

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de physique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Physique des matériaux
Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Thème

Etude de l'effet du bombardement ionique sur les propriétés de matériaux TCO par des techniques spectroscopiques et microscopiques

Présenté Par :

1) Mr. Chettaf Mohamed Amine

Devant le jury composé de :

Dr. Messaoudi Ilham

UAT.B.B (Ain Temouchent)

Présidente

Dr. El Ahmar Mohamed Hichem

UAT.B.B (Ain Temouchent)

Examinateur

Dr. Hamaida Kheira

UAT.B.B (Ain Temouchent)

Encadrant

Dr. Guezzoul M'hamed

ENP (Oran)

CO-Encadrant

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire Matériaux « labmat » de l'ENPO-MA (Ecole Nationale Polytechnique MAURICE Audin d'Oran.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant des années de labeur.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à ma encadreur madame Hamaida Kheira . Sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, et de m'avoir permis de faire ce travail.

Je remercie sincèrement tous les membres du laboratoire des Technologies Industrielles de l'université de Tiaret, et en particulier Mr. BENMOKHTAR BENSASSI Kadda et Mr. KHARROUBI Bachir, pour avoir fourni des échantillons de haute qualité qui ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : Dr.Messaoudi ilham , d'avoir accepté de présider ce jury. Ensuite à Dr.El Ahmar d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Dédicaces

A mes parents

A mes frères et sœurs

A ma famille

*A tous ceux et celles qui me sont
chers*

ملخص:

عرفت السنوات الأخيرة تطورا هائلا للتكنولوجيا في مختلف الميادين, خاصة منها الإلكترونية و الكهروضوئية. يعزى هذا التطور إلى الخصائص الفريدة التي تتمتع بها بعض المواد من بينها الأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conductive Oxide) TCO. هذه المواد عبارة عن أشباه موصلات بنطاق فجوة واسع ($>3\text{eV}$), تجمع بين خاصيتين في ظاهرهما متناقضتان, الشفافية (خاصية العوازل) و الناقلية (خاصية النواقل) في الآونة الأخيرة عمل الباحثون على تطوير هاته الخاصيتين بالإضافة إلى خصائص أخرى في مواد TCO عن طريق التطعيم بعناصر كيميائية مختلفة أو ابتكار طرق تحضير رقائق TCO أو طرق المعالجة ما بعد التحضير. في هذه الدراسة سنقوم بتسليط الضوء على مدى أهمية القصف الأيوني بالآرغون في تحسين الخواص الكيميائية, الضوئية و المورفولوجية باستعمال طرق توصيف قوية و حساسة, المطيافية (XPS), المطيافية (PL) و مجهر (AFM).

ABSTRACT

Recent years have witnessed a tremendous development of technology in various fields, especially electronic and photovoltaic ones. This development is attributed to the unique properties of some materials, including TCO (Transparent Conductive Oxide).

These materials are semiconductors with a wide bandgap ($>3\text{eV}$), combining two seemingly contradictory properties, transparency (insulators property) and conductivity (conductors property).

Recently, researchers have been working to improve these two properties in addition to other properties in TCO materials by doping with different chemical elements or developing methods for preparing TCO films or post-processing methods.

In this study, we will highlight the importance of argon ion bombardment in improving chemical, optical and morphological properties by using powerful and sensitive characterization techniques, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Photoluminescence (PL) and Atomic Force Microscopy (AFM).

RESUME :

Ces dernières années ont été témoins d'un formidable développement de la technologie dans divers domaines, en particulier ceux de l'électronique et du photovoltaïque. Ce développement est attribué aux propriétés uniques de certains matériaux, dont le TCO (Transparent Conductive Oxide).

Ces matériaux sont des semi-conducteurs à large bande interdite ($>3\text{eV}$), combinant deux propriétés apparemment contradictoires, la transparence (propriété des isolants) et la conductivité (propriété des conducteurs).

Récemment, les chercheurs ont travaillé à développer ces deux propriétés en plus d'autres propriétés en TCO matériaux par dopage avec différents éléments chimiques ou mise au point de méthodes de préparation de films TCO ou de méthodes de post-traitement.

Dans cette étude, nous soulignerons l'importance du bombardement d'ions argon dans l'amélioration des propriétés chimiques, optiques et morphologiques en utilisant des méthodes de caractérisation puissantes et sensibles, la spectroscopie (XPS), la spectroscopie (PL) et la microscopie (AFM).

Mots clés :

Spectroscopie , Microscopie , TCO , Bombardement ionique, Luminescence ,
Composition chimique.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO).....	4
I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralité sur les TCO.....	5
I.3. Notions fondamentales sur les semiconducteurs	7
I.3.1. Généralités.....	7
I.3.2. Classification des matériaux semiconducteurs.....	8
I.3.3. Diagramme énergétique des semiconducteurs de type N et de type P.....	9
I.3.4. Transitions directes et indirectes :	9
I.4. La théorie des TCO	10
I.5. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs	11
I.6. Propriétés électriques des TCO	13
I.6.1. La largeur de la bande interdite des TCO	13
I.6.2. Conductivité.....	13
I.6.3. Dopage de type n.....	14
I.7. Les propriétés optiques des TCO :	15
I.7.1. Les facteurs de performance optique :	15
I.7.1.1. Le facteur de transmission T :	15
I.7.1.2. Le facteur de réflexion R :	16
I.7.1.3. Le facteur d'absorption A:	16
I.7.1.4. Le coefficient d'absorption	16
I.8. Les Applications industrielle TCO	17
I.8.1. Capteurs de gaz	17
I.8.2. Éléments chauffants transparents	17
I.8.3. Revêtements TCO.....	18
I.8.4. Écrans plats	18
I.8.5. Cellules solaires	19
I.8.6. Revêtements sur verre architectural	20
I.9. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés.....	21
I.9.1. Oxyde de Zinc ZnO.....	21
I.9.1.1. Propriétés générales du ZnO	22
I.9.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO.....	22
I.9.1.2. Structure électronique de bande.....	24
I.9.1.3. Propriétés électriques	25
I.9.1.4. Propriétés optiques :	26
I.9.2. Dioxyde d'étain SnO ₂	27
I.9.2.1. Propriétés générales de SnO ₂	28
I.9.2.2. Propriétés cristallographiques :	28
I.9.2.3. Structure électronique de bande.....	29
I.9.2.4. Propriétés électriques :	30
I.9.2.5. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain :	30
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	32

II.2. Méthodes de dépôts de couches minces.....	33
II.2.1. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) :	34
II.2.2. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	34
II.2.2.1. Technique de dépôt « Spray pyrolysis » :	34
II.2.2.2. Principe :	35
II.2.2.3. Processus de dépôt :	36
II.2.2.3.1. Génération de l'aérosol.....	36
II.2.2.3.2. Transport de l'aérosol	36
II.2.2.4. Décomposition du précurseur	36
II.2.2.5. Paramètre du dépôt :	37
II.2.2.5.1. Solution précurseur	37
II.2.2.5.2. Température de dépôt.....	37
II.2.2.5.3. Solvent.....	37
II.2.3. Préparation de couche mince SnO ₂	38
II.2.4. Préparation de couche mince ZnO.....	38
II.3. Techniques de caractérisation.....	38
II.3.1. La spectroscopie XPS :	38
II.3.1.1. Principe de la photoémission	38
II.3.1.2. Instrumentation : Description du bâti ultravide (système UHV)	40
II.3.1.3. La source d'excitation de R-X.....	43
II.3.1.4. L'analyseur hémisphérique Argus :	46
II.3.2. Bombardement ionique :	47
II.3.3. La spectroscopie de photoluminescence PL.....	49
II.3.3.1. Principe	49
II.3.3.2. Instrumentation	50
II.3.4. La microscopie (AFM)	50
II.3.4.1. La technique de microscopie de force atomique	51
II.3.4.2. Principe :	51
II.3.4.3. Modes de scan	52
II.3.4.3.1. Mode statique.....	52
II.3.4.3.2. Mode dynamique.....	52
II.3.4.4. Traitement des images	53
II.3.4.5. Equipement AFM « Nanosurf FlexAFM »	55
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION..... 56	
III.1. Introduction.....	57
III.2. Détails expérimentaux :.....	57
III.2.1. Processus de bombardement ionique	57
III.2.2. Détails de caractérisation.....	57
III.3. L'effet de bombardement ionique sur couche mince ZnO	58
III.3.1. Les résultats XPS :	58
III.3.2. Les résultats PL :	62
III.3.3. Les résultat AFM :	64
III.4. L'effet de bombardement ionique sur couche mince SnO₂.....	66
III.4.1. Les résultats XPS.....	66
III.4.2. Les résultats PL :	69

III.4.3. Les résultat AFM : 70

CONCLUSION GENERALE 72

REFERENCES 73

Chapitre I:..... 73

Chapitre II:..... 76

Chapitre III: 77

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments avec des cases marquant les cations pertinents pour un matériau oxyde conducteur transparent. [4].....	6
Figure I. 2: Représentation schématique des bandes électroniques des trois grands types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.....	7
Figure I. 3:Les éléments du tableau périodique pour former un possible semiconducteur.	8
Figure I. 4 : Diagramme énergétique d'un semiconducteur de type n et de type p.....	9
Figure I. 5 : Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)	10
Figure I. 6: Diagramme montrant le rôle de la grande bande interdite dans la transmittance de la lumière visible.	11
Figure I. 7: Illustration schématique des états électroniques dans le TCO.	14
Figure I. 8: Schéma illustré la structure de bande d'un TCO dopé p (ZnO :Al).....	15
Figure I. 9 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂ [38].....	17
Figure I. 10:L'architecture d'un écran à cristaux liquides (LCD) [41].....	19
Figure I. 11: Diagramme d'une cellule à hétérojonction [42]	20
Figure I. 12: Les trois géométries de ZnO : Wurtzite (B4), blende zinc (B3), Rocksalt(B1)[46]	22
Figure I. 13: Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de ZnO et O [49].....	23
Figure I. 14:Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.	25
Figure I. 15 : Dispersion des indices de réfraction n ₀ (a), n _e (b).....	27
Figure I. 16 :Oxyde d'étain (ZnO) massif sous forme naturelle (a) , poudre (b) et massif (c)	27
Figure I. 17 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).[60].....	29
Figure I. 18 : Structure de bandes de SnO ₂ [65].....	29
Figure I. 19: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor.....	30

Chapitre II:

Figure II. 1 : Schéma de différentes techniques de dépôts de couche mince.....	34
Figure II. 2: schéma descriptif du principe de spray.....	35
Figure II. 3 : Présentation des différents processus spray en fonction de température \$*	37
Figure II. 4: Schéma de principe de l'effet photoélectrique en XPS.	39
Figure II. 5: Schéma de principe d'une mesure de photoémission.[7].....	40
Figure II. 6: Représentation schématique d'une analyse de surface sous ultravide (UHV).	40
Figure II. 7 : Image des équipements du système UHV-scientaomicron, installé au niveau du laboratoire matériaux « LABMAT » -ENP-MA Oran.	42
Figure II. 8: Sources de rayons X à double anode (Mg et Al). [10].....	43
Figure II. 9: éléments de base d'une source de rayon X-type DAR 400.....	45
Figure II. 10: Fenêtres du logiciel d'acquisition (X-ray control)	45
Figure II. 11 Schéma des équipements d'un spectromètre Argus -Scientaomicron.....	47
Figure II. 12: Source à ions ISE 5.....	48
Figure II. 13: Schéma de la source d'ions ISE5.	48
Figure II. 14: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.	49
Figure II. 15: Equipement de la PL.....	50
Figure II. 16: Schéma du principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)	52
Figure II. 17: Schema du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique	53
Figure II. 18: fenêtres principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Nonasurf 3000.....	54
Figure II. 19: Equipement du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).....	55

Chapiter III:

Figure III. 1 : spectre XPS générale du film ZnO à l'état initial (a) et après le bombardement ionique, enregistré en utilisant l'anode Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$).....	59
Figure III. 2 : A, B, C, D les pics de photoélectrons des états 2p, 3s et 3p de Zinc , 1s de carbone (C 1s) et 1s d'oxygène (O 1s), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon.	61
Figure III. 3: Transitions Auger de zinc et d'oxygène enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon.....	62
Figure III. 4 : (I) spectre de photoluminescence à température ambiante de couche minces de enregistrées avant (a) et après (b) le bombardement ionique à l'argon. (II) et (III) l'amplification des émissions de proche UV et de proche IR respectivement.....	64
Figure III. 5 : diagramme des niveaux d'énergies montrant certains des principaux niveaux des défauts dans le ZnO.	64
Figure III. 6 : Images AFM (2D) et (3D) de ZnO de dimension (2 μm) enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon.....	65
Figure III. 7: spectres général XPS de film SnO2 enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon.....	66
Figure III. 8: A, B, C, D et E les pics de photoélectrons des états 3p, 3d et 4d de l'étain (Sn 3p, Sn 3d et Sn 4d) et 1s de carbone (C 1s) et 1s d'oxygène (O 1s), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$).....	68
Figure III. 9: Les pics de transition Auger de carbone (C KLL), d'oxygène (O KLL) et de l'étain (Sn MNN), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon, en utilisant l'anode Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)	69
Figure III. 10 : Spectre PL à la température ambiante de film SnO2 avec la déconvolution Gaussienne.	70
Figure III. 11 : les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (5 et 1 μm) de SnO2 à l'état initial (après préparation) et après le bombardement ionique à l'argon. Sa est la rugosité moyenne calculés à partir d'image AFM 2D ou 3D en utilisant le software de traitement « Gwyddion »	71

Liste des tableaux

Chapitre I :

<i>Tableau I. 1 Comparaison des facteurs de mérites de différents oxydes transparents conducteurs. .</i>	<i>12</i>
<i>Tableau I. 2 : Largeurs des bandes interdites (gap) de quelques TCO.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau I. 3: propriétés fondamentales des trois oxydes étudiés [43].</i>	<i>21</i>
<i>Tableau I. 4:Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.</i>	<i>24</i>
<i>Tableau I. 5:</i>	<i>26</i>

Chapitre II :

<i>Tableau II. 1 : Energie et largeurs des raies $K\alpha$ des différentes anodes [10,11].</i>	<i>44</i>
<i>Tableau II. 2: comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM.....</i>	<i>53</i>

Chapitre III :

<i>Tableau III. 1 : Composition chimique en surface de film ZnO avant et après le bombardement ionique....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau III. 2: Energies de liaisons des pics attribués aux états électroniques de Zn, O et C.....</i>	<i>60</i>
<i>²Tableau III. 3 : Composition chimique en surface de film SnO₂ avant et après le bombardement ionique.</i>	<i>67</i>
<i>Tableau III. 4 : Energie de liaisons des pics attribués à les états électroniques de Sn, O et C.</i>	<i>67</i>

Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont longtemps attiré l'attention des chercheurs en raison de ses diverses applications dans la science et l'industrie. En effet, la bonne conductivité et la haute transparence rendent les matériaux TCO adaptés à une large gamme des dispositifs modernes, notamment les écrans tactiles, l'électronique portable, l'électronique flexible, l'optique, les capteurs biochimiques/environnementaux, les chauffages transparents, les fenêtres multifonctionnelles et les cellules solaires. La demande pour toutes ces technologies ne cesse d'augmenter dans le monde développé. Pour réaliser ces applications avec une haute qualité et des performances fiables, de nombreuses recherches récentes ont été faites pour améliorer les propriétés chimiques, électriques, électroniques, optiques et morphologiques des surfaces TCO en étudiant l'effet des méthodes et des conditions de préparation, l'effet de la nature et du pourcentage des dopants et l'importance des processus de post-traitement.

Bien que la transparence et la conductivité électrique soient intrinsèquement contradictoires, les TCO possèdent les deux propriétés simultanément. Ces matériaux ont une transmission optique élevée aux longueurs d'onde visibles (400-800nm) et une conductivité électrique proche de celle des métaux. D'autre part, les matériaux TCO sont des semiconducteurs de type n à large bande interdite directe (>3 eV), leur permettant d'être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques.

Le nettoyage et le recuit thermique des surfaces en ZnO sont une étape critique dans la fabrication de dispositifs fiables. De nombreux procédés de nettoyage et de recuit thermique de la surface de ZnO sont mentionnés comme par exemple le nettoyage au solvant organique, le bombardement avec des ions argon, le recuit à haute température, le traitement UV-ozone, le traitement au plasma d'oxygène, traitement de nettoyage au plasma à l'hélium et traitement au plasma azote-hydrogène. En fait, ces traitements sont importants pour ajuster l'état de surface et d'améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux TCO.

Les propriétés physiques du matériau dépendent de la distribution électronique en fonction de l'énergie mise en évidence par la caractérisation spectroscopique. Nous adoptons des techniques de caractérisation spectroscopique pour mettre en évidence la

composition chimique, la structure électronique de la bande de valence, l'origine des émissions optiques et la morphologie des surfaces des matériaux SnO₂ et ZnO. Nous utilisons alors à cet égard les techniques XPS (X-Rays Photoelectron Spectroscopy), PL (photoluminescence) et AFM (Atomic Force Microscopy).

Cette mémoire est composée de trois chapitres. Le premier chapitre est une présentation générale des propriétés des matériaux TCO étudiés 'SnO₂ et ZnO' et leurs applications intéressantes dans le domaine photovoltaïque et optoélectronique.

Le deuxième chapitre montre les techniques expérimentales d'élaboration des oxydes et de caractérisation spectroscopique et microscopique. Ce chapitre comporte aussi une vue générale sur les principes physiques des techniques de caractérisation en montrant l'importance de l'usage du spectromètre hémisphériques de haute sensibilité à 128 canaux.

Dans le troisième chapitre, nous traitons, à partir des résultats scientifiques, l'efficacité de bombardement ionique à l'argon en vue de l'amélioration des propriétés chimiques, morphologiques et optiques des films SnO₂ et ZnO.

Finalement, nous terminons cette mémoire par une conclusion général.

Chapitre I : Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

I.1. Introduction

Les *TCO* tels que ZnO , SnO_2 et In_2O_3 font l'objet d'une grande recherche en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles : la bonne conductivité électrique, la forte transmission dans le domaine du visible et la bonne résistance mécanique. Plusieurs travaux de recherche se focalisent sur les *TCO* pour réaliser des couches minces de bonnes performances afin de répondre aux besoins technologiques de l'électronique, l'optoélectronique et la photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence les propriétés structurales, électroniques, optiques et électriques des deux matériaux *TCO*, ZnO , SnO_2 et In_2O_3 . Nous allons également présenter leurs principales applications dans les domaines photovoltaïques et optoélectroniques.

I.2. Généralité sur les TCO

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux. La **figure I.1** montre les éléments typiques pour constituer des *TCO*. Le premier *TCO* étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium (CdO) en 1907 par K. Badeaker. Il a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [1]. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain (SnO_2) en 1931 et 1942. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé à l'étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka.

Plus tard, de nombreux oxydes binaires ont été synthétisés avec des bonnes propriétés de conductivité électrique et transparence tels TiO_2 , In_2O_3 , CdO , Ga_2O_3 , Tl_2O_3 , PbO_2 et Sb_2O_5 [2,3]. Durant les années 2000, les recherches sur les *TCO* se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que Cd_2SnO_4 , $CdSnO_3$, $CdIn_2O_4$, Zn_2SnO_4 , $MgIn_2O_4$, $CdSb_2O_6$ dopé Y , $ZnSnO_3$, $GaInO_3$, $Zn_2In_2O_5$ et $In_4Sn_3O_{12}$ [3]. Sur cette large gamme, In_2O_3 dopé Sn (*ITO*), SnO_2 dopé F (*FTO*) et ZnO dopé In (*IZO*) ou dopé Al (*AZO*) sont devenus les *TCO* les plus

utilisés dans l'industrie actuelle avec des propriétés électriques et optiques intéressantes. Le coût élevé de l'indium est un inconvénient pour l'ITO, alors que le *FTO*, *IZO* et *AZO* sont beaucoup plus rentable.

Tableau périodique des éléments avec des cases marquant les cations pertinents pour un matériau oxyde conducteur transparent. Les cases sont colorées et marquées avec des légendes : orange pour 'Depuis ~1995', rouge pour 'Depuis ~1440', et jaune pour 'Depuis 1907'. Les éléments concernés sont principalement Zn, Sn, In, et Sb.

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments avec des cases marquant les cations pertinents pour un matériau oxyde conducteur transparent. [4]

Les matériaux *TCO* tels que ZnO , SnO_2 et In_2O_3 sont des semi-conducteurs à large gap ($>3eV$). Ils sont utilisés comme électrodes transparentes dans les applications commerciales telles que les dispositifs d'affichage et d'éclairage [5]. Bien que la transparence et la conductivité électrique soient intrinsèquement contradictoires, les *TCO* possèdent les deux propriétés simultanément. Ces matériaux ont une transmission optique élevée aux longueurs d'onde visibles (400-800 nm) et une conductivité électrique proche de celle des métaux, souvent induite par dopage avec d'autres éléments. Ils reflètent les longueurs d'onde du proche infrarouge et infrarouge [6]. Etant donné que les bandes interdites de ces matériaux se situent dans la région de longueur d'onde ultraviolette, ils absorbent très peu la lumière visible. Ces propriétés uniques rendent les *TCO* largement appliqués dans l'électronique actuelle qui nécessite un accès optique derrière les circuits électriques. La croissance de couche mince *TCO* sur un substrat est d'une faible résistivité électrique ($\sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega.cm$) et d'une bonne transparence optique vis-à-vis de la lumière visible ($>80\%$ de transmittance), à cause de sa large bande interdite ($>3,0eV$). Son faible coût, sa durabilité élevée et sa non-toxicité font du ZnO par exemple une alternative intéressante à l'ITO couramment utilisé [7]. ZnO à un gap direct et d'une grande énergie de liaison à l'exciton libre de sorte que les processus d'émission excitonique peuvent persister au-dessus de la température ambiante [8]. Le défi de *TCO*, ZnO par exemple, est

d'étudier les meilleurs dopants métalliques et les teneurs optimales en dopants, afin d'optimiser la conductivité électrique. Un dopage efficace des éléments du groupe III de ZnO pourrait réduire considérablement la résistivité et améliorer les performances des applications électroniques et optoélectroniques [9].

