



HAL
open science

**Dopage des films minces de ZnO : étude de l'insertion
d'Al par spectroscopie d'absorption X et de l'interaction
du Mg avec des couches ultra-minces épitaxiées sur
Ag(111)**

Olivier Kerivel

► **To cite this version:**

Olivier Kerivel. Dopage des films minces de ZnO : étude de l'insertion d'Al par spectroscopie d'absorption X et de l'interaction du Mg avec des couches ultra-minces épitaxiées sur Ag(111). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS543 . tel-04496119

HAL Id: tel-04496119

<https://theses.hal.science/tel-04496119>

Submitted on 8 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SORBONNE
UNIVERSITÉ



Sorbonne université

Ecole doctorale 397 Physique et chimie des matériaux
Institut des Nanosciences de Paris, Equipe Oxydes en basses
dimensions

Dopage des films minces de ZnO

Etude de l'insertion d'Al par spectroscopie
d'absorption X et de l'interaction du Mg avec des
couches ultra-minces épitaxiées sur Ag(111)

Thèse de doctorat de Physique

par **Olivier Kerivel**

Composition du jury :

| | | |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| M. Frédéric Leroy | Professeur (Université Aix-Marseille) | Rapporteur |
| M. David Horwat | Professeur (Institut Jean Lamour) | Rapporteur |
| Mme Delphine Cabaret | Professeur (Sorbonne Université) | Présidente du jury |
| M. Nicolas Trcera | Chercheur (SOLEIL) | Examineur |
| M. Hervé Montigaud | Ingénieur (Saint-Gobain) | Co-encadrant |
| M. Rémi Lazzari | (Institut des NanoSciences de Paris) | Directeur de thèse |

Présentée et soutenue publiquement le 13/12/2023

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Techniques expérimentales | 21 |
| 1.1 | Chambre ultra-vide de science des surfaces | 21 |
| 1.1.1 | Montage expérimental | 21 |
| 1.1.2 | Préparation et traitement des échantillons | 24 |
| 1.2 | Techniques de croissance des films minces | 26 |
| 1.2.1 | Pulvérisation cathodique | 26 |
| 1.2.2 | Epitaxie par jets moléculaires | 30 |
| 1.3 | Spectroscopie de photoémission | 32 |
| 1.3.1 | Principe et équipement | 32 |
| 1.3.2 | Interprétation des spectres | 35 |
| 1.4 | Les microscopies | 41 |
| 1.4.1 | La microscopie à effet tunnel | 41 |
| 1.4.2 | La microscopie à forces atomiques | 45 |
| 1.4.3 | Analyses des données de microscopie champ proche | 47 |
| 1.4.4 | Microscopie électronique en transmission | 48 |
| 1.5 | Techniques de diffraction | 49 |
| 1.5.1 | Diffraction des rayons X | 49 |
| 1.5.2 | Diffraction d'électrons lents | 54 |
| 1.6 | Spectroscopie d'absorption X | 55 |
| 1.6.1 | Principe | 55 |
| 1.6.2 | Dispositif expérimental | 58 |
| 1.6.3 | Extraction et simulation des oscillations EXAFS | 61 |
| 1.6.4 | Simulation des spectres XANES | 64 |
| 2 | Etat de l'art | 69 |
| 2.1 | L'oxyde de zinc | 69 |
| 2.1.1 | Introduction | 69 |
| 2.1.2 | Structure cristalline | 70 |
| 2.1.3 | Structure électronique | 71 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.1.4 | Stabilité des faces polaires | 71 |
| 2.2 | Dopage de l'oxyde de zinc | 75 |
| 2.2.1 | Dopage intrinsèque de ZnO | 75 |
| 2.2.2 | Dopage extrinsèque de ZnO | 79 |
| 2.3 | Etude du dopage par spectroscopie d'absorption X | 82 |
| 2.3.1 | Spectroscopie d'absorption X sur AZO | 82 |
| 2.3.2 | Formation de complexes | 83 |
| 2.3.3 | Formation de phases secondaires | 84 |
| 2.3.4 | Effet des recuits | 84 |
| 2.3.5 | Le cas des autres dopants | 86 |
| 2.4 | Couches minces de ZnO | 87 |
| 2.4.1 | Méthodes de synthèse | 88 |
| 2.4.2 | Traitements thermiques | 91 |
| 2.4.3 | Couches ultra-minces de ZnO | 93 |
| 3 | Environnement de l'Al dans l'AZO | 103 |
| 3.1 | Introduction | 103 |
| 3.2 | Premières caractérisations structurales des films d'AZO | 104 |
| 3.2.1 | Diffraction des rayons X : texture et contrainte | 104 |
| 3.2.2 | Microscopie à force atomique : topographie des films | 112 |
| 3.2.3 | Microscopie électronique en transmission | 113 |
| 3.3 | Spectroscopie de photoémission et chimie des films | 115 |
| 3.4 | Mesures de résistivité en température | 124 |
| 3.5 | L'environnement local de l'Al dans les films d'AZO vu par XAS | 126 |
| 3.5.1 | Analyse qualitative du spectre XANES | 126 |
| 3.5.2 | Simulations du spectre XANES et environnement local de l'Al . . . | 134 |
| 3.5.3 | Analyse EXAFS : vers le second voisin de l'Al | 148 |
| 3.6 | Conclusion | 156 |
| 4 | Environnement de l'Al et recuit | 159 |
| 4.1 | Introduction | 159 |
| 4.2 | XANES et recuit sous atmosphère oxydante | 159 |
| 4.2.1 | Comparaison du spectre XANES avant/après recuit et avec les ré- férences | 160 |
| 4.2.2 | Influence de la température de recuit | 162 |
| 4.2.3 | Effet du substrat | 163 |
| 4.2.4 | Effet de la concentration et du type de cible | 167 |
| 4.3 | XANES et recuit sous vide | 167 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3.1 | Effet de la température de recuit sur le spectre XANES | 168 |
| 4.3.2 | Effet du substrat et du mode de dépôt | 169 |
| 4.3.3 | Effet de la concentration | 169 |
| 4.4 | Simulations du spectre XANES après recuit | 171 |
| 4.4.1 | Simulation XANES de la phase précipitée lors des recuits à l'air . . | 171 |
| 4.4.2 | Simulation du spectre XANES d'échantillons recuits sous vide . . . | 174 |
| 4.5 | Analyse des oscillations EXAFS après recuit | 175 |
| 4.5.1 | EXAFS de la phase ZnAl_2O_4 | 175 |
| 4.5.2 | Échantillons recuits sous vide | 177 |
| 4.6 | Conclusion | 178 |
| 5 | Films ultra-minces ZnO/Ag(111) & "dopage" au Mg | 181 |
| 5.1 | Introduction | 181 |
| 5.2 | Films ultra-minces de ZnO/Ag(111) | 182 |
| 5.2.1 | Préparation de la surface d'Ag(111) | 182 |
| 5.2.2 | Procédure de dépôt de ZnO | 182 |
| 5.2.3 | Épaisseur et stoechiométrie des films minces | 183 |
| 5.2.4 | Films sous-monocouche et monocouche | 186 |
| 5.2.5 | Films multi-couches | 193 |
| 5.3 | Réactivité vis-à-vis du Mg des films ZnO/Ag(111) | 195 |
| 5.3.1 | L'interaction chimique Mg-ZnO vue par photoémission | 195 |
| 5.3.2 | Caractérisation LEED et STM après dépôt de Mg | 197 |
| 5.4 | Conclusion | 199 |

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier mon maître de thèse Rémi Lazzari pour la confiance et toute l'aide qu'il m'a apporté lors de ce travail de thèse et pour tout ce qu'il m'a appris lors de ces trois années. Les moments ont parfois été difficile mais il à toujours su faire preuve de patience et de pédagogie à mon égard, ce qui m'a permis de découvrir le vaste domaine de la science des surfaces. Je remercie aussi mon co-encadrant Hervé Montigaud, dont la compétence, la gentillesse et la bonne humeur ont été d'un grand secours lors de tout les moments difficile. Je tiens également à rendre un vibrant hommage à Stépahane Guilet et Stéphane Chenot, qui on maintenu tous le dispositif expérimental en ordre de marche malgré toutes les avaries que nous avons rencontré. A ce titre je remercie également tous les memebres de l'équipe, Anna Lévi, Léa Bataillou, Slavika , Shiva et Gregory qui ont grandement contribué au réparation nécessaire sur la machine. Enfin je remercie chaleureusement Jacek pour tous son travail de simulation qui à servis de base à mes propore calcul et soutant toutes la partie théorique de cette thèse. Enfin, un grand merci à Yunlin Xheng et Nicolas Tcrera qui m'ont beaucoup appris respectivement sur la diffraction des rayon X et la spectroscopie d'absorption X et ont fait preuve d'une grande patience pour me permettre de traiter les résultats que nous avons obtenus ensemble. Enfin, je remercie tous les membres du jury qui ont assisté à ma soutenance de thèse et qui on accepté donner leur expertise dans la lecture de mon manuscrit de thèse.

Je tiens en premier lieux à remercier ma compagne Diane Perrot, qui m'a aidé et soutenu malgré toutes les difficulté qui ont pu apparaitre au cours de ces trois années. Mes amis qui ont toujours été d'un grand soutiens malgré mes absences répétées. Enfin je remrcie bien sur ma mère qui malgré les difficulté personnelle quelle à rencontré à toujours su me communiqué son courage et sa bonne humeur.

Résumé

Les films minces de ZnO sont aujourd'hui incontournable dans un grand nombre de domaine, tel que l'optoélectronique, le photovoltaïque et le revêtement vériel, qui exploitent tous son caractère semi-conducteur et sa transparence dans le domaine visible. Dans beaucoup de ces applications, cet oxyde est dopé à l'Al (AZO) pour améliorer sa conductivité sans nuire à sa transmittance. C'est le cas notamment dans l'industrie verrière où l'AZO est utilisé, entre autre, comme couche d'accroche pour d'autres films minces. De ce dopage, peut résulter des problèmes d'adhésion ou de mouillage, en particulier à l'issue de traitements thermiques. Le premier objectif de cette thèse, a été de caractériser l'environnement de l'Al dans la structure würtzite, de couches de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Nous nous sommes intéressé aux effets que pouvaient avoir différentes condition de synthèse : comme le substrat (ZnO , Si ou Silice), le type de cible (métallique ou céramique), la concentration en Al, ou encore l'atmosphère de dépôts (avec ou sans oxygène). De plus, nous avons étudié les modifications que des recuits, haute température (800°C) réalisés en atmosphère oxydante (à l'air) ou réductrice (sous ultra-vide), pourraient entraîner sur la position ou l'environnement de l'Al au sein de ces couches. Pour répondre à ces question, nous avons eu recours aux techniques de caractérisation classique de couches mince (XPS, STM, LEED, AFM et XRD), ainsi qu'à des mesures sur grand instruments. Il a récemment été démontré qu'une couche suffisamment mince de ZnO (de l'ordre de quelques monocouches) déposée, sur substrat cristallin de maille hexagonale, comme l'Ag (111) ou le Pt (111), pouvait adopter une conformation pseudo graphitique (dite également de type h-BN). Le mécanisme de formation de cette nouvelle structure cristallographique, n'est pas encore totalement compris, mais elle pourrait présenter des propriétés inédite pour le ZnO. Ainsi, dans le second volet de cette thèse, nous nous sommes concentré sur le dépôt par évaporation réactive de couches ultra-minces de ZnO sur substrat d'Ag(111), afin de reproduire les résultats de la littérature et explorer les conditions de synthèse de ces films sub-nanométriques. Par la suite, nous avons explorer les possibilité de dopage de ces couches par le Mg, qui est un matériau couramment adjoints au ZnO dans le but de modifier ses propriétés électroniques. Nous avons donc chercher à comprendre l'influence que pouvait avoir l'ajout de Mg sur cette nouvelle structure.

Summary

ZnO thin films are now indispensable in many fields, such as optoelectronics, photovoltaics, flexible electronics, and transparent coatings, all of which exploit its semiconductor properties and transparency in the visible range. In many of these applications, this oxide is doped with Al (AZO) to improve its conductivity without affecting its transmittance. This is particularly the case in the glass industry, where AZO is used, among other things, as an adhesion layer for other thin films. However, this doping can result in adhesion or wetting issues, especially after heat treatments. The first objective of this thesis was to characterize the environment of Al in the wurtzite structure of ZnO films deposited by cathodic sputtering. We investigated the effects of different synthesis conditions, such as the substrate (ZnO, Si, or silica), the type of target (metallic or ceramic), the Al concentration, and the deposition atmosphere (with or without oxygen). Additionally, we studied the modifications that high-temperature annealing (800°C) in oxidizing (air) or reducing (ultra-high vacuum) atmospheres could induce on the position or environment of Al within these films. To answer these questions, we employed standard characterization techniques for thin films (XPS, STM, LEED, AFM, and XRD), as well as measurements on large instruments.

It has recently been demonstrated that a sufficiently thin layer of ZnO (on the order of a few monolayers) deposited on a hexagonal lattice crystalline substrate, such as Ag(111) or Pt(111), can adopt a pseudo-graphitic conformation (also known as h-BN type). The mechanism of formation of this new crystallographic structure is not yet fully understood, but it could present unprecedented properties for ZnO. Thus, in the second part of this thesis, we focused on the reactive evaporation deposition of ultra-thin ZnO films on Ag(111) substrates to replicate the results reported in the literature and explore the synthesis conditions of these sub-nanometric films. Subsequently, we explored the possibilities of doping these films with Mg, which is commonly added to ZnO to modify its electronic properties. Therefore, we sought to understand the influence of adding Mg on this new structure.

Introduction

Le dépôt de matériaux sous forme de couches est, de nos jours, un moyen largement répandu pour moduler les propriétés physico-chimiques d'un substrat et/ou lui conférer des fonctionnalités nouvelles (électrique, optique, magnétique, (photo)catalytique, anti-corrosion, etc. . .). Les épaisseurs peuvent aller du micromètre dans le cas de revêtements à la couche atomique et les méthodes de dépôts sont extrêmement variées (voie chimique : électrochimie, synthèse chimique en phase vapeur etc. . .ou physique : évaporation, pulvérisation cathodique, ablation laser, etc. . .). Les domaines d'applications industrielles sont innombrables, allant de l'(opto)électronique, à l'automobile, au packaging ou encore à l'industrie verrière, pour n'en citer que quelques uns.

La question du dopage à l'Al de ZnO

Dans le domaine verrier, des empilements de couches minces sont aujourd'hui massivement utilisés pour conférer des propriétés d'isolation thermique renforcée au verre plat sans altérer sa transparence dans le domaine visible. L'enjeu est d'actualité dans le contexte de réchauffement global et de limitation de la consommation énergétique des bâtiments. L'idée est de maîtriser le transfert thermique radiatif au travers du verre sachant que celui par conduction et convection est déjà limité par la structure de double-vitrage communément installée. Cette isolation radiative est assurée par un film d'Ag d'une épaisseur de ~ 10 nm, suffisamment mince pour être transparent dans le visible mais suffisamment épais pour réfléchir les infra-rouges thermiques à l'intérieur du bâtiment. Le métal est encapsulé dans un empilement complexe de couches diélectriques déposées sous vide par pulvérisation cathodique magnétron. L'objectif industriel est d'améliorer au mieux la cristallinité du film d'Ag qui conditionne sa résistivité électrique [1] et ses propriétés de réflexion infra-rouge. La gageure est d'y parvenir en partant d'un substrat amorphe, le verre. Pour ce faire, le métal est pris en sandwich entre des films d'oxyde de zinc (ZnO structure würtzite hexagonale) qui sont fortement texturés suivant l'axe c et permettent une excellente cristallisation de l'Ag au travers d'une croissance épitaxiale du métal. Le dépôt de ZnO s'effectue à partir de cibles soit céramique dopées à l'Al ou métalliques en mode réactif en introduisant de l'O₂. Ce dopage Al permet de s'affranchir d'effets de

charge dans la cible en réalisant le dépôt en mode courant direct à plus forte vitesse de dépôt. Le film obtenu d'AZO (AZO : Aluminium-doped Zinc Oxide) contient de l'Al à des valeurs de quelques %at. bien au-delà de la limite de solubilité (0.02 %at.). Son comportement lors des traitements thermiques du vitrage au-delà de la transition vitreuse ($T_g \simeq 650^\circ\text{C}$), comme la trempe ou le bombage pour les pare-brise automobile, peut être problématique en engendrant la précipitation de phases secondaires qui peuvent être nuisibles à l'adhésion de la couche d'Ag.

Dans le contexte de l'opto-électronique qui exige des films minces transparents et conducteurs, ZnO suffisamment dopé peut apparaître comme une alternative intéressante en terme de coût par rapport à l'oxyde d'étain dopé induin (ITO : Indium Tin Oxide). ZnO de structure würtzite est un semi-conducteur à grande bande interdite conduisant à un exciton fortement lié. Alors que son dopage de type n au travers de nombreux éléments tels que l'Al ou le Ga est aisé, la maîtrise de son dopage p est bien plus problématique, probablement en raison de la tendance naturelle du matériau à présenter un dopage n . L'hydrogène, toujours présent lors des synthèses, ne semble pas y être étranger. Toujours est-il que le dopage extrinsèque volontaire avec un élément tel que l'Al peut conduire à une densité de porteurs extrêmement élevée ($n \simeq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) mais qui reste bien inférieure à la quantité d'Al introduite (de l'ordre du %at.) qui est bien supérieure à la limite de solubilité thermodynamique. Tous les dopants ne sont donc pas actifs à température ambiante et un mécanisme intrinsèque de compensation doit exister. La littérature a mis en avant la formation de complexes entre l'Al et les défauts intrinsèques de stœchiométrie de ZnO toujours présents lors de la croissance des films et la précipitation de phases secondaires. Vu les quantités mises en jeu et le caractère peu cristallisé des phases, la diffraction de rayons X ou la microscopie électroniques ne sont pas forcément des outils d'analyse très pertinents pour répondre à ces interrogations. La technique reine pour sonder l'environnement local du dopant Al est plutôt la spectroscopie d'absorption X (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy). Cependant, les études publiées se limitent à une analyse près du seuil [2, 3, 4] (XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structure) et ignorent la partie des oscillations EXAFS (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure) du spectre. Aucune d'entre elles n'aborder les très forts dopages ou le rôle de la micro-structure.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est d'exploiter au mieux les potentialités du XAS pour explorer l'environnement d'Al dans des films d'AZO d'une centaine de nanomètres d'épaisseur déposés par pulvérisation cathodique. En plus de caractérisations structurales classiques, telles que la diffraction X, la microscopie électronique et la photoémission X, l'idée est de tester des configurations structurales relaxées par calculs *ab initio* et de comparer leurs spectres XANES et EXAFS à l'expérience. Les leviers explorés ont été (i) la concentration en Al dans une gamme qui relève plus de l'alliage que

du dopage (2-33 %at.), (ii) les conditions de synthèse (cible céramique/métallique) pour moduler la stœchiométrie des films, (iii) la nature du substrat (amorphe et monocristal de ZnO(0001)) pour varier la cristallinité et la texture des films dans le plan et (iv) les conditions de traitement thermique (atmosphère réductrice ou oxydante).

Polarité et dopage des films ultra-minces de ZnO

Sur le plan plus fondamental, la réduction de l'épaisseur des films de ZnO peut engendrer des phénomènes inédits qui sont liés à la polarité de la troncature (0001) de la structure würtzite. En effet, l'iono-covalence de la liaison Zn-O fait qu'un cristal de ZnO peut être vu comme un empilement infini de plans cationiques et anioniques chargés. C'est pour cela qu'il existe deux terminaisons possibles : ZnO(000 $\bar{1}$)-O et ZnO(0001)-Zn. Cette série de condensateurs génère une divergence linéaire du potentiel électrostatique avec le nombre de couches et donc de l'énergie de surface pour un cristal infini coupé suivant l'orientation (0001). De multiples mécanismes de compensation, qui seront décrits Chap. 2, peuvent être à l'œuvre pour stabiliser la surface en conduisant à un changement de sa charge. Il a également été montré, sur le plan théorique [5, 6, 7, 8], que pour un nombre fini de plans, l'empilement non-compensé pouvait rentrer en compétition avec une structure originale de type graphitique, ou plus précisément h-BN (h-BN : hexagonal boron nitride), dans laquelle les anions et cations tendent à être coplanaires. Sur le plan expérimental [9, 10, 11], cette structure a été étudiée et mise en évidence dans des films de quelques couches atomiques de ZnO en épitaxie sur des surfaces monocristallines métalliques comme Ag(111) ou Pt(111). Si la nature de l'interaction avec le substrat et le mode de synthèse jouent fortement sur la stabilisation de telle ou telle structure, aucun travail expérimental n'a traité la question du dopage et de la possibilité d'insérer un autre élément dans un feuillet de ZnO. L'idée de ce travail est donc d'aborder la question pour du Mg déposé sur des films ultra-minces de ZnO/Ag(111). Le choix de cet élément vient de la possibilité de former un alliage Zn_{1-x}Mg_xO de structure würtzite jusqu'à de très fortes concentrations sous forme de films plus épais [12]. Le sujet trouve également une résonance dans la prédiction d'une structure h-BN dans les films ultra-minces MgO sel de roche en orientation (111) [5]. L'approche suivie, de type science des surfaces sous ultra-vide, combine microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy), photoémission X (XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy) et diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction).

Le travail de thèse

L'ensemble du travail expérimental de cette thèse a été réalisé (i) à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) au sein de l'équipe "Oxydes en Basses Dimensions" pour les

études de science des surfaces et (ii) au sein du laboratoire mixte CNRS-Saint-Gobain "Surface du Verre et Interface" (SVI) pour les croissances de films AZO par pulvérisation cathodique. Les données d'absorption X ont été collectées lors de deux campagnes de mesure au synchrotron SOLEIL sur la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption). Les modélisations atomistiques sur l'environnement de l'Al dans ZnO ont été faites par J. Goniakowski (INSP) et associées à des calculs XANES à l'aide du code FDMNES.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier (Chap. 1) décrit brièvement les outils employés pour (i) la croissance et (ii) la caractérisation des films minces *i.e.* photoémission, microscopies, diffractions et spectroscopie d'absorption X. Le second chapitre (Chap. 2) est un bref état de l'art sur les films minces de ZnO. Au vu de l'ampleur de la littérature sur le sujet, après un rappel sur les propriétés structurales, électroniques et de polarité de ZnO, l'emphase est mise sur (i) la question du dopage intrinsèque et extrinsèque de ZnO et (ii) sa caractérisation par spectroscopie d'absorption X. Ce chapitre se termine par une brève revue sur les méthodes de synthèse de films de ZnO, en particulier les questions posées par la structure des films ultra-minces épitaxiés. Le chapitre suivant (Chap. 3) aborde les résultats expérimentaux sur la question du dopage à l'Al des films de ZnO déposés par pulvérisation cathodique en fonction de la quantité d'Al introduite, des conditions de synthèse et de la nature du substrat. Les caractéristiques structurales, morphologiques, chimiques et électriques de ces films sont abordées tour à tour. Cependant, le cœur du travail consiste en une analyse par XAS au seuil K de l'Al de l'environnement local du dopant. Elle se base sur une comparaison systématique des spectres XANES expérimentaux avec des simulations à partir de configurations atomiques calculées en DFT (DFT : Density Functional Theory). La question est de savoir si l'Al s'accompagne de défauts intrinsèques en seconds voisins ou précipite dans des phases secondaires. La même approche est ensuite suivie pour la partie EXAFS du spectre. Le chapitre suivant (Chap. 4) aborde l'évolution en température de l'environnement de l'Al en faisant la distinction entre les recuits oxydant et réducteur. La précipitation de l'Al dans une phase ZnAl_2O_4 est analysée en détail. Enfin, le dernier chapitre (Chap. 5) est consacré à une étude de type science des surfaces de la croissance de films ultra-minces de ZnO épitaxiés sur Ag(111) et de leur interaction avec le Mg.

