



République algérienne démocratique et  
populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et  
de la recherche scientifique

المركز الجامعي لعين تموشنت

Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-  
Temouchent

Institut des Sciences

Département des sciences de la matière



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE POUR L'OBTENTION DU  
DIPLOME DE MASTER EN :**

Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

**Thème**

**L'importance de caractérisations  
spectroscopiques pour le matériau ZnO**

**Présenter Par :  
GHOUL ABDERREZZAQ**

**Devant le jury composé de :**

Pr.BENYAHIA Karima  
Dr. FEKIH Zakia  
Dr. TOUIA Amina  
**Dr. HAMAIDA Kheira**

C.U.B.B (Ain Temouchent)  
C.U.B.B (Ain Temouchent)  
C.U.B.B (Ain Temouchent)  
C.U.B.B (Ain Temouchent)

Présidente  
Examinatrice  
Examinatrice  
Encadrant

*Année universitaire 2018/2019*

## *Remerciements*

Mes remerciements vont en premier lieu à « Allah » le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon encadreuse de mémoire Mme HAMAIDA Khaira. Sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas.

Mes sincères remerciements sont adressées aux membres du jury : **Mme. BENYAHIA Karima**, Professeur de l'enseignement supérieur à CUAT, d'avoir accepté de présider ce jury. Ensuite à **Mme. TOUIA Amina**, Professeur de l'enseignement supérieur à *CUAT* et **Mme. FEKIH Zakia**, Professeur de l'enseignement supérieur à CUAT, d'avoir accepté d'être les examinateurs de cette mémoire.

Mes remerciements sont adressées aussi à **Mr BOUSLAMA M'hammed** Professeur et Directeur du laboratoire "LABMAT" de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran et les membre du laboratoire, **GUEZZOUL M'hamed**, **BAIZID Abdelhak**, **ABDELKRIM Mahfoud** et **BEDROUNI Mahmoud**, qui ont contribué chacun selon sa capacité, dans les résultats expérimentaux obtenus.

*Merci* 

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à toute ma famille ; mes chers parents,;  
mon frère et mes sœurs  
et  
mes amis.*

*Ghoul Abderrezzaq*

## **RESUME :**

---

Le matériau ZnO (Oxyde de Zinc) est intéressant pour des applications dans plusieurs domaines comme le domaine électronique , optoélectronique , photovoltaïque et l'environnement. Les performances des dispositifs à élaborer dépendent de leur état structural et de leur composition chimique. A cet égard, nous menons des études de caractérisation par spectroscopies XPS (X-Rays Photoelectron Spectroscopy) et AES (Auger Electron Spectroscopy) pour leur identification chimique et la distribution électronique sur les niveaux internes et ceux à proximité du bas de la bande de valence. Ces deux méthodes sont complémentaires et permettent la mise en évidence de l'état propre de la surface. Nous adoptons également ces méthodes spectroscopiques pour le suivi de l'oxydation de Zn métal sous UHV. L'opération de création des défauts en surface de ZnO par bombardement ionique à l'argon, active l'oxydation par recuit thermique à 150°C pour former ZnO. Les propriétés physiques dépendent d'une manière directe de la distribution électronique dans les matériaux. Nous donnons des résultats de la distribution électronique par spectroscopie UPS (UV Photoelectron Spectroscopy) qui sont confirmés par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). ZnO à l'état massif ont été caractérisés par les spectroscopies XPS, AES, EELS et UPS.

---

## **ABSTRACT**

---

The material ZnO was interesting in electronic, optoelectronic , photovoltaic and environment applications. The devices performances so elaborated are depending on their structural state and chemical composition. Thus, the spectroscopy technics XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) an AES (Auger Electron Spectroscopy) are adopted for showing their chemical identification and their electron distribution on the core levels and on the levels near the valence band. These technics are complementary to display the cleaned state of the surface. We even adopt both technics to follow the oxidation of zinc metal under UHV. The creating of defects by argon ion bombardment advantage the oxidation process of zinc by heating at 150°C.

The physical proprieties of materials are depending on the electron distribution of ZnO. We give results about their characterization by UPS (UV Photoelectron Spectroscopy) confirmed by EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

---

## ملخص:

---

يلقى أكسيد الزنك (ZnO) اهتماما كبيرا في مختلف التطبيقات الإلكترونية و الكهروضوئية (تحويل الطاقة الشمسية) و البيئية. يعتمد أداء هذه المركبات على حالتها الفيزيائية (التركيب البلورية) وتركيبها الكيميائي. في هذا الصدد، قمنا بإجراء دراسات باستعمال الكشف بالمطيافية الضوئية (XPS) و الالكترونية (AES) ذوات الدقة و الحساسية العالية في تحديد هوية و تصرف التراكيب الكيميائية و التوزيع الالكتروني في المستويات الداخلية منها و كذلك القريبة من الجزء السفلي لشريط التكافؤ (Bv) على سطح هذه المواد. هاتين التقنيتين تكملان بعضهما البعض وتجعلان تحديد الحالة النقية للسطح ممكنا. كما يمكننا اعتماد هذه الطرق الطيفية لرصد و مراقبة أكسدة معدن تحت الضغط جد المنخفض UHV. عملية إنشاء العيوب في سطح الزنك جراء القصف بأيونات الأرجون  $Ar^+$  يهيأ السطح للاكسدة الفعالة المرفوقة بالتسخين تحت 150 درجة مئوية لتشكيل رقائق ZnO. تعتمد الخواص الفيزيائية بصفة مباشرة على التوزيع الإلكتروني في المواد. لهذا الغرض قمنا باعطاء نتائج المطيافية الضوئية UPS والتي أكدتها المطيافية الالكترونية (EELS).

---

<b>Tableau de matières</b>	<b>page</b>
<b>Introduction générale :</b>	<b>1</b>

<b>Chapitre I : Présentation de matériau ZnO</b>	<b>page</b>
--	-------------

<b>1. Historique :</b>	<b>2</b>
<b>2. Définition :</b>	<b>2</b>
<b>3. Structure cristallographique de ZnO :</b>	<b>3</b>
<b>4. Propriétés électrique de ZnO :</b>	<b>5</b>
a. Structure de bandes	5
b. Propriétés électriques	6
<b>5. Les propriétés optiques de ZnO :</b>	<b>7</b>
<b>6. ZnO dopé :</b>	<b>8</b>
<b>7. Les applications de ZnO dans les cellules photovoltaïques</b>	<b>9</b>
7.1. L'utilisation des ZnO dans les filières photovoltaïques :	10
7.2. L'importance des ZnO dans les cellules solaires:	11

<b>Chapitre II : Les techniques de caractérisation spectroscopique et appareillage</b>	<b>page</b>
--	-------------

<b>les techniques de caractérisation des surfaces :</b>	<b>15</b>
<b>1. La spectrométrie des photoélectrons – XPS et UPS</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Principe de la photoémission</b>	<b>16</b>
<b>1.2. Caractérisation par spectroscopie XPS</b>	<b>18</b>
a. Les spectres obtenus :	18
b. Analyse élémentaire (désignation des pics XPS)	18
c. Analyse chimique	19
d. Analyse quantitative	19
<b>1.3. La spectroscopie des photoélectrons UPS</b>	<b>20</b>
a. Détermination des espèces chimiques en surface d'un échantillon	20
b. Comparaisons entre l'UPS et l'XPS	21
<b>2. Mécanisme d'interaction électron-matière :</b>	<b>21</b>
<b>2.1. La spectrométrie de perte d'énergie EELS</b>	<b>24</b>
a. Principe :	24
b. Energie des pics	24
<b>2.2. La spectrométrie des pertes d'énergie (AES)</b>	<b>26</b>
a. Principe	27

b. Energie des pics AES	28
c. Désignation des pics (analyse chimique et élémentaire)	29
<b>3. Microscopie à force atomique (AFM) ;</b>	<b>30</b>
3.1. Principe :	30
3.2. Modes de scan :	31
a. Mode statique :	31
b. Mode dynamique :	31
3.3. Traitement des images :	32
<b>4. Instrumentation de l'analyse spectroscopique AES, XPS, UPS et EELS :</b>	<b>33</b>
<b>1. Le bâti ultravide :</b>	<b>33</b>
1. Les trois chambres :	34
2. L'analyseur hémisphérique d'Argus :	35
3. Source de R-X :	36
4. Source d'électron (canon à électron):	39
5. Source de rayonnement (UV):	39
<b><i>Chapitre III : Application des techniques spectroscopiques pour l'analyse du composé ZnO :</i></b>	<b>page</b>
<b>1. caractérisation par spectroscopie XPS et AES à l'état initial :</b>	<b>42</b>
a. Nettoyage chimique de la surface de ZnO :	42
b. Vérification de la composition chimique de ZnO :	42
<b>2. caractérisation par spectroscopie XPS et AES après le traitement :</b>	<b>45</b>
a. Bombardement ionique de la surface de ZnO :	45
b. Recuit thermique de la surface de ZnO :	45
c. La composition chimique de ZnO après le traitement :	45
<b>3. caractérisation par spectroscopie EELS après le traitement :</b>	<b>48</b>
<b>4. caractérisation par spectroscopie de photoélectron UV (UPS).</b>	<b>49</b>
<b>5. Images AFM</b>	<b>50</b>
<b>Conclusion générale :</b>	<b>51</b>

# Listes des figures :

<b>Figures de Chapitre I</b>		<i>page</i>
<b>Figure I.1 :</b> <i>Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent</i>		<b>3</b>
<b>Figure .I.2 :</b> <i>Représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blendeet (c) hexagonal wurzite</i>		<b>4</b>
<b>Figure I.3:</b> <i>La structure cristallographique du ZnO (wurzite) .</i>		<b>5</b>
<b>Figure I.4 :</b> <i>Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite</i>		<b>6</b>
<b>Figure I.5 :</b> <i>Le Marché de ZnO de leurs principales applications.</i>		<b>10</b>
<b>Figure I.6 :</b> <i>Structure de base des principales filières photovoltaïques actuelles aux TCO.[32]</i>		<b>11</b>
<b>Figures de Chapitre II</b>		<i>page</i>
<b>Figure II.1 :</b> <i>Schéma de principe d'une analyse de surface</i>		<b>15</b>
<b>Figure II.2 :</b> <i>Schéma de principe de l'effet photo-électrique: absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome.</i>		<b>16</b>
<b>Figure II.3 :</b> <i>Schéma de principe d'une mesure de photoémission</i>		<b>17</b>
<b>Figure II.4 :</b> <i>Schéma de principe montrant la relation entre l'énergie du photon incident <math>h\nu</math> et l'énergie cinétique de l'électron éjecté <math>E_c</math></i>		<b>17</b>
<b>Figure II.5 :</b> <i>Schéma La distinction entre l'UPS et l'XPS</i>		<b>21</b>
<b>Figure III.6 :</b> <i>Volume d'interaction électrons/matière dépendant de l'énergie <math>E_0</math> et du numéro atomique moyen de la cible.</i>		<b>24</b>
<b>Figure II.7 :</b> <i>Représentation schématique du mécanisme de la spectroscopie de perte d'énergie.</i>		<b>25</b>
<b>Figure II.8 :</b> <i>Processus de l'émission d'un électron Auger</i>		<b>27</b>
<b>Figure II.9 :</b> <i>probabilité de fluorescence et l'émission de <math>e^-</math> d'Auger</i>		<b>28</b>
<b>Figure II.10 :</b> <i>Énergies caractéristiques des électrons Auger</i>		<b>29</b>
<b>Figure II.11 :</b> <i>Dispositif expérimental de La microscopie à force atomique (AFM)</i>		<b>30</b>
<b>Figure II.12 :</b> <i>Schéma principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)</i>		<b>31</b>
<b>Figure II.13:</b> <i>Schema de principe de fonctionnement de l'AFM en Mode dynamique</i>		<b>32</b>
<b>Figure II.15 :</b> <i>Bâti de caractérisation électronique et photonique AES, XPS, EELS et UPS</i>		<b>34</b>
<b>Figure II.16 :</b> <i>l'opération de transfert de l'échantillon</i>		<b>34</b>
<b>Figure II.17:</b> <i>chambre d'analyse avec ses équipements</i>		<b>35</b>
<b>Figure II.18 :</b> <i>Schéma des équipements d'un spectromètre Argus - Scientaomicron</i>		<b>36</b>
<b>Figure II.19 :</b> <i>Schéma principe de la source de rayon X</i>		<b>37</b>
<b>Figure II.20 :</b> <i>éléments de base d'une source de rayon X-type DAR 400</i>		<b>38</b>



<b>Figure II.21 :</b> Fenêtre de logiciel d'acquisition de rayon X	38
Figure II.22:source des électrons (canon à électron SL 1000)	39
<b>Figure II.23 :</b> La source de rayonnement ultraviolet (HIS13)	39
<b>Figures de Chapitre III</b>	
	<i>page</i>
Figure III.1 : spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Mg ( $h\nu=1253.6eV$ )	42
<b>Figure III.2 :</b> spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Al ( $h\nu=1486.7eV$ )	43
<b>Figure III.3 :</b> spectre AES de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et l'énergie d'excitation de 3KeV.	44
<b>Figure III.4 :</b> spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Mg ( $h\nu=1253.6eV$ )	45
<b>Figure III.5 :</b> spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Al ( $h\nu=1486.7eV$ )	46
<b>Figure III.6 :</b> les transitions Zn-LMM de ZnO avec une énergie de passage de 50eV	47
<b>Figure III.7 :</b> les transitions O-KLL de ZnO avec une énergie de passage de 50 eV	48
<b>Figure III.8 :</b> Les spectres EELS d'oxyde de zinc, ces spectres ont été enregistrés à différentes énergies primaires $E_p$ .	48
<b>Figure III.9 :</b> Spectre UPS de ZnO obtenu par He-I (21.2 eV	49
<b>Figure III.10 :</b> images AFM de ZnO à l'état initial et après un traitement physique-chimique	50

# Listes des tableaux :

## Chapitre I :

Tableau I.1: Quelques propriétés générales de ZnO.....3

Tableau I.2: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.....4

Tableau I.3: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.....5

Tableau I.4. Quelques propriétés électriques de ZnO.....7

Tableau I.5. Quelques propriétés optiques de ZnO.....8

## Chapitre II

Tableau II.1 Désignation des pics XPS et nomenclature des rayons X.....19

Tableau II.2 : transition Auger pour les éléments carbone, oxygène et zinc. ....30

Tableau II.3 : comparaison entre les deux modes, dynamique et statique.....32

## ***Abréviations :***

<b>ZnO :</b>	Oxyde de zinc
<b>AFM :</b>	Microscope a Force Atomique
<b>XPS</b>	Spectroscopie des Photoélectrons de rayon-X
<b>AES :</b>	Spectroscopies d'Electron Auger
<b>UPS :</b>	Spectroscopie des photoélectrons de rayonnement ultra-violet
<b>EELS :</b>	Spectroscopie de perte d'énergie
<b>MEB :</b>	Microscope électronique a balayage
<b>R-X :</b>	Rayon X
<b>UV :</b>	Ultra-violet
<b>TCO :</b>	Oxyde transparent conducteur
<b>DRX :</b>	Diffraction des Rayons X

## ***Constants :***

<b>h :</b>	Constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s )
<b><math>k_B</math> :</b>	Constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup> )
<b><math>m_0</math> :</b>	Masse de l'électron ( $9,110 \cdot 10^{-31}$ kg)
<b><math>N_A</math> :</b>	Nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )
<b>q :</b>	Charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

---

# **Introduction**

## **générale**

---

# Introduction générale :

---

De nos jours, beaucoup de recherches scientifiques se font sur l'oxyde de zinc ZnO pour leur applications dans les domaines électronique, optoélectronique, photovoltaïque et l'environnement (capteur de gaz nocifs). L'usage de ce matériaux repose sur leur propriété physique à savoir leur conductivité électrique, leur transparence et leur affinité chimique .

Le composé ZnO répond très bien aux applications de la conversion de l'énergie solaire pour les applications photovoltaïques. La recherche scientifique s'accroît dans ce sens pour la protection de l'environnement concernant les énergies renouvelables. 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. Les constats bénéfiques sur ce matériau incite la communauté scientifique à développer une recherche scientifique sur ce matériau afin d'augmenter leur efficacité dans différents domaines.

Les propriétés physiques du matériau dépendent de la distribution électronique en fonction de l'énergie qu'on met en évidence par la caractérisation spectroscopique. Nous adoptons des techniques de caractérisation spectroscopique pour mettre en évidence la composition chimique, la structure et la morphologie des surfaces de matériau ZnO.

Cette mémoire est composée de trois chapitres. Le premier chapitre se rapporte à la présentation du ZnO et leur propriétés optiques, électriques et les structures cristallographiques. Ce chapitre comporte aussi les performances de ZnO concernant leur usage en photovoltaïque.

Dans le deuxième chapitre nous expliquons les techniques de caractérisation XPS (X-Rays Photoelectron Spectroscopy), UPS (UV Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy), EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) et AFM (Microscope à Force Atomique).

Dans le troisième chapitre, nous donnons des résultats scientifiques de la caractérisation spectroscopique de ZnO massif par les techniques XPS, UPS, AES et EELS. Nous discutons les résultats des spectroscopies XPS, UPS, AES et EELS, de ZnO. Nous donnons aussi la morphologie de la surface par les images de microscopie AFM.

