

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I-Principe général de caractérisation des matériaux.....	2
II-1-1-Principe de la spectroscopie XPS	3
II-1-2-Dispositif expérimental	4
II-1-3-Caractérisation par spectroscopie XPS.....	5
II-1-4-Profondeur d'échappement des électrons	6
II-2-Microscopie a effet tunnel.....	8
II-2-1-principe de la STM.....	8
II-2-2-dispositif expérimental.....	9
II-3-Spectroscopie Raman	10
II-3-1 Principe de la spectroscopie Raman	10
II-3-2-dispositif expérimental	12
II-4-Diffraction des électrons lens(LEED).....	13
II-4-1 Définition	13
II-4-1-1- Principe et appareillage	13
II-4-1-2- Obtention d'un cliché de diffraction LEED.....	14
II-4-1-3 Informations obtenues par la technique LEED	15
I-Propriétés du ZnO	16
I-1-Structure cristalline	16
I-2 -Propriétés optique et luminescence	18
I-3- Structure électronique de bande.....	18
I- 4-Propriétés électriques	19
II- Applications du ZnO	20
II-1-Les Cellules solaires.....	20
I-Définition d'une couche mince	23
II-Techniques de Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc	23

II-1- ZnO massif caractérisé par la spectroscopie photo électronique X(XPS)....	23
II-2-ZnO caractérisé par la microscopie a effet tunnel	27
II-3- ZnO caractérisé par la spectroscopie Raman	31
II-4- ZnO caractérisé par la diffraction des électrons lents(LEED).....	33
III-Etudes comparative des différentes techniques de caractérisation.....	35
III-1-Avantage et inconvénient de la spectrométrie photo électronique X(XPS)	35
III-2-Avantage et inconvénient de la microscopie à effet tunnel	36
III-3--Avantage et inconvénient de la spectroscopie Raman	36
III- 4-avantage et inconvénient de la diffraction des électrons lents(LEED)	37
Conclusion Générale	38
BIBLIOGRAPHIE	39

Liste des Figures

Figure 1: schéma de principe d'une analyse de surface	2
Figure 2 : Schéma illustratif du principe de conservation de l"énergie2	4
Figure 3 : Photographie de l"analyseur hémisphérique et son schéma de principe4	4
Figure 4 : relation entre le libre parcourt et l"énergie cinétique des photoélectrons.5	7
Figure 5 : relation entre la profondeur d"échappement et libre parcourt moyen des électrons 5	7
Figure 6 : comportement d"une particule d"énergie E devant une barrière de potentiel Où E<V6	8
Figure 7 : mode de fonctionnement du microscope à effet tunnel 6	9
Figure 8 : principe de la microscopie à effet tunnel.6	10
Figure 9 : Principe de la diffusion.10	11
Figure 10 : Diagramme d"énergie montrant l"origine des raies stokes et anti-stokes du Spectre Raman.10	11
Figure 11 : Illustration des raies de diffusion.10	12
Figure 12 : schémas de principe d'un spectromètre Raman10	13
Figure 13 : Représentation schématique du dispositif 4 grilles d'un LEED12	14
Figure 14 : Construction d'Ewald pour un diagramme LEED13	15
Figure 15 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse14	16
Figure 16: Structure cristalline du ZnO15.	17
Figure 17 :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 valence16	19
Figure 18 : Schéma d"une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p	21
Figure 19 : spectre XPS général de ZnO à l"état initial enregistré à l"énergie de passage de 50 eV et avec l"anode Mg (hv=1253.6eV)5	24
Figure 20 : spectre XPS général de ZnO à l"état initial enregistré à l"énergie de passage de 50eV et avec l"anode Al (hv=1486.7eV)5	24
Figure 21 : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l"énergie de passage de 50eV et avec l'anode Mg (hv= 1253,6 eV)	26
Figure 22 : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l'énergie de passage de 50eV et avec l'anode Al (hv 1486,7eV)	26

Figure 23 : les transitions Zn-LMM de ZnO avec une énergie de passage de 50eV	27
Figure 24 : les transitions O-KLL de ZnO avec une énergie de passage de 50 eV.....	27
Figure 25 : Barrière de potentiel créée par l“association de semi-conducteurs : ZnO/ (Zn, Mg) O/ZnO.....	28
Figure 26 : Transmission d’un électron à travers une barrière de potentiel en fonction de son énergie. Cas du ZnO/ (Zn, Mg) O – Variation de sa largeur avec V0 = 0.2 eV (a)Variation de sa hauteur avec a = 2 nm (b) 20	29
Figure 27: Puits de potentiel et niveaux discrets d'énergie occupés par les électrons (E_e) et par les trous (E_h) (a). Détermination graphique des états discrets d'énergie dans un puits fini dans le cas du ZnO, pour $k = 1.63 \text{ nm}^{-1}$ et un puits de largeur $a = 10 \text{ nm}$	30
Figure 28 : Énergie de la transition entre le premier état quantifié dans la bande de conduction et le premier état quantifié dans la bade de valence en fonction de l'épaisseur du puits (Comparaison entre (a) la simulation numérique et (b) la courbe expérimentale).....	31
Figure 29 : Spectre de diffusion Raman réalisé sur les nanofils de ZnO.	32
Figure 30 : Spectres Raman des couches ZnO avec une molarité de 0.2mol/l	33
Figure 31: Évolution du paramètre de maille au cours de la préparation du ZnCoO :	34
Figure 32: Différents diagrammes LEED à différentes températures de recuit et énergies correspondantes.....	35

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Désignation des pics XPS et nomenclature des rayons X.....	6
Tableau 2: Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	18
Tableau 3: Quelques Propriétés électriques de ZnO	20
.Tableau 4:ci-dessous résume les avantages et les inconvénients de la microscopie à effet tunnel.....	36

Liste des Symboles

ZnO	oxyde de zinc
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
LEED	Low Energy Eletron Diffraction
STM	Scanning Tunneling Microscope
TCO	oxydes transparent conducteur
H ₂ S :	sulfure d'hydrogène
H ₂	Hydrogène
CH ₄	Méthane
GaN	Nitrure de gallium
AlN	Nitrure d'aluminium
Zn(OH ₂)	oxyde de zinc
NH ₃	Méthyl
CuSCN	Thiocyanate de cuivre
CdSe	Sélénium de cadmium
UHV	Ultra High Vacuim
ZnSe	Sélénium de zinc
SnO ₂	Dioxyde d'étain
GaAs	Arséniure de gallium
Si	Silicium
Mg	Magnésium
Al	Aluminium
Zn ²⁺	ion de zinc
O ²⁻	ion d'oxygène
BC	bande de conduction
BV	bande de valence

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd’hui, les techniques de caractérisation de surface sont présent dans plusieurs laboratoires de recherche en physique, chimie, biologie, microélectronique, et autre et continuent à émerger dans plusieurs domaines et d’applications. Il est indispensable d’appréhender un matériau sans le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique. Nous adoptons des techniques de caractérisation spectroscopique pour mettre en évidence la composition chimique, la structure et la morphologie des surfaces du matériau ZnO.[1]

De nos jours, beaucoup de recherches scientifiques se font sur l’oxyde de zinc (ZnO) pour leurs propriétés électriques, électroniques et optiques intéressantes pour des applications optoélectroniques tel que : capteurs à gaz, réacteur photo catalytique, les fenêtres optique. Dans les cellules solaires, le caractère transparent de ce matériau favorise la conversion de l’énergie solaire en énergie électrique sollicitée pour notre quotidien. Ce composé est aussi d’une grande utilité pour l’émission de rayonnement laser. En effet, les raisons de ce grand intérêt envers ce matériau sont diverses et l’on peut en particulier citer : sa structure cristallographique, sa structure de bande. La bande interdite est de nature directe ; varie de 3,3ev à 3,6ev et à une énergie de liaison excitonique de 60 meV. De plus, le ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre. Ce travail sera reparti en trois chapitres.

- ✓ **Le chapitre 1** fait l’état de l’art sur les différentes techniques de caractérisation des matériaux. Dans ce cadre, les techniques telles que XPS (XRays Photoelectro-Spectroscopy), STM (la microscopie à effet tunnel) spectroscopie Raman, LEED (diffraction des électrons lents) ont été mises en relief.
- ✓ **Dans le chapitre 2**, nous faisons une description détaillée du ZnO à travers ses propriétés optiques et électriques ainsi que ses structures cristallographiques. Ce chapitre met en exergue aussi les performances du ZnO concernant leur usage dans les systèmes photovoltaïques.
- ✓ **Dans le chapitre 3**, nous allons expliquer les techniques de caractérisation des couches minces d’oxyde de zinc : XPS (XRays Photoelectro- Spectroscopy), STM (la microscopie à effet tunnel) spectroscopie Raman, LEED (diffraction des électrons lents)

Chapitre 1 : Aspect théorique de l'étude

Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de surface qui existent actuellement. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation des types d"échantillon qui nous intéressent.

I-Principe général de caractérisation des matériaux

Le principe général consiste à envoyer un rayonnement (électrons, rayons X, rayons UV) qui interagit avec la surface du solide. En réponse, l'échantillon émet de la lumière ou des électrons pour être détectés par un analyseur (figure1 Ce processus permet de donner des informations sur la composition chimique et la structure du matériau. Ainsi, elles constituent des méthodes d"analyse des surfaces des matériaux [1]

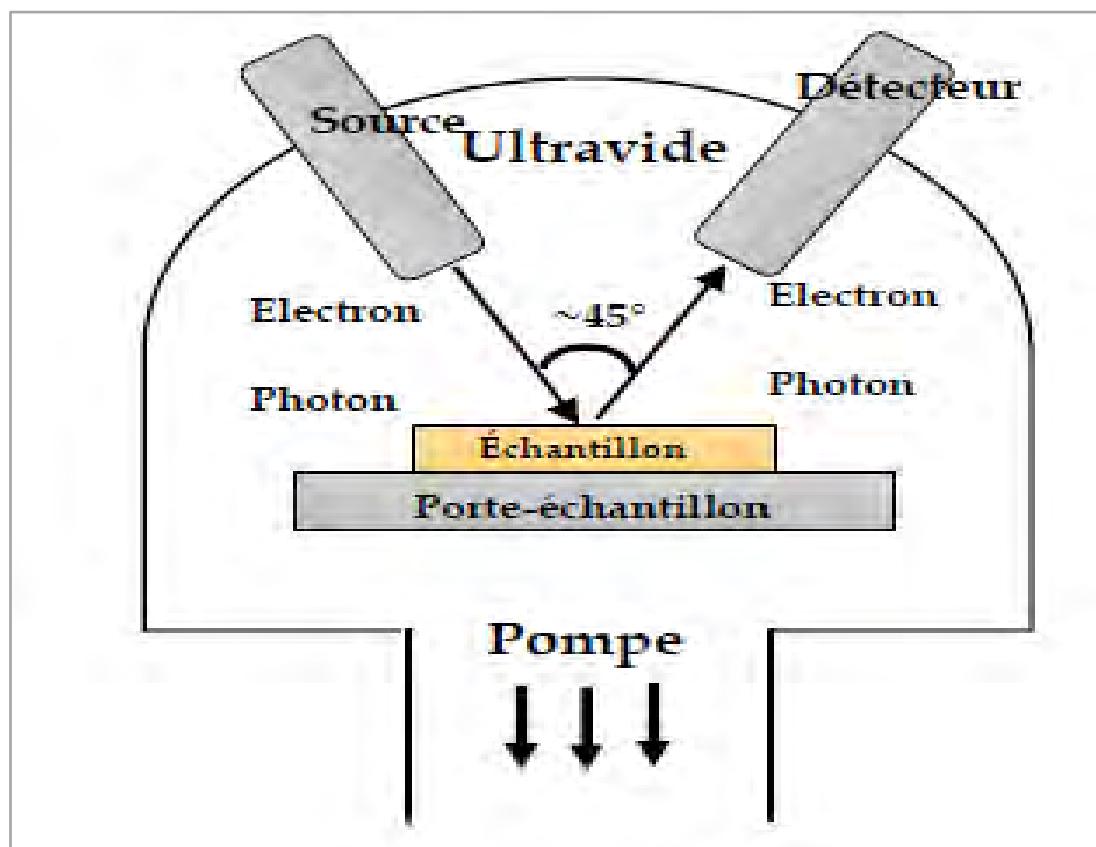


Figure 1: schéma de principe d'une analyse de surface

Toutes ces techniques nécessitent une enceinte à ultravide (10^{-9} à 10^{-10} mbar). D'une part, cela réduit le risque de modifier la surface pendant l'analyse. D'autre part, le nombre de

collisions entre les rayonnements utilisés pour l'analyse et des molécules de gaz diminue [1]. Parmi les techniques de caractérisation utilisé on peut citer : XPS (XRays Photoelectro-Spectroscopie), STM (la microscopie a effet tunnel) spectroscopie Raman, LEED (diffraction des électrons lents).

II-Technique de caractérisation

Dans cette partie nous présentons les différentes techniques de caractérisation.

II-1-Spectrométrie photo électronique X(XPS)

La technique d'analyse de surface que nous avons exploitée est la spectroscopie de Photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Cette méthode permet une analyse chimique de l"échantillon [2]. C'est pourquoi, elle est aussi appelée spectroscopie d"électrons pour l'analyse chimique ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

II-1-1-Principe de la spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X, ou X-ray Photoélectron Spectroscopy(XPS), est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l"utilisation de l"effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1887, puis expliqué par A. Einstein en 1905[2]. La Spectrométrie Photo Electronique fut développée dans les années 50 par K. Siegbahn, ce qui lui valut d"être récompensé par un prix Nobel de physique en 1981. La mesure par XPS repose sur l"étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l"impact de rayons X d"énergie $h\nu$ connue. La variation de l"énergie de liaison des photoélectrons en fonction de l"environnement chimique des atomes dont ils sont issus est à l"origine du principal intérêt de cette technique. En effet, cette méthodologie permet de déterminer la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents dans l"échantillon, mais aussi de quantifier les éléments présents dans les différentes couches, de mesurer l"épaisseur des couches nanométriques en surface, et même de réaliser des reconstructions de profil chimique lorsque l"instrument permet d'accéder à l"information angulaire. Cette technique de caractérisation est adaptée à l"étude surfacique de l"échantillon puisque le libre parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est très faible (i.e. de l"ordre du nanomètre). Ainsi, la profondeur d"analyse ne dépasse pas 10 nm. La spectroscopie de photoélectrons par rayons X repose sur le principe de la conservation de l"énergie du photon incident et s"exprime comme suit :

$$h\nu = E_c + E_l + \varphi_{ech} \quad (1)$$

$h\nu$: l"énergie du photon incident (h étant la constante de Planck et v la fréquence du photon incident)

E_c : L'“énergie cinétique du photoélectron

E_L : L'“énergie de liaison du niveau de cœur considéré

φ_{ech} : le travail de sortie de l'“échantillon

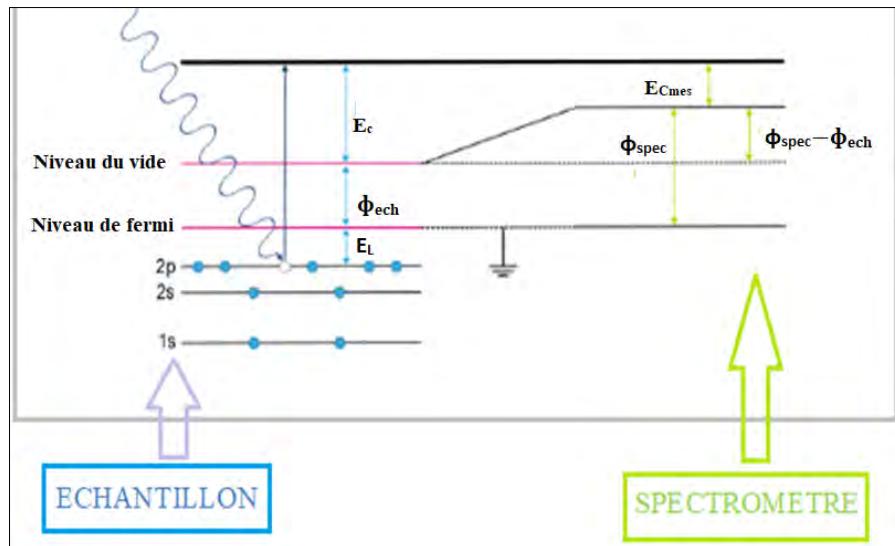


Figure 2 : Schéma illustratif du principe de conservation de l'“énergie[2]