Chapitre 1

Techniques expérimentales

Ce chapitre vise à donner un aperçu des techniques expérimentales mises en œuvre lors de ce travail de doctorat. Loin d'être exhaustif, il présente brièvement les spécificités des montages et des analyses employés.

1.1 Chambre ultra-vide de science des surfaces

1.1.1 Montage expérimental

La majorité du travail expérimental a été menée dans un bâti ultra-vide à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) (Fig. 1.1). Mis à part le sas d'introduction, qui permet l'insertion des échantillons grâce à un pompage rapide, ce dispositif peut être décomposé en deux chambres :

- ▶ La première dite de préparation comprend : un four résistif sur un manipulateur 4 axes, un four à bombardement électronique fait-maison pour les recuits haute-température, des cellules d'évaporation, un canon à ions (ISE 100 Omicron) alimenté en Ar, une balance à quartz (STM100/MF Sycon Instruments), ainsi qu'un spectromètre de masse (Prisma Plus QMG220 Pfeiffer).
- ▶ La seconde dite d'analyse comprend : une source de rayons X Al-K α munie d'un monochromateur (XR1000 Omicron), un analyseur hémisphérique (Phoibos 100 SPECS) équipé d'un détecteur à ligne de retard 1D (1D-DLD SPECS) pour l'analyse par photoémission (XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy) , un diffracteur d'électrons lents (LEED : Low-Energy Electron Diffraction ; ErLEED SPECS), un microscope à effet tunnel à température ambiante (STM : Scanning Tunneling Microscopy ; RT-Omicron sous électronique SCALA) et un manipulateur 4-axes (UHV Design).

Les échantillons, dont la taille est d'environ 1 cm², sont montés par microsoudure

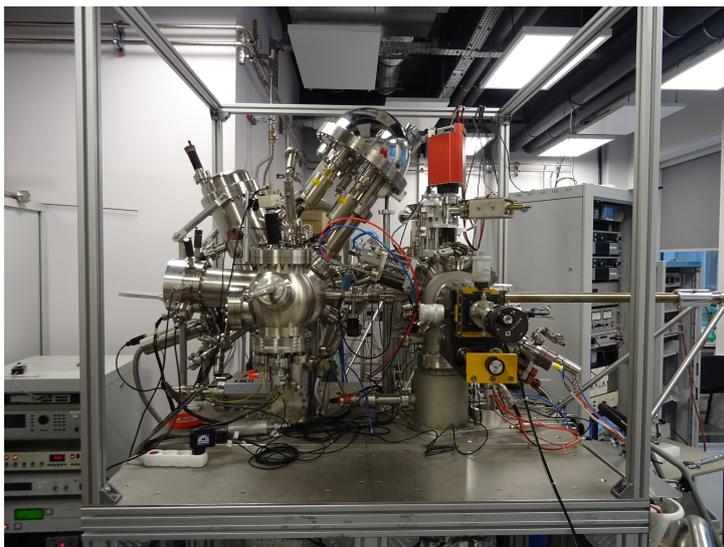


FIGURE 1.1 – Photographie du bâti ultra-vide de l'INPS montrant à gauche la chambre d'analyse accueillant les instruments de mesure (XPS, STM, LEED) et à droite la chambre de préparation pour la croissance des films.

sur des plaquettes de style Omicron en Mo ou Ta. Elles sont ensuite manipulées à l'aide d'une canne magnétique pour les positionner sur les manipulateurs 4 axes ($xyz\theta$) des deux chambres en face des différents dispositifs expérimentaux. Les chambres sont chacune pompées par une pompe à palettes (Pascal Series Pfeiffer, $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en série avec une pompe turbomoléculaire (Hispace Pfeiffer, $220 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$), une pompe ionique (Méca2000, $400 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) et un sublimateur de Ti. Leur vide de base est de l'ordre 10^{-10} mbar voire moins. L'ensemble expérimental est connecté à une rampe de gaz qui permet d'introduire des quantités contrôlées de gaz (Ar/O₂) dans l'enceinte à l'aide de vannes microfuite.

Historiquement, les avancées expérimentales en sciences des surfaces ont été liées aux progrès réalisés dans la production, le maintien et le contrôle d'un vide de plus en plus poussé. La première raison est la durée de vie des surfaces et des interfaces que l'on souhaite étudier avant leur interaction avec l'atmosphère résiduelle. En effet, en se basant sur la théorie cinétique des gaz parfaits (une hypothèse valide pour des milieux raréfiés), le nombre de molécules de masse M_r frappant par unité de temps une surface exposée à un gaz à la pression p et température T est donné par :

$$Z = bp/\sqrt{M_r T}, \quad (1.1)$$

avec b une constante. Ainsi, pour une pression de N₂ de 10^{-6} mbar, l'Eq. 1.1 montre que le rendement de chocs équivaut à environ $4 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻².s⁻¹. En supposant que

chaque molécule reste collée sur la surface, qui pour une face dense comporte de l'ordre de quelques 10^{15} atomes.cm⁻², une monocouche se sera ainsi formée au bout d'environ 3 secondes d'exposition. Ce temps de vie est insuffisant pour effectuer la plupart des analyses de science des surfaces ou même transférer un échantillon vers les dispositifs de mesure. Si la pression dans l'enceinte est bien plus basse, de l'ordre de $p = 10^{-10}$ mbar (qui est la pression courante du dispositif expérimental), la formation de la première monocouche nécessitera ~ 8 h [13] ce qui laisse un temps suffisant à l'analyse. Une autre raison qui justifie l'emploi d'un vide poussé est la nature des techniques d'analyse utilisées. En effet, certaines d'entre elles reposent sur l'interaction de la surface étudiée avec des espèces chargées telles que des électrons (XPS, LEED, ...) ou des ions. Pour qu'un maximum de particules atteignent les détecteurs, en ayant subi un minimum d'interactions avec les molécules de l'enceinte, leur libre parcours moyen doit être suffisamment grand. Ainsi, l'obtention du vide le plus poussé possible est un prérequis majeur pour l'étude des surfaces.

Pour obtenir et entretenir ce vide poussé, plusieurs systèmes de pompage doivent être combinés. Le premier qui permet d'obtenir un vide dit primaire de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar est une pompe à palettes (Pascal Series Pfeiffer). Grâce à des éléments mécaniques en rotation dont l'étanchéité est assurée par un joint d'huile, un volume à la pression en amont est comprimé puis expulsé jusqu'à la pression atmosphérique. Limité par la pression de vapeur de l'huile, cette pompe sert usuellement de système de pompage primaire pour une pompe turbomoléculaire (Hispace Pfeiffer). Cette dernière est constituée d'un rotor formé de pales qui tourne à haute vitesse (~ 1000 Hz) dans un stator. Le choc des molécules avec les pales, compte tenu de leur géométrie, permet de donner aux particules une composante moyenne de vitesse vers l'extérieur. Pour éviter de perdre cet effet par chocs moléculaires, le libre parcours moyen doit être supérieur à la distance entre pales d'où la limitation haute de la pression de travail pour ce type de pompes ($10^{-2} - 10^{-10}$ mbar). Leur vitesse de pompage dépend fortement de la masse des molécules, les plus légères telles que l'hydrogène étant mal pompées. Les pompes turbomoléculaires sont conjuguées à des pompes à sorption. La première dite ionique (Méca2000) est basée sur le principe de la cellule de Penning. Un champ électrique élevé (~ 5 kV) entre deux électrodes permet d'ioniser les molécules qui, une fois accélérées, viennent pulvériser la cathode en Ti ou s'y implanter. Ce métal de transition très réactif se dépose sur l'anode et vient piéger les molécules réactives tels que l'oxygène et l'azote. Un champ magnétique permanent produit par des aimants permet en plus d'augmenter le taux d'ionisation des molécules. Cette pompe est complétée par un sublimateur de Ti qui permet d'évaporer périodiquement sur une grande surface active un film réactif; bien évidemment sa capa-

cité de sorbtion va décroître avec le temps et n'est intéressante qu'à très basses pressions ($< 10^{-9}$ mbar). De plus, l'enceinte ultra-vide en acier inoxydable doit être étuvée soigneusement autour de 130°C pour désorber les molécules des parois, tout particulièrement H_2O . Le vide résiduel, à une pression finale de l'ordre de 10^{-10} mbar, est essentiellement constitué d'hydrogène qui est pompé avec difficulté et diffuse par perméation au travers des parois. Enfin, la pression dans les enceintes ultra-vide est mesurée à l'aide de jauges de type Bayard-Alpert ($10^{-4} - 10^{-10}$ mbar). Le principe de ces jauges est basée sur l'ionisation des molécules par des électrons émis à l'aide d'un filament chaud vers une grille. Les ions sont ensuite accélérés par une tension vers un collecteur. Le courant ionique engendré est proportionnel à la pression à mesurer. D'autres jauges combinant une sonde à filament chaud Pirani et une sonde Penning ($1000 - 10^{-9}$ mbar) permettent de mesurer la pression au dessus des pompes turbomoléculaires et dans le sas d'introduction.

1.1.2 Préparation et traitement des échantillons

Dans cette étude, on peut distinguer deux types d'échantillons. Les premiers sont des couches de ZnO dopées à l'Al (AZO : Aluminium-doped Zinc Oxide) synthétisées par pulvérisation cathodique (i) sur des wafers de Si(100) dopés, (ii) sur des monocristaux ZnO terminés Zn [face (0001)] ou terminés O [face (000 $\bar{1}$)] ou encore (iii) sur des wafers de silice fondue amorphe. Dans ce cas, les couches ont une épaisseur de 100 à 200 nm et sont produites sous atmosphère d'Ar/O₂   l'aide de cibles céramique (ZnO-Al₂O₃) ou métallique (Zn-Al) avec différents taux de dopage en Al. Le second type d'échantillon est synthétisé par évaporation de Zn sous atmosphère oxydante sur un monocristal d'Ag(111). Dans ce cas, les dépôts sont de l'ordre de la monocouche voire de la sous-monocouche. Une préparation spécifique de surface de type bombardement/recuit est appliquée aux substrats monocristallins, exception faite des wafers de Si (qui sont utilisés tels quels avec leur couche d'oxyde natif de ~ 2 nm d'épaisseur) ou de silice.

Bombardement ionique

La pollution de surface de type carbon e, la couche d'écrouissage des échantillons polis, les oxydes superficiels et les impuretés ségrégeant lors des recuits sont éliminés en premier lieu par bombardement ionique Ar⁺. Pour ce faire, un canon à ions à cathode chaude est employé (IQE 11/35 SPECS). Il comporte une chambre d'ionisation dans laquelle de l'Ar gazeux est introduit, puis ionisé par des électrons extraits d'un filament de W par thermo mission. Ces ions Ar⁺ sont ensuite accélérés par une grille polarisée jusqu'à atteindre une énergie cinétique de l'ordre de 1 keV, puis ils sont focalisés vers la surface de l'échantillon sous forme d'un spot homogène de 1 cm². Sous l'effet des chocs

inélastiques avec les ions incidents, des atomes de la surface sont éjectés. Le rendement varie en fonction de l'énergie cinétique, de la nature de la cible et de la géométrie [14]; la fluence est adaptée au travers de la pression de travail et du temps de bombardement. Le courant échantillon de l'ordre $10 \mu\text{A}$ correspond à environ $5 \cdot 10^{13} \text{ Ar}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, soit pour un rendement unitaire, une abrasion d'environ une monocouche par minute.

Recuit

Après un bombardement ionique, il est généralement nécessaire de procéder à un recuit des échantillons qui permet de guérir les dégâts d'amorphisation du bombardement et de désorber les atomes d'Ar qui se seraient éventuellement implantés. Ce traitement permet également d'apporter de la mobilité aux atomes en surface et donc de rétablir la cristallinité de surface dans le cas des monocristaux (Fig. 1.2). La température choisie doit résulter d'un compromis entre l'énergie interne et l'entropie pour éviter d'atteindre la transition rugueuse ou la désorption des atomes. Un bon ordre de grandeur est la moitié de la température de fusion du matériau si la pression de vapeur de l'élément considéré reste suffisamment basse ($< 10^{-6} \text{ mbar}$). Dans notre cas, le recuit est effectué sous ultra-vide; dans le cas des oxydes, un gaz (O_2 par exemple) peut être rajouté pour compenser partiellement les défauts de stoechiométrie induits par la pulvérisation préférentielle de l'anion.

Il est parfois nécessaire d'atteindre des températures relativement élevées (plus de 1000°C). Pour cela, un système de four à bombardement électronique est employé. Des électrons sont extraits d'un filament (Ta dans notre cas), chauffé par effet résistif, puis accélérés par une tension de l'ordre de 1000-1500 V vers la plaque support de l'échantillon placée à une distance millimétrique. La puissance (10-50 W) dissipée par les quelques dizaines de mA de courant électronique émis permet de chauffer rapidement et uniquement l'échantillon. La mesure de température est assurée à distance par un pyromètre infrarouge (IGA140, IMPAC) pointant sur la plaque support en Mo ou la surface de l'échantillon lui même. L'émissivité est réglée en fonction de la nature du matériau étudié. Même si la mesure absolue est entachée par l'incertitude inhérente à ce paramètre, l'idée est de s'assurer de la reproductibilité du processus de recuit. Les températures de recuit pour les différents substrats sont de l'ordre de : 800°C pour ZnO(0001) et 500°C pour Ag(111) atteintes grâce au four à bombardement électronique sous ultra-vide. La composition de surface est ensuite analysée par XPS *in situ* et sa cristallinité par LEED et STM.

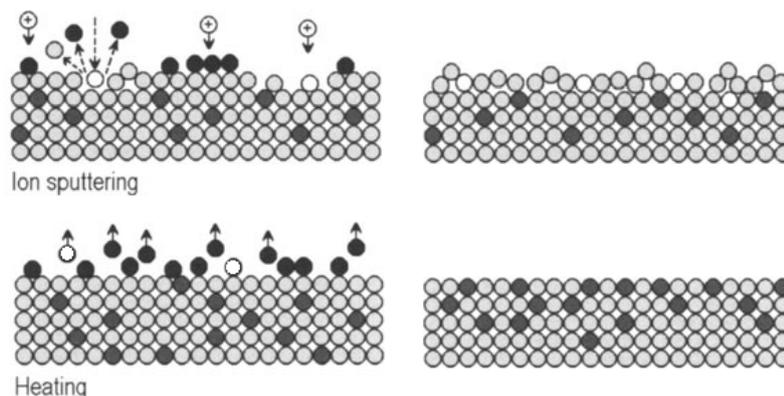


FIGURE 1.2 – Schéma d'un cycle de préparation "bombardement-recuit" [15]. Les ions incidents pulvérisent les atomes de la cible, s'implantent dans le substrat et amorphisent la surface. Le recuit permet de recristalliser la surface et d'éliminer certaines impuretés.

1.2 Techniques de croissance des films minces par dépôt physique en phase vapeur

1.2.1 Pulvérisation cathodique

Principe général

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de films ou revêtements qui est aujourd'hui massivement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs et le domaine verrier [16]. Cela s'explique par sa versatilité en ce qui concerne les matériaux pouvant être déposés (métaux, diélectriques, oxides/nitrures etc. . .), sa capacité à préserver la stœchiométrie et à produire des films d'une bonne homogénéité sur de grandes surfaces [17]. Son principe consiste à bombarder une cathode (la cible) avec des ions d'un gaz neutre (généralement de l' Ar^+), auquel on adjoint parfois un gaz additif (comme par exemple l' O_2). Ces ions proviennent d'un plasma initié dans une atmosphère raréfiée (quelques μbar) par une différence de potentiel de l'ordre de la centaine de volts entre l'anode (le substrat et la chambre) et la cathode. Selon la nature du matériau à pulvériser, la cible peut être conductrice ou isolante électriquement. Le mode de décharge est donc adapté pour que le plasma soit entretenu, en courant continu pour les métaux, à radiofréquence ou pulsé dans le cas des isolants. Des aimants permanents (magnétrons) derrière la cathode permettent de confiner le plasma, d'augmenter son taux d'ionisation et donc la vitesse de dépôt. Les ions suffisamment énergétiques éjectent les atomes de la cible, à l'instar du bombardement ionique précédemment décrit (Sect. 1.1.2), qui forment une vapeur qui vient se condenser sur le substrat en regard et entraîne la croissance d'une couche mince

(Fig. 1.3). Le rendement de pulvérisation Y dépend de l'énergie des ions et de la nature de la cible ; il répond à l'équation semi-empirique proposée par Bohdansky *et al.* [18]

$$Y = (6.4 \times 10^{-3} m_r) \gamma^{5/3} E^{0.25} \left[1 - \frac{E_{th}}{E} \right]^{3.5}, \quad (1.2)$$

avec :

- ▶ m_r la masse du projectile,
- ▶ γ le facteur collection de la matière pulvérisée ($0 < \gamma < 1$),
- ▶ E énergie du projectile,
- ▶ E_{th} énergie de seuil de pulvérisation.

Pour moduler la stœchiométrie des films, un autre gaz peut être ajouté au gaz neutre, tel que l'O₂ ou le N₂, lors du dépôt d'oxydes ou de nitrures ; on parle alors de pulvérisation réactive [19]. La microstructure, la cristallisation et la stœchiométrie des films sont pilotées par une multitude de paramètres interdépendants :

- ▶ la puissance,
- ▶ la distance cible/échantillon,
- ▶ la pression et la composition du gaz,
- ▶ la nature de la cible (métallique ou diélectrique),
- ▶ la mode de dépôt (direct, radiofréquence, impulsionnel),
- ▶ la polarisation de l'échantillon,
- ▶ le substrat et sa température, ...

Par exemple, l'utilisation de radio fréquence (RF) permet entre autres d'augmenter le temps de résidence des électrons secondaires issus de la surface de la cible dans le plasma et d'éviter un effet de charge de la cible si elle n'est pas conductrice (contrairement à une excitation DC). Cette augmentation de la densité du plasma permet notamment d'améliorer la vitesse et l'homogénéité des dépôts [17]. La pression comme la puissance jouent sur la vitesse de dépôt mais également sur la thermalisation et donc l'énergie cinétiques des espèces arrivant sur la surface. Dans le cas du dépôt réactif à partir d'une cible métallique, le flux du gaz réactif (O₂ dans ce travail) doit être adapté en fonction de l'hystérèse de la cible [19].

Dispositif expérimental

Toutes les couches d'AZO synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron, l'ont été sur le bâti MISSTIC (Multilayer and Interfaces Sputtered-deposition on STructured substrates and In situ Characterization) de l'unité mixte de recherche Saint-Gobain/CNRS (Fig. 1.4). Outre la chambre de dépôt (vide de base $\sim 10^{-7}$ mbar assuré par une pompe turboléculaire) qui peut accueillir jusqu'à trois cibles différentes, le bâti MISSTIC dis-

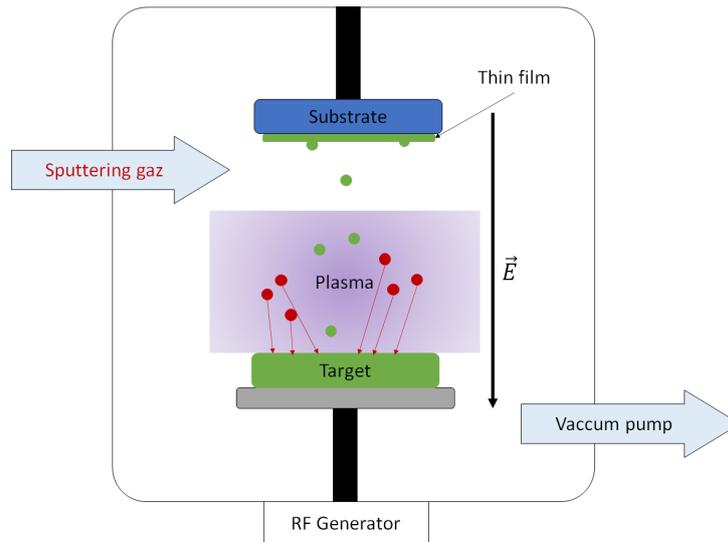


FIGURE 1.3 – Schéma de pulvérisation cathodique magnétron. Une atmosphère de gaz rare est ionisée à l'aide d'une différence de potentiel entre la cible et le substrat. Les ions du plasma en bombardant la cible créent une vapeur qui vient se condenser sur le substrat.

pose également d'une chambre de préparation (vide de base $\sim 10^{-9}$ mbar). Celle-ci permet d'opérer des cycles de bombardement/recuit sur des substrats monocristallins [ZnO(0001)-Zn ou ZnO(000 $\bar{1}$)-O dans ce travail], à l'aide d'un canon à ions d'Ar⁺ (IQE 12/38 SPECS) et d'un four à émission électronique. Avant de réaliser les dépôts, l'efficacité de cette procédure peut être vérifiée par spectroscopie de photoémission avec un analyseur hémisphérique à 9 channeltrons (Phoibos 100 SPECS) couplé à une source duale Al/Mg non-monochromatique (XR-50 SPECS). Pour chaque échantillon sur substrat de ZnO, plusieurs cycles de bombardement à l'Ar ($P_{gun} = 10^{-7}$ mbar, 10 mA dans la source, 1 keV pendant 20 min) sont réalisés en mode défocalisé ; ils sont suivis d'un recuit (15 min à 800°C) par bombardement d'électrons extraits d'un filament de W polarisé à -1500 V et placé à 4.5 mm de la plaque support en Mo. La procédure est répétée jusqu'à ce que le signal du niveau de cœur C 1s en XPS soit suffisamment faible par rapport à celui du substrat. Ponctuellement, la qualité cristallographique de la surface peut être vérifiée par LEED. Suite à cette préparation, l'échantillon est transféré sous vide dans la chambre de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. A l'inverse, les wafers de Si (2 pouces) sont utilisés tels quels couverts de leur oxyde natif d'environ 2 nm d'épaisseur ; de même pour les wafers de silice.