Nous terminons cette mémoire par une conclusion générale.

---

**Chapitre I :**  
**présentation de matériau**  
**ZnO**

---

## **Introduction :**

Dans ce premier chapitre, nous allons d'abord présenter un historique sur l'oxyde de zinc. Nous exposons ses différentes propriétés, notamment ses propriétés cristallines, électroniques, électriques, optiques et les applications de ce matériau.

### **I.1 Historique de ZnO:**

L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou « zincite ». Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Etant donné sur la non toxicité de l'oxyde de zinc [1].

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine [2]. Les recherches sur l'oxyde de zinc ont commencé après l'invention des transistors.

Les premiers résultats des propriétés piézo-électriques obtenus en 1960 ont conduit à la demande de préparation des couches minces d'oxyde de zinc [2].

Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (1999-2009). En 2010, il y a environ 2,5 fois plus de productions scientifiques sur ZnO que sur GaN.

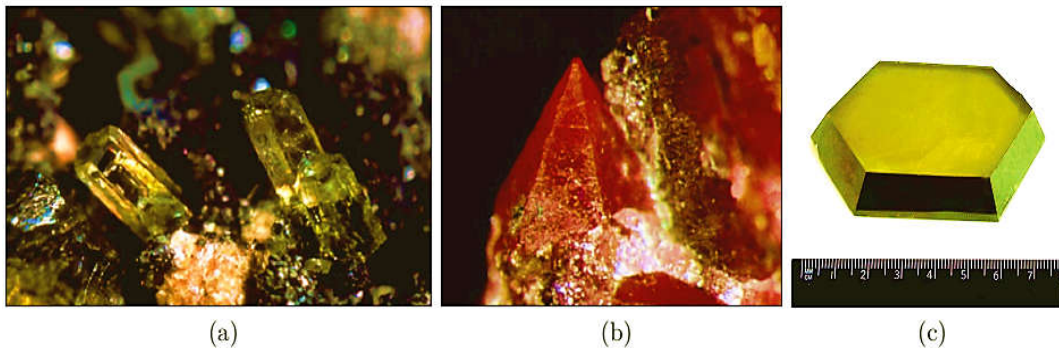
Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiales de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO.

Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO sont l'optoélectronique et l'électronique de spin. Un élément moteur important de la recherche sur l'oxyde de zinc est son utilisation comme semi-conducteur à large bande interdite pour les dispositifs émetteurs de lumière [3]. Sa grande énergie de liaison de 60meV supérieure à l'énergie thermique à 300°K (26meV) fait de lui un semi-conducteur intéressant pour les mécanismes de gains excitoniques.

## I.2. Définition de ZnO :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique et large gap direct (3,3eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60meV). Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériau piézoélectrique [4].

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (figure I.1a, 1b). Il peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.1c)



**Figure I.1 :** Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due la présence de manganèse au sein du matériau. A l'état pur , il est transparent [5]

## I.3. Structure cristallographique de ZnO :

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme minéral [6]. Le tableau (I.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100ml)	0.00016

**Tableau I.1:** Quelques propriétés générales de ZnO



Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [7], la troisième c'est la structure Rock -Salt qui apparaît sous des pressions très élevées .

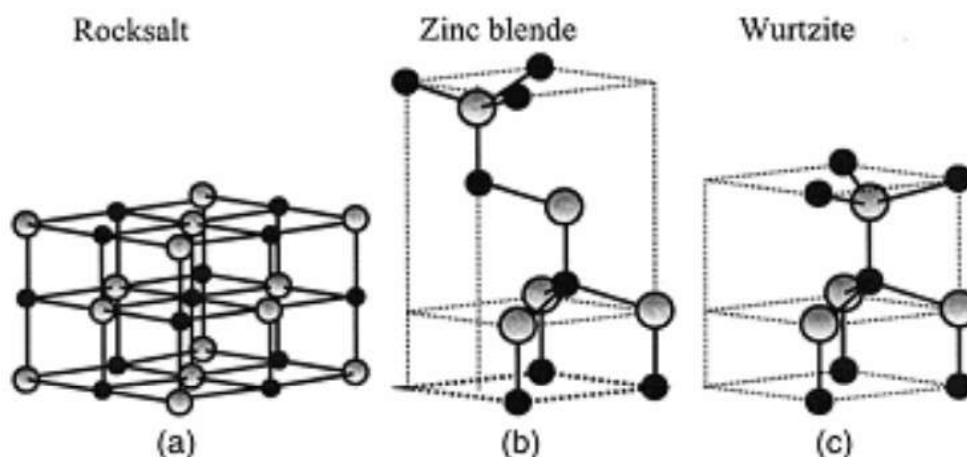
Le **tableau (I.2)** illustre la différence entre ces deux structures.

	<i>Structure wurtzite</i>	<i>Structure cubique</i>
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
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

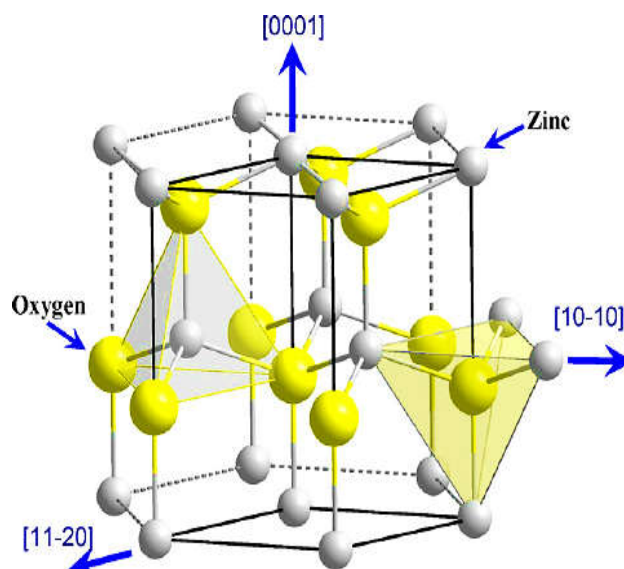
*Tableau I.2: Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO*

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [8,9]. Les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.3).

Le phénomène de la piézoélectricité du ZnO apparaît lorsque la distance entre les proches voisins dans la direction C est plus petite que pour les autres voisins.



*Figure I.2 : Représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite*



**Figure I.3:** La structure cristallographique du ZnO (wurtzite) [10].

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

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le **tableau I.3**, 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 [11], 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 semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [12].

<i>Liaison covalente</i>	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
<i>Liaison ionique</i>	Zn <sup>2+</sup> : 0,70 Å Zn <sup>2+</sup> : 0,78 Å Zn <sup>2+</sup> : 0,60 Å	O <sub>2-</sub> : 1,32 Å (Pauling) [21] O <sub>2-</sub> : 1,24 Å (Goldsmith) [22] O <sub>2-</sub> : 1,38 Å (Shannon) [23]

**Tableau I.3:** Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

#### I.4. Propriétés électroniques du ZnO:

##### a. Structure de bande :

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc du composé ZnO sont dues à la repartition électronique.

- O:  $1s^2 2s^2 2p^4$
- Zn :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

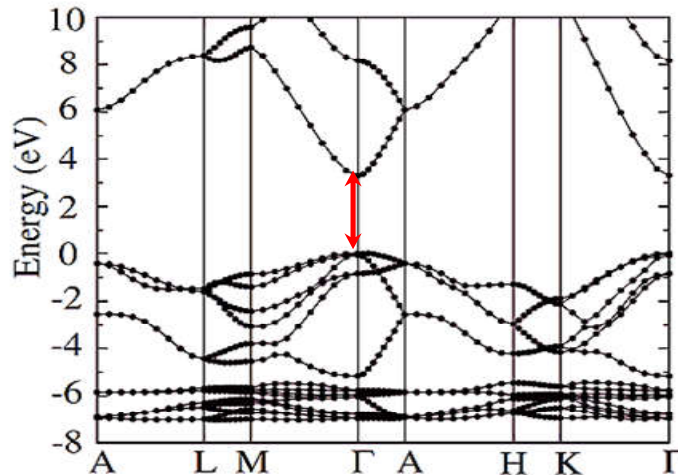
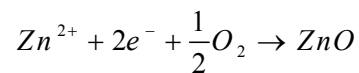


Figure I.4 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite[13]

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p saturée à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



L'observation de la figure I.4 montre que le ZnO est un semi conducteur à gap direct [14], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point 'Γ' de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [15].

**b. Propriétés électriques :**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>VI</sup>-B<sup>II</sup> qui présente un grand exciton énergie 60meV à température ambiante [16]. L'oxyde de zinc est aussi semi-conducteur dégénéré de type n.

Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques ou des dopants .

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO sont de l'ordre de 20 à 30  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . La mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

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) [17].
- 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-)

<i>Nature de la bande interdite</i>	<b>Directe</b>
<i>Largeur de la bande interdite à 4.2 k</i>	3.4eV
<i>Largeur de la bande interdite à 300 k</i>	3.34 ± 0.02 (eV)
<i>Type de conductivité</i>	n et (p)
<i>Mobilité maximale des électrons</i>	200 $cm^2/V.s$
<i>Masse effective des électrons</i>	0.28 $m_0$
<i>Masse effective des trous</i>	0.60 $m_0$
<i>Densité d'états dans BC</i>	3.71. $10^{18} cm^{-3}$
<i>Densité d'états dans BV</i>	1.16 . $10^{19} cm^{-3}$
<i>Vitesse thermique des électrons</i>	2.2 . $10^7 cm.s^{-1}$
<i>Vitesse thermique des trous</i>	1.5. $10^7 cm.s^{-1}$
<i>Résistivité maximale</i>	$10^6 \Omega.cm$
<i>Résistivité minimale</i>	$10^{-1} \Omega.cm$

**Tableau I.4.** Quelques propriétés électriques de ZnO

**I.5. Propriété optique du ZnO :**

Le tableau I.5 indique quelques propriétés optiques de ZnO. Ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés. Les études par photoluminescence [18] ont montré que la présence de Li favorise une émission visible centrale autour de 600 nm. Cette émission résulte d'une transition radiative d'un électron situé à un niveau donneur vers le niveau accepteur de Li. La présence des ions de Fe<sup>+3</sup> donne aussi naissance à une émission visible centré autour de 700 nm. D'autre part on note que les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence des centres isoélectroniques tel que Hg par exemple. Ces centres jouent le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. L'étude réalisée par Tomasini et al [19] a montré la présence d'une bande d'émission située entre 3.28 et 2.85 eV est reliée directement à la présence de Hg dans le spectre de photoluminescence.

<i>Coefficient d'absorption</i>	<b>10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup></b>
<i>Indice de réfraction à 560 nm</i>	1.8 <sup>-1.9</sup>
<i>Indice de réfraction à 590 nm</i>	2.013-2.029
<i>Largeur de la bande excitonique</i>	60 meV
<i>Transmittance</i>	> 90%

*Tableau I.5. Quelques propriétés optiques de ZnO*

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. Chen et al ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [20,21]. L'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [22,23], Elle varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 \exp (-E_a / K T_r) \dots \dots \dots \mathbf{I.1}$$

Avec :

T<sub>r</sub> : température de recuit

E<sub>a</sub> : énergie d'activation =1.035eV

D'autre part N. Pawar et al [24] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap (E<sub>g</sub>=3.3eV). Le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situe dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand

coefficient d'absorption [25]. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption autour de  $\lambda=385\text{nm}$ .

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [26]. Par ailleurs 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 varie entre 1,90 et 2,20 [27,28]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [29,30]. L'oxyde de zinc dopé appartient à la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. pouvant être utilisé en luminescence [31].

### **I.6. Dopage de ZnO :**

L'amélioration de la conductivité du ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération, selon le type de dopant, permet d'augmenter le nombre de porteurs de charges libres. Selon l'état de valence du dopant, le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p. Il y a plusieurs études et résultats dans la littérature du dopage de la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple :

- a) Pour les propriétés optoélectroniques : Al, In, Ga , Mo , Eu , Er , Yb ,... etc.
- b) Pour les propriétés magnétiques : Cu , Fe , Co , Mn ,... etc.

### **I.7. Les applications de ZnO :**

Les propriétés de ZnO permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux dans le domaine photovoltaïque et le domaine optoélectronique :

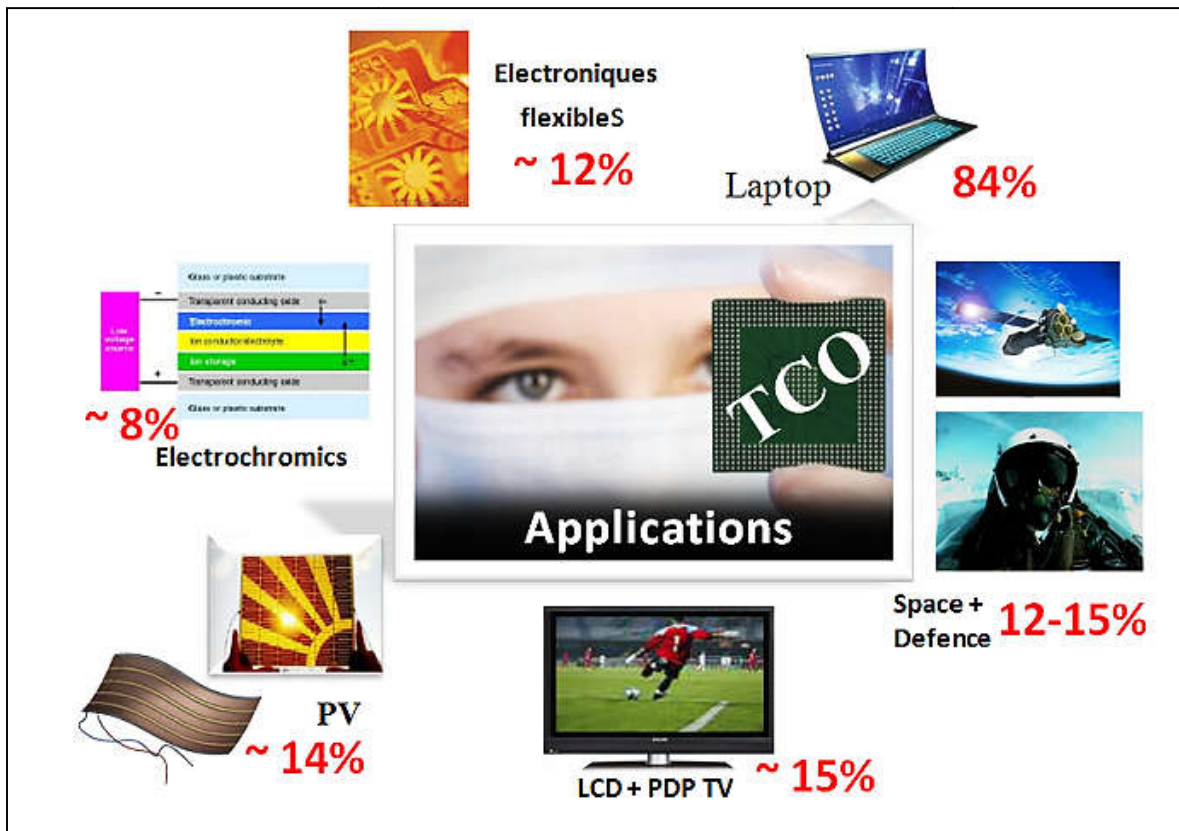


Figure I.5 : Le Marché de ZnO de leurs principales applications. [32]

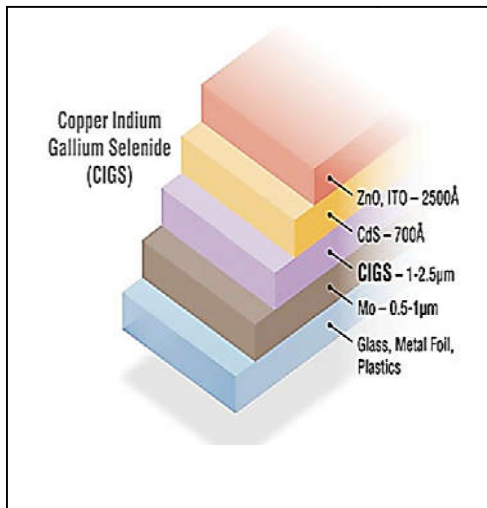
- Applications Photovoltaïques : Cellules Photovoltaïques
- Applications optoélectroniques : Diodes électroluminescentes
- Protection UV
- Capteurs de gaz
- Protection électromagnétique
- Photocatalyseur
- Capteur piézoélectrique
- Varistances
- Applications en spintronique.
- Écrans plats
- Cavité LASER.
- Fenêtres anti-gel
- Fenêtres réfléchissant la chaleur (bâtiments, fours, ...).
- Miroirs et fenêtres électro-chromiques.
- Écrans de contrôle tactile
- Dissipation des charges électrostatiques.



