N$  est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et  $P$  le nombre de paramètres affinés. L'examen visuel de la courbe différence ( $y_i - y_{ci}$ ) en fonction de  $2\theta$  est l'un des moyens les plus efficaces. Mais ces critères ne doivent pas se substituer au jugement scientifique.

#### - Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld calcule l'intensité de chaque pic à partir des paramètres structuraux de chaque phase, ce qui permet la détermination de l'abondance des phases sans étalonnage préalable. En géométrie de Bragg-Brentano, le facteur d'échelle de chaque phase  $\phi$  s'écrit :

$$S_\phi = C' \left( \frac{V}{\mu V_c^2} \right)_\phi = C' \frac{1}{(\mu/\rho)} \left( \frac{W}{\rho V_c^2} \right)_\phi \quad (2.6)$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon multiphasé,  $V$  est la fraction volumique de la phase  $\phi$ ,  $\rho$  est la densité théorique de la phase  $\phi$  dans l'échantillon, et  $\mu/\rho$  est le coefficient d'absorption massique. Le terme  $C'$  ne contient que des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases contribuant au diagramme de diffraction.

La masse de phase  $\phi$  présente dans l'échantillon est donnée par :

$$m_\phi = (\rho' V)_\phi \quad (2.7)$$

où  $\rho'$  est la densité de l'échantillon et  $V$  est la fraction volumique de la phase  $\phi$ .

Les méthodes d'analyse quantitative classiques sont toutes basées sur le même principe qui consiste en la comparaison d'un pic de la phase à doser avec un autre pic, soit d'une autre phase du même mélange, d'un étalon ou de la même phase dans un mélange référence. En travaillant sur

un seul pic, les possibilités d'erreurs sur les intensités et, par conséquent, sur les dosages sont importantes si les échantillons ne sont pas parfaits. En prenant en compte tous les pics de diffraction, la méthode de Rietveld moyenne toutes les aberrations systématiques et diminue fortement le risque d'obtenir un résultat erroné.

### 2.3.3.1 Fonction de profil des pics de diffraction

Les paramètres de raie décrivent la fonction de profil de diffraction, c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ . En pratique, les profils de DRX sont fonction de deux termes principaux, le profil instrumental et le profil de diffraction de l'échantillon lui-même lié à son état microstructural. Le profil expérimental provient essentiellement de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et des caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique et largeurs des fentes). Le profil de diffraction  $h(2\theta)$  est la convolution des deux composantes et est défini par :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (2.8)$$

où la fonction  $g(2\theta)$  représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et  $f(2\theta)$  est liée à l'état microstructural de l'échantillon. Il faut noter que la fonction de profil prend en compte les effets de l'instrument comme l'asymétrie des profils et aussi les effets d'aberration dus au spécimen. De nombreuses fonctions de profils ont été proposées afin de modéliser les profils instrumental et expérimental. Elles sont, en général, dérivées des fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) telle que la fonction Pseudo-Voigt (Young et al. 1982) donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (2.9)$$

où L et G sont, respectivement, les composantes Lorentzienne et Gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives,  $H_G$  et  $H_L$ . Le paramètre  $\eta = \frac{H}{\beta}$  qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites :  $\eta = 0$  ou limite Gaussienne et  $\eta = 1$  ou limite Lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale  $\beta$  par la relation :

$$\beta = \eta \beta_L + (1-\eta) \beta_G \quad (2.10)$$

avec  $\beta_L$  et  $\beta_G$  les largeurs intégrales des composantes Lorentzienne et Gaussienne, respectivement. Les composantes Gaussienne et Lorentzienne peuvent être directement reliées aux paramètres microstructuraux de l'échantillon. La taille moyenne des cristallites  $\langle L \rangle$  et le taux moyen de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  sont donnés par :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.11)$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (2.12)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les paramètres ajustés lors de l'affinement Rietveld sont alors  $\langle L \rangle$  et  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ .

#### a) Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$

La fonction de résolution instrumentale  $g(2\theta)$  est définie par la convolution de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et les caractéristiques du diffractomètre. La mesure du profil instrumental nécessite l'emploi d'un échantillon de référence chimiquement et structuralement bien caractérisé, qui ne présente aucun défaut cristallin susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction. Tel est le cas du silicium (Si) ou du corindon ( $Al_2O_3$ ).

#### b) Fonction de profil $f(2\theta)$

Le profil de diffraction de l'échantillon  $f(2\theta)$  est lié à son état microstructural. Cette fonction est obtenue par déconvolution par la méthode de Stokes qui consiste à développer  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  en séries de Fourier et d'utiliser ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.13)$$

où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, n est l'ordre de la diffraction, et  $f(2\theta)$  est ensuite développée en séries de Fourier par la méthode de Warren-Averbach (Warren 1969, Delhez et al. 1982).

### 2.3.3.2 Elargissement des profils de pics de diffraction

Le succès de la méthode de Rietveld pour l'analyse des diagrammes de diffraction de poudres est basé sur le fait que la variation angulaire de la largeur des pics est bien représentée par l'équation de Caglioti ou par les expressions dérivées. En plus de la modélisation de la fonction de résolution instrumentale, l'équation de Caglioti et leurs expressions dérivées présentent l'avantage de rendre compte également des effets d'élargissement isotrope (taille des cristallites et/ou déformations cristallines) dus à l'échantillon. L'équation de Caglioti est donnée par :

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (2.14)$$

U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H est la largeur à mi-hauteur.

Dans l'affinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des raies ne dépend plus de l'angle de diffraction  $2\theta$  mais également du vecteur de diffraction  $\vec{K}$ . De ce fait, l'équation (2.14) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et les formes des pics mais plutôt la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = (U^{(g)} + U_{hkl}^{(f)}) \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (2.15)$$

où  $U_{hkl}^{(f)}$  est le terme décrivant le modèle de microdéformations de l'échantillon.

### 2.3.3.3 Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld

Si l'intensité et la résolution des pics de diffraction ne sont pas suffisantes, et si le mélange contient une ou plusieurs phases parasites inconnues, ou si la texture est très importante, l'utilisation de la méthode de Rietveld est fortement compromise. En ce qui concerne les deux premiers critères, il faut noter l'importance des conditions d'acquisition du spectre, notamment le temps de comptage, principale source d'erreur de l'affinement du spectre expérimental. En effet, Il a été montré que la précision du calcul des paramètres augmente avec le temps d'acquisition par pas (Hill 1986). De même, la réduction du pas d'acquisition améliore la qualité de l'affinement (Hill 1986). En ce qui concerne le troisième critère, la présence de pics de phases parasites ne peut être contournée que s'ils sont isolés. Dans ce cas, leur domaine angulaire peut être exclu lors de l'affinement.

## 2.4 Caractérisations optiques

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage, sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

✓ Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que photo et cathodo-luminescence.

✓ Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques.

Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'indice de réfraction optique, l'épaisseur du matériau et le gap optique.

### 2.4.1 La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans ce cas, un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux est utilisé. Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 2.2. Des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200 - 800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film, déterminer ses caractéristiques optiques et le seuil d'absorption optique. Le coefficient d'absorption, la largeur de queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

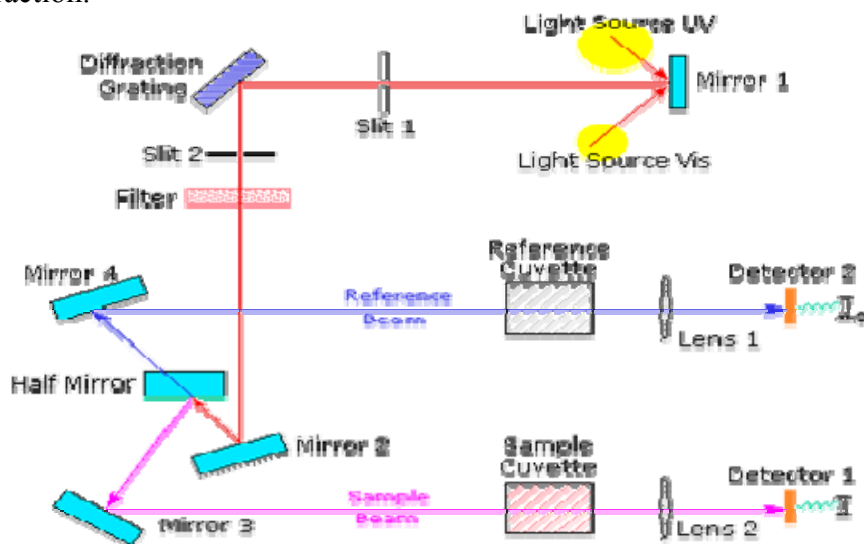


Figure 2.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.[4]

### 2.4.2 Microscope Electronique à Balayage (MBE)

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction matière-électrons. L'observation d'une surface conductrice s'effectue par bombardement de la surface avec un faisceau d'électrons formé dans un canon. Dans ce dernier, les électrons sont émis par un filament chauffé par effet thermoélectronique. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel créée entre une cathode et une anode placées quelques millimètres en avant. Puis, le faisceau va traverser la colonne optique constituée d'un limiteur, de lentilles électromagnétiques et de bobines de balayage qui permettent de dévier le faisceau dans les deux directions X et Y du plan de l'objet. En couplant ce balayage à celui d'un écran cathodique, il est possible d'obtenir une image de la surface. Une dernière lentille électromagnétique permet de focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon.

Sous l'effet du bombardement électronique, l'échantillon émet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés : proviennent des interactions élastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique. Ils sont engendrés à une profondeur de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  sous la surface. Ils permettent d'obtenir une image de contraste du numéro atomique.
- Les électrons secondaires : proviennent des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique. Ils proviennent d'une zone située à moins de  $0,1\ \mu\text{m}$  de la surface. Leur intensité est fonction de l'orientation de la surface. Ils permettent d'obtenir une image en contraste de topographie.

Les observations de la morphologie des particules de poudres broyées ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage type DSM 960 A Zeiss.

## 2.5 La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)

### 2.5.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### 2.5.1.1 Introduction

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-Initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger suivante pour un tel système est extrêmement difficile.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.17)$$

Où  $T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{n-n}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{n-e}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{e-e}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (2.16) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, c'est nécessaire de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [8]

#### 2.5.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle il est supposé que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de fixer les noyaux à des positions fixes, les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage

électronique. Un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux est ainsi obtenu. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (2.17) devient :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.18)$$

Le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.18) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est *la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)*.

### 2.5.1.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.19)$$

Deuxièmement, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.20)$$

Où  $\rho_0$  est la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{EXT} \rho(r) d^3 r \quad (2.21)$$

$$\text{où } F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.22)$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel

pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### 2.5.1.4 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [10] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E V_{ext}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.23)$$

où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction ;  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons) ;  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, i = 1, \dots, N \quad (2.24)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation sont donnés par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta \hat{V}_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.25)$$

La densité de l'état fondamental  $\rho(r)$  est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1} \phi_i(\vec{r})^* \cdot \phi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière autocohérente, l'ensemble des équations (2.16), appelés équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes

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

### 2.5.1.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

✓ *L'effet d'échange*, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Phi$ .

✓ *La corrélation de coulomb* due à la charge de l'électron est reliée à la répulsion des électrons en  $1/(r-r')$  contrairement à l'effet d'échange. Elle est indépendante du spin, de tel effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de *la correction de 'self-interaction'*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

✓ L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considérée est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations :

#### 2.5.1.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ; *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  ;

c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (2.27)$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA* : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (2.28)$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.29)$$

où  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante. Elle est généralement déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [11], Ceperly et Alder [12], Perdew et Zunger [13], Kohn et Sham [10], Hedin et Lundqvist [14], et Perdew et Wang [15].

#### 2.5.1.5.2 L'approximation du gradient généralisé (*GGA*)

Dans plusieurs cas, la *LDA* a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la *LDA* reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (*GGA* ; generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique et son gradient s'écrit ;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.30)$$

où  $f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient. Les paramétrisations utilisées pour la *GGA* sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [16], et Perdew et al. (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la *GGA* dont les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [18] et Perdew [19].