I.3. Notions fondamentales sur les semiconducteurs

I.3.1. Généralités

Les semi-conducteurs sont généralement des solides monocristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de la température et le dopage (l'introduction d'impuretés dans la matrice cristalline). Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. À la température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre 10^{-2} et $10^9 \Omega.cm$, valeurs intermédiaires entre celles des bons conducteurs électriques ($10^{-6} \Omega.cm$) et celles des matériaux isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.cm$). [10]

On donne une représentation schématique de la distribution électronique dans la bande de valence et celle de conduction pour les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Pour les conducteurs il y a chevauchement des bandes, alors que pour les semi-conducteurs et isolants ; les bandes sont séparées par un gap E_g .

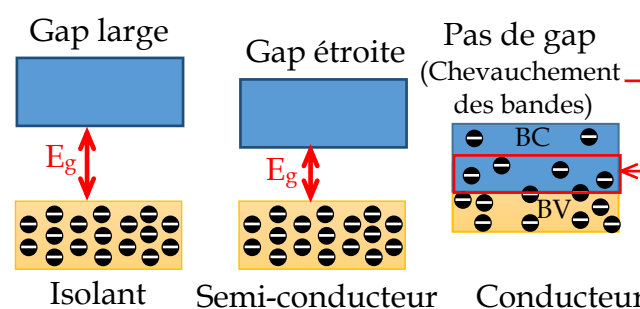


Figure I. 2: Représentation schématique des bandes électroniques des trois grands types de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

I.3.2. Classification des matériaux semiconducteurs

En général, les éléments liés aux matériaux semi-conducteurs sont les éléments qui se trouvent entre la 2ème colonne (II) et la 6ème colonne du tableau périodique, comme indiqué en figure I.3.

❖ Les semi-conducteurs simples sont composés d'espèces uniques d'atomes, tels que le silicium (Si), le germanium (Ge). Les semi-conducteurs composés comprennent par exemple l'étain (Sn) dans la colonne (IV) et le sélénium (Se) ou le tellure (Te) dans la colonne VI du tableau périodique.

❖ Les semi-conducteurs binaires sont en général classés de la façon suivante:

- *Les composés de type III-V* : ils résultent de la liaison entre un élément de la colonne III et un élément de la colonne V comme par exemple InP , $InSb$, $GaAs$, $InAs$, GaP etc...

- *Les composés de type II-VI* : ils résultent de la liaison entre un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI comme par exemple ZnO , ZnS , $ZnSe$, $CdTe$, etc ...

❖ Il existe également plusieurs combinaisons qui impliquent plus de deux éléments.

Les semi-conducteurs ternaires ($InGaAs$, $AlGaAs$, $GaAsN$, ...etc), quaternaires ($InGaAsP$, $AlGaAsP$, $GaAsSbN$, ...etc) et même quinaires ($GaInAsSbP$, $GaInNAsSb$, ...etc).

❖ Des semi-conducteurs d'autres classes existent également, tels que les semi-conducteurs à Oxyde (TiO_2 , CuO , CuO_2) et les semi-conducteurs organiques (Tétracène, Anthracène, Fullerène...etc)

IIB		IIIA		IVA		VA		VIA	
						7 N Nitrogen	8 O Oxygen		
		13 Al Aluminium		14 Si Silicon		15 P Phosphorus		16 S Sulfur	
30 Zn Zinc		31 Ga Gallium		32 Ge Germanium		33 As Arsenic		34 Se Selenium	
48 Cd Cadmium		49 In Indium				51 Sb Antimony		52 Te Tellurium	
80 Hg Mercury									

Figure I. 3: Les éléments du tableau périodique pour former un possible semiconducteur.

I.3.3. Diagramme énergétique des semiconducteurs de type N et de type P

Dans un semi-conducteur de type N , les atomes dopants sont en substitution des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction comme le montre la figure suivante : [13]

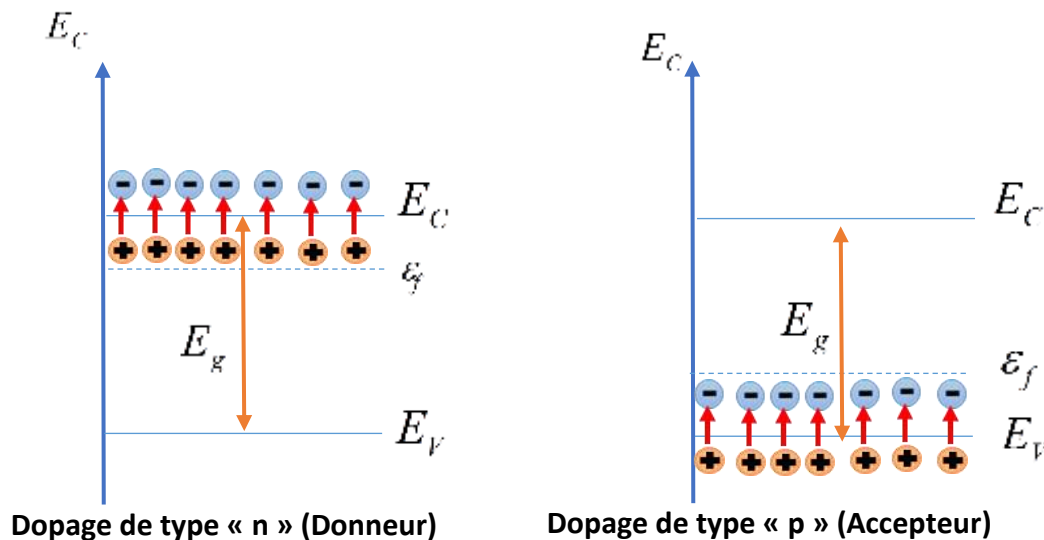
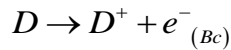


Figure I. 4 : Diagramme énergétique d'un semiconducteur de type n et de type p

L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction. Le rôle des lacunes d'oxygène dans les oxydes métalliques qui nous intéressent SnO_2 et ZnO peut jouer le même rôle dans ce sens.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p , les éléments dopants présentent un manque d'électron par rapport à la matrice. Le dopant capte un électron de la bande de valence selon le mécanisme ($A + e^-_{(Bv)} \rightarrow A^-$) ce qui augmente le nombre de charges positives dans la bande de valence et déplace le niveau de Fermi vers le bas de la bande de valence. [14]

I.3.4. Transitions directes et indirectes :

La transition est directe lors de l'absorption d'un photon par le semiconducteur. La transition se fait du point maximum d'énergie de la bande de valence vers le point minimum d'énergie de la bande de conduction.

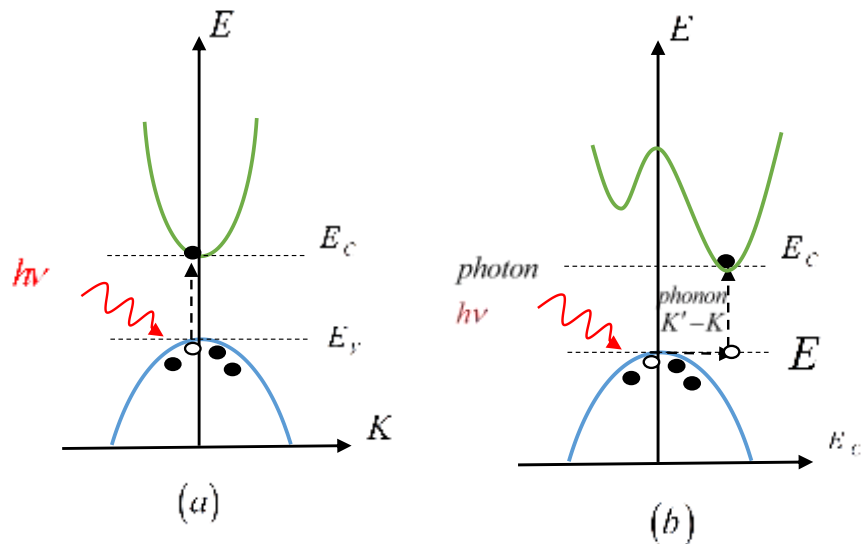


Figure I. 5 : Structure de bande à gap direct (a) et indirect (b)

Dans le cas d'une transition indirecte, le minimum d'énergie de la bande de conduction est situé à une valeur autre de K (facteur de structure) par rapport au maximum d'énergie de la bande de valence.

La détermination expérimentale du seuil d'absorption optique d'un matériau semi-conducteurs est un moyen simple de déterminer la valeur de l'énergie de gap.

I.4. La théorie des TCO

Pour qu'un oxyde métallique soit transparent, il doit transmettre des photons dans le domaine visible. Comme le montre la **figure I.6**, une bande interdite (E_g) plus grande que l'énergie des photons entrants dans le spectre visible signifie que les photons ne possèdent pas l'énergie nécessaire pour exciter les électrons du maximum de la bande de valence (VBM) au minimum de la bande de conduction (CBM), et donc rendre le matériau transparent.

Donc, la bande interdite détermine la transparence d'un matériau qui est importante dans les applications optoélectroniques et photovoltaïques où les TCO peut être appliqué très bien comme fenêtre optique dans le visible.

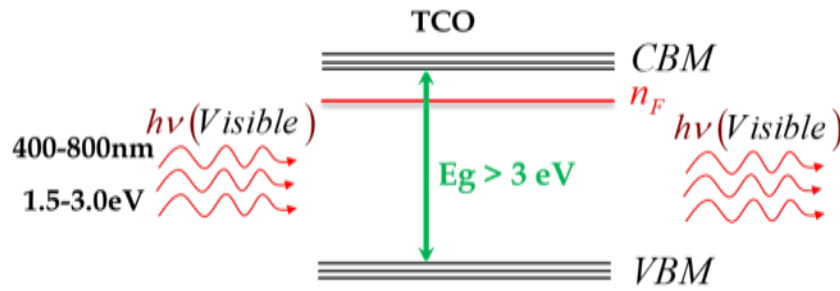


Figure I. 6: Diagramme montrant le rôle de la grande bande interdite dans la transmittance de la lumière visible.

Pour qu'un oxyde métallique transparent soit également conducteur, certains changements doivent être apportés à la structure de la bande. Pour permettre la conductivité, les électrons ont besoin d'états proches du CB pour effectuer facilement des transitions afin de pouvoir conduire un courant. Sans excès d'électrons, pour une excitation thermique à température ambiante, E_g pourrait être trop grand pour exciter suffisamment d'électrons vers le CB où la conduction se produirait. Avec un excès d'électrons, cependant, des niveaux de donneurs supplémentaires sont créés à proximité du CBM et par excitations thermiques, il est désormais possible d'occuper des états dans la CB.

I.5. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique. Le TCO est caractérisé par un bon facteur de qualité Q défini par le rapport entre la conductivité σ et l'absorbance optique dans le visible A :

$$Q = \frac{\sigma}{A} = -R_s [\ln(T + R)]^{-1} = T \sigma d \quad (\text{I. 1})$$

Avec :

- ✓ σ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$] conductivité électrique.
- ✓ A [cm^{-1}] coefficient d'absorption
- ✓ R_s [$\frac{\Omega}{\square}$] résistance par carrée (résistance surfacique).

- ✓ T [%] transmission totale dans le visible.
- ✓ R [%] réflectivité totale dans le visible.
- ✓ d [cm] épaisseur du film.

Le tableau I.1 donne les facteurs de qualité de quelques oxydes. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor ($ZnO:F$) a le meilleur facteur de qualité. [17]

Matériaux	Résistance carrée (Ω/\square)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Facteur de mérite (Ω^{-1})
$ZnO:F$	5	0,03	7
$ZnO:Al$	3,8	0,05	5
$ZnO:Ga$	3	0,12	3
$ZnO:B$	8	0,06	2
$ZnO:In$	20	0,20	0,4
$SnO_2:F$	8	0,04	3
$SnO_2:Sb$	20	0,12	0,2
$In_2O_3:Sn$	6	0,04	4

Tableau I. 1 Comparaison des facteurs de mérites de différents oxydes transparents conducteurs.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO [18].

I.6. Propriétés électriques des TCO

I.6.1. La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3 et 4,6 eV (tableau I.2):

TCO	gap (eV)
SnO ₂	(3.6-4,2)
ZnO	(3.2-3,3)
ITO (In ₂ O ₃ :Sn)	4,2
ZTO(In ₂ O ₃ :Zn)	> 3

Tableau I. 2 : Largeurs des bandes interdites (gap) de quelques TCO.

I.6.2. Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en (cm^{-3}), de la mobilité μ de ces charges en ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule (I-9)). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en ($\Omega .cm$).

$$\sigma = q n_v \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I. 2})$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité ρ par l'épaisseur de la couche (d) suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I. 3})$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n . L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince présentent une structure substoechiométrique. Des défauts ponctuels tel que les lacunes d'oxygène (notées V_o) apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} ($x=0 ;1$) pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés

juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [19-20]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2}\ \Omega.\text{cm}$ [21] et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2}\ \Omega.\text{cm}$ [22]. De plus, des études menées par l'équipe de « A. Zunger [23] » ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de V_o [24].

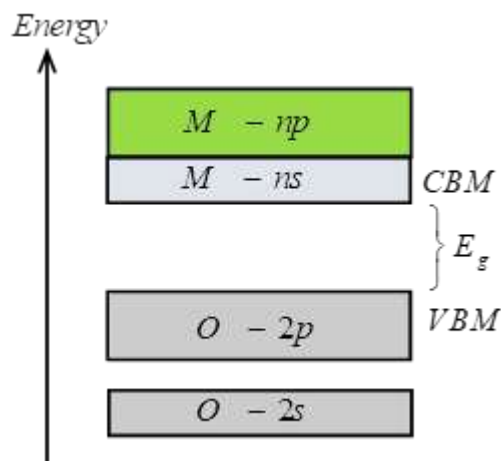


Figure I. 7: Illustration schématique des états électroniques dans le TCO.

I.6.3. Dopage de type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau et le type de dopage, le dopant se met en substitution, ou en interstice ou remplit une lacune.

Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al [25], Ga [26], In [27], etc. Il en est de même pour le SnO_2 avec des éléments tels que Sb [28], Nb, Ta [29], ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [30], etc...

Le dopage de SnO_2 au fluor est bien adapté [31]. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore [32] ou encore au lithium [33].

Dopage de type p :

Les TCO à l'état intrinsèque sont de type n. Les TCO de type p peuvent être obtenus par différents dopages : $ZnO:N$ [34], $ZnO:Al-N$ [35], $SnO_2:Sb$ [36]. La figure I.8 montre l'influence du dopant Al sur la bande de ZnO . Il y a émergence d'une bande d'énergie dégénérée.

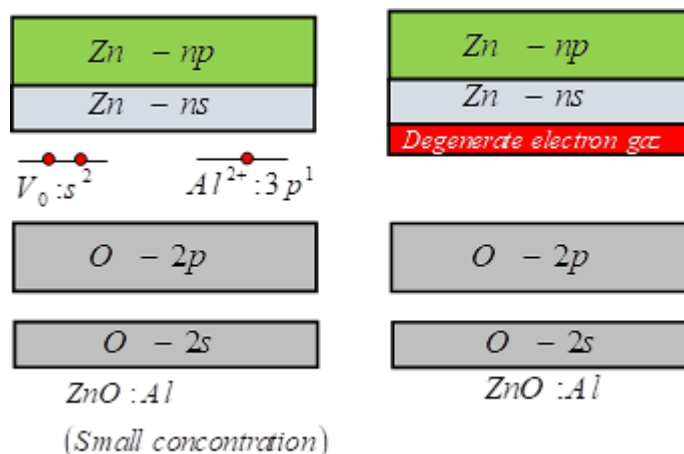


Figure I. 8: Schéma illustré la structure de bande d'un TCO dopé p ($ZnO:Al$)

I.7. Les propriétés optiques des TCO :

On peut distinguer trois phénomènes qui régissent les propriétés optiques des matériaux qui sont: la transmission, la réflexion et l'absorption, ces phénomènes étant identifiés par les termes T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (Absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption).

I.7.1. Les facteurs de performance optique :

I.7.1.1. Le facteur de transmission T :

La transmission dans le PUV est limitée par la largeur de la bande interdite d'énergie (E_g).

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente (I_0) et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré (I_T).

Alors :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots\dots\dots(I-11)$$

I.7.1.2. Le facteur de réflexion R :

L'existence des défauts cristallins et les impuretés présents dans l'échantillon contribuent à l'affectation de la transmission optique. C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchiée au niveau de sa surface (I_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I_0) comme :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \dots\dots\dots(I.12)$$

I.7.1.3. Le facteur d'absorption A:

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0)

$$A = \frac{I_A}{I_0} \dots\dots\dots(I.13)$$

La conservation du flux obéit à la relation (I.12) et (I.13):

$$I_0 = I_T + I_R + I_A = TI_0 + RI_0 + AI_0 \dots\dots\dots(I.14)$$

On vérifie alors la relation : $A+R+T = 1$ (I.15).

I.7.1.4. Le coefficient d'absorption

Une formule implicite de T et R est donnée par Cisneros [37]. Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha e} \dots\dots\dots(I.16).$$

Où :

- T : le coefficient de transmission.
- R : le coefficient de réflexion.
- e : l'épaisseur du film considéré.
- α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ , il est lié au coefficient d'extinction k par la relation:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(I.17).$$

I.8. Les Applications industrielle TCO

Les TCO ont diverses applications industrielles, certaines des plus importantes seront décrites dans cette section.

I.8.1. Capteurs de gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la **figure I.9** pour la détection du monoxyde de carbone CO . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre **sensibilité**, **sélectivité** et **stabilité** dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [38].

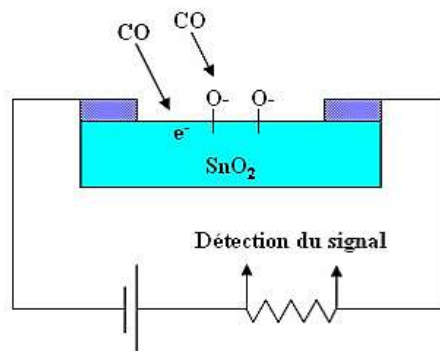


Figure I. 9 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [38].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [39]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain.

I.8.2. Éléments chauffants transparents

Les éléments chauffants transparents peuvent être construits à partir de revêtements TCO. Ceux-ci sont utilisés comme dégivresseurs dans le pare-brise des avions et des véhicules. Leur

avantage par rapport aux ventilateurs à air chaud traditionnels est qu'ils peuvent avoir un temps de dégivrage effectif beaucoup plus court et fonctionner uniformément sur de grandes surfaces. Cette application nécessite soit l'utilisation de revêtements à très faible résistance de surface (par exemple $\sim 1\Omega.cm^{-2}$), soit une source d'alimentation haute tension. L'application de revêtements TCO aux véhicules de tourisme s'est avérée être un succès technique mais un échec commercial, en raison du coût élevé d'un alternateur supplémentaire pour fournir la haute tension requise. Si l'industrie automobile adopte une tension de bus plus élevée, comme cela a été largement discuté, alors cette application pourrait s'avérer plus faisable commercialement à l'avenir.

I.8.3. Revêtements TCO

Les revêtements TCO peuvent être utilisés comme blindage pour réduire les interférences de rayonnement électromagnétique (EMI) en fournissant un accès visuel. Cela peut être soit pour empêcher le rayonnement de s'échapper d'une enceinte, pour éviter d'interférer avec les appareils à proximité, ou pour la détection, ou d'entrer dans une enceinte pour empêcher les sources de rayonnement externes d'interférer avec les appareils électroniques à l'intérieur. Un exemple potentiel est la fenêtre des fours à micro-ondes domestiques, qui utilisent aujourd'hui un écran métallique perforé, qui obscurcit l'observation visuelle claire, pour réduire les fuites de micro-ondes. Les fuites de rayonnement doivent être minimisées pour éviter de nuire aux utilisateurs, ainsi que les interférences avec la prolifération des appareils sans fil qui utilisent la bande spectrale sans licence à $2,45GHz$. Alors que des films conducteurs transparents ont été proposés il y a 50 ans, une tentative d'introduction sur le marché de fenêtres micro-ondes avec des revêtements TCO n'a pas abouti il y a une dizaine d'années, en raison du coût élevé. Des conceptions à faible coût sont actuellement en cours de développement.