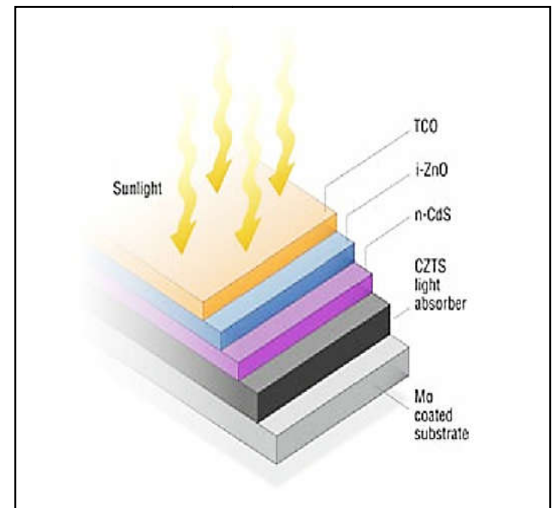
Pour chaque application, ZnO est choisi en fonction des exigences de fabrication et des propriétés (stabilité) nécessaires à l'application.

### I.7.1. Applications de ZnO dans les cellules solaires :

#### I.7.1.. L'utilisation des ZnO dans les filières photovoltaïques :



*Cellules au CIGS (Cu(In,GA)Se<sub>2</sub>)*



*Cellules au CZTS*

*Figure I.6: Structure de base des principales filières photovoltaïques actuelles aux TCO.[32]*

#### I.7.2. L'importance des ZnO dans les cellules solaires:

Pour le cas des cellules solaires, la principale limitation est le coût du principal composant qu'est le silicium monocristallin. Alors, les recherches s'orientaient vers l'utilisation de multiples nouveaux matériaux moins coûteux, comme l'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO et peuvent être utilisé dans la formation de cellules photovoltaïques.[33]L'incorporation du ZnO présente certains avantages :

- Une transmission entre 380 et 520nm.
- Une réduction des pertes par réflexion.

Par rapport à une cellule solaire (photopile), 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 comprises entre 380nm et 520 nm.



- ❖ Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. 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,
  - ✓ 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,
- ✓ réduire l'épaisseur de la couche absorbante,
- ✓ utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans une région active du composant,
- ✓ améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

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 (3,3 eV), Ce qui fait de lui un matériau et un candidat très utilisé dans différents domaines.

**Références :**

- [1]. Kühn H., Zinc White, « A Handbook of Their History and Characteristics », vol.1, National Gallery of Art, Washington, p 169- 186, (1986).
- [2]. F. S. HICKERNELL, « Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films », Proc. IEEE 64, 631, (1976)
- [3]. K.NOMURA, H.Ohta, K.Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Science 300, 1269, (2003)
- [4]. Z. SOFIANI « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctoral, Université d'Angers, (2007).
- [5]. A. TAABOUCHE, « contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », thèse Magister, l'université Constantine, (2010)
- [6]. P.M. Martin, M. S. Good, Thin Solid Films, 379, pp. (2000), 253-258
- [7]. R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, Thin
- [8]. M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005)
- [9]. Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [10]. K. L. Chopra. S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films 1983, 102-105
- [11]. G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002)
- [12]. J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4, (1994)1243-1251.
- [13]. A. Janotti et C. G. Van de Walle. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». Reports on Progress in Physics 72.12 (2009), p. 126501 (cf. p. 25, 108, 110–111).
- [14]. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell
- [15]. B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579
- [16]. T. JIU, H. LIU, H. GAN, Y. LI et al. Synthetic Metals, 148, 313–319, (2005)
- [17]. A.F. KOHN, G. CEDER, D. MORGON, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 61, 15019–15024, (2000)
- [18]. Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [19]. L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001)
- [20]. A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [21]. S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467-472.
- [22]. J. Jacques Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660
- [23]. D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W.L.Mc,Appl. Phys.Lett.51, (1987) 619.
- [24]. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell
- [25]. Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988)
- [26]. Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [27]. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell

- [28]. J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society, (1996) pp. 219-224
- [29]. C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163-166
- [30]. G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [31]. J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992). 3469-72.
- [32]. <http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-cellules-2010>

---

**Chapitre II :**  
**Les techniques de**  
**caractérisation de**  
**surfaces et appareillages**

---

## Introduction :

L'usage des matériaux en technologie mécanique, électronique, optoélectronique ou autre, dépend de l'état de leur surface. Il faut qu'elle soit propre et sans défauts.

A cet égard, il est indispensable de la caractériser à l'état initial ou après un traitement physico-chimique, par des analyses physiques appropriées. Notre choix porte sur les spectroscopies d'électron Auger (AES); des photoélectrons XPS ; des photoélectrons UPS; de perte d'énergie (EELS) et la photoluminescence PL. Nous adoptons ces techniques pour étudier les oxydes du zinc ZnO

### II.1. Techniques de Caractérisation des surfaces :

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 (**figure II.1**). 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]

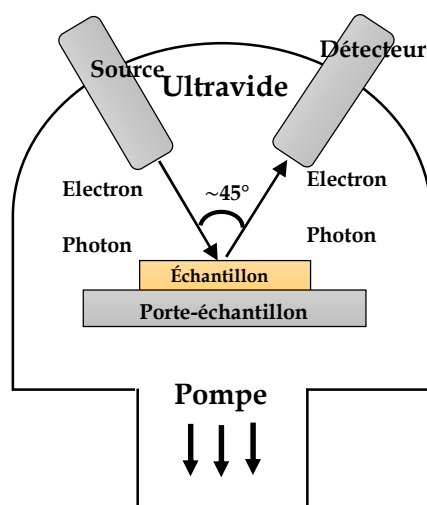


Figure II.1 Schéma de principe d'une analyse de surface

Toutes ces techniques nécessitent une enceinte à ultravide ( $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  Pa). 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.

#### II.1.1. La spectrométrie des photoélectrons - XPS et UPS :

La spectroscopie des photoélectrons XPS (X-rays Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et La

spectroscopie des photoélectrons UPS (Ultra-violet Photoélectron Spectroscopy) sont des techniques d'analyse de surface par faisceau photonique (X-rays ou UV). Ces deux techniques sont basées sur le même principe physique (photoémission) mais donnant des résultats différents en raison de la grande différence de leur énergie.[2]

### II.1.1.1. Principe de la photoémission :

Le principe de la photoémission est basé sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz et expliqué par Einstein en 1905. Lorsqu'un solide est exposé à un rayonnement électromagnétique d'énergie, il peut émettre des électrons dont l'énergie cinétique est donnée par la conservation de l'énergie (Figure II.2):

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_s \dots\dots\dots(II.1)$$

Où  $E_L$  est la valeur absolue de l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide et  $\phi_s$  le travail de sortie du matériau. Bien évidemment dans ce processus l'énergie des photons incidents doit être suffisamment élevée pour que l'énergie de l'état final soit supérieure à l'énergie du vide.[3]

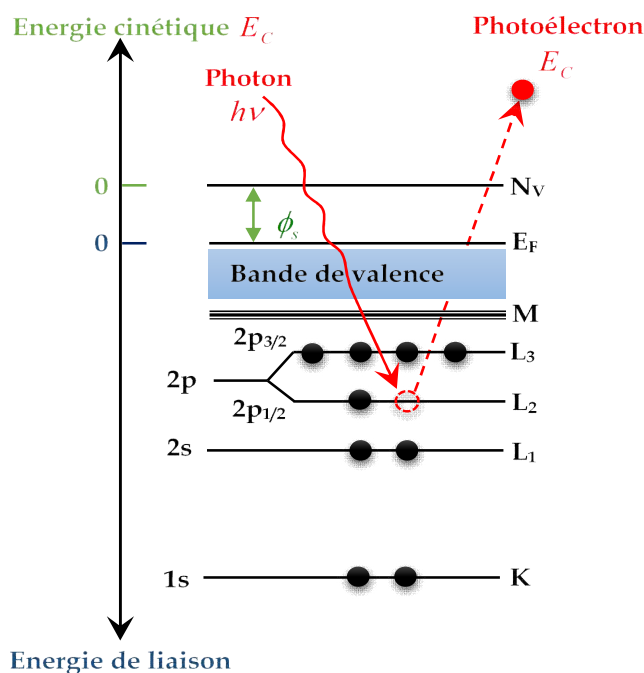


Figure II.2 Schéma de principe de l'effet photo-électrique: absorption d'un photon de RX avec éjection d'un électron de la couche électronique L d'un atome.

Dans une expérience de photoémission on envoie un rayonnement UV ou X monochromatique sur un échantillon (solide, liquide ou gaz), et on détecte les photoélectrons émis en fonction de leur énergie, comme il est schématisé en figure II.3

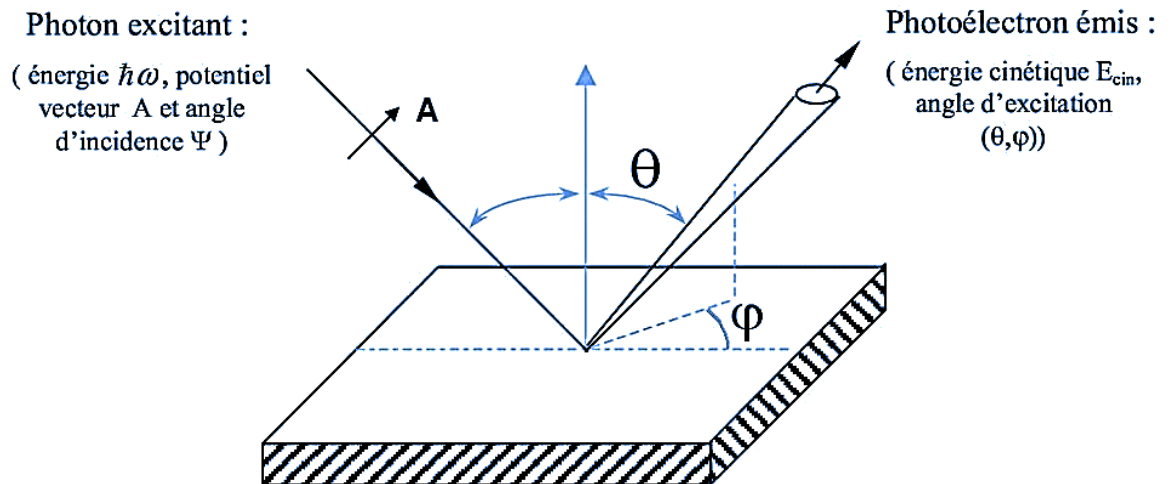


Figure II.3 : Schéma de principe d'une mesure de photoémission.[3]

L'analyseur (Le détecteur) en XPS et UPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon  $E_c$ . On prend le niveau de Fermi comme référence de mesure (on pose arbitrairement  $E_F = 0$ ), ce qui permet d'établir un bilan d'énergie (**figure II.4**) pour mener une analyse qualitative. [4]

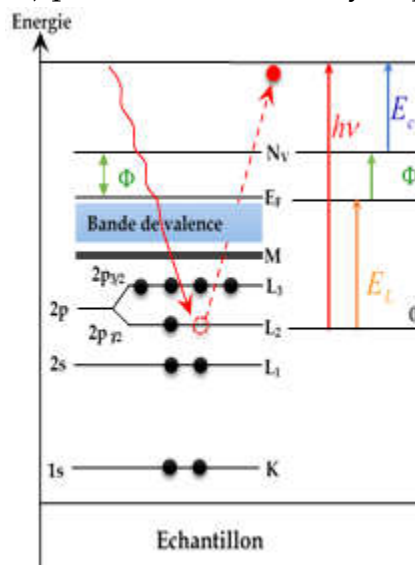


Figure II.4 : Schéma de principe montrant la relation entre l'énergie du photon incident  $h\nu$  et l'énergie cinétique de l'électron éjecté  $E_c$

Quant au travail de sortie du détecteur il caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Mais, dans la pratique, on le détermine par étalonnage en utilisant les échantillons standards, tel que l'or ou l'argent, dont on connaît l'énergie des photoélectrons.

Les deux méthodes XPS et UPS s'appliquent aussi aux matériaux non métalliques..[5]

### II.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie XPS :

En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV. 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. Les 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 :[6]

- ✚ 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  $nXj$  avec :

$n$  : est le nombre quantique principal .

$j$  : le nombre quantique qui reflète le moment magnétique orbital et de spin, avec :

$$|l - 1| \leq j \leq |l + 1| \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

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 **s, p, d, f,**

le nombre quantique du spin  $s= \pm 1/2$ . [4]

Le tableau III.1 montre la notation employée pour désigner les pics XPS et la nomenclature rayons X.



$n$	$l$	$j$	Pics XPS	Rayons XPS
1	0	1/2	1s <sub>1/2</sub>	K
2	0	1/2	2s <sub>1/2</sub>	L <sub>1</sub>
	1	1/2	2p <sub>1/2</sub>	L <sub>1</sub>
	1	3/2	2p <sub>3/2</sub>	L <sub>1</sub>
3	0	1/2	3s <sub>1/2</sub>	M <sub>1</sub>
	1	1/2	3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>
	1	3/2	3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>
	2	3/2	3d <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub>
	2	5/2	3d <sub>5/2</sub>	M <sub>5</sub>

Tableau II.1 Désignation des pics XPS et nomenclature des rayons X.

*c. Analyse chimique:*

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux d'énergie supérieurs subissent une modification structural qui dépend de leur environnement électronique par rapport à l'atome isolé. Cette variation est appelée "déplacement chimique". Il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur. Elle est donc caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur,[2].

Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques, l'identification du composé, la détermination des degrés d'oxydation. L'XPS est donc une méthode d'analyse chimique, appelée aussi ESCA.

*d. Analyse quantitative :[4]*

L'intensité I d'un pic du photoélectron permet d'identifier la quantification de l'élément de l'espèce chimique émettrice et de montrer aussi la stœchiométrie du composé. L'XPS est aussi une méthode d'analyse quantitative.

L'intensité du signal mesurée après soustraction du fond continu, dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré suivant la relation :

$$I = KN \sigma \lambda \left( 1 - e^{-\frac{z}{\lambda \sin \theta}} \right) \dots \dots \dots (II.3)$$

- ✓ K est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée.
- ✓  $\sigma$  est la section efficace de photo-ionisation (probabilité d'ionisation du niveau d'énergie considéré). Les valeurs de  $\sigma$  sont tabulées pour la

plupart des niveaux électroniques excités par la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (tables de Scofield).

- ✓  $\lambda$  est le libre parcours moyen de l'électron. Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique :  $\lambda = \sqrt{E_c}$ .
- ✓  $\theta$  et  $z$  sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse. Ainsi, il est possible d'établir facilement les rapports atomiques de deux éléments A et B d'après la formule :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B \sqrt{E_B}}{\sigma_A \sqrt{E_A}} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

La limite de détection de la technique dépend bien évidemment de la section efficace de photoionisation de l'élément considéré. Elle est de l'ordre de 0.1 % d'une monocouche dans le cas des éléments les plus sensibles.[6]

### II.1.1.3. La spectroscopie des photoélectrons UPS :

La spectrométrie de Photoélectrons Ultra-violet est bien adaptée aux matériaux métalliques, des semi-conducteurs, alliages et couches adsorbées.

Pour cette technique le rayonnement est issue d'une lampe UV on suite à l'ionisation de gaz hélium dans une chambre. Par ionisation de l'hélium, on obtient une émission dans le domaine de l'ultraviolet. Selon la pression de gaz d'hélium dans la chambre d'ionisation, deux émissions peuvent être obtenues.

- He I (21.2 eV)
- He II (40.8 eV)

La caractérisation menée par cette spectroscopie photonique permet :

- de déterminer la nature des espèces chimiques en surface de l'échantillon,
- d'étudier la densité d'états et du niveau de Fermi.

#### a. Détermination des espèces chimiques en surface d'un échantillon :

Les liaisons chimiques sont assurées entre espèces chimiques pour former une molécule, les orbitales atomiques de ces atomes se modifient pour instaurer un équilibre thermodynamique et assurer une certaine stabilité du matériau. La spectroscopie UPS est bien appropriée pour donner la distribution électronique de qui est responsable des propriétés physico-chimiques du matériau, [7].

**b. Comparaisons entre UPS et XPS :**

XPS et UPS sont des techniques qui permettent de mettre en évidence la distribution électronique suivant les niveaux d'énergie de cœur et de la bande de valence.

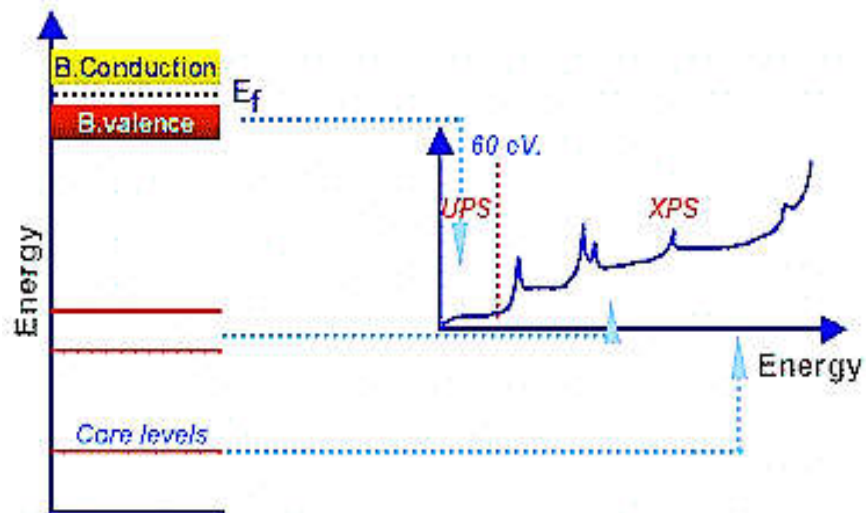


Figure II.5 : Schéma La distinction entre l'UPS et l'XPS

La source UPS ne peut pas exciter des niveaux d'énergies de cœur. Les sources XPS ne permettent pas d'étudier finement la structure de la bande de valence. La figure II.5 montre le lien entre ces deux techniques.[8]

**III.2.2. La spectroscopie des électrons :**

La spectroscopie électronique est une technique très puissante pour caractériser la surface de matériau .Durant les dernières années, un grand développement dans l'analyse spectroscopique électronique a eu lieu. La réponse du matériau excité par des électrons révèle les propriétés physico chimiques du matériau. La spectroscopie électronique met en évidence l'identification chimique des éléments composant le matériau et leur mode structural.