### 2.5.1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_i(k, r) = \sum C_{ji} \phi(k, r) \quad (2.31)$$

où les  $\Phi(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.32)$$

où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est en suite construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.24). Dans le cas de la non convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.33)$$

où  $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

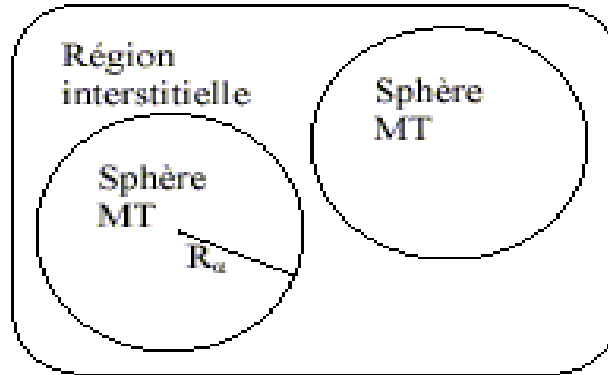
### 2.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles, les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [20-21], permettent de traiter les métaux de transition, les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [22-23] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples,

et les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [24]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### 2.5.2.1 La méthode des ondes planes augmentés

Au voisinage d'un 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  $R_a$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes 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 comme le montre la Figure 2.3.



**Figure 2.3 : Potentiel «Muffin-Tin»**

Alors la fonction d

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.34)$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $S$  est la sphère et  $I$  est l'interstitielle ;  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et la fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.35)$$

où  $V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.30) sont orthogonales à tout état propre du coeur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [25]. 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 la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  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 ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi\pi}{\Omega^2 u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}(k+G) \quad (2.36)$$

où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère.

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 (*APWs*).

Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de 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 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 (2.36). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur d' $U_\alpha(R_\alpha)$  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 [25]. 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  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

### 2.5.2.2 Principe de la méthode *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  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r) = r U_l(r) \quad (2.37)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $U_l^*(r)$  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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.38)$$

où coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l^*$  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  $U_l^*$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + U_l(E - E_l) U_l^*(E, r) + ((E - E_l)^2) \quad (2.39)$$

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, 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 erreur 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  $U_l'$  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 Kubler [26] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède 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 [27] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

### 2.5.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $U_l'$  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 semicœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que la 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. 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  $l$ .

### 2.5.2.4 Le développement en orbitales local

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [24]. 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 : par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [28, 29] et les éléments des métaux de transition [30, 31]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### 2.5.2.4.1 La méthode $LAPW+LO$

Dans ce cas, 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. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [26] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode  $LAPW+LO$ :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_L(r, E_{1,l}) + B_{lm}U^*(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_L(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r \prec R\alpha \quad (2.40)$$

où les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### 2.5.2.4.2 La méthode $APW+lo$

Le problème de la méthode  $APW$  était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode  $LAPW+LO$ , au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [32] nommée la méthode  $APW+lo$ . Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode  $APW$ . Dans ce sens,  $APW+lo$  combine les avantages de la méthode  $APW$  et ceux de la méthode  $LAPW+LO$ .

L'ensemble des fonctions de base de  $APW+lo$  contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées  $APW$ , avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.41)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \left( \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_L(r, E_L) \right] \right) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R \end{cases} \quad (2.42)$$

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* [33].

### 2.5.5 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*) [34], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.43)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho e^{i K r} & r \in I \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.44)$$

## Conclusion

Pour l'étude des propriétés structurales, électroniques des ZnO nous avons utilisé le code WIEN2k. Lequel est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui traite le phénomène de l'échange et de la corrélation. Elle emploie l'approximation du gradient généralisé (GGA).

**Bibliographie**

- [1] Y. Natsume, and H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 170, (2002). 78.
- [2] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent* 3, 148, (1964). 084
- [3] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [4] M. S. Aida. Laboratoire de surface et interface, université constontine, Cours post graduation (2005).
- [5] C. Pedoussat, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse, (1999).
- [6] M. Krunks and E. Melikov, *Thin Solid Films*, 270, , 33 (1995). 1-2
- [7] A. Boule, O. Masson, and R. Guinebrière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in “Diffraction analysis of the microstructure of materials”, E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag, 505,68 (2004).
- [8] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927). 457
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, B864 (1964). 136
- [10] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (1965). A1133
- [11] E. Wigner, , *Phys. Rev.* 46, (1934). 1001
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980). 566.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, (1981). 5048.
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, (1971). 2064.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992). 6671
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996). 3865
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986). 8800.
- [19] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, (1928). 555.
- [21] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [22] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, (1940). 1169.
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937). 846.
- [24] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975). 3060.
- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975). 2041.
- [26] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979). 661.

- [27] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991). 6388.
- [28] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991). 7451.
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990). 8858.
- [30] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991). 1441.
- [31] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992). 5849.
- [32] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [33] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [34] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979). 662.

## *Chapitre 3*

*Résultats expérimentaux*

*&*

*Calcul théorique*

## **Introduction**

Dans ce chapitre, seront présentées les différentes analyses effectuées sur les couches minces de ZnO dopé et non dopé élaborées dans le but d'identifier les phases formées, la structure cristalline, la granulométrie, l'aspect superficiel. Ces analyses ont été réalisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, et mesures optiques.

Des simulations numériques ont été effectuées en utilisant le logiciel Wien2K à partir de premiers principes pour déterminer la structure de bandes électroniques, les propriétés structurales et électroniques, ainsi que les densités d'états de l'oxyde de zinc.

### **3.1 Résultats expérimentaux**

#### **3.1.1 Microscopie électronique à balayage**

Les micrographes MEB fournit une meilleure définition des couches de ZnO dopées par une concentration de 5 % en fer, présentée sur la figure 3.1, avec des agrandissements croissants. Pour un faible grossissement (Figure 3.1 A et B), une granulométrie d'aspect presque sphérique montrant différentes tailles, et de distribution relativement homogène. Sous un grossissement plus fort, la forme des structures s'affirme et leur composition se présente comme filiforme (figure 3.1 C et D). Cette dernière est parmi les diverses formes de la structure de ZnO. De plus, les clichés obtenus montrent que les couches dopées avec le fer présentent une granulométrie nanométrique, ce qui est en bon accord avec les analyses par diffraction de rayons X présentées ci-dessous. Ainsi, les couches minces du ZnO sont parfaitement développées pour être des nanocristaux.

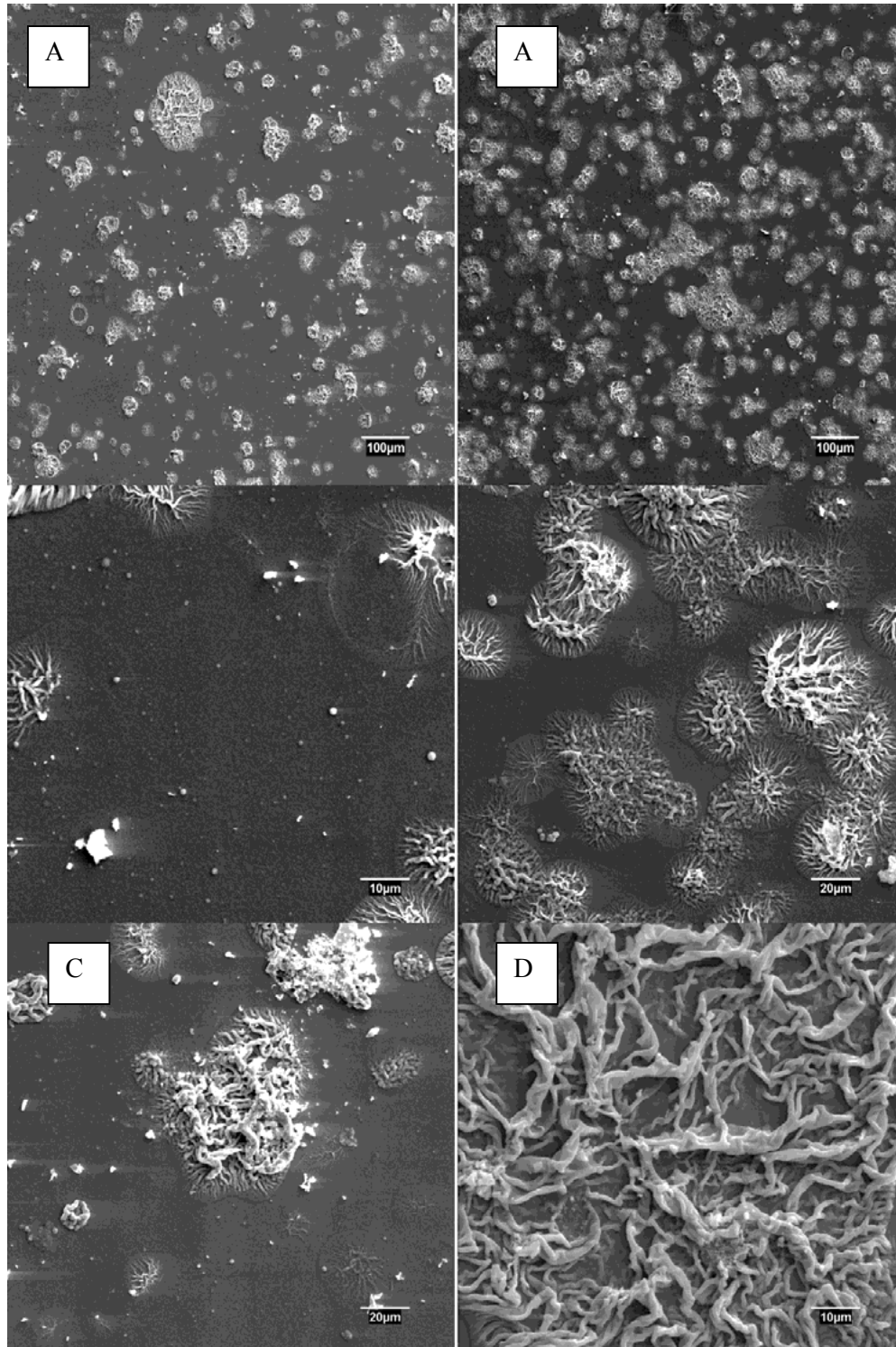


Figure 3.1 : Microscopie électronique à balayage des couches minces de ZnO dopés au fer 5 %

### 3.1.2 Analyses par diffraction de rayons X

Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X des couches minces de ZnO dopé et non dopé sont présentés sur la figure 3.2. On observe que seuls les pics liés à la structure du composé ZnO sont présents. Aucun pic indiquant la co-existence de l'oxyde de fer n'est enregistré. L'augmentation de la concentration de dopage entraîne la diminution de l'intensité du pic principal des couches déposées. De plus, on constate un décalage de la position du pic (002) vers les faibles angles indiquant une dilatation de la maille cristalline par l'introduction du fer dans la matrice du ZnO par substitution sur un site de Zn.

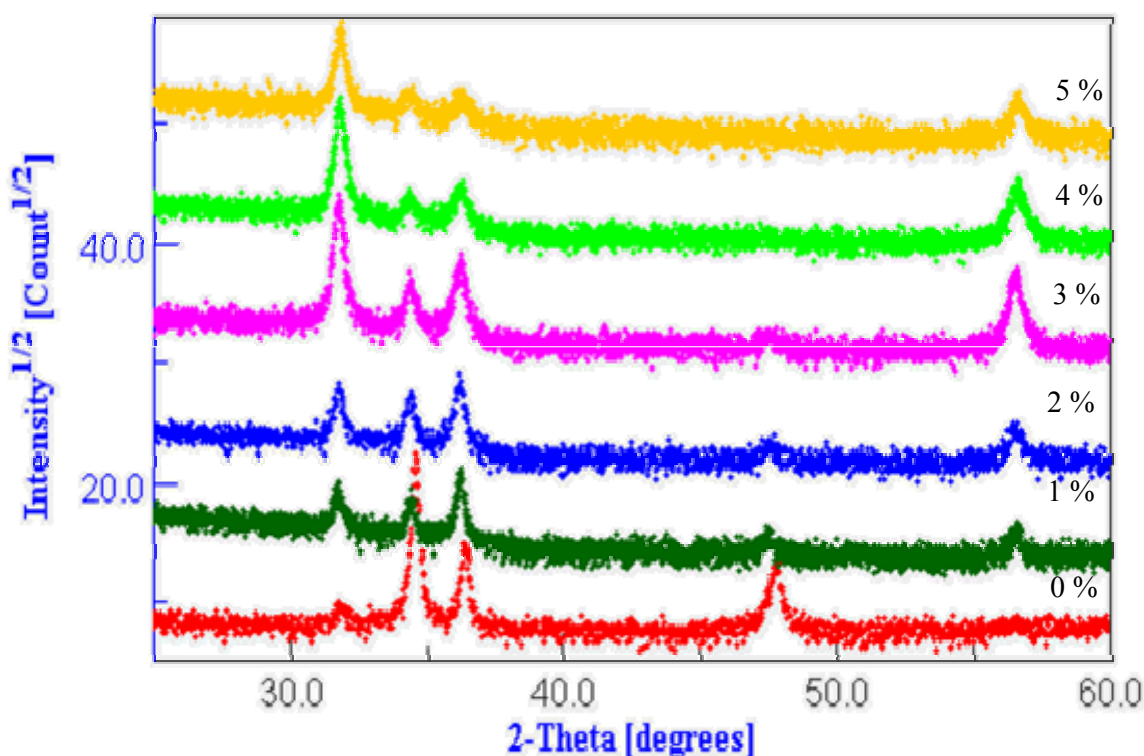


Figure 3.2: Diffractogrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des couches minces de ZnO différemment dopées au fer.

La figure 3.3 montre le diffractogramme de diffraction de rayon X effectués sur ZnO pur en nanoparticule, non dopé, pour la comparaison, et identification des pics. Les mêmes pics d'orientations (100), (002), (101), (102), (110), et (103), sont présentes dans les couches de ZnO non dopé, et, indiquant que le ZnO aussi formé est de très bonne qualité.

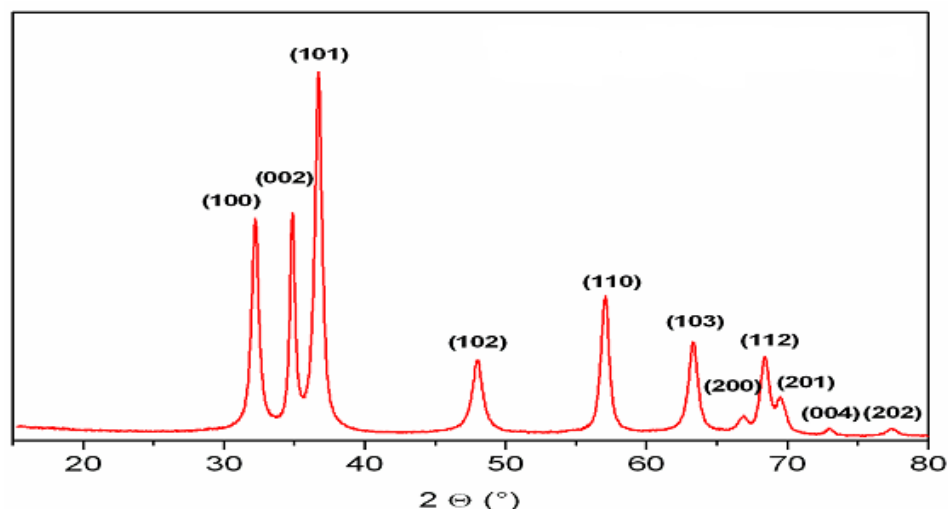


Figure.3.3 : Diffractogramme X de ZnO pur en nanoparticule

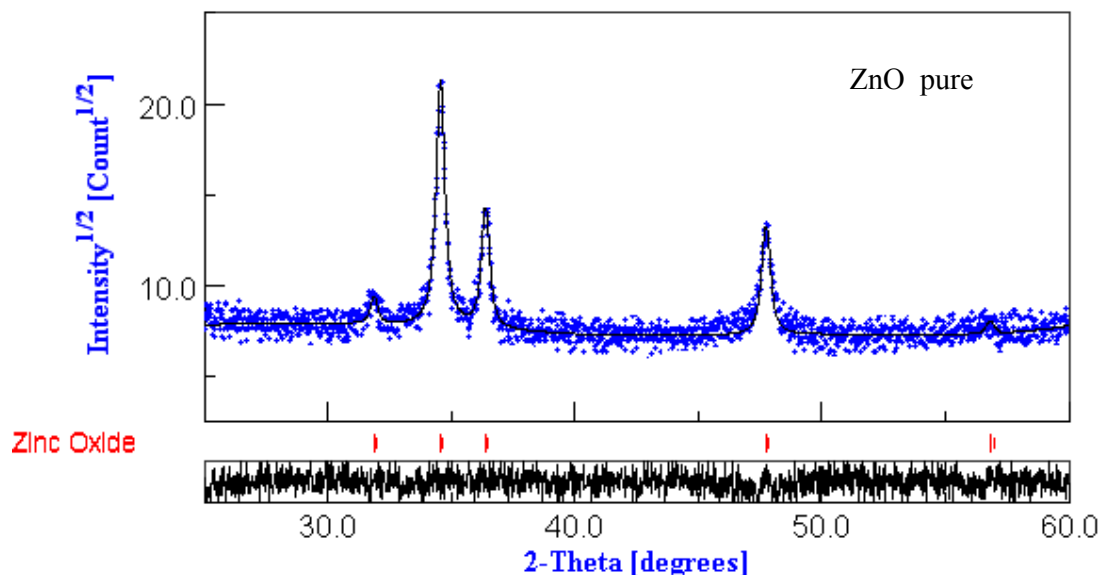


Figure 3.4: Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO non dopé.

Les figures 3.4 à 3.9 représentent les diffractogrammes X effectués sur les couches non dopée et dopée par différents pourcentages de fer de à 5%. Les couches obtenues par spray pyrolysis ayant une épaisseur de l'ordre de 450 nm, présentent des spectres où tous les pics présents sont caractéristiques de la structure hexagonale de ZnO.

Pour la couche non dopée (figure 3.4), le diffractogramme X montre une orientation préférentielle des grains suivant le plan (002), perpendiculaire à l'axe c de la maille

hexagonale de ZnO, ce qui confirme la structure Würtzite des films. Le pic principal correspondant se trouve à un angle  $2\theta$  d'environ  $34^\circ$ . C'est à mentionner que H. Kim et al. [1] ont observé la même orientation cristalline des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre par ablation laser. Par ailleurs lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO augmente, on assiste à une augmentation rapide de l'intensité du pic (002) [2].

Pour les couches minces ZnO dopées au fer, les spectres (figures 3.5 à 3.9) montrent l'influence du pourcentage de dopage sur l'évolution des pics qui caractérisent les orientations dans le réseau. Nous observons que l'orientation préférentielle disparaît pour l'ensemble des couches dopées et on observe l'augmentation de l'intensité de trois raies ayant les orientations (100), (101) et (110). Les intensités correspondantes à ces raies augmentent en fonction du pourcentage du fer utilisé, alors que celle à pourcentage de dopage fort, du pic relatif à l'orientation (002), observé autour de  $34^\circ$ , diminue progressivement au fur et à mesure que le pourcentage de dopage augmente. Elle atteint des valeurs de même ordre ou moins à celles relatives aux autres orientations. Ce résultat découle du fait que le plan [002] qui est parallèle à l'axe c, donc normal à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [3].

Une émergence des pics (100), (101), et (110) correspondent à une croissance parallèle à la surface des substrats, indique que la concentration élevée du dopant défavorise la croissance, selon [002], normale à la surface du substrat, mais pour les faibles concentrations la croissance du film se fait, plutôt, de manière tridirectionnelle. Ce résultat montre que la concentration du dopant influe beaucoup sur la cinétique de croissance des films ZnO.

De plus, les spectres montrent que les couches sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale suivant la même direction préférentielle (002) que le ZnO non dopé. Le même comportement a été observé par Y. Morinaga et al. [4] et [2], sur des couches de ZnO dopé au cérium préparées par les techniques de sputtering et spray, respectivement.

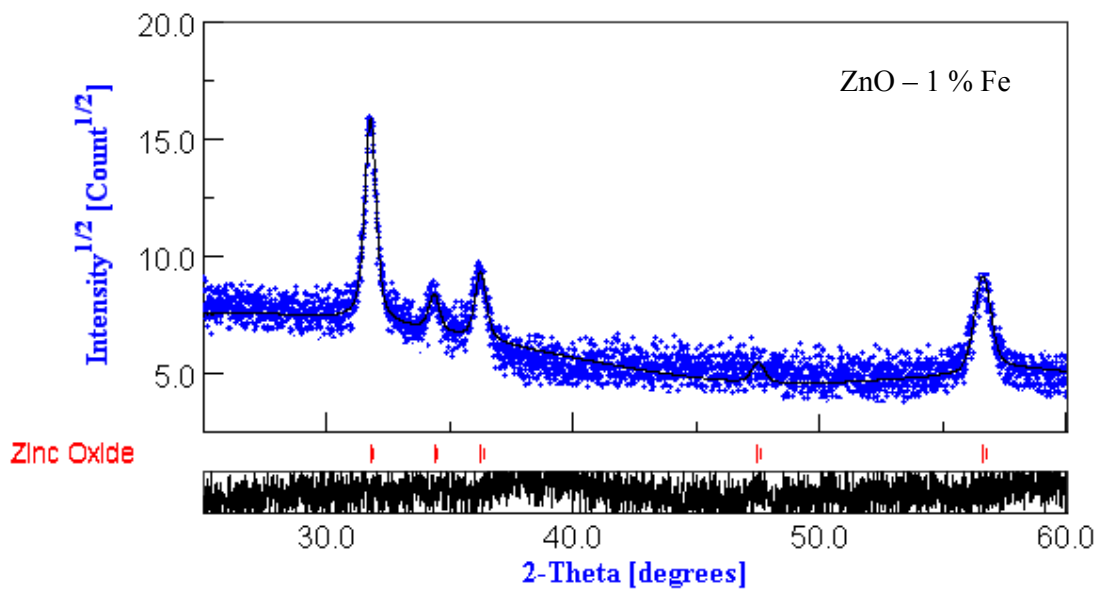


Figure 3.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (1%Fe)

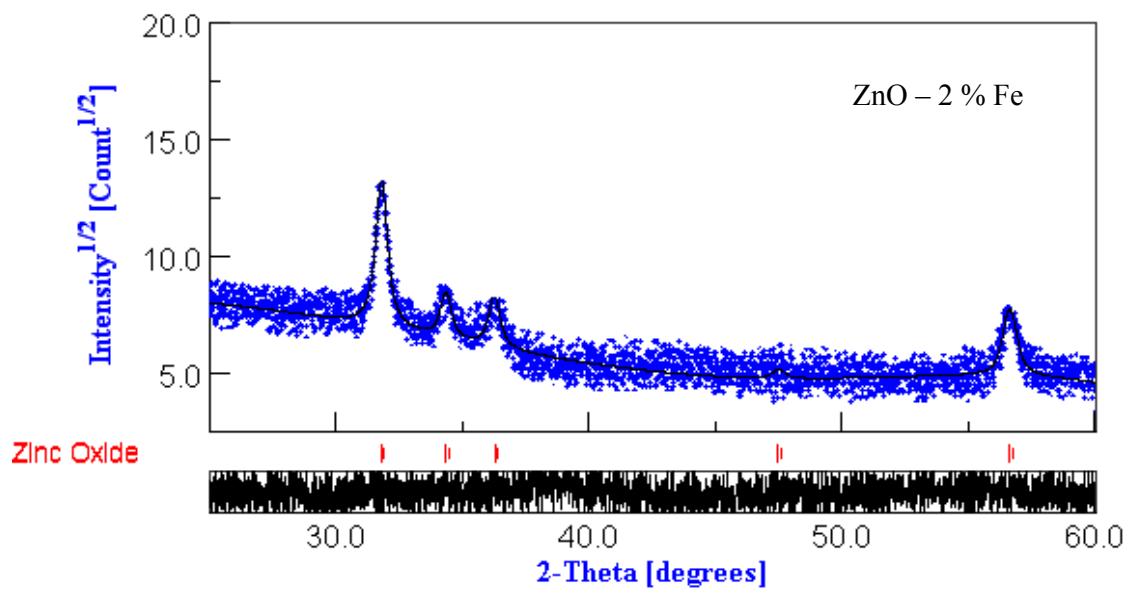


Figure 3.6 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (2%Fe)

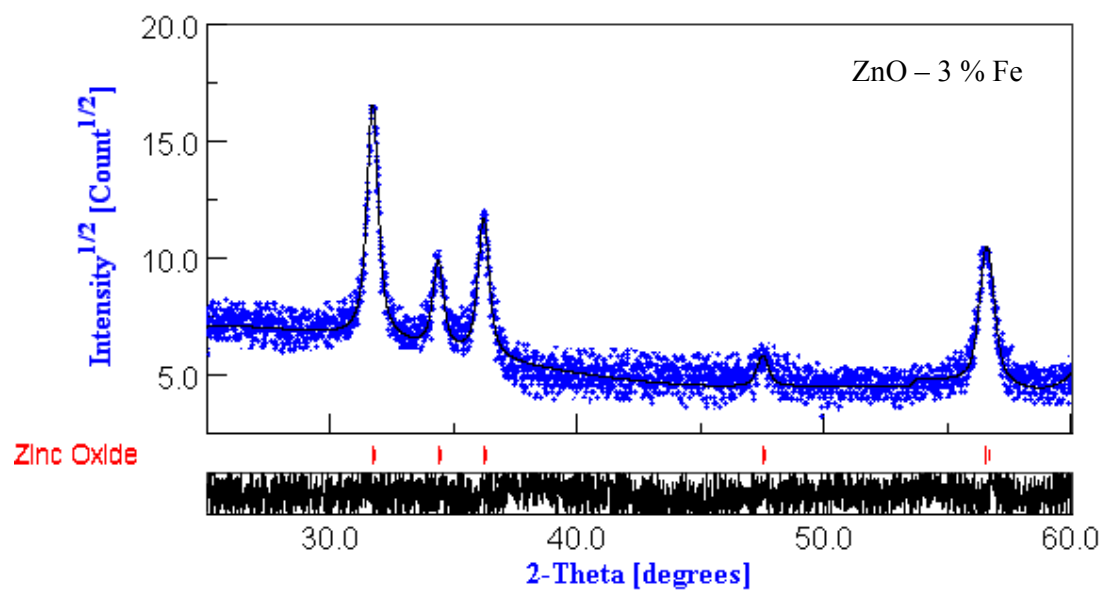


Figure 3.7 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (3%Fe)

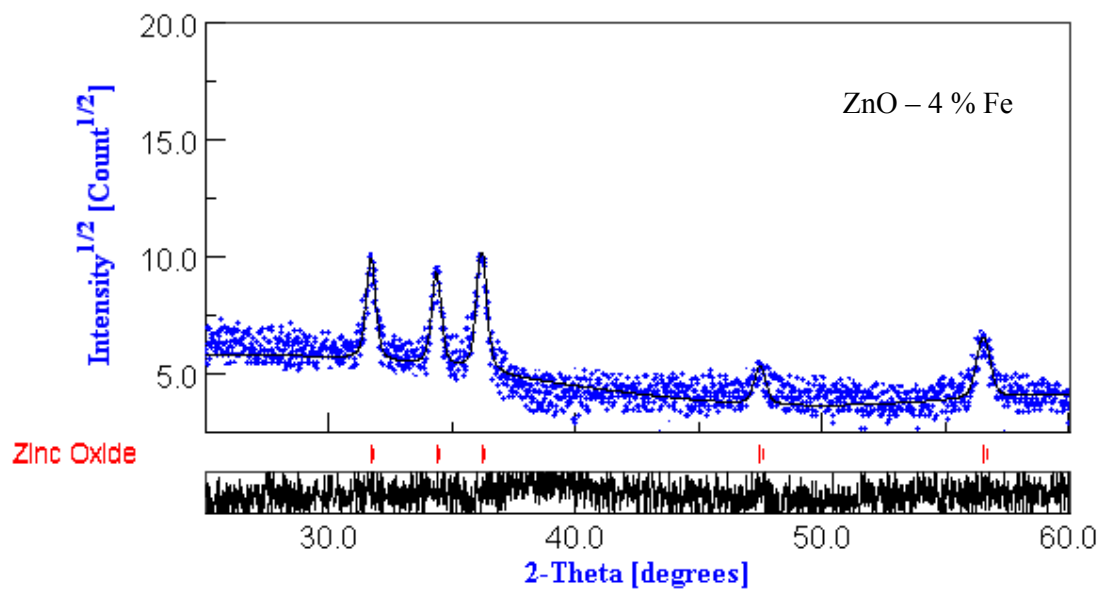


Figure 3.8 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (4%Fe)

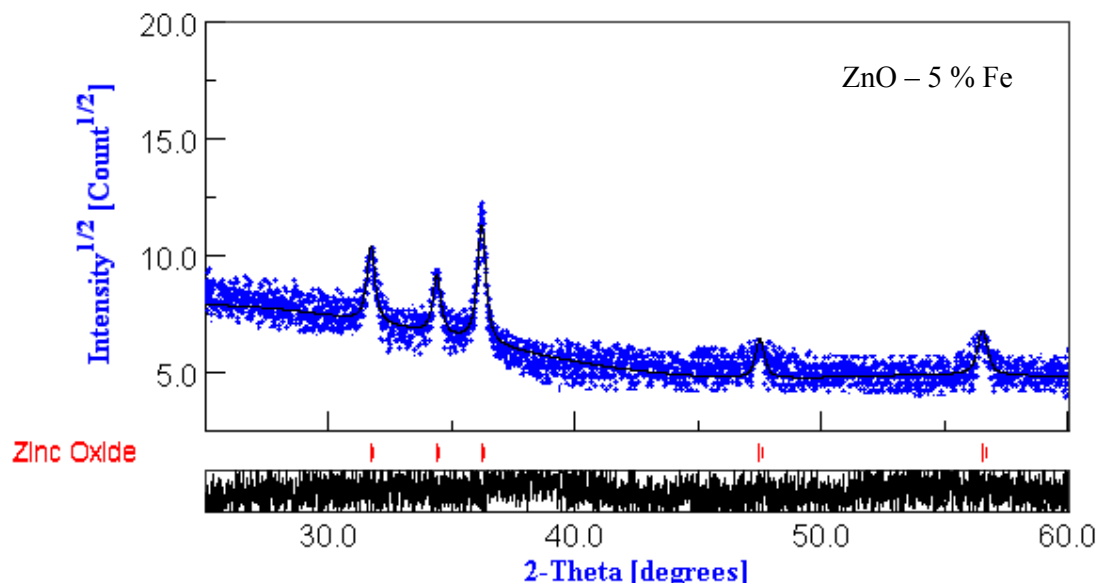


Figure 3.9 : Affinement Rietveld du diffractogramme X du ZnO dopé au fer (5 %Fe)

L'intensité de tous les pics augmente avec la concentration en fer, sauf pour celle du pic (002), qui diminue avec la concentration en fer. Ainsi, la cristallinité des couches minces n'a pas été détériorée par la teneur en Fer. De plus aucun signal de phases secondaires n'a été détecté malgré le fait que certains pics ont disparu. Ce résultat indique que tous les films ont conservés leur structure hexagonale Würtzite. Le meilleur affinement Rietveld du diffractogramme X de ZnO non dopé, présentés sur la figure 3.4, est obtenu par l'introduction de l'unique phase de ZnO. La valeur affinée de la taille des grains de couches minces de FZN a diminué avec l'augmentation de la teneur en Fer.

### 3.1.2.1 Taille des grains

L'affinement Rietveld, nous ont permis d'estimer la variation de la tailles des grains des couches ZnO dopées au fer en fonction de la concentration de dopage (figure 3.10). La diminution de la taille des grains en fonction de la concentration de dopage au fer est due à l'introduction du fer en substitution sur le site de Z dans la maille du ZnO car le Zn a un rayon atomique plus grand que celle du fer.

La diminution de la taille des grains dans le cas des films élaborés, est, probablement, causée par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [002] utilisée pour le calcul de la taille des grains. Les tailles des grains déduites à partir des évolutions des pics, varient de 21 à 35 nm. Notons que ces valeurs de la taille des grains dans

les films restent, relativement plus faibles, que celle rapportées dans la littérature [5]. Comme il a été observé par Van Heerden et al. [6] et par Bougrine et al. [7], il y'a une dégradation structurale des films déposés par spray lorsque le pourcentage de dopage est élevée. Cette dégradation est synonyme de la disparition de l'orientation préférentielle du réseau cristallin du film

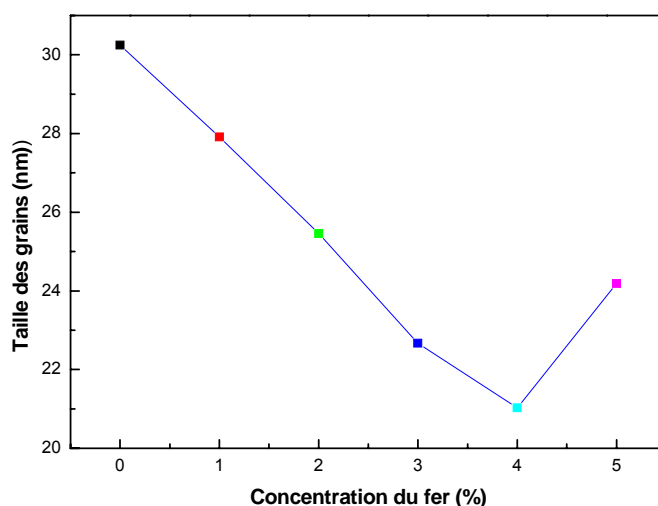


Figure 3.10 : Variation la taille des grains des couches minces de ZnO dopé au Fe pour différente concentration de dopage (1 à 5%).

### 3.1.2.2 Etude des contraintes

D'une manière générale, la température de dépôt, et la présence des impuretés sont des facteurs très efficaces pour réduire les contraintes internes des matériaux élaborés sous forme de couches minces. En fait, l'existence du pic relatif au plan (002) à une position inférieure à celle du pic de référence indique la présence de contraintes de compression qui sont dues à la possible insertion d'atomes étrangers ( rayon atomique supérieur ou inférieur à Zn) dans le réseau cristallin. Pour cette étude, les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) dans les diffractogrammes X par rapport à  $34^\circ$ . Les valeurs des contraintes trouvées dans les couches sont situées entre 0,2 GPa et 1,1 GPa. La présence des contraintes est probablement due à l'insertion d'éléments étrangers dans le réseau cristallin (les dopants en position interstitielle). L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes.

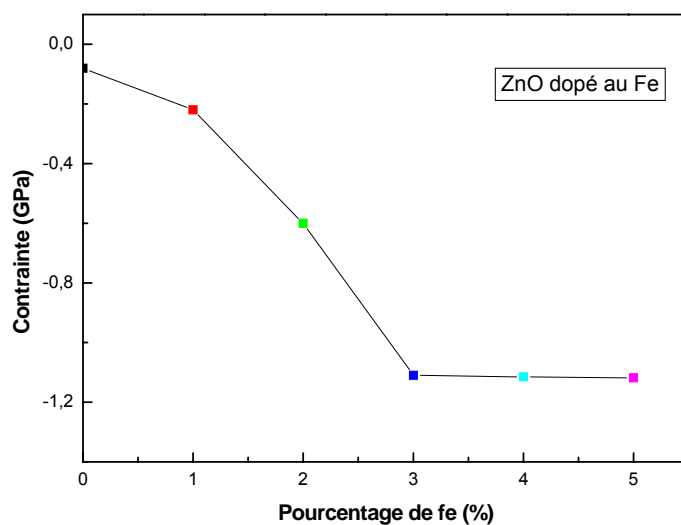


Figure. 3.11. Variation des contraintes dans les couches ZnO en fonction de la concentration de dopage en fer

### 3.1.2.3 Variation de paramètres de maille

La courbe de la figure 3.12 donne la variation du paramètre de maille  $c$  en cours d'augmentation de la concentration de dopage en fer. La valeur du paramètre de maille  $c$  extraite des diffractogrammes est en bon accord à celle obtenue classiquement pour ZnO ayant l'ordre de grandeur  $c = 0,5207$  nm [8].

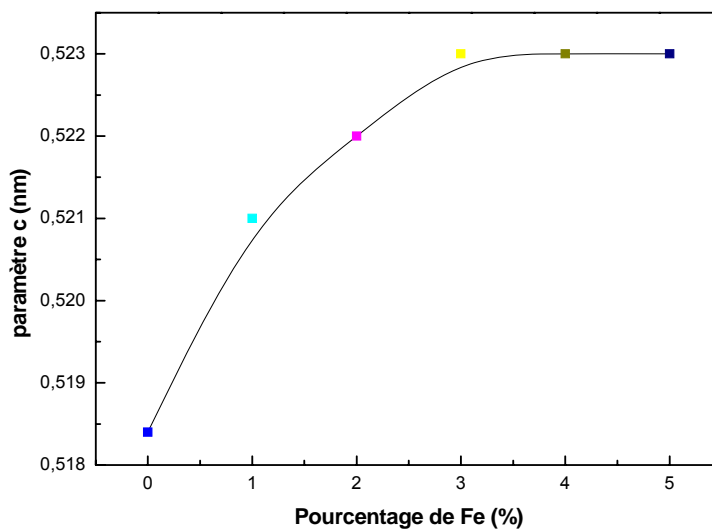


Figure. 3.12. Variation paramètre de maille  $c$  des couches minces de ZnO dopé avec différentes concentrations en Fe.

Dans la figure 3.14, le paramètre (c) évolue linéairement lorsque le taux du dopage en fer augmente jusqu'à une limite de solubilité proche de 3%. Cette limite est différente de celle obtenue par d'autres groupes et semble liée à la technique utilisée. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude des variations de la solubilité des dopants dans les couches minces de ZnO déposées. En utilisant le laser –MBE, Jin et al [9], ont obtenu une limite de solubilité de 15% avec une cible de ZnO et une autre de  $Zn_{(1-x)}Co_xO$ , tandis que Ueda et al. [10] ont obtenu par ablation laser pulsé une limite de solubilité avec des cibles céramiques légèrement inférieure à 50% et 40% pour Kim et al. [11]. Par dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition), Tuan et al. [12] ont incorporé jusqu'à 35% de cobalt sans ségrégation de phase. Risbud et al. [13], ont obtenu une limite de solubilité de l'ordre de 17% par décomposition de précurseurs. De plus, Lee et al. [14] ont montré que la dilution du cobalt par méthode sol-gel est de l'ordre de 25% dans le cas ZnO dopé au fer et ils ont obtenu une limite de solubilité de 0.7 mol% est obtenue par Xiaolang chen et al. [15]. Un autre résultat obtenu par Martinez et al [26], qui ont enregistré une solubilité de 10 mol%.

Cette grande différence peut ainsi être observée quant à l'incorporation du fer dans la structure suivant la méthode utilisée, que ce soit avec les couches minces ou en matériau massif. Ceci pourrait aussi provenir de la sensibilité de la méthode utilisée pour détecter la limite de solubilité. Dans notre cas, la limite a été obtenue par diffraction des rayons X où nous avons observé le déplacement de la réflexion (002) tandis qu'aucune nouvelle phase n'a été détecté.

D'autre détecte nouvelles phases sans suivre l'évolution du paramètre hors du plan par diffraction X [9, 11,13]. Dans ces derniers cas, la limite de solubilité dépendra de la sensibilité de l'appareil qui sera déterminante pour l'observation d'une nouvelle phase ainsi que la quantité de cette phase dans le ZnO.

Une étude plus fine des paramètres hors du plan a été réalisée à faible dopage. Le déplacement de la réflexion (0002) en fonction du taux de dopage en fer, on observe une évolution du paramètre (c) lorsque la quantité de fer augmente dans la structure, les pics de diffraction se déplacent vers les angles plus faibles, ce qui implique une augmentation du paramètre de maille jusqu'à une concentration en fer de 3 %. Cette compression de la structure a déjà été observée dans les films [17] ainsi que dans le matériau massif de ZnO.

D'après les tables établies par Shannon [18], l'ion  $Fe^{2+}$  de coordinance 4 (site tétraédrique) possède un rayon ionique  $r(Fe^{2+})$  de 0.58 Å, qui est plus petit que la taille de l'ion  $Zn^{2+}$  de 0.60 Å. Si le fer substitue le zinc, la structure du ZnO devrait donc se comprimer d'où l'observation de la diminution du paramètre hors du plan.

A l'inverse, si du fer dans une autre configuration a un rayon ionique supérieur, une expansion de la structure serait induite. Par exemple, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , en coordinance 6, possède un rayon ionique de 0.65 Å et le  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin a quant à lui un rayon ionique de 0.61 Å. Dans cette configuration, le fer se trouverait en site interstitiel induisant un accroissement de la valeur du paramètre  $c$ . Le fer est bien incorporé en substitution au zinc tandis qu'avec l'augmentation de la concentration en fer, une partie du fer se trouve en interstitiel dans la structure.

Pour une concentration en Fe supérieure à 5 %, la largeur à mi hauteur augmente avec le taux de dopage [19, 12, 17], indiquant une plus mauvaise orientation des cristallites le long de l'axe  $\vec{c}$ , qui est due soit à une augmentation du nombre de défauts, soit à une diminution de taille des cristallites.

La variation des paramètres cristallins ( $a$  et  $c$ ) en fonction de concentration de fer (Figure 3.13), est assignable soit à la compression, soit à la dilatation du réseau cristallin à cause de la fluctuation de composition qui peut s'écarter de la stœchiométrie avec l'introduction de plusieurs types de défauts. Ces variations sont tributaires de l'augmentation des distorsions locales de la structure cristalline (compression ou dilatation) et de l'affinement considérable de la taille des cristallites qui passe de 27,91.5 à 21,03 nm entre 1 et 4% de concentration du fer, respectivement.

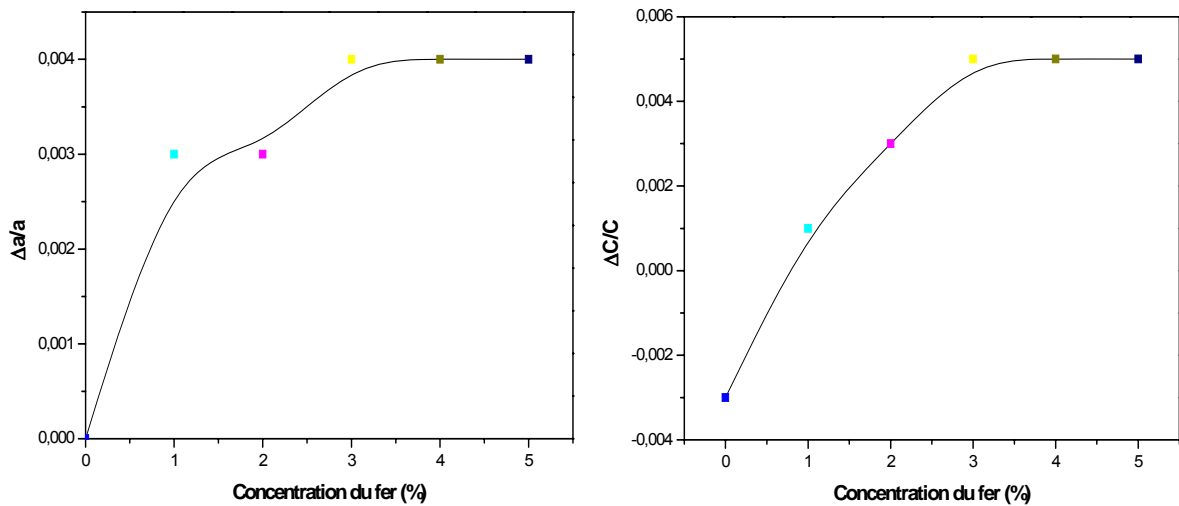


Figure 3.13 : Variation des paramètres cristallins ( $a$  et  $c$ ) en fonction du fer ;  $\Delta a = (a - a_0)/a$  ;

$$\Delta c = (c - c_0)/c_0$$

### 3.1.2.4 Etude des dépôts sur différents substrats

La possibilité de déposer des couches minces d'oxydes sur des différents substrats est très importante, particulièrement les substrats en Si qui sont largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Le silicium pur est un semiconducteur, qui peut être dopé à de fortes concentrations pour atteindre une résistivité de l'ordre de quelques  $m\Omega/cm$ . De plus les substrats en verre présentent l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation très proche de celui du ZnO, réduisent ainsi les composites d'interface.

L'effet du substrat sur la structure des couches minces de ZnO est représenté sur la figure 3.14 où le verre et silicium sont utilisés comme substrats pour le dépôt du ZnO pure. Le pic de diffraction (002) est beaucoup plus fort que le reste des pics, ce qui indique que le ZnO pousse le long de cette direction préférentielle en raison de sa structure cristalline anisotropie. Dans cette figure les couches minces de ZnO non dopé déposées sur un substrat de verre, et que du silicium, ont tous deux une structure Würtzite.

La diffraction des rayons X (figures 3.14, 3.15) montrent bien la présence de la phase B4 de ZnO type Würtzite [8]. Les différents paramètres calculés de la structure ZnO sont résumés sur le Tableau 3.1. Les dépôts réalisés sur le verre et sur le Si, montre la croissance préférentielle suivant la direction (002). Les dépôts réalisés sur d'autres substrats, sont légèrement moins orientés (Au, Inox) [20], comme en témoignent les différents coefficients de texture calculés.

Tableau 3.1. Paramètres de maille et contraintes observés pour les dépôts réalisés sur différents substrats

Substrat	Paramètre $a$ (nm)	Paramètre $c$ (nm)	Contrainte calculée (GPa)	Coefficient de texture
verre	0,3252	0,5210	0,2	0,13
Si	0,3251	0,5212	0,3	0,13
Au [20]	0,3261	0,5224	0,4	2,89
Inox [20]	0,3257	0,5216	0,4	2,90

Les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  extraites des diffractions des rayons X sont supérieures à celle observée classiquement pour ZnO de l'ordre de  $a = 0,3249$  nm et  $c = 0,5207$  nm [5]. Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs. [21,

22]. Comme les dépôts réalisés sur différents substrats montrent le même type de spectre de rayon X, la nature de la surface ne semble donc pas influencer la structure cristalline du ZnO dopé. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la déformation de la structure de ZnO. La principale raison étant la présence de contraintes résiduelles à l'intérieur du dépôt, contraintes qui sont dues à la méthode de fabrication, comme observe par Descremps et al. [23].

Les différentes valeurs de contraintes observées sont résumé sur le *Tableau 3.1*, sont comprises entre 0,2 et 0,6 GPa. Ces valeurs de contraintes sont assez faibles, restent en adéquation avec la littérature dans laquelle des contraintes compressives entre de 0,9 à 9 GPa, sont observées pour des couches minces de ZnO déposées sur du silicium [24].

La structure identifiée par diffraction des rayons X est la structure Würtzite de ZnO pur et ZnO dopé au Fer. Les paramètres de maille des couches minces de ZnO sont plus élevés que pour le matériau pur. L'origine de cet écart n'est pas encore bien comprise, elle peut résulter de contraintes résiduelles liées à la méthode de fabrication et des substrats utilisés et peut également provenir de la présence d'impuretés dans le cristal. La croissance des couches minces de ZnO se fait clairement dans la direction  $c$  de la maille cristalline de ZnO. L'orientation est très prononcée dans le cas des dépôts sur le verre et sur le silicium. En résumé les couches minces de ZnO, élaborées par la méthode spray pyrolysis sur différents substrats montrent des microstructures différentes selon la nature du substrat utilisé.

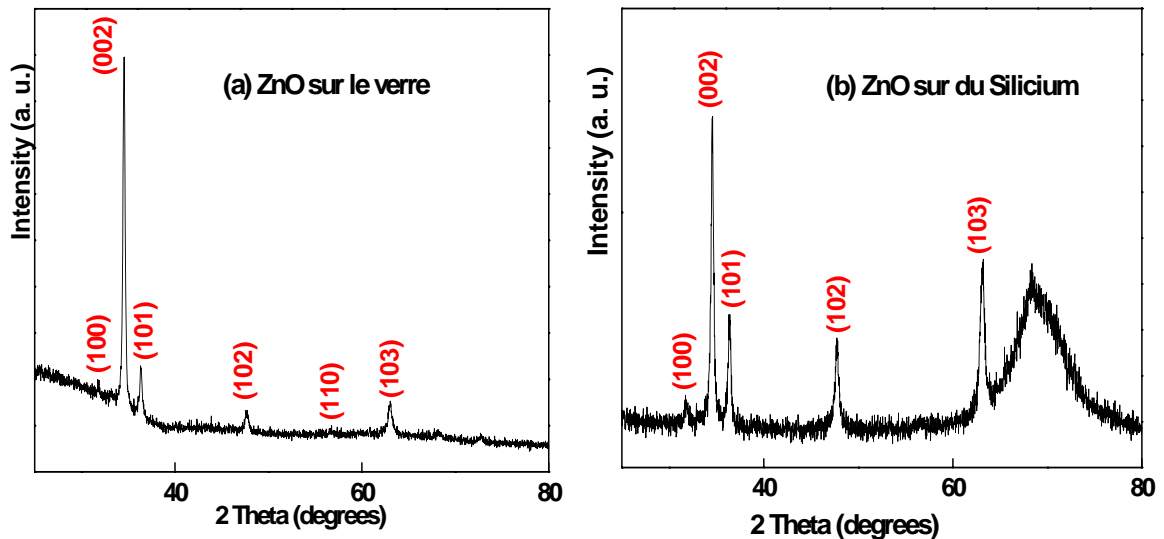


Figure 3.14 : Diffractogramme X d'une couche de ZnO déposé sur des substrats: a) verre et b) silicium.