I.8.4. Écrans plats

En général, des électrodes transparentes sont nécessaires pour une grande variété de dispositifs électro-optiques, dont les écrans plats et les cellules solaires sont les exemples les plus importants. Dans les écrans à cristaux liquides (LCD), Des films TCO sont nécessaires pour les deux électrodes, afin de permettre au rétroéclairage de traverser le film à cristaux liquides tout en appliquant une tension aux différents pixels. Généralement ces électrodes se présentent sous la forme d'un motif de lignes, avec l'alignement des lignes sur les deux

électrodes perpendiculaires l'une à l'autre. Cela permet d'adresser des pixels individuels en appliquant une tension aux deux lignes qui se coupent en un pixel donné. Ainsi, il est nécessaire de modeler les films. L'ITO est le TCO de choix dans cette application, à la fois en raison de ses propriétés électro-optiques et de la relative facilité de la gravure à l'acide. Les meilleurs LCD utilisent une matrice active comprenant un transistor en silicium amorphe qui occupe un coin de chaque pixel, et parce que le silicium est opaque, a une transmission lumineuse réduite. Récemment, des transistors à effet de champ (FET) transparents ont été développés à base d'oxyde de zinc, mais utilisant une grille Cr. Ces FET à base d'oxyde de zinc ont été incorporés dans de petits écrans LCD à matrice active de 220×280 pixels de $10 \mu m$ [40]. Les écrans LCD de petite et moyenne taille représentent un marché de 25 milliards de dollars/an qui croît d'environ 5% / an, tandis que les écrans LCD de grande surface ont une taille de marché similaire et une croissance beaucoup plus élevée. La croissance explosive de la demande d'ITO revêtements pour cette application spécifique a généré de vastes inquiétudes concernant la rareté de l'indium dans un proche avenir.

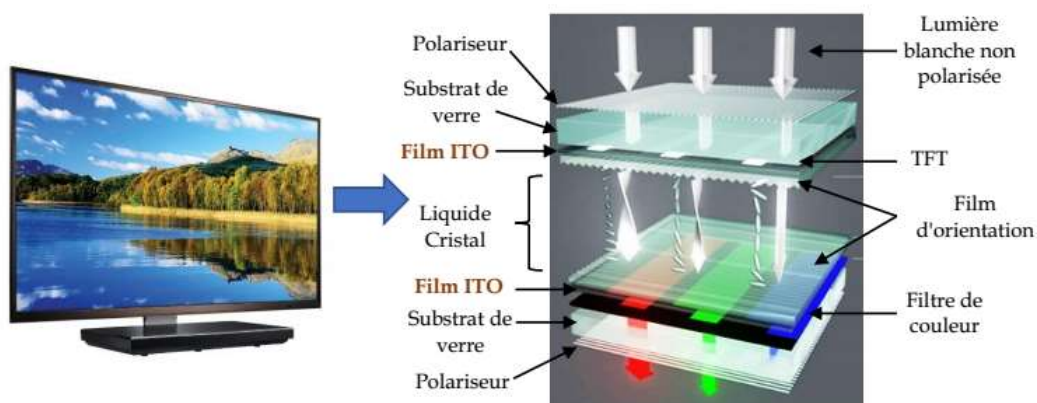


Figure I. 10: L'architecture d'un écran à cristaux liquides (LCD) [41]

I.8.5. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo-générées. Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que $a-Si:H$, $poly-Si:H$, CIGS, polymères ... etc.

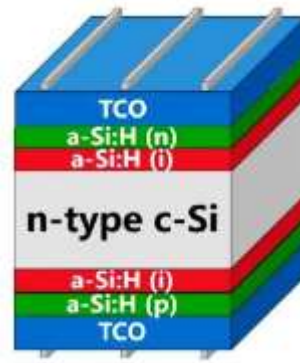


Figure I. 11: Diagramme d'une cellule à hétérojonction [42]

I.8.6. Revêtements sur verre architectural

Les films TCO sont couramment appliqués au verre architectural, souvent dans le cadre d'empilements multicouches. Dans les applications de verre à vitre, la conductivité en soi n'a généralement pas d'importance, mais c'est plutôt la réflectivité infrarouge élevée simultanée qui est exploitée, afin d'obtenir une bonne transmission de la lumière dans le domaine visible, tout en minimisant la transmission de chaleur. Cette caractéristique est utilisée pour minimiser les coûts de climatisation en été et les coûts de chauffage en hiver, dans les bâtiments équipés de fenêtres enduites de manière appropriée. Environ 25 % des le verre plat est revêtu et les revêtements économes en énergie sont désormais obligatoires dans diverses régions. Le plus souvent, les revêtements sont appliqués par deux techniques. (1) Des revêtements très durables et peu coûteux, mais simples, sont produits par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD), en ligne avec le processus de production de verre flotté. Cela assure une surface fraîche et exploite la température élevée du verre pendant sa production. Cependant, l'APCVD n'est pas très flexible et il n'y a que des options limitées disponibles pour l'architecture de revêtement. (2) Un procédé plus flexible, mais aussi plus coûteux, est la pulvérisation cathodique magnétron. Généralement, plusieurs cibles rotatives (par exemple 20–60) sont montées dans de longs systèmes de vide modulaires (par exemple 40–160m de longueur), et des empilements multicouches sont déposés lorsque les panneaux de verre passent sous les différentes cathodes, se déplaçant à des vitesses d'environ $1m.s^{-1}$. Généralement, ces systèmes fonctionnent en continu pendant 2 semaines, après quoi les cibles épuisées sont remplacées et d'autres opérations de maintenance sont effectuées.

1.9. Présentation des oxydes transparents conducteurs étudiés

Parmi les oxydes transparents conducteurs, nous présentons les propriétés fondamentales des deux oxydes étudiés dans ce travail (Tableau I.3), en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde d'étain (SnO_2).

Paramètre	Unité	ZnO	SnO_2
Minérale	-	Zincite	Cassitérite
E_g	eV	3,4(<i>direct</i>)	3,6(<i>direct</i>)
Réseau	-	<i>Hexagonal</i>	<i>Tétragonal</i>
Structure	-	<i>Wurtzite</i>	<i>Rutile</i>
Espace de groupe	-	$P6_3mc$	$P42/nmm$
a, c	nm	0,325 ; 0,5207	0,474 ; 0,319
Densité	$g.cm^{-3}$	5,67	6,99
Mohs Hardness	[50]	4	6,5
T_{vp} ($\times 10^{-3} Pa$)	$^{\circ}C$	208	882
ΔH_f	eV	3,6	6,0
Dopants extrinsèque commun type-N	-	B, Al, Ga, In Si, Ge, Sn, Y Sc, Ti, Zr, Hf $, F, Cl$	Sb, F, Cl

Tableau I. 3: propriétés fondamentales des deux oxydes étudiés [43].

I.9.1. Oxyde de Zinc (ZnO)

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [44].

I.9.1.1. Propriétés générales du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, 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 comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [45]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique.

I.9.1.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

Dans la nature l'oxyde zinc ZnO est plus connu sous le nom de zincite. Il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale $B4$, cubique de zinc blende $B3$ ou la structure cubique de sel Gemme $B1$ qui se forme à haute pression $10-15G Pa$.

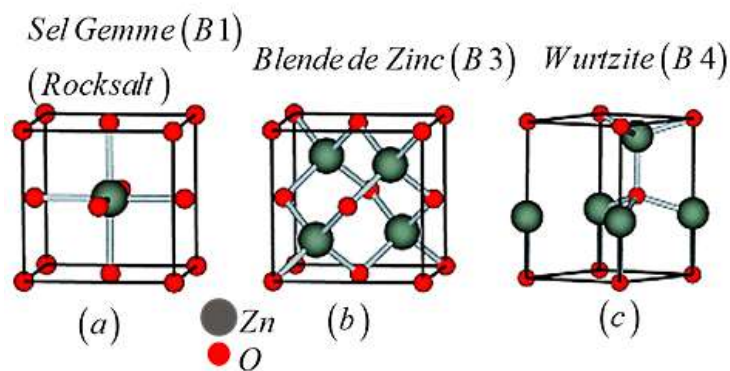


Figure I. 12: Les trois géométries de ZnO : Wurtzite (B4), blende zinc (B3), Rocksalt(B1)[46]

Le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$, à la température ambiante. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0,32496nm$, $c = 0,52042nm$ et $\beta = 120^\circ$ [47], avec un rapport $c/a = 1,601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale $c/a = 1,633$ (Figure I.5) [48]. Chaque atome de Zinc est entouré de quatre

atomes d'oxygène et inversement. La coordination 4 est typique des liaisons covalentes de types sp^3 .

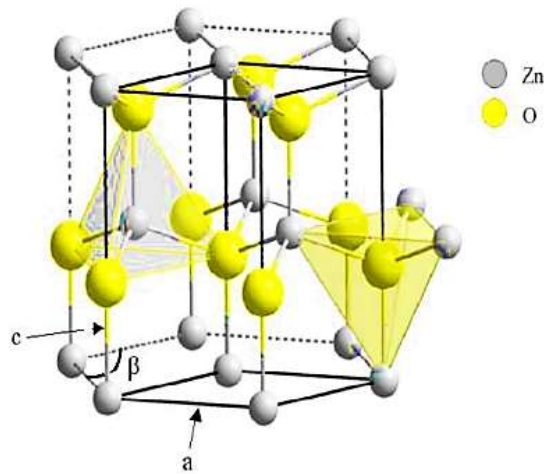


Figure I. 13: Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de ZnO et O [49]

En raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène), la liaison $O - Zn$ possède également un caractère fortement ionique. D'autant plus que la structure Wurtzite est non centro-symétrique. Ainsi la cristallisation du ZnO sous la forme Wurtzite lui donne la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c . La face du zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou $(+c)$ tandis que la face oxygène (O) est notée $(000-1)$ ou $(-c)$. Même à l'absence de déformation on observe l'apparition d'une polarisation macroscopique avec la structure polaire de ZnO liée à sa structure Wurtzite. Le ZnO possède une polarisation non-nulle suivant l'axe c , appelée polarisation spontanée, de valeur $-0,05 m^{-2}$ [50].

Nous remarquons d'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le **Tableau I.4**, que la structure de l'oxyde Zinc est relativement ouverte, car les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que les 40% du volume du cristal avec des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Souvent dans certaines conditions des atomes de zinc en excès peuvent se loger dans les espaces vides ou espaces interstitielles. Ces phénomènes permettent d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde liées aux phénomènes de semi-conductivité, photoconductivité, de luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [51].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$
		$c = 5,2060 \text{ \AA}$
		$c/a = 1,6019 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
	Pour les autres axes	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}, O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}, O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$
		$O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I. 4:Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

1.9.1.2. Structure électronique de bande

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

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

Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO . La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO . Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2p$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4s$ du Zinc [52]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de $3,2eV$.

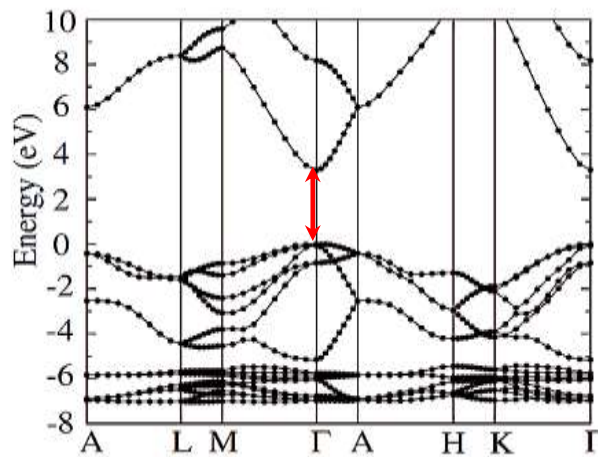
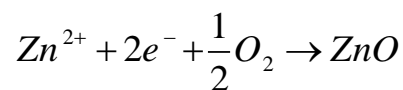


Figure I. 14: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.

I.9.1.3. Propriétés électriques

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [53] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de $3,3eV$, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à $3,15eV$ explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement $3,2eV$) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre $3,2$ et $3,3eV$. Une conductivité élevée ($>5,103\Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [54]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à $30cm^2.V^{-1}.S^{-1}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200cm^2.V^{-1}.S^{-1}$. La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [55].

Le tableau suivant résume les propriétés électriques de ZnO :

Conductivité $\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	$>10^3$
Résistivité $\rho(\Omega.cm)$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Mobilité $\mu(cm^2.V^{-1}.S^{-1})$	$10 - 10^2$
Densités électroniques $N(cm^{-3})$	$10^{18} - 10^{20}$
Energie $E_g(eV)$	$3.2 - 3.3$
Constante diélectrique	$\epsilon_{11} = 8.33, \epsilon_{33} = 8.84$

Tableau I. 5: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [56].

I.9.1.4. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 % Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions. Ainsi, elle se propagera d'une part suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) avec un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o . D'autre part, elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e . La figure I.15 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [57]

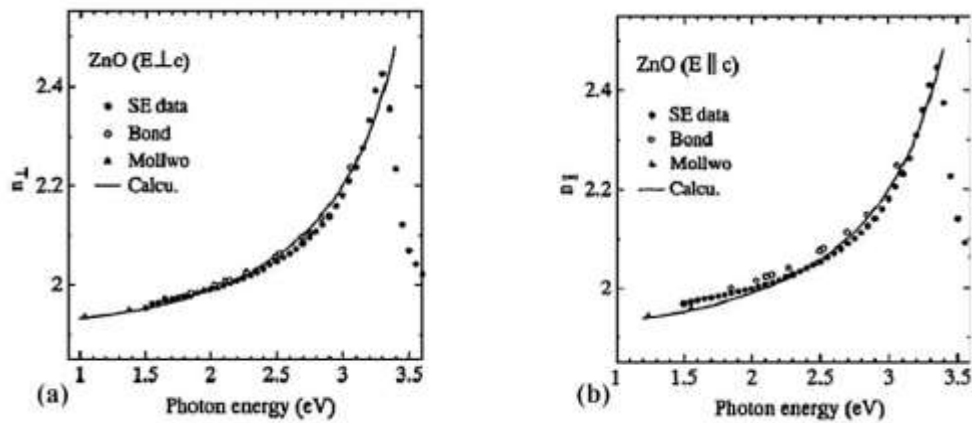


Figure I. 15 : Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b).

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc massif est égal à 2,0 [58]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variante entre 1,7 et 2,2[59].

En fonction des conditions d'élaboration et de traitements ultérieurs, la luminescence de ZnO est principalement observée dans deux domaines : l'ultraviolet (et le vert). D'autres bandes dans la région du visible sont quelques fois observées. On peut citer par exemple le bleu (2.88 eV - 430 nm) [60], le jaune (2.2 eV - 564 nm) [61] ou le rouge (1.9 eV - 640 nm) [41]. La partie UV du spectre de luminescence (à environ 3.36 eV - 369 nm) correspond à l'exciton [42,43], tandis que la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène.

I.9.2. Dioxyde d'étain (SnO_2)

Le matériau SnO_2 existe sous forme naturelle, sous le nom de «Cassitérite», mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure I.16).



Figure I. 16 :Oxyde d'étain (SnO_2) massif sous forme naturelle (a) , poudre (b) et massif (c).

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n . Il a été le premier TCO à être commercialisé. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement ; il résiste aux hautes températures. [62]

I.9.2.1. Propriétés générales de SnO_2

Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV). Comme le ZnO , le cristal de SnO_2 peut être affecté par des ruptures de la périodicité de son réseau : l'ensemble des auteurs s'accordent pour désigner les lacunes d'oxygène constituent des défauts intrinsèques prédominants dans SnO_2 pour le rendre non stœchiométrique en oxygène.

Il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de $350^\circ C$. Ces propriétés intéressantes ont attiré l'attention des scientifiques pour mener des recherches afin ses performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...). [63]

Propriété	Valeur
Masse Molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	150,70
Densité spécifique ($g \cdot cm^{-3}$)	6,915
Point de fusion ($^\circ C$)	1630
Point d'ébullition ($^\circ C$)	2330
Dureté (Moh Scale)	7,8

Tableau I. 6 : Propriétés physiques de SnO_2 [64]

I.9.2.2. Propriétés cristallographiques :

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.17). La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 0,475 nm$ et $c = 0,318 nm$) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

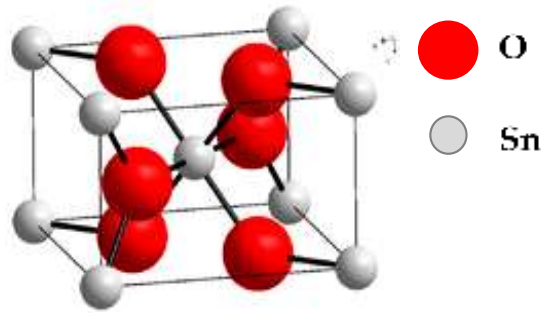


Figure I. 17 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).[60]

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14nm .

1.9.2.3. Structure électronique de bande

L'oxyde d'étain est un semiconducteur à large bande interdite de $3,6eV$. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain sont liées à la structure de bandes de SnO_2 représenté sur la figure I.18.

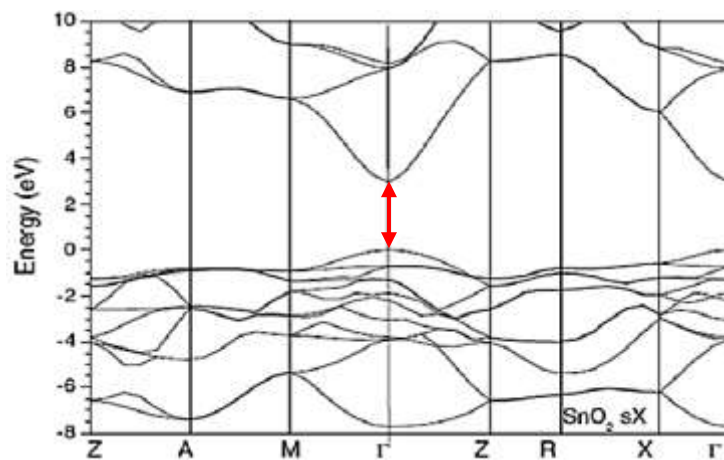
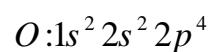


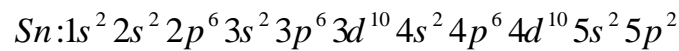
Figure I. 18 : Structure de bandes de SnO_2 [65]

La structure de bandes est caractérisée par :

- ✚ Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques $2p$ des atomes d'oxygène (O_{2p}).



✚ Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (respectivement $Sn5s$, $Sn5p$), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas



Les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

I.9.2.4. Propriétés électriques :

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb).

Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible.

I.9.2.5. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain :

L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. La figure II.19 représente un spectre de transmission optique d'un film $SnO_2:F$.

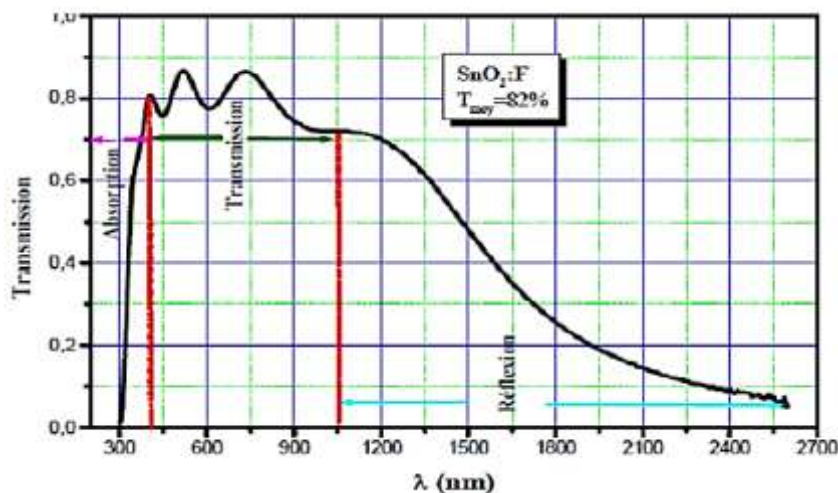


Figure I. 19: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor.

SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de

1200nm . Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. [66]

Le tableau (I.7) donne les résultats des propriétés électriques et optiques des films SnO₂ en fonction de l'épaisseur :

Epaisseur (μm)	Résistivité ($\Omega.cm$)	Transparence (%)
0,15	$3,4 \times 10^{-2}$	> 75% (<i>vis</i>)
0,20	$1,5 \times 10^{-2}$	> 75% (<i>vis</i>)
0,30	$3,0 \times 10^{-3}$	> 75% (<i>vis</i>)
0,40	$5,0 \times 10^{-4}$	< 75% (<i>vis</i>)
0,50	$1,0 \times 10^{-3}$	< 75% (<i>vis</i>)

Tableau I. 7 : Les propriétés optiques et électrique de SnO₂ [67]

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Les propriétés optoélectronique des TCO sont liées d'une manière directe aux conditions de leur élaboration. Plusieurs techniques de dépôt et méthodes de caractérisation fiables des couches minces sont développées pour l'obtention des dispositifs optoélectroniques performants et compétitifs.

De plus, le nettoyage et le recuit thermique des surfaces en ZnO ou SnO₂ sont une étape critique dans la fabrication de dispositifs fiables. De nombreux procédés de nettoyage et de recuit thermique de la surface des TCO sont mentionnés dans littérature. Le bombardement avec des ions argon est le plus efficace pour éliminer complètement la couche contaminée résultant de l'exposition de l'échantillon à l'atmosphère. En fait, ce type de traitement est important pour améliorer les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde.