On cite les avantages de la spectroscopie électronique : [9]

1. Les électrons ont un libre parcours moyen de quelques Å dépendant de leur énergie. Pour permettre l'excitation de matériaux cible en surface et on volume.
2. Les électrons sont focalisés sur la surface pour une meilleure réponse de matériaux. L'énergie de faisceau est assurée par la variation des potentiels appropriés.

3. le faisceau d'électrons est guidé en utilisant des lentilles électrostatiques et du système de déflexion.

4. L'avantage majeur de l'excitation électronique par rapport à celle des ions, atomes et molécules repose à la facilité de leur évacuation par le système après usage.

Dans notre travail, on s'intéresse aux analyses spectroscopiques de pertes d'énergies (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy). Cette méthode est de bonne sensibilité pour une analyse fine du matériau en surface et en volume.

On présente une vision générale sur le phénomène d'interaction électrons-matière.

### ***III.2.2.1. Mécanisme d'interaction électron-matière :***

L'interaction d'un faisceau électronique d'énergie  $E$  avec la matière est de type Coulombienne. Le phénomène d'interaction est basé sur la diffusion des électrons incident selon une :

- Diffusion élastique : interaction avec conservation de l'énergie.
- Diffusion inélastique : interaction avec perte d'énergie. Cette perte peut être par freinage pour cause des radiations électromagnétique (émission de rayonnement RX ou cathodoluminescence) [9]. La perte d'énergie des électrons incidents pourra servir à causer des vibrations collectives des électrons du matériau cible sous forme de plasmons en surface et en volume.

#### ***a. rétrodiffusion électronique :***

Le faisceau électronique incident interagissant avec le matériau cible subit une rétrodiffusion inélastiques avec perte d'énergie qui dépend de la nature chimique du matériau. Ainsi ; les pertes d'énergies varient en fonction du numéro atomique des atomes composant le matériau. La rétrodiffusion inélastique peut être exploitée pour une analyse qualitative des matériaux. Par variation de l'énergie des électrons primaire son met en évidence un profil de structure de matériau en surface et en volume. Il est à noter que les matériaux cibles avec un numéro atomique grand, assurent une rétrodiffusion importante des électrons incidents.

Cette aspect de rétrodiffusion électronique est exploité Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent plus brillante avec un contraste de phase. Les électrons rétrodiffusés permettent aussi de mettre en évidence l'homogénéité

de composition chimique d'un échantillon. Elle sert alors comme une analyse qualitative des matériaux.

*b. Emission électronique secondaire :*

Lors de l'interaction entre les électrons primaires et les atomes de l'échantillon, il y a émission d'électrons secondaires de grande intensité dans la gamme d'énergie de 50 eV. Les électrons secondaires mettent en évidence la texture de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ils servent très bien en microscopie à balayage (MEB).

*c. Emission d'électrons Auger :*

L'émission d'électrons secondaires Au-delà de 50 eV peut être sous forme d'électrons Auger. L'émission d'électrons est un phénomène découvert par Pierre Auger en 1923.

*d. Emission des rayons X :*

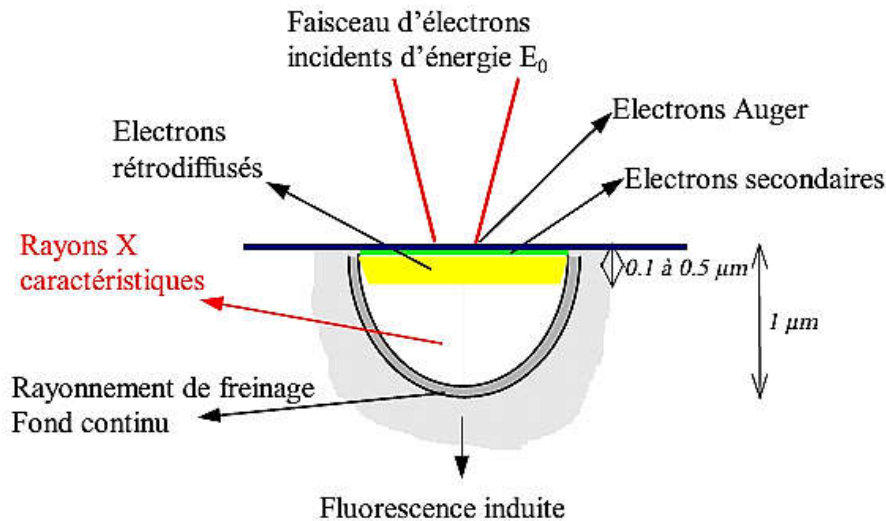
L'interaction des électrons incidents de grande énergie avec la matière conduit à l'émission de rayonnement électromagnétique RX. Ce rayonnement constitue un fond continu dû au freinage des électrons incidents et des raies caractéristique  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du matériau. On donne à titre d'exemple l'émission de RX de cuivre bombardé par des électrons.

L'obtention des raies  $K_{\alpha}$  des rayons X peut être exploitée pour mener des analyses XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) on excite le matériau par les rayons X  $K_{\alpha}$  pour l'éjection des électrons de la cible avec une énergie cinétique caractéristique de l'élément chimique.

*e. Cathodoluminescence :*

L'interaction électrons-matière, est susceptible de produire des émissions radiatives des photons lumineux (dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge). L'émission revient aux centres luminescents liés à la présence des défauts dans la matière ou bien à des transitions bande à bande. L'analyse spatiale et spectrale de la Cathodoluminescence (CL) permet de déterminer le gap d'un semi-conducteur et de mettre en évidence les défauts et impuretés dans le matériau.

On donne en **figure II.6** ; un schéma qui résume l'interaction rayonnement-matière.[10][11]



*Figure III.6 : Volume d'interaction électrons/matière dépendant de l'énergie  $E_0$  et du numéro atomique moyen de la cible.*

### **III.2.2.2. La Spectroscopie de Perte d'Énergie d'Electrons (EELS) :**

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) est une méthode de caractérisation spécifique qui permet l'identification de la composition chimique et de la morphologie de la surface du matériau. Elle repose sur le phénomène d'interaction entre les électrons incidents d'une énergie primaire  $E_p$  et la surface du matériau.

Elle est basée sur la mesure des pertes d'énergie caractéristiques d'électrons obtenues après l'interaction inélastique avec la surface du matériau. Le processus d'interaction est basé sur l'échange d'énergie entre les électrons incidents et la cible.

Dans ce processus d'interaction, les «électrons primaires permettent l'excitation collective du gaz électronique de conduction en perdent une partie de leur énergie par plasmons de surface ou de volume caractéristiques de la nature de matériau. La spectroscopie EELS est une technique d'analyse des surfaces des matériaux.

#### **III.2.2.2.a. Principe de la méthode:**

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à analyser la surface suivant le spectre donné par un faisceau d'électrons monocinétiques ayant interagi élastiquement et inélastiquement avec le matériau cible.

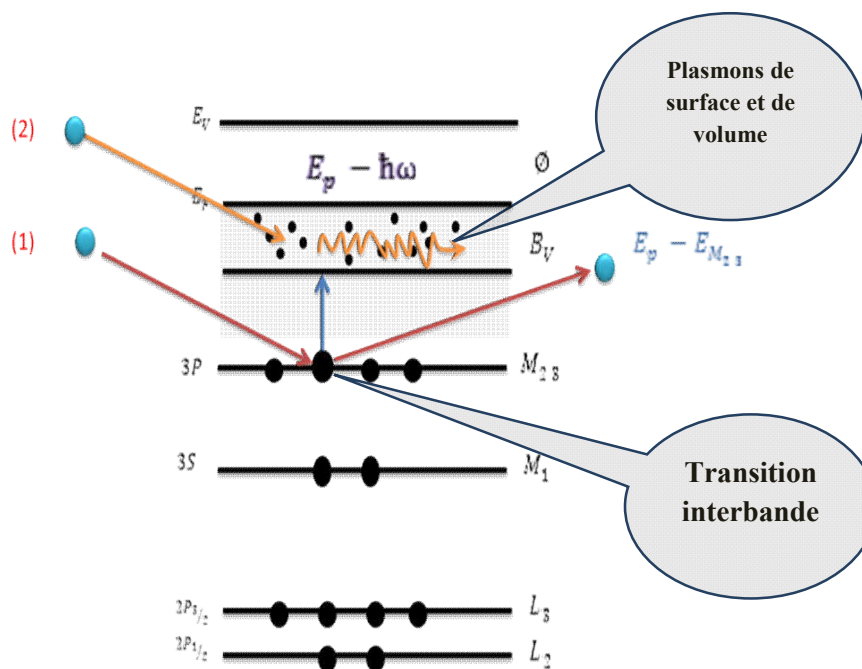
#### **III.2.2.2.b. Energies des pics :**

La spectroscopie EELS est une technique de caractérisation des matériaux qui permet d'obtenir des informations concernant la composition chimique de l'échantillon et ses propriétés électroniques.[12]

Les pics de pertes d'énergie sont donc dus aux transitions inter bande et aux oscillations collectives des électrons de valence sous l'excitation d'électrons incidents.

Le quantum d'énergie de ces oscillations est appelé plasmons qui sont de deux types : plasmons de surface ( $\Delta E = \hbar\omega_s$ ) et plasmons de volume ( $\Delta E = \hbar\omega_p$ ), ( $\omega_s$  et  $\omega_p$  sont les pulsations des vibrations collectives d'électrons associées respectivement aux plasmons de surface et de volume). L'excitation individuelle des électrons de valence ou ceux des niveaux sous-jacents vers des états vacants situés permet les transitions inter bandes ou intra bandes.[13]

La **figure II.7** montre le principe de la spectroscopie de perte d'énergie.



*Figure II.7 : Représentation schématique du mécanisme de la spectroscopie de perte d'énergie.*

➤ **Le pic élastique :**

Le pic élastique est une caractéristique principale dans la spectroscopie EPS (Elastic Peak Spectroscopy). Il correspond aux électrons rétro diffusés élastiquement. La spectroscopie EPS est utilisée pour des analyses des structures physiques en surface. Elle donne des résultats intéressants pour mettre en évidence les irrégularités de la surface; défauts liés à la rugosité



superficielle par exemple. Une surface rugueuse induit une dispersion aléatoire des électrons primaires, ce qui permet la diminution du signal collecté. L'intensité du pic élastique peut être aussi exploitée pour mener une analyse qualitative parce qu'elle dépend du numéro atomique Z des atomes de la cible. [14]

➤ **Région de pertes d'énergie :**

L'énergie correspondante aux plasmons de volume est donnée par l'expression. [13]

$$\Delta E = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

m, e et n sont la masse, la charge de l'électron libre et la densité des électrons de valence respectivement. L'énergie du plasmon de surface est inférieure à celle du plasmons de volume. La relation entre les deux types d'énergie est comme suit:

$$\Delta E = \hbar\omega_p = \hbar\omega_s \sqrt{1 + \varepsilon} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Ou  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu en contact avec la surface.

Pour le vide : ( $\varepsilon = 1$ ), donc ;

$$\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

La position des pics de pertes et l'évolution de leur structure fournissent des informations sur l'environnement chimique des atomes. La spectroscopie de pertes d'énergie est une technique très adaptée pour caractériser la répartition de constituants dans la zone superficielle d'un échantillon.

**II.1.2.1. La spectrométrie AES :**

La spectroscopie d'électron Auger AES (Auger Electron Spectroscopy) est une spectroscopie électronique non destructive, qui est qualitative et quantitative. Sa puissance est reliée à son pouvoir de détection (environ 1 pourcent de monocouche) et à sa sensibilité à la surface (analyse en profondeur <100 Å). De plus, elle permet de détecter tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Le déplacement en énergie et la forme du spectre donne l'information sur la liaison chimique des atomes.

La spectroscopie des électrons Auger repose sur le phénomène Auger qui a été découvert en 1923 par Pierre Auger. [15]



*a. Principe :*

Lorsqu'un atome est irradié par un faisceau d'électrons à une énergie suffisante de l'ordre 3 à 5 eV, un électron peut être éjecté d'un niveau d'énergie X laissant un trou qu'un électron d'un niveau d'énergie Y de plus haute énergie comble en causant un dégagement d'énergie qui servira à :

- l'émission d'un photon : fluorescence X.
- ou à l'injection d'un électron d'un niveau d'énergie Z appelé électron Auger.

On donne le principe de la spectroscopie suivant la représentation en **figure II.8**. Nous donnons à travers cette figure la comparaison du processus d'électron Auger avec la fluorescence.

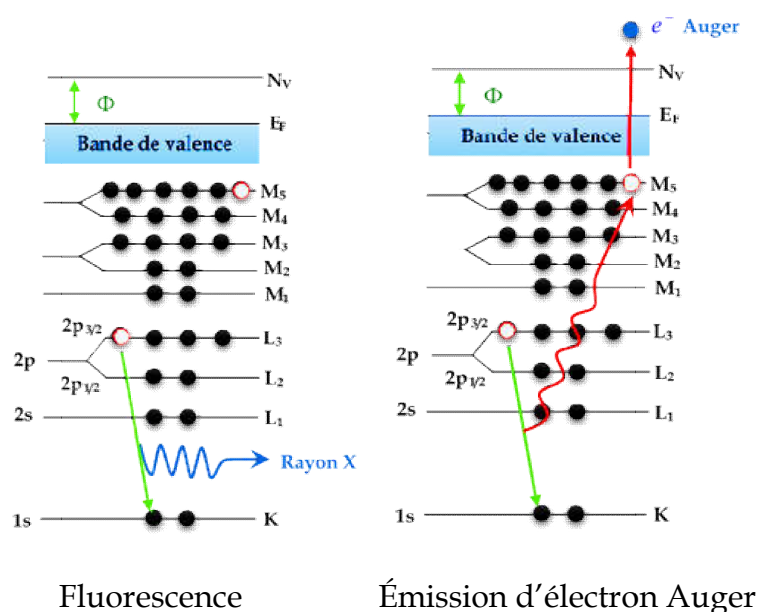


Figure II.8 : Processus de l'émission d'un électron Auger

Le type de désexcitation prépondérant dépend du numéro atomique par excitation électronique du RX (**figure II.9**) : Pour les éléments légers, l'émission Auger est prépondérante. Il y a une faible sensibilité de l'analyse par fluorescence X diminue pour les éléments légers.

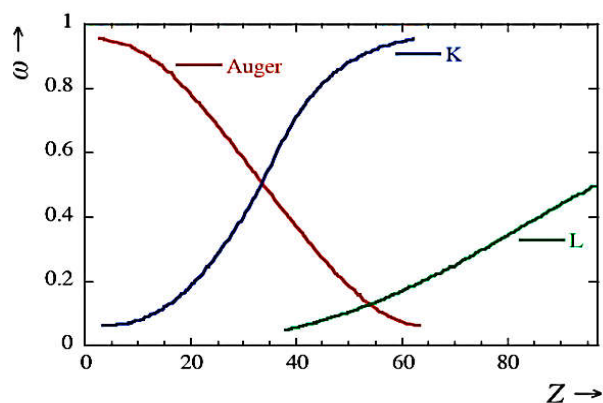


Figure II.9 : probabilité de fluorescence et l'émission de  $e^-$  d'Auger

**b. Énergie des pics AES :**

L'énergie cinétique  $E_C$  de l'électron Auger,  $E_{XYZ}$ , et est donné par la différence entre les énergies de liaison des niveaux électroniques X, Y, Z :[16]

$$E_C = E_X - E_Y - E_Z - \phi_s \dots \dots \dots (II.8)$$

L'effet Auger met en jeu trois niveaux d'énergie :

- a) Niveau X d'excitation, origine du photoélectron ou électron secondaire
- b) Niveau Y origine de la désexcitation
- c) Niveau Z origine de l'électron Auger

Cette transition est notée XYZ par exemple  $KL_1L_3$ . Les niveaux mis en jeu sont respectivement K,  $L_1$  et  $L_3$ . Il faut noter que la spectroscopie Auger concerne des électrons dont l'énergie est comprise entre 10 et 1000 eV.

Chung et Jenkins [17] ont établi une formulation empirique de la valeur de l'énergie des électrons Auger. Ils considèrent que l'énergie de liaison effective pour un niveau doublement ionisé est égale à la valeur moyenne des énergies de liaison correspondantes des éléments de niveau atomique Z et Z+1.

$$E_{XYZ} = E_X - \frac{1}{2}[E_Y(Z) + E_Y(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_Z(Z) + E_Z(Z+1)] \dots \dots \dots (II.9)$$

Cette approche permet, dans la majorité des cas, de retrouver les énergies de liaison à quelques pourcents près, caractéristiques des atomes excités et d'identifier par conséquent les espèces chimiques présentes à la surface d'un substrat [18].