L'information, contenue dans les **spectres XPS**, permet de connaître la composition et l'état chimique des surfaces étudiées.[3]

II-1-2-Dispositif expérimental

Analyseur hémisphérique permet de déterminer l'“énergie cinétique du photoélectron et d'en déduire son énergie de liaison. La **Figure 3** présente son schéma de principe [4]

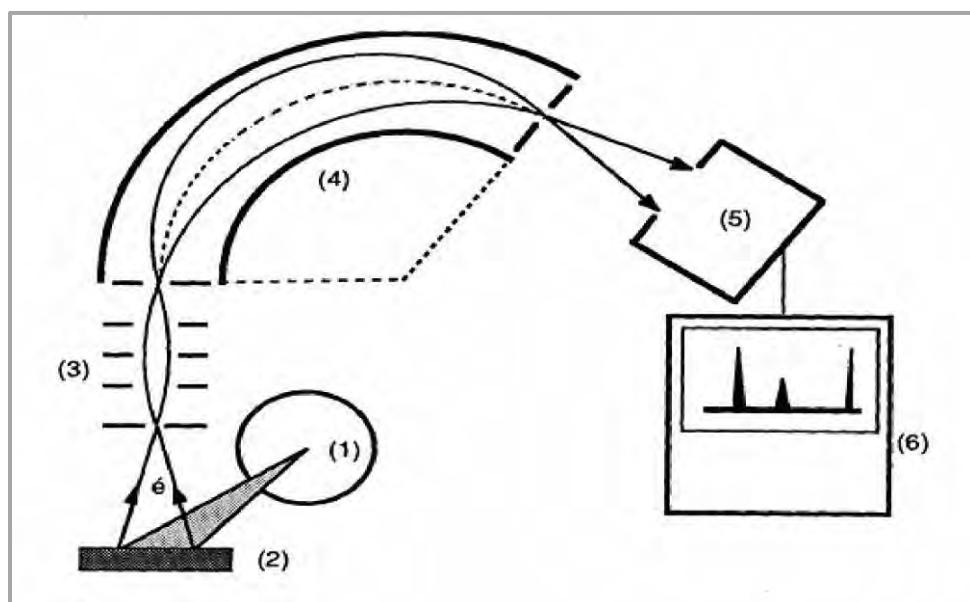


Figure 3 : Photographie de l'“analyseur hémisphérique et son schéma de principe[4]

Le schéma de principe comporte les éléments suivants : (1) source X, (2) échantillon,(3) système de focalisation électronique, (4) analyseur, (5) détecteur à électrons (Channeltrons) ; (6) système d'acquisition et de traitement des données. Le système de focalisation électronique est constitué de lentilles qui agissent comme un filtre passe-haut, seuls les électrons d"énergie supérieure à une énergie fixée peuvent passer, ils sont ensuite focalisés au niveau L'analyseur (4) Constitué de deux électrodes hémisphériques, qui permet une sélection en énergie des photoélectrons. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. Cette partie agit comme un filtre passe bande. A la sortie de l'analyseur se trouve un détecteur multiplicateur d"électrons de type channeltron qui permet d"amplifier le courant d"électrons et d"utiliser un mode de comptage en impulsion.

II-1-3-Caractérisation par spectroscopie XPS

En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie qui varie entre 1 à 2keV. Source fréquemment utilisée, par exemple celle du magnésium (Mg) qui émet un rayonnement de 1253.6 eV et l'aluminium (Al) qui émet un rayonnement de 1486.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'électron des niveaux d'énergie de cœur et de la bande de valence.

a. Spectres obtenus

Les résultats de cette technique sont obtenus sous forme des spectres pour caractériser une épaisseur variant de 1 nm à 10 nm selon les conditions expérimentales, on peut savoir à partir de ces spectres [5] :

- ✓ Les éléments présents (sauf l'hydrogène)
 - ✓ Le pourcentage atomique de chaque élément,
 - ✓ La nature et quantification des liaisons chimiques entre ces éléments.
 - ✓ La cartographie chimique avec une bonne résolution

b. Analyse élémentaire (désignation des pics XPS) :

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison permettant l'identification des éléments présents en surface du matériau. Les pics des photoélectrons sont montrés à travers la notation spectroscopique nX_i avec :

n : est le nombre quantique principal ; J : le nombre quantique qui reflète le moment magnétique orbital et de spin,

$$|l-1| \leq J \leq |l+j| \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$$

Le nombre quantique principal $n= 1, 2, 3, \dots$, exprimant les couches K, L, M,...

Le nombre quantique secondaire $l= 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, désignant les sous-couches, p, d, f ,

Le nombre quantique du spin $S = \pm 1/2$. Le tableau 1 montre la notation employée pour désigner les pics XPS et la nomenclature rayons X.

Tableau 1 : Désignation des pics XPS et nomenclature des rayons X.[5]

N	L	Orbital	J	dégénérescence	Pic (XPS)	Rayon XPS
1	0	1s	$1/2$	2	$1s_{1/2}$	K
2	0	2s	$1/2$	2	$2s_{1/2}$	L_1
	1	2p	$1/2$	2	$2p^{1/2}$	L_1
			$3/2$	4	$2P^{3/2}$	L_1
3	0	3s	$1/2$	2	$3s^{1/2}$	M_1
	1	3p	$1/2$	2	$3p^{1/2}$	M_2
		3p	$3/2$	4	$3p^{3/2}$	M_3
3	2	3d	$3/2$	4	$3d^{3/2}$	M_4
			$5/2$	6	$3d^{5/2}$	M_5

II-1-4-Profondeur d'échappement des électrons

Un photoélectron peut perdre une partie de son énergie s'il subit des chocs inélastiques avant de sortir de la surface. Dès lors, il n'est plus possible de déterminer son état quantique d'origine par un bilan d'énergie. La distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions, dans un solide, dépend de son énergie. Pour les photoélectrons, cette distance appelée libre parcours moyen λ , vaut environ 0,5 à 1,5 nm. Cette grandeur et l'angle d'échappement φ indiqués sur la figure permettent de déterminer la profondeur d'échappement :

$$\Lambda = \lambda \cos \varphi \quad (2)$$

Les photoélectrons qui s'échappent d'une profondeur inférieure à Λ ne heurtent pas les atomes du réseau et contribuent donc aux pics XPS. Les autres photoélectrons forment le fond continu

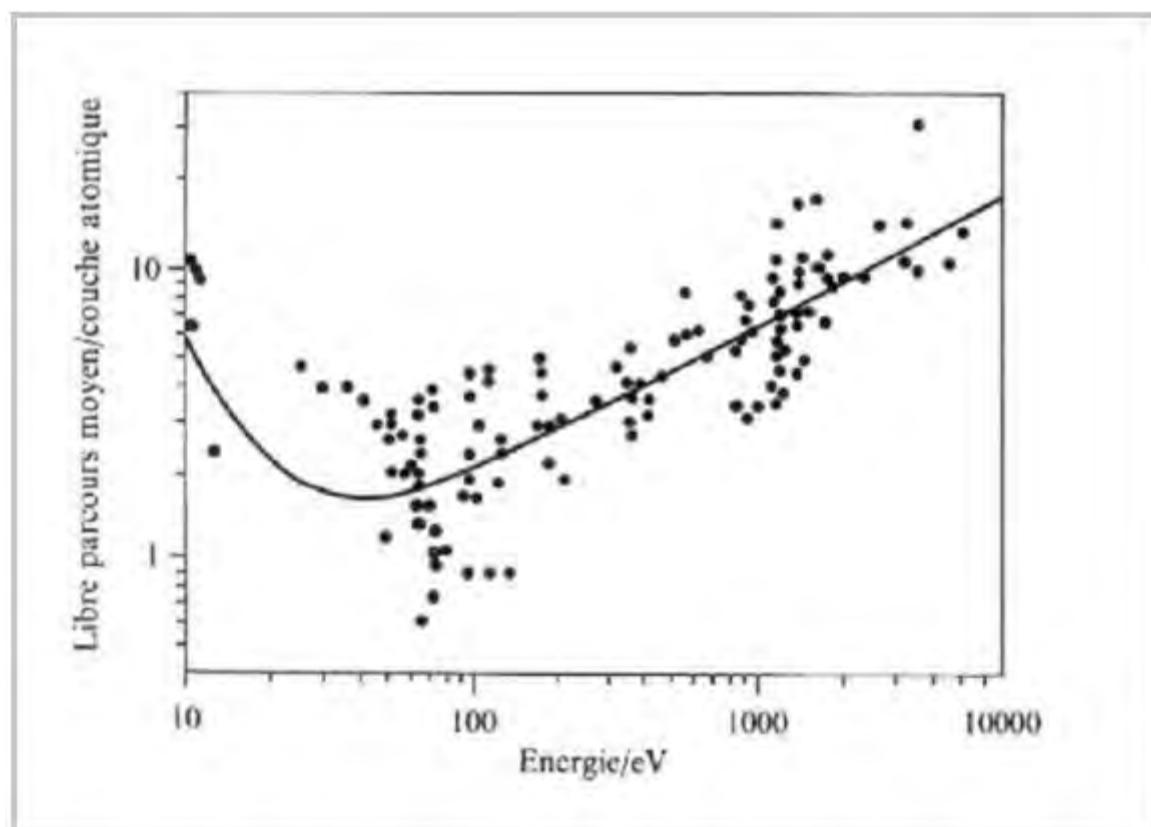


Figure 4 : relation entre le libre parcourt et l”énergie cinétique des photoélectrons.[5]

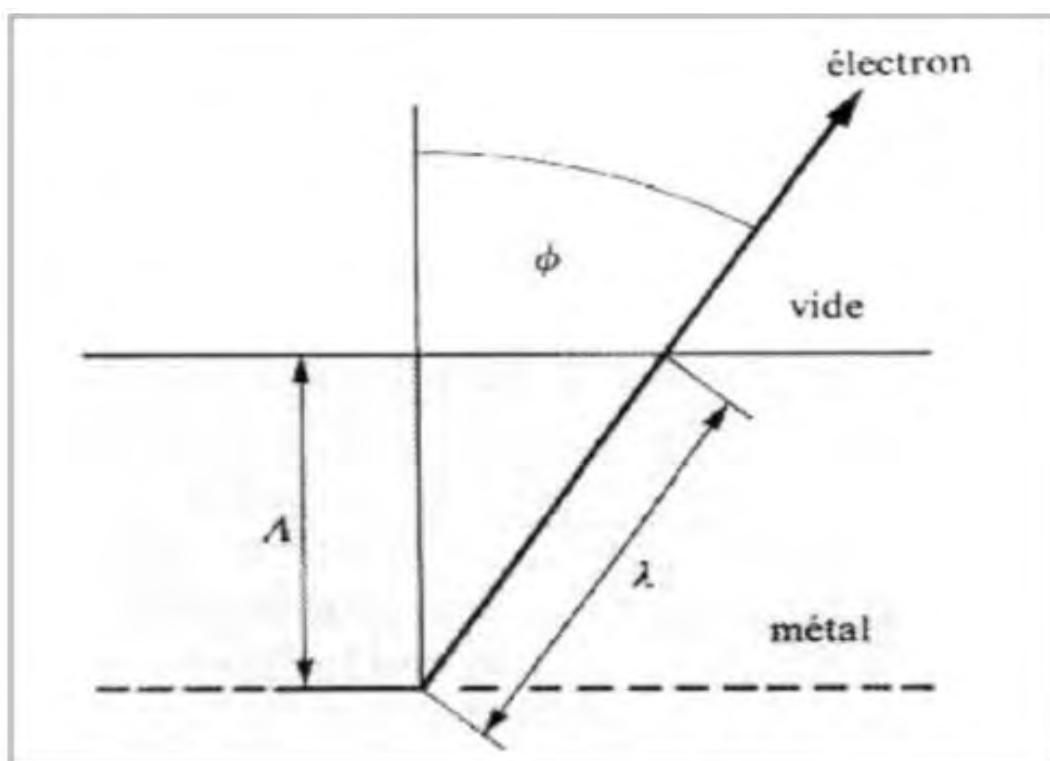
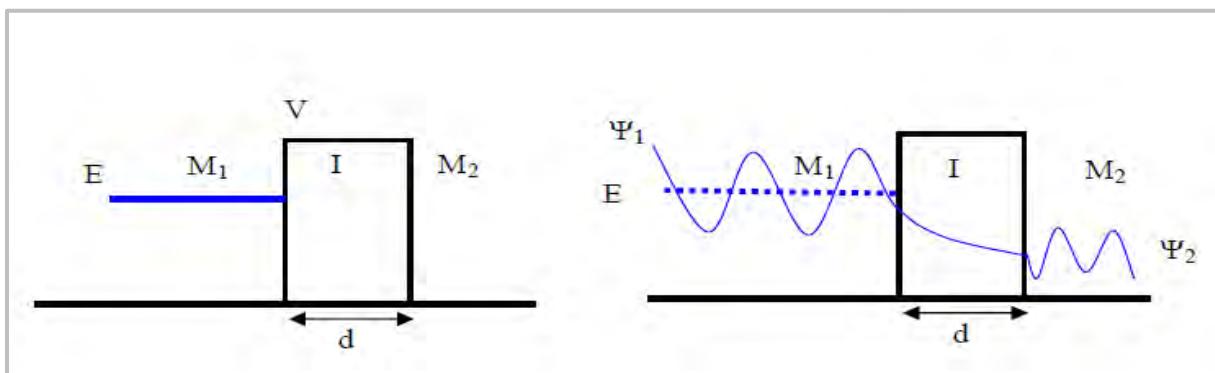


Figure 5 : relation entre la profondeur d”échappement et libre parcourt moyen des électrons [5]

II-2-Microscopie à effet tunnel

II-2-1-principe de la STM

Le principe de la STM repose sur un effet quantique : l'effet tunnel. Cet effet a été découvert en 1928 et mis en évidence dans des structures de type condensateur sandwich plan « métal-isolant-métal ». L'isolant peut être le vide, l'air ou un liquide quelconque. Si on approche une pointe métallique à une distance suffisamment faible d'un échantillon conducteur et si on applique une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, les électrons peuvent passer par effet tunnel de l'échantillon à la pointe et engendre une intensité de courant mesurable. En physique classique, une particule possédant une énergie E ne peut pas franchir une barrière de potentiel dont la hauteur V supérieure à son énergie (voir figure -a).[6] En mécanique quantique, on décrit une particule par une énergie E dont la fonction d'onde Ψ (dualité onde-corpuscule) est sinusoïdale à l'intérieur du matériau et exponentiellement décroissante à la sortie de ce dernier (dans l'air ou l'isolant). Ainsi même dans le cas où E est inférieure à V la probabilité de retrouver la particule de l'autre côté de la barrière n'est pas nulle (voir figure 2-b), c'est ce phénomène qu'on appelle « **effet tunnel** ».



a) approche classique

b) approche quantique

Figure 6 : comportement d'une particule d'énergie E devant une barrière de potentiel où

$$E < V[6]$$

Deux modes opératoires sont couramment utilisés : le mode à courant constant et le mode à hauteur constante

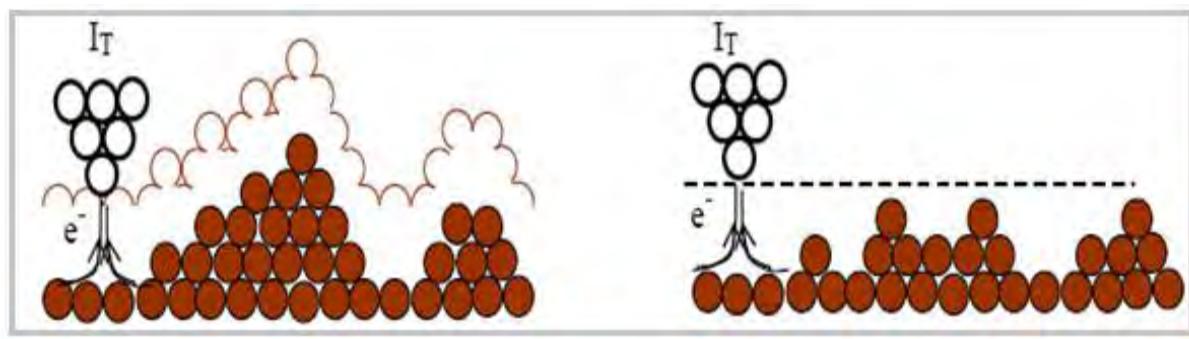
➤ Mode topographique à courant constant

Dans ce mode, la hauteur de la pointe est régulée par une boucle de rétroaction électrique afin de maintenir le courant tunnel constant pendant le balayage et enregistrée sous forme d'image $Z(X, Y)$. Ce mode est utilisé pour des échantillons présentant des rugosités importantes, car il permet en premier lieu d'avoir une topographie d'ensemble de la surface puisque la pointe

étant constamment asservie et ne risque pas en principe de toucher la surface. Ce mode est utilisé aussi pour le balayage des aires étendues, supérieures à $10 \times 10 \text{ nm}^2$ (voir figure 7-A).