Toutes nos synthèses de films d'AZO ont été réalisées avec de l'Ar plasmagène en mode DC à partir d'une cible métallique ou céramique, placée à 15 cm du substrat, et ayant un dopage variable en Al. Pour certaines, de l'O₂ est ajouté pour induire une réaction

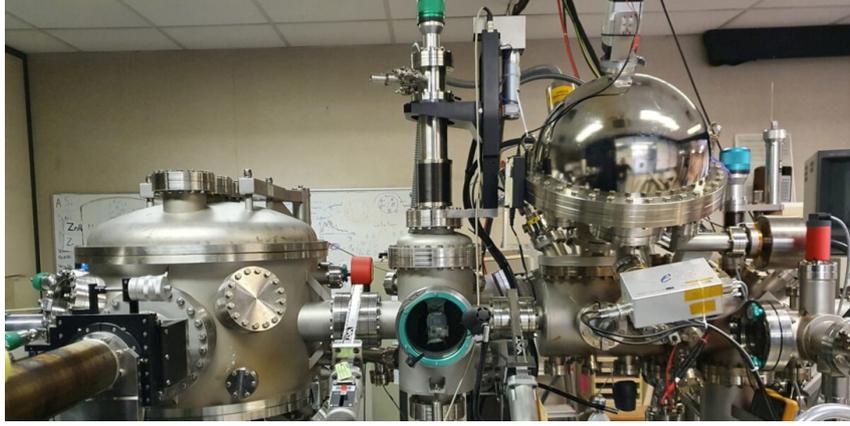


FIGURE 1.4 – Photographie du bâti de dépôt MISSTIC de l'unité mixte CNRS/Saint-Gobain. A gauche, la chambre cylindrique de pulvérisation cathodique comportant trois cibles. Au milieu, le sas d'introduction des échantillons. A droite, la chambre d'analyse accueillant la photoémission et les outils de préparation de surface par bombardement/recuit et le LEED.

d'oxydation du Zn à la surface du substrat (Tab. 1.1) ce qui permet de moduler la stœchiométrie du film [19, 20]. Certains dépôts ont été faits sur des substrats de SiO_2 portés à 150°C dans le but d'augmenter leur concentration en Al au travers de la diminution du coefficient de collage du Zn [21]. Les flux des gaz sont régulés à l'aide de débitmètres massique dédiés (MKS Instruments) et la pression totale ($\sim 20 \mu\text{bar}$) est fixée en étranglant le pompage à l'aide d'une vanne. A chaque changement de cible et pour chaque condition de dépôt, la vitesse de croissance est calibrée à l'aide d'une couche témoin épaisse dont la hauteur de marche délimitant une zone entre le substrat nu et le film est mesurée par microscopie à forces atomiques (Dimension Icon Bruker). L'épaisseur visée est alors déterminée par le temps de dépôt. Les paramètres de synthèse sont résumés dans Tab. 1.1.

Le contenu en Al des films, outre la croissance en température, a été modulé au travers de celui de la cible. Le constructeur (Neyco) fournit uniquement le taux de dopage massique en Al ($Ny\%$) dans la cible dite céramique ($\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) ou métallique ($\text{ZnO} + \text{Al}$). Pour plus de clarté, ne sont reportés dans ce travail que les pourcentages atomiques en Al et Zn ($\%\text{at.}$) qui sont obtenus à partir des compositions des cibles au travers des masses molaires ($M_{\text{Zn}} = 65.41 \text{ g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Al}} = 26.98 \text{ g/mol}$) et des équations :

$$\%\text{at}_{\text{Al}} = \frac{2Ny\% \times (M_{\text{Zn}} + (M_{\text{O}}(1 + 3Ny\%) + (2Ny\%M_{\text{Al}})))}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}} \quad (1.3)$$

$$\%\text{at}_{\text{Zn}} = \frac{(1 - Ny\%) \times (((1 - Ny\%)(M_{\text{ZnO}} + Ny\%M_{\text{Al}_2\text{O}_3}))}{M_{\text{ZnO}}} \quad (1.4)$$

$$\%\text{at}_{\text{O}} = (3M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \%\text{at}_{\text{Zn}}) + \%\text{at}_{\text{Zn}} \quad (1.5)$$

| Substrat | Cibles | Mélange de gaz sccm | Concentration en Al(μ sonde) | Concentration en Al (Neyco) |
|------------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Échantillons déposés à 25°C | | | | |
| ZnO, Si, silice | Neyco, (ZnO+Al ₂ O ₃) | Ar 50 | 7% | 5.1% |
| ZnO, Si, silice | Neyco, (ZnO+Al ₂ O ₃) | Ar 40 + O ₂ 10 | 8% | 5.1% |
| Si, silice | Neyco, (ZnO+Al ₂ O ₃) | Ar 50 | 33% | 28.2% |
| ZnO, Si, silice | Neyco, (ZnO+Al) | Ar 40 sscm + O ₂ 10 | 4% | 5% |
| Si, silice | Neyco, (ZnO+Al) | Ar 40 sscm + O ₂ 10 | 20% | 27% |
| Échantillons déposés à 150°C | | | | |
| Si, silice | Neyco, ZnO:Al | Ar 50 | 8% | 5.1% |
| Si, silice | Neyco, ZnO:Al | Ar 50 | 34% | 28.2% |
| Si, silice | Neyco, Zn:Al | Ar 40 + O ₂ 10 sccm | 4% | 5% |
| Si, silice | Neyco, Zn:Al | Ar 40 + O ₂ 10 | 22% | 27% |

TABLE 1.1 – Résumé des paramètres de dépôts des films d'AZO par pulvérisation cathodique (pression totale 20 μ bar, puissance 50 W, distance cible/substrat 15 cm).

En fait, la composition finale du film d'AZO, en particulier sa concentration en Al, a été systématiquement mesurée par microsonde X (SXFive, Cameca) au sein du laboratoire d'analyse de Saint-Gobain Recherche. La comparaison entre les concentrations en Al dans la cible et dans la couche (Tab. 1.1), même si elle sont du même ordre de grandeur, diffèrent systématiquement. C'est un résultat notable car les études des films AZO déposés par pulvérisation cathodique ont souvent tendance à considérer ces deux compositions comme identiques [22]. C'est donc la mesure absolue (%.at. en Al) par microsonde X qui a été systématiquement employée dans toute le suite de ce travail.

Enfin, les films d'AZO ont subi deux types traitement thermiques : (i) sous atmosphère oxydante (à l'air) dans un four tubulaire ou à moufle (Nabertherm) ou (ii) sous atmosphère réductrice ($p < 10^{-6}$ mabr) à l'aide du dispositif décrit Sect. 1.1.2.

1.2.2 Epitaxie par jets moléculaires

Principe

L'autre méthode pour synthétiser des films minces repose sur l'évaporation ou la sublimation d'un matériau sous ultra-vide, qui vient se condenser sur un substrat en regard. Cette technique permet l'obtention d'un film d'une extrême pureté, mono ou polycristallin, et un contrôle de l'épaisseur inférieure à la monocouche. Très classique en science des surfaces, cette méthode de croissance est souvent nommée "épitaxie par jets moléculaires". Le matériau à évaporer est placé dans une cellule d'effusion, dite de Knudsen, qui

comporte un creuset tubulaire en matériau réfractaire (nitrure de bore dans notre cas) entouré d'un filament chauffé par effet Joule. La température est contrôlée par un thermocouple placé à l'arrière du creuset ; des écrans refroidis par une circulation d'eau autour du creuset limitent le dégazage des parois. Ce type de cellule permet un bon contrôle du flux de matière F parvenant sur le substrat, qui dépend à la fois de la pression de vapeur P à l'intérieur du creuset à la température T (Fig. 1.5), de la surface de sortie de la cellule a et de la distance L entre la cellule et la surface. Il est donné par [23] :

$$F = \frac{P(T)a}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k T}}. \quad (1.6)$$

L'évaporation peut être employée pour de nombreux matériaux [17, 23] tant que la température à atteindre pour une pression de vapeur suffisante (typiquement 10^{-4} mbar pour une monocouche par minute dans notre installation) n'est pas rédhibitoire. Pour les matériaux les plus réfractaires, un chauffage direct par bombardement électronique d'un barreau peut être envisagé. Le plus souvent, la vitesse de dépôt est calibrée *in situ* à l'aide d'une balance à quartz positionnée à la place de l'échantillon. La mesure est basée sur la variation de fréquence d'un quartz oscillant en fonction de la quantité de matière condensée. Il est également possible d'ajouter des gaz lors du dépôt comme O_2 dans le cas du Zn (l'évaporation est alors dite réactive) et de chauffer le substrat pour accroître la mobilité de surface et/ou moduler le coefficient de collage et la cristallinité du film [23].

Équipement

Dans notre cas, le Zn et Mg possèdent des pressions de vapeur relativement élevées (Fig. 1.5) et nécessitent des températures basses pour les sublimer (250°C pour Zn ; 300°C pour Mg), donc aisément accessibles pour des cellules de Knudsen (MBE Komponent et ADDON). Celles-ci sont pilotées en température par un régulateur PID Eurotherm à l'aide d'un thermocouple K. La vitesse de dépôt (de l'ordre de $0.01 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) est préalablement calibrée à l'aide d'une balance à quartz pour une distance cellule-échantillon de 10 cm. La synthèse de couches de ZnO sur monocristal d'Ag(111) se fait à température ambiante pour les couches les plus fines ($\sim 3 \text{ \AA}$) et en portant le substrat à 150°C pour les plus épaisses tout en injectant du O_2 ($P = 10^{-6}$ mbar) pour réaliser une évaporation réactive. La couche est ensuite recuite à 350°C toujours sous O_2 afin de la cristalliser et de corriger les défauts éventuels de stœchiométrie [24, 25, 10]. Les épaisseurs finales des films sont ensuite estimées par photoémission (Sect. 1.3.2).

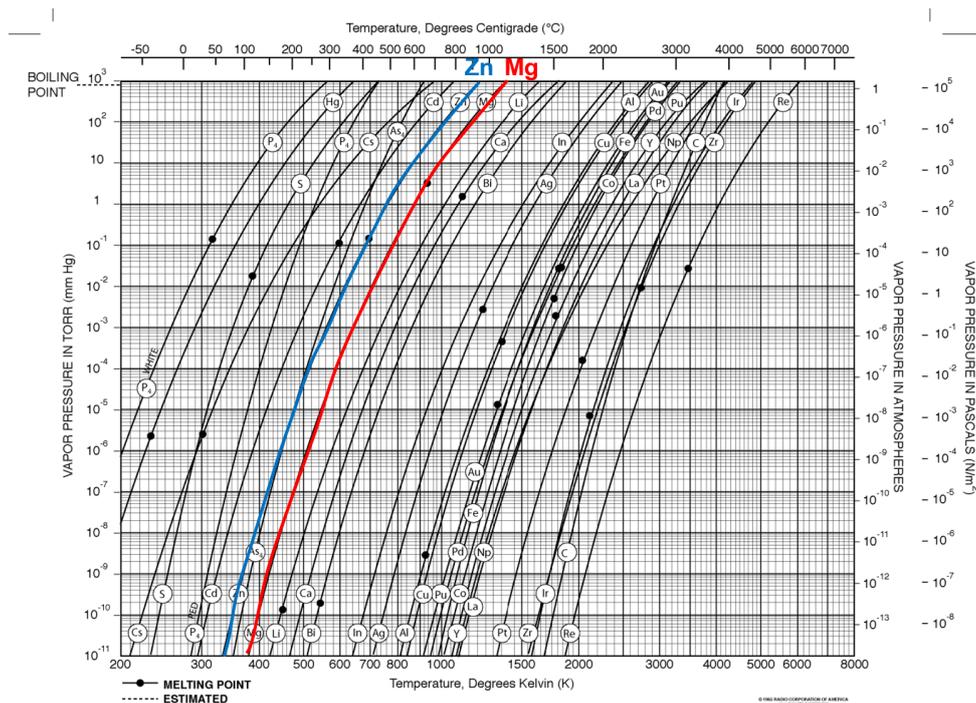


FIGURE 1.5 – Pression de vapeur en fonction de la température pour certain métaux ; ceux de cette étude (Zn,Mg) sont indiqués en couleur.

1.3 Spectroscopie de photoémission

1.3.1 Principe et équipement

La spectroscopie de photoémission [26] est une technique d'analyse chimique non destructive très employée pour l'étude des surfaces. Elle repose, comme son nom l'indique, sur l'effet photoélectrique selon lequel un photon d'énergie $h\nu$ suffisante peut éjecter un électron de son orbitale atomique d'énergie de liaison E_B pour générer un photoélectron d'énergie cinétique E_K . La mesure de E_K avec un analyseur électrostatique permet de déterminer l'énergie de liaison E_B au travers de l'équation de conservation de l'énergie $E_K = h\nu - E_B$ (modulo le travail de sortie de l'analyseur). L'énergie et l'intensité du photo-pic correspondant sont caractéristiques du niveau électronique dont l'électron est issu. C'est donc une source d'information sur la nature chimique de l'atome, son environnement et sur sa quantité relative. En parallèle, le trou généré par le photoélectron peut être rempli par un électron occupant une orbitale de plus basse énergie de liaison ; l'excès d'énergie est alors transféré à un autre électron dit Auger qui est émis. Ainsi on distingue usuellement trois types de spectroscopies électroniques fondées sur ces effets :

- ▶ l'XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) qui utilise des photons X et qui repose principalement sur

l'étude des électrons élastiques provenant d'orbitales profondes ; elle permet d'obtenir des informations qualitatives (nature et environnement chimique) et semi-quantitatives sur les échantillons ;

- ▶ l'UPS (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy) qui utilise un rayonnements UV, donc de plus faible énergie, qui permet de sonder la bande de valence donc les liaisons entre atomes ;
- ▶ l'AES (Auger Electron Spectroscopy) qui repose sur la détection des électrons Auger, provenant du réarrangement électronique provoqué par l'émission d'un électron. Elle permet d'obtenir les mêmes informations que l'XPS mais avec une sensibilité plus grande à la surface voire à l'état de valence de l'élément en raison de l'implication de plusieurs niveaux électroniques dans le processus. Cependant l'interprétation des spectres est plus difficile. Usuellement en AES, le trou est généré par bombardement électronique.

Toutes ces techniques sont très sensibles à la surface car le libre parcours moyen inélastique λ des électrons à travers la matière aux énergies considérées est de l'ordre du nanomètre (Fig. 1.6-b). Compte tenu de l'atténuation exponentielle du signal due aux collisions inélastiques, l'information provient essentiellement d'une profondeur qui correspond environ à 3λ (Fig. 1.6-a). C'est d'ailleurs pour cette même raison d'atténuation par la phase gazeuse que l'on doit opérer la technique sous ultra-vide. Ainsi, le signal élastique est accompagné d'un fond continu correspondant aux électrons inélastiques.

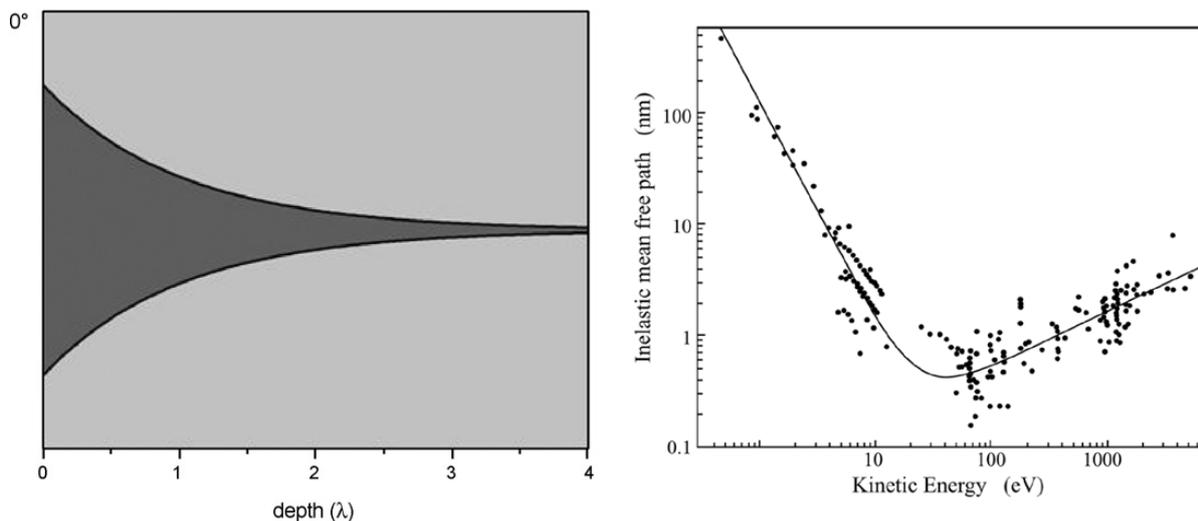


FIGURE 1.6 – (a) Représentation du contenu de l'information en fonction de la profondeur sondée [27]. (b) Courbe "universelle" représentant le libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique.

Les électrons émis sont triés en énergie cinétique par un analyseur électrostatique

(Fig. 1.7), généralement hémisphérique. Il est constitué d'une série de lentilles électrostatiques d'entrée dont la fonction est à la fois de focaliser les électrons émis par l'échantillon sur la fente d'entrée de l'hémisphère et de les ralentir ou accélérer jusqu'à l'énergie dite de passage E_{pass} . En appliquant une tension électrique entre les parois interne et externe de l'hémisphère, seuls les électrons paraxiaux d'énergie cinétique autour de E_{pass} peuvent atteindre la fente de sortie suivant un trajectoire plus ou moins circulaire sans collision avec les parois. L'hémisphère agit ainsi comme un filtre passe-bande. La résolution en énergie est donnée par :

$$\frac{\Delta E}{E_{pass}} = \frac{s}{2R_0} + \alpha^2, \quad (1.7)$$

où R_0 est le rayon de courbure de l'analyseur, d la largeur de la fente d'entrée dans la direction dispersive et α l'angle d'entrée des électrons dans l'analyseur définie par l'optique de focalisation. Le mode de fonctionnement usuel en photoémission est à E_{pass} fixée donc à résolution donnée sur l'ensemble du spectre. Enfin, les électrons atteignent un détecteur, qui peut être un multiplicateur d'électrons, donnant un signal proportionnel au courant incident. Ainsi, en jouant sur les lentilles d'entrée, il est possible d'obtenir un spectre dont les pics correspondent aux différents niveaux de cœur et transitions Auger [23]. Les sources

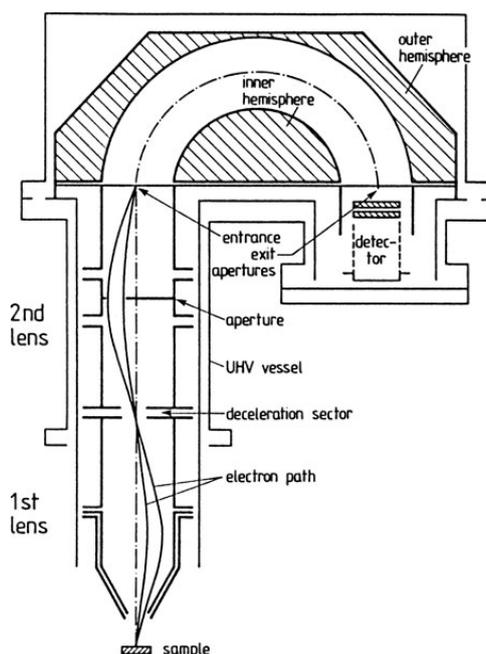


FIGURE 1.7 – Schéma d'un analyseur hémisphérique [23].

X de laboratoire consistent usuellement en une anode en Al ou Mg qui est bombardée par des électrons énergétiques (12 keV ; puissance de l'ordre de la centaine de watts). L'éjection d'électrons de la couche interne K induit une émission intense de photons X $K\alpha$ [$h\nu(Al - K\alpha) = 1486.6$ eV et $h\nu(Mg - K\alpha) = 1253.6$ eV].

L'appareillage de photoémission utilisé à l'INSP comporte (i) une source X Al-K α ($h\nu = 1486.6$ eV) muni d'un monochromateur basé sur la diffraction sur des cristaux de quartz (XM1000 de ScientaOmicron) et (ii) un analyseur hémisphérique de 100 mm de rayon (Phoibos 100 SPECS) équipé d'un détecteur linéaire à ligne retard. Ces deux éléments sont montés à 70° l'un de l'autre de façon symétrique par rapport à un manipulateur 4-axes. Ce dernier permet ainsi de faire des mesures en émission normale ($\Phi = 0^\circ$) jusqu'à des angles rasants $\Phi < 70^\circ$ pour moduler la profondeur d'échappement ($\lambda \cos \Phi$). La résolution ultime en XPS de l'ordre de 0.35 eV est limitée par la source de photons et le monochromateur ; pour l'appareillage de SVI, elle est de l'ordre de 1 eV sans tenir compte des satellites de la source non-monochromatée. Le travail de sortie de l'analyseur est calibré sur le niveau de Fermi ou l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un métal de référence (Ag 3d 5/2 $E_B = 368.3$ eV ; Au 4f 7/2 $E_B = 84$ eV). Les énergies de passage habituellement utilisées sont $E_{pass} = 20$ eV pour les spectres les plus résolus et $E_{pass} = 50$ eV pour les balayages larges.

1.3.2 Interprétation des spectres

Un spectre XPS (Fig. 1.8) se présente généralement comme une variation du taux de comptage en fonction de E_B . Il peut se décomposer en deux parties : (i) une dite de haute énergie (entre 1400 et 20 eV) où se retrouvent principalement les pics élastiques de photoémission et les structures Auger superposés à un fond continu inélastique ; (ii) la partie basse énergie (entre 20 et 0 eV) correspondant à la bande de valence. Chaque pic de photoémission est désigné par le symbole de son élément, par son nombre quantique principal ($n = 1, 2, 3 \dots$), par l'orbitale dont il est issu (s, p, d, f) qui correspond au nombre quantique secondaire l et enfin lorsque $l \neq 0$, par le moment angulaire total j qui rend compte du couplage spin-orbite responsable de l'apparition d'un doublet pour les électrons provenant des niveaux p, d, f . Le rapport d'aire de ces doublets est donné par la dégénérescence de l'état final (Tab. 1.2).

L'apparition de photoélectrons place l'atome absorbeur dans un état excité. L'effet Auger (Fig. 1.9) est l'un des mécanismes de désexcitation qui lui permet de retrouver sa stabilité électronique initiale. Cet effet consiste en un réarrangement électronique ; un électron provenant d'une couche supérieure vient combler le trou laissé et l'excès d'énergie permet l'émission d'un électron dit Auger d'une couche supérieure. Son énergie cinétique $E_{K,Auger}$ dépend de l'énergie de liaison du photoélectron E_B , de celle de l'électron qui viendra combler le trou E_{B1} et de celle de la couche dont est issu l'électron Auger E_{B2} :

$$E_{k,Auger} = E_{B1} + E_{B2} - E_B. \quad (1.8)$$

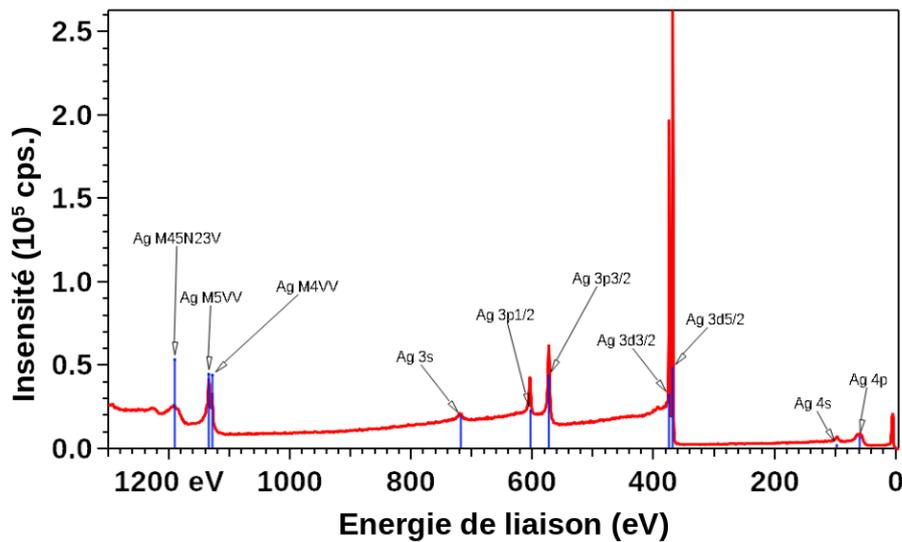


FIGURE 1.8 – Spectre large de photoémission d’un cristal d’Ag(111) après plusieurs cycles de préparation (bombardement/recuit). Aucun signal de C [$E_B(C\ 1s) = 284.5\text{ eV}$] ni d’O [$E_B(O\ 1s) = 531\text{ eV}$] ne sont présents.

On nomme généralement ces électrons en utilisant la dénomination des couches électroniques du modèle de Bohr. Ainsi, pour un électron Auger provenant d’une couche L_2 qui serait le résultat d’un processus de désexcitation venant comblé un trou dans la couche K par un électron de la couche L_1 , le processus serait appelé KL_1L_2 (Fig. 1.9). L’interprétation de ces transitions visibles en spectroscopie de photoémission est plus délicate que celle des photoélectrons. Cependant E_{Auger} est extrêmement sensible à la valence de l’élément. Par exemple, la transition Auger LMM du Zn apparaît avec une énergie cinétique moins importante dans ZnO que dans le Zn métallique (988.6 eV / 911.5 eV) ; par contre, les énergie des niveaux de cœur Zn 2p dans les deux matériaux sont très proches ($< 0.2\text{ eV}$) (voir Sect. 3.3).

| Sous couche | Moment angulaire totale j | Ratio d’intensité (aires des pics) |
|-------------|---------------------------|------------------------------------|
| s | 1/2 | - |
| p | 1/2 , 3/2 | 1 : 2 |
| d | 3/2 , 5/2 | 2 : 3 |
| f | 5/2 , 7/2 | 3 : 4 |

TABLE 1.2 – Rapport des aires de photo-pics dû à l’éclatement spin-orbite.

En plus des pics de photoémission et Auger, le spectre XPS comprend :

- un fond continu qui provient des électrons inélastiques secondaires dont l’intensité augmente à chaque pic ;

- ▶ des pics spécifiques de pertes d'énergie de type plasmon liés à l'oscillation collective des électrons de la bande de valence ;
- ▶ des pics dits "shake-up" correspondants à la formation d'atomes excités et des structures multiplets ;
- ▶ des pics satellites qui proviennent des raies secondaires d'émission des sources Mg ou Al accompagnés de pics fantômes éventuels qui peuvent être dûs aux contaminations sur l'anode (Al- $K\alpha$ sur Mg, Mg- $K\alpha$ sur Al, O- $K\alpha$) et un fond du rayonnement de freinage des électrons dans la source ; ces effets sont supprimés par l'utilisation d'un monochromateur.

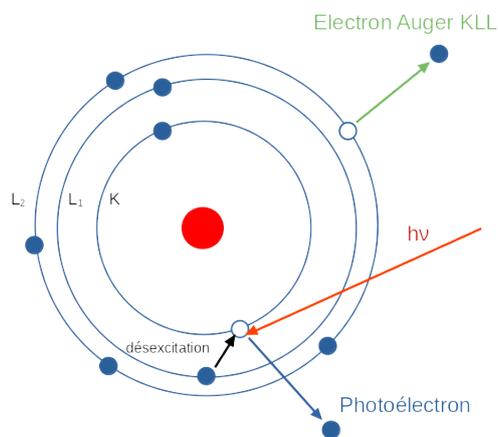


FIGURE 1.9 – Processus de désexcitation par transition Auger. Un électron est éjecté du niveau K par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (photoémission) ; un électron de la couche L_1 vient combler le trou de la couche K et un électron Auger KL_1L_2 est éjecté de la couche L_2 .

Le premier niveau d'interprétation d'un spectre de photoémission réside dans l'identification des éléments chimiques présents en surface (Fig. 1.8). Les énergies et intensités relatives des niveaux de cœur sont caractéristiques d'un élément donné [26]. Dans un second temps, l'analyse se concentre sur les déplacements chimiques qui peuvent apparaître sur l'énergie de liaison d'un élément en fonction de son état d'oxydo-réduction et plus généralement de son environnement local. Par exemple, dans la plupart des cas, pour un atome passant de l'état métallique à oxydé, les pics se décalent vers les plus hautes énergies de liaison car l'électron considéré est moins écranté (du fait du changement de valence) réduisant ainsi l'énergie cinétique du photoélectron ; on parle alors d'effet d'état initial. Pour réaliser ces analyses, les spectres sont enregistrés à bonne résolution et décomposés dans notre cas avec la macro *I4P* sous *Igor Pro* [28]. Dans ce travail l'analyse s'est concentrée sur les niveaux de cœur du Zn, de l'O et du Mg :

- ▶ Zn 2p ($E_B = 1022$ eV) qui nous permet de positionner l'échantillon pour obtenir le maximum de signal provenant du film ;
- ▶ C 1s ($E_B = 285$ eV) qui renseigne sur la contamination carbonée de la surface ;
- ▶ O 1s ($E_B = 531$ eV) et Zn 3p ($E_B = 88.6$ eV) qui serviront à la quantification voire Al 2p ($E_B = 73$ eV) dans le cas d'un film AZO dopé ;
- ▶ Mg 1s ($E_B = 1303$ eV) et Mg 2p ($E_B = 49.8$ eV) dans l'étude du dopage au Mg ;
- ▶ ou la transition Auger Zn $M_3L_{45}L_{45}$ ($E_K = 988$ eV) qui lorsque le Zn est oxydé est décalée de 4 eV par rapport au Zn métallique.

Enfin, le niveau d'analyse le plus poussé des spectres XPS consiste à estimer l'aire des pics de photoémission, et à les diviser en plusieurs composantes qui rendent compte des différents environnements de l'élément d'intérêt. Ces interprétations sont les plus difficiles à réaliser, mais elles permettent, entre autres, des estimations des quantités relatives des différents états chimiques ainsi que de l'épaisseur des couches.

Quantification en photoémission : stœchiométrie et épaisseur

L'atténuation exponentielle du signal avec la profondeur en raison des collisions inélastiques permet de rendre la mesure de photoémission quantitative afin de déterminer stœchiométrie et épaisseur. Si l'on considère un solide composé d'atomes de l'élément A ayant une concentration volumique $n_A(z)$ à la profondeur z , alors l'intensité totale élastique $I_{A,i}$ provenant du niveau cœur i de cet élément est donnée par :

$$I_{A,i} \propto A\Omega A\Phi_{h\nu}\sigma_{A,i}(h\nu)T(E_K) \int_0^\infty n_A(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\Phi)}\right) dz, \quad (1.9)$$

avec :

- ▶ Ω l'angle solide d'émission collecté par l'analyseur ;
- ▶ A la convolution de l'aire analysée et irradiée ;
- ▶ z la profondeur d'émission du photoélectron par rapport à la surface de l'échantillon ;
- ▶ $\Phi_{h\nu}$ le flux incident de rayonnement X qui peut varier avec l'angle entre la normale à l'échantillon et la source ;
- ▶ $\sigma_{A,i}$ la section efficace de photoionisation du niveau i de l'élément A à l'énergie $h\nu$ qui dépend de l'angle source/analyseur [29] ;
- ▶ T_{E_K} la fonction de transmission de l'analyseur qui peut être déterminée au travers du fond inélastique sur un échantillon de référence [30] ;
- ▶ λ la longueur effective d'atténuation (EAL : Effective Attenuation Length) qu'on assimile souvent au libre parcours moyen qui est usuellement calculé par des formules approchées de type TPP-2M en fonction des caractéristiques du nuage élec-

tronique du matériau considéré [31];

- ▶ Φ l'angle d'émission/détection du photoélectron par rapport à la normale à la surface.

A partir de cette expression (Eq. 1.9), il est difficile, voire impossible, de remonter à des quantités absolues même à partir de standard. Par contre, il est possible de se baser sur le rapport d'intensité entre photo-pics pour avoir une idée des quantités relatives de chacun des éléments. Par exemple, pour un alliage homogène en profondeur de composition A_xB_{1-x} , l'Eq. 1.9 montre que le rapport d'intensité entre deux pics caractéristiques des éléments A et B est donné par :

$$\frac{I_B T_A \sigma_A}{I_A T_B \sigma_B} = \frac{x \lambda_B}{(1-x) \lambda_A}. \quad (1.10)$$

De la même façon, il est possible d'estimer l'épaisseur d'un film s'il est suffisamment fin pour que le signal provenant du substrat soit mesurable. L'intégration de l'expression Eq. 1.9 sur l'épaisseur du film et dans le substrat semi-infini, homogènes tous les deux, donne pour les signaux du film I_f et du substrat I_s [18] :

$$I_s \propto n_s \sigma_s T_s \lambda_{ss} \cos(\Phi) \exp \left[-\frac{t}{\lambda_{sf} \cos(\Phi)} \right] \quad (1.11)$$

$$I_f \propto n_f \sigma_f T_f \lambda_{ff} \cos(\Phi) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\lambda_{ff} \cos(\Phi)} \right) \right], \quad (1.12)$$

où :

- ▶ n_s, n_f : concentrations atomiques dans le substrat et dans le film ;
- ▶ σ_s, σ_f : sections efficaces de photoionisation pour les signaux du substrat et du film ;
- ▶ T_s, T_f : fonctions de transmission de l'analyseur aux énergies correspondantes ;
- ▶ $\lambda_{ss}, \lambda_{ff}, \lambda_{sf}$: libres parcours moyens inélastiques du substrat dans le substrat, du film dans le film et du substrat dans le film, respectivement ;
- ▶ t : épaisseur du film ;
- ▶ Φ : angle d'émission.

Le terme exponentiel dans Eq. 1.11 traduit la simple atténuation dans le film alors que le signal total d'un substrat semi-infini est simplement proportionnel à λ_{ss} . A partir de la mesure de l'intensité des photo-pics, l'équation donnée par le rapport I_f/I_s peut être résolue pour obtenir l'épaisseur t du film.

Ajustement des pics de photoémission

Afin d'estimer correctement l'aire d'un photo-pic élastique ou de différencier les contributions dues à plusieurs environnements chimiques d'un même élément, il est nécessaire d'ajuster les spectres à l'aide de formes analytiques. Peuvent être citées :

- la fonction de Voigt qui correspond à la convolution d'une lorentzienne, dont la largeur résulte de la durée de vie finie du trou et de la largeur de la raie d'émission X, et d'une gaussienne traduisant la fonction d'appareil et la distribution d'états chimiques :

$$I_{Voigt}(E_B) = I_{Gauss} \otimes I_{Lorentz} = \frac{A}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E_B - E_0)^2}{2\sigma_G^2} \right] \otimes \frac{1}{\pi} \frac{A\sigma_L}{(E_B - E_0)^2 + \sigma_L^2} \quad (1.13)$$

La position du pic est définie par E_0 et sa largeur à mi-hauteur par $FWHM_{Gauss} = 2\sigma_G \sqrt{2\ln(2)}$ et $FWHM_{Lorentz} = 2\sigma_L$.

- la fonction de Doniach-Sunjic (éventuellement reconvoluée par une Gaussienne) adaptée aux métaux dont la forme de raie est asymétrique en raison de l'excitation de paires électron-trou :

$$I_{Doniach-Sunjic}(E_B) = \frac{1}{\pi} \frac{A\Gamma[1-\alpha]}{[(E_B - E_0)^2 + \sigma^2]^{(1-\alpha)/2}} \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} - (1-\alpha) \arctan \left(\frac{E_B - E_0}{\sigma} \right) \right] \quad (1.14)$$

$0 \leq \alpha < 1$ est le paramètre d'asymétrie, $\alpha = 0$ correspondant à un profil lorentzien de largeur σ .

La difficulté dans l'ajustement est la description correcte du fond continu inélastique $B(E)$ sous le pic de photoémission. Plusieurs modèles sont couramment employés [32] :

- le fond constant ;
- le fond de Shirley [33] qui suppose que le signal inélastique est proportionnel à l'intégrale du pic élastique $I(E)$ jusqu'à l'énergie considérée :

$$B_{Shirley}(E_B) = S_h \int_{E_s}^{E_B} [I(E'_B) - I(E_s)] dE'_B. \quad (1.15)$$

E_s correspond à une valeur d'énergie de liaison inférieure à E_0 où le fond continu est constant. Bien que n'ayant pas de fondement physique, ce modèle très courant donne d'excellents résultats pour de faibles pertes d'énergie.

- le fond de Tougaard qui décrit quantitativement les pertes inélastiques au travers d'un kernel $K(E)$ qui est lié à la fonction diélectrique du matériau considéré :

$$B_{Tougaard}(E_B) = \int_{E_s}^{E_B} K(E_B - E'_B) [S(E'_B) - S(E_s)] dE'_B, \quad (1.16)$$

avec $S(E_B) = I(E_B) + B(E_B)$ le signal total. Des approximations de $K(E_B)$ applicables à des nombreux matériaux ont été proposées par S. Touggard [34]. $B_{Tougaard}(E_B)$ décrit de façon plus physique le fond continu mais à des énergies au delà d'une dizaine d'eV après le pic élastique. Il nécessite donc une mesure sur une large gamme en énergie. Cette dépendance $B_{Tougaard}(E_B)$ connue pour un matériau de référence (feuille métallique, Ag, Au, Cu) a été utilisé dans un algorithme (voir article en annexe) spécifique pour calibrer la fonction de transmission de l'analyseur [30].

De nombreuses autres formes de pics et de fonds continus ont été implémentés dans la macro *I4P* [28] qui permet un ajustement par moindres carrés des données expérimentales avec des contraintes *ad hoc*.

1.4 Les microscopies

L'un des obstacles à l'étude des objets nanométriques est l'accès à des techniques de caractérisation dont la résolution est suffisamment fine. Pour ce faire, les techniques de microscopie champ proche (SPM : "Scanning Probe Microscopy") utilisent une pointe comme sonde afin de mesurer une propriété locale d'une surface. En balayant la pointe sur la surface, il est ainsi possible d'obtenir une cartographie point par point en fonction de la propriété étudiée [35]. Ces techniques sont limitées par la dimension latérale de la pointe et la nature de la propriété mesurée mais peuvent atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre voire de l'atome. Dans ce travail, nous avons utilisé la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) sous vide ainsi que la microscopie à forces atomiques (AFM : Atomic Force Microscopy) à l'air. De façon complémentaire, la microscopie électronique en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) permet une visualisation de la morphologie et de la structure de l'échantillon jusqu'à la résolution atomique au détriment cependant d'une préparation spécifique d'échantillons.

1.4.1 La microscopie à effet tunnel

Principe

Le microscope à effet tunnel a été développé en 1981 par Binnig et Rohrer qui en 1986 reçoivent le prix Nobel pour leur invention [36]. Cette technique repose sur la mesure d'un courant tunnel développé, sous l'effet d'une différence de potentiel, entre la surface d'un échantillon conducteur et une pointe métallique (usuellement en Pt-Ir ou en W). Le contrôle de la position de la pointe se fait grâce à des céramiques piézoélectriques qui permettent, au travers d'une boucle de rétroaction, un déplacement précis dans les

trois directions de l'espace (Fig. 1.10-b) [13]. Il existe deux modes de fonctionnement

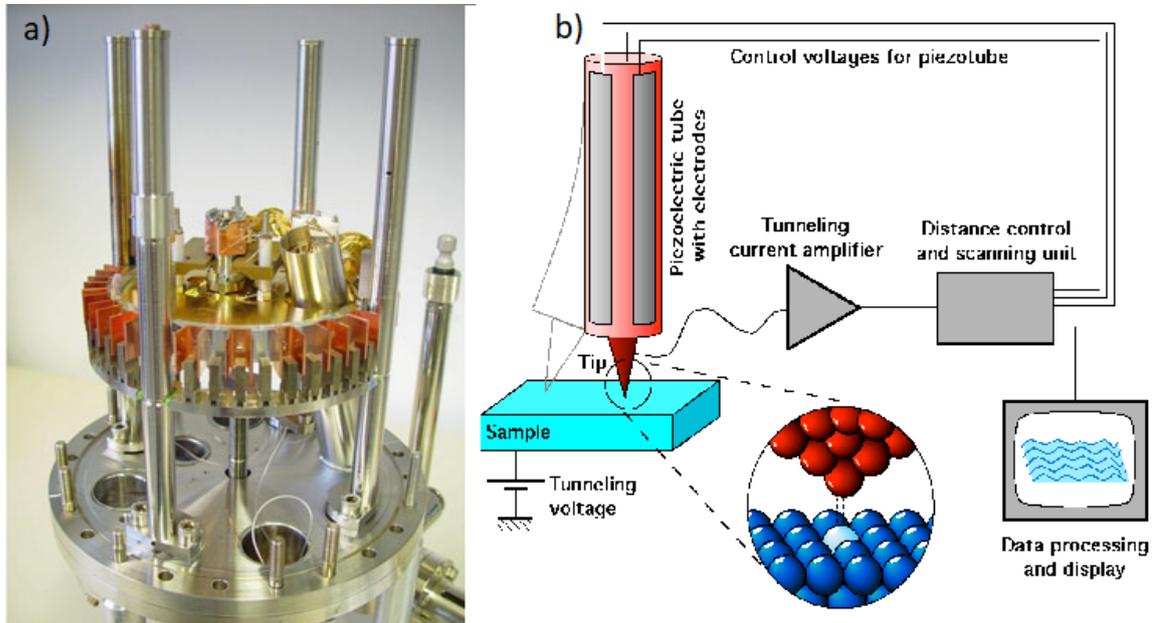


FIGURE 1.10 – (a) Photographie d'un microscope STM de configuration proche de la notre [35]. (b) Schéma de principe d'une mesure STM.

pour un STM. Le premier, dit à courant constant (utilisé dans le cadre de cette thèse), maintient le courant tunnel (du pA au nA) à la même valeur en adaptant la distance entre la pointe et la surface [37]. Si l'on suppose que la densité d'états électroniques varie peu, alors ce mode de mesure permet d'obtenir des informations majoritairement d'ordre topographique. L'autre mode de mesure se fait à distance d entre la pointe et la surface constante. Ici à l'inverse, si la topographie de l'échantillon varie peu, la mesure rend compte des variations de la densité d'états locale des électrons de la surface [38]. Il faut garder à l'esprit, que la mesure STM résulte toujours d'une convolution entre effets topographiques et électroniques. Il existe donc, dans certain cas, un doute quant à la nature de ce que l'on observe. Cette ambiguïté peut être levée, par l'utilisation des deux modes de mesure ou par l'inversion de la polarité et donc du sens courant tunnel [35]; une polarisation positive de la surface, faisant circuler les électrons de la pointe vers l'échantillon et sonde les états vides; inversement pour une polarisation négative, ce sont les états pleins [23].

L'effet tunnel

L'effet tunnel est un effet quantique qui permet à un électron de passer d'un conducteur à un autre en traversant une barrière de potentiel, dans le cas du STM celle du vide. En se plaçant dans l'approximation des électrons libres, la fonction d'onde $\psi(z)$ solution de l'équation de Schrödinger à une dimension dans un solide est décrite par des ondes planes d'énergie cinétique E et de vecteur d'onde k [35] :

$$\Psi(z) \propto e^{\pm ikz}, k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}. \quad (1.17)$$

En mécanique classique, un électron au niveau de Fermi E_F peut traverser la barrière de potentiel du vide seulement si son énergie E est supérieure au travail de sortie Φ du matériau. Du point de vue quantique, une particule a une probabilité de présence non-nulle à l'intérieur d'une barrière de potentiel. Celle-ci est donnée à une distance z par (Fig. 1.11-a) [35] :

$$|\Psi(z)|^2 = |\Psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \kappa = \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}}. \quad (1.18)$$

Ainsi, si un autre matériau conducteur se trouve suffisamment proche, les fonctions d'onde des deux solides peuvent se superposer dans le vide (Fig. 1.11-b) ce qui permet aux électrons de traverser la barrière de potentiel. Cette superposition des fonctions d'onde devient effective lorsque la distance d entre les deux matériaux (ici la pointe et la surface de l'échantillon étudié) est de l'ordre des dimensions atomiques [35]. Le transfert d'électrons sous l'effet de la polarisation U permet de créer un courant tunnel dont Fowler et Nordheim ont donné une première approximation [39] :

$$I_T \propto \frac{U}{d} e^{-Kd\Phi^{1/2}}, K = 1.025^{-1} \cdot (\text{eV})^{-1/2}. \quad (1.19)$$

Sur la base de cette relation, un déplacement de l'ordre de l'Angström entraîne une variation d'un ordre de grandeur du courant tunnel [38]. Ceci explique la grande résolution verticale du STM. De plus, ce courant s'établit entre les électrons du dernier atome de la pointe et la surface de l'échantillon. Ainsi, si la pointe est suffisamment fine, autrement dit si l'apex de la pointe est constituée d'un seul atome, une forte résolution horizontale peut alors être obtenue [38].

Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce travail, un microscope RT-STM (Omicron) a été utilisé. Il est piloté par une électronique bas-bruit SCALA capable de mesurer de très faibles courants (de l'ordre du pA). Un certain nombre de facteurs peuvent venir perturber la mesure

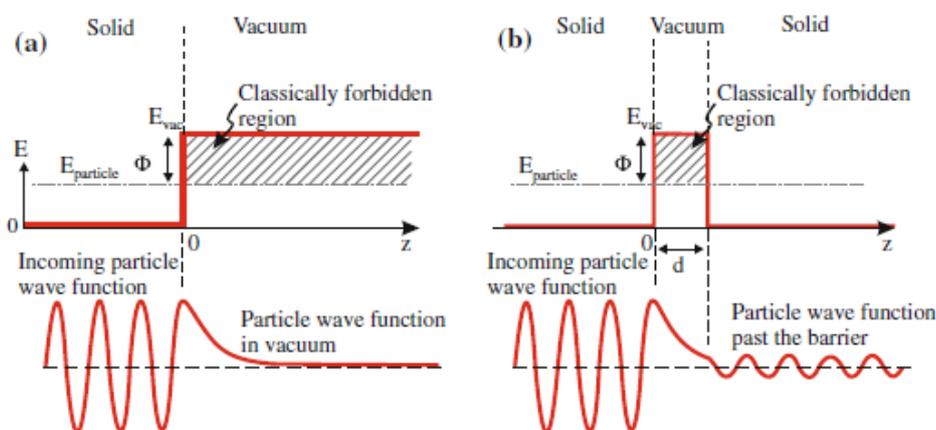
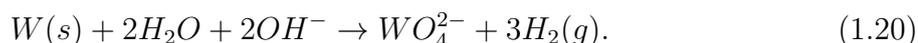


FIGURE 1.11 – (a) Barrière de potentiel dans le vide. (b) Barrière de potentiel entre deux solides [35].

STM, en particulier les vibrations mécaniques. Pour y pallier, différentes géométries de microscope ont été proposées [40, 41, 42]. Dans notre cas, le système anti-vibration est constitué, d'un châssis lourd et rigide qui permet de couper les hautes fréquences alors que les basses fréquences sont réduites à l'aide de ressorts portant le microscope, qui sont combinés à un amortissement par courant de Foucault induit par des aimants dans des ailettes de Cu (Fig. 1.10-a) [35]. La dérive thermique provoque également des distorsions d'image. Elle peut être réduite en laissant le temps à l'échantillon et au système d'atteindre une température d'équilibre ; c'est le cas pour notre microscope à température ambiante. Il est cependant plus efficace d'adjoindre un cryostat, qui permet de refroidir la totalité de système, et donc de réduire ce phénomène lors de la mesure [43].

Dans notre cas, les pointes métalliques en W sont préparées par attaque électrochimique [44] d'un fil de W ($\Phi = 0.25$ mm) dans une solution aqueuse de KOH ($C_{KOH} \simeq 4.5$ mol/L). Ce procédé consiste à polariser positivement le fil immergé en partie dans la solution par rapport à un anneau en inox ($\Phi = 40$ mm) qui lui joue le rôle de contre-électrode. L'application d'une différence de potentiel (généralement de l'ordre de 7 V) génère l'attaque chimique du fil principalement au niveau du ménisque selon la réaction suivante :



A mesure que l'attaque chimique du fil progresse, celui-ci va s'amincir jusqu'à se rompre sous son propre poids ce qui génère une très fine pointe. Sa rupture entraîne une soudaine augmentation de la résistance dans le circuit que l'électronique détecte pour interrompre le processus et éviter d'endommager la pointe formée. Une fois rincée à l'eau distillée et

à l'éthanol, la pointe est sertie dans son support puis placée sur la tête du microscope à l'intérieur du bâti ultra-vide (Fig. 1.1). L'oxyde superficiel et les impuretés présentes sur la pointe sont éliminés en appliquant des impulsions de tension par rapport à un échantillon métallique. La qualité de la pointe est testée en imageant les marches d'un monocristal métallique, comme par exemple l'Ag(111), ou encore jusqu'à visualiser la structure atomique d'une surface de graphite.

1.4.2 La microscopie à forces atomiques

Le principal défaut du STM est qu'il n'est utilisable que sur des échantillons conducteurs. A l'inverse, le microscope à forces atomiques (AFM) peut être employé sur tout type d'échantillon solide. Cette technique fournit une information en grande partie topographique. Mais il existe plusieurs variantes à cette technique, qui permettent d'obtenir d'autres caractéristique (magnétique MFM , électrique KFM, optique Raman). Dans le cadre de cette étude, l'AFM a été employé essentiellement pour caractériser l'état de surface (taille, forme des grains, densité de joint de grain) des couches d'AZO/Si.

Principe

Cette technique de microscopie champ proche mise au point par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [45] repose sur la mesure des forces inter-atomiques qui se développent entre la pointe et la surface de l'échantillon [15]. Sous l'effet des forces de Van der Waals, électrostatiques ou de contact, qui sont attractives ou répulsives en fonction de la distance entre la pointe et la surface (Fig. 1.4.2), la poutre (ou "cantilever" en anglais) qui supporte la pointe se déforme. Connaissant sa constante de raideur k et sa déflexion, il est possible, à l'aide de la loi de Hooke $F = -kz$ [46] de remonter à la force appliquée. La déviation de la poutre par rapport à sa position d'équilibre est mesurée, en général, à l'aide d'un laser qui, après réflexion sur son dos, vient frapper un dispositif de photo-diodes. De la même façon que pour le STM, les mouvements de la pointe sont contrôlés via des céramiques piézoélectriques et une boucle de rétroaction (Fig. 1.12-a). L'AFM fournit une information principalement topographique à l'inverse du STM qui, par la mesure d'un courant tunnel, donne une information très influencée par la densité électronique de la surface [35].

Il existe différents modes de mesure pour l'AFM :

- ▶ le mode statique : la boucle de rétroaction fait en sorte que la distance entre la surface et la pointe reste constante. Ce type de mesure peut se faire avec ou sans contact physique entre la pointe et l'échantillon [47].
- ▶ le mode "tapping" ou dynamique : il consiste à faire vibrer la poutre à sa fréquence d'oscillation propre. A l'approche de la surface, les forces inter-atomiques

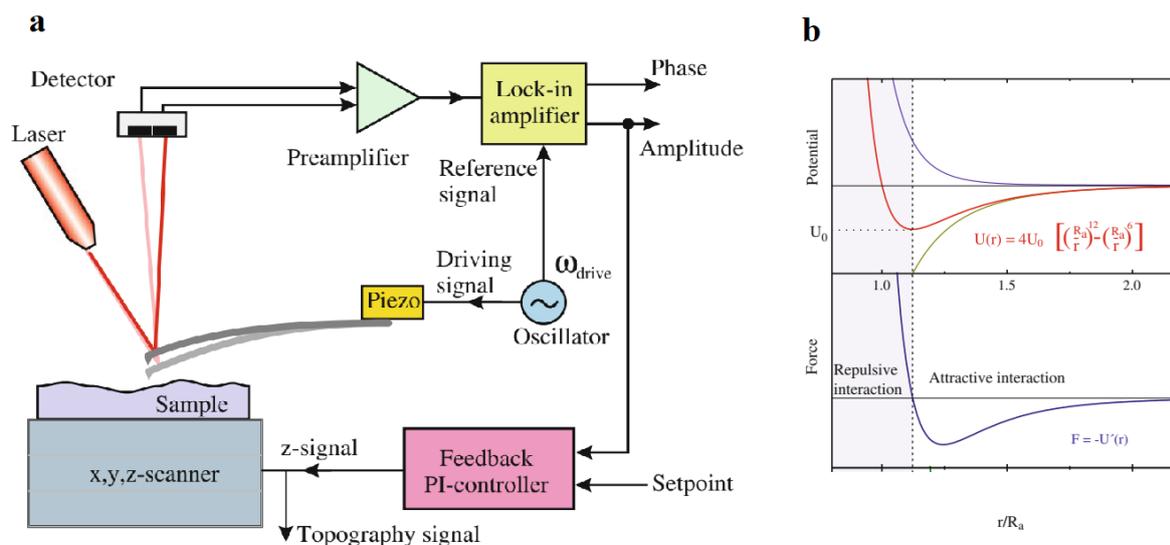


FIGURE 1.12 – (a) Schéma de principe d'un AFM. (b) Potentiel de Lennard-Jones utilisé pour décrire l'interaction pointe-échantillon. Les lignes vertes et bleues montrent les parties attractives et répulsives du potentiel. La force (dérivée) correspondante est également représentée [35].

viennent perturber cette oscillation modifiant sa fréquence et son amplitude qui peuvent servir comme entrées dans la boucle d'asservissement. Cette méthode permet d'obtenir des informations supplémentaires grâce à la mesure de la phase de la vibration [47].

Forces inter-atomiques

Le principe de l'AFM repose sur les forces attractives dites à "longue portée" (forces électrostatique et de Van der Waals) et les forces répulsives dites de "courte portée". L'attraction ou la répulsion entre la pointe et la surface est fonction de la distance et de l'équilibre qui existe entre ces forces. Le potentiel d'interaction pointe/surface dont dérive la force est souvent décrit par un modèle de Lennard-Jones avec un terme attractif proportionnel à $1/d^6$ et un terme répulsif proportionnel à $1/d^{12}$ [35] :

$$U_{LJ}(d) = 4U_0 \left[\left(\frac{D_A}{d}\right)^{12} - \left(\frac{D_A}{d}\right)^6 \right]. \quad (1.21)$$

Trois régimes différents apparaissent dans ce potentiel :

- ▶ celui où la pointe est trop éloignée de la surface pour ressentir une force ;
- ▶ pour des distances intermédiaires les forces attractives de Van der Waals sont prédominantes ;

- ▶ si la pointe et la surface sont trop proches, les forces répulsives dominent et la pointe s'éloigne de la surface.

On observe ainsi une zone de régime attractif, une autre de régime répulsif et un point neutre où les forces s'équilibrent, ce qui correspond au point d'équilibre de la pointe.

Dispositif expérimental

Lors de cette étude, nous avons employé un AFM Dimension Icon (Bruker). Les échantillons d'AZO ont été étudiés en mode dynamique (mode "tapping") sous atmosphère normale. Un cantilever portant une pointe de Si de forme pyramidale et doté d'un revêtement d'Al sur sa face supérieure a été utilisé (Tap-300G de BudgetSensor ; fréquence 300 kHz ; raideur 40 N/m). Autant que possible, les échantillons ont été imagés juste après synthèse car l'interaction avec l'atmosphère, en particulier l'humidité, peut entraîner une dégradation de la surface et une évolution de la topographie.

1.4.3 Analyses des données de microscopie champ proche

Les données STM/AFM présentées dans ce travail ont été traitées à l'aide du logiciel libre *Gwyddion* [48] suivant le même protocole :

- ▶ la mise à niveau du plan : cette première étape consiste à calculer un plan moyen à partir de tous les points de l'image pour ensuite le soustraire à l'ensemble des données ;
- ▶ l'alignement des lignes : les lignes de balayage peuvent avoir entre elles un léger décalage ou une différence de pente. Pour corriger ce défaut, la soustraction d'une droite ou d'un polynôme de régression est faite ligne à ligne ;
- ▶ la suppression des défauts linéaires : lors de l'acquisition, il n'est pas rare que des vibrations ou des obstacles produisent des instabilités dans la boucle d'asservissement et des défauts linéaires. Il est possible de les détecter et de les supprimer en utilisant les lignes adjacentes sans perte d'information.
- ▶ filtrage par transformée de Fourier (optionnel) : certains bruits qui perturbent la mesure peuvent avoir une nature périodique et donc une fréquence spécifique. Il est possible de les sélectionner et de les isoler par le biais d'une transformée de Fourier à deux dimensions. Il est alors possible d'exclure par filtrage les fréquences incriminées dans l'espace de Fourier avant une transformation inverse.

Une fois tous ces traitements effectués, il est possible d'extraire un certain nombre d'informations, comme la rugosité moyenne r_j et la rugosité quadratique moyenne R_q définies

par :

$$r_j = z_j - \bar{z} \tag{1.22}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}. \tag{1.23}$$

Gwyddion offre également la possibilité de mesurer les dimensions directement sur l'image, et de réaliser des profils de hauteur selon une ligne donnée.

1.4.4 Microscopie électronique en transmission

Principe

La microscopie électronique en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) est un outil de pointe qui permet d'explorer la microstructure des échantillons avec une précision sub-nanométrique. Cette technique d'imagerie est basée sur l'interaction de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Ces derniers sont générés par un filament de W ou de LaB₆ et accélérés à haute énergie (80-300 keV) grâce à une différence de potentiel, avant de passer par une série de lentilles électromagnétiques qui permettent de les focaliser. Si l'échantillon est suffisamment fin, une partie des électrons incidents peuvent le traverser et être collectés [49]. En balayant la surface avec le faisceau, il est donc possible d'obtenir une image en transmission de l'échantillon. Lors de leur transmission, les électrons peuvent être diffusés par les atomes et leurs cortèges électroniques de façon élastique ou inélastique. Il existe deux modes de mesure couramment utilisés en TEM :

- ▶ en champ clair : il consiste à placer un détecteur derrière la surface, parallèlement au faisceau incident, et à récolter les électrons transmis. De cette manière, seul les électrons non diffusés sont détectés et forment l'image. Les éléments de plus haut numéro atomique ayant tendance à diffuser plus efficacement les électrons (diffusion de Rutherford), ceux-ci apparaîtront plus sombres sur l'image. Le contraste est alors sensible à l'épaisseur traversée.
- ▶ en champ sombre : ce mode repose lui sur la détection des électrons diffusés à un angle choisi, qui correspond à un plan cristallographique particulier. Dans ce cas, les atomes avec le numéro atomique le plus élevé Z apparaîtront comme plus brillants.

Ces deux types de mesure permettent de remonter à la microstructure de l'échantillon et de distinguer les différentes phases qu'il présente. Enfin, certains TEM sont également équipés de sondes EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) qui permettent de détecter

les rayons X émis lors des désexcitation secondaire des atomes suite à leur interaction avec le faisceau d'électrons. Ces rayonnements sont caractéristiques des atomes émetteurs et permettent donc de les identifier, de remonter à leur distribution spatiale et construire une cartographie élémentaire.

Dispositif expérimental

Dans ce travail, les clichés TEM ont été réalisés sur le microscope Titan Themis (ThermoFisher Scientific) de la plateforme PANAM (Advanced Materials Analysis Platform) du C2N (Centre for Nanoscience and Nanotechnology, EQUIPEX TEMPOS, NANOTEM) dont l'énergie des électrons incidents, générés par une source XFEG, peut être portée à 200 keV. Ce microscope est doté d'un correcteur d'aberrations géométriques (Cs-probe) placé au niveau du système condenseur qui permet d'atteindre une résolution spatiale de 80 pm. Il comporte un détecteur EDX à 4 cadrans (Chemistrem Super-X), ainsi que de nombreux détecteurs d'électrons STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy) qui permettent différent type de mesure [BF (Bright Field) , ABF (Annular Bright Field) et HAADF (High-angle annular dark-field)], ainsi qu'une caméra TEM CMOS 4k×4. Quatre échantillons consistant en des films d'AZO de 10 nm déposé par pulvérisation cathodique (Sect. 1.2.1) sur des membranes de SiN_x de 15 nm d'épaisseur (Pelco from Ted Pella inc.) ont été étudiés.

1.5 Techniques de diffraction

1.5.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD : X-Ray Diffraction) est une technique d'analyse non destructive qui permet d'étudier la structure cristalline des solides. Dans le cas présent, elle a été employée pour caractériser l'état de contraintes, la taille des cristallites et la texture des films d'AZO. Elle a permis aussi l'analyse des phases en présence dans les poudres employées comme référence pour l'analyse par absorption X (ex : ZnAl_2O_4).

Principe

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et le cortège électronique de l'échantillon étudié. Dans le cas d'un solide cristallin, les atomes sont organisés de façon périodique, selon un réseau cristallin dont le plus simple élément géométrique, qu'on appelle maille primitive ou élémentaire, se répète indéfiniment dans les trois directions de l'espace direct [50]. Chaque point de

cet espace est décrit par un vecteur position \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}, \quad (1.24)$$

avec h, k, l sont les indices de Miller et \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} les trois vecteurs unitaires de la maille conventionnelle. L'onde électromagnétique X incidente de vecteur \mathbf{k}_i polarise le nuage électronique de chaque atome créant un dipôle qui rayonne sous forme d'une onde sphérique, qui se propage de manière isotrope. Du fait de la périodicité du cristal, ces ondes émises vont interagir entre elles produisant des interférences. Les directions \mathbf{k}_f le long desquelles elles sont constructives sont obtenues lorsque le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ est un vecteur du réseau réciproque. L'espace réciproque est décrit à l'aide d'un vecteur position :

$$\mathbf{r}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (1.25)$$

où \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* sont les vecteurs unitaires définis à partir de ceux de l'espace direct par :

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{V}\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}; \mathbf{b}^* = \frac{1}{V}\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}; \mathbf{c}^* = \frac{1}{V}\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}, \quad (1.26)$$

avec V le volume de la maille unitaire. Ainsi, la condition de diffraction, dite de Laue, s'exprime par :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{r}^*_{hkl}. \quad (1.27)$$

Le caractère élastique du phénomène de diffraction (*i.e.* $k_i = k_f = 1/\lambda$) permet de définir la construction d'Ewald. Les directions de diffraction sont données par l'intersection de la sphère de rayon $2\pi/\lambda$ et de l'espace réciproque de l'échantillon (cf Fig. 1.15 pour le LEED). De façon équivalente mais sans décrire la réalité du processus, le phénomène de diffraction peut être vu comme une interférence constructive entre l'onde incidente \mathbf{k}_i et celle réfléchie \mathbf{k}_f par des plans cristallins d'indices de Miller (hkl) (Fig. 1.13). La différence de marche entre rayons doit alors être un multiple de la longueur d'onde. Cela se traduit par la loi de Bragg [51] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1.28)$$

avec n un entier, d_{hkl} la distance entre plans cristallins de la même famille (hkl) et θ l'angle entre les faisceaux incident et diffracté comme montré dans la Fig. 1.13-a.

La géométrie de diffraction dépend de la nature de l'échantillon (monocristal, poudre polycristalline, film texturé, etc...). Dans le cas le plus simple d'une poudre où toutes les orientations sont présentes, le diffractogramme est constitué de pics à des angles 2θ caractéristiques, entre la source (direction \mathbf{k}_i) et le détecteur (direction \mathbf{k}_f), qui correspondent aux différentes familles de plans cristallins présents dans l'échantillon (Fig. 1.13-b). La

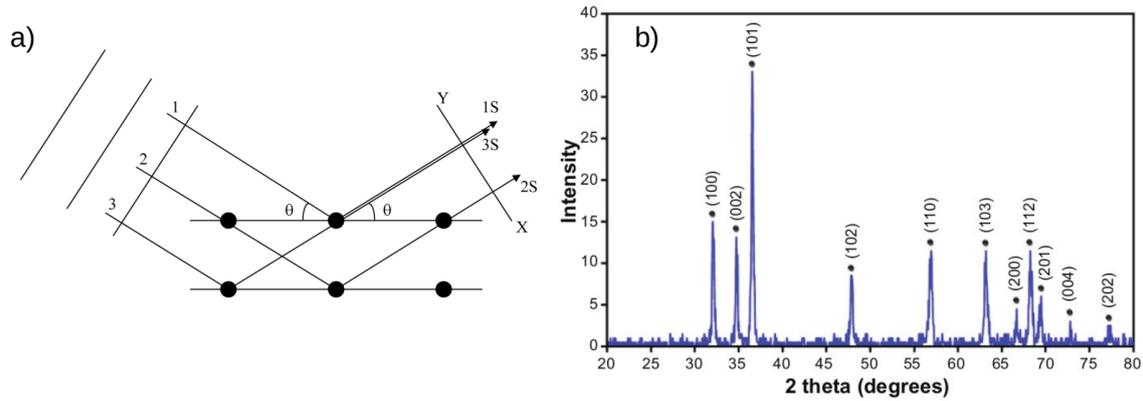


FIGURE 1.13 – (a) Illustration des "trajectoires" des ondes incidentes et diffractées en condition de Bragg [52]. La différence de marche est un multiple de λ . (b) Exemple de diffractogramme de nanoparticules de ZnO préparées par méthode solvo-thermale à 150°C [53].

position angulaire des pics permet d'identifier la structure cristalline et ses paramètres de maille a, b, c . Dans le cas de ZnO dont la maille est hexagonale (Fig. 1.13-b), les distances interréticulaires sont données par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1.29)$$

Enfin, l'intensité diffractée dans chaque pic est donnée par :

$$I \propto |F_{hkl}|^2 p f_{LP} A f_T, \quad (1.30)$$

avec F_{hkl} le facteur de structure qui tient compte du nombre d'atomes de la maille unitaire de leurs positions et de leur nature, p la multiplicité de la réflexion (pour les poudres), f_{LP} le facteur de polarisation et de Lorentz qui tient compte de la géométrie de diffraction, A le terme d'absorption et f_T le facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique. Suivant le contenu de la maille, F_{hkl} peut être nul; par exemple pour une structure cubique faces centrées, seules les réflexions avec h, k, l de même parité sont présentes.

Géométrie Bragg-Brentano

La configuration de Bragg-Brentano (Fig. 1.14-a), appelée aussi géométrie $\theta-2\theta$, est la plus courante dans les études de diffraction des rayons X. Elle consiste à placer le faisceau incident et le détecteur à un même angle θ par rapport à la normale à la surface de

l'échantillon puis à les déplacer simultanément de façon symétrique. Les plans cristallins sondés sont ceux parallèles à la surface. L'analyse des positions et de la forme des pics de diffraction donne accès à plusieurs informations sur la microstructure des échantillons. Un décalage sur l'angle de diffraction d'un pic caractéristique du matériau est relié à la variation de distance inter-réticulaire et donc à la déformation correspondante des paramètres de maille. Dans le cas des couches minces de ZnO qui sont fortement texturées suivant l'axe c de la maille hexagonale, l'analyse se fait sur la famille de plan $(000l)$; la déformation est évaluée au travers de :

$$\varepsilon_z = \frac{c_\theta - c_0}{c_0}, \quad (1.31)$$

avec c_θ le paramètre de maille déduit de la mesure (Eq. 1.29) et c_0 le paramètre volumique. Connaissant E le module de Young (140 GPa pour le ZnO) et le coefficient de Poisson ν du matériau (0.3 pour le ZnO), il est possible d'évaluer la contrainte dans le plan perpendiculaire :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_z. \quad (1.32)$$

Enfin l'élargissement des pics contient des informations sur la microstructure *i.e.* la taille des cristallites, les microcontraintes et la mosaïcité. La déconvolution de ces caractéristiques nécessite une analyse complexe (type Williamson-Hall) sur la forme des tâches de diffraction. Par simplicité, elle s'est limitée dans ce travail à la détermination de la taille cohérente des domaines diffractants qui est assimilée, en première approximation, à la taille des cristallites au travers de la formule de Scherrer [54] :

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}, \quad (1.33)$$

avec β la largeur à mi-hauteur du pic considéré, K une constante (dans notre cas $K = 0.89$) et D la taille des domaines cohérents selon la direction perpendiculaire aux plans considérés.

Géométrie rasante

Dans le cas d'un échantillon fortement texturé, comme c'est le cas pour les films d'AZO, il est intéressant de procéder à des mesures à angles rasants pour explorer les plans cristallins perpendiculaires à la surface. Cette configuration (GID : Grazing Incidence Diffraction) consiste à placer le faisceau incident à un angle α , proche de l'angle critique du matériau à la longueur d'onde considéré ($0.1 - 0.7^\circ$), et à détecter également en condition rasante. Dans ce cas, comme pour la géométrie $\theta/2\theta$, le faisceau incident et le détecteur se déplacent simultanément, mais cette fois respectivement selon les angles φ

et $2\theta_\chi$ par rapport à la surface de l'échantillon (Fig. 1.14-b) . En plus de donner accès à la diffraction par les plans cristallins normaux à la surface de l'échantillon, la variation de l'angle d'incidence avec la surface permet de sonder différentes profondeurs, ce qui peut se révéler très utile lors de l'étude d'échantillons composés de plusieurs couches minces.

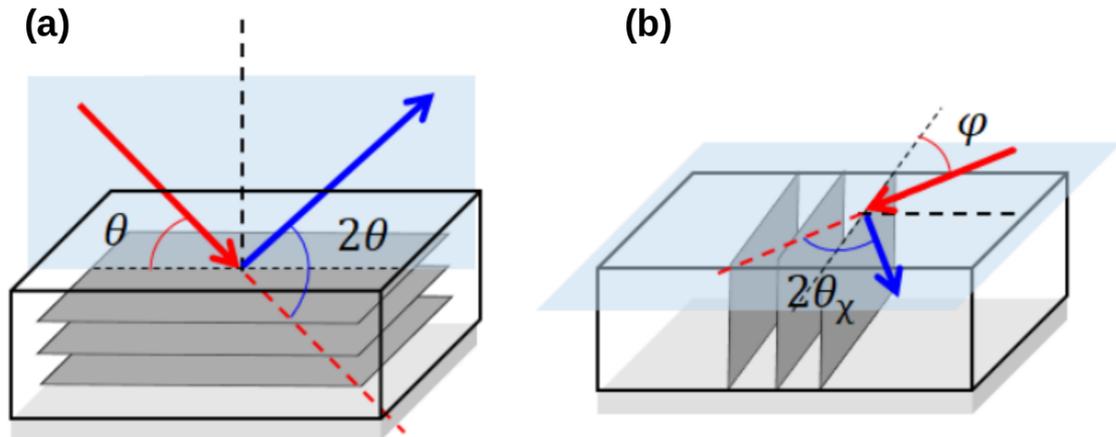


FIGURE 1.14 – Géométries de mesures en diffraction : (a) configuration Bragg-Brentano. (b) configuration à angles rasants [55].

Dispositif expérimental

Les mesures XRD ont été réalisées sur le diffractomètre haute résolution à anode tournante (Rigaku SmartLab) de l'INSP. Le faisceau X est produit par une anode de Cu maintenue sous vide et bombardée par des électrons extraits d'un filament de W (200 mA, 45 kV). Cette anode permet d'obtenir les raies $K\alpha_{1,2}$ du Cu dont la longueur d'onde caractéristique est de l'ordre de 1.54 Å. La source X est également équipée d'un cristal Ge(220) qui joue le rôle de monochromateur et permet de supprimer la raie $K\alpha_2$ en configuration Bragg-Brentano. Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur 2D HyPix-3000 à haute résolution en énergie. La géométrie à 5 axes de rotation de cet appareil permet d'avoir accès à plusieurs configuration d'analyse de diffraction des rayons X dont celle de Bragg-Brentano, de "rocking-curve", d'incidence rasante et de réflectivité. En configuration Bragg-Brentano, une fente de Soller et une fente divergente de 2 mm sont installées en sortie de la source et en entrée du détecteur pour collimater le faisceau. Dans la configuration à angles rasants, le monochromateur n'est pas employé pour des raisons de sensibilité ; on notera donc la présence de pics satellite dues à la raie $K\alpha_2$.

1.5.2 Diffraction d'électrons lents

La diffraction d'électrons lents [23] est une technique qui utilise comme sonde des électrons de faible énergie cinétique (10-200 eV). La longueur d'onde de De Broglie $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ de tels électrons est de l'ordre des distances inter-atomiques dans les solides *i.e.* 1 – 2 Å ; ils peuvent donc subir des phénomènes de diffraction par un réseau atomique ordonné. Cependant, contrairement aux rayons X, leur forte interaction avec le cortège électronique du matériau réduit très fortement leur libre parcours moyen, ce qui rend cette technique très sensible à la surface [23] (voir Fig. 1.6). L'espace réciproque correspondant n'est plus constitué de tâches comme en 3D mais de tiges de diffraction qui représente la transformée de Fourier d'un réseau 2D. L'intersection de ces tiges avec la sphère d'Ewald va donner les directions de diffraction [15] (Fig. 1.15-a). En d'autres termes, la condition de Laue en 3D est relaxée en LEED suivant la direction normale à la surface.

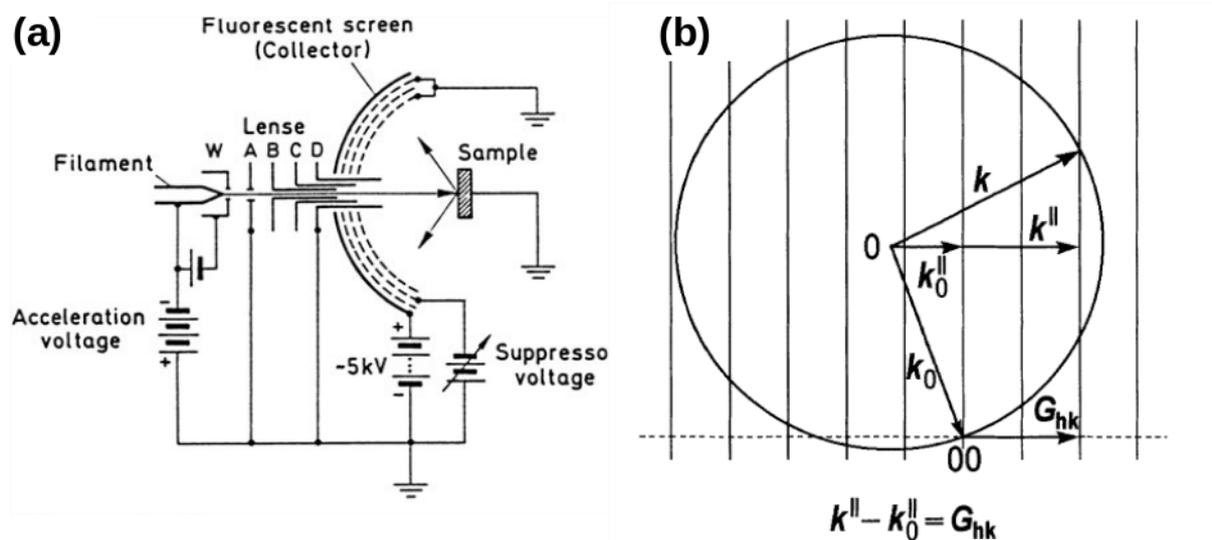


FIGURE 1.15 – (a) Schéma d'un dispositif LEED [23]. (b) Représentation du processus de diffraction en LEED. Les conditions de diffraction sont données par l'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges de troncature de la surface [15].

Un appareillage LEED en vue inversée se compose généralement (Fig. 1.15-a) :

- ▶ d'un canon à électrons, formé d'une cathode dans un wehnelt cylindrique, qui permet à l'aide d'optiques électrostatiques d'accélérer les électrons jusqu'à leur énergie cinétique nominale et de les focaliser vers la surface de l'échantillon ;
- ▶ d'une série de grilles métalliques partiellement transparentes aux électrons. La polarisation de la première permet d'écarter les électrons diffusés inélastiquement et celles des dernières d'accélérer les électrons vers l'écran ;

- un écran fluorescent fortement polarisé (quelques kV), sur lequel se formera le cliché de diffraction ; l'écran est placé derrière un hublot de visualisation.

La symétrie globale du cliché de diffraction permet de connaître le type de réseau cristallin 2D de la surface, et en particulier de détecter la présence de reconstructions. Dans le cas d'un film suffisamment fin sur un substrat, si plusieurs motifs sont présents (comme dans le cas ZnO/Ag(111) ; Chap. 5), leurs positions relatives renseignent sur l'épitaxie [15, 23]. Une interprétation plus fine de la variation de l'intensité des spots en fonction de l'énergie des électrons permet éventuellement de remonter aux positions atomiques ; cependant le calcul est complexe en raison des effets de diffractions multiples inhérents aux électrons. Dans notre cas, le cliché permet essentiellement de vérifier la qualité cristalline de la surface. En effet, une surface bien ordonnée avec peu de défauts cristallins et des terrasses larges produira un cliché avec des spots de diffraction fins et intenses sur un faible fond continu (qui est dû à la diffusion des électrons par les défauts). Cependant, il faut garder à l'esprit que la longueur de cohérence du faisceau incident dans le plan de la surface est limité par la divergence du faisceau et donc reste modeste (de l'ordre de quelques nanomètres) [23].

1.6 Spectroscopie d'absorption X

1.6.1 Principe

La spectroscopie d'absorption X (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy) est une technique d'analyse locale non destructive qui permet d'obtenir pour un atome donné des informations sur son état chimique et son voisinage (distances inter-atomiques, nature et coordinence des atomes voisins). Elle consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ des rayons X en fonction de leur énergie E . Ce coefficient est défini par une loi exponentielle de type Beer-Lambert $I = I_0 e^{-\mu(E)l}$ de décroissance de l'intensité du faisceau avec l'épaisseur traversée l . Comme vu dans la partie traitant de la photoémission (Sect. 1.3), lorsqu'un photon dont l'énergie est suffisante (c'est-à-dire supérieure au seuil d'ionisation d'un des niveaux électroniques de cœur $E > E_0$) interagit avec un atome, son absorption engendre la création d'un photo-électron et d'un trou. Cela donne alors lieu à une soudaine augmentation de l'absorption $\mu(E)$. La valeur du seuil d'absorption dépend du niveau électronique excité pour l'atome considéré et des éventuelles liaisons qu'il possède. Lorsque l'énergie du photon incident dépasse largement ce seuil ($E \gg E_0$), le phénomène le plus probable est l'absorption et l'émission simultanée d'un photon ; il s'agit de la diffusion Thomson à l'œuvre en diffraction des rayons X [56]. A une énergie plus proche du seuil d'ionisation ($E \gtrsim E_0$), l'onde électronique du photoélectron émis sous forme d'onde sphérique dans des états libres peut être rétro-diffusée par les atomes

voisins de l'absorbeur. Cela se traduit par des oscillations dans le coefficient d'absorption $\mu(E)$ qui peuvent être interprétées comme la superposition de l'onde émise ψ_0 , provenant de l'expulsion du photoélectron, et de celles rétro-diffusées ψ_s par tous les atomes voisins. Ayant toutes des phases différentes, leur superposition et interférences provoquent ces oscillations de $\mu(E)$ dites de Kronig [57] qui permettent d'extraire des informations structurales. L'EXAFS est une sonde de l'ordre local en raison des effets d'atténuation inélastique du photoélectron.

De manière générale, un spectre d'absorption X peut se décomposer en deux parties distinctes (Fig. 1.16) :

- ▶ la partie proche du seuil, dite XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) qu'on délimite usuellement jusqu'à environ 50 eV après le seuil, correspond à la transition de l'électron vers un niveau inoccupé et aux effets de diffusions multiples qu'il subit. Cette partie du spectre est très sensible aux liaisons chimiques de l'atome absorbeur [58], ainsi qu'à la géométrie du cristal ce qui peut permettre de discriminer différentes phases cristallographiques [59]. Au-delà de la comparaison avec des échantillons de référence, l'analyse de cette partie du spectre nécessite l'emploi de simulations quantiques de structure électronique qui seront détaillées Sect. 1.6.4 ;
- ▶ la seconde partie appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) se situe après 50 eV au-delà du seuil et correspond à une transition vers des état libres. Plus éloignée du seuil d'absorption, elle ne dépend que très peu de la nature des liaisons chimiques de l'atome absorbeur, mais plus de l'arrangement, des distances et de l'ordre de ses atomes voisins. C'est donc cette partie qui est exploitée pour accéder à la coordinence et aux distances inter-atomiques dans l'environnement local de l'atome absorbeur [60]. Il est à noter que ces informations structurales peuvent être extraites, non seulement pour des matériaux cristallisés pour lesquels une grande précision (fraction d'Å) sur l'estimation des distances peut être atteinte, mais également des matériaux amorphes.

L'analyse des oscillations EXAFS se fait sur le terme de structure fine défini par rapport au comportement en absorption de l'atome isolé $\mu_0(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \quad (1.34)$$

En général, $\mu_0(E)$ correspond à un fond lissé déterminé à partir de la donnée expérimentale. Afin d'obtenir des informations structurales, il est nécessaire, dans un premier temps, de passer dans l'espace des vecteurs d'onde $\chi(k)$ à partir de la relation de dispersion des

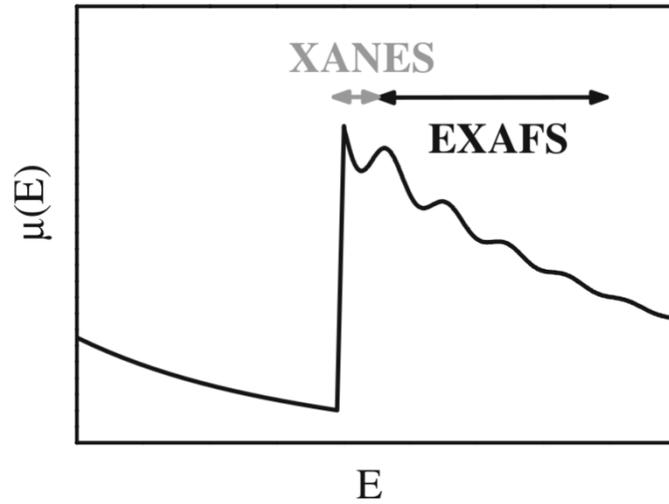


FIGURE 1.16 – Schéma qualitatif de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon montrant la partie XANES et les oscillations EXAFS dans un solide [59].

électrons libres (E_0 énergie du seuil) :

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (1.35)$$

Dans un second temps, une transformée de Fourier (Eq.1.36) permet de passer de l'espace des k vers l'espace des distances radiales R :

$$\chi(R) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{ikR} dk, \quad (1.36)$$

avec k_{min} et k_{max} qui définissent la fenêtre sur laquelle l'opération est réalisée et la pondération par k^n ($n = 0, 1, 2, 3$; $n = 2$ dans nos analyses) qui permet de réduire le bruit. Ces opérations permettent d'obtenir la partie réelle, imaginaire et le module de $\chi(R)$ (Fig. 1.17). Ce dernier est constituée de plusieurs pics correspondants aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur. Leur amplitude est proportionnelle au nombre de voisins N et leur position centrée à des distances R caractéristiques du voisinage mais entachées par les phases de la rétro-diffusion.

En effet, l'analyse théorique de l'EXAFS [57, 60] permet de démontrer que le terme de structure fine s'exprime par :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{\sin[2kr_j + \Phi_j(k)]}{kr_j^2} \quad (1.37)$$

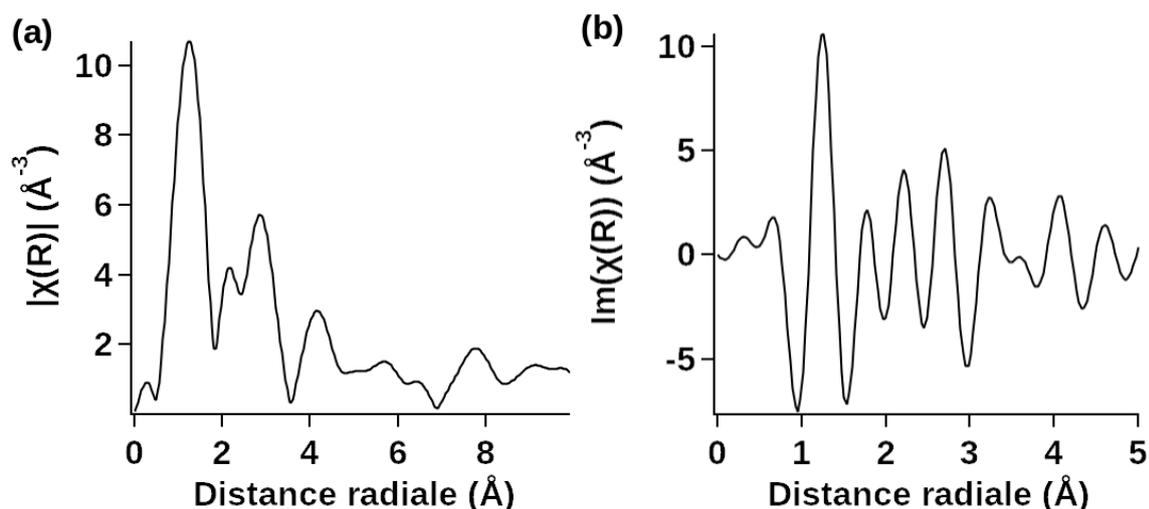


FIGURE 1.17 – Exemple de fonction de distribution radiale $|\chi(R)|$: (a) fonction totale, (b) partie imaginaire.

où :

- ▶ F_j : l'amplitude rétro-diffusée par les N_j atomes voisins ;
- ▶ σ_j : le facteur de Debye-Waller qui traduit le désordre atomique et l'agitation thermique ;
- ▶ Φ_j : le déphasage du photoélectron ;
- ▶ $e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}}$: la perte d'énergie provoquée par la diffusion inélastique (avec λ le libre parcours moyen des électrons) ;
- ▶ S : le facteur de réduction d'amplitude ;
- ▶ N_j : le nombre d'atomes voisins considérés dans la diffusion ;
- ▶ r_j : la distance entre l'atome voisin responsable de la rétrodiffusion et l'atome émetteur du photoélectron.

1.6.2 Dispositif expérimental

Rayonnement synchrotron

La spectroscopie d'absorption X nécessite l'utilisation d'un rayonnement X à énergie variable, et préférentiellement de forte intensité pour être sensible à de faibles quantités. Un tel rayonnement est obtenu sur une installation synchrotron qui permet de maintenir des particules chargées, en général des électrons préalablement accélérés, à une vitesse proche de celle de la lumière, et d'infléchir leur trajectoire par des champs magnétiques. Lors de ce changement de trajectoire en raison de l'accélération centripète par la force de Lorentz, ils vont émettre des photons. Ce rayonnement, dit synchrotron, est continu ; il peut aller de l'infra-rouge jusqu'aux rayons X durs. Il a pour caractéristique d'être

extrêmement brillant et polarisé dans le plan de l'orbite des électrons. Ce grand instrument peut être divisé en trois grandes parties (Fig. 1.18-b) :

- ▶ un accélérateur linéaire (LINAC) qui permet d'atteindre des énergies jusqu'à 100 MeV ;
- ▶ un petit anneau, appelé "booster", qui consiste en une alternance de portions droites et courbes équipées d'aimants, qui permettent d'accélérer les électrons jusqu'à l'énergie souhaitée (jusqu'à quelques GeV) grâce à des cavités radiofréquence ;
- ▶ l'anneau principal, dans lequel sont injectés les électrons provenant du "booster" permet de stocker les électrons et d'entretenir leur énergie cinétique ;
- ▶ des lignes de lumière tangentielles à l'anneau de stockage partant soit d'un aimant de courbure soit d'un onduleur [57] ; l'onduleur est constitué d'une alternance linéaire d'aimants qui confère au faisceau d'électrons une trajectoire dite en zig-zag. A chaque courbure, il y a émission de photons ; suivant la distance entre les aimants, les interférences constructives entre les paquets d'ondes émis permettent d'accroître fortement l'intensité du faisceau à certaines longueurs d'onde. En fonction des besoins, ces lignes sont équipées d'optiques spécifiques qui permettent de sélectionner la longueur d'onde voulue dans le continuum émis.

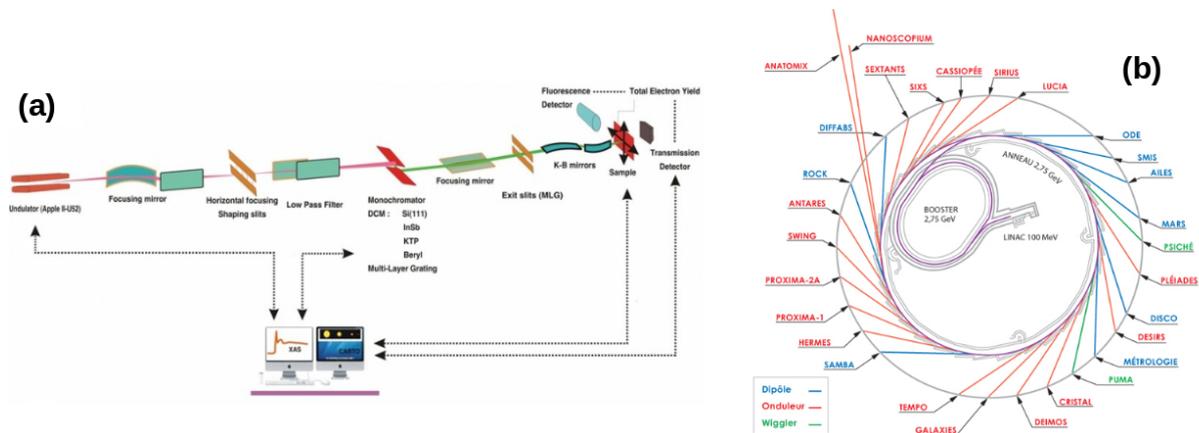


FIGURE 1.18 – (a) Schéma de la ligne LUCIA (b) de l'anneau de SOLEIL.

La ligne de lumière LUCIA à SOLEIL

Les mesures de cette thèse ont été effectuées au seuil K de l'Al ($E_0 = 1559.6$ eV) sur la ligne LUCIA (Line for Ultimate Characterisation by Imaging and Absorption) (Fig. 1.18-a) du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin). Optimisée pour les basses énergies (0.6-8 keV) et la cartographie en absorption X, cette ligne se compose :

- ▶ d'un onduleur HU52 "Apple II", avec un gap variable de 15 à 150 mm qui permet d'avoir une polarisation linéaire ou circulaire ;

- ▶ d'une série de miroirs en Si recouverts de Ni qui permettent de faire converger la lumière à travers une fente ;
- ▶ d'une paire de miroirs plans qui agissent comme filtre passe bas, et qui permettent d'éliminer les hautes harmoniques ;
- ▶ d'un monochromateur à double cristal, placé dans un support refroidi à l'eau, qui sélectionne la longueur d'onde voulue ;

Pour la mise au point finale, la ligne dispose de plusieurs paires de cristaux, utilisées en fonction du domaine en énergie sur lequel on souhaite travailler. La paire Si(111)/Si(311) permet d'utiliser la partie haute énergie et le duo KTP(111)/MGM (Multilayer Grating Mirror) est utilisé pour les basses énergies. Un système de miroirs réfléchissants "Kirkpatrick-Baez" (KB) est utilisé pour les mesures en cartographie élémentaires avec un faisceau X focalisé de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Lors de nos expériences, les échantillons ont été montés sur une plaquette de Cu grâce à de la laque conductrice à l'Ag. Ce support est introduit dans une chambre sous vide primaire pour minimiser l'absorption par l'air. Lors de la mesure, le faisceau incident vient frapper la surface des échantillons avec un angle d'incidence par rapport à la normale variable (de 10° pour la plupart des mesures). La taille du faisceau sur la surface est de l'ordre de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. En raison de son énergie, le seuil K de l'Al ne permet pas le recourt à la transmission pour mesurer l'intensité absorbée. Elle est déterminée, à travers une grandeur proportionnelle, à savoir :

- ▶ le rendement de fluorescence : à l'issue de l'émission d'un photoélectron, la désexcitation de l'atome absorbeur peut se faire par l'émission d'un électron Auger/secondaire ou par l'émission d'un photon X [61, 62, 23]. Il est possible de mesurer ces photons de fluorescence à l'aide d'un détecteur mono-élément SDD (Silicon drift diode) placé à 90° du faisceau X incident (Fig. 1.19),
- ▶ Total Electron Yield (TEY) qui consiste à suivre la variation de courant drainé créé par l'excitation des atomes à l'issue de l'absorption des rayons X. Il est préférable que les échantillons étudiés soient conducteurs. Dans notre cas, ce mode de mesure n'a pas été retenu pour des questions de reproductibilité et de qualité des données, probablement en raison de la forte résistivité des films d'AZO.

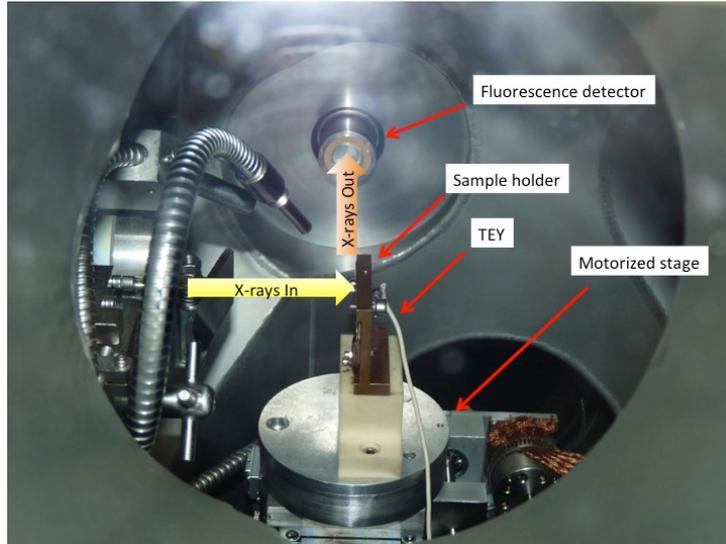


FIGURE 1.19 – Configuration de mesure de la ligne LUCIA. Les échantillons sont collés sur une plaque de Cu à l'aide d'une laque à l'Ag et placés dans une chambre sous vide primaire équipée d'un drain de courant et d'un détecteur à fluorescence.

1.6.3 Extraction et simulation des oscillations EXAFS

Traitement des données

Afin d'obtenir un bon compromis entre la précision et le temps de mesure entre la partie XANES et EXAFS, le pas en énergie et le temps de comptage ont été adaptés à la gamme d'énergie comme résumé Tab.1.3. Avant d'extraire des informations structurales, il

| Gamme d'énergie (eV) | Pas (eV) | Temps de comptage (s/point) |
|----------------------|----------|-----------------------------|
| 1510-1554 | 4 | 4 |
| 1510.2-1580 | 0,2 | 4 |
| 1580.5-1600 | 0,5 | 4 |
| 1601-1700 | 1 | 8 |
| 1703-1800 | 3 | 8 |

TABLE 1.3 – Paramètres de mesure utilisés pour les spectres XAS sur AZO.

faut procéder à un certain nombre de traitement de données (Fig. 1.20) à l'aide du logiciel *ATHENA* de la distribution *DEMETER* [63]. Premièrement, afin de déterminer la position du seuil E_0 , le signal pré-seuil est ajusté par une droite et celui post-seuil par un polynôme de faible degré qui permet de gommer les oscillations EXAFS et d'obtenir le coefficient d'absorption de "l'atome isolé" $\mu_0(E)$. Le signal soustrait peut alors être normalisé par $\mu_0(E)$ pour obtenir $\chi(E)$ (Eq. 1.34) [59] (Fig. 1.20-a,b). Il est ensuite transformé en $\chi(k)$ en passant dans l'espace des vecteurs d'onde k (Fig. 1.20-c) grâce à Eq. 1.35. A partir

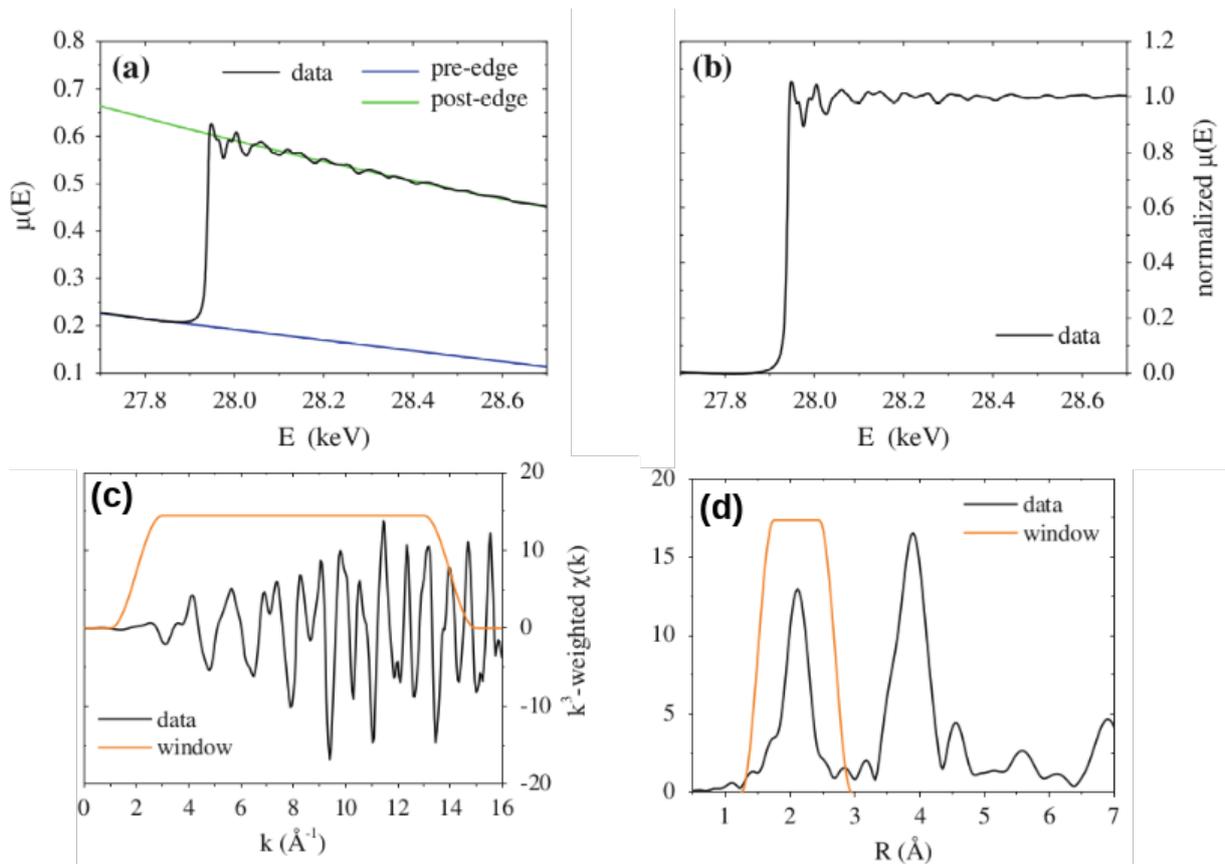


FIGURE 1.20 – (a) Donnée brute $\mu(E)$ mesurée au seuil K de l'In dans un cristal InP avec les lignes pré-seuil et post-seuil ajustées. (b) $\mu(E)$ normalisé obtenu à partir du spectre de la figure-a. (c) $\chi(k)$ pondéré par k^3 obtenu après suppression du fond et conversion de l'échelle d'énergie en échelle de vecteur d'onde des photoélectrons. (d) Magnitude de la transformée de Fourier $\chi(R)$ obtenue à partir de $\chi(k)$ pondérée par k^3 en utilisant la fenêtre de Hanning lissée tracée dans la figure-c. [59].

de cette représentation qui permet de mettre en avant la partie oscillante du spectre, une fenêtre $[k_{min}, k_{max}]$ en k est sélectionnée avant d'effectuer une transformée de Fourier (Eq. 1.36). On obtient alors une représentation $\chi(R)$ dans l'espace direct qui présente une série de pics correspondant aux différentes sphères de coordination (Fig. 1.20-d). Cependant, à ce stade, leurs positions ne correspondent pas aux distances inter-atomiques réelles à cause du déphasage Φ (Eq. 1.37) [57]. Malheureusement, la gamme spectrale exploitable lors de nos mesures en fluorescence est limitée par un signal du seuil K du Si ($E = 1838.9$ eV), provenant du substrat lui-même pour les wafers de Si et silice sur les spectres de fluorescence (Fig. 1.21), mais également d'un parasite de la ligne (Fig. 1.21). Par conséquent, la gamme exploitable en k a été restreinte à $2 - 7 \text{ \AA}^{-1}$ et le domaine en R à $1 - 4 \text{ \AA}$ pour les transformées de Fourier inverse.

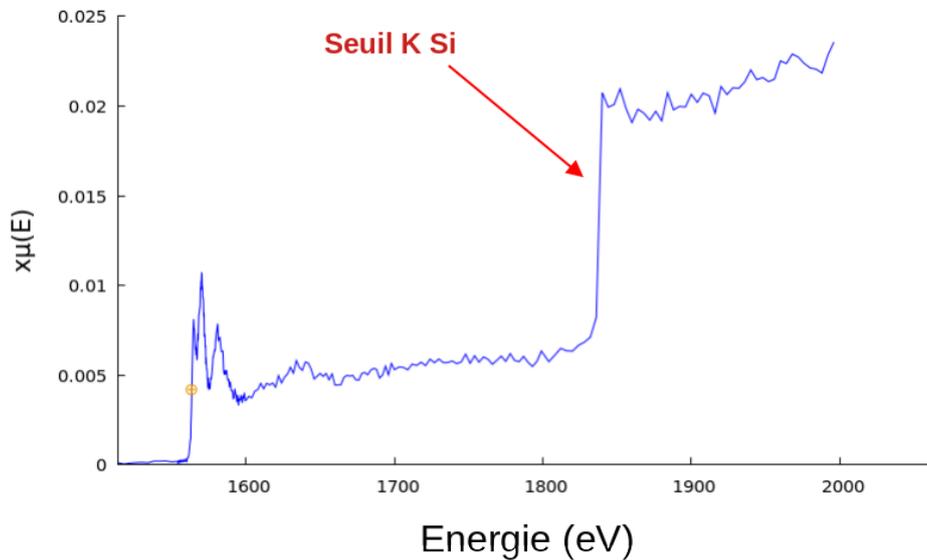


FIGURE 1.21 – Spectre brut de fluorescence d'un film d'AZO/Si (cible céramique, 7 %at.) sans corrections montrant l'apparition du seuil K du silicium.

Simulation du spectre EXAFS

Pour continuer, l'analyse doit passer par la simulation du spectre EXAFS à l'aide du logiciel *ARTEMIS* de la suite *DEMETER* [63] qui emploie le code *FEFF*. Le but est de simuler le spectre $\chi(R)$ d'une structure inconnue à l'aide de paramètres qui auront été affinés sur le spectre d'un échantillon connu. Pour cela, on considère que l'atome central dont est issu le photoélectron d'énergie E est entouré d'un potentiel de type "muffin-tin" (Fig. 1.22) constitué d'un potentiel global V sur lequel se superpose plusieurs potentiels sphériques $v_{\mathbf{R}}$ centrés sur les différents atomes [57].

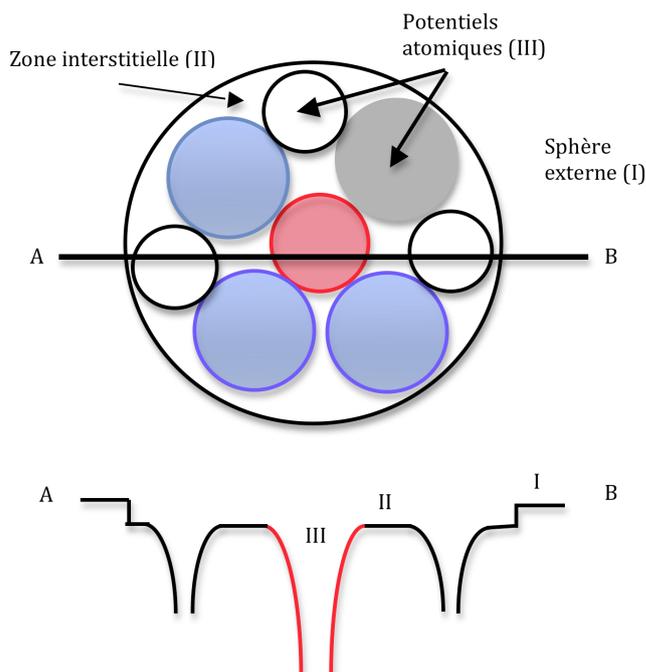


FIGURE 1.22 – Potentiel de type "muffin-tin" divisé en trois sphères de potentiel constant : (I) potentiel externe, (II) potentiel interstitiel et (III) potentiels atomiques.

$$V + \Sigma(E_f) = \Sigma_{\mathbf{R}} v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1.38)$$

A partir de ce modèle, il est possible pour une structure connue de simuler $\chi(R)$ en choisissant la nature des atomes autour de l'absorbeur et les chemins de rétrodiffusion considérés (diffusions simples ou multiples) qui peuvent être ajustés sur des composés de structures connues. Un ajustement de moindres carrés permet alors d'estimer les différents paramètres structuraux comme le facteur de Debye-Waller, le nombre de voisins et les distances inter-atomiques [64, 65].

1.6.4 Simulation des spectres XANES

Pour aller au delà d'une simple comparaison du spectre XANES avec des références où l'environnement de l'atome absorbeur est connu, il est également possible de simuler cette partie du spectre d'absorption, même si les processus de diffusion multiple la rendent plus difficile à interpréter que la partie EXAFS. Le code utilisé dans notre cas, *FDMNES* (Finite Difference Method Near Edge Structured) [66, 67], permet de simuler un grand nombre de spectroscopies de rayons X, dont le XANES des niveaux K de tous les éléments ou des niveaux L des atomes lourds. Il repose sur un calcul autocohérent de la structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density

Functional Theory) en approximation locale de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) ainsi que sur la méthode des différences finies pour résoudre l'équation de Schrödinger [68].

Principe

Pour générer un spectre XANES, l'objectif est de calculer la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ de l'atome considéré dans l'approximation des processus à un photon au travers de la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{f,i} |\langle \varphi_f | \hat{o} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i - \hbar\omega), \quad (1.39)$$

avec \hat{o} l'opérateur d'interaction entre l'onde et la matière couplant l'état initial électronique φ_i et final φ_f , respectivement d'énergie \mathcal{E}_f et \mathcal{E}_i , δ la fonction de Dirac qui permet la conservation de l'énergie et α la constante de structure fine [69]. La contribution essentielle à \hat{o} est de nature dipolaire électrique.

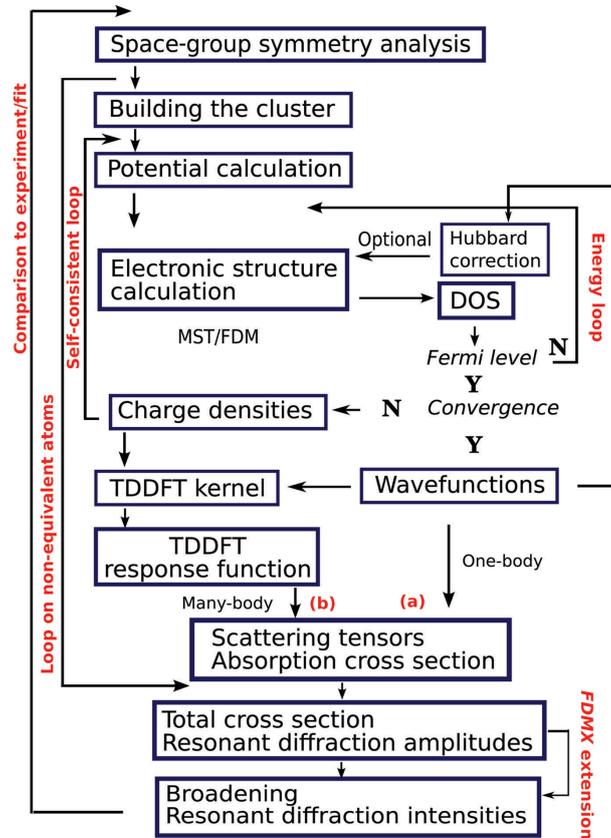


FIGURE 1.23 – Schéma fonctionnel du code *FDMNES* [69].

Pour parvenir à calculer cette quantité, il faut passer par différentes étapes présentées (Fig. 1.23) et qui ne seront pas détaillées ici. Seule une explication qualitative du fonctionnement du code sera donnée. Dans un premier temps, il faut fournir au programme une structure contenant l'atome absorbeur et les autres constituants du système. Il faut alors spécifier leurs natures chimiques, leur nombre et leurs positions dans la maille. Ensuite, le code construit un cluster autour de l'atome absorbeur en s'assurant de respecter le principe de neutralité des charges. C'est à l'utilisateur de déterminer la taille de ce cluster. Compte tenu de la faible durée de vie du photoélectron lors du processus d'absorption, une taille de 6 Å est généralement suffisante. Puis, le potentiel des atomes constituant le dit cluster est calculé en supposant que l'atome absorbeur est dans l'état excité et que le photoélectron occupe la première orbitale libre. A partir de là, la méthode dite de Dirac-Fock est utilisée ; elle consiste à approximer la densité de charge du cluster ρ_0 à la somme de celles de chaque atome i :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = |\psi^{(i)}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.40)$$

Cela permet ensuite de résoudre l'équation de Poisson radiale pour le potentiel $U(r)$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU}{dr} \right) = -4\pi\rho_0(r). \quad (1.41)$$

Cette étape peut se faire de deux manières différentes, celle des différences finies (utilisée dans ce travail), qui ne contraint pas la forme du potentiel et celle dite à diffusions multiples qui impose une forme "muffin-tin" (Fig.1.22) à ce potentiel. A partir de là, la structure électronique et donc la densité d'états du système sont calculées par les méthodes classiques de la fonctionnelle de la densité. Lors de ce calcul, il est possible d'adjoindre une correction de Hubbard et également d'affiner le potentiel de départ grâce à une procédure auto-cohérente (utilisée dans ce travail). Pour finir, la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$ peut être obtenue en utilisant un approche tensorielle du problème :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi\omega}{\varepsilon_0 c} \left(\frac{e}{\hbar} \right) \int_{E_F}^{\infty} \sum_{i,f} \mathcal{T} dE. \quad (1.42)$$

où \mathcal{T} le tenseur de l'échantillon comme décrit par Bunau *et al.* [69].

Procédure

Lors de ce travail, les spectres XANES expérimentaux au seuil K de l'Al dans AZO ont été comparés à des spectres *FDMNES* calculés de manière non relativiste, avec un potentiel d'échange et de corrélation de Barth-Hedin réel [70], uniquement pour la transition dipolaire électrique $s \rightarrow p$ sans tenir compte du terme spin-orbite, pour des différentes

structures atomiques relaxées en DFT à l'aide du code d'ondes planes *VASP* (Vienna *Ab Initio* Simulation Package) [71, 72] (simulations réalisées par J. Goniakowski, Institut des NanoSciences de Paris ; voir Sect. 3.5.2). Ces calculs, qui correspondent à des mailles de ZnO de différentes tailles comportant un ou plusieurs atomes d'Al, permettent d'avoir des structures où les paramètres de maille et l'emplacement des atomes sont déjà relaxés. Seule une comparaison directe entre expérience et spectre simulé a été faite sans aucun ajustement de paramètres *FDMNES*. Après plusieurs essais, une procédure de calcul qui ménage la précision et temps de calcul a été mise au point. Afin de simuler le seuil K de l'Al, le pas en énergie a été adapté pour avoir le même nombre de points que dans l'expérience. Le spectre a été simulé pour tous les atomes d'Al de la maille. Le potentiel est calculé de façon auto-cohérente ; le calcul est effectué avec une polarisation de faisceau selon les trois axes cristallographiques [100], [010] et [001] de la maille initiale. Dans notre cas, la taille du cluster a été imposée à 6 Å et la durée de vie du trou généré lors de l'absorption est celle donnée par Kraus et Oliver [73]. Enfin, afin de reproduire au mieux le spectre expérimental, celui simulé est convolué par une fonction arc-tangente proposée par Seah et Dench [74] (Fig.1.24) :

$$\gamma = \gamma_{hole} + \gamma_{max} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_{max}}{E_{large}} \left(\xi - \frac{1}{\xi^2} \right) \right) \right], \quad (1.43)$$

avec γ_{hole} (0,42 eV) la largeur du niveau de coeur considéré lors du phénomène d'absorption, $\xi = \frac{E-E_F}{E_{cent}}$ où E_F est le niveau d'arrivée, γ_{max} (15 eV) la largeur maximum (à haute énergie) de E_F , E_{cent} (30 eV) et E_{large} (30 eV) respectivement le centre et la largeur de la fonction arc tangente. La pente au centre de cette fonction est Γ_{max}/E_{large} .

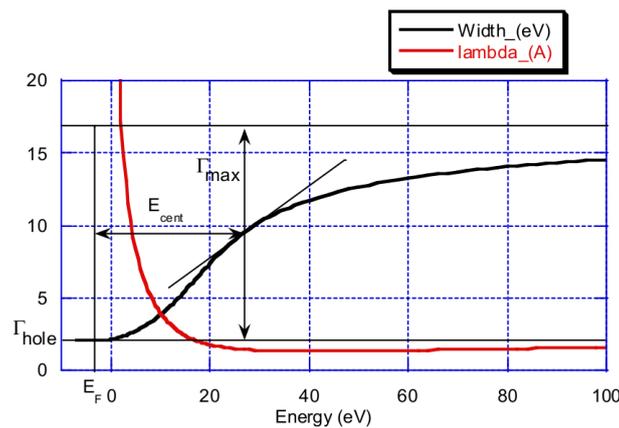


FIGURE 1.24 – Représentation de la fonction de convolution utilisée.

Chapitre 2

Un bref état de l'art sur l'oxyde de zinc

2.1 L'oxyde de zinc

2.1.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur binaire de type II-VI à large bande interdite ($E_g \sim 3.4$ eV) [75] avec une forte énergie de liaison d'exciton (60 meV) [76]. Il possède une excellente stabilité (i) thermique (avec une température de fusion $T_f = 2242$ K [77]), (ii) chimique (il reste stable et conserve ses propriétés dans des conditions acide ($pH = 4$) [78] ou basique ($pH = 10.4$) [79]), (iii) mécanique (son module d'Young est estimé, par nanoindentation et AFM, autour de 110 GPa pour les échantillons polycristallins [80]). Il est aujourd'hui utilisé dans un grand nombre de domaines, comme l'optoélectronique [81], le photovoltaïque [82], la catalyse [83], la fabrication de capteurs [84], l'alimentaire [85], la médecine [86] ou l'industrie chimique [87]. Cette popularité s'explique par son abondance, son faible coût et sa biocompatibilité, ainsi que par ses propriétés physico-chimiques spécifiques, comme par exemple, la (photo)catalyse [83], la piézoélectricité [76, 88] ou encore la pyroélectricité [89, 90].

Si des monocristaux de ZnO peuvent être obtenus par synthèse hydrothermale [91], certaines de ses caractéristiques peuvent être exaltées sous forme de nanostructures ou de films minces, en particulier au travers de leur surface. Les méthodes de croissance explorées jusqu'à présent sont nombreuses : (i) la pulvérisation cathodique [92], (ii) l'épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy,) [93], (iii) la pulvérisation assistée par laser (PLD : Pulsed Laser Deposition) [94], (iv) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) [95], (v) le dépôt de couches atomiques (ALD : Atomic Layer Deposition) [96], (vi) la synthèse en solution [97]. Ces méthodes permettent de créer toute une variété de nanostructures, en premier lieu des films minces [22] comme dans cette thèse, mais également des nanofils, des rubans, des feuillets etc... (Fig. 2.1) [88].

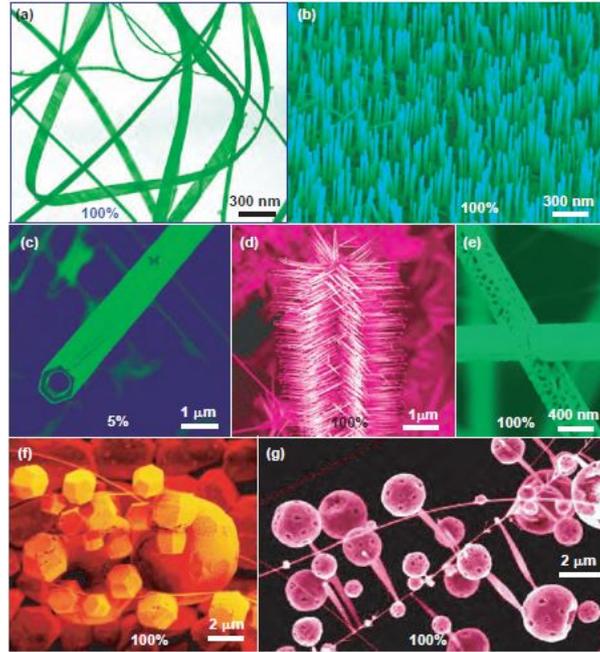


FIGURE 2.1 – Collection de nanostructures de ZnO : (a) ceinture, (b) fils, (c) tube, (d) hélice, (e) porosité, (f) cage, (g) coquille [88].

2.1.2 Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut cristalliser selon trois structures différentes (Fig. 2.2) :

- ▶ Le sel de roche cubique ou "rocksalt" en anglais (symbole Strukturbericht B1 ; groupe d'espace : $O_h^3/Fm\bar{3}m$ dans les notations de Schoenflies ou Hermann-Mauguin) ;
- ▶ La zinc-blende cubique à faces centrées (B3 ; $T_d^2/F\bar{4}3m$) ;
- ▶ La würtzite hexagonale (B4 ; $C_{6v}^4/P6_3mm$).

Les structures B3 et B1 de ZnO ne sont pas stables à température et pression ambiantes. En effet, la zinc-blende est une structure cubique, qui n'apparaît que lors d'une hétéroépitaxie sur un substrat cubique [98, 77]. Quant à la structure rocksalt, elle n'est obtenue qu'à partir d'une pression de 10 GPa [99, 100]. La würtzite est donc la seule structure stable de ZnO dans les conditions normales. Cette structure (Fig. 2.3) hexagonale compacte non centro-symétrique peut être décrite comme un empilement de bicouches Zn^{2+}/O^{2-} perpendiculaires à la direction [0001] [75], avec des distances inter-couches alternées de 0.61 Å et 1.99 Å [101]. Elle peut être vue comme deux sous empilements hexagonaux, l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} , interpénétrés [76]. Dans la littérature, il existe une grande dispersion entre ses paramètres de maille mesurés, a et b étant compris entre 3.2475 Å et 3.2501 Å, et c entre 5.2042 Å et 5.2072 Å [102, 75]. Le fort rapport c/a compris entre 1.593 et 1.6035 et son paramètre interne $u = 0.383 - 0.3856$ (qui représente le rapport entre la distance au premier voisin sur le paramètre de maille c) [102, 75] rendent la structure

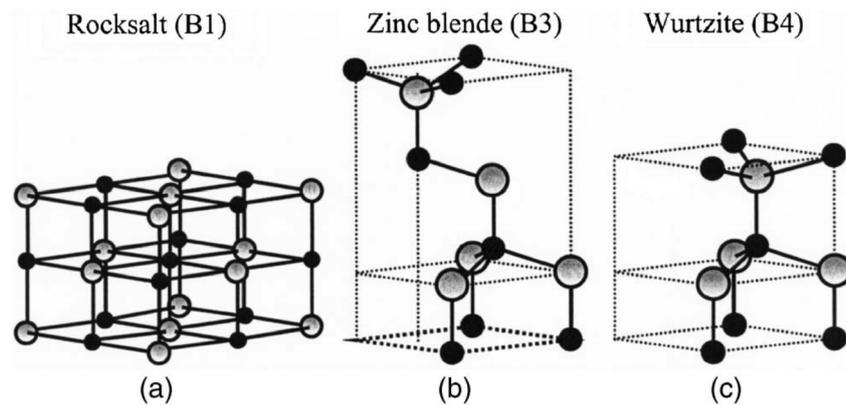


FIGURE 2.2 – Représentation des structures cristallines de ZnO : (a) cubique rocksalt B1, (b) cubique zinc blende B3, et (c) hexagonale wurtzite B4. Les sphères grises et noires représentent respectivement les atomes de Zn et de O. [77].

très anisotrope avec une tendance à l'orientation des cristaux suivant la direction de l'axe c . Une autre source d'anisotropie est la forte électronégativité de l'O (3.44 sur l'échelle de Pauling) qui rend la liaison hybridée sp^3 entre le Zn et l'O fortement polarisée [102]. Les cristaux de ZnO wurtzite développent couramment des faces polaires perpendiculaires à l'axe c , la (0001) terminée Zn et la $(000\bar{1})$ terminée O, mais également des faces non polaires dite rhomboédriques, la $(11\bar{2}0)$ et la $(10\bar{1}0)$ [75] constituées d'anions et de cations en parts égales.

2.1.3 Structure électronique

Un grand nombre des propriétés de ZnO wurtzite est conditionné à sa structure électronique (Fig. 2.4), que l'on peut décomposer en trois parties. La première, au bas de la bande de valence est dérivée des électrons du niveau O 2s. La partie de la bande de valence, la plus proche du niveau de Fermi E_F , est dérivée des états liants Zn 3d et O 2p. Quant à la bande de conduction, elle se forme à partir des états anti-liants O 2p et Zn 4s. On notera que ZnO présente une bande interdite directe centrée sur le point Γ *i.e.* au centre de zone de Brillouin ($k = 0$) [103, 104, 105, 106, 107].

2.1.4 Stabilité des faces polaires

Comme souligné précédemment, la structure wurtzite de ZnO peut être vue comme une alternance de plans anioniques O^{2-} et cationiques Zn^{2+} perpendiculaires à la direction $[001]$. Si la périodicité du cristal est rompue perpendiculairement à cet axe, apparaissent des faces polaires (0001) -Zn ou $(000\bar{1})$ -O [75]. En se plaçant du point de vue purement

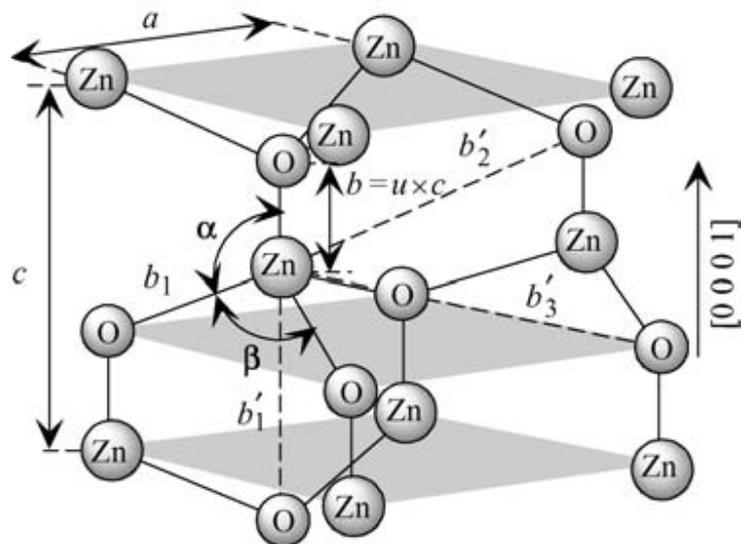


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la structure hexagonale wurtzite de ZnO avec ses paramètres de maille a et c . Le paramètre u est exprimé comme la longueur de la liaison Zn-O ou la distance du plus proche voisin divisée par c (0,375 dans le cristal). α et β (109.47° dans un cristal idéal) représentent les angles de liaisons. b'_1 , b'_2 et b'_3 sont les trois distances du deuxième plus proche voisins [102].

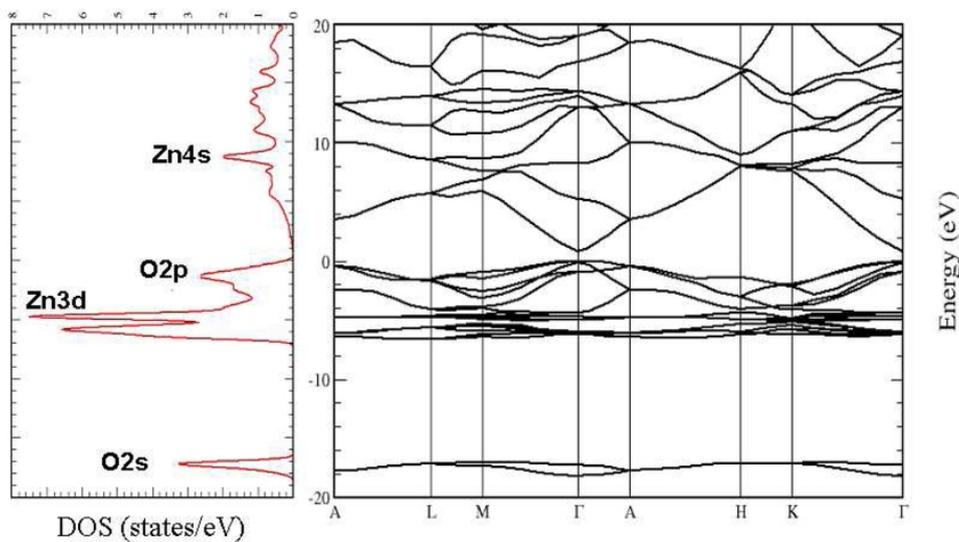


FIGURE 2.4 – Structure électronique de bandes de ZnO et densité d'états obtenues à partir d'un calcul DFT-LDA [106]. A noter la mauvaise reproduction de la valeur expérimentale de la largeur de la bande interdite (gap) inhérente à la méthode de calcul.

électrostatique, ces troncatures de volume sont instables. En effet, cet empilement de plans chargés $\pm\sigma$ est assimilable à une série de condensateurs en parallèle, ce qui conduit à une divergence du potentiel avec le nombre de plans et donc à une énergie de surface infinie pour un cristal macroscopique. Pour que ces surfaces deviennent stables sur le plan électrostatique, il faut introduire une compensation de charge en surface $\pm\delta\sigma$ (Fig. 2.5 [8]) qui correspond en valeur absolue à environ 25% de la charge de surface dans le cas de ZnO [108, 6, 8]. Il existe plusieurs mécanismes pour apporter la charge $\pm\delta\sigma$ et stabiliser

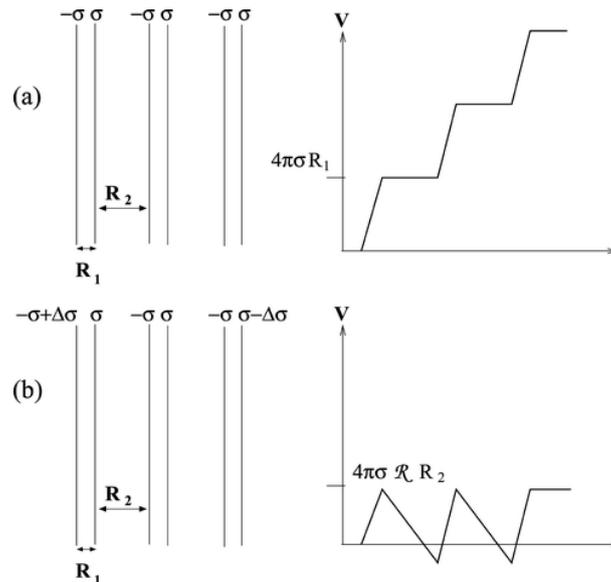


FIGURE 2.5 – Modèle de condensateur sans (a) et avec (b) compensation des charges sur les couches externes et variation du potentiel électrostatique entre elles [8].

la surface :

- ▶ l'adsorption et la création de liaisons chimiques avec d'autres espèces en surface, par exemple H au travers d'une hydroxylation ou au contact de métaux ;
- ▶ des écarts à la stœchiométrie du matériau massif, ce qui peut conduire à des reconstructions de surface et la formation de structures de surface inédites ;
- ▶ un transfert de charges entre les deux faces polaires du cristal et la métallisation des surfaces ;
- ▶ un nano-facettage sous forme d'orientations non polaires.

Dans le cas de ZnO würtzite massif, ces mécanismes de guérison de polarité ont été explorés tant sur la plan théorique qu'expérimental. Il existe un consensus sur l'absence de transfert de charges entre les faces [6, 109, 110, 111]. Suivant les conditions de potentiel chimique d'H et d'O, donc de l'environnement et de la température, les deux faces, terminées O et Zn, n'ont pas la même façon de guérir la polarité. Plusieurs études de microscopie champ proche (AFM et STM), menées sur la face (0001)-Zn de cristaux synthétisés par

voie hydrothermale et préparés via les techniques usuelles sous ultra-vide (bombardement ionique et recuit à haute température; Sect. 1.1.2), ont montré la présence de trous et d'îlots nanométriques de forme triangulaire (Fig. 2.6-a), décorés en bordure par des atomes d'O et dans lesquels se concentrent les lacunes de Zn [112, 113, 114, 111, 108]. L'imagerie STM à résolution atomique montre que la quantité de lacunes de Zn permet d'apporter exactement la charge compensatrice nécessaire. On notera également l'observation par Torbrügge *et al.* de reconstructions de type (1×3) , qui consistent en la disparition de rangées d'atomes de Zn [108]. L'adsorption d'hydrogène et l'hydroxylation peuvent également contribuer à la guérison de polarité de cette surface [115, 116]. Le comportement de

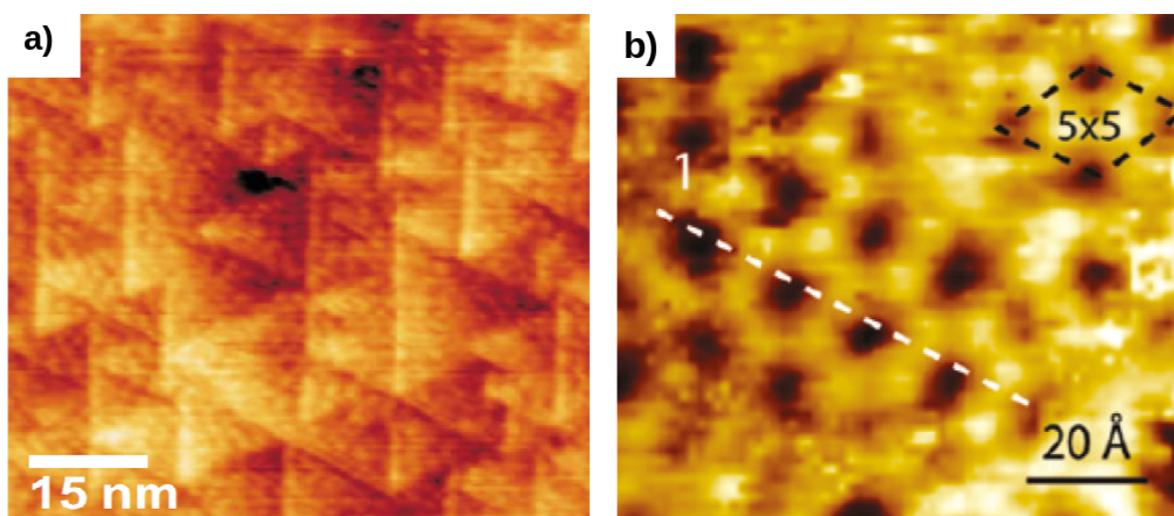


FIGURE 2.6 – (a) Image STM (-0.45 V) d'une surface $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ préparée à une température de recuit de 1390 K [117]; (b) Image STM haute résolution (110×180 Å²) de la structure reconstruite en nid d'abeille sur la surface $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{-O}$ [118] (paramètres d'imagerie à 723 K, 3.1 V, 18 nA).

la face $(000\bar{1})\text{-O}$ est assez différent. En effet, le Zn et l'O ne présentent pas le même type d'orbitales de valence (O 2p et Zn 3d). La géométrie de ces orbitales a une influence sur l'orientation des liaisons que ces atomes vont former. Ainsi, l'O préférera une configuration tétraédrique alors que le Zn pourra également adopter une configuration plane grâce aux orbitales d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$; les atomes d'O sont moins flexibles que ceux de Zn [118]. Ainsi, les mécanismes de guérison de polarité ne sont pas les mêmes [101]. Les lacunes d'O ont tendance à produire moins de reconstructions et favorisent l'adsorption d'H. Bien qu'une reconstruction (1×3) sur une surface exempte d'H ait été reportée par Kunat *et al.* [116] sur $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{-O}$ lors d'une étude par diffraction d'électrons lents, les calculs théoriques s'accordent sur une stabilisation par la formation d'une demi-monocouche d'H avec une reconstruction (1×2) . Même en l'absence d'H dans l'atmosphère, cet élément peut dif-

fuser depuis le volume du matériau [101, 119, 120]. Des reconstructions (2×2) et (5×5) en forme de nid d'abeilles présentant des sous-stœchiométries complexes (Fig. 2.6-b) ont également été reportées à l'échelle locale [101].

Pour conclure, les mécanismes de guérison de polarité à la surface de ZnO sont toujours débattus. Ils dépendent fortement de la température et de l'environnement [121], et l'hydrogène y joue un rôle prépondérant sans parler de celui des défauts de sous-surface qui peuvent distribuer la charge compensatrice sur plusieurs couches.

2.2 Dopage de l'oxyde de zinc

ZnO présente naturellement une conductivité de type n [75]. C'est une caractéristique partagée par beaucoup d'autres semi-conducteurs comme AlN, CdS ou ZnS [122]; on parle d'ailleurs parfois de "mystère du dopage II-VI". Cette conductivité peut être accrue par un dopage extrinsèque avec des métaux du groupe IIIB comme le B [123], l'Al [124], le Ga [125] ou l'In [126, 127, 22]. Ces dopages sont relativement bien maîtrisés et permettent d'obtenir des films conducteurs et transparents dans le visible [75]. D'autres dopants comme le Si, le Ge et le Sc [128] ou encore le Sn, l'Y, le Ti et le Hf ont également été envisagés [129, 130].

Le dopage de type p , fait également l'objet de recherches notamment afin de créer des diodes de type homojonction [131]. On citera notamment l'utilisation d'éléments du groupe I, comme le Li [132],t du groupe V comme l'As, le P ou l'N [102] et également le Cu [133] et l'Ag [134]. Cependant, le dopage p est beaucoup plus complexe à contrôler et à reproduire. Klingshirn *et al.* rapportent cette difficulté à obtenir une réelle conductivité de type p dans ZnO à la nécessité d'annihiler la conductivité de type n [75] au travers d'une compensation par les atomes accepteurs des défauts ponctuels intrinsèques, comme les lacunes d'O (V_O) ou le Zn interstitiel (Zn_i) [135, 136].

2.2.1 Dopage intrinsèque de ZnO

Dopage par les défauts ponctuels

Hormis les impuretés qui peuvent apparaître lors de la synthèse du matériau, le seul moyen d'expliquer la conductivité de type n de ZnO repose sur les défauts ponctuels qui sont au nombre de quatre : (i) les lacunes d'O (V_O), (ii) les lacunes de Zn (V_{Zn}), (iii) les atomes d'O interstitiels (O_i), (iv) les atomes de Zn interstitiels (Zn_i). Les énergies d'ionisation par rapport au niveau de Fermi de ces défauts sont de (i) 2.35 eV, (ii) 0.8 eV, (iii) 1.652 eV et (iv) 3.35 eV [137, 138]. L'insertion d'un atome de Zn dans

un site d'O (Zn_O) à également été envisagée, mais reste très improbable du point de vue énergétique mais également de l'encombrement stérique. Seuls les Zn_i et V_O peuvent jouer le rôle de donneurs. Cependant, pour que ces défauts apportent des électrons dans la bande de conduction, ils doivent être des donneurs peu profonds pour être ionisés à température ambiante [128]. On a longtemps pensé que c'était le cas pour le Zn_i et V_O [139, 140, 141]. Cette hypothèse semblait être confirmée par des calculs de structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [142]. Par la suite, les calculs de Zhang *et al.* [143] puis les résultats expérimentaux de Look *et al.* [135] ont montré que les V_O se comportaient comme des donneurs profonds. Ainsi, seul les Zn_i participent réellement à la conduction de type n à température ambiante, en particulier dans les films de ZnO [144, 145, 146, 147]. La Fig. 2.7 reproduit la position en énergie des différents défauts de ZnO dans la bande interdite, calculé à l'aide de simulations de premiers principes DFT/GGA par Oba *et al.* [148]. La difficulté théorique à établir la position des niveaux électroniques des dé-