La spectroscopie d'électron Auger est bien adapté pour analyser de faible épaisseur. Les électrons proviennent essentiellement d'une profondeur de quelques valeurs du libre parcours moyen inélastique  $\lambda_i$ . Ce paramètre est défini comme étant la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques.

*c. Désignation des pics (analyse chimique et élémentaire)*

L'analyse qualitative par spectrométrie d'électrons Auger dépend de l'identification des éléments responsables des différents pics du spectre AES. Les énergies des électrons Auger sont tabulées pour tous les éléments de la classification périodique des éléments à l'exception de l'hydrogène et l'hélium. La figure II.10 montre les pics Auger des transitions KLL, LMM, et MNN. Les points rouges indiquent les pics les plus intenses et les plus caractéristiques. Les bandes vertes indiquent la structure grossière des pics moins intenses.[19]

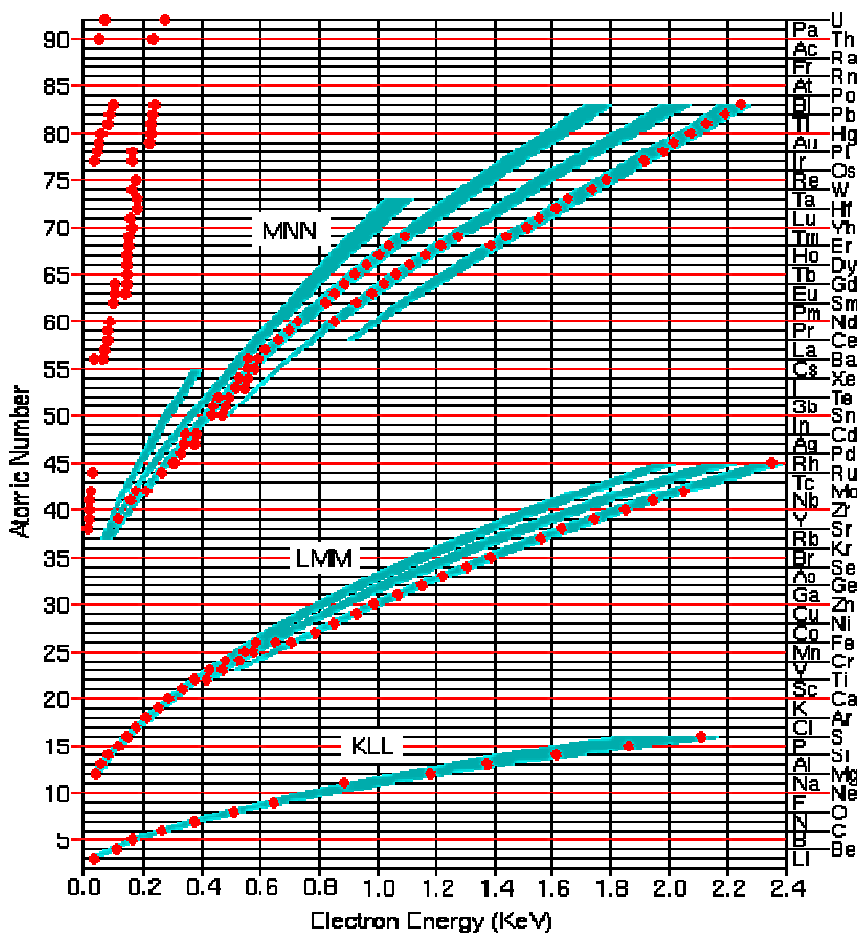


Figure II.10 : Énergies caractéristiques des électrons Auger[15]

On donne quelques exemples de transition Auger du zinc, l'étain, carbone et oxygène dans le tableau II-2 :

Elément	Z	Energie (eV)	Transition Auger
Carbone	6	270	C-KVV- ou C-KVV
Oxygène	8	510	O-KLL ou O-KVV
Zinc	30	58	• Zn-M <sub>3</sub> VV
		830	• Zn-L <sub>3</sub> M <sub>2,3</sub> M <sub>2,3</sub>
		910	• Zn-L <sub>3</sub> M <sub>2,3</sub> V
		990	• Zn-L <sub>3</sub> VV

Tableau II.2 : transition Auger pour les éléments carbone, oxygène et zinc. [15]

## II.4. Microscope à force atomique (AFM) :

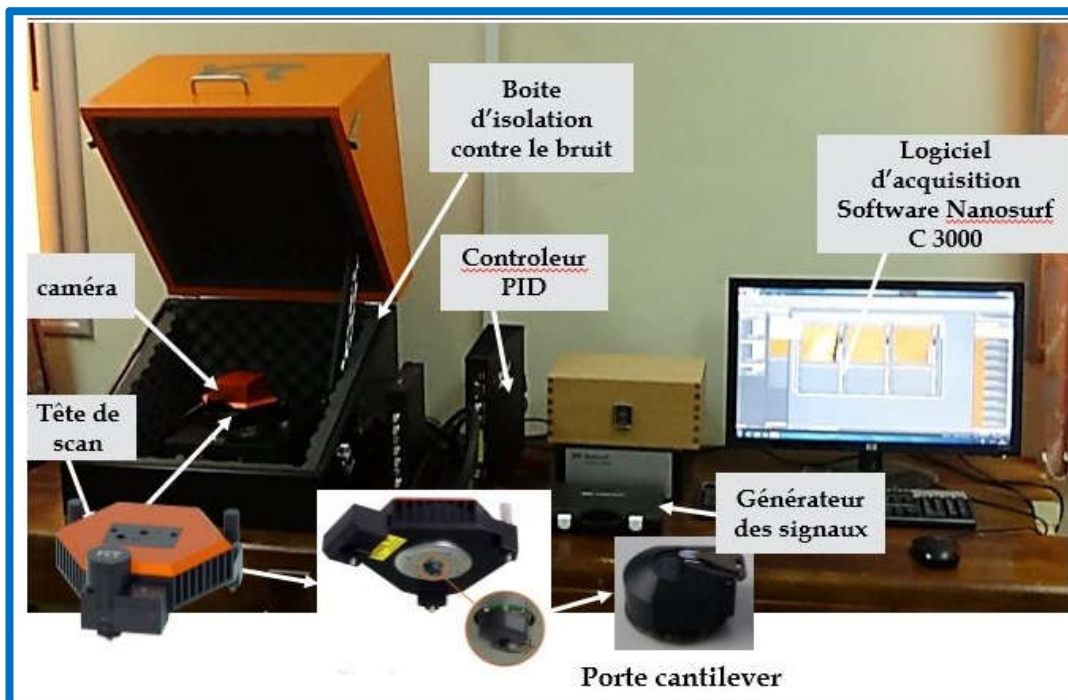


Figure II.11 : Dispositif expérimental de La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986. Cette méthode est devenue une référence pour étudier la topographie des surfaces des échantillons avec la possibilité d'obtenir une résolution à l'échelle atomique.

### II.1.4.1. Principe :

Cette technique a pour élément de base une pointe souple dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres. Cette pointe montée sur un levier (cantilever) est en "contact" avec l'échantillon. Le balayage sur le plan (x, y) ainsi que le changement de la position z sont réalisés par un dispositif piézo-électrique qui contrôle la position de l'échantillon, ce qui lui permet de se déplacer dans les trois directions de l'espace x, y, z, avec une grande précision.

Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon. Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe.

Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photodétecteur (voir la figure II.12).

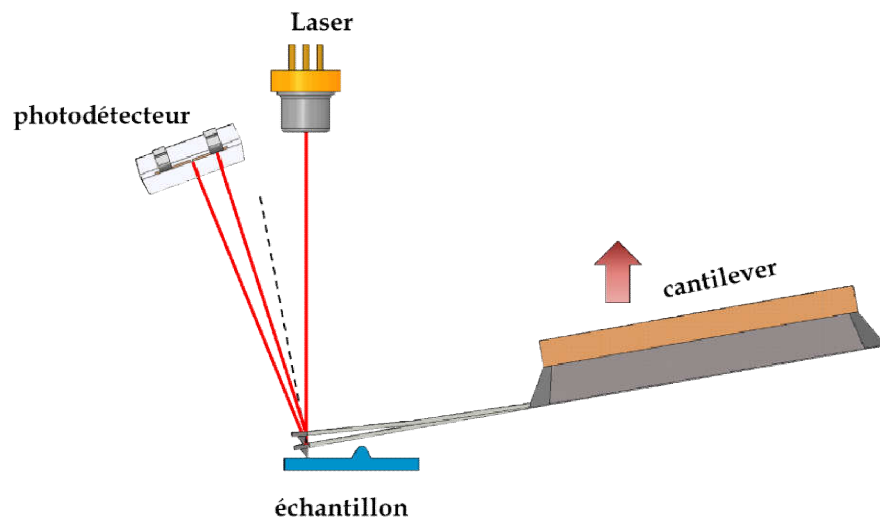


Figure II.12 – Schéma principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)

#### II.1.4.2. Modes de scan :

Il existe deux modes principaux d'opération en AFM :

##### a. Mode statique :

Au cours du balayage, la force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte des rugosités présentes à la surface du substrat. Lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Au final, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la rugosité des surfaces.

##### b. Mode dynamique :

la pointe oscille autour de sa fréquence de résonance à une amplitude suffisamment élevée en tapotant la surface pour mettre en évidence la topographie de la surface.

La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z et conserver l'amplitude constante( **Figure II.13**).

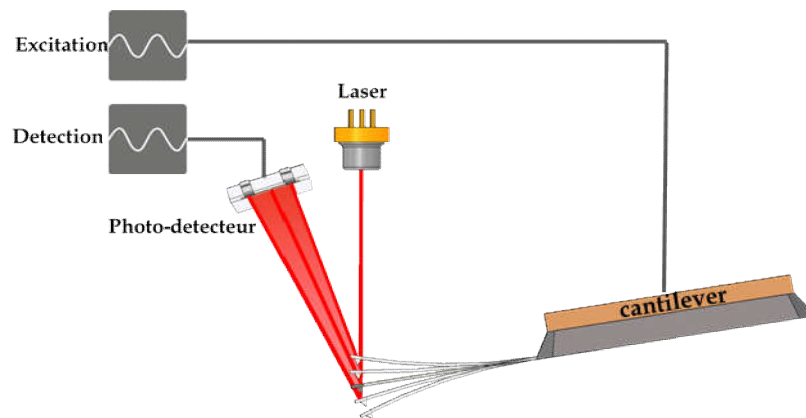


Figure II.13: Schema de principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique

❖ **Indication des deux modes dynamique et statique:**

	Mode statique	Mode dynamique
Détection d'interaction	Déflexion du cantilever	Résonance du cantilever : amplitude ou phase
État du cantilever	Équilibre mécanique	Résonance

Tableau II.3 : comparaison entre les deux modes, dynamique et statique.

**II.1.4.3. Traitement des images :[21]**

A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon :

- **Rugosité moyenne  $R_a$**  (Écart moyen arithmétique)

Il s'agit de l'écart moyen de tous les points du profil de rugosité par rapport à une ligne moyenne sur la longueur d'évaluation :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

- **Rugosité moyenne quadratique RMS ou  $R_q$**

Moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation et mesurés par rapport à la ligne moyenne :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n}} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

C'est en général le paramètre RMS qui est le plus utilisé. Il décrit correctement les surfaces homogènes. Dans le mode tapping, le bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscilleau-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée (> 20 nm) de façon à ce que la pointe puisse franchir la couche de contamination habituellement présente sur toute la surface analysée à l'air libre. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon.

La figure II.14 montre un exemple de calcul de Rugosité moyenne par logiciel d'acquisition « nanosurf 3000 ».

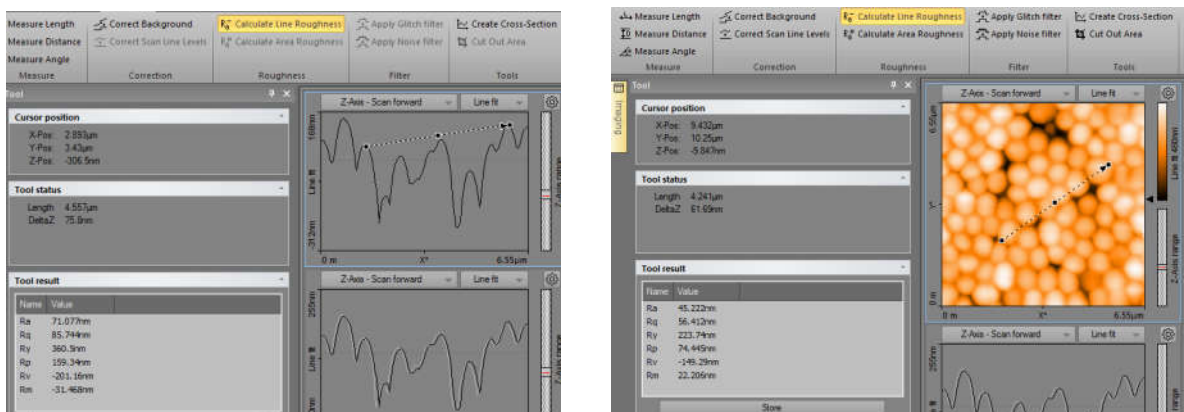


Figure II.14 : fenêtres principale de traitement d'images AFM dans le logiciel nanosurf 3000

## II.5. Instrumentation :

### II.5.1. Le bâti ultravide :

Le bâti ultravide possède les sources et alimentations qui servent aux spectroscopies AES, EELS, XPS, UPS et autres accessoires.

- Trois chambres (introduction, preparation et analyse).
- Système de pompage UHV.
- Analyseur hémisphérique à 128 canaux.
- Source d'électron. (canon à électron)
- Source de rayon X.
- Source de rayon UV.
- Source des ions pour le bombardement (canon à ions).



- Système de chauffage (manipulateur) pour le recuit thermique.
- Le rack de contrôle.

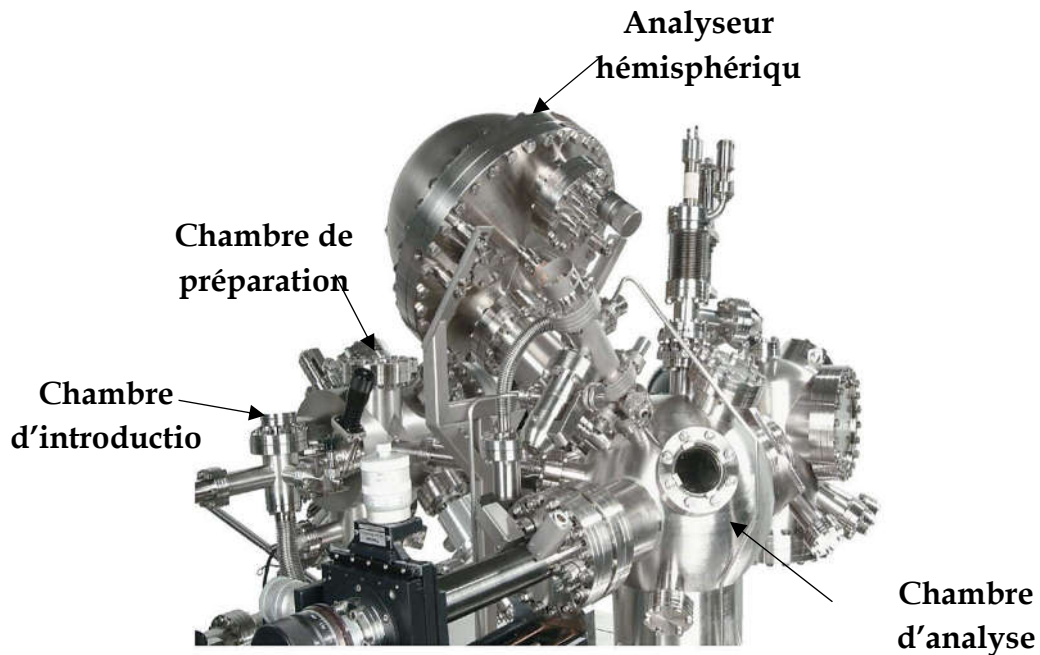


Figure II.15 : Bâti de caractérisation électronique et photonique AES, XPS, EELS et UPS

### II.5.1.1. Les trois chambres :

#### a. Chambre d'introduction :

Le rôle principal de cette chambre est d'introduire l'échantillon sans casser le vide au niveau des chambres de préparation et d'analyse.

On peut également l'utiliser comme une station de stockage des échantillons à l'intérieur du bâti.