Cependant, une mauvaise sélection des conditions expérimentales pour le bombardement ionique peut endommager la surface. A cet égard, il est indispensable de caractériser ces couches à l'état initial et après le bombardement ionique, par des analyses physiques appropriées. Notre choix porte sur les spectroscopies des photoélectrons XPS, la photoluminescence PL et la microscopie AFM.

Dans ce chapitre nous montrons l'intérêt des équipements utilisés, les étapes et les conditions de dépôt des couches minces étudiés (SnO₂ et Zn). Ensuite, nous donnons les principes physiques des techniques de caractérisation spectroscopique et microscopique

II.2. Méthodes de dépôts de couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure II.1). Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [1].

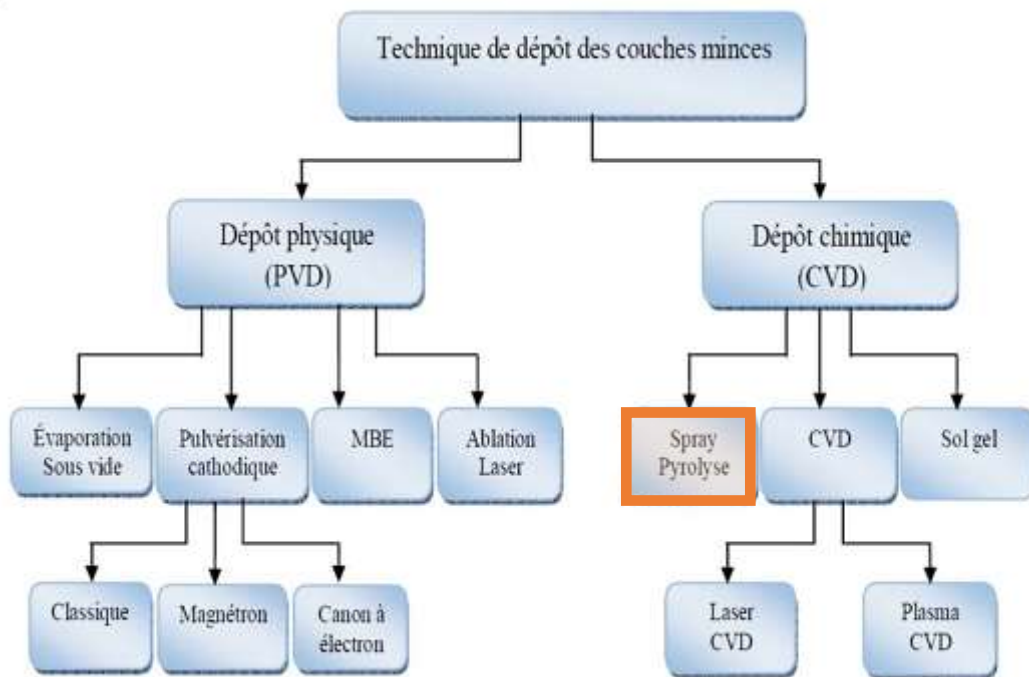


Figure II. 1 : Schéma de différentes techniques de dépôts de couche mince

II.2.1. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

PVD est une technique de dépôt sous vide. Il permet de déposer des couches minces par la condensation d'un matériau en phase vapeur sur différents types de surfaces. Le procédé de revêtement implique des processus purement physiques tels que l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique par plasma. [2]

II.2.2. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le procédé de CVD consiste à mettre en contact les composés volatils du matériau à déposer avec un autre gaz près de la surface du substrat ou avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques sont provoquées pour donner des produits solides. Les autres produits de réaction doivent être gazeux pour être éliminés du réacteur. Les dépôts sont préparés sous pression variable et nécessitent de l'énergie pour faciliter ces réactions.

II.2.2.1. Technique de dépôt « Spray pyrolysis » :

La pyrolyse par pulvérisation est une technique de traitement pour la préparation de films d'oxyde denses et poreux, revêtements céramiques et poudres [3].

La technique de pyrolyse par pulvérisation représente un moyen peu coûteux simple et relativement rentable. Dans le cas des films, ils sont généralement déposés sur une grande variété de substrats qui peuvent être facilement adaptés pour les dépôts de grande surface de haute qualité et d'épaisseur uniforme et adaptés aussi pour les processus de production industrielle. Elle ne nécessite pas de vide et de produits chimiques ou substrats de haute qualité.[4]

II.2.2.2. Principe :

Cette technique de dépôt de couche mince est une synthèse chimique sous pression atmosphérique de matériau, dans laquelle une solution précurseur de composés chimiques dans le solvant approprié est pulvérisée sur un substrat chaud. Lorsque les gouttelettes entrent en contact avec la surface du substrat chaud, chaque gouttelette de pulvérisation sera décomposée thermiquement et formera une monocristallite ou un produit d'un groupe de cristallites. Au cours de ce processus, les sous-produits et le solvant s'évaporent. Le substrat chaud fournit de l'énergie thermique pour la décomposition thermique des gouttelettes. Après la décomposition thermique, la recombinaison des éléments constitutifs progresse, suivie d'une cristallisation, et finalement un film du matériau cible se forme.[5]

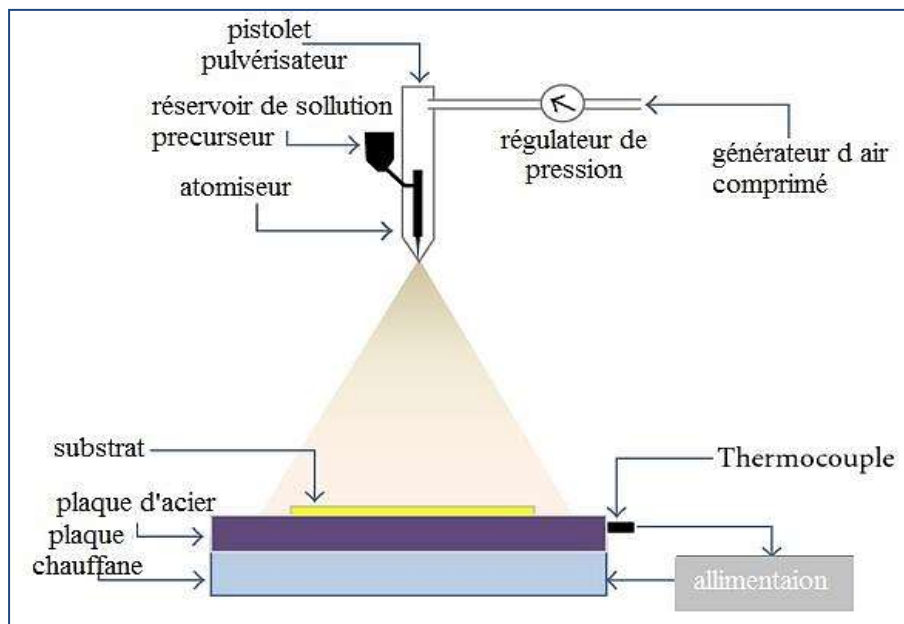


Figure II. 2: schéma descriptif du principe de spray

II.2.2.3. Processus de dépôt :

La compréhension de ces processus permet d'améliorer la qualité de la couche. Ainsi la formation de la couche peut être divisée en trois étapes : génération d'aérosols, transport d'aérosols et décomposition des précurseurs.

II.2.2.3.1. Génération de l'aérosol

Ce processus se produit à l'extrémité inférieure du gicleur lors de contact de flux de la solution avec la pression de l'air. Le type de gicleur est un paramètre important des propriétés des gouttelettes d'aérosol et particulièrement leur taille.

II.2.2.3.2. Transport de l'aérosol

Pendant le transport de l'aérosol, les gouttelettes de la solution contenant les précurseurs se dirigent vers le substrat chauffé. Des gouttelettes restent dans l'air et d'autres s'évaporent en se transformant en poudre formant une couche mince déposée sur le substrat.

II.2.2.4. Décomposition du précurseur

Selon la température du substrat, quatre processus différents (**figure II.3**) peuvent se produire :

1. dans le régime de basse température (processus I), les gouttelettes de l'aérosol sont directement projetées sur la surface du substrat et se décomposent.
2. A des températures plus élevées (processus II) le solvant s'évapore complètement avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur se précipite et réagit à la surface. Il se décompose et subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré.
3. A des températures encore plus élevées (processus III), le solvant s'évapore aussi avant que la gouttelette n'atteigne le substrat. Le précurseur se précipite et passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit puis former la couche.
4. A des hautes températures (processus VI) le précurseur se vaporise avant d'atteindre le substrat, et par conséquent les particules solides sont formées après la transformation chimique en phase vapeur.

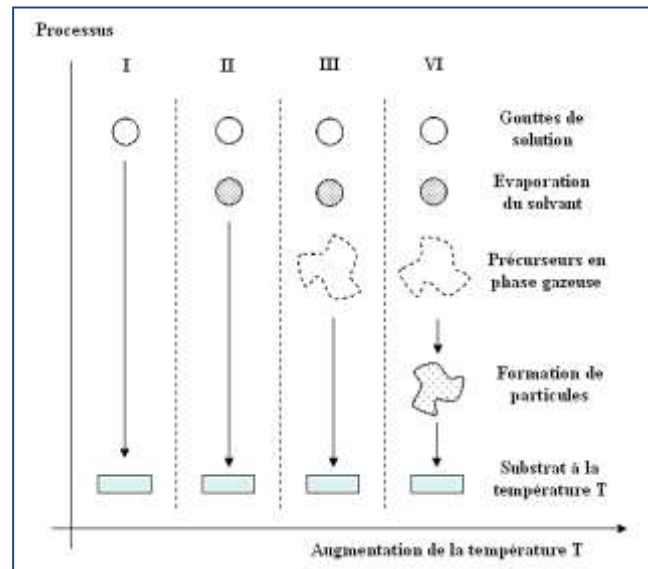


Figure II. 3 : Présentation des différents processus spray en fonction de température \$*\$

II.2.2.5. Paramètre du dépôt :

II.2.2.5.1. Solution précurseur

La solution précurseur est une variable importante du processus. Aillaud et al ont étudié l'influence du pH de la solution sur le dépôt de pellicule mince et ont constaté que le taux de croissance dépendait du pH

II.2.2.5.2. Température de dépôt

Le paramètre le plus important est la température de surface du substrat. Plus la température du substrat est élevée, plus les films sont rugueux et poreux. Si les températures sont trop basses, les films sont fissurés entre les deux, des films lisses denses peuvent être obtenus. La température de dépôt influence également la cristallinité, la texture et d'autres propriétés physiques des films déposés.

II.2.2.5.3. Solvant

En changeant le solvant, les propriétés physiques de la solution telles que le point d'ébullition, la solubilité des sels, le comportement d'étalement des gouttelettes sur le substrat changeront. Par conséquent, le type de solvant influence non seulement la

concentration maximale de sel, mais aussi la température de dépôt, le débit de solution optimal et, par conséquent, le taux de dépôt.

II.2.3. Préparation de couche mince SnO₂

La couche mince SnO₂ est déposée sur un substrat Si par la technique de spray pyrolyse. Le substrat nettoyé est placé sur une plaque chauffante maintenue à une température constante de $400 \pm 15^\circ\text{C}$. La solution de précurseur est d'une concentration de 0.1 M de chlorure stannique pentahydraté de haute pureté (SnCl₄ · 5H₂O) dissous dans de l'eau distillée. L'atomisation de la solution suivant une pulvérisation des fines goutteles en utilisant de l'air comprimé comme gaz porteur.

II.2.4. Préparation de couche mince ZnO

Le film mince ZnO a été déposés sur un substrat Si en utilisant la technique de pyrolyse par spray ultrasonique. La solution pulvérisée a été préparée en dissolvant l'acétate de zinc déshydraté [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] (Sigma Aldrich, pureté de 99%) dans 100 ml de méthanol à la concentration molaire de 0.3 mol/l. Ensuite, le solution finale est agitée pendant 1 heure pour obtenir une solution homogène pulvérisées en utilisant de l'air comme gaz porteur, sur le substrat de Si préchauffé à 400°C .

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. La spectroscopie XPS :

II.3.1.1. Principe de la photoémission

La spectroscopie des photoélectrons XPS (X-rays Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surface par faisceau photonique (X-rays). Cette technique est basée sur le principe de 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 $h\nu$, il peut émettre des électrons avec une énergie cinétique E_k d'un niveau d'énergie dont l'énergie de liaison est E_b comme le montre la **Figure II.4**.
Suivant la loi de conversion de l'énergie, nous écrivons la relation :

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad (\text{II. 1})$$

où E_b est la valeur absolue de l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide et ϕ_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 [6].

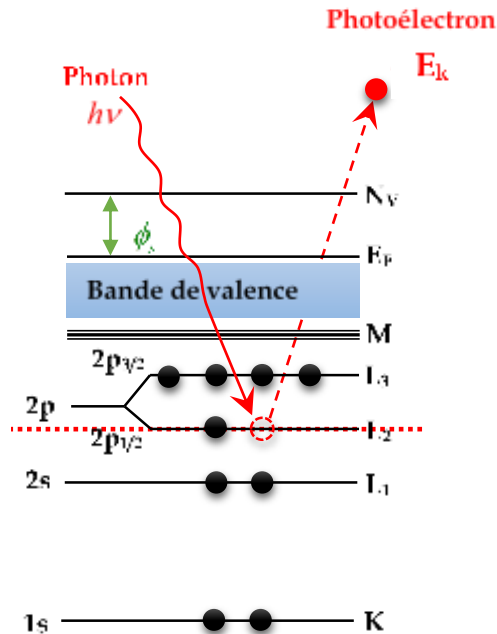


Figure II. 4: Schéma de principe de l'effet photoélectrique en XPS.

Dans une expérience de photoémission (XPS et UPS) ; nous utilisons un rayonnement monochromatique pour détecter les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, comme il est indiqué en **figure II.5**.

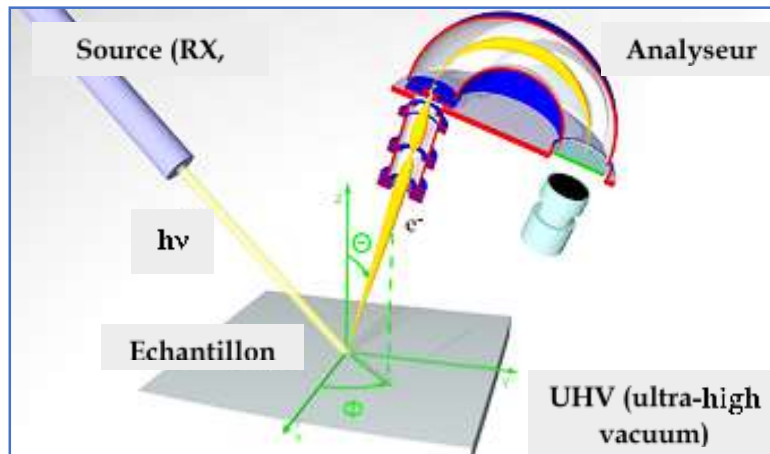


Figure II. 5: Schéma de principe d'une mesure de photoémission.[7]

II.3.1.2. Instrumentation : Description du bâti ultravide (système UHV)

Comme le montre la **figure II.6**, la technique de spectroscopie XPS nécessite une chambre à ultravide (système UHV : 10^{-8} à 10^{-10} mbar) pour le fonctionnement normal. La densité moléculaire est très faible par rapport aux conditions atmosphériques. Ce qui empêche ou diminue fortement les réactions chimiques en surface pendant le processus d'analyse. De plus, les filaments de la source de rayons X nécessitent les conditions UHV lors de leur fonctionnement.

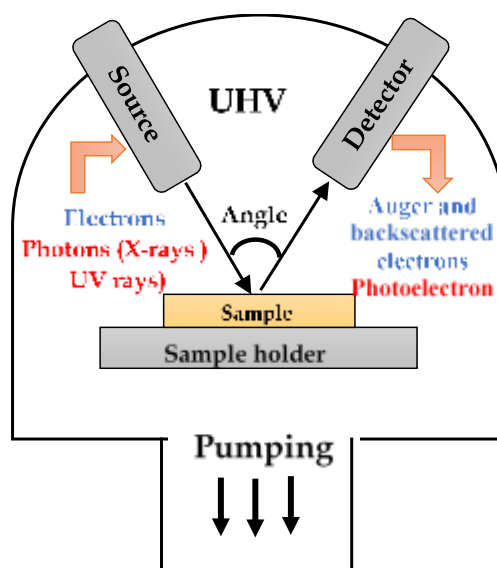
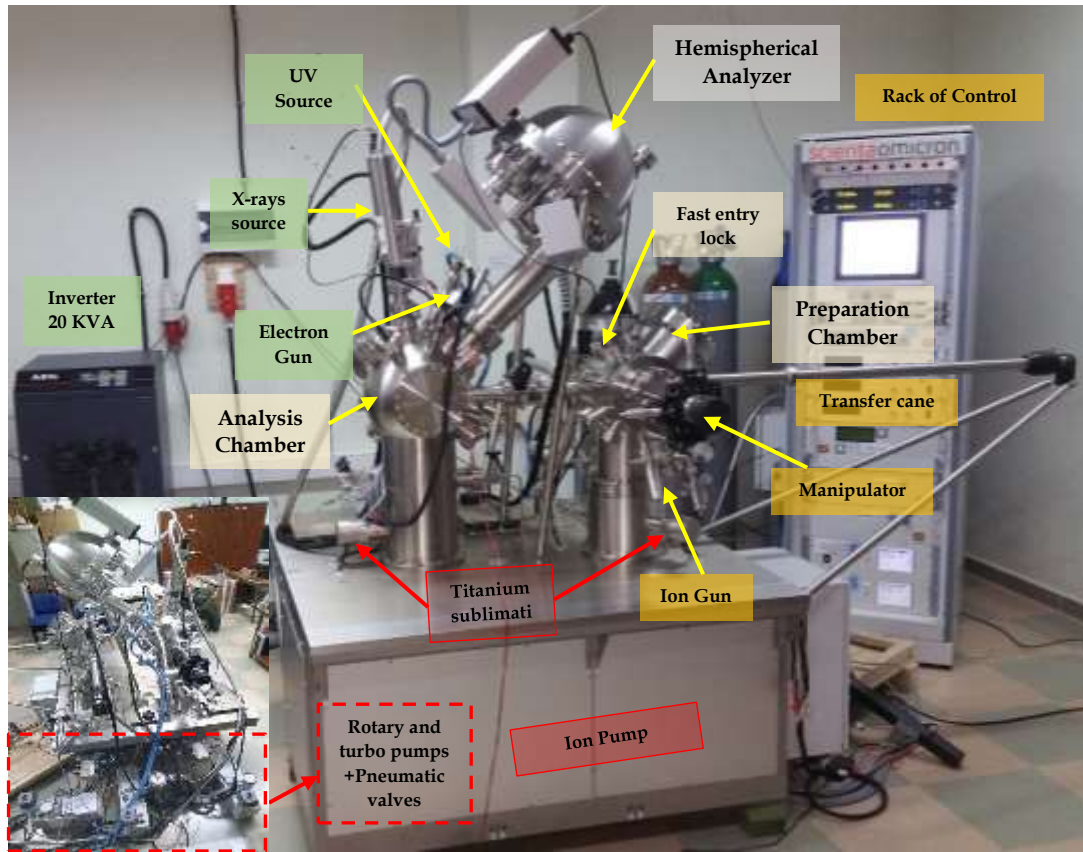


Figure II. 6: Représentation schématique d'une analyse de surface sous ultravide (UHV).

Dans cette étude, toutes les expériences de spectroscopie XPS et de traitement de surface (bombardement ionique) ont été réalisées en utilisant le système Scientaomicron UHV de type « MULTIPROBE XPS ». Ce système est très bien adapté pour l'analyse des matériaux au niveau du laboratoire « Labmat » (ENP-MA-Oran).

La **figure II.7** présente les principales parties de notre système UHV utilisé pour réaliser les expériences de caractérisation (AES, EELS, XPS et UPS) et traitements physico-chimiques des matériaux TCO.



Analysis Chamber



Preparation Chamber



Fast entry lock (FEL)



Figure II. 7 : Image des équipements du système UHV-scientaomicron, installé au niveau du laboratoire matériaux « LABMAT » -ENP-MA Oran.

II.3.1.3. La source d'excitation de R-X

En XPS, les rayons X sont générés en bombardant une anode métallique avec des électrons très accélérés (haute énergie). Nous utilisons les raies $K\alpha$ des anodes des métaux Al et Mg.

a. Sources de rayons X à double anode :

En XPS, le montage de deux anodes en aluminium et magnésium est adéquat aux analyses de haute performance. Nous donnons en figure II.8, le schéma de la source de RX à double anode (Mg et Al).

Pour générer des rayons X, l'un des deux filaments d'iridium enduit de thoria (thoria-coated iridium) est chauffé par le passage d'un courant électrique pour émettre des électrons, qui sont accélérés par un potentiel très élevé (de 10 à 15 kV) sur l'anode en métal (figure II.8) [8,9]. Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- Le freinage des électrons incidents par les atomes de la cible crée des RX qui constituent le fond 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. Ainsi, il y a émission des RX qui résultent des transitions électroniques correspondant aux raies $K\alpha$.