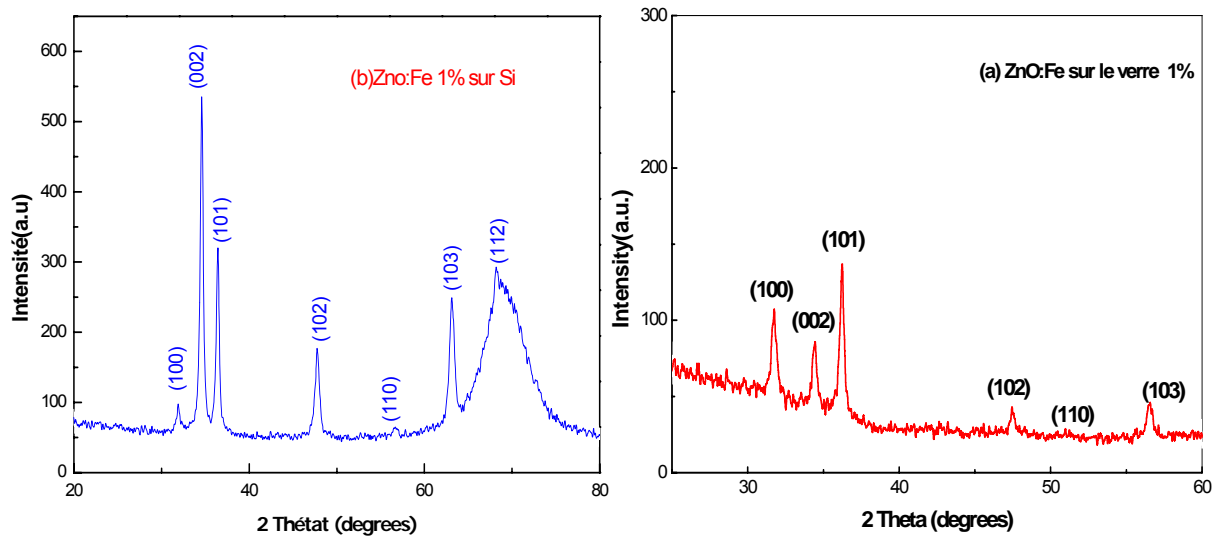


Figure 3.15 : Diffractogramme X d'une couche de FZN (1%Fe) déposé sur des substrats: a) verre et b) silicium.

### 3.1.3 Mesure de transmission optique

La figure 3.16 présente la courbe de transmission optique pour une couche de ZnO non dopée ayant une épaisseur de l'ordre de 450 nm. Le composé a clairement une bonne transparence optique dans le visible. Cependant, pour les longueurs d'ondes inférieures à 370 nm, la courbe de transmission optique présente une chute abrupte qui peut être expliquée par l'absorption due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction.

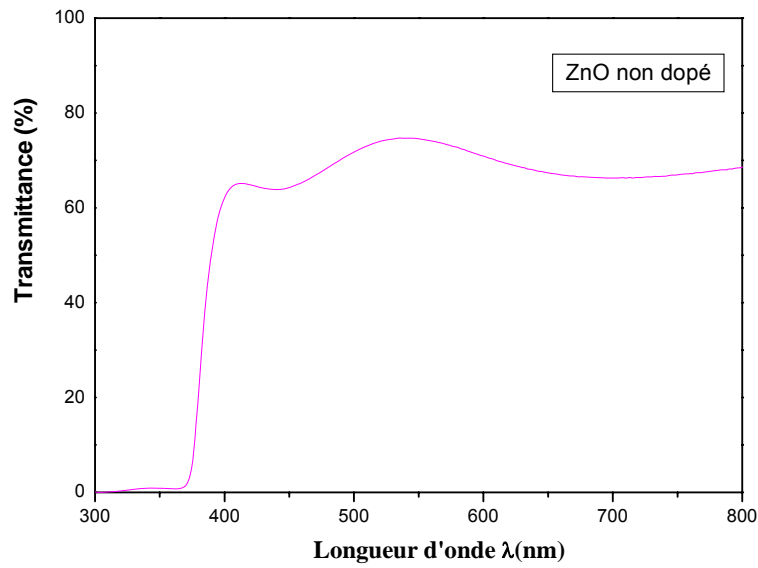


Figure 3.16 : Spectres de transmission optique des couches minces de ZnO non dopé.

### 3.1.3.1 Coefficients d'absorption

La figure 3.17 relative à la courbe de transmission optique a permis de déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$  en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.1)$$

où  $e$  est l'épaisseur du revêtement des couches minces de ZnO et  $T$  est la transmittance.

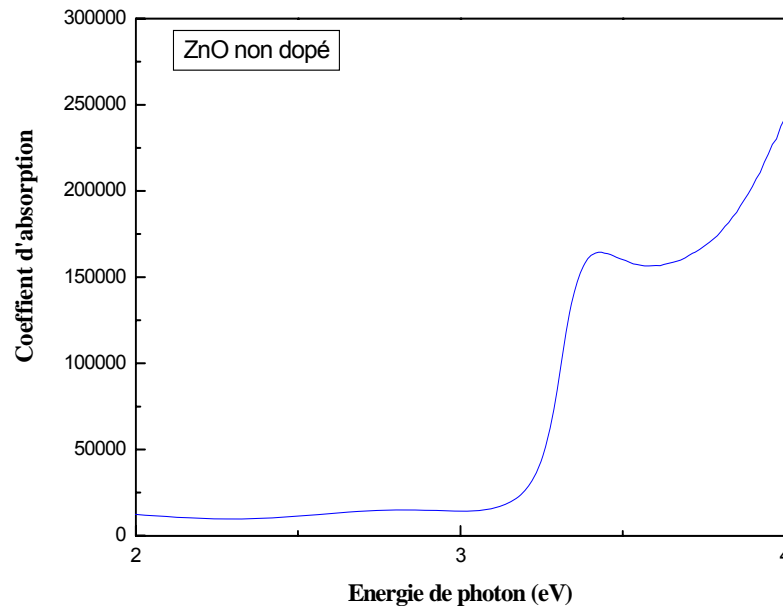


Figure 3.17 : Coefficients d'absorption d'une couche mince de ZnO non dopé.

### 3.1.3.2 Largeur de la bande interdite

Sur la base du modèle proposé par Tauc [25], l'ordre de grandeur du gap  $E_g$  est relié au coefficients d'absorption  $\alpha$  par la relation suivante :

$$(\alpha h \nu)^2 = A (h \nu - E_g) \quad (3.2)$$

où  $A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,  $E_g$  est le gap optique exprimé en eV et  $h\nu$  est l'énergie photonique en eV.

Il est à noter que en traçant  $(\alpha h \nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h \nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$  (figure 3.18). Ainsi les mesures effectuées ont permis de déterminer un ordre de grandeur du gap de 3,27 eV.

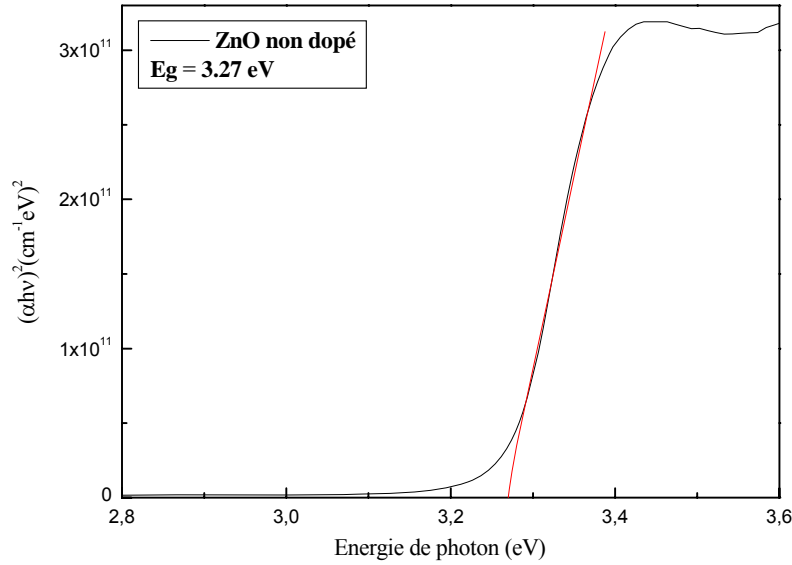


Figure 3.18 : Largeur de la bande interdite pour une couche de ZnO non dopé.

Cette valeur de l'énergie de la bande interdite est en bon accord avec celle déjà publiée par d'autres auteurs ( $E_g = 3,24 \pm 0,10 \text{ eV}$ ) [26, 27]. Elle est en parfait accord avec les valeurs annoncées par d'autres auteurs [28,29] et restent proches celles du ZnO massif : 3,3 eV.

## 3.2 Résultats de calcul théorique

### 3.2.1 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2K [30]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères Muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères Muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tout électron » et à « potentiel complet », C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version LDA, approximation de la densité locale [31] aussi bien que dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé [32]. Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff  $l_{\max}=10$  et en ondes planes dans la région interstitielle.

Le composé ZnO cristallise dans quatre phases différentes : la phase NaCl (B1), la phase CsCl (B2), la phase zinc-blende (B3) et la phase wurtzite (B4). Les états Zn ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), O ( $1s^2 2s^2$ ) sont traités comme étant des états de coeur, et les états Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ) O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres pour les différentes phases considérées, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cutoff)  $R_{MT} * K_{\max}$  égale à 8.5 (où  $R_{MT}$  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).

Les valeurs des rayons muffin-tin  $R_{MT}$  et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B1, B2, B3 et B4) sont présentés dans le tableau (3.2).

Tableau 3.2: Les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points  $k$  spéciaux utilisées pour les différentes phases B1, B2, B3, et B4.

	Nombre de points K	R <sub>MT</sub> (Bohr) Zn	R <sub>MT</sub> (Bohr) O
NaCl (B1)	35	2.0	1.6
CsCl (B2)	35	2.0	1.6
Zinc-blend (B3)	43	1.8	1.55
Wurtzite (B4)	48	1.8	1.55

### 3.2.2 Propriétés structurales

La détermination des propriétés statiques d'équilibre constituent l'état premier et fondamental dans tout. À savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , et sa dérivée  $B'_0$ . Un calcul auto cohérent est effectuée de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ces paramètres sont pris au voisinage du paramètre du réseau expérimental. Le paramètre du réseau à l'équilibre est calculé en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [33] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad (3.3)$$

où  $B$ , et  $B'$  sont respectivement, le module de compressibilité et sa dérivée, tandis que  $V_0$  est le volume de la maille unitaire à l'état fondamental. Ces paramètres sont à leur tour liés au volume de la maille unitaire par l'équation (3.4).

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (3.4)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est obtenu à partir du minimum de la courbe  $E_{Tot}(a)$ , tandis que le module de compressibilité  $B$  est déterminé de la courbure du tracé de l'équation suivante :

$$B = -V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.5)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (3.6)$$

où  $E_0$ ,  $B_0$ , et  $V_0$  sont respectivement; l'énergie totale, le module de compressibilité, et le volume à l'équilibre et  $B'_0$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

L'optimisation structurale dans la phase zincblende (B3), NaCl (B1), et CsCl (B2) est simple car on a que le paramètre du réseau  $a$ . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume  $V$ .

Pour la phase Würtzite (B4), la cellule unité contient 4 atomes positionnés à (0, 0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les atomes du 1<sup>er</sup> type (Zn), et (0,0,  $u$ ) et (2/3,1/3,1/2+ $u$ ) pour les atomes du 2<sup>nd</sup> type (O), avec  $u$  le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe  $c$ . L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables  $u$ ,  $c/a$ , et  $V$ .

La figure (3.19) montre, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unité pour les trois phases (würtzite (B4), Zinc-blende (B3), Rocksalt (B1). Le calcul a été réalisé pour l'approximation GGA.

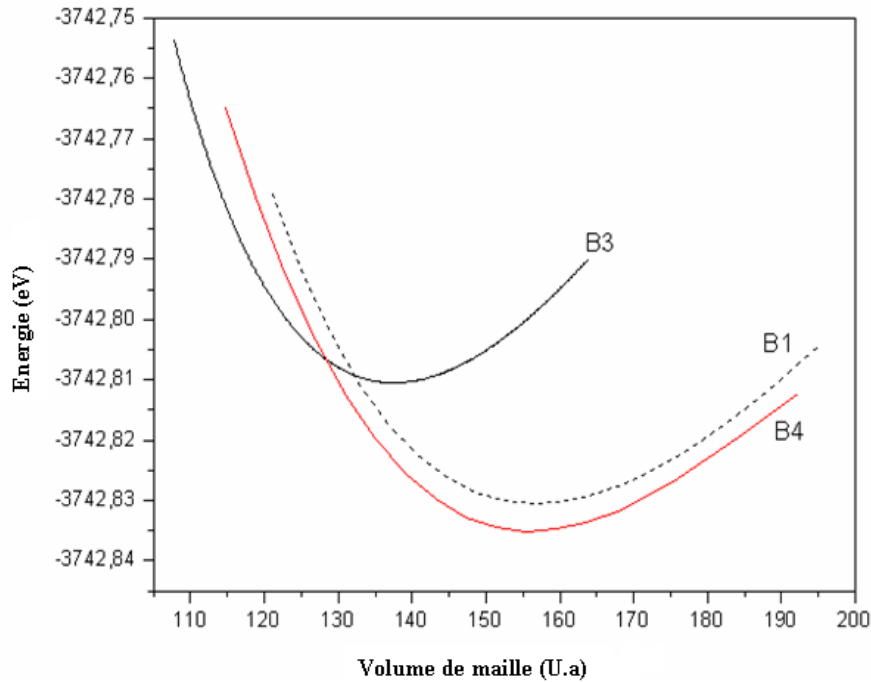


Figure 3.19: La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'utilisation de l'approximation GGA pour les structures Rocksalt (B1), Zinc blende (B3), Würtzite (B4).

D'après la figure (3.19), la structure la plus stable est la structure Würtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse. Dans le tableau (3.3) sont présentés les valeurs calculées des paramètres du réseau, le paramètre interne  $u_{eq}$ , et le rapport  $c/a$  pour la structure Würtzite, aussi bien que d'autres valeurs théoriques et données expérimentales, pour une comparaison.

Tableau 3.3 Paramètres de maille  $a$  et  $c$ , rapport  $c/a$ , et paramètre interne  $u$ , du ZnO calculés pour la phase Würtzite.

	calcul par GGA	Autres calculs	Expérimentaux	Autres Expt
$a$ (nm)	0,3248	0,3199 <sup>a</sup> , 0,3292 <sup>a</sup> , 0,3198 <sup>b</sup> , 0,3198 <sup>c</sup> , 0,3942 <sup>f</sup> , 0,2490 <sup>g</sup>	0,3230	0,32498 <sup>d</sup> , 0,32495 <sup>e</sup>
$c$ (nm)	0,5210	0,51623 <sup>a</sup> , 0,52922 <sup>a</sup> , 0,5167 <sup>b</sup> , 0,5149 <sup>c</sup> 0,5259 <sup>f</sup> , 0,5205 <sup>g</sup>	0,5180	0,52066 <sup>d</sup> , 0,52069 <sup>e</sup>
$c/a$	1,6048	1,6138 <sup>a</sup> , 1,6076 <sup>a</sup> , 1,615 <sup>b</sup> , 1,61 <sup>c</sup>	1,6037	1,6021 <sup>d</sup> , 1,6023 <sup>e</sup>
$\mu$	0,3795	0,3790 <sup>a</sup> , 0,3802 <sup>a</sup> , 0,379 <sup>b</sup> , 0,38 <sup>c</sup>	0,3796	0,3832 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Référence [34]. <sup>d</sup>Référence [37]. <sup>g</sup>Référence [40]. <sup>c</sup>Référence [36]. <sup>f</sup>Référence [39].

<sup>b</sup>Référence [35]. <sup>e</sup>Référence [38]. <sup>h</sup>Référence [41].

Par comparaison, la GGA sous-estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0,55 % pour  $a$ , et 0,57 % pour  $c$  par rapport à celles trouvées par  $no$  calcul. Par contre, le rapport ( $c/a$ ) est surestimé (0.06 %). Cependant, en utilisant la GGA, les valeurs des constantes de réseau sont surestimée d'environ (0,05%) pour  $a$ , (0,06 %) pour  $c$  (0,16 %) pour le rapport ( $c/a$ ) par rapport à celles obtenus d'autres travaux.

Les valeurs du gap trouvées pour l'approximation GGA sont en accord avec d'autres calculs semblables d'Usuda et al. [42], Oshikiri and Aryasetiawan [43]. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semiconducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

### 3.2.3 Propriétés électroniques

#### 3.2.3.1 Les structures de bandes

La figure (3.20.) montre les structures de bandes électroniques calculées le long de différentes lignes de symétrie par l'utilisation de la GGA.

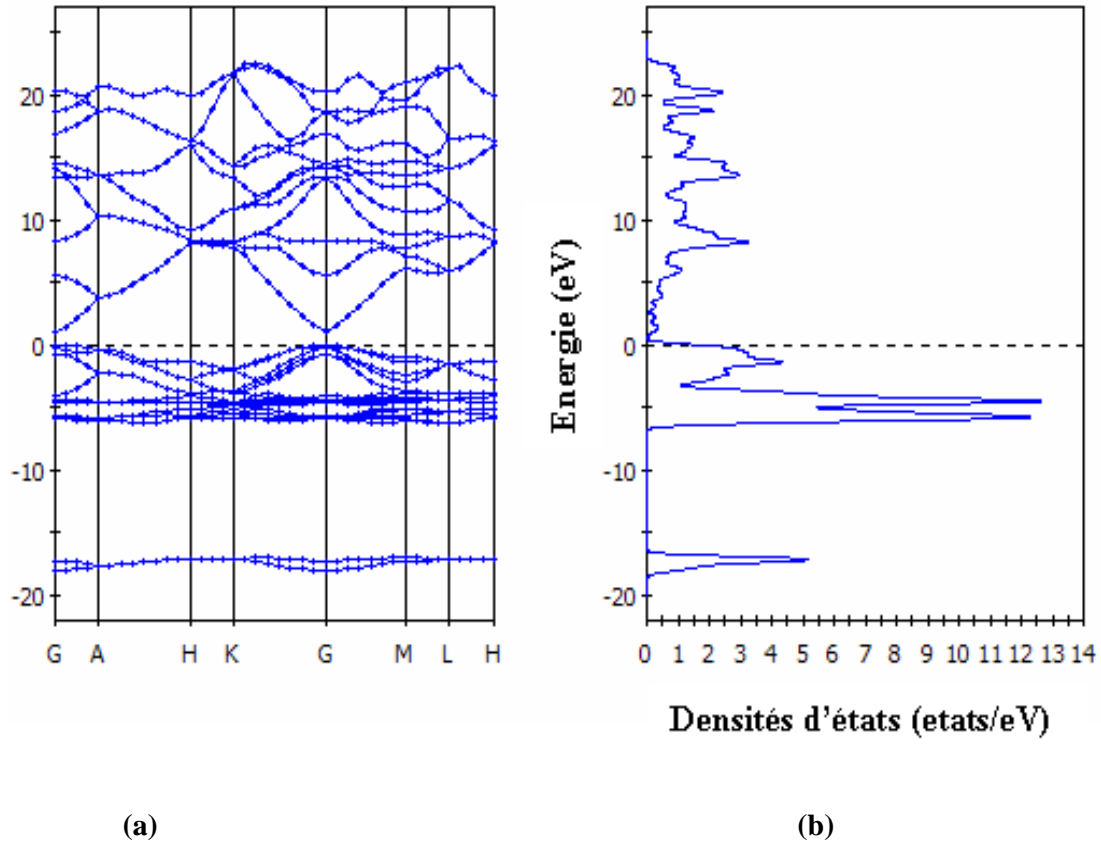
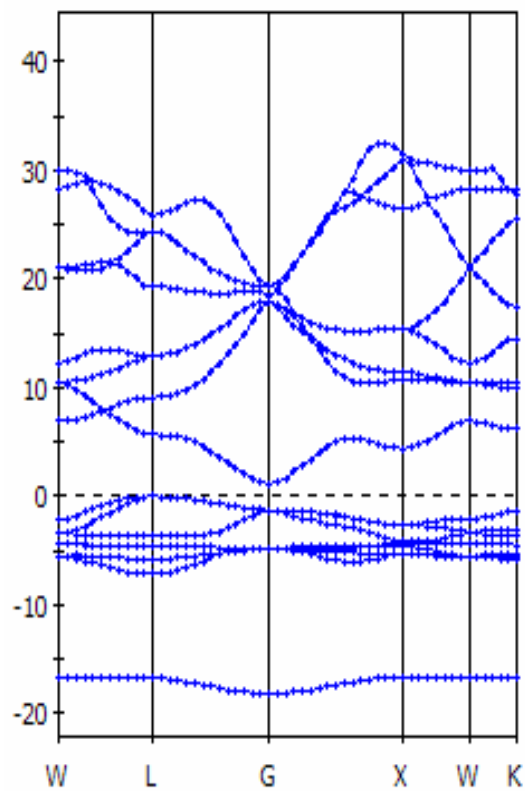
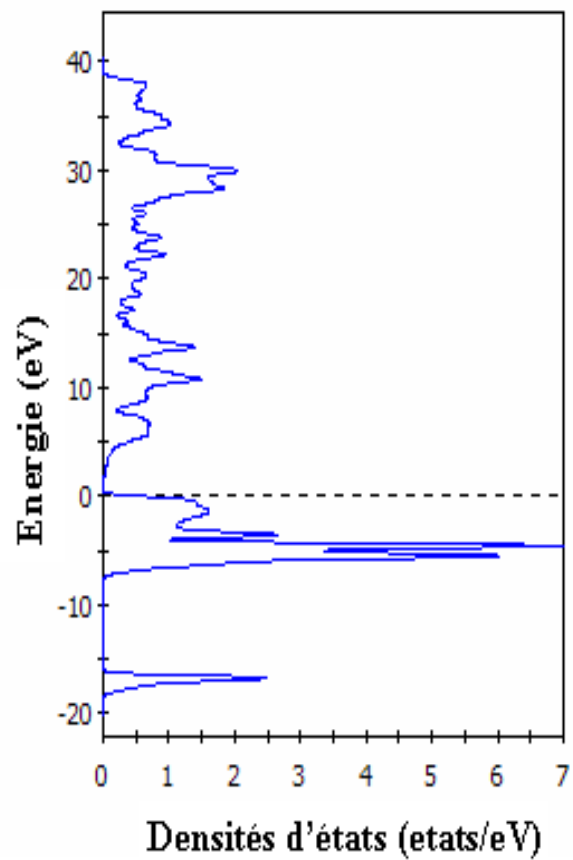


Figure 3.20 : Structure de bande électronique (a) et densités d'états (b) du ZnO en phase B1 calculées par la GGA.



(c)



(d)

Figure 3.20 : Structure de bande électronique (c) et densités d'états (d) du ZnO en phase  $B_3$  calculées par la GGA

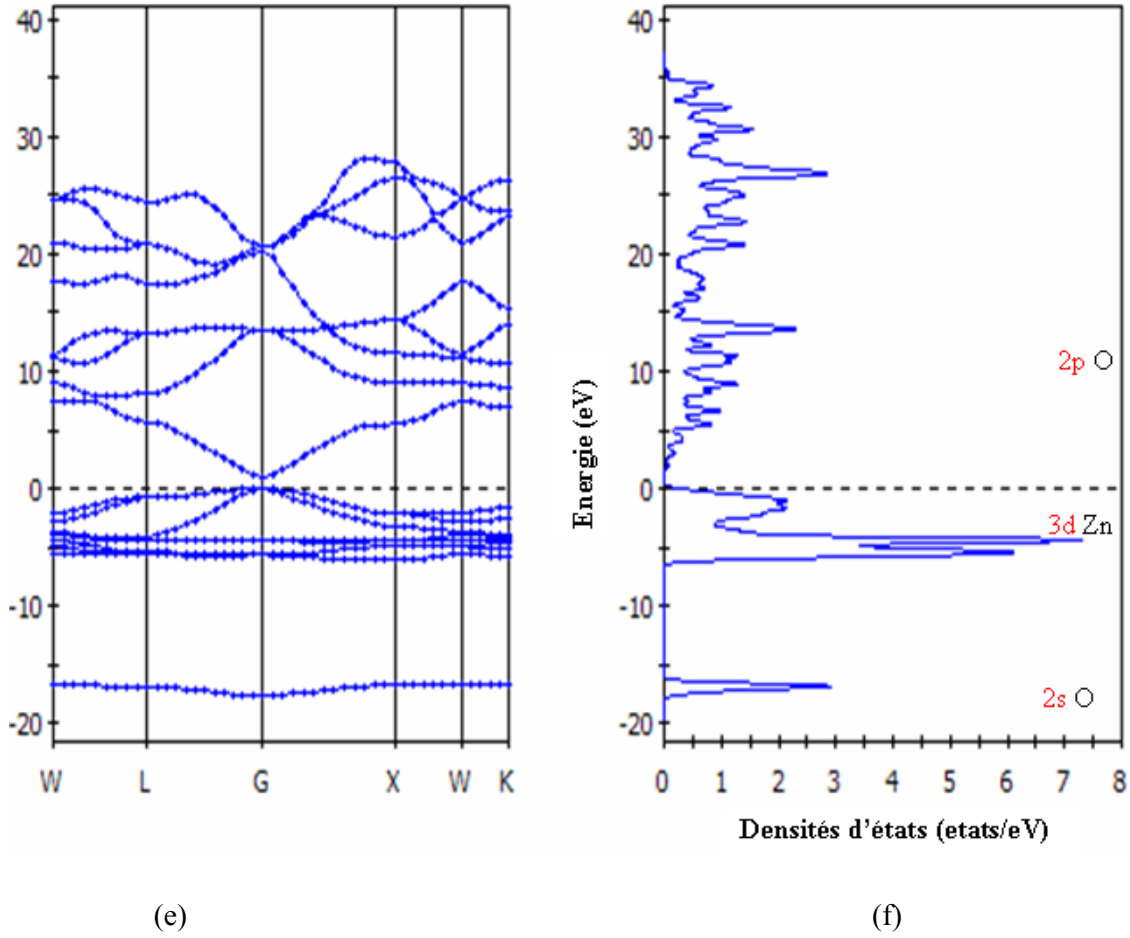


Figure 3.20. : Structure de bande électronique (e) et densités d'états (f) du ZnO en phase Würtzite calculées par la GGA

Le maximum de la bande de valence situé au point G et le minimum de la bande de conduction se produit au même point, donc le gap est direct  $G \rightarrow G$  de  $E_g = E_C - E_V \approx 0,98$  eV.

D'après la figure 3.20., nous remarquons que ZnO dans la phase Würtzite est un semiconducteur à gap direct au point G.

### 3.2.3.2. Les densités d'états (DOS)

La densité d'états totale (DOS) projetée, entre -20 et 35 eV calculés par GGA sont illustrés sur la figure (3.20), où le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

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 -18,11 et -17 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion O.

√ La seconde région comprise entre -6,6 eV et - 4 eV est dominée par les états 3d des cations Zn.

√ Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des anions O.

On remarque une forte hybridation entre les états 3d du Zn et les états 2s de l'oxygène. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn.

La structure de bandes et de l'énergie totale des états, calculées à l'aide de l'approximation GGA, de composé ZnO à l'équilibre des volumes, ont également été calculées. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) et l'équilibre des volumes sont résumés sur le tableau 3.4 suivant.

Tableau 3.4: Valeurs de énergies des bandes pour les phase B1, B2, B3, et B4 calculées avec l'approximation GGA.

	volume à l'équilibre de	E <sub>g</sub> (GGA) calculée	E <sub>g</sub> mesurée	E <sub>g</sub> (Autre calculs)
B1	20,39	/	/	0,98
B3	24,86	1,47	/	0,97
B4	24,94	1,58	3.27, 3.44 e	0.97 <sup>a</sup> , 0.77 <sup>b</sup> , 0.78 <sup>b</sup> , 0.93 <sup>c</sup> , 0.98 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Référence [43]. <sup>d</sup>Référence [46].

<sup>b</sup>Référence [42]. <sup>c</sup>Référence [44].

<sup>e</sup>Référence [45].

### 3.3 Conclusion

La structure identifiée par DRX est la structure Würtzite de ZnO pur. Les paramètres de maille des couches minces de ZnO sont plus élevés que celles pour le matériau pur. L'origine de cet écart n'est pas encore bien compris, elle peut résulter de contraintes résiduelles liées à la méthode de fabrication et des substrats utilisés. Elle peut également provenir de la présence d'impuretés dans le cristal. La croissance des couches minces de ZnO

se fait clairement dans la direction préférentielle  $c$  de la maille cristalline de ZnO. L'orientation est très prononcée dans le cas des dépôts sur le Si et sur le verre puisque l'on observe des pics de diffraction de type (002). Les couches minces de ZnO, élaborées par la méthode spray pyrolysis sur différents substrats montrent des microstructures différentes selon la nature du substrat utilisé.

En utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de zinc pur (ZnO) sont étudiées. Les propriétés structurales du ZnO dans la phase Würtzite (la phase la plus stable), les paramètres du réseau, le paramètre interne  $u$ , sont déterminés par l'approximation la GGA .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques, publiés.

L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états et des densités de charge, ont permis de faire les conclusions suivantes :

- ✓ Le ZnO présente un gap direct au point G mais les valeurs trouvées sont sous estimés par apport aux données expérimentales, du une déficience connue de la DFT.
- ✓ Les valeurs du gap trouvées par calcul par l'approximation GGA sont en bon accord avec d'autres calculs semblables publiés.

## Bibliographie

- [1] H. Kim, and A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafa\_, C.M. Gilmore and D.B.Chrisey , Thin Solid Films 377, , (2000) 798-802.
- [2] Zouhair sofiani ,Thèse de doctorat, , 2007.
- [3] B. J. Lokhand, and M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243-246.
- [4] Y. Morinaga, and K. Sakuragi, N. Fujimura and T. Ito, Journal of Crystal Growth, 174, (1997) 691.
- [5] J. Jacque Bessot, and S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660.
- [6] Van Heerden, and P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9-15.
- [7] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438-445 .

- [8] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [9] Z. Jin, T. Fukumura, and M. Kawasaki, K. Ando and H. Saito, T. sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. atsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [10] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, *Appl. Lett.* 79 (2001) 988.
- [11] Jae Hyun Kim, Hyojin Kim, Dojin Kim, and Young Eon Ihm, Woong Kil Choo, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6066.
- [12] 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, and S. A. Chambers, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 054424.
- [13] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, and R. Seshadri, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 205202.
- [14] H. J. Lee and S. Y. Jeong, C. R. Cho, C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020.
- [15] Xiaolang Chen \*, Zuowan Zhou \*\*, Kai Wang, Ximei Fan, Shuchun Hu, Yong Wang, Yan Huang. *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 799–802.
- [16] B. Martí'nez, F. Sandiumenge, L. Balcells, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10D311.
- [17] S. W. Lim, D. K. Hwang, J. M. Myoung, *Solid State Comm.* 125 (2003) 231.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [19] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, and M. Kawasaki, P. Ahmet and T. Chikyow, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4246.
- [20] Thèse doctorat, Kevin .2008.
- [21] L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 5628.
- [22] S. Desgreniers, *Physical Review B*, 58 (1998) 14102.
- [23] F. Descremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian, *Physical Review B*, **65** (2002) 092101 .
- [24] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 126
- [25] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 569.
- [26] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, 207, 20 (2003).
- [27] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001).
- [28] S.S. Lin, J.-L. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 222.
- [29] V. Gupta et A. Mansingh, *J. App. Phys.*, 80 (1996) 1063.

- [30] P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, Vienna University of technology, Austria,(2001).
- [31] Perdew J. P. and Wang Y. 1992 Phys. Rev. B 45, 13 244
- [32] J. P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996)
- [33] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [34] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, Phys. Rev. B 62 (2000) 1660.
- [35] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B 69 (2004) 094306.
- [36] S. Limpijumnong, S. Jungthawan, Phys. Rev. B 70 (2004) 054104.
- [37] S. Desgreniers, Phys. Rev. B 58 (1998) 14102.
- [38] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H.Koinuma, M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3366.
- [39] J. Sun, H.T. Wang, J.L. He, Y.J. Tian, Phys. Rev. B 71, 125,132 (2005).
- [40] Y. Mao, J. Zhong, Y. Chen, Physica E 40, 499-502 ( 2008).
- [41] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwars, M.P. Pasternak, Phys. Rev. B 53, 11425 (1996).
- [42] M. Usuda, N. Hamada, Phys. Rev. B 66 (2002) 125101.
- [43] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2123.
- [44] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94 (1995) 251
- [45] S. Massidda, R. resta, M. Posternak, A. Baldereschi, Phys. Rev. B 52 (1995) R16977.
- [46] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 48 (1993) 4335

## Conclusion générale

Ce travail scientifique est basé sur l'élaboration et la caractérisation des films de  $ZnO$  pur et  $ZnO$  dopé au Fe ( $ZFO$ ). Ces dépôts sont réalisés par la technique spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétate de zinc en utilisant une solution de chlorure de fer. Cette technique, très intéressante, permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conditions d'élaboration, et permet d'étudier les effets du dopage sur les propriétés physiques des couches minces réalisées. Comme le  $ZnO$  a trois structures cristallines différentes, un calcul à partir de premiers principes revêts nécessaire, où la structure hexagonale compact Würtzite est prouvée la plus stable d'un semiconducteur à bande direct ( $E_{gex} = 3,26$  eV et  $E_{gthe} = 1,58$  eV)

Ont été caractérisées, les couches minces de  $ZnO$  et ( $ZFO$ ) par de différentes méthodes, à savoir la diffraction des rayons X ( $DRX$ ) et la microscopie électronique à balayage ( $MEB$ ), pour l'étude microstructurale et structurale, et la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

Les couches minces ainsi déposées montrent bien la structure Würtzite de  $ZnO$ . Les paramètres de maille sont en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature. La taille des grains calculée par la méthode de Rietveld, est d'environ 21 nm. La présence de grains de taille nanométrique joue un rôle important dans la stabilisation de la phase Wurtzite à température ambiante.

Les caractéristiques optiques des couches minces de  $ZnO$  non dopées et le coefficient d'absorption obtenu de la valeur de la bande interdite d'environ 3.26 eV. L'étude structurale des films par  $DRX$  montre, que tous les films de  $ZnO$  non dopé sont polycristallins avec une structure hexagonale Wurtzite et d'une orientation préférentielle (002) d'axe c perpendiculaire au substrat. D'autre part, L'analyse par la méthode de Rietveld a montré une légère augmentation de la taille des grains avec le pourcentage de dopage. Les paramètres de maille des couches minces de  $ZnO$  déposée sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Ce comportement est expliqué par la présence d'impuretés de fer dans le  $ZnO$  en se substituant aux atomes de Zn pour donner des tailles de grains de l'ordre de 21-35 nm comme calculées par méthode Rietveld .

En utilisant la méthode ab-Initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées ( $FP-LAPW$ ) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés structurales et électroniques du  $ZnO$  pur ont été déterminées.

Les propriétés structurales du ZnO dans la phase Würtzite permettent de déterminer les paramètres du réseau, le paramètre interne  $u$ , en utilisant l'approximation la *GGA*. Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Cependant l'étude des structures de bandes électroniques du ZnO (Würtzite) présente un gap direct aux mêmes points mais les valeurs trouvées sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est expliqué généralement par une déficience connue de la *DFT*.

Les différentes caractérisations par analyse optique ont montré que les couches minces de *ZFO* sont nanocristallins avec une excellente cristallinité et donne un gap de 3.26 eV.

Les résultats ainsi obtenus mettent une perspective pour encourager à poursuivre ce travail, en étudiant les propriétés électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué ZnO dopé fer sous forme de couches minces pour confirmer la nature magnétique du *ZFO*, non pas à cause de l'existence du Fe mais comme propriétés propres du matériau.