Figure II.16 : l'opération de transfert de l'échantillon

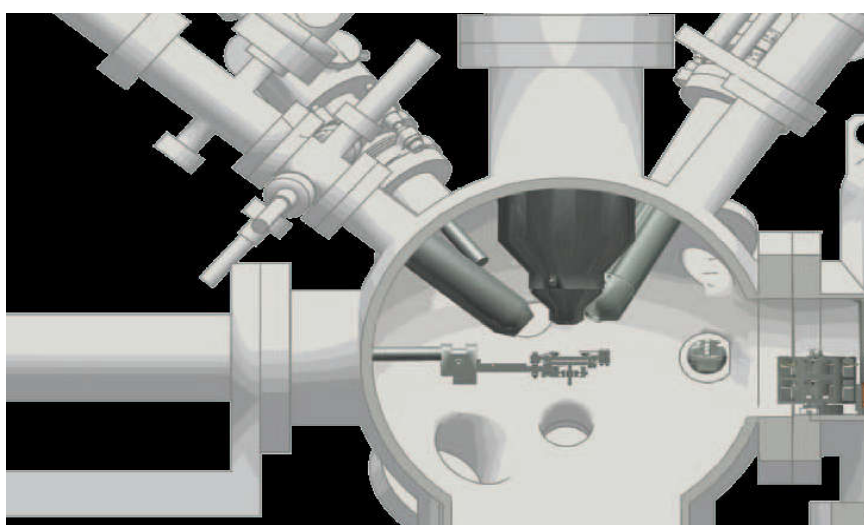
#### b. Chambre de préparation :



Dans cette chambre, des opérations de traitement de surface s'effectuent telles que le bombardement ionique, introduction de gaz (oxygène pour l'oxydation) ou autre. Au niveau de cette chambre, on effectue des dépôts de matière sur la surface par évaporation.

*c. Chambre d'analyse :*

La chambre d'analyse comporte essentiellement les différents sources d'excitation électronique (canon à électron) et photonique (rayon X et rayonnement UV) pour faire l'analyse des surfaces et un analyseur hémisphérique à haute résolution (128 canaux) qui permet de détecter le faisceau d'électrons.



*Figure II.17 : chambre d'analyse avec ses équipements*

### **II.5.1.2. L'analyseur hémisphérique Argus :**

Le spectromètre est l'appareil de détection des électrons suite à l'excitation du matériau cible par un rayonnement RX, UV ou faisceau d'électrons.

Le spectromètre d'Argus est hémisphérique avec 128 canaux bien adaptés aux techniques XPS, XPS d'imagerie (iXPS) et AES. Il permet d'enregistrer des spectres à très basses énergies de passage pour une bonne résolution. L'acquisition des données est menée par le système de commande software « MATRIX » qui est installé sur le PC.

❖ *Équipement et leur principe de fonctionnement :*

L'analyseur hémisphérique est composé des éléments suivants :

1. **une lentille électrostatique :** à plusieurs éléments avec une distance de travail de 30 mm, pour collecter des électrons provenant de l'échantillon et

les focaliser sur l'entrée de l'analyseur d'énergie hémisphérique. La lentille peut également accélérer ou retarder les électrons par rapport à l'énergie.

2. **une lentille dans le déflecteur** : qui sert pour faire balayer le point focal de la lentille à travers l'échantillon,
3. **une ouverture dans la lentille** : pour définir une zone d'analyse d'échantillon, elle est réglée mécaniquement
4. **un analyseur d'énergie hémisphérique** : avec 124 mm rayon moyen.
5. **un détecteur de 128 canaux** : (détecteur Argus) avec des multiplicateurs d'électrons plaque à micro-canaux et un détecteur de bande d'anode et 128 discriminateurs.

En général, le spectromètre est une partie d'un système à ultra vide (UHV) qui comprendra une source d'excitation (une source de rayons X, la source d'électrons ou lampe UV) et un échantillon (échantillon solide ou d'une cellule gazeuse).

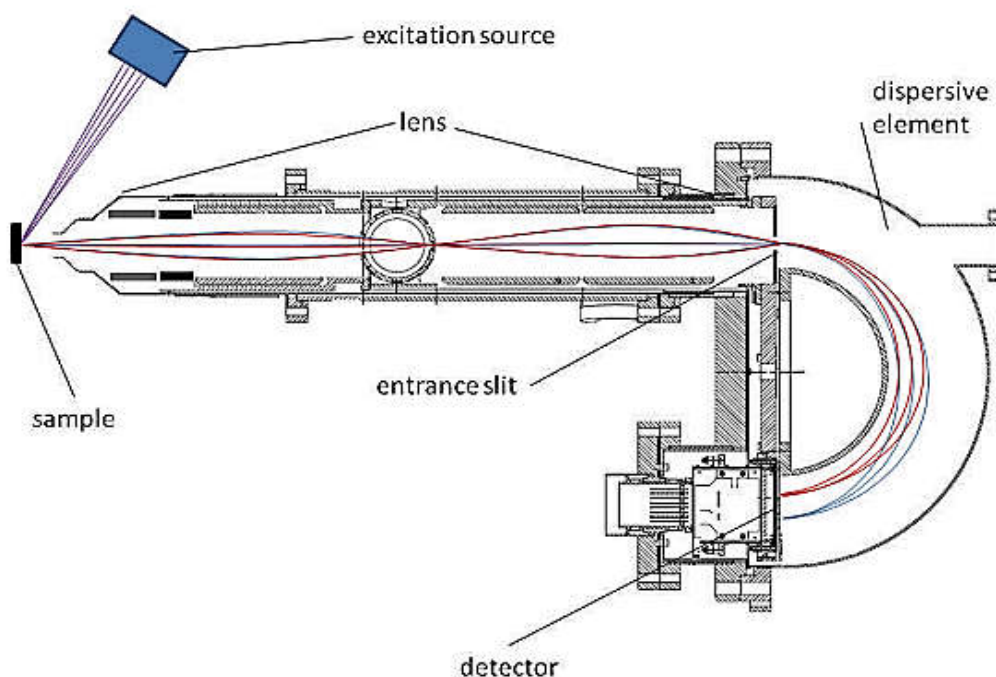


Figure II.18 : Schéma des équipements d'un spectromètre Argus -Scientaomicron

### II.5.1.3. Source de R-X :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure II.22). Le principe est le suivant : des électrons émis par un filament en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par un potentiel élevé (de 10 à 150 kV) en direction de la cible constituant l'anode en métal (en Al ou Mg). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- le freinage des électrons par les électrons de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung).
- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter les atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. L'émission des rayons X résulte des transitions électroniques.

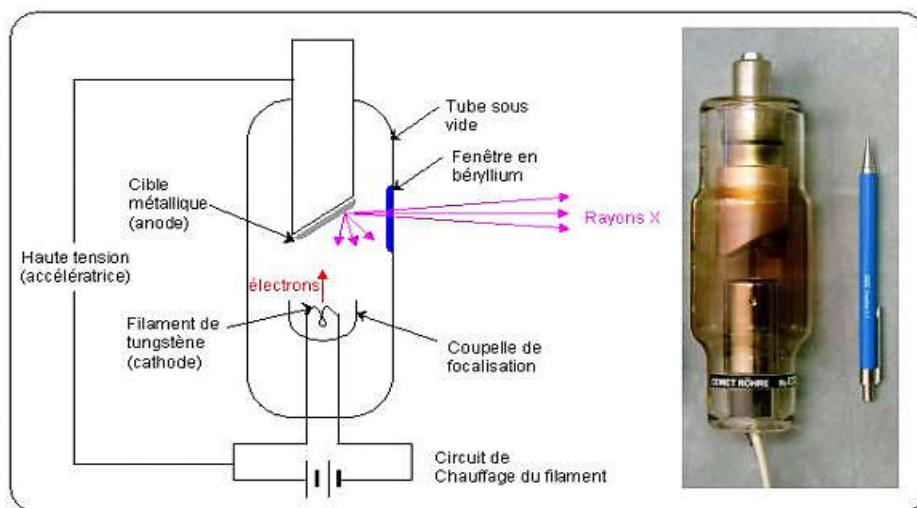


Figure II.19 : Schéma principe de la source de rayon X

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique cédée par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

La source de RX installée dans le bâti est de type DAR 400.

Le DAR 400 est une source de rayons X à double anode conçue pour des performances XPS haute stabilité à la fois avec un radiation de  $Mg - K_{\alpha}$  ( $1253.6eV$ ) ou  $Al - K_{\alpha}$  ( $1486.6eV$ ).

- haute puissance (jusqu'à 400W),
- Tension d'anode réglable (jusqu'à 15 kV),
- Un minimum de signaux de rayonnement d'interférence (<0,35%),

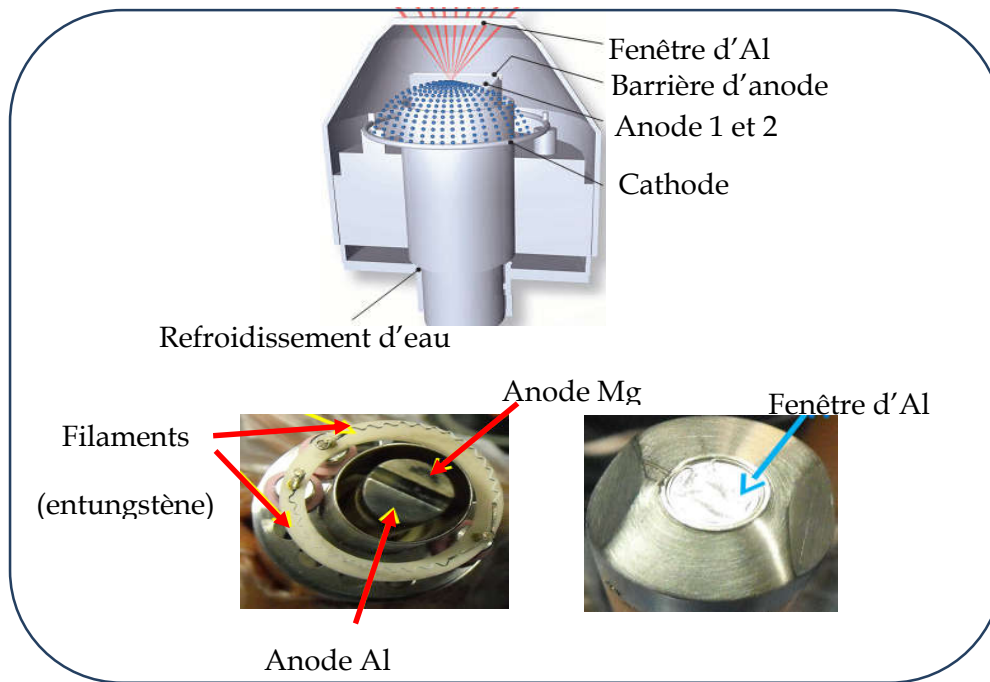


Figure II.20 : éléments de base d'une source de rayon X-type DAR 400

Le contrôle de la puissance d'excitation se fait à l'aide d'un logiciel « X-ray contrôle ».

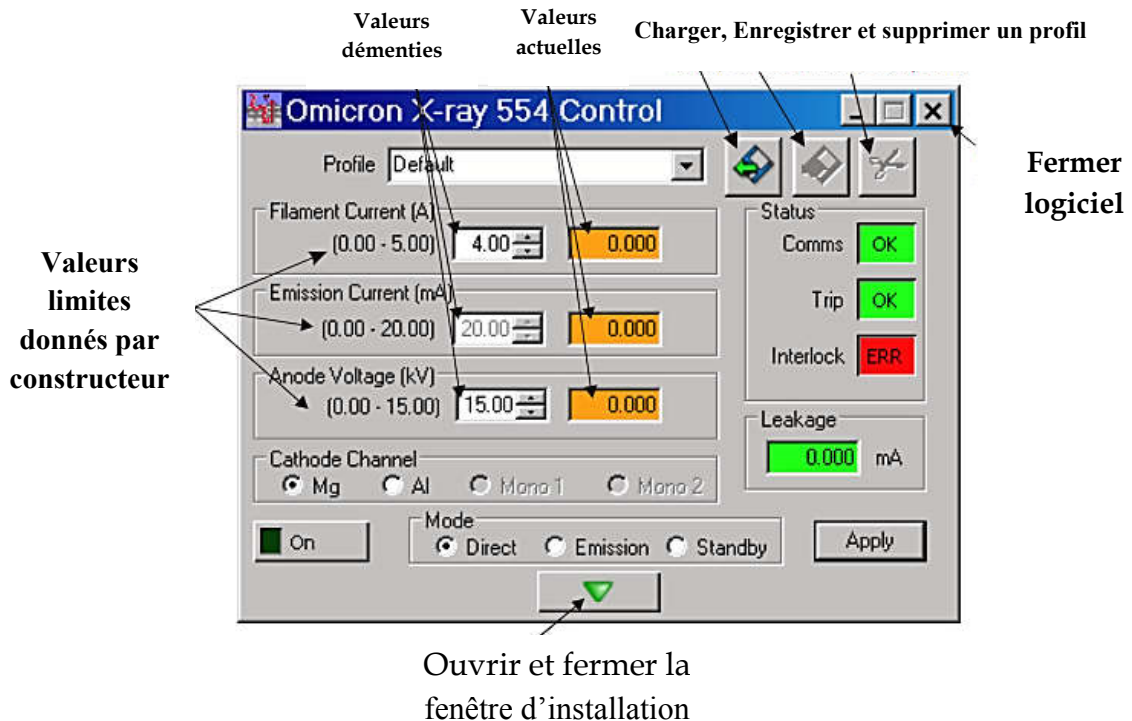


Figure II.21 : Fenêtre de logiciel d'acquisition de rayon X

#### II.2.5.4. Source d'électron (canon à électron):

Le canon à électron qui se compose des éléments suivants :

- un filament en Hexa borure de lanthane (**LaB<sub>6</sub>**)
- un Wehnelt
- une anode.
- alimentations électriques (pour le chauffage du filament, le Wehnelt et l'anode)

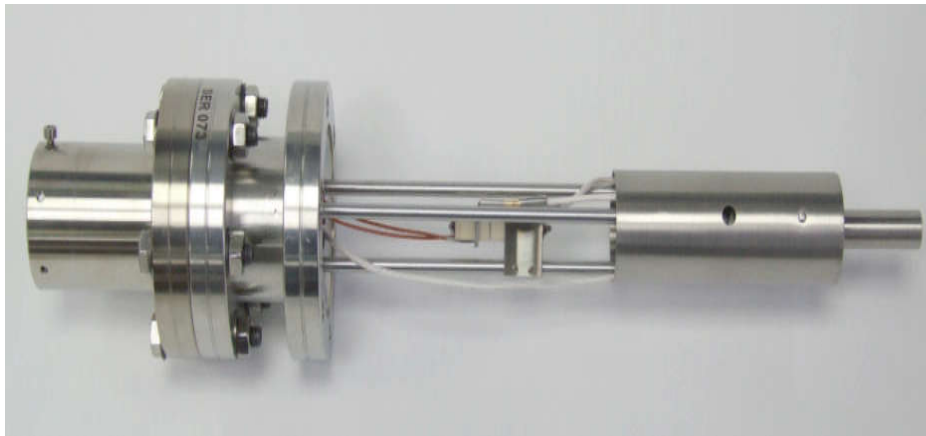


Figure II.22: source des électrons (canon à électrons SL 1000)

Le chauffage du filament conduit à l'émission d'électrons (émission thermoélectronique) qui sont arrachés et focalisés et accélérés par le Wehnelt et l'anode pour former un faisceau électronique monocinétique avec une bonne convergence sur un point d'impact sur l'échantillon d'un diamètre de l'ordre de 1 mm.

#### II.5.1.5. Source de rayonnement (UV):

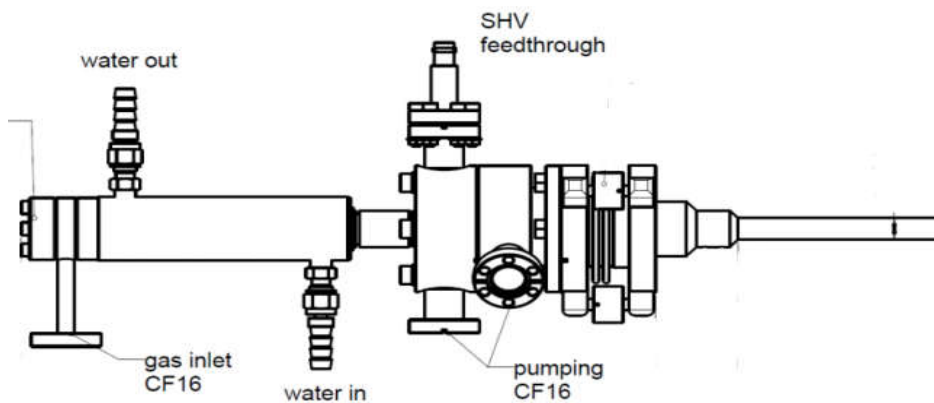


Figure II.24 : La source de rayonnement ultraviolet (HIS13)

On donne quelques indications concernant les propriétés de la source HIS 13 :

- flux photonique  $> 10^{16}$  photons/s
- Faisceau divergent ( $< \pm 1^\circ$ )
- Piezo allumage pour une utilisation facile (ignition)
- Faible maintenance et exploitation en toute sécurité
- Produit de "FOCUS"

## Référence :

- [1] Z. SILVESTRI, D. COLOMBIER, S. MACÉ and P.PINOT “Surface characterization devices and their applications in metrology” France-2010.
- [2] Siegfried Hofmann “Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science”.
- [3] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications, Springer-Verlag (1995)
- [4] John F.Watts John Wolstenholme “An introduction to Surface Analysis by XPS and AES.
- [5] <http://www.sciencefrance.com/techniques/UPS/UPS.html-10/2016>.
- [6] <http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html-10/2016>.
- [7] <http://www.lasurface.com/ups/index.php-10/2016>
- [8] <http://www.lasurface.com/ups/comparaison.php-10/2016>
- [9] A.Nouri, Thèse de Doctorat, Université d’Oran
- [10] M. Fakhri Bencharif magistère « Etude de l’interaction électron-matière par la méthode monte carlo-application sur le GaAs type P » - Université MENTOURI CONSTANTINE-07/2007
- [11] A. OUHAIBI « sensibilité de la spectroscopie AES et EELS dans l’étude des matériaux solides » université d’Oran Es-Seina.
- [12] M.Bousslama, Université de Claude Bernard (1989).
- [13] M. Ghaffour, Thèse de Magister, ENSET d’Oran (2000).
- [14] Z.Lounis ,These de Doctorat ,
- [15] P. Auger : J. Phys. Radium., 6:205, (1925).
- [16] G. Ertl, H.Luth and D.L.Mills “Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science”
- [17] M.F. Chung, L.H. Jenkins Surface Science 22 (1970) 479.
- [18] G.A. Harrower Physics Rev.102 (1956) 340
- [19] K. SIDI MOHAMED « comportement des transitions Auger C-KVV du carbone dans différents matériaux » université d’Oran 2012.
- [15] [http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic\\_and\\_nuclear\\_physics/4\\_1/4\\_1\\_3.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_1/4_1_3.html).
- [19] N. EL JOUHARI - Cours: « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
- [20]. N. EL JOUHARI - Cours : « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
- [21] A. DOUAYAR «Contribution à l’étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l’oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) » UNIVERSITÉ MOHAMMED V –AGDAL Rabat juin-2013.