La génération de rayons X nécessite la dissipation d'une grande quantité d'énergie par l'anode par circulation d'eau pour assurer le refroidissement.



Figure II. 8: Sources de rayons X à double anode (Mg et Al). [10]

La source de rayons X est recouverte d'un boîtier avec une fine fenêtre en aluminium à travers laquelle les rayons X peuvent passer. Le boîtier est nécessaire pour protéger la zone de l'échantillon des champs générés autour de la source et d'empêcher la contamination du filament comme le montre la **figure II.8**.

La source de rayons X standard est fournie avec des anodes en aluminium ou magnésium (Al et Mg). D'autres matériaux peuvent être utilisés comme par exemple Si, Ag, Ti, Zr et Cr. Nous donnons les énergies et les largeurs de raies correspondantes dans le **tableau II.1**.

Anode	Radiation	Photon Energy (eV)	Line Width (eV)
Mg	K α	1253.6	0.7
Al	K α	1486.6	0.85
Si	K α	1739.5	1
Zr	L α	2042.4	1.6
Ag	L α	2984.3	2.6
Ti	K α	4510.9	2.0
Cr	K α	5417	2.1

Tableau II. 1 : Energie et largeurs des raies K α des différentes anodes [10,11].

b. Source « Omicron DAR 400 »

La source de RX installée dans le bâti est de type DAR 400 (**Figure II.9**) à double anode de haute stabilité. Les anodes sont en aluminium ($Al - K_{\alpha} : 1486.6eV$) et en magnésium ($Mg - K_{\alpha} : 1253.6eV$) et qui fonctionnent bien à des puissances élevées jusqu'à 400W ayant un minimum de signaux de rayonnement d'interférence (<0,35%) et qui supportent une tension d'anode réglable en continu (jusqu'à 15 kV pour les matériaux sensibles endommagés). Le système DAR 400 comporte une cathode de tungstène revêtue de Thoria, lui permettant une bonne durée de vie et une émission stable.

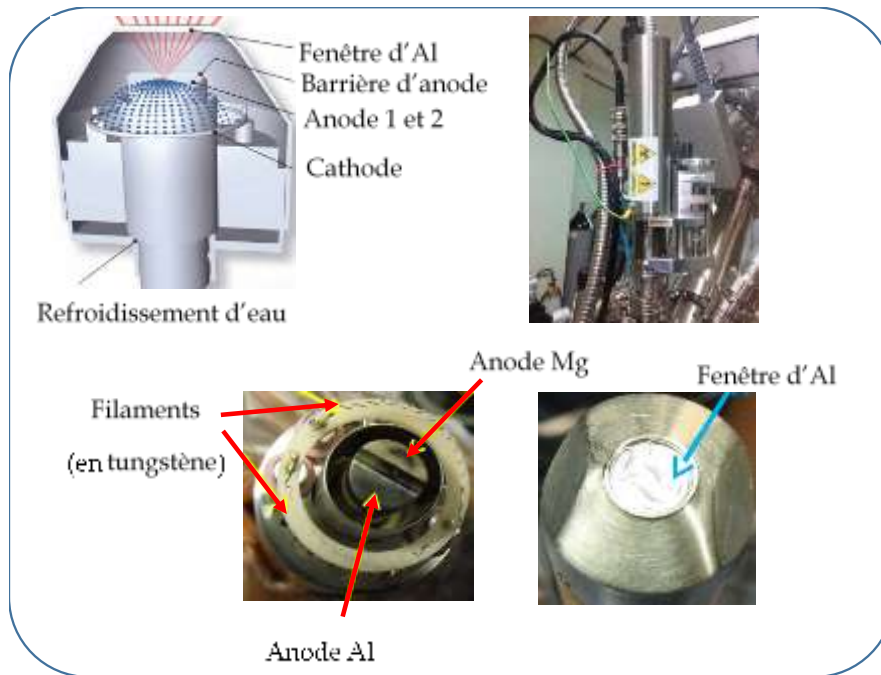


Figure II. 9: éléments de base d'une source de rayon X-type DAR 400

Le contrôle de la puissance d'excitation (le courant d'émission et voltage d'anode) se fait à l'aide du logiciel « X-ray control ». Nous indiquons les différentes fenêtres en **figure II.10**.

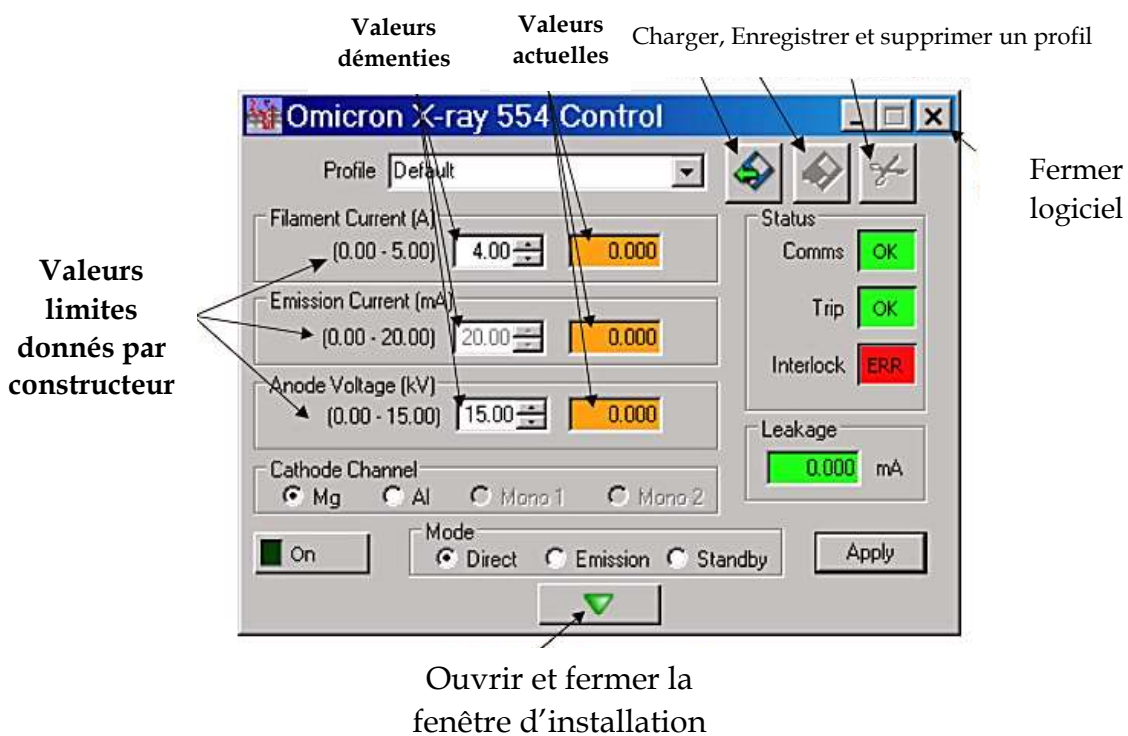


Figure II. 10: Fenêtres du logiciel d'acquisition (X-ray control)

II.3.1.4. L'analyseur hémisphérique Argus :

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

Le spectromètre d'Argus est hémisphérique avec 128 canaux bien adaptés à la technique XPS. 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.

❖ *Equipement 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 30mm, 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).

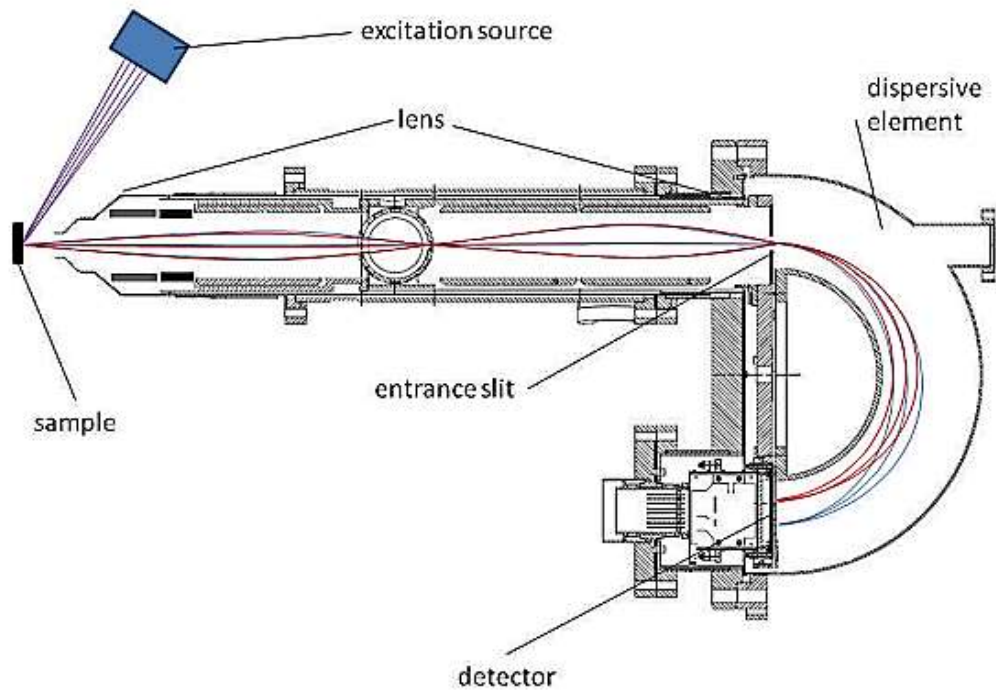


Figure II. 11 Schéma des équipements d'un spectromètre Argus -Scientaomicron

II.3.2. Bombardement ionique :

La source d'ions ISE 5 est une source d'ions de pulvérisation à cathode froide conçue pour le bombardement ionique des échantillons pour nettoyer la surface. La représentation de la source en **figure II.12** montre ses principaux composants (l'aimant permanent, la haute tension, l'entrée de gaz).

La source d'ions ISE 5 fonctionne sur une plage d'énergie de 300 eV à 5 keV et peut fournir un courant de faisceau de plus de 25 μA à 500 eV et de plus de 80 μA à 5000 eV.

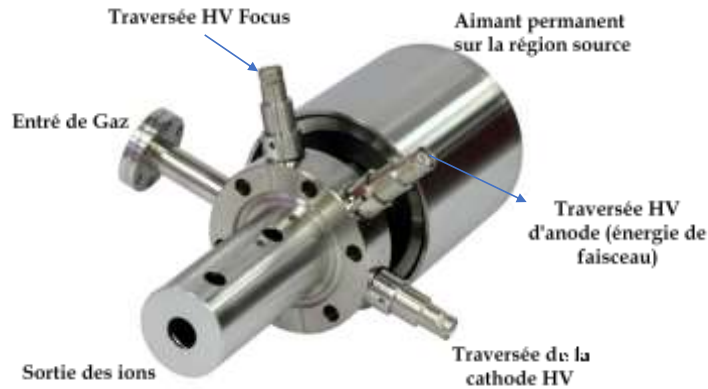


Figure II. 12: Source à ions ISE 5

Le gaz argon est introduit dans la cellule à gaz qui agit comme source d'ions à cathode froide et une tension est appliquée entre l'anode et la cathode pour initier et maintenir la décharge de gaz. Le champ magnétique longitudinal à travers la région de source amène tous les électrons générés dans la décharge à avoir un chemin en spirale (et une longueur de chemin étendue) dans la décharge qui leur permet de provoquer une grande génération d'ions et d'électrons. Un courant typique de décharge est de 1 mA. Les ions générés sont au potentiel proche de celui l'anode.

Pour un fonctionnement normal, le gaz est alimenté en continu dans la source via une vanne de fuite fournissant un différentiel de pression entre l'alimentation en gaz et la source d'ions. Le champ magnétique permet à la décharge d'être générée à des pressions relativement faibles.

Nous donnons en **figure II.13**, le schéma de la source d'ions.

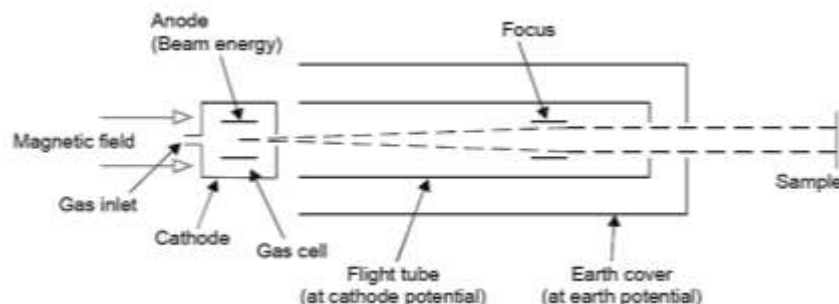


Figure II. 13: Schéma de la source d'ions ISE5.

II.3.3. La spectroscopie de photoluminescence PL

II.3.3.1. Principe

La photoluminescence (PL) est un domaine très important dans la caractérisation spectroscopique photonique des matériaux.

La spectroscopie PL est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés optiques des semiconducteurs et oxydes résultant des transitions électroniques de la bande interdite (le gap), des niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges [12]. N. EL JOUHARI - Cours: « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL

La fluorescence ou luminescence correspond à l'émission d'énergie radiative sous l'effet d'une excitation par des photons du visible ou de l'ultraviolet.

Pour une mesure de PL, nous excitons les électrons d'une cible à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise (**Figure II.14**).

En pratique, l'intensité émise par le matériau est souvent très faible. L'usage de rayonnement laser comme source d'excitation correspond à une meilleure interaction rayonnement-matière pour la photoluminescence. Nous donnons en **figure II.14** le schéma de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

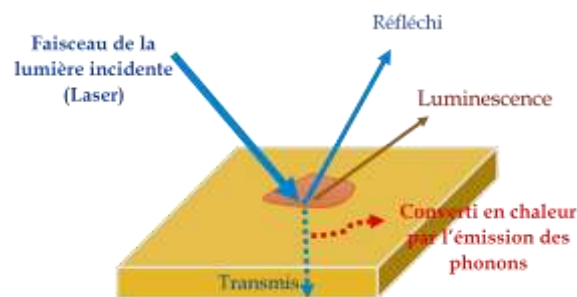


Figure II. 14: Schéma de principe de la luminescence induite par l'interaction rayonnement-matière.

II.3.3.2. Instrumentation

L'équipement de la PL est composé essentiellement de :

- **Source d'excitation** : La source est de type laser He-Cd d'une puissance 30mW et longueur d'onde de 321nm correspondant à une énergie de 3.86eV. Cette énergie est suffisante à l'excitation des échantillons TCO ayant de grands gaps.
- **Système de détection** : La détection est réalisée en utilisant le spectromètre HORIBA iHR-550 équipé d'un détecteur CCD (400-1000 nm) et du détecteur InGaAs (800-1600 nm).

Nous donnons en **figure II.15** les accessoires de la spectroscopie de photoluminescence utilisés au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'École National Polytechnique d'Oran.



Figure II. 15: Equipement de la PL

II.3.4. La microscopie (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 à haute résolution.

II.3.4.1. La technique de microscopie de force atomique

La microscopie à force atomique à haute résolution (l'échelle nanométrique) est utilisée pour étudier la surface, afin d'obtenir des informations telles que la topographie (rugosité, taille), le contraste des matériaux, les propriétés électriques, magnétiques et nanomécaniques, et les modifications de surface telles que la lithographie. Ces analyses peuvent être effectuées sur échantillons à l'air ou dans un milieu liquide. Le principe de cette technique repose sur l'usage d'une sonde avec une pointe couplée à des éléments piézoélectriques balayant la surface. Au cours de ce balayage, les interactions détectées entre la pointe et les atomes de surface de l'échantillon sont traduites en variations de déviation / amplitude / fréquence de la sonde, qui dépendent de la distance pointe-échantillon. Ces petites variations sont ensuite converties, par exemple, en image, en cartes de force ou en courbes de force. La technique AFM est d'un grand intérêt dans de nombreux domaines.

II.3.4.2. Principe :

Cette technique repose sur l'usage d'une pointe souple dont l'extrémité est d'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.

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.16**).

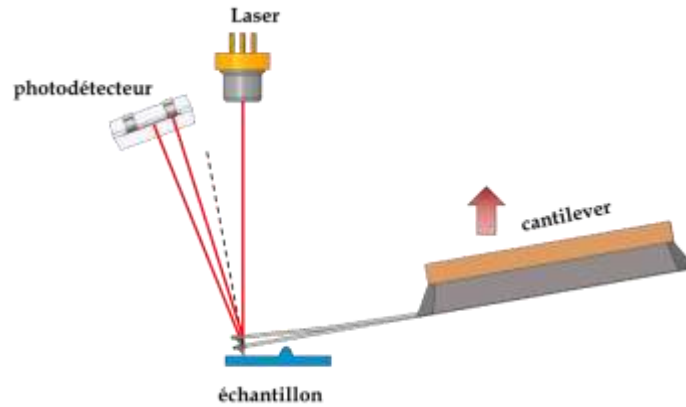


Figure II. 16: Schéma du principe d'un Microscope à Force Atomique (AFM)

II.3.4.3. Modes de scan

Il existe deux principaux modes d'opération en AFM :

II.3.4.3.1. 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 en surface de l'échantillon. Lorsque la pointe souple rencontre un obstacle, elle peut se plier et le laser change de position dans la photodiode. Ainsi, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et de donner des images de la surface de l'échantillon. Le traitement des images permet de calculer la rugosité de surface.

II.3.4.3.2. 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.17**).

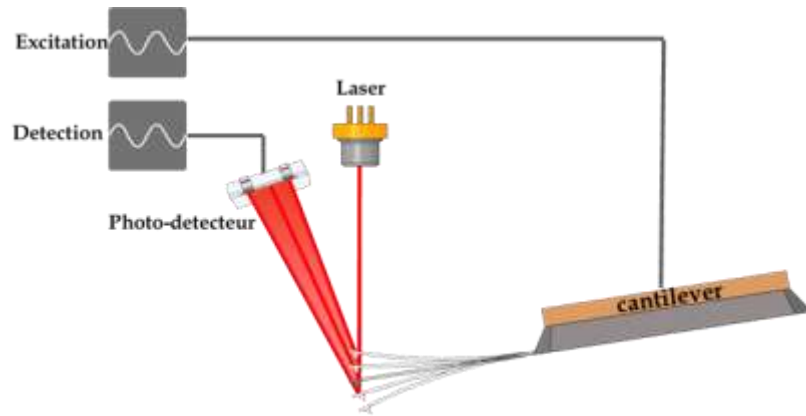


Figure II. 17: Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM en mode dynamique

Nous donnons dans le **tableau II.2** quelques indications des deux modes dynamique et statique :

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

Tableau II. 2: comparaison entre les deux modes (dynamique et statique) du microscope AFM.

II.3.4.4. Traitement des images

A partir de l'image topologique, il est possible d'évaluer la rugosité de l'échantillon [13]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. :

- *Rugosité moyenne R_a* (Ecart 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 :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \quad (\text{II. 2})$$

- *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 :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n}} \quad (\text{II. 3})$$

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 oscille au-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 **figure II.18** montre un exemple de calcul de Rugosité moyenne par logiciel d'acquisition « **nanosurf 3000** ».

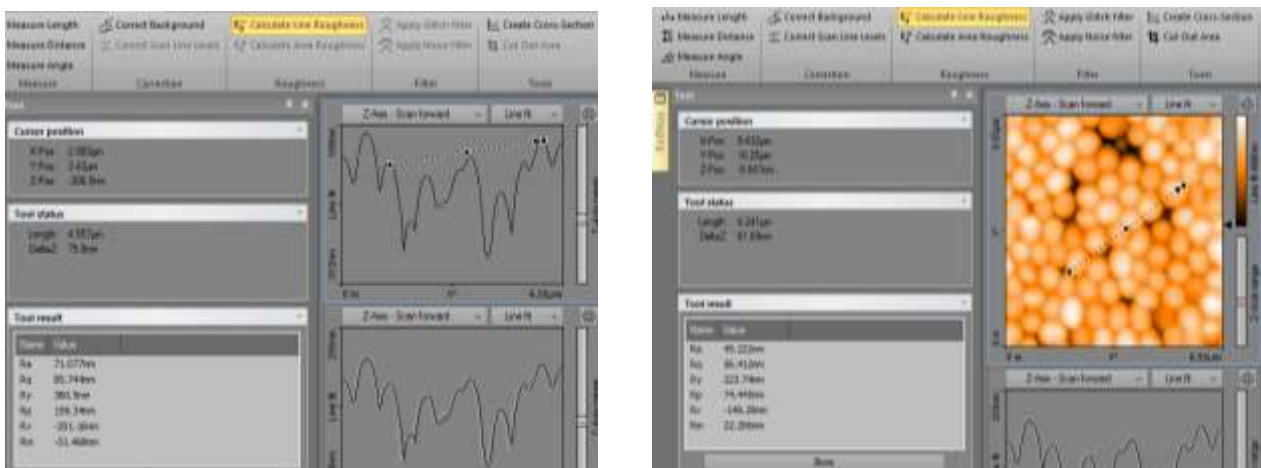


Figure II. 18: fenêtres principales de traitement d'images AFM suivant le logiciel Nonasurf 3000

II.3.4.5. Equipement AFM « Nanosurf FlexAFM »

Le microscope AFM utilisé est de type « Nanosurf FlexAFM ». Ce système combiné avec le contrôleur C3000 permettant de bonnes études de la morphologie des matériaux.

a. Contrôleur C3000:

Signal d'acquisition haute vitesse, filtres numériques dynamiques, suivi en temps réel, traitement de données numériques à ADC/DAC 24 bits, module FPGA et processeur.

b. Tête de scan FlexAFM:

- Tête de balayage autonome sur support avec scanner de pointe
- Actionneur Z piézoélectrique, capteur optique de position Z et commande Z en boucle fermée
- Détecteur de photodiode à faible bruit (4 quadrants)
- Laser marche/arrêt automatique et manuel (rouge et proche infrarouge)
- Approche avec moteur à courant continu.

c. Caméra vidéo FlexAFM.

Nous donnons en **figure II.19**, les accessoires du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA)

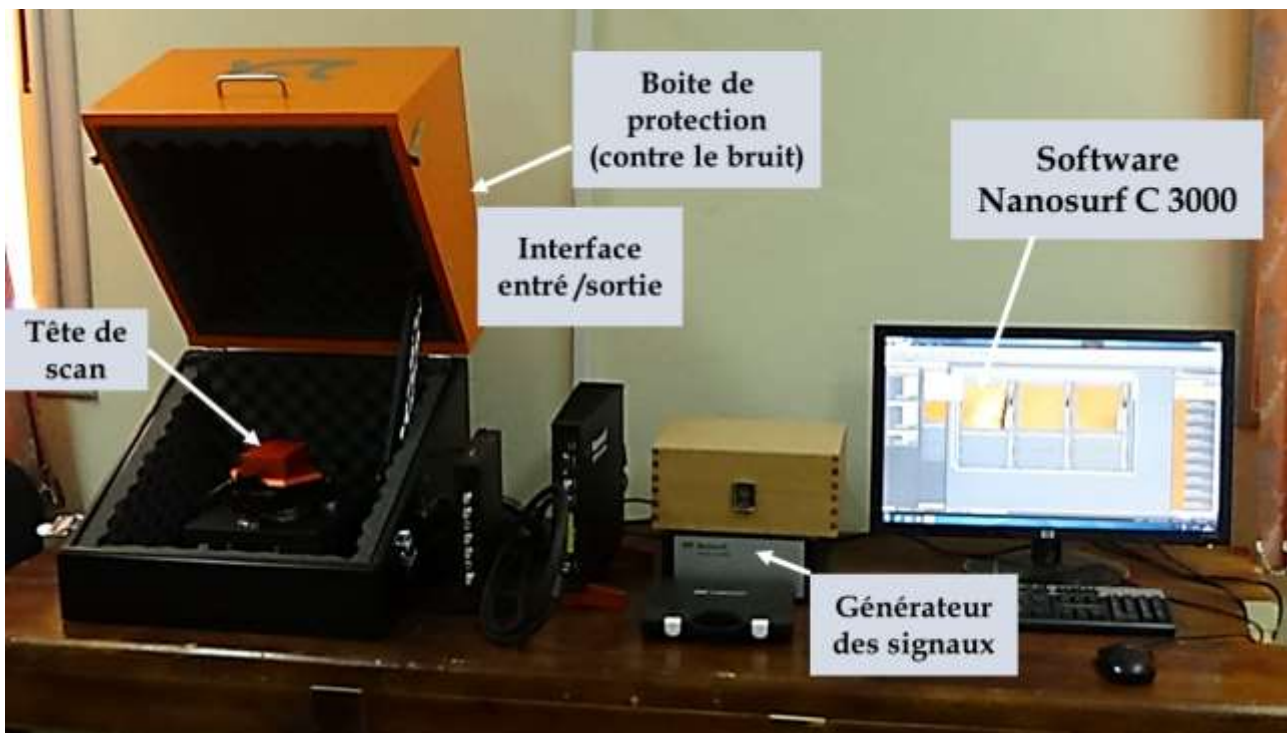


Figure II. 19: Equipement du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous éclairerons la sensibilité des techniques spectroscopiques (XPS et PL) et microscopiques (AFM) pour étudier les propriétés chimiques, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO, soumise à un bombardement ionique à l'argon dans un bâti UHV.

Nous viserons également à démontrer l'efficacité de ces techniques lorsqu'elles sont utilisées de manière complémentaire. Pour ça, des films minces en ZnO et SnO₂ déposés sur substrat Si ont été traités dans les mêmes conditions par bombardement ionique à l'argon. Les techniques expérimentales XPS/AES, PL et AFM ont été adoptées pour caractériser l'effet de bombardement ionique à l'argon sur les propriétés de deux échantillons.

III.2. Détails expérimentaux :

III.2.1. Processus de bombardement ionique

Les échantillons ZnO et SnO₂ ont été traités dans le système UHV par bombardement ionique à l'argon dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons ajusté par la micro vanne de fuite la pression de l'argon à 2.10^{-6} mbar. Les ions argon ont été accélérés à une énergie de 1.2 KeV et sont d'un courant ionique de 3 μ A. La durée de bombardement a été de 15 minutes.

III.2.2. Détails de caractérisation

Les morphologies de surface des échantillons ZnO et SnO₂ ont été étudiées avant et après le bombardement ionique à l'argon par microscopie à force atomique (AFM) (Flex-Axiom Nanosurf) combiné au puissant contrôleur C3000. Le traitement des images AFM et le calcul des grandeurs statistiques ont été effectués à l'aide du logiciel d'analyse de données Gwyddion de haute précision.

La photoluminescence (PL) à température ambiante a également été réalisée avant et après le traitement physique UHV à l'aide du spectromètre HORIBA iHR-550 en

utilisant le détecteur CCD (400-1000 nm). Le laser He-Cd d'une longueur d'onde de 325 nm (UV) et d'une puissance de 30 mW a été utilisé comme source d'excitation.

La source utilisée pour les mesures XPS ont été bien décrites dans le chapitre II. Tous les spectres XPS ont été enregistrés en utilisant la raie d'excitation Al-K α ($h\nu=1483.7\text{eV}$) et en ajustant la tension d'anode et le courant d'émission à 15 KV et 15 mA respectivement ($P=225\text{W}$). Les énergies de liaison des spectres XPS ont été calibrées en utilisant l'état des photoélectrons C 1s à 285 eV de carbone pour éliminer l'effet de charge. Afin d'étudier la composition chimique des échantillons UZO et CZO, les concentrations atomiques (at%) de Zn, Sn, O et C ont été calculées à l'aide des signaux Zn 2p $_{3/2}$, Sn 3d $_{5/2}$, O 1s et C 1s par le logiciel CasaXPS, en utilisant les spectres d'enquête des surfaces non traitées et traitées. Les facteurs de sensibilité relative (RSF) pour chaque élément utilisé dans le calcul ont été dérivés de CasaXPS.

III.3. L'effet de bombardement ionique sur couche mince ZnO

III.3.1. Les résultats XPS :

Figure III.1 montre le spectre XPS à scan complet de film ZnO enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon. Les niveaux de cœur XPS de ZnO (Zn 3d, Zn 3p, Zn 3s, Zn 2p, C 1s, O 1s) et les transitions Auger (Zn LMM, O KLL et C KLL) sont représentées en même figure. Nous constatons que la surface du ZnO est contaminée en fonction de l'intensité du signal C 1s et C KLL attribuées au carbone comme le montre le spectre (a). Alors que, nous voyons qu'il y a disparition des signaux de carbone C 1s et C KLL et amélioration des états de photoémission (Zn 2p et O 1s) après le bombardement ionique comme le montre le spectre (b).

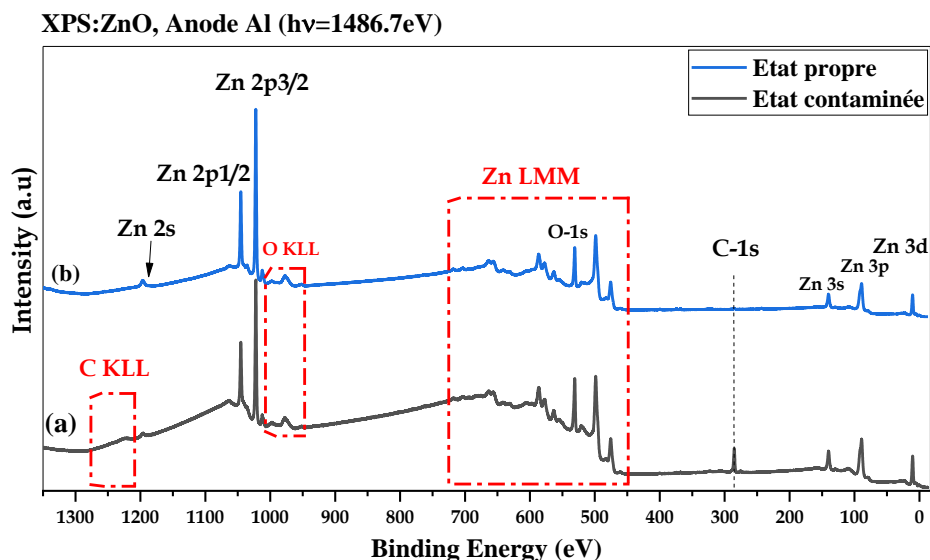


Figure III. 1 : spectre XPS générale du film ZnO à l'état initial (a) et après le bombardement ionique, enregistré en utilisant l'anode Al ($h\nu=1486.6\text{ eV}$)

De plus, sur la base des signaux XPS des éléments (Zn, O et C), nous calculons la composition chimique de surface contaminée et propre de ZnO comme indiqué dans le **tableau III.1**. A l'état contaminé, le zinc se présente avec une très faible concentration atomique ($\text{at}\%=13.32$) car le carbone domine la surface en tant que couche de contamination ($\sim 50\%$) ce qui réduit leurs signaux (Zn $2p_{3/2}$). Par contre la valeur de $\text{at}\%=38.7$ de l'oxygène reflète aussi la présence de l'oxygène sous forme de contamination. L'oxygène est d'une électronégativité élevée susceptible de réagir chimiquement avec le carbone et l'hydrogène pour former les espèces chimiques CO_2 , H_2O et OH . Ce qui entraîne une concentration atomique plus élevée que celle du Zn ($\text{O}/\text{Zn}=2.9>1$), ce qui traduit à la mauvaise stœchiométrie des premières couches supérieures de film ZnO. Alors que, le bombardement ionique permet d'améliorer la stœchiométrie de film ZnO ($\text{O}/\text{Zn}=1.56$). Nous notons que la présence de carbone à un $\text{at}\%$ de 4.13% après le bombardement ionique indique que le carbone a incorporés dans la matrice de ZnO durant le processus de la déposition par la technique de spray pyrolyses (déposition à l'air).

Etat de surface	Concentration atomique (at%)			O/Zn (Stœchiométrie)
	Zn	O	C	
ZnO contaminé	13.32	38.7	47.98	2.9
ZnO propre	37.31	58.56	4.13	1.56

Tableau III. 1 : Composition chimique en surface de film ZnO avant et après le bombardement ionique.

Les figures III.2.A, III.2.B, III.2.C et III.3.D montrent les pics bien résolus des photoélectrons Zn 2p, O 1s, (Zn 3s Zn 3p et Zn 3d) et C1s respectivement. Les valeurs de l'énergie de liaison de ces pics sont regroupées en tableaux III.2. Ainsi, le faible changement d'énergie de liaison (0.05 eV) de Zn 2p_{3/2} et Zn 2p_{1/2} est dû au changement d'état d'oxydation du zinc résultant par l'élimination de la couche de contamination.

Etat de surface	Energie de liaisons (eV)						
	Zinc					Oxygène	Carbone
	Zn 2p _{1/2}	Zn 2p _{3/2}	Zn 3s	Zn 3p	Zn 3d	O 1s	C 1s
ZnO contaminé	1045.35	1022.25	140	80.25	10.60	530.95	285
ZnO propre	1045.30	1022.20	139.5	80.20	10.60	530.95	

Tableau III. 2: Energies de liaisons des pics attribués aux états électroniques de Zn, O et C

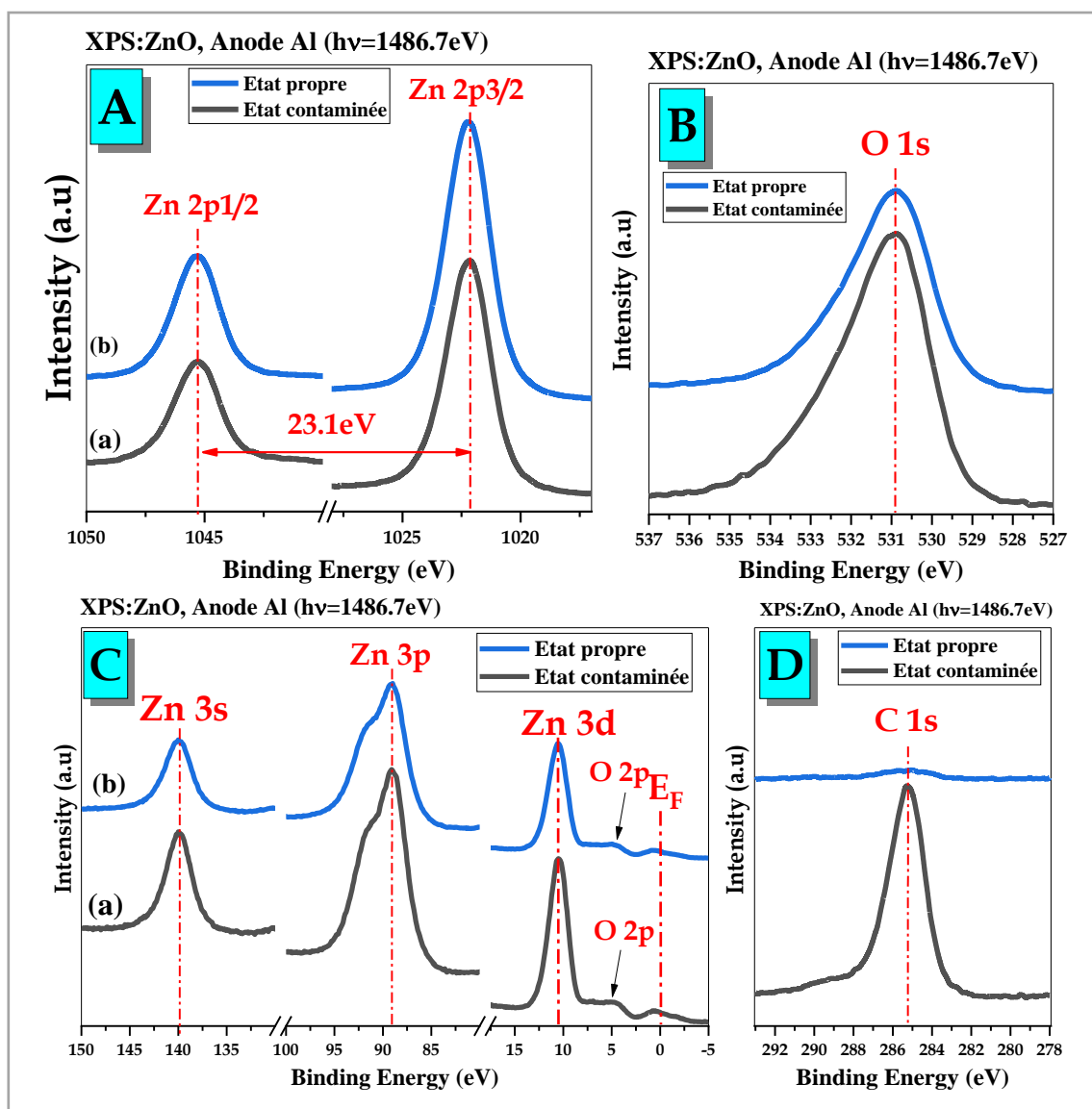


Figure III. 2 : A, B, C, D les pics de photoélectrons des états 2p, 3s et 3p de Zinc , 1s de carbone (C 1s) et 1s d'oxygène (O 1s), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon.

Figure III.3 présente les transitions Auger de ZnO à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon. Nous constatons que les résultats AES sont en bonne concordance avec celles de XPS.

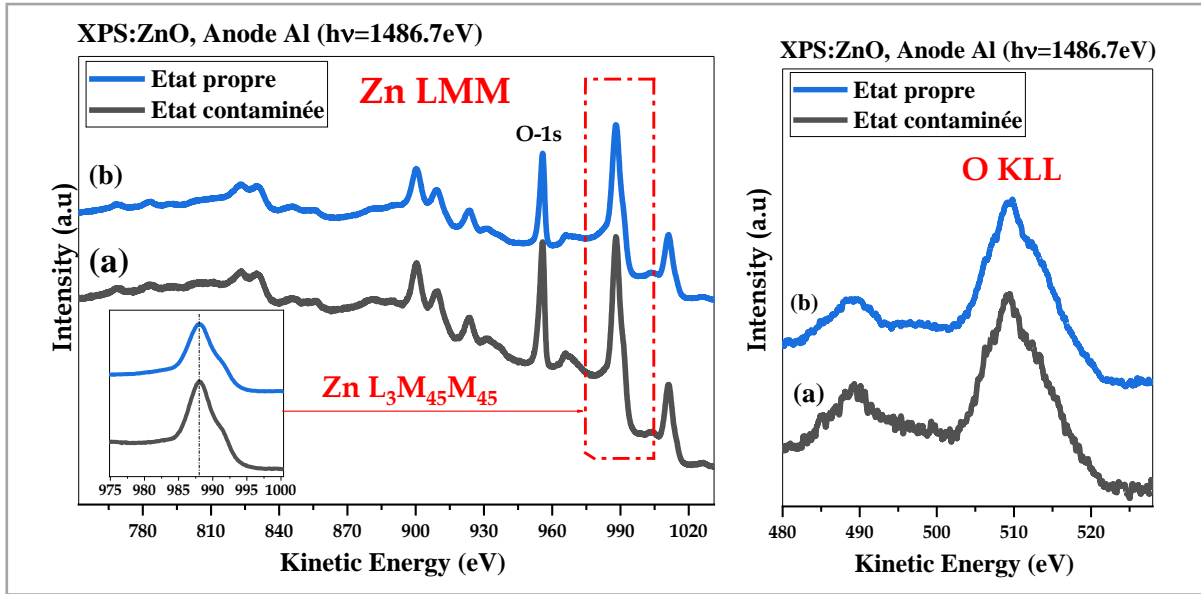


Figure III. 3: Transitions Auger de zinc et d'oxygène enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon

III.3.2. Les résultats PL :

Dans le cadre d'étudier l'effet du bombardement ionique à l'argon sur les propriétés optiques de couche mince ZnO, les mesures PL à température ambiante ont été effectuées avant et après le bombardement ionique comme l'indique la figure III.4. Le film ZnO offre une forte luminescence UV à 3.27 eV (379 nm) attribuée à une émission proche de bord de la bande interdite (NBE : near band-edge emission), en raison de la recombinaison des excitons libres [1.2]. La bande interdite est estimée à 3.33 eV en tenant compte d'énergie d'exciton 60 meV du bord de la bande interdite ($3.27 + 0.06$) [3], comme le montre le diagramme dans la figure III.5. Pour mettre en évidence l'effet de bombardement ionique sur la luminescence UV, nous calculons la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) de pic UV de ZnO (17 nm) à l'état initial et 17.5 nm après le bombardement ionique. Nous déduisons que ce pic est très sensible à la fluctuation de la bande interdite induite par des défauts intrinsèques. Comme reporté dans la littérature, les émissions suggérées sont liées aux transitions électroniques des états Zn_i et Zn_i étendu vers le maximum de la bande de valence ($Zn_i \rightarrow VB$ et $ex-Zn_i \rightarrow VB$) à 3.11 eV (400 nm) et autour de $2.7-2.8 \text{ eV}$ (460 et 440 nm) respectivement. En outre, d'autres émissions suggérées qui correspondent

aux transitions $CB \rightarrow V_{Zn}$ et $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ à 3.03 eV (410nm) et 2.81 eV (441 nm) respectivement sont représentées sur le diagramme de bande de ZnO [4,5-8]. Donc, le faible élargissement de FWHM de l'émission UV (0.5nm) est attribué à l'augmentation négligeable la concentration des défauts Zn_i et V_{Zn} . L'émission liée aux défauts autour de 540 nm diminue significativement. Ces défauts structurels sont dus à l'oxygène interstitiel O_i ou aux espèces de contaminations (OH). [9,10-14]. Le bombardement ionique est efficace pour éliminer la couche de contamination et améliorer les propriétés chimiques par l'arrangement atomique d'une nouvelle couche [15]. De plus, il existe également une luminescence dans le porche IR situé à 1.65 eV et 1.6 eV (750-775nm) comme le montre les figure III.4.et III.5 Stavale et al [70] ont suggéré que les défauts de V_o se situ au milieu de la bande interdite, justifié par l'émission à 730nm (1.7 eV) due à la recombinaison électronique du niveau de défauts V_o vers le maximum de la bande de valence $V_o \rightarrow VB$. En outre, Xu et al ont suggéré que l'émission d'énergie (1.7eV) généré par la transition $CB \rightarrow V_o$ [16]. Ainsi, en accord avec ces résultats, nous suggérons que le premier pic à 1.65 eV correspond aux transitions $V_o \rightarrow VB$ et /ou $CB \rightarrow V_o$. Nous notons aussi que le milieu de la bande interdite soit à 1.65eV comme indiqué sur le diagramme de bande en figure III.5. Le deuxième pic à 1.6 eV apparait sauf à l'état initial. Sur la base de diagramme de bande, il est suggéré que les niveaux d'impureté Hi (hydrogène) soit situé sous le bas de la bande de conduction CB 0.05eV [17,18]. Comme la surface de ZnO est contaminée à l'état initial, l'impureté d'hydrogène pourrait faire partie des espèces chimiques de la couche de contamination. Ainsi une émission pourrait être générée par la transition $Hi \rightarrow V_o$. Le pic de luminescence lié à cette transition diminue de manière significative après le bombardement ionique.

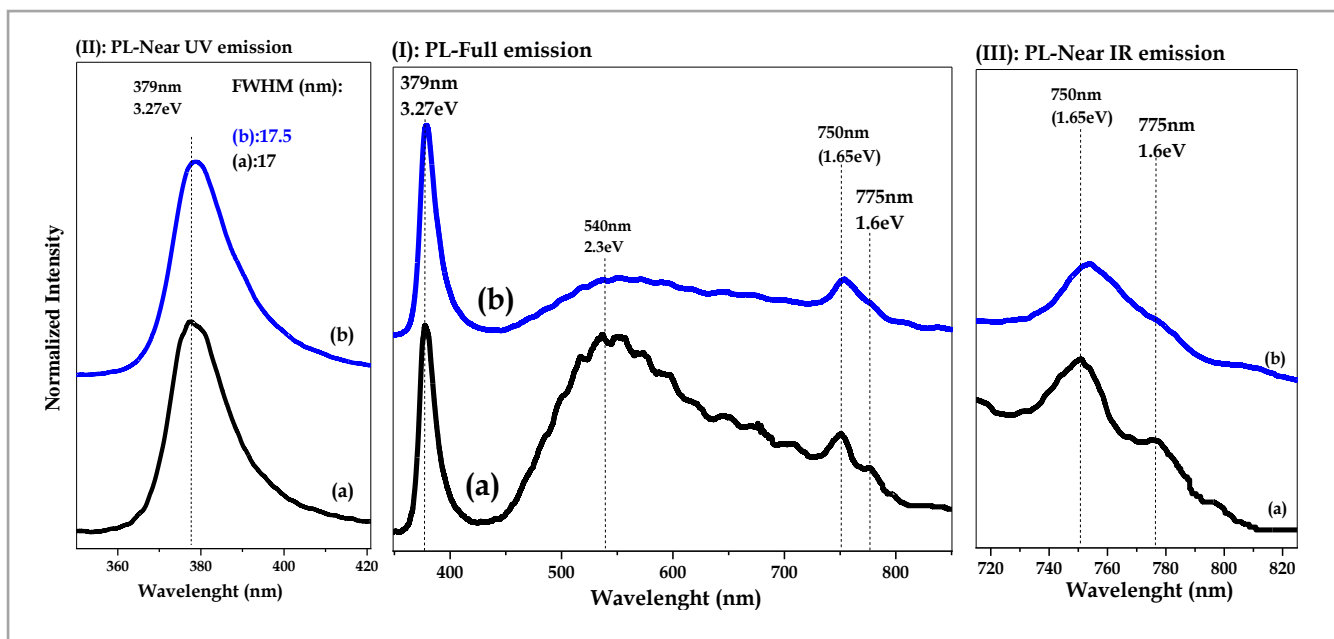


Figure III. 4 : (I) spectre de photoluminescence à température ambiante de couche minces de enregistrées avant (a) et après (b) le bombardement ionique à l'argon. (II) et (III) l'amplification des émissions de proche UV et de proche IR respectivement.

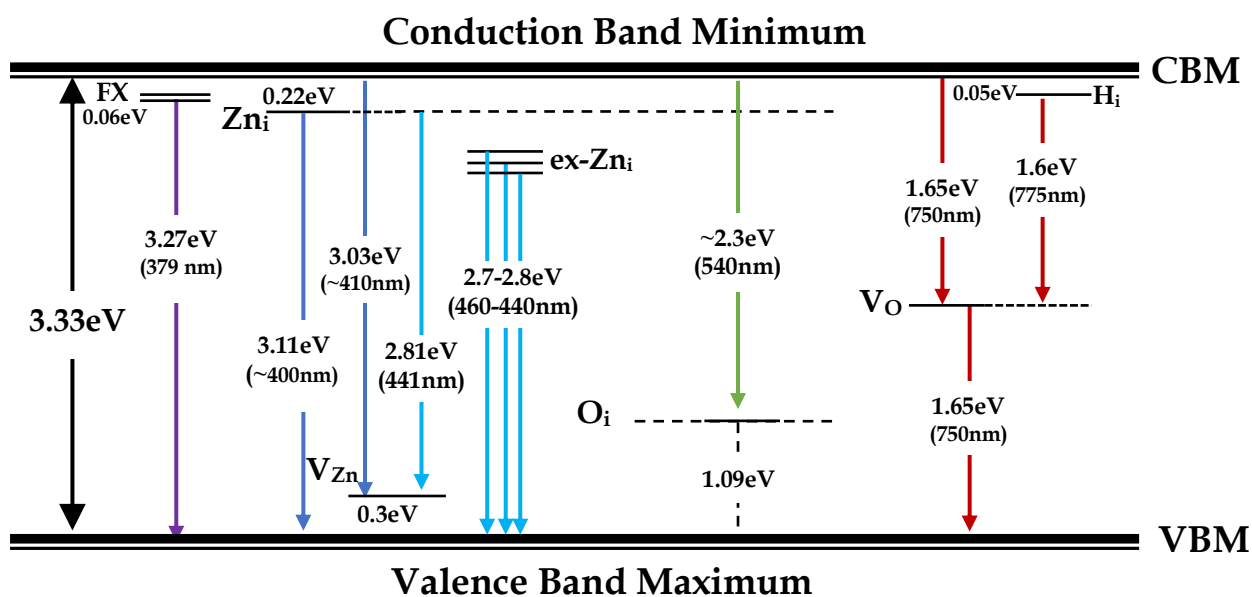


Figure III. 5 : diagramme des niveaux d'énergies montrant certains des principaux niveaux des défauts dans le ZnO.

III.3.3. Les résultat AFM :

Les images AFM 2D et 3D de ZnO enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon sont représentés en **figure III.6**. Nous constatons que les grains

sont de grande taille, ce qui reflète l'impact de la couche de contamination sur la morphologie de la surface qui sera justifié par les résultats XPS précédant. Notons que la surface rugueuse des films ZnO montrée par les images AFM limite ses applications technologiques directes. Par conséquent, cette surface a été soumise à un processus de bombardement ionique contrôlé à l'argon pour améliorer leur morphologie.

Ainsi, le bombardement ionique à l'argon permet de réduire la rugosité moyenne S_a de 26nm à 13.3nm et d'améliorer la morphologie de la surface.

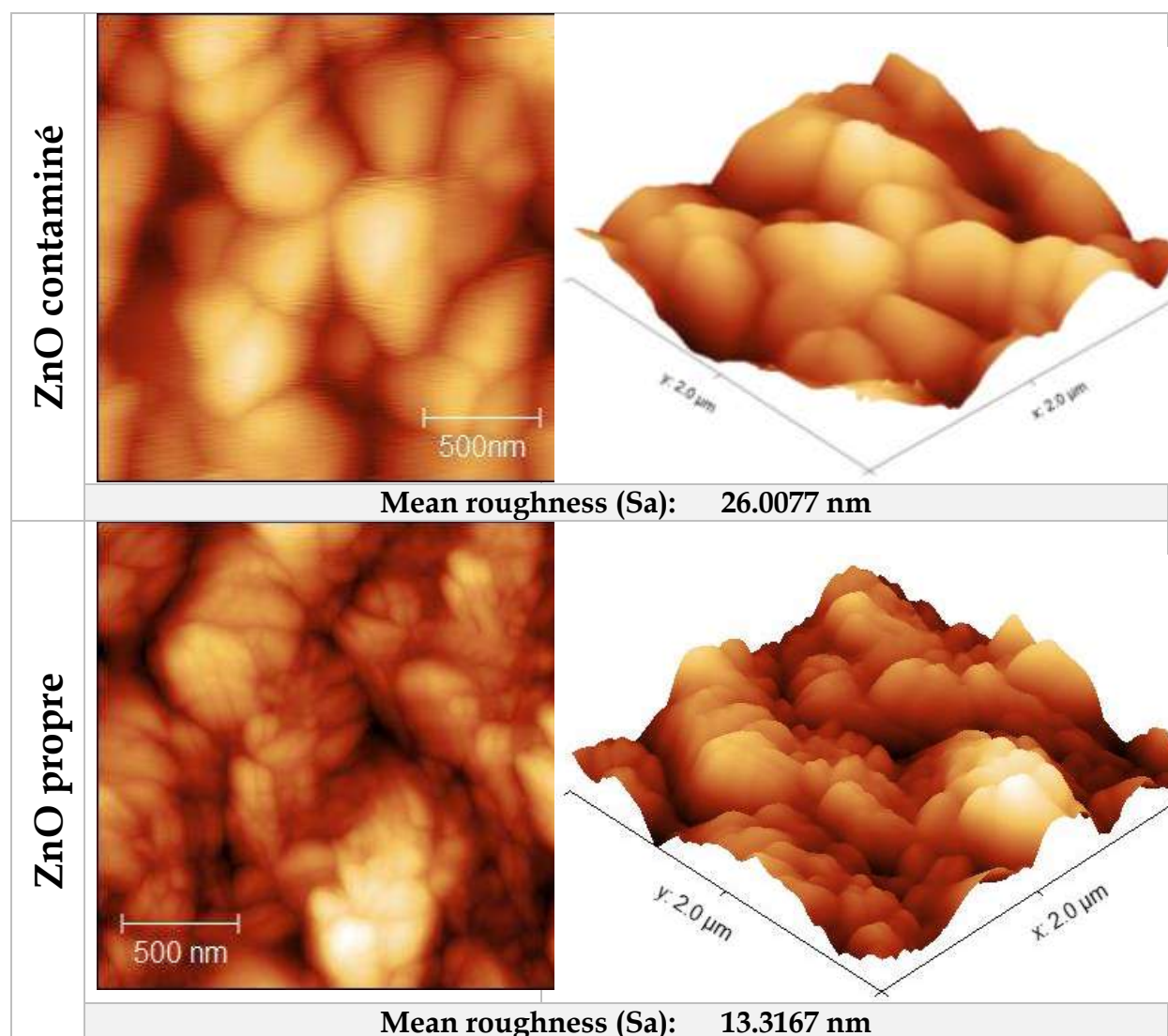


Figure III. 6 : Images AFM (2D) et (3D) de ZnO de dimension (2 μm) enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon.

III.4. L'effet de bombardement ionique sur couche mince SnO₂

III.4.1. Les résultats XPS

Figure III.7 montre le spectre XPS à scan complet de film SnO₂ enregistré avant et après le bombardement ionique à l'argon. Les niveaux de cœur XPS de SnO₂ (Sn 3p, Sn 3d, Sn 4s, Sn 4p, Sn 4d, C 1s et O 1s) et les transitions Auger (Sn MNN, O KLL et C KLL) sont représentées en même figure. Nous constatons que la surface du SnO₂ est contaminée en fonction de l'intensité du signal C 1s et C KLL attribuées au carbone comme le montre le spectre (a). Alors que, nous voyons qu'il y a disparition des signaux de carbone C 1s et C KLL et amélioration des états de photoémission (Sn 3p et Sn 3d) et des transitions Auger Sn MNN après le bombardement ionique à l'argon, comme le montre le spectre (b).

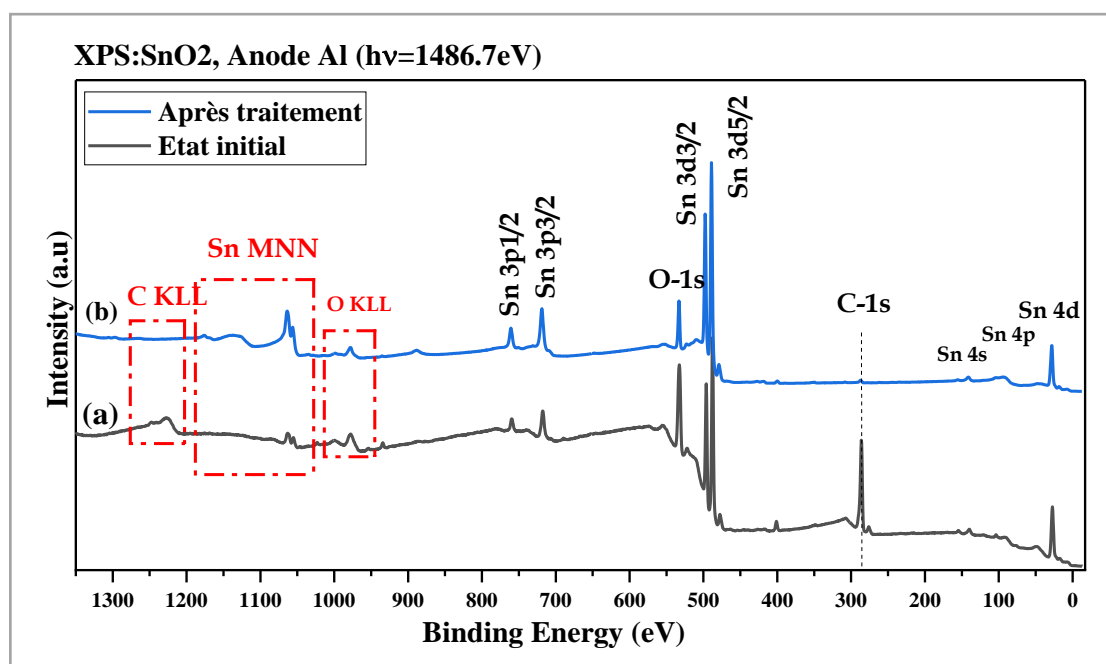


Figure III. 7: spectres général XPS de film SnO₂ enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon

De plus, sur la base des signaux XPS des éléments (Sn, O et C), nous calculons la composition chimique de surface contaminée et traitée de film SnO₂ comme indiqué dans le **tableau III.3**. A l'état contaminé, le Sn se présente avec une faible concentration atomique (at%=7.54) car le carbone domine la surface en tant que

couche de contamination (68%) ce qui réduit leurs signaux (Sn 3d). Par contre la valeur de (at%) de l'oxygène reflète aussi la présence de l'oxygène sous forme de contamination. En fait, l'oxygène est d'une électronégativité élevée susceptible de réagir chimiquement avec le carbone et l'hydrogène pour former les espèces chimiques CO₂, H₂O et OH. Ce qui entraîne une concentration atomique plus élevée que celle du Sn (2(O)/Sn=6.5>>2), ce qui traduit à la mauvaise stœchiométrie des premières couches supérieures de film SnO₂. Nous remarquons que le bombardement ionique à l'argon permet d'améliorer la stichométrie Sn-O (2.24). Nous notons que la présence de carbone à une at% de 7.87% après le bombardement ionique indique que le carbone a incorporé dans la matrice de SnO₂ durant le processus de la déposition par la technique de spray pyrolyses (déposition à l'air).

Etat de surface	Concentration atomique (at%)			2(O)/Sn (Stœchiométrie)
	Sn	O	C	
SnO ₂ contaminé	7.54	24.48	67.98	6.49
SnO ₂ traité	43.41	48.73	7.87	2.24

²Tableau III. 3 : Composition chimique en surface de film SnO₂ avant et après le bombardement ionique.

Les figures III.8.A, III.8.B, III.8.C, III.8.D et III.8.E montrent les pics bien résolus des photoélectrons Sn 3p, Sn 3d, Sn 4d, O 1s et C1s respectivement. Les valeurs de l'énergie de liaison de ces pics sont regroupées en tableaux III.4. Ainsi, le changement d'énergie de liaison des états Sn est dû au changement d'état d'oxydation du zinc résultant par l'élimination de la couche de contamination induite par le bombardement ionique et la reconstruction des couches supérieurs induite par le recuit thermique à haute température.

Etat de surface	Energie de liaisons (eV)						
	Etain					Oxygène	Carbone
	Sn 3p1/2	Sn 3p3/2	Sn 3d3/2	Sn 3d5/2	Sn 4d	O 1s	C 1s
SnO ₂ contaminé	759.6	717.6	496.2	487.7	27.3	532.6	285
SnO ₂ propre	760.75	718.8	497.5	489	28.3	533.1	

Tableau III. 4 : Energie de liaisons des pics attribués à les états électroniques de Sn, O et C.

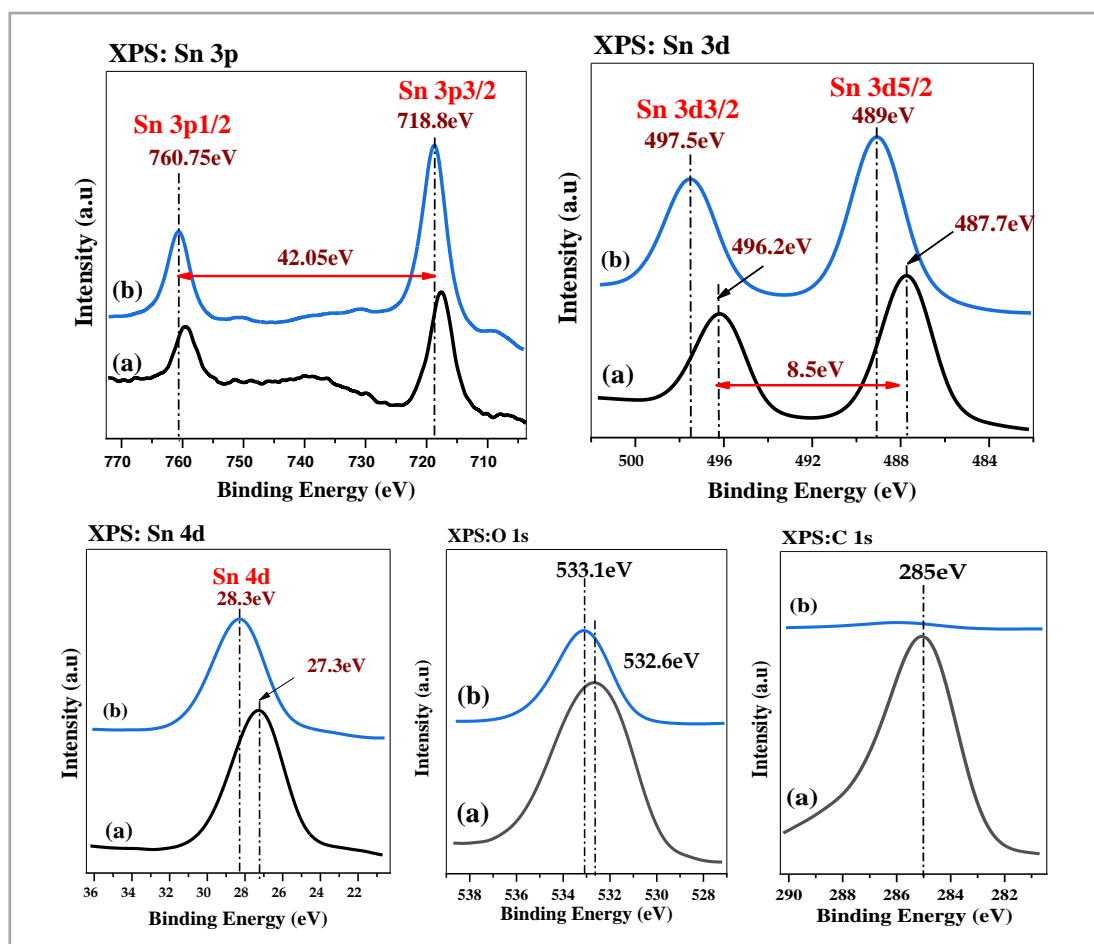


Figure III. 8: A, B, C, D et E les pics de photoélectrons des états 3p, 3d et 4d de l'étain (Sn 3p, Sn 3d et Sn 4d) et 1s de carbone (C 1s) et 1s d'oxygène (O 1s), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon ($h\nu = 1486.6\text{eV}$).

Figure III.9 présente les transitions Auger de SnO₂ à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon. Nous constatons que les résultats AES sont en bonne concordance avec celles de XPS.

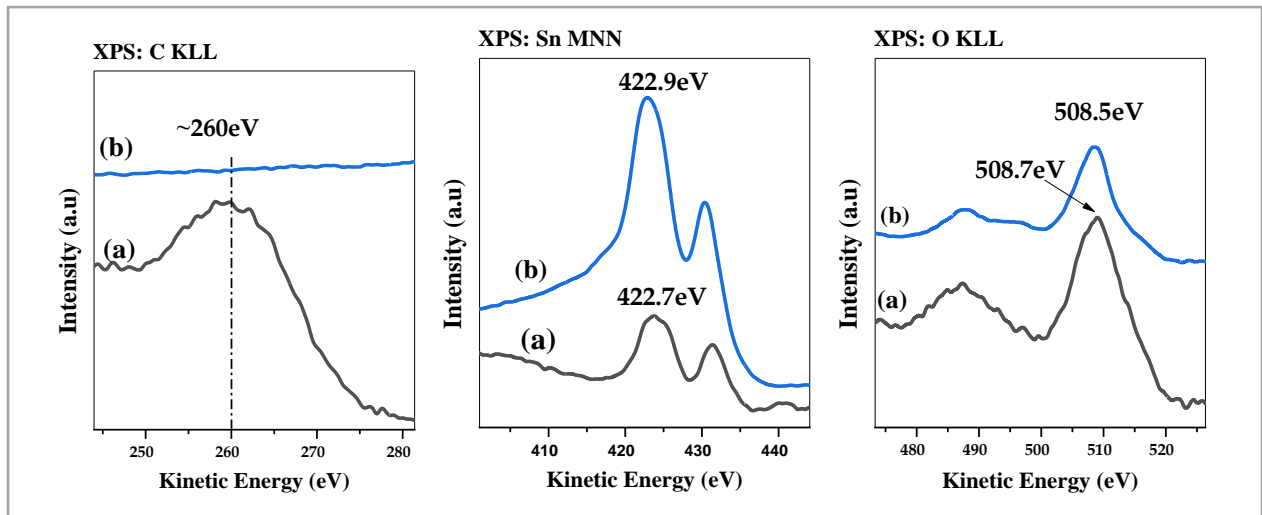


Figure III. 9: Les pics de transition Auger de carbone (C KLL), d'oxygène (O KLL) et de l'étain (Sn MNN), enregistrés à l'état initial et après le bombardement ionique à l'argon, en utilisant l'anode Al ($h\nu = 1486.6\text{eV}$)

III.4.2. Les résultats PL :

La figure III.10 montre le spectre PL à température ambiante du film SnO_2 propre déposé sur le substrat Si. La déconvolution Gaussienne de ce spectre présente cinq émissions correspondant à 360nm (UV), 418nm(violet), 480 nm (bleu), 545nm(vert) et 670nm(rouge). L'énergie correspondant à la bande PL à 360 nm est de 3.45 eV, ce qui est attribuée à l'émission de bord de bande (BEE : Band Edge Emission). Tandis que, l'émission du violet est attribuée à l'émission du proche de bord de bande (NBE : Near Band Edge Emission) et provient de la recombinaison d'excitons libres. L'émission bleue et verte sont attribuées aux états de défauts liés à la vacance en oxygène [18-21]. Mishra et al. [22] suggèrent que les émissions de PL à 425 et 505 nm sont dues aux lacunes d'oxygène en états de charges (V_{O}^0 , V_{O}^+ et V_{O}^{++}). Le dernier pic rouge (670nm) est attribué aux interstitiels Sn_i [23].

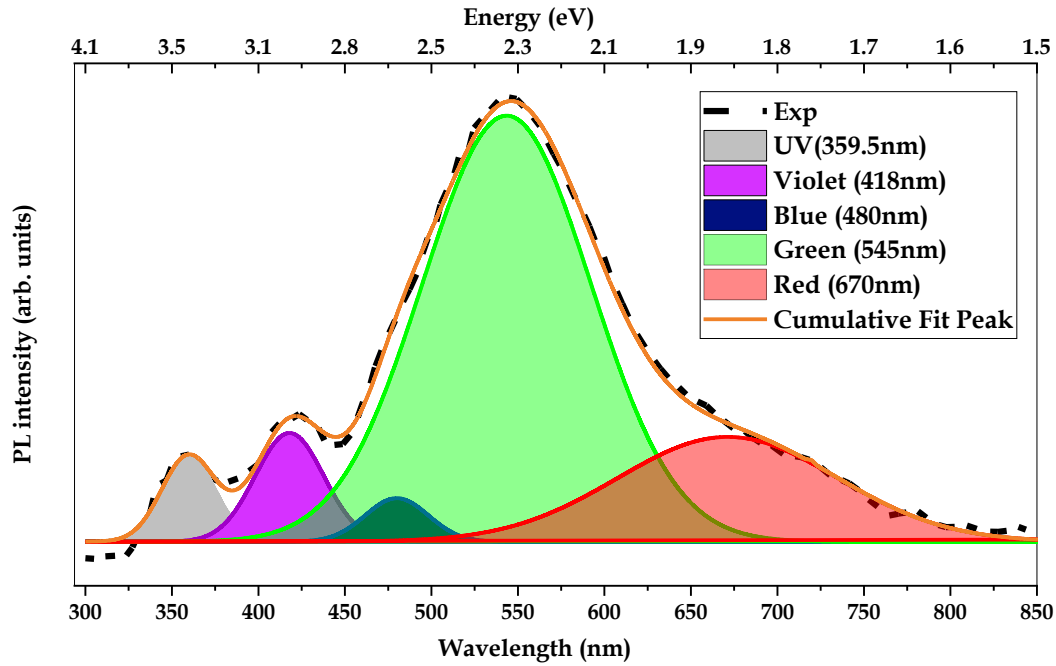


Figure III. 10 : Spectre PL à la température ambiante de film SnO₂ avec la déconvolution Gaussienne.

III.4.3. Les résultat AFM :

Les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (5 et 1 μ m) de la surface SnO₂ ont été enregistrées avant et après le bombardement ionique à l'argon comme montre la figure III.11.

La réduction de la rugosité moyenne (S_a) indique une amélioration remarquable de la morphologie de surface SnO₂ après traitement.

Cette évolution de l'état de surface est due à une amélioration de la composition chimique et à l'élimination de divers contaminants, comme les montrent clairement les images AFM.

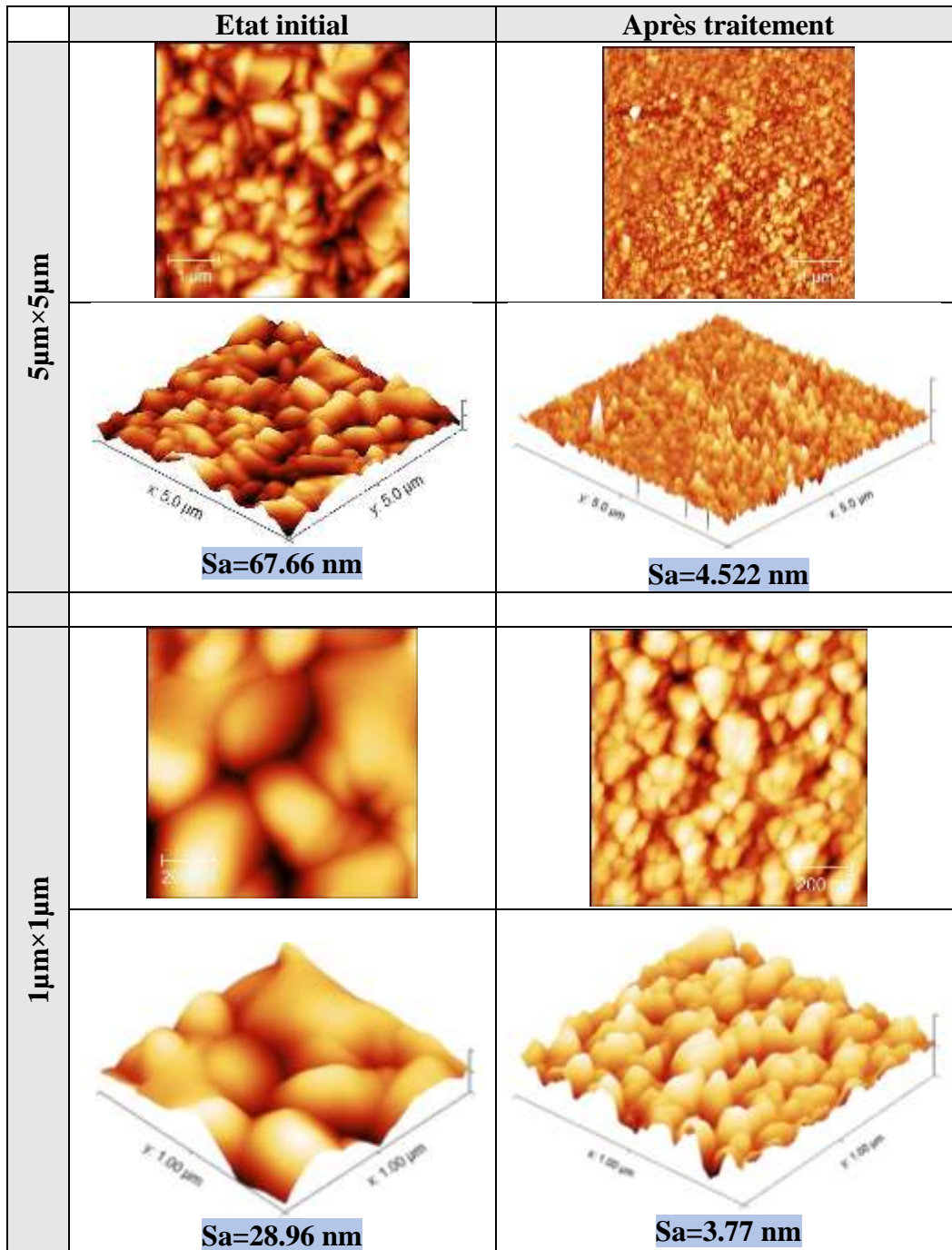


Figure III. 11 : les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (5 et 1µm) de SnO2 à l'état initial (après préparation) et après le bombardement ionique à l'argon. Sa est la rugosité moyenne calculés à partir d'image AFM 2D ou 3D en utilisant le software de traitement « Gwyddion »

Conclusion générale

Les oxydes transparents conducteurs TCO sont des semiconducteurs à large gap. Ils possèdent les deux propriétés d'être transparents et d'une bonne conductivité électrique. Les TCO tels que ZnO et SnO₂ sont des principaux matériaux dans beaucoup de dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques en raison de leurs bonnes propriétés physiques. Les techniques de préparation d'une couche mince TCO affectent leurs propriétés chimiques, électriques, optiques et morphologiques. Le contrôle de la surface des matériaux permet l'obtention des dispositifs technologiques performants et compétitifs.

De plus, le nettoyage et le recuit thermique des surfaces des TCO sont une étape nécessaire pour la fabrication des dispositifs fiables. En fait, le post-traitement d'une surface est d'une grande importance pour améliorer les propriétés optiques et électriques des TCO.

La caractérisation des surfaces TCO est faite par des techniques sensibles et complémentaires XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) associées aux mesures PL (Photoluminescence) et microscopie AFM. Ces techniques d'analyse sont d'une grande sensibilité pour vérifier la composition chimique, la structure physique et électronique et les états électroniques dans le gap et la morphologie des matériaux TCO.

Afin d'étudier l'effet bombardement ionique sur les propriétés d'une couche mince TCO, nous avons déposé le ZnO et SnO₂ en utilisant la pyrolyse par pulvérisation ultrasonique sur des substrats de silicium. La caractérisation de composition chimique de ces couches préparées par la spectroscopie XPS montre l'efficacité et la fiabilité de cette technique pour la croissance des couches minces TCO.

Cependant, la surface du film mince TCO est susceptible de présenter des défauts tels que des liaisons pendantes et / ou des groupes hydroxyle comme le Zn (OH)₂ qui limitent les propriétés optiques et électriques. Par conséquent, nous avons montré dans cette étude l'efficacité de bombardement ionique pour éliminer la couche de contamination et améliorer les propriétés chimiques, optiques et morphologiques des films ZnO et SnO₂.

References

Chapitre I:

- [1]. Bädeker K. About the electrical conductivity and thermoelectric power of some heavy metal compounds. *Ann. Phys.* <https://doi.org/10.1002/andp.19073270409>.
- [2]. DS. Ginley, C. Bright Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* 2011; 25: 15-18. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.256>.
- [3]. T. Minami, New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.* 2011; 25: 38-44. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.149>.
- [4]. P. Agoston, (2011). Point defect and surface properties of In₂O₃ and SnO₂: A comparative study by first-principles methods (Doctoral dissertation, Technische Universität). <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/2781>.
- [5]. D. S. Ginley, H. Hosono, and D. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>.
- [6]. V. Fang, J. Kenedy, J. Futter, J. Manning, A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures, *GNS Science Report*. 2013;39.23.
- [7]. T. Minami, Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. *Thin Solid Films.* 2008; 516: 1314-1321. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.082>.
- [8]. A. Janotti and CG. Van de Walle. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.* *Reports Prog Phys.* 2009; 72: 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [9]. Y. Liu, Y. Li, H. Zeng. ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing. *J Nanomater.* 2013; 2013: 1-9. <https://doi.org/10.1155/2013/196521>.
- [10]. R. Chamberlin and J. S. Skarman-Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films- 2014
- [11]. H.E. Brown, *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 86.
- [12]. R.W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai, C. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231113.
- [13]. GGG
- [14]. J.I. Pankove-Dover Publications, 1953
- [15]. Y. Chen, D.M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3912.

- [16]. D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003).
- [17]. D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Phys. Rev. B* 27, 985 (1983).
- [18]. K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [19]. C.G. Fonstad, R.H. Rediker, *Journal of Applied Physics*, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
- [20]. S. Samson, C.G. Fonstad, *Journal of Applied Physics*, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
- [21]. D. Raviendra and J.K. Sharma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(8), p. 945-950, (1985).
- [22]. E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(7), p.1380-1389, (2007).
- [23]. C. Kiliç and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [24]. A. Janotti and C.G. Van De Walle, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16), (2007).
- [25]. K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(12), p. 7764-7772.
- [26]. V. Assunçao, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, , 2003, 427(1-2), p. 401-405.
- [27]. P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, *Vacuum*, 2002, 64, p. 281-285.
- [28]. C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, 1997, 295(1-2), p. 95-100.
- [29]. Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 2009, 3(6), p. 1373-1378.
- [30]. G. Korotcenkov, S.D. Hana, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, p. 756-763.
- [31]. A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, 1998, 83(2), p. 1049-1057.
- [32]. B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(10), p. 1779-1782.
- [33]. A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, *Thin Solid Films*, 1997, 293(1-2), p. 103-107.
- [34]. T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11).
- [35]. J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(15), p. 31-34.
- [36]. J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, *Acta Materialia*, 2009, 57(1), p. 278-285.
- [37]. J. I. Cisneros, *Applied Optics* 37 (1998) 5262.

- [38]. J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et onducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [39]. I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63, p. 104-108, (2000).
- [40]. C. C. Hu, T.W. Lu, C.Y. Chou, J.T. Wang, H.H. Huangm and C.Y. Hsu // *Bull. Mater.Sci.* 37 (2014) 1275.
- [41]. www.fokus-technologies.de.
- [42]. www.dsnsolar.com/info/what-is-a-heterojunction-solar-cell-43962421.html
- [43]. K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl.Phys.* 34-3097, (2001)
- [44]. Bassirou Lo, Etude des semi-conducteurs ZnO et des hétérostructures associées pour des applications en optoélectronique, Thèse de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2010).
- [45]. P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 627.
- [46]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy*, 31 (1998) 71.
- [47]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.19.
- [48]. Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materails*, 26 (2004) 23.
- [49]. B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, 366 (2000) 107.
- [50]. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019, (2000)
- [51]. Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007)
- [52]. A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [53]. V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83, 5447, (1998)
- [54]. K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [55]. T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *physica status solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [56]. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019. **viii, 16, 17**
- [57]. H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [58]. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [59]. E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 165 (1999) 348.
- [60]. Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Optical Materials* 26(2004) 239.

- [61]. C. Jagadish, and S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures, Elsevier (2006).
- [62]. K. LAGHA-MENOUER, APCVD-juin 2011-
- [63]. F. YNINEB, Université MENTOURI CONSTANTINE -Mai 2010
- [64]. <http://www.chercheursdুবvrai.fr/forum/index.php?showtopic=1096&st=110-10/2016>.
- [65]. N. BOUBRIK, Université MOULOUE MAMERI Tizi-Ouzou/09-2013
- [66]. 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).
- [67]. <http://www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/d-veloppement-durable-cellules-2010>

Chapitre II:

- [1]. J. Aronovich, A. Ortiz et R. and Bube, J. Vac. Sci. Technol., vol. 16, p. 994, 1979.
- [2]. Kelly P, Arnell R (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56: 159–172
- [3]. A. DOUAYAR, Université MOHAMMED V –AGDAL Rabat juin-2013.
- [4]. Mennad, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria-2015
- [5]. A. DOUAYAR, Université MOHAMMED V –AGDAL Rabat juin-2013.
- [6]. Mattox DM (1998) Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing.
- [7]. D. R. Vij, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, © 2006 Springer Science+Business Media, LLC. Chp 10.
- [8]. J. WOLSTENHOLME, Auger Electron Spectroscopy: Practical Application to Materials Analysis and Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Film. Copyright © Momentum Press®, LLC, 2015. Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- [9]. J. WOLSTENHOLME, Auger Electron Spectroscopy: Practical Application to Materials Analysis and Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Film. Copyright © Momentum Press®, LLC, 2015.
- [10]. https://xpssimplified.com/xray_generation.php
- [11]. Kumar Kumarappan, M.Sc, Photoemission studies of in-situ and ex-situ surface cleaning and electronic properties of ZnO surfaces, Dublin City University School of Physical Sciences, December, 2014.
- [12]. N. EL JOUHARI - Cours: « Luminescence des matériaux » UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
- [13]. 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:

- [1]. A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, et al., Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, Phys. Rev. B 70 (19) (2004) 195207, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>.
- [2]. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98 (11) (2005) 4, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [3]. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a bluewhite fluorophore, Nanoscale research letters 7 (1) (2012) 470, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>
- [4]. H. Zhang, W. Li, G. Qin, H. Ruan, Z. Huang, et al., Role of zinc interstitial defects in indium and magnesium codoped ZnO transparent conducting films, Appl. Surf. Sci. 492 (2019) 392–398, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.245>.

- [5]. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 561–572, <https://doi.org/10.1002/adfm.200901884>.
- [6]. F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar, Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density, *Nanoscale* 6 (2014) 10224–10234, <https://doi.org/10.1039/C4NR01887G>.
- [7]. Chetan C. Singh, Emila Panda, Zinc interstitial threshold in Al-doped ZnO film: effect on microstructure and optoelectronic properties, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 165106, <https://doi.org/10.1063/1.5021736>.
- [8]. F. Chang, S. Brahma, J. Huang, et al., Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods, *Sci. Rep.* 9 (2019) 905, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37601-8.65106>, <https://doi.org/10.1063/1.5021736>.
- [9]. C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* 105 (1) (2009), 013502, <https://doi.org/10.1063/1.3054175>, 2009.
- [10]. X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 78 (16) (2001) 2285–2287, <https://doi.org/10.1063/1.1361288>, 2001.
- [11]. B. Cao, W. Cai, H. Zeng, Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays, *Appl. Phys. Lett.* 88 (16) (2006) 161101, <https://doi.org/10.1063/1.2195694>.
- [12]. D. Li, Y.H. Leung, A.B. Djurić, Z.T. Liu, M.H. Xie, et al., Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods, *Appl. Phys. Lett.* 85 (9) (2004) 1601–1603, <https://doi.org/10.1063/1.1786375>.
- [13]. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.* 79 (7) (2001) 943–945, <https://doi.org/10.1063/1.1394173@apl.2019.APLCLASS2019>, issue-1.
- [14]. M. Guezoul, M. Bouslama, A. Ouerdane, et al., Chemical, morphological and optical properties of undoped and Cu-doped ZnO thin films submitted to UHV treatment, *Appl. Surf. Sci.* (2020) 146302, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146302>.
- [15]. Y. Xu, B. Bo, X. Gao, Z. Qiao, Passivation effect on ZnO films by SF₆ plasma treatment, *Crystals* 9 (5) (2019) 236, <https://doi.org/10.3390/cryst9050236>.

- [16]. A.B. Djurić, X. Chen, Y.H. Leung, A.M.C. Ng, ZnO nanostructures: growth, properties and applications, *J. Mater. Chem.* 22 (14) (2012) 6526–6535, <https://doi.org/10.1039/C2JM15548F>.
- [17]. A.B. Djurić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications, *Prog. Quant. Electron.* 34 (4) (2010) 191–259, <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>.
- [18]. V. M. Aroutiounian, *Lithuanian Journal of Physics* 55(No. 4), 319 (2015).
- [19]. F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, X. F. Cheng, S. W. Liu, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *Journal of Crystal Growth* 262, 182 (2004).
- [20]. Arik Kar, Simanta Kundu, and Amitava Patra, Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO₂ Nanorods and Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 118–124.
- [21]. V. Bonu, B. K. Sahu, A. Das et al. Sub-wavelength waveguide properties of 1D and surfacefunctionalized SnO₂ nanostructures of various morphologies. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019, 10, 379–388. doi:10.3762/bjnano.10.37.
- [22]. R.K. Mishra, Ajay Kushwaha & P.P. Sahay (2015) Cr-induced modifications in the structural, photoluminescence and acetone-sensing behaviour of hydrothermally synthesised SnO₂ nanoparticles, *Journal of Experimental Nanoscience*, 10:13, 1042- 1056, DOI: 10.1080/17458080.2014.952685
- [23]. Bhatnagar, M., Kaushik, V., Kaushal, A., Singh, M., & Mehta, B. R. (2016). Structural and photoluminescence properties of tin oxide and tin oxide: C core-shell and alloy nanoparticles synthesised using gas phase technique. *AIP Advances*, 6(9), 095321. <https://doi.org/10.1063/1.4964313>.