➤ Mode topographique à hauteur constante

Dans le mode à hauteur constante, la pointe se déplace parallèlement au plan moyen de la surface (voir figure 7-B) et les variations d'intensité de courant seront enregistrées. Ce mode est réservé à l'étude des surfaces planes présentant de faibles rugosités (quelques Angstroms) ou des aires beaucoup plus petites ($<10 \times 10 \text{ nm}^2$). Ce mode présente l'avantage de pouvoir balayer la surface rapidement.



A : courant constant

B : hauteur constant

Figure 7 : mode de fonctionnement du microscope à effet tunnel [6]

II-2-2-dispositif expérimental

La mise en œuvre expérimentale du microscope à effet tunnel repose sur le principe suivant: une pointe, en général en tungstène, est solidaire d'un trièdre de trois céramiques piézo-électriques (X, Y, Z). La céramique Z contrôle la distance de la pointe à la surface à analyser, tandis que X et Y permettent le déplacement de la pointe parallèlement à celle-ci. Le courant tunnel est en fait asservi à une valeur de référence et on agit en conséquence sur la tension appliquée à la céramique Z, de façon à maintenir le courant tunnel constant. Cette tension est alors enregistrée en fonction de la position latérale de la pointe au-dessus de la surface. La pointe est l'un des éléments clés du microscope, car c'est elle qui détermine la résolution de l'appareil.[7] La préparation des pointes restent encore, dans la plupart des cas empiriques. Les méthodes de préparation utilisent une attaque électrochimique ; les pointes doivent avoir une taille (rayon de courbure de 0,1 nm) et une forme adaptées qui perdurent.

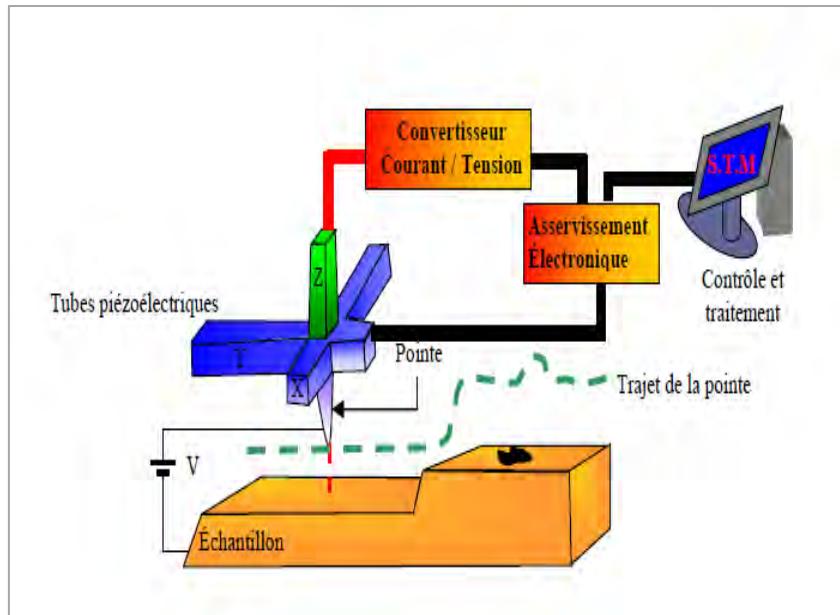


Figure 8 : principe de la microscopie à effet tunnel.[6]

II-3-Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, ou l'effet Raman, a été découvert en 1928 par le physicien Sir Chandrashekara Venkata Raman et son étudiant Sir Kariamanickam Srinivasa Krishnan [8]. Ses travaux de recherche sur ce phénomène physique lui ont valu le prix Nobel de physique de 1930. Ce phénomène, basé sur l'interaction de la lumière avec la matière, est couramment utilisé pour étudier autant les substances organiques qu'inorganiques jusqu'au niveau moléculaire. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [9] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée.

II-3-1 Principe de la spectroscopie Raman

Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique)[10]. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- ✓ une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion **ELASTIQUE** ou **diffusion RAYLEIGH**.
- ✓ une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, **diffusion INELASTIQUE** ou **diffusion RAMAN**

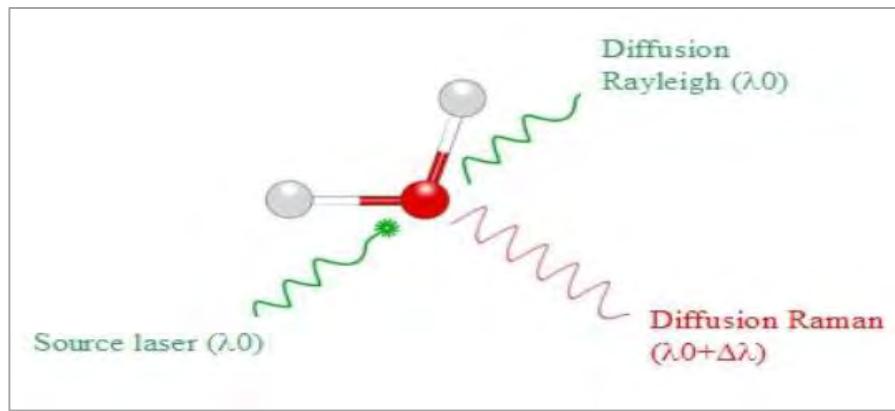


Figure 9 : Principe de la diffusion.[10]

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- ✓ Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y'a ABSORPTION du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :

RAYLEIGH si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.

RAMAN STOCKES si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)

RAMAN ANTI-STOCKES si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$).

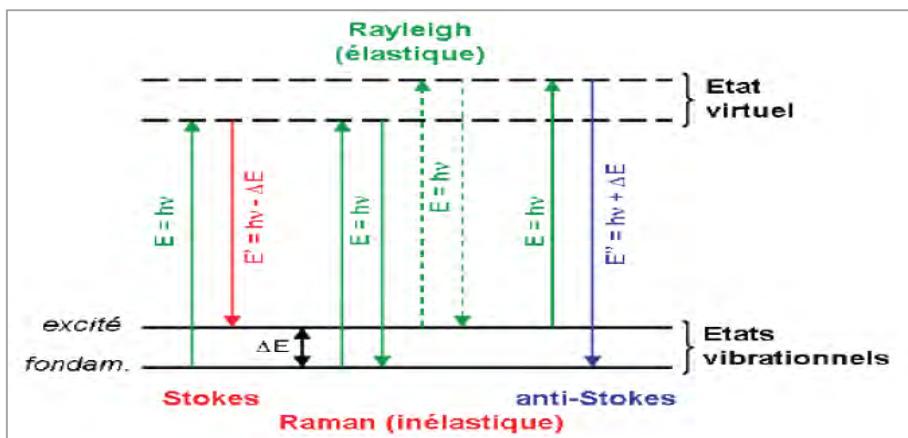


Figure 10 : Diagramme d'énergie montrant l'origine des raies stokes et anti-stokes du Spectre Raman.[10]

Cela se traduit par des raies de diffusion :

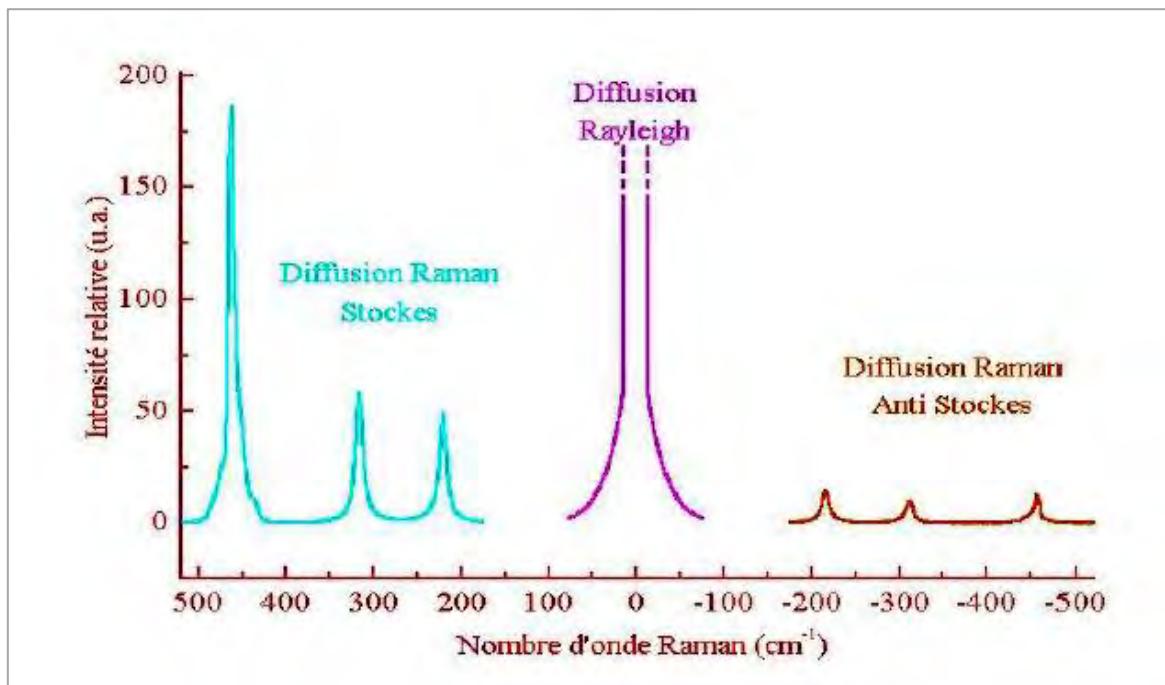


Figure 11 : Illustration des raies de diffusion.[10]

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule. Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (d'un facteur ~ 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes.

II-3-2-dispositif expérimental

Il existe deux types de spectromètres Raman : conventionnel et à transformée de Fourier, pouvant tous les deux être équipés d'un microscope. Le principe de base des spectromètres est simple : une source lumineuse monochromatique (source laser), un système de collection de la lumière diffusée, un système dispersif ou interféromètre, un système de détection de la lumière recueillie et un système de traitement de données. Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur couplé à un détecteur, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées par un ordinateur.[10]

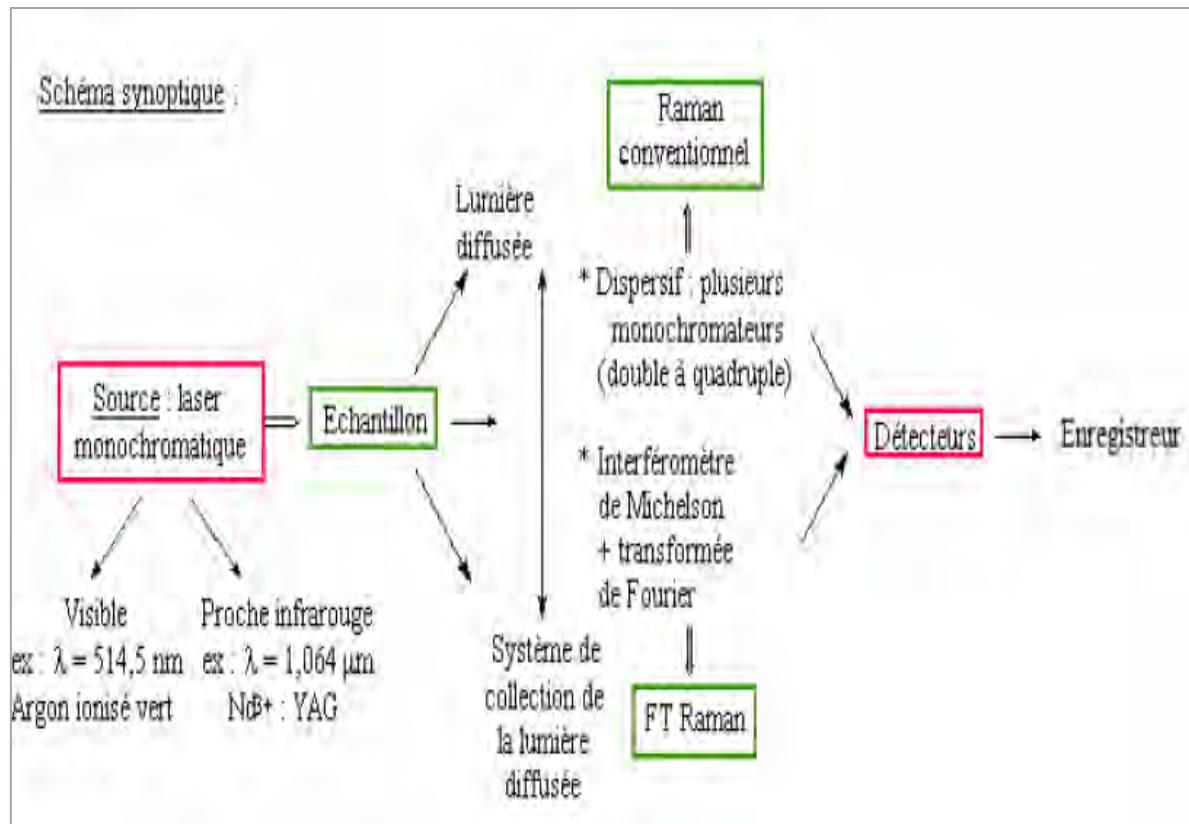


Figure 12 : schémas de principe d'un spectromètre Raman [10]

II-4-Diffraction des électrons lents(LEED)

II-4-1 Définition

La diffraction des électrons de faible énergie (Low Energy Electron Diffraction : LEED) est une technique utilisée pour caractériser la structure cristalline d'une surface. Elle est basée sur le principe de diffraction de l'onde de Broglie associée à l'électron par un ensemble d'objets périodiques : les atomes. On bombarde la surface du cristal avec un faisceau d'électrons monokinétiques(généré par un canon à électrons) dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique, la diffusion de ce rayonnement par les atomes arrangeés périodiquement dans le plan de la surface conduit à des interférences constructives et destructives entre les ondes (électroniques) diffusées élastiquement par les atomes [11].

II-4-1-1- Principe et appareillage

Un faisceau monokinétique d'électrons lents est envoyé en incidence normale sur une surface cristalline.[12]Les électrons rétrodiffusés élastiquement par cette surface sont alors filtrés par une optique constituée de 4 grilles concentriques hémisphériques (Figure12.)Dans ce dispositif, les première et quatrième grilles sont portées au potentiel de la masse afin d'éviter tout champ parasite susceptible d'affecter la trajectoire des électrons diffractés. Les deuxième

et troisième grilles sont, elles, reliées et portées à un potentiel retardateur destiné à filtré l'énergie le faisceau diffracté, ne laissant passer que les électrons rétrodiffusés de manière élastique (de même énergie que les électrons incidents). Une fois filtrés en énergie, ces électrons sont enfin soumis au potentiel d'accélération de 5-7 kV d'un écran hémisphérique fluorescent sur lequel ils viennent impacter. La géométrie du diagramme de diffraction ainsi obtenu permet alors de remonter au réseau cristallographique de surface.

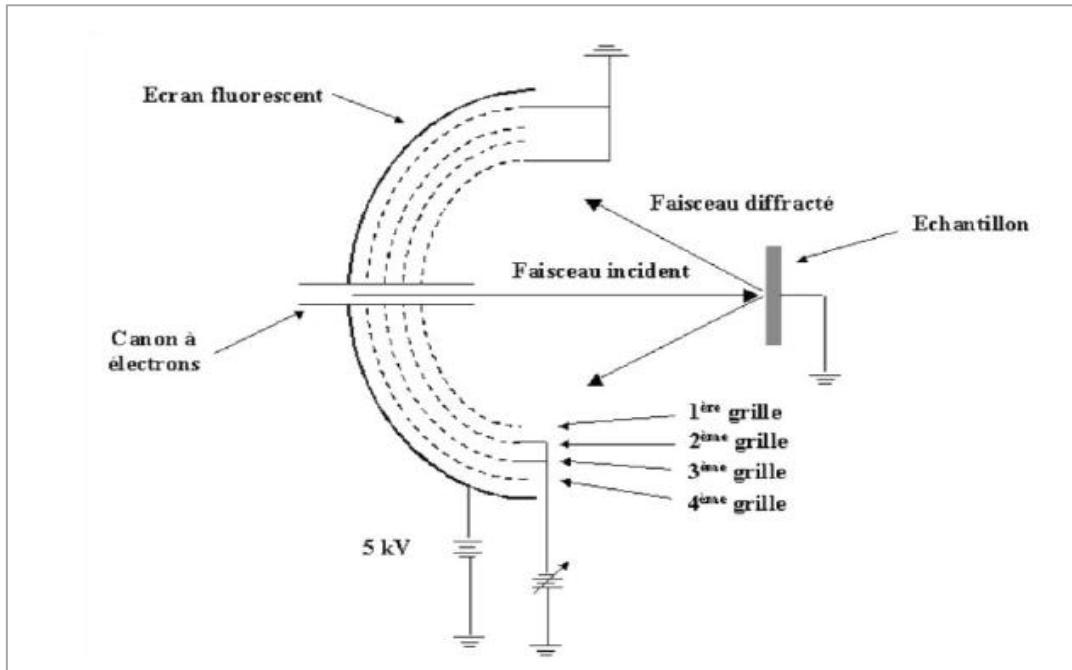


Figure 13 : Représentation schématique du dispositif 4 grilles d'un LEED[12].

II-4-1-2- Obtention d'un cliché de diffraction LEED

L'interprétation géométrique d'un diagramme LEED est basée sur la construction de la sphère d'Ewald de rayon $\frac{2\pi}{\lambda}$, dont la valeur est du même ordre de grandeur que la distance entre les tiges du réseau réciproque [13]. L'intersection de la sphère avec les tiges du réseau réciproque détermine, ici aussi, le diagramme de diffraction (figure II.12). Sur les clichés LEED, il est constitué de taches et non plus de tiges, compte tenu du fait que les tiges sont désormais perpendiculaires à la sphère d'Ewald. La conservation de l'énergie, imposée par la théorie de la diffusion élastique par un réseau périodique, prend la forme :

$$\|\vec{K}_I\|^2 = \|\vec{K}_R\|^2$$

\vec{K}_I est le vecteur d'onde des électrons incidents

\vec{K}_R est le vecteur d'onde des électrons rétrodiffusés

$\Delta k = \vec{K}_R - \vec{K}_I$ est le vecteur de diffusion

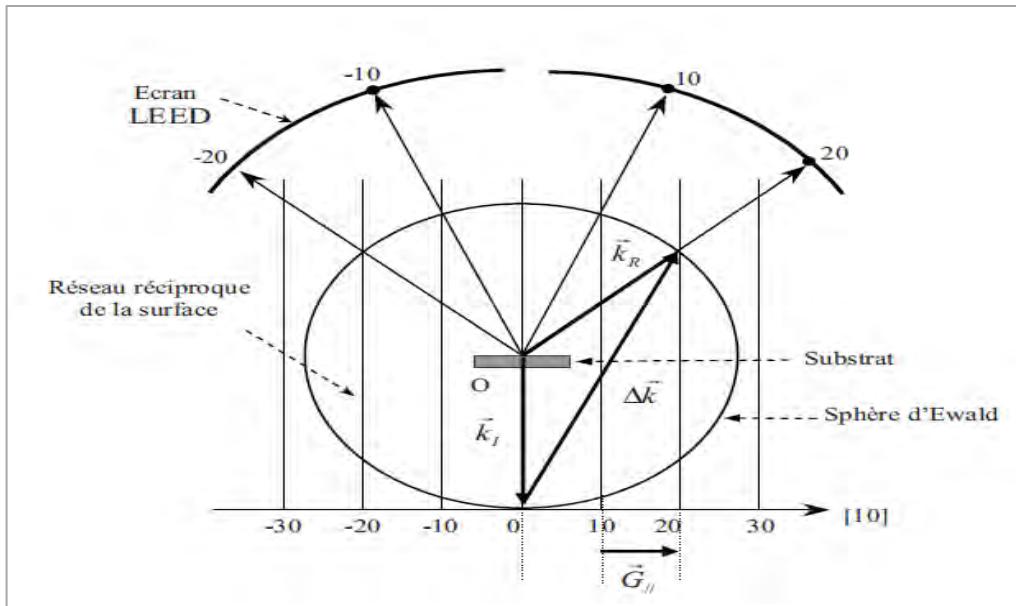


Figure 14 : Construction d'Ewald pour un diagramme LEED[13].

La condition de diffraction (ou condition de Laue) exprimée dans le réseau réciproque se traduit par le fait que le vecteur de diffusion \vec{G} doit être égal à un vecteur du réseau réciproque \vec{G}_{\parallel} .

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \vec{G}_{\parallel} + l\vec{C} = \vec{G}_{\parallel} + \text{cte} \quad (4)$$

II-4-1-3 Informations obtenues par la technique LEED

La technique LEED permet d'obtenir 2 types d'informations :

- ✓ les positions des taches dans le modèle de diffraction donnent des informations sur la symétrie de la surface du cristal et sur la taille de la cellule d'unité. Elles permettent de déterminer des reconstructions de surface.
- ✓ l'intensité des taches peut être analysée pour déterminer la structure de surface complète.

Conclusion

Chaque technique apporte des informations différentes liées à la profondeur d'analyse et à l'interaction électromagnétique avec la matière. Les propriétés étudiées sont la structure cristalline, la composition et la structure chimique. Le choix de ces techniques de caractérisation a été justifié par leur caractère non destructif et par leur sensibilité à la surface. Dans le chapitre suivant, nous allons faire une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO) choisi comme matériau à caractériser dans ce mémoire.

Chapitre 2 : Généralités sur le ZnO

Introduction

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de « Zincite », mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (Figure15). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé jaunes pales. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni Combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain[14].

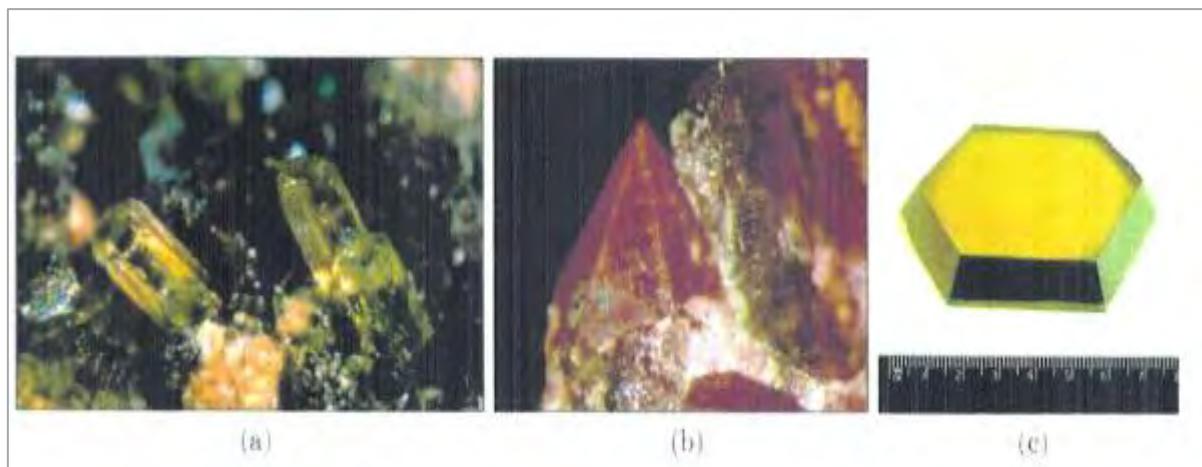


Figure 15 : Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse[14].

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur avec une grande bande interdite de l'ordre de 3,37 eV, il est déposé sous forme de couches minces il a été beaucoup étudié pour son importance dans l'industrie notamment dans la fabrication des capteurs de gaz, Le ZnO est un matériau relativement facile à déposer, c'est l'un des matériaux les plus intéressants pour le développement de nouvelles applications surtout en piézoélectricité. Grace à ses propriétés, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie, il peut être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électriques tels que les redresseurs.

I-Propriétés du ZnO

I-1-Structure cristalline

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline 6mm.[15] Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : $O^{2-} (0 ; 0 ; 0)$, $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$, et $Zn^{2+} (0 ; 0 ; 3/8)$, $(2/3 ; 1/3 ; 7/8)$, dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et

où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Voir Figure 15).

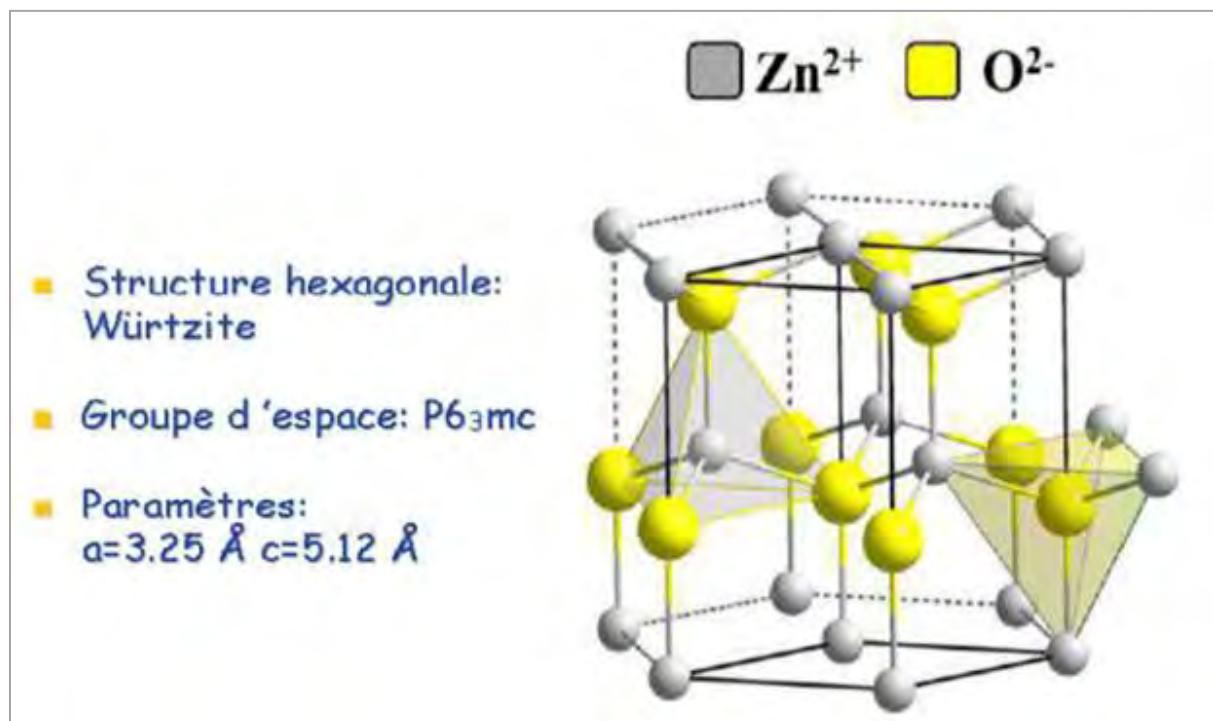


Figure 16: Structure cristalline du ZnO[15].

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 piézoélectricité du ZnO. Dans le tableau, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau 2, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO[15]

Réseau	Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$, $Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

I-2 -Propriétés optique et luminescence

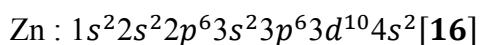
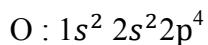
L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dit TCO (transparent conductivity oxide) [16]. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de ($\lambda = 550 \text{ nm}$)).

Tableau 3: Quelques propriétés optiques de ZnO

Transmittance (%)	> 85%
Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction n	1.90 et 2.20

I-3- Structure électronique de bande

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure16 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes 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 semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV.

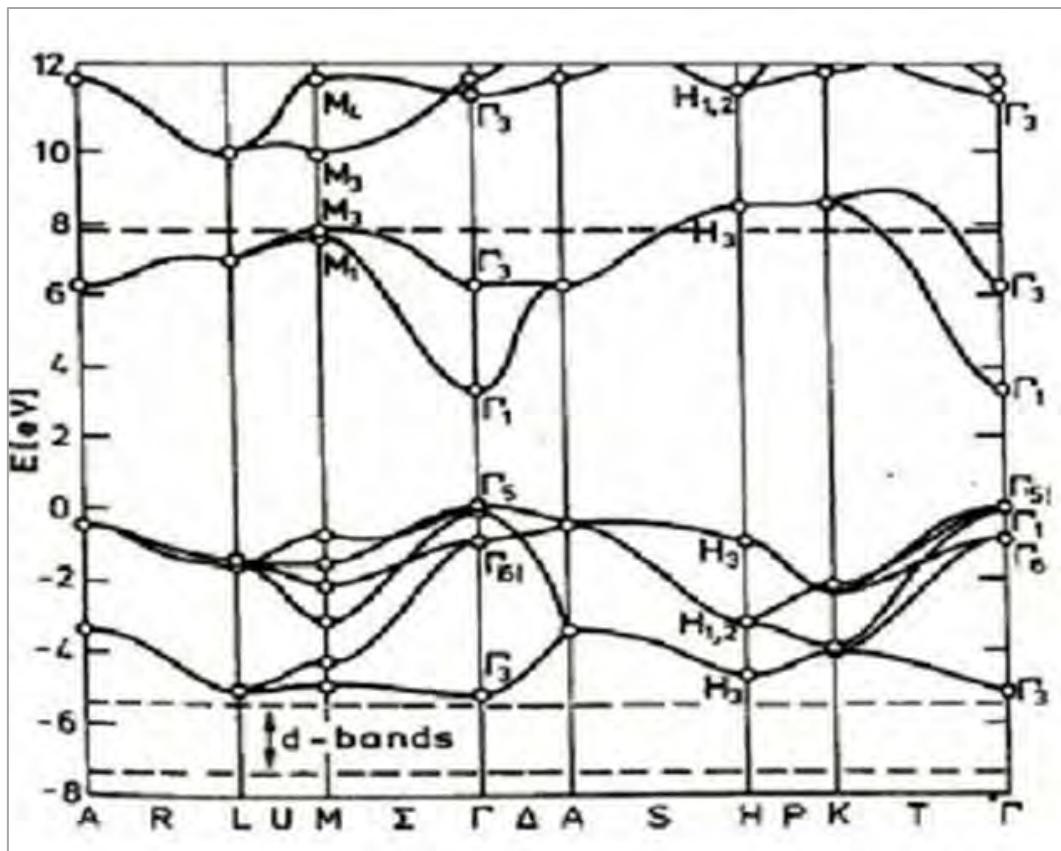


Figure 17 : Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O⁶⁺(la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence[16]

I- 4-Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII BVI qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante [17]. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage : soit en s"écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l"introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d"électrons). - soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F^- , Cl^-). En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l"ordre de 1020 atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l"ordre de 10⁻⁴Ω.cm). Une conductivité élevée ($> 5,103 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des

couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 cm² .v/s. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :

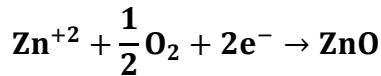


Tableau 4: Quelques Propriétés électriques de ZnO

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 4.2 K	3.4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K	3.34 eV ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et (p)
Mobilités maximales des électrons	200 cm ² / v.s
Masse effective des électrons	0.28 m ₀
Masse effective des trous	0.60 m ₀
Densités d"état dans BC	3.71. 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densités d"état dans BV	1.16. 10 ¹⁹ cm ⁻³
Vitesses thermique des électrons	2.7. 10 ⁷ cm.s ⁻¹
Vitesses thermique des trous	1.5. 10 ⁷ cms ⁻¹
Résistivité maximale	10 ⁻⁶ Ω.cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω.cm

I-5- Propriétés mécaniques

Le ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V tel que GaN[18]. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique. Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparativement à celui de GaN et AlN. Cette propriété en a fait un important matériau pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique

II- Applications du ZnO

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera :

II-1-Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type *n* dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules figure18 [19].

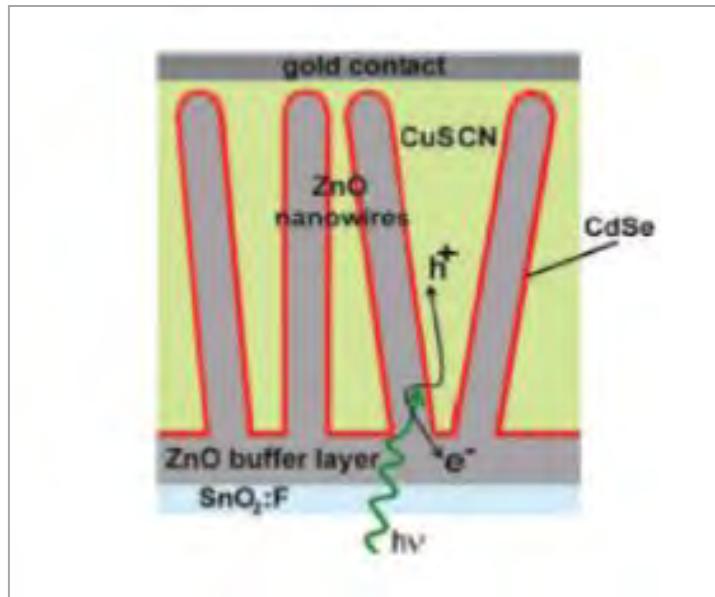


Figure 18 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p

II-2- Les générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [19].

II-3-Les Diodes électroluminescentes

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

II-4-Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tels que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques.

II-5-Les Vitrages intelligents & couche de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra-violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro chromes : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairement à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtre

III-Avantages du ZnO

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 semi-conducteurs,
- ✓ Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0,54 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$),
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs $E_l = 60 \text{ meV à } 550 \text{ K}$),
- ✓ Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence),
- ✓ Un Module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18,35 GPa pour ZnSe, 32,6 GPa pour GaAs, 51,37 GPa pour Si).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc. Aussi nous avons exposé les différentes propriétés. C'est un matériau bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60meV et un large gap direct (3,37 eV), Ce qui fait de lui un matériau et un candidat très utilisé dans différents domaines.

Chapitre 3 : Techniques de caractérisation des couches minces ZnO

Introduction

Dans ce chapitre on va citer les techniques de caractérisations (les plus courantes) utilisées pour la préparation des couches minces de l'oxyde zinc.

I-Définition d'une couche mince

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé « substrat » dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques « nm » à quelques « μm » (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possèdent des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [5].

II-Techniques de Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc

II-1- ZnO massif caractérisé par la spectroscopie photo électronique X(XPS)

a) Nettoyage chimique de la surface de ZnO :

Avant l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte ultravide pour l'analyser, il doit être nettoyé chimiquement [5]. Après l'introduction de l'échantillon de ZnO nettoyé chimiquement dans l'enceinte ultravide et pour l'identification de la composition chimique de notre échantillon à l'état initial nous menons une étude expérimentale en utilisant la technique spectroscopique telle que; XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Cette technique a été réalisée en utilisant un spectromètre hémisphérique fonctionnant en mode direct N(E).

b) Vérification de la composition chimique de ZnO

Nous donnons sur la figure 18. Le spectre XPS de l'état initial de la surface de ZnO. Pour les spectres XPS ; nous utilisons les deux anodes pour obtenir des rayonnements d'excitation (1253.6 eV : anode Mg) et (1486.7eV : anode Al).

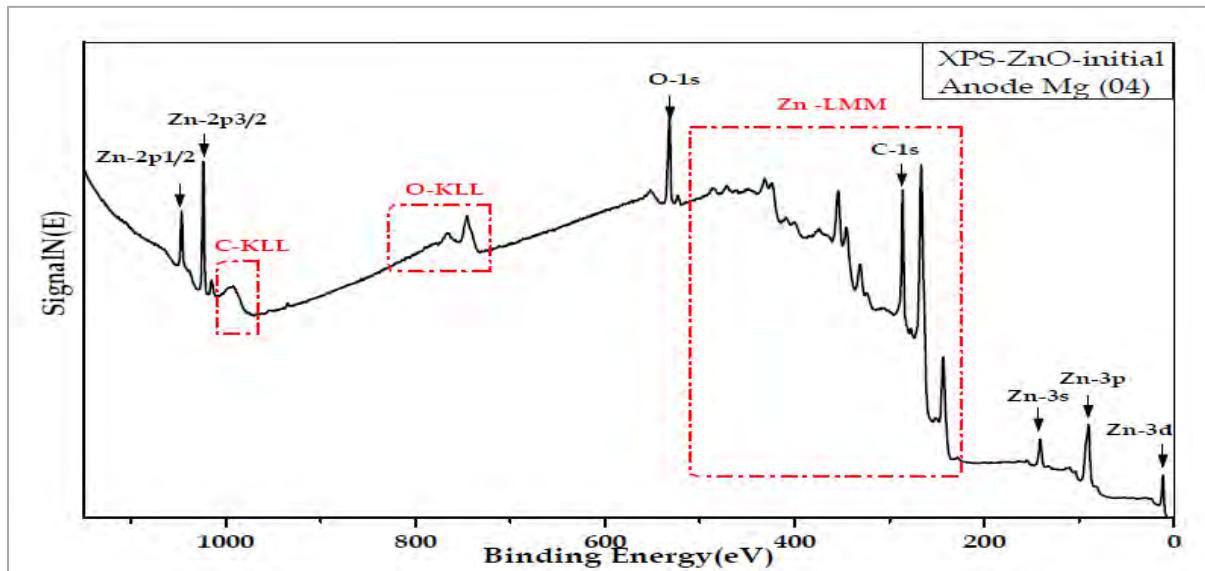


Figure 19 : spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Mg ($h\nu=1253.6\text{eV}$)[5]

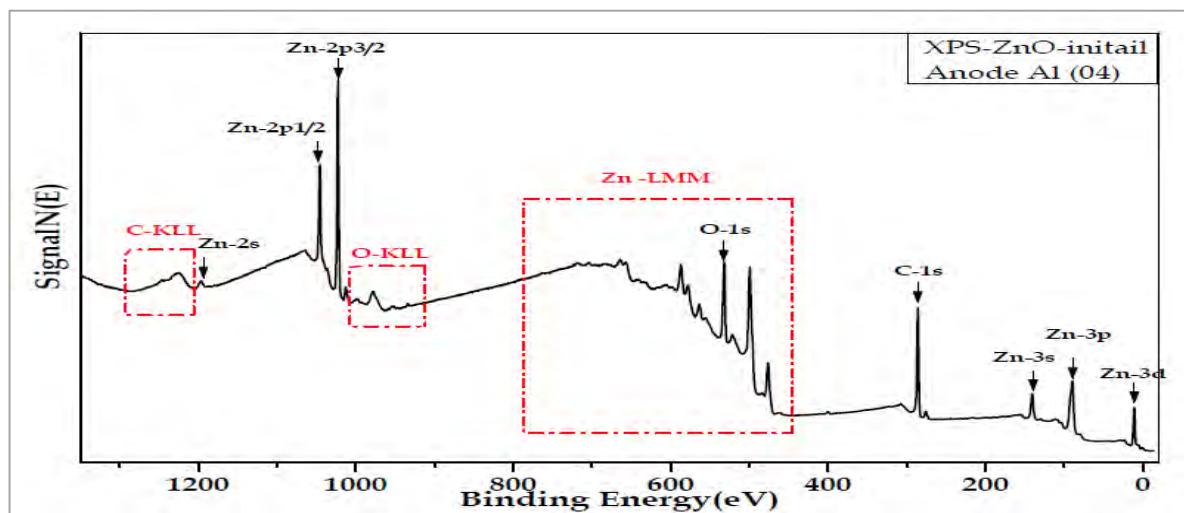


Figure 20 : spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50eV et avec l'anode Al ($h\nu=1486.7\text{eV}$)[5].

Photoélectron de Zinc (Zn-2p_{1/2}, Zn-2p_{3/2}, Zn-3s, Zn-3p et Zn-3d) et la série des transitions Auger Zn-LMM. Les spectres montrent une contamination en carbone (pics C-KLL et C-1s). Nous constatons dans les deux figures 18 et 19. L'apparition des pics Auger O-KLL localisés à la même énergie cinétique (510.1eV) malgré la variation de la source d'excitation (anode

Mg ou anode Al). Ce résultat confirme le fait que l'énergie de l'électron Auger est indépendante de l'énergie d'excitation. Nous remarquons les énergies des photoélectrons qui répondent de l'énergie de faisceau d'excitation. Ils obéissent à la relation de conservation de l'énergie.

$$h\nu = E_L + E_C + E_\varphi \quad (5)$$

E_L : L'énergie de liaison.

E_C : L'énergie cinétique de photoélectron ;

E_φ : Le travail de sortie.

c) Caractérisation par spectroscopie XPS après le traitement :

✓ Bombardement ionique de la surface de ZnO :

La surface de ZnO est bombardée par des ions argon. Nous introduisons le gaz d'argon à la pression de $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ dans la chambre de préparation. Le canon à ions permet l'ionisation de l'argon et le bombardement de la surface avec énergie de 1,2 KeV et un courant ionique de l'ordre de $6\mu\text{A}$. L'aire irradiée est d'un diamètre de 1 cm.

✓ Recuit thermique de la surface de ZnO :

Le bombardement ionique est suivi d'un recuit thermique à 150°C sous UHV pendant 20 min. Généralement le recuit permet de reconstruire la surface de l'échantillon et d'éliminer tout défaut structural résultant du bombardement ionique. La composition chimique de ZnO après le traitement : Dans le but de vérifier l'état de la surface après le traitement et l'efficacité de ce dernier, nous enregistrons les spectres XPS comme l'indiquent les figures 20 et 21 respectivement.

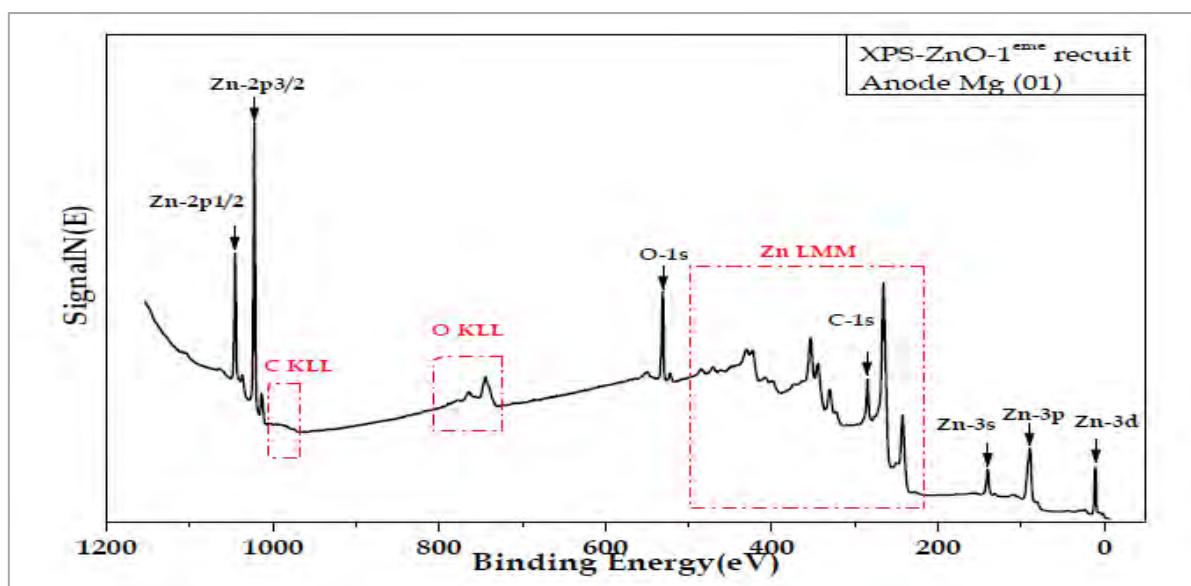


Figure 21 : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l"énergie de passage de 50eV et avec l'anode Mg ($h\nu = 1253,6$ eV)

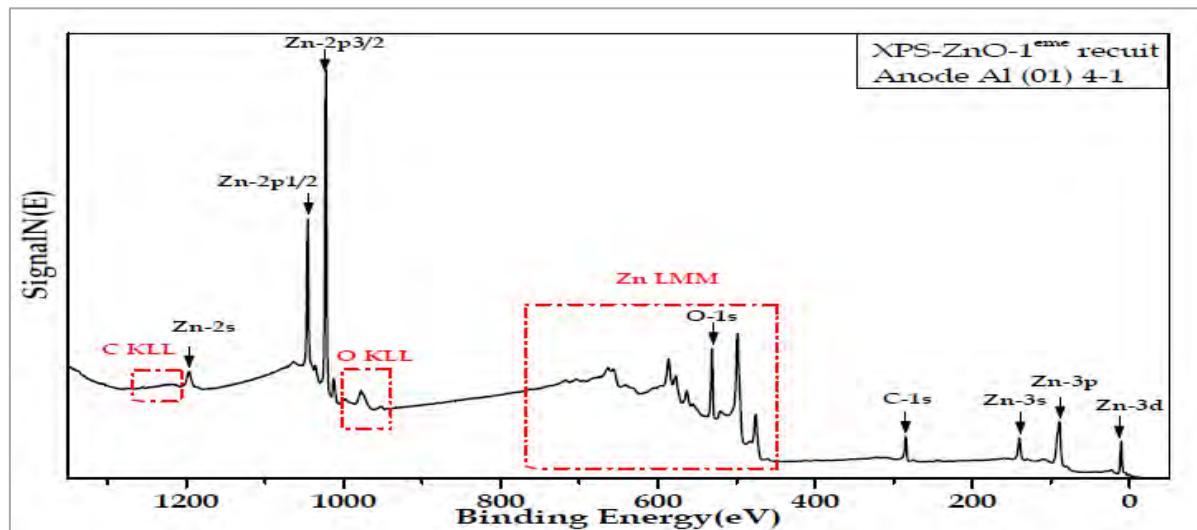


Figure 22 : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l"énergie de passage de 50eV et avec l'anode Al (hv 1486,7eV)

Nous remarquons bien la disparition totale du signal de contamination de pic Auger C-KLL. Les pics de photoélectron de Zinc (Zn-2p1/2, Zn-2p3/2, Zn-3s, Zn-3p et Zn-3d) et la série des transitions Auger Zn-LMM deviennent plus intenses et plus résolus. Les pics subissent un shift de 1 eV qui résulte de la sensibilité de la surface à l"environnement chimique.

Nous donnons les différents transitions Auger de Zinc et de l"oxygène dans les figure 22 et 23. Ces spectres sont enregistrés avec une énergie de passage 50 eV entre les déflecteurs de l"analyseur. La figure 22 montre les différentes transitions Auger du zinc.

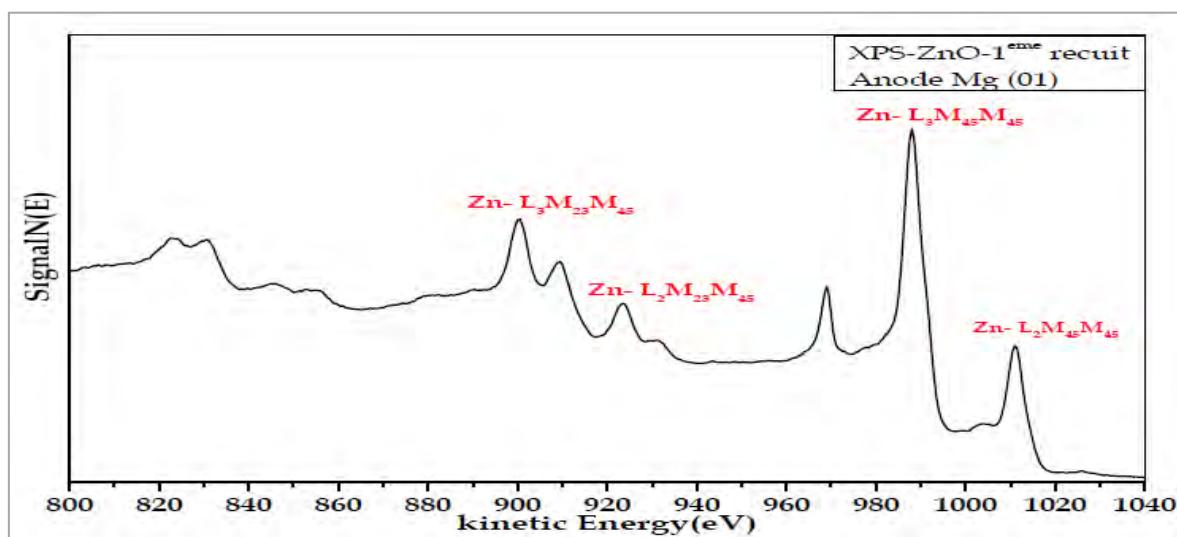


Figure 23 : les transitions Zn-LMM de ZnO avec une énergie de passage de 50eV

On montre également les différentes transitions Auger liées à l'oxygène de ZnO sur la figure 23. Le pic principal relatif à l'oxygène caractérise la transition Auger O-KL₂₃L₂₃. Les autres signaux situés aux énergies inférieures concernent les transitions O-KL₁L₁, O-KL₁L₂₃, O-KL₁L₂₃ et O-KL₂₃L₂₃. Le pic principal O-KL₂₃L₂₃ est lié à un processus d'échappement d'électrons Auger avec la participation des niveaux L₂ et L₃ d'énergie qui sont proches l'un de l'autre et difficiles à discriminer. Ils sont étroitement liés et induisent une densité de charge fortement localisée autour de l'oxygène. Cet aspect constitue un bon argument expérimental pour justifier le caractère ionique de liaison dans ZnO

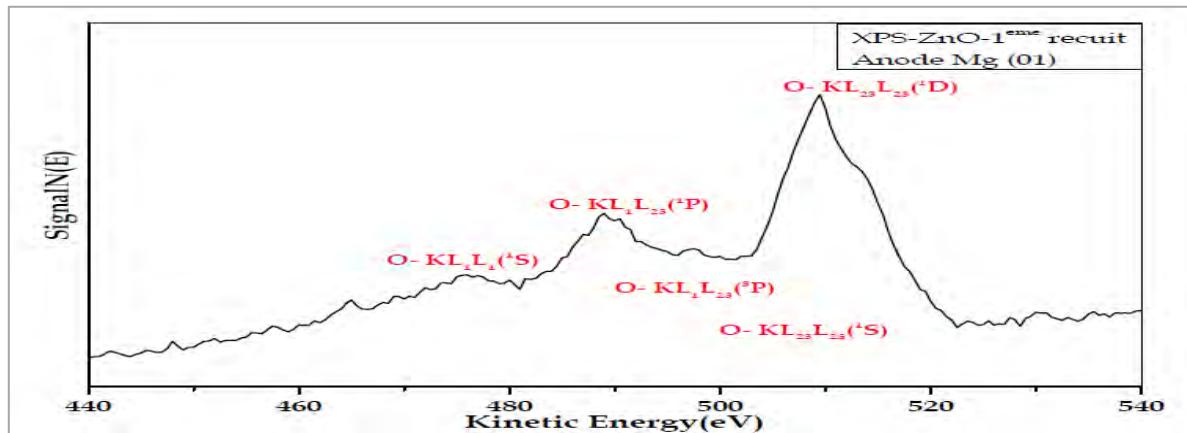


Figure 24 : les transitions O-KLL de ZnO avec une énergie de passage de 50 eV

II-2-ZnO caractérisé par la microscopie à effet tunnel

L'effet tunnel se traduit par une probabilité non nulle qu'une particule traverse une barrière de potentiel dont l'énergie est plus grande que celle de cette particule[20]. Cette probabilité est non-nulle lorsque la barrière est suffisamment fine (épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). On parle également d'effet tunnel résonnant dans le cas d'un puits de potentiel (succession de deux barrières de potentiel). Il y a résonance, et donc transfert à travers la structure, lorsque l'énergie de la particule incidente est égale à l'énergie d'un des états discrets du puits quantique. De telles structures peuvent être réalisées en associant des semi-conducteurs d'énergie de bande interdite (gap) différentes. Elles sont fabriquées à l'aide de techniques d'épitaxie permettant de déposer des matériaux couche atomique par couche atomique. Il est ainsi possible de contrôler précisément l'épaisseur des barrières et du puits de potentiel. Nous avons travaillé sur des structures puits/barrières ZnO/ (Zn, Mg) O pour lesquelles ce type de phénomène n'a jusqu'alors jamais été étudié. Dans le premier cas, nous allons nous intéresser au passage d'un électron par effet tunnel à travers cette barrière. Grâce à un modèle analytique nous pourrons déterminer les paramètres influant sur la transmission

des électrons à travers une barrière (Zn, Mg) O. Dans le second cas nous nous focaliserons sur l'étude des niveaux d'énergie dans le puits de potentiel. Pour cela nous étudierons expérimentalement et théoriquement la position des niveaux confinés en fonction de l'épaisseur du puits quantique.

a) Transmission à travers une barrière de potentiel

Dans cette partie, nous détaillons l'étude de l'effet tunnel à travers une simple barrière. Pour cette étude, nous considérons la structure : ZnO/(Zn, Mg) O/ZnO, illustrée sur la figure

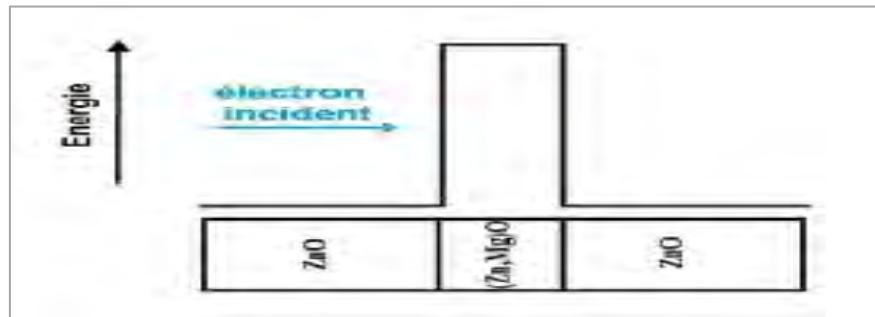


Figure 25 : Barrière de potentiel créée par l'association de semi-conducteurs

(ZnO/ (Zn, Mg) O/ZnO)

Pour une structure qui présente une telle géométrie, le coefficient de transmission d'un électron à travers la barrière de potentiel s'exprime tel que :

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \operatorname{sh}^2(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)})}$$

E est l'énergie de l'électron, V_0 la hauteur de barrière, a sa largeur et m_e la masse de l'électron. L'étude de l'influence de l'ensemble des paramètres sur le coefficient de transmission est importante. En effet, elle nous permettra de mettre en évidence les paramètres pertinents à prendre en considération lors de la fabrication des futures structures.

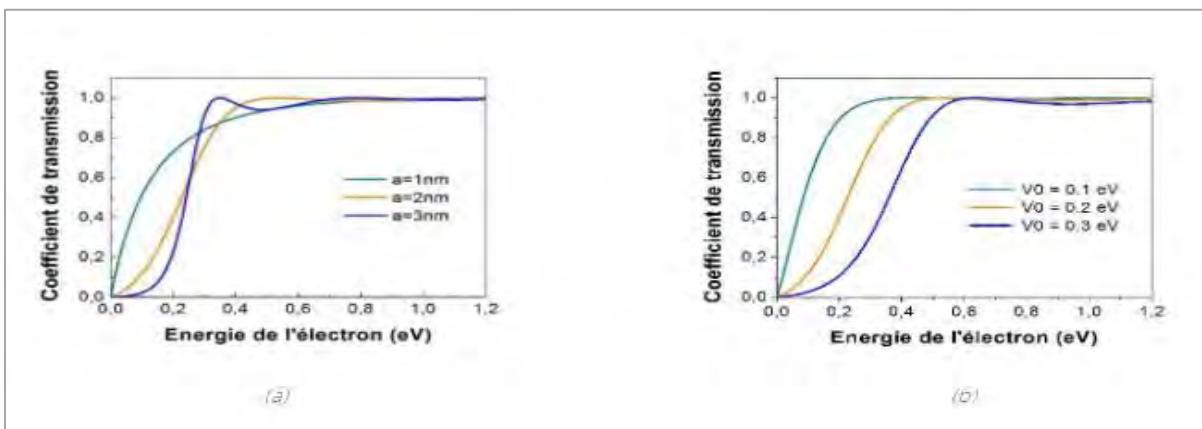


Figure 26 : Transmission d'un électron à travers une barrière de potentiel en fonction de son énergie. Cas du ZnO/ (Zn, Mg) O – Variation de sa largeur avec $V_0 = 0.2$ eV (a)Variation de sa hauteur avec $a = 2$ nm (b) [20]

De manière globale, la (figure 26.a) indique que plus la barrière est large, plus la transmission d'un électron avec une énergie donnée sera faible. Lorsque l'épaisseur de la barrière est de 3 nm, très peu d'électrons arrivent à la traverser (coefficient proche de 0 lorsque l'énergie est inférieure à 0,2 eV). Lorsque l'épaisseur est inférieure à 3 nm nous voyons que le coefficient de transmission n'est plus nul pour des énergies inférieures à la hauteur de barrière. La probabilité d'effet tunnel augmente même considérablement pour la barrière de 1 nm d'épaisseur. Au-delà de l'énergie de la barrière (0,2 eV), nous observons sur la barrière la plus épaisse, des oscillations liées à un phénomène de réflexion quantique (encore plus clairement visible sur la figure 26 a avec une barrière de 10 nm). La figure 26.b indique quant à elle une diminution du coefficient de transmission lorsque la hauteur de barrière augmente ; dans ce cas de figure, il faudra fournir plus d'énergie à l'électron pour qu'il puisse traverser la barrière. Plus précisément, lorsque la hauteur de la barrière est de 0,3 eV, la probabilité d'effet tunnel est faible mais non négligeable (jusqu'à 30% des électrons peuvent passer). Elle peut cependant être doublée pour une hauteur de 0,1 eV. Au-delà de l'énergie de barrière (V_0), nous remarquons également des variations liées à un phénomène de réflexion quantique mais beaucoup plus faibles que précédemment (figure 26.a), en parfait accord avec la faible épaisseur de barrière utilisée pour cette simulation (2 nm).Enfin, nous pouvons noter que le coefficient de transmission est très sensible à l'épaisseur et à la hauteur de barrière (qui est directement liée à la composition en Mg de l'alliage). Ces structures vont donc nécessiter une maîtrise extrême (à la monocouche atomique près) lors de leur élaboration. Cette tâche est d'autant plus ardue que nous venons de voir que les barrières doivent être très fine (inférieure à 3 nm) si l'on souhaite bénéficier d'un effet tunnel.

b) Puits de potentiel et niveaux d'énergies

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'un puits de potentiel obtenu en insérant un matériau de plus petit gap (ZnO) entre deux barrières de potentiel (Zn, Mg) O. Le diagramme de bandes [bande de conduction (BC) et bande de valence (BV)] de ce type de structure est représenté sur la figure 27.a. La faible dimension de ce puits de potentiel (i.e. quelques nanomètres) engendre l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans le puits.

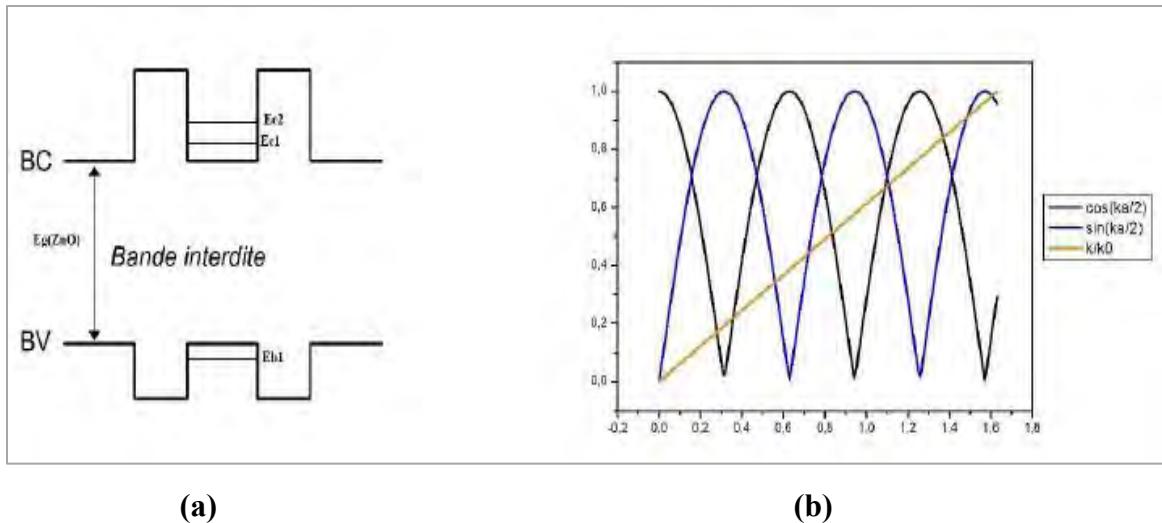


Figure 27: Puits de potentiel et niveaux discrets d'énergie occupés par les électrons (E_e) et par les trous (E_h) (a). Détermination graphique des états discrets d'énergie dans un puits fini dans le cas du ZnO, pour $k = 1.63 \text{ nm}^{-1}$ et un puits de largeur $a = 10 \text{ nm}$

L'équation de Schrödinger à laquelle est soumis un électron piégé dans le puits est la suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2mdx^2}(x) - (V_0 + E) \cdot (x) = 0 \quad (6)$$

En introduisant les quantités κ , k , et k_0 telles que :

$$E = -\frac{\hbar^2 k}{2m} \quad V_0 + E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Et en prenant en considération les conditions aux limites et la normalisation de la fonction, on retrouve facilement deux types de solutions, reliant l"énergie de la particule et l"épaisseur du puits a :

$$\text{Solutions paires: } |\cos\left(k \frac{a}{2}\right)| = \frac{k}{k_0}$$

$$\text{Solution impaires: } |\sin\left(k \frac{a}{2}\right)| = \frac{k}{k_0}$$

Nous avons obtenu la courbe de la figure 27.b. Les solutions sont données par les intersections entre la droite et les fonctions sinusoïdales. Ces équations étant satisfaites que pour certaines valeurs de k , donc de E , on peut parler de quantification des 8 niveaux d'énergie ou encore d'états discrets d'énergie. Maintenant que l'on connaît la position des niveaux d'énergie dans le puits, nous pouvons calculer l'énergie correspondante au passage d'un électron du premier état discret de la BC au premier état discret de la BV:

$$E = E_g + E_{e1} + E_{h1} \quad (7)$$

E_g : l'énergie de la bande interdite du matériau formant le puits, E_{e1} l'énergie du premier état discret des électrons et E_{h1} l'énergie du premier état discret des trous.

Nous répétons le calcul pour des puits d'épaisseurs différentes et nous obtenons ainsi la variation théorique de l'énergie de transition E en fonction de l'épaisseur du puits (figure 28.a). En parallèle nous avons mesuré expérimentalement l'énergie de cette transition, en utilisant la technique de photoluminescence (figure 28.b). Afin d'observer l'influence de l'épaisseur du puits quantique nous avons répété la mesure sur une série d'échantillons pour lesquels seule l'épaisseur du puits variée.

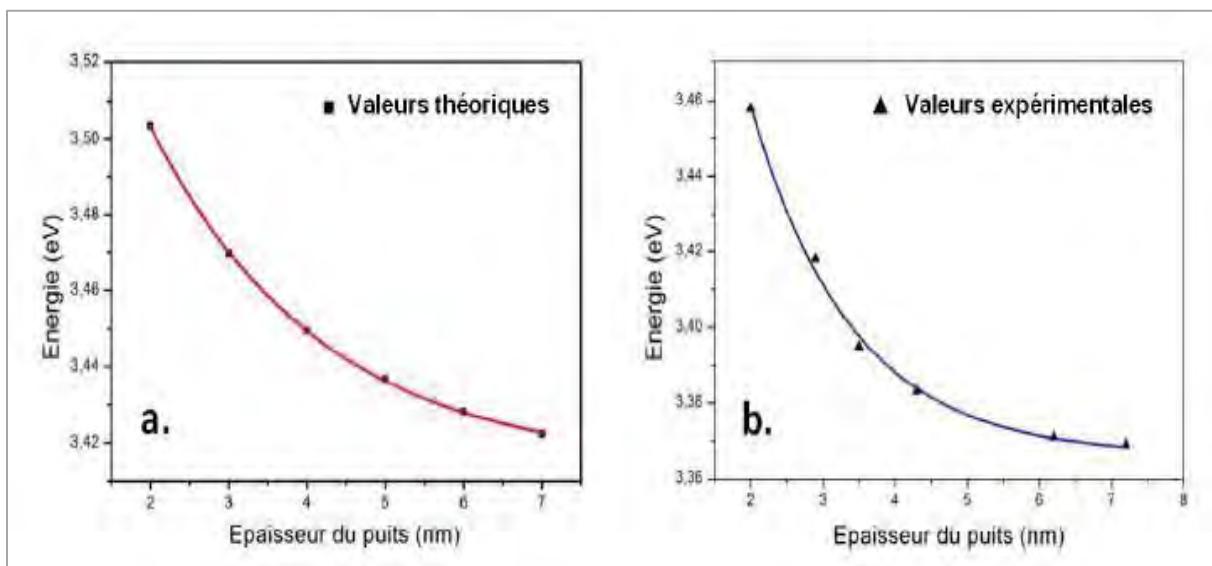


Figure 28 : Énergie de la transition entre le premier état quantifié dans la bande de conduction et le premier état quantifié dans la bande de valence en fonction de l'épaisseur du puits (Comparaison entre (a) la simulation numérique et (b) la courbe expérimentale)

Nous remarquons que l'énergie de transition dépend grandement de l'épaisseur du puits; elle diminue lorsque l'épaisseur augmente. La figure 28 nous montre que les deux courbes ont la même allure, bien que nous puissions souligner une légère différence sur les valeurs de l'énergie de transition (environ 40meV) pour une même épaisseur. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le calcul théorique, l'énergie de liaison excitonique n'a pas été prise en compte (celle-ci nécessitant un calcul beaucoup plus complexe)

II-3- ZnO caractérisé par la spectroscopie Raman

Les quatre spectres (E_1 , E_2 , E_3 , E_4) ont été aussi étudiés par la spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman peut nous renseigner sur l'état de contrainte des matériaux, cela par l'identification des différents modes de vibration du réseau cristallin. Ainsi, on peut remonter à la contrainte présente dans le matériau par l'observation du déplacement de la position des

pics en comparaison aux valeurs tabulées du matériau étudié en état massif. Les spectres de diffusion Raman obtenus sur ces échantillons sont tous identiques et ne diffèrent que par le niveau de leurs intensités relatives (*Figure 29*). Ils présentent ainsi tous un seul pic de déplacement Raman de 438 cm^{-1} dû au mode de vibration E2 (High), qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène dans le cristal du ZnO. Ce mode de vibration est observé dans le cas du ZnO massif à 437 cm^{-1} d'où l'on note qu'il y a peu de contraintes résiduelles dans nos nanofils électro déposés. Dans les travaux antérieurs ont montré que le déplacement Raman était de 439 cm^{-1} pour les couches minces de ZnO élaborées par voie électrochimique [21].

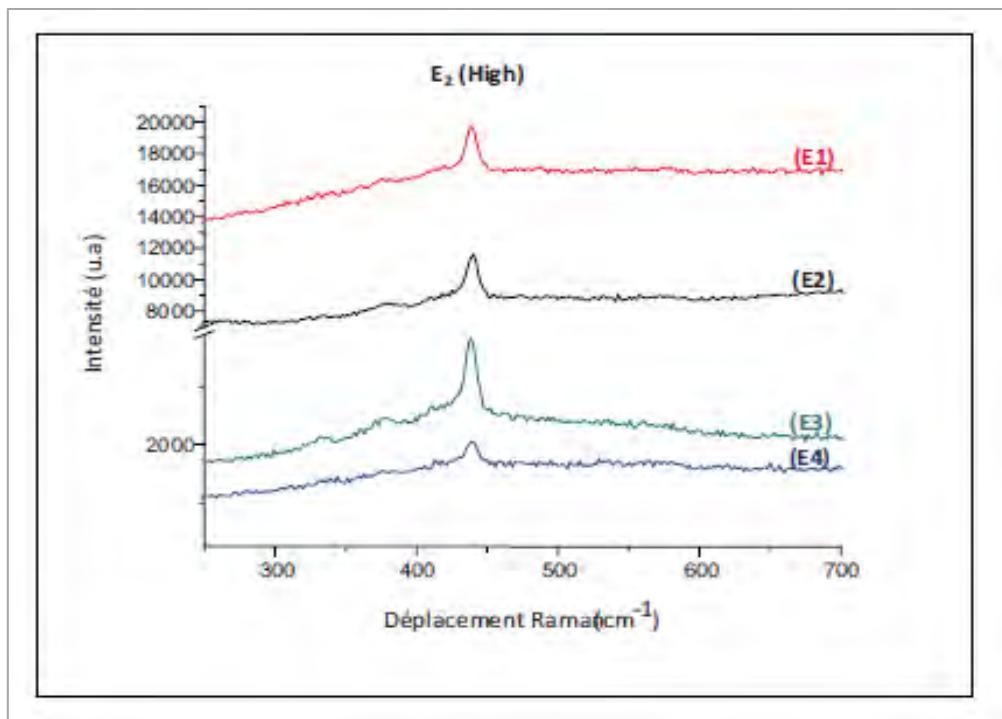


Figure 29 : Spectre de diffusion Raman réalisé sur les nanofils de ZnO.

Caractérisation par Spectroscopie Raman de ZnO[21].

La figure 30 représente, les spectres Raman des couches minces de ZnO élaborées à une molarité de 0,2M synthétisées à différentes températures de substrat. On constate, l'apparition de deux modes de vibration situées autour de 100 cm^{-1} et $437,5\text{ cm}^{-1}$, dont le premier correspond au mode E₂ (Low), associé à la fréquence de phonons de la structure hexagonale (wurtzite) de ZnO [22] et le second, correspond au mode de vibration de type E₂ (high) lié à des vibrations de sous-réseau des atomes d'oxygène. Ce pic est attribué à la structure wurtzite hexagonale de ZnO. Ce dernier à l'état massif est observé à 437 cm^{-1} . Dans notre cas, le décalage de la position de ce pic indique la présence des contraintes dans les couches déposées. Les résultats obtenus sont en bonnes concordance avec ceux trouvés par Diffraction

des Rayon X [22]. En se basant sur les travaux de Bell et al.) et de Xu et al[22]. Qui ont déduit, que la variation de l'intensité et de la largeur du pic situé à 437cm^{-1} en fonction de la température dépendent du degré de cristallinité de la couche mince de ZnO Les pics les plus intenses et les plus étroites correspondent à des couches de forte cristallinité). Dans notre cas, le pic détecté autour de $437,5\text{ cm}^{-1}$ lié à E_2 (high) 1 il est plus intense mais moins étroit que le pic E_2 (high) 2. A partir, du résultat obtenu il est difficile de tirer une conclusion sur la cristallinité des couches. Cette anomalie peut être attribuée aux artefacts de mesure.

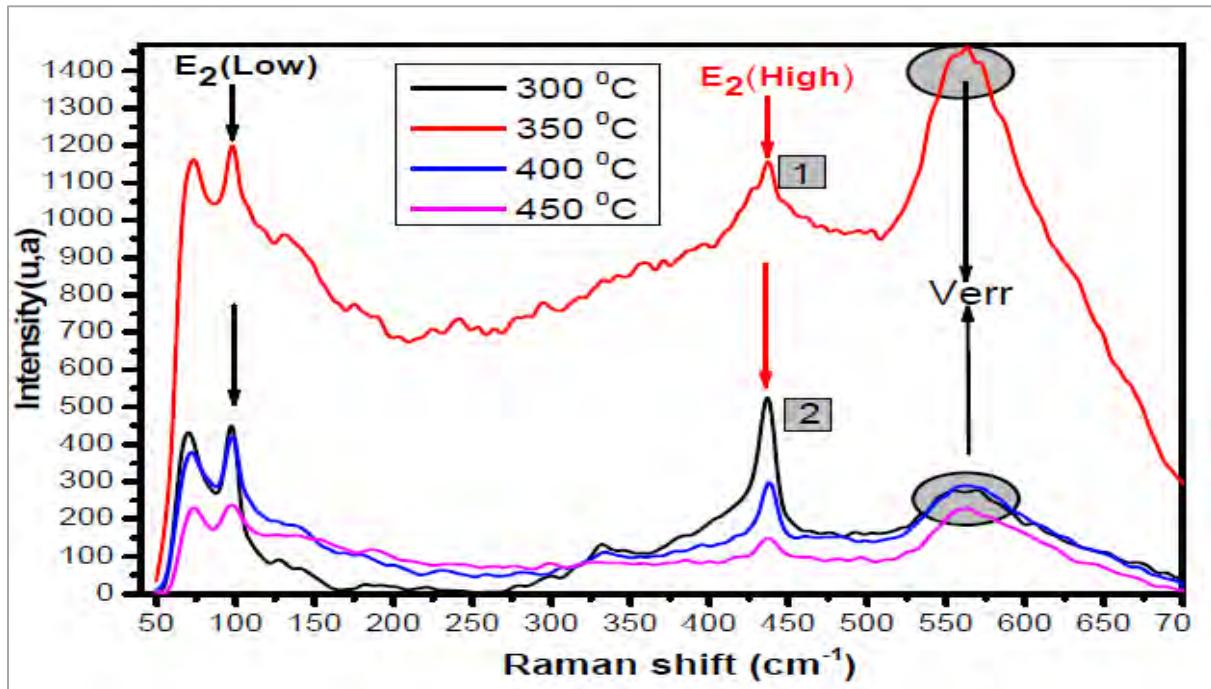


Figure 30 : Spectres Raman des couches ZnO avec une molarité de 0,2mol/l

II-4- ZnO caractérisé par la diffraction des électrons lents(LEED)

La diffraction des électrons de basse énergie montre que le dépôt de Co sur le ZnO modifie la cristallinité de la surface[23]. Les spots de diffraction deviennent diffus (toujours une reconstruction 1x1) ou inobservables suivant l'épaisseur du dépôt (exemple pour $d_0 = 0,83\text{ nm}$ pour la deuxième expérience, rien n'est observé). Cet effet est probablement dû au fait que les îlots ont une cristallinité quelconque suivant l'épaisseur de la couche déposée et le mode décroissance. Au cours des différents recuits les résultats du LEED montrent que la valeur du paramètre de maille fluctue (voir Figure 31). Sa valeur moyenne est de $0,328\text{ nm}$ pour le premier échantillon, valeur proche au paramètre de maille de ZnO (qui est de $0,325\text{nm}$).

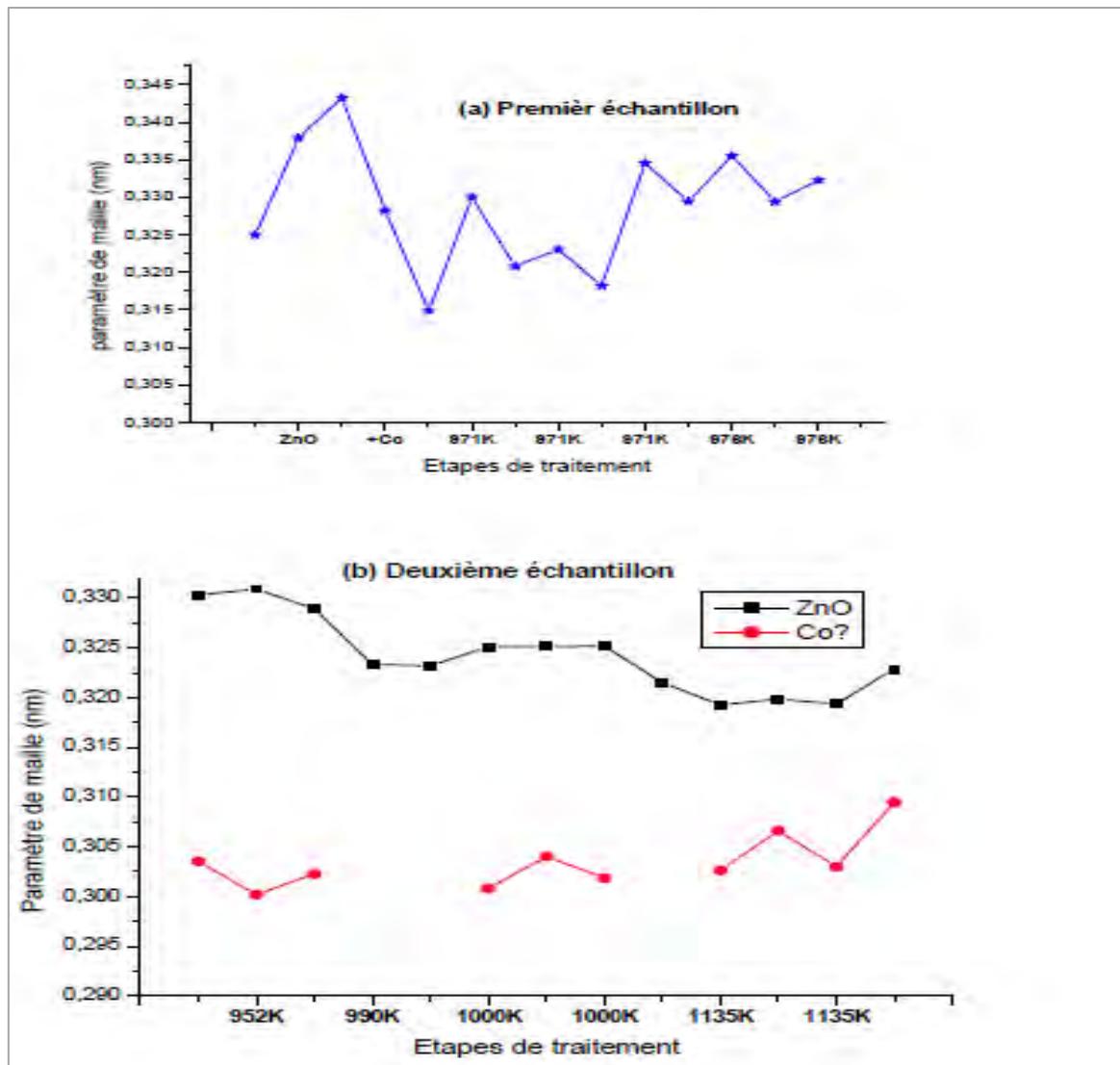


Figure 31: Évolution du paramètre de maille au cours de la préparation du ZnCoO :
 (a) avant, après dépôt et au cours des recuits ultérieurs, (b) au cours des recuits après dépôt.

Les images LEED obtenues sur le deuxième échantillon présentent des spots additionnel s'intercalés entre les spots de la structure hexagonale comme on peut le voir sur la Figure 32.a et c. Au cours du traitement et à certaines énergies, les sous spots deviennent moins intenses ou disparaissent et ne restent visibles que des spots correspondants à deux motifs hexagonaux décalés (Figure 32.b). Le changement apparaît déjà après le premier recuit de 15 minutes à environ 947K. Les spots ne sont pas encore intenses. La Figure 32.a présente une image de la figure de diffraction après un second recuit de 30 minutes à 952K où des domaines avec orientations aléatoires autour d'une moyenne apparaissent. On a constaté que même après de recuits longs allant de 3 à 12h à des températures comprises entre 952K et 1135K, ces domaines ne disparaissent pas (Figure 32.c).

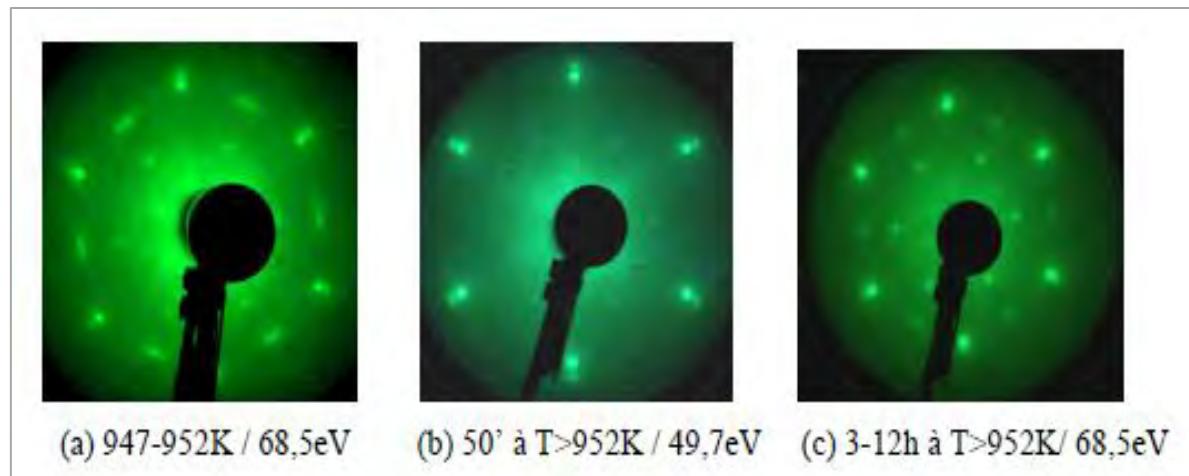


Figure 32: Différents diagrammes LEED à différentes températures de recuits et énergies correspondantes.

La Figure 32.b met en évidence deux structures hexagonales en désaccord de maille. Dans ce cas, les spots internes nous ont permis de trouver une valeur moyenne de 0,324nm et les spots externes une valeur moyenne de 0,3nm. La première se rapproche de celle du ZnO (0,325 nm). Quant à la deuxième, elle ne correspond ni au paramètre de maille du Co (0,25nm) ni à celui du ZnO dans le plan. On ne sait pas dire qu"elle serait attribuable au CoO. Le cobalt cristallise en une structure hexagonale compacte mais à une température critique de 722K, il peut cristalliser en une structure cubique à faces centrées dont on ne connaît pas le paramètre de maille. Ses îlots croissent dans la direction (0001) sur le ZnO. En cherchant à s"adapter au paramètre de maille du ZnO, sa maille élémentaire peut se déformer sous l"effet de contraintes tout en gardant son volume total. Ce qui aurait pour effet de modifier les valeurs des paramètres de la structure hexagonale du Co dans des proportions qu"il faudrait connaître .

III-Etude comparative des différentes techniques de caractérisation

Aujourd"huil les technique de caractérisation de surface sont présentés dans plusieurs laboratoire de recherche que ce soit de physique, chimie, biologie, ou autre et continue à émerger dans plusieurs domaines et applications. Aucune technique ne pourrait fournir ces informations ; chacune accomplit seulement une caractérisation adéquate dans des but bien défini .Chaque technique expérimental fournit des informations utiles et aborde un ou plusieurs aspect de manier plus ou moins meilleurs que les autres, donc chacune a des avantages et des inconvénients.

III-1-Avantage et inconvénient de la spectrométrie photo électronique X(XPS)

Il est possible d'utiliser une grande variété d"échantillons [24]. Cette méthode peut être utilisée par la plupart des personnes, et non pas uniquement des chercheurs hautement entraînés à utiliser cette machine. Il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en

analysant la surface après que l'échantillon ait été bombardé avec des ions d'énergies élevées ou basses. En outre, cette étude a montré qu'il existe une importante cause supplémentaire de pertes d'intensité, même pour les petites molécules isolées : il s'agit de la diffusion inélastique interne, avec des pertes maximales lorsque l'énergie cinétique du photoélectron qui s'échappe est faible [25]

III-2-Avantage et inconvénient de la microscopie à effet tunnel

Le problème majeur rencontré lors de l'utilisation de la STM est la séparation des données dues aux variations topographiques, aux interactions issues des inhomogénéités, à la réponse locale aux interactions pointe-échantillon et à la taille de la sonde. Le Tableau 5:ci-dessous résume les avantages et les inconvénients de la microscopie à effet tunnel.

Tableau 4: Avantages et inconvénients de la STM.

Avantages	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> - Très haute résolution (quelques angströms) - Aucune préparation préalable de l'échantillon. - Non destructive. - La STM peut être utilisée dans différents environnements (air, vide et liquide), éventuellement "in situ". 	<ul style="list-style-type: none"> - La STM est limitée aux matériaux conducteurs suffisamment dopés. Il faut éviter d'avoir un oxyde en surface. - L'interprétation des images est rendue difficile car les informations recueillies sont un mélange de la structure électronique et de l'arrangement géométrique des atomes.

III-3--Avantage et inconvénient de la spectroscopie Raman

- Par rapport aux techniques d'analyse la spectroscopie Raman apporte certains avantages qu'on peut citer ci-dessous :[26]
- Pas de préparation de l'échantillon avant analyse.
- Analyse non destructive.
- Etude de solutions aqueuses possible (l'eau diffuse peu en Raman), cellule liquide en verre utilisable.
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 um suivant la longueur d'onde du laser utilisée).

Principaux inconvénients sont :

- Echantillon fluorescent (même si excitation dans le proche infrarouge) effet Raman masqué.
- Echantillon au moins épais de 100 um.
- Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- Analyse quantitative : avec précaution.

- Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

III- 4-avantage et inconvénient de la diffraction des électrons lents(LEED)

La diffraction d'électrons lents par le réseau périodique de surface permet d'accéder au réseau réciproque de la surface. Dans son utilisation la plus simple, où on ne s'intéresse qu'à la position des taches de diffraction et non à leur intensité, le LEED fournit une information de base sur le paramètre de maille élémentaire, ainsi que sur l'orientation des domaines cristallins. La difficulté de l'étude de la structure d'une surface par diffraction réside dans la séparation du signal diffracté par la surface et du signal diffracté par le volume [27]

Conclusion

On a utilisé des méthodes spectroscopy de grande sensibilité pour analyser la surface du ZnO à savoir : la spectroscopie photo électronique XPS, la microscopie à effet tunnel(STM), la spectroscopie Raman et la diffraction des électrons lents(LEED). La spectroscopie XPS nous a permis de mettre la structure physique et la composition chimique étudiée. A partir de la STM, il est possible de contrôler précisément l"épaisseur des barrières et des puits de potentiel. Les spectres Raman indiquent, l"apparition des modes de vibration propres au ZnO, l"un de type E_2 (Low) liée à la fréquence de phonons et l"autre de type E_2 (high) principalement associé à des vibrations de l"oxygène de la structure hexagonale des couches ZnO. En étudiant la cristallinité de la surface par LEED, nous avons remarqué que la reconstruction (1x1) du ZnO est affectée tout en conservant son paramètre de maille dans le plan suivant que la quantité de cobalt déposée est élevée. Une couche mince de cobalt croîtrait en accord avec le paramètre de maille du ZnO mais une couche épaisse est sujette à plusieurs contraintes des surfaces. Nous avons étudié les avantages et les inconvénients de ses différentes techniques de caractérisations.

Conclusion Générale

La caractérisation des matériaux signifie la maîtrise des propriétés de l'extrême surface. Ces propriétés d'une manière générale sont la composition et la structure chimique, la structure atomique et les liaisons avec les molécules en surfaces. Il donc important de disposer des techniques d'analyse adéquates pour les investigations voulues. Cette étude a été menée en employant les différentes méthodes clé de la caractérisation, à savoir la spectroscopie photo électronique XPS, la microscopie à effet tunnel(STM), la spectroscopie Raman et la diffraction des électrons lents(LEED). Le choix de ces techniques de caractérisation a été justifiée par leur caractère non destructif durant et après l'analyse et par leur sensibilité à la surface. L'ensemble de ces technique leur a permis de caractérisé le ZnO.). La spectroscopie photo électronique X a été réalisée en utilisant un spectromètre hémisphère fonctionnant en mode direct. La disparition total du pic Auger C-KLL du spectre XPS de ZnO après traitement et recuit est enregistré à l'énergie de passage de 50 eV avec le Mg et Al. La diffraction des électrons lents a permis de vérifier la structure cristalline des surfaces. Au cours des différents recuits les résultats du LEED montrent que le dépôt du système Co/ZnO conduit à la formation du ZnCoO mais de mauvais Cristallinité dans l'extrême surface. Au terme de ces études nous pouvons dire qu'il serait difficile de faire une comparaison d'une façon rigoureuse entre les différentes méthodes de caractérisation. Chaque technique utilise un type particule diffèrent lors de l'interaction avec la surface. De plus le mode de préparation de l'échantillon diffère.

En perspective on pourra envisager d'étudier d'autres techniques de caractérisations comme la spectroscopie électronique Auger (AES), Le microscope à force atomique (AFM pour Atomic force microscope), la spectroscopie infrarouge ceux qui va nous permettre de faire une comparaison entre les différentes techniques. En vue de son utilisation comme couche fenêtre dans les cellules solaire à base de couches minces

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. GHOUL ABDERREZZAQ «L'importance de caractérisations spectroscopiques pour le matériau ZnO », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchen, 2019, p 1
- [2]. Laurent Fauquier. « Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. Micro et nano Technologies/Microélectronique ». Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT081. tel-01756968, p49
- [3]. Sylvain Letarte. « étude de l'adsorption du furane sur deux types desubstrats et des effets produits par un bombardement électronique de faible énergie », mémoire de master, université Laval, 1999, p 14
- [4]. Bienvenu ZEFACK. « Etude structuration des surfaces des semi-conducteurs GaAs(100) et InP(100) par spectroscopie XPS et par microscopie à balayage(MEB) », mémoire de master, université Blaise Pascal, 2006, p 12
- [5]. GHOUL ABDERREZZAQ «L'importance de caractérisations spectroscopiques pour le matériau ZnO », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchen, 2019, p18
- [6]. MEDJNOUN Kahina « Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche, mémoire de master, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2009, p 51
- [7]. Tien Nguyen, « La spectroscopie Raman : une loupe sur le monde infiniment petit », Centre de recherche du Centre hospitalier de l'Université de Montréal (CRCHUM), vol 4, N°1, 2018
- [8]. Rachid Hammou. Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN). Physique [physics]. Université de Metz, 2008. p 24
- [9]. Um5a-FSR / Licence Sciences de la Matière Chimie / Parcours «Sciences Analytiques, Qualité & Environnement » & Parcours « Sciences des Matériaux et des Minéraux » / Cours de Spectroscopie / S. ZAYDOUN
- [10]. MUGUMAODERHA Cubaka, Mac. Propriétés structurales et électroniques du (Zn, M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les Surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn). Prom. : Sporken, Robert (2011) ,p 28

- [11]. Brice SARPI. « Etude in-situ de la formation d'oxyde ultra-mince de magnésium sur substrats métalliques et semi-conducteurs », Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur, Universités d'Aix-Marseille et de Toulon, 2016, p18
- [12]. Hussein MORTADA. « Croissance et caractérisation de nanostructures de Ge et Si déposées sur des substrats d'oxyde cristallin à forte permittivité LaAlO_3 », en vue d'obtenir le grade de Docteur, l'Université de Haute Alsace, 2009, p48
- [13]. BEN YAHIA- Jijel. « élaboration et caractérisation des semi-conducteur à base de ZnO pour application technologiques (support photo-catalytique) », pour obtenir le diplôme de master en chimie, Université Mohamed Seddik, 2019, p 23
- [14]. GUEDRI Aimane. « élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse », mémoire de master, université Larbi Tébessi-Tébessa, 2016, p13
- [15]. Alioune Aidara Diouf. Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. Physique [physics]. Cheikh Anta Diop University, 2017. Français. tel-01676401
- [16]. LEGHIGHANE BILLEL. « Etude des composés n- ZnO et p- ZnO et leur application en optoélectronique », mémoire de master, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, 2015, p9
- [17]. djah khadidja ounis maliha. « etude des varistances a base de poudres nanometriques de ZnO dope bi : effet de la température de frittage », mémoire de master, université larbi ben mhidi oum el bouaghi, 2017, p10
- [18]. Tayeb Brouri. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO . Autre. Université Paris-Est, 2011. Français.NNT : 2011PEST1068. tel-00648173
- [19]. Projet réalisé par Souad bencharif et marwa garsi. « etude de l'effet tunnel dans une heterostructure semi-conductrice $\text{ZnO} / (\text{Zn, Mg})\text{O}$ », Université Nicc Sophia Antipolis, vol10, N°5,2014
- [20]. Tayeb BROURI. « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO » Thèse de doctorat, d'Université Paris-Est, 2011, p82
- [21]. BOULMELH SALAH. « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », mémoire de master, Université de Frères Mentouri Constantine, 2015, p73

[22]. MUGUMAODERHA Cubaka, Mac. Propriétés structurales et électroniques du (Zn, M) O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn). Prom. : Sporken, Robert
<http://hdl.handle.net/2078.2/92803>, vol9, N°5

[27]. Mathieu abel. « etude stm de depots de pd / m (110) (m=ni, cu, au):relation entre la structuration superficielle et l'activite catalytique. », pour obtenir le grade de docteur, l'ecole centrale de lyon,2001 ,p35

WEBOGRAPHIE

- [24].<https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/actualites/les-dangers-caches-de-la-spectroscopie-de-photoelectrons-par-rayons-x-pour-lanalyse> (consulté le 26.11.2020)
- [25].https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_photo%C3%A9lectronique_X#:~:text=L'avantage%20d'utiliser%20la,une%20grande%20vari%C3%A9t%C3%A9%C3%A9%20d'%C3%A9chantillons. (consulté le 26.11.2020)
- [26].https://www.memoireonline.com/12/08/1656/m_la-spectroscopie-RAMAN-une-technique-danalyse-de-choix0.html(consulté le 26.11.2020)
- [27].https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_%C3%A0_effet_tunnel (consulté le 30.06.2021)

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes : la spectroscopie photoélectrique XPS, la microscopie à effet tunnel(STM), la spectroscopie Raman et la diffraction des électrons lents (LEED). Toutes ces techniques nécessitent une enceinte à ultravide (10^{-6} à 10^{-8} Pa). D'une part, cela réduit le risque de modifier la surface pendant l'analyse. Il est difficile de faire une comparaison d'une façon rigoureuse entre elles. Ces méthodes permettent de mettre en évidence l'état propre de la surface. Nous avons choisi comme matériaux d'étude l'oxyde de zinc ZnO. Ce matériau est intéressant pour des applications dans plusieurs domaines, comme dans le domaine électronique, optoélectronique et photovoltaïque. La caractérisation du ZnO par la spectroscopie photoélectrique XPS nous montre que l'énergie des électrons Auger est indépendante à l'énergie d'excitation malgré la variation de la source d'excitation. La caractérisation par la microscopie à effet tunnel STM nous renseigne pour bénéficier d'un effet tunnel il faut que la barrière soit fine (inférieur à 3nm).

Mots clés : Caractérisation, XPS, STM, LEED, ZnO