---

**Chapitre III :**

**Application des  
techniques d'analyse  
spectroscopique sur ZnO  
massif**

---



### III.1. caractérisation par spectroscopie XPS et AES à l'état initial :

#### III.1.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 et cela se fait dans un bain dans une cuve à ultrasons avec l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée.

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 des techniques spectroscopiques bien appropriées de caractérisation telle que; XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et AES, (Auger Electron Spectroscopy). Ces techniques ont été réalisées en utilisant un spectromètre hémisphérique fonctionnant en mode direct  $N(E)$

#### III.1.b. Vérification de la composition chimique de ZnO :

Nous donnons en figures III.1, 2 et 3 les spectres XPS et AES 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).

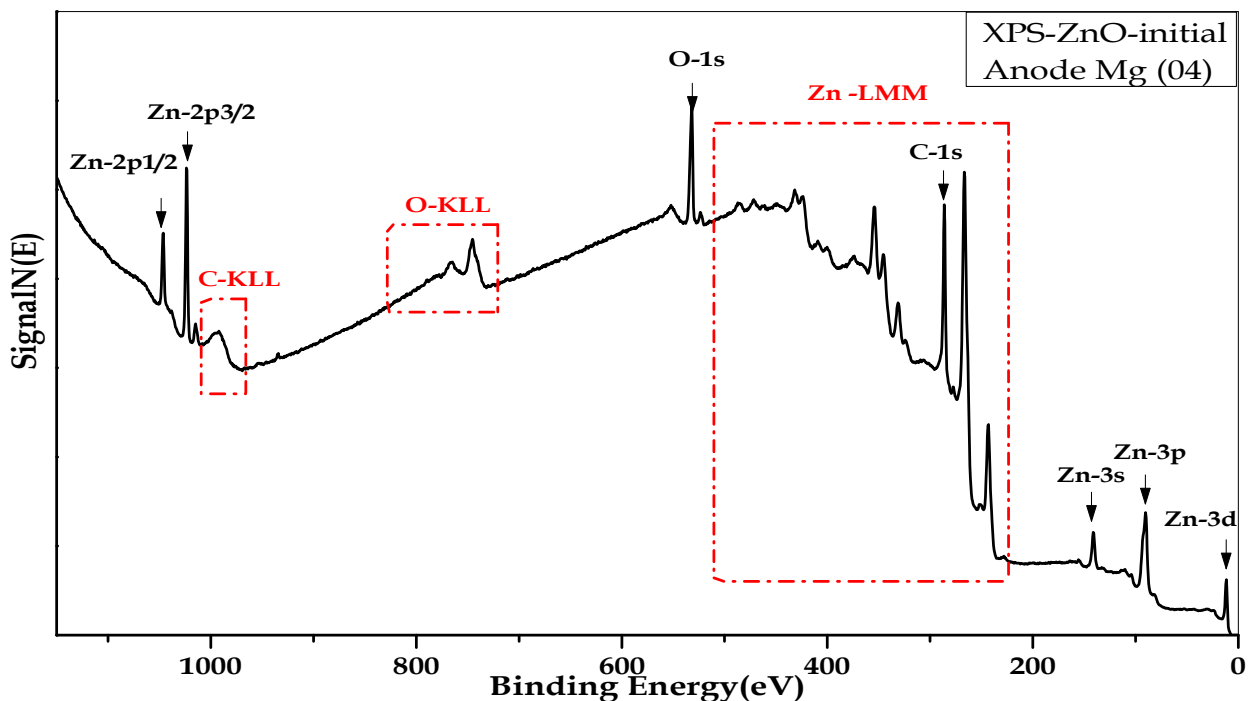


Figure III.1 : spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Mg ( $h\nu = 1253.6\text{eV}$  )

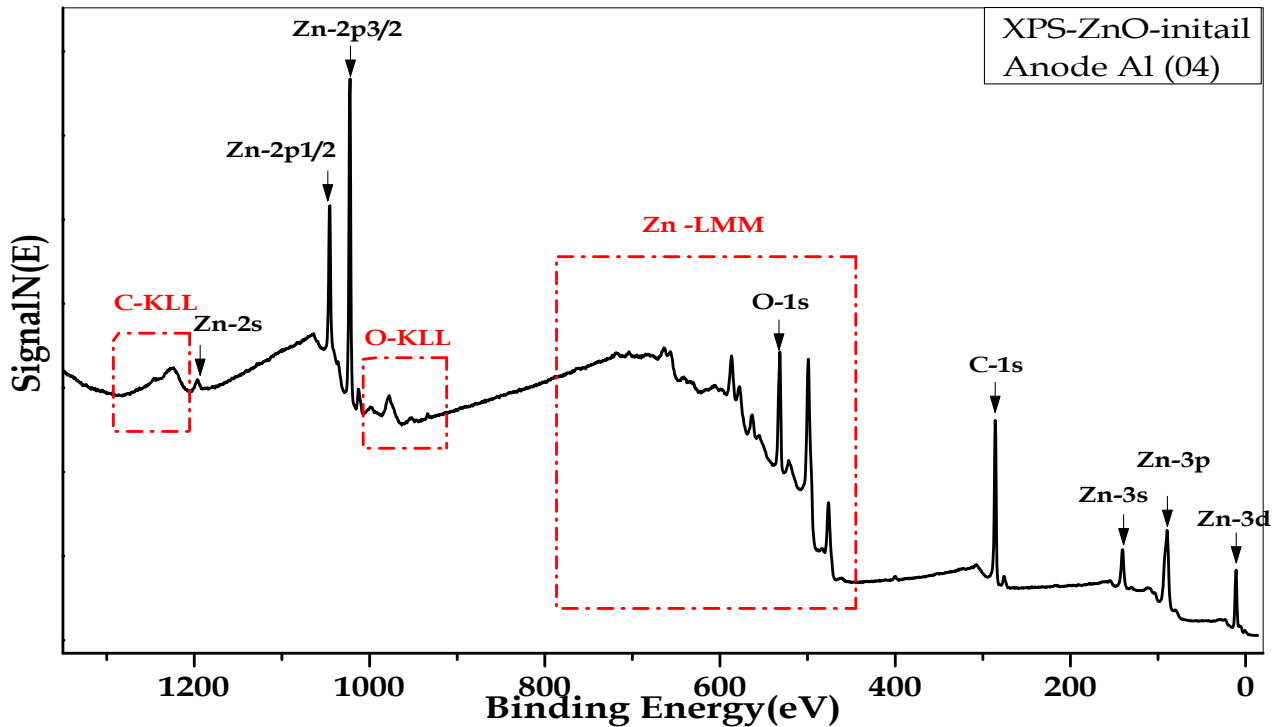


Figure III.2 : spectre XPS général de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Al ( $h\nu = 1486.7\text{eV}$ )

L'enregistrement des spectres révèle la présence des pics de photoélectron de Zinc (Zn-2p<sub>1/2</sub>, Zn-2p<sub>3/2</sub>, 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 III.1 et III.2 l'apparition des pics Auger O-KLL localisés à la même énergie cinétiques (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 dépendent de l'énergie de faisceau d'excitation. Ils obéissent à la relation de conservation de l'énergie.

$$h\nu = E_l + E_C + e\phi.$$

Avec :

$E_l$  : L'énergie de liaison.

$E_C$  : L'énergie cinétique de photoélectron ;

$e\phi$  : Le travail de sortie.

Pour une meilleur sensibilité de la surface ; nous avons enregistré des spectres AES de ZnO à l'état initial en mode direct avec une énergie primaire de 3 KeV (figure III.3).

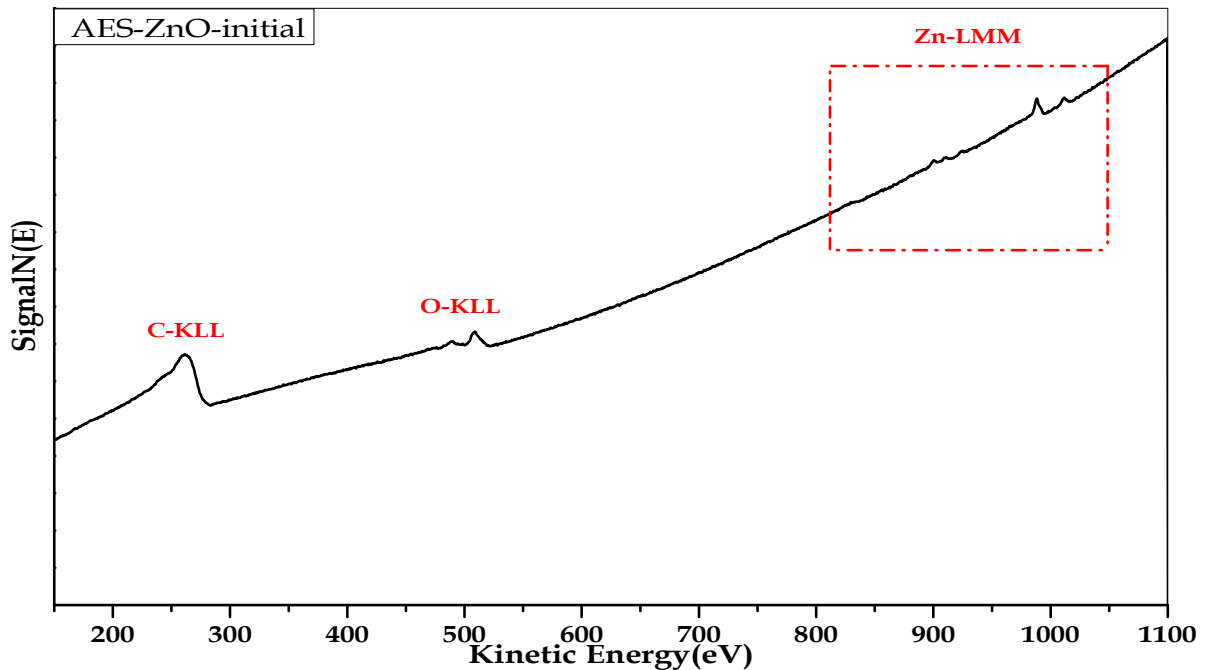


Figure III.3 : spectre AES de ZnO à l'état initial enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et l'énergie d'excitation de 3KeV.

Nous constatons que les différentes transitions Auger de zinc (Zn-LMM) apparaissent au-delà de 900 eV avec une faible intensité parce que la transmission de l'appareil diminue quand l'énergie d'électron Auger augmente.

Aussi nous observons le pic principal qui concerne la transition O-KLL localisé à la énergie cinétiques (508.6eV) et des autres pics de faible intensité localisé à 489.1eV et 473.6 eV.

Nous observons clairement le pic de carbone C-KLL. Ce pic apparait mieux en spectroscopie AES parce que cette technique spectroscopique est très sensible aux éléments légers. Cette observation confirme la contamination de la surface par présence d'impureté de carbone.

les spectres AES enregistrés montrent la présence des pics liés au carbone, ce qui signifie que le traitement ex-situ par l'attaque chimique est insuffisant et un nettoyage in-situ s'impose.

Cette contamination peut être éliminée par des cycles de décapage (bombardement ionique avec l'argon) suivi d'un recuit thermique pour assurer tous un réarrangement des atomes en surface.

## III.2. caractérisation par spectroscopie XPS et AES après le traitement :

### III.2.a. 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 bombarder la surface à l'énergie de  $1.2 \text{ KeV}$  avec un courant ionique de l'ordre de  $6 \mu\text{A}$ . L'aire irradiée est d'un diamètre de 1 cm.

### III.2.b. Recuit thermique de la surface de ZnO :

Le bombardement ionique est suivi d'un recuit thermique à  $150^\circ\text{C}$  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.

### III.2.c. 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 III.4 et III.5.

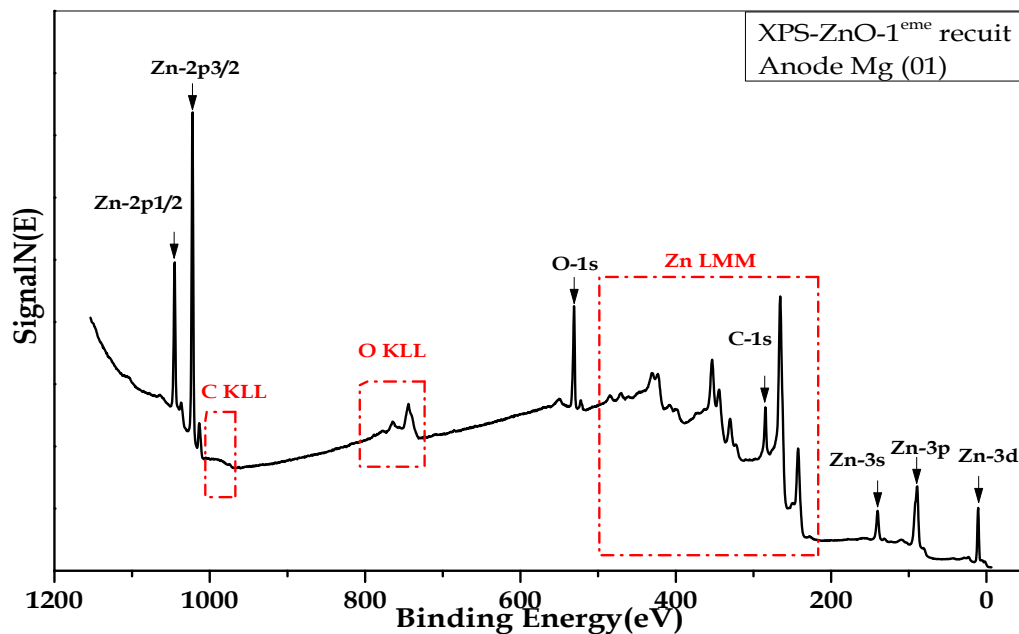
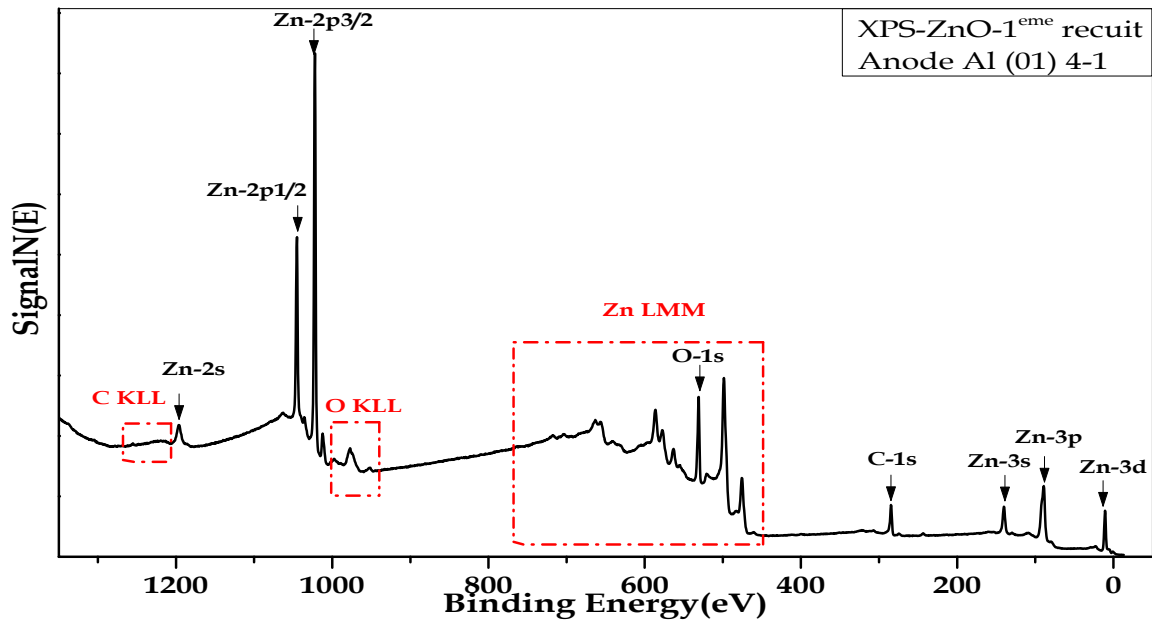


Figure III.4 : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Mg ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ )



**Figure III.5** : spectre XPS général de ZnO après le traitement (bombardement et recuit) enregistré à l'énergie de passage de 50 eV et avec l'anode Al ( $h\nu = 1486.7\text{eV}$  )

Nous remarquons bien la disparition totale du signal de contamination de pic Auger C-KLL. Les pics de photoélectron de Zinc (Zn-2p<sub>1/2</sub>, Zn-2p<sub>3/2</sub>, 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 la sensibilité de la surface à l'environnement chimique.

Nous donnons les différents transitions Auger de Zinc et de l'oxygène dans les *figure III.6 et III.7*. Ces spectres sont enregistrés avec une énergie de passage 50 eV entre les déflecteurs de l'analyseur.

La **figure III.6** montre les différentes transitions Auger du zinc.

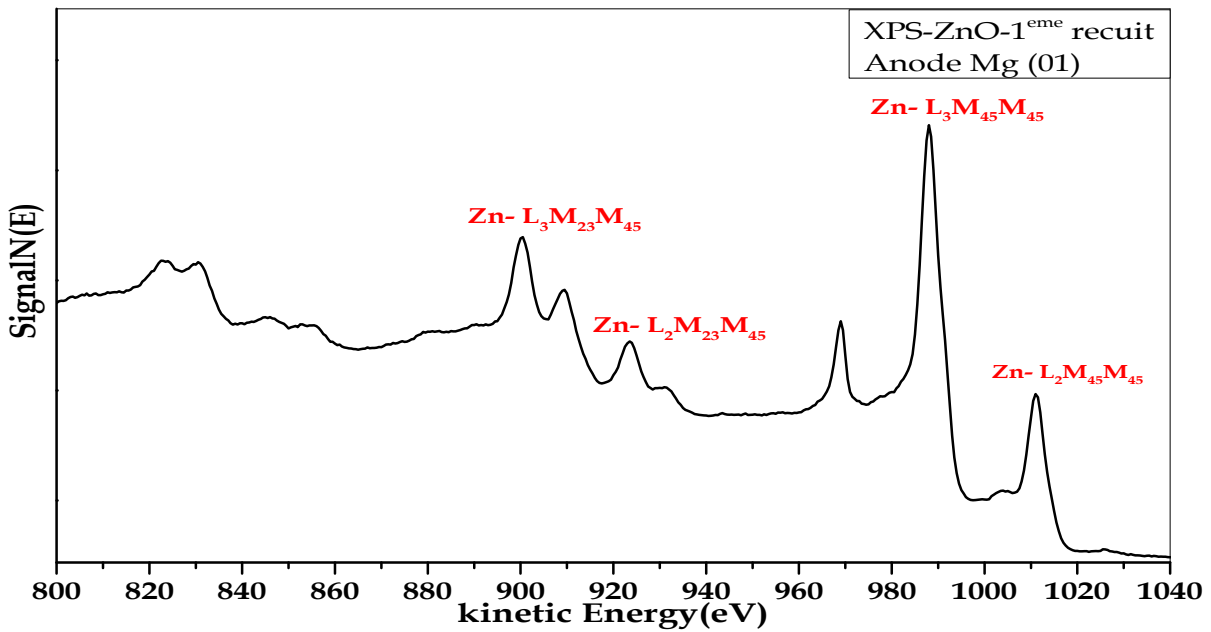


Figure III.6 : les transitions Zn-LMM de ZnO avec une énergie de passage de 50eV

On montre également les différentes transitions Auger liées à l'oxygène de ZnO sur la **figure III.7**. Le pic principal relatif à l'oxygène caractérise la transition Auger O-KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>. Les autres signaux situés aux énergies inférieures concernent les transitions O-KL<sub>1</sub>L<sub>1</sub>, O-KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub>, O-KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub> et O-KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>.

Le pic principal O-KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub> est lié à un processus d'échappement d'électrons Auger avec la participation des niveaux L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> 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 .

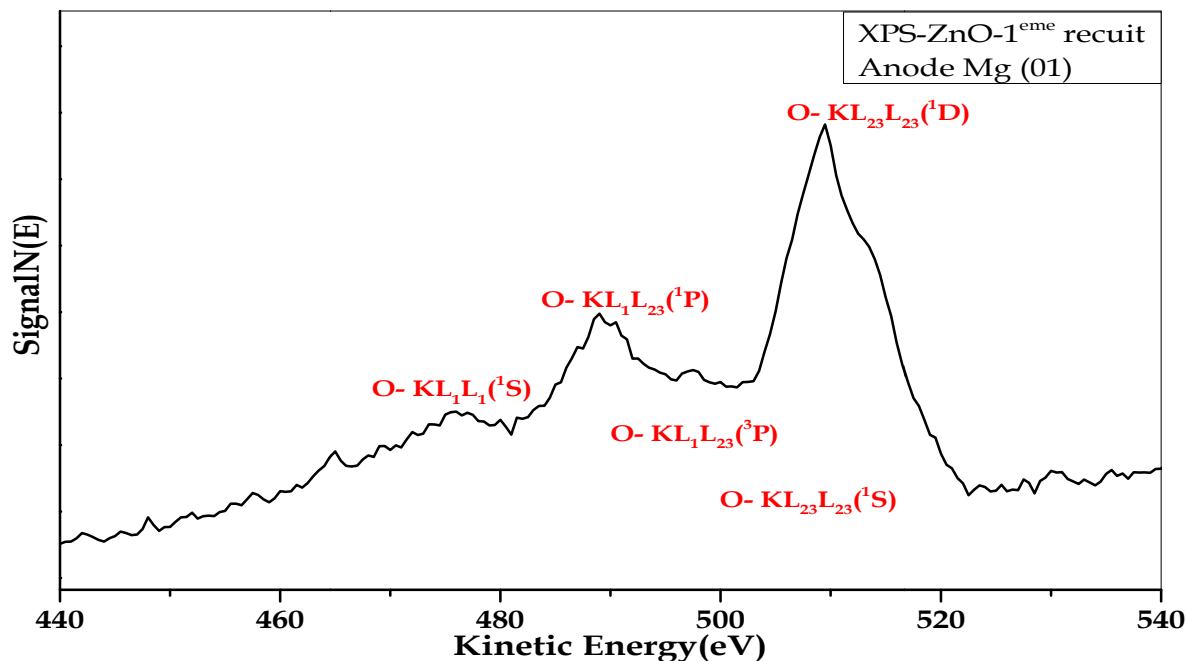


Figure III.7 : les transitions O-KLL de ZnO avec une énergie de passage de 50 eV

### III.3. caractérisation par spectroscopie EELS après le traitement :

Les pics localisés à 18 eV (comme le montre la figure III.8) concernant les pertes d'énergies par plasmons de surface et de volume de ZnO. Ils se superposent malgré la variation de l'énergie primaire  $E_p$ . Ceci est dû à l'influence des pertes d'énergie par transition interbandes.

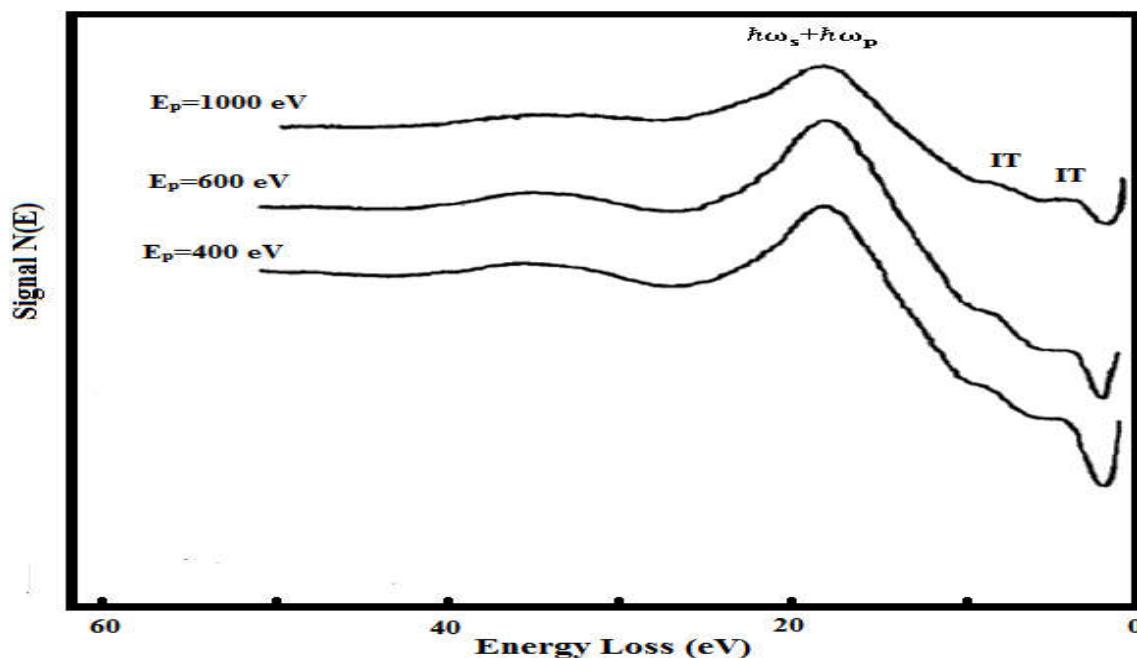


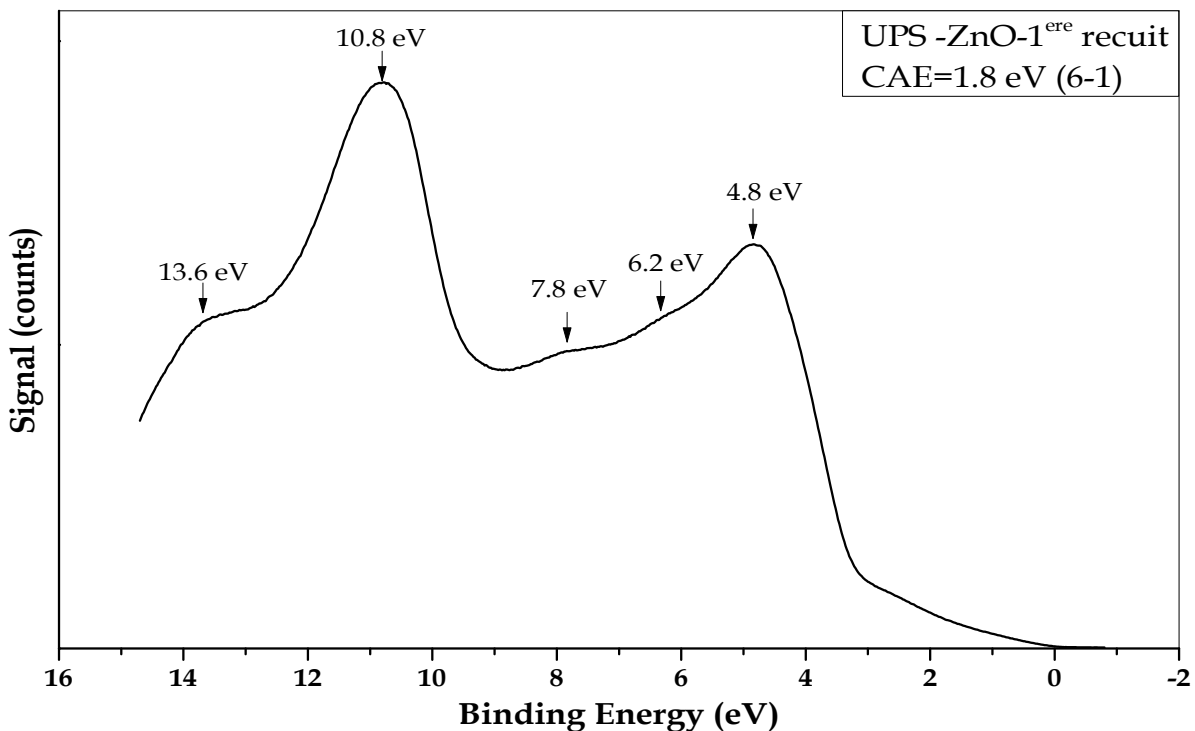
Figure III.8 : Les spectres EELS d'oxyde de zinc, ces spectres ont été enregistrés à différentes énergies primaires  $E_p$ .

La structure et l'emplacement des pics à 18 eV restent inchangés malgré la variation de l'énergie primaire  $E_p$  du faisceau d'électrons. Les pics à 4.8 eV et 9 eV sont reliés aux transitions inter-bandes. Une telle interprétation des résultats est basée sur la variation de l'énergie primaire  $E_p$  de faisceau d'électrons. Nous notons que le but de la variation de l'énergie primaire  $E_p$  est d'essayer de déterminer la nature des pertes énergie. Les spectres EELS enregistrés à  $E_p = 1000$  eV;  $E_p = 600$  eV et  $E_p = 400$  eV montrent le chevauchement des plasmons de volume et de surface à 18 eV. Nous enregistrons les spectres EELS dans les mêmes conditions expérimentales.

L'interaction des électrons primaires et de cible induit l'oscillation collective du plasma électronique de la bande de valence.

### III.4. caractérisation par spectroscopie de photoélectron UV (UPS).

Afin de discuter des résultats de l'EELS, nous donnons dans la **Figure III.9** le spectre UPS, enregistré avec l'émission He-I de 21.2 eV. La spectroscopie UV est une grande sensibilité pour étudier la distribution électronique sur les niveaux de la bande de valences et des niveaux sous-jacents.



*Figure III.9 : Spectre UPS de ZnO obtenu par He-I (21.2 eV)*

On observe des pics localisés aux énergies 4.8 eV, 6.2 eV, 7.2 eV, 10.8 eV et 13.6 eV respectivement. Cette méthode spectroscopique est complémentaire à la spectroscopie de perte d'énergie (EELS). Nous confirmons les pics des transitions interbandes en EELS par les pics qui apparaissent en UPS.



**Images AFM :**

On donne les images AFM montrant la topographie de ZnO à l'état initial et après un traitement physique-chimique en prenant une dimension de 1 $\mu$ m.

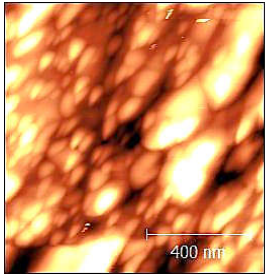
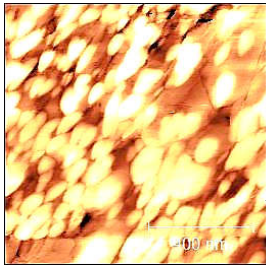
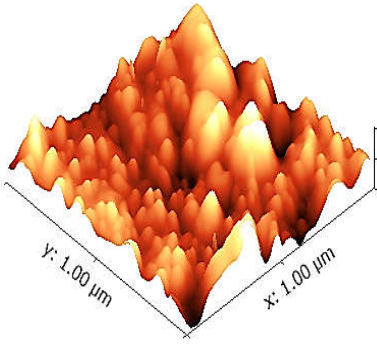
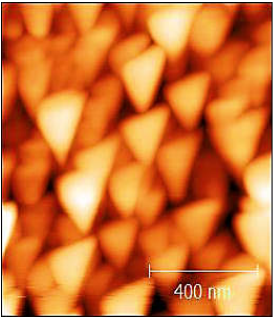

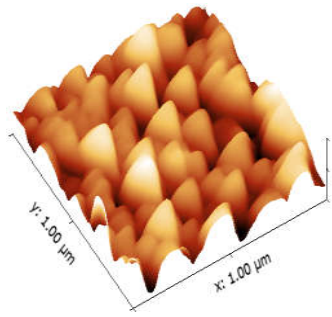
ZnO			
	2D		3D
	z-axis	Phase-contrast	z-axis
<b>Etat initial</b>			
<b>Après traitement phy-chm</b>			
<b>Dimension : 1<math>\mu</math>m</b>			

Figure III.10 : images AFM de ZnO à l'état initial et après un traitement physique-chimique

---

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

---

On a utilisé des méthodes spectroscopiques de grande sensibilité pour analyser la surface de ZnO à savoir AES (Auger Electron Spectroscopy) ; EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ; XPS (X Rays Photoelectron Spectroscopy) et UPS (UV Photoelectron Spectroscopy). Ces méthodes spectroscopiques complémentaires nous ont permis de mettre en évidence des états de distribution électronique responsables des propriétés physiques de ces matériaux.

Les spectroscopies AES et XPS sont d'une grande puissance pour la caractérisation des matériaux de point de vue analyse qualitative. La spectroscopie AES est bien adaptée aux éléments légers alors que XPS est performante pour les éléments lourds. À cet effet nous dégagerons des résultats sur la structure physique et la composition chimique des composés étudiés ZnO. Nous mettons en évidence les possibilités de transition électronique par la spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Ces possibilités de transitions électroniques sont liées directement à la distribution qu'on met en évidence par la spectroscopie UPS (UV Photoelectron Spectroscopy). Étant donné la base énergie 21.2 eV ; nous mettons en évidence la répartition électronique de la bande de valence et des niveaux sous-jacents.

À partir de l'image topographique AFM, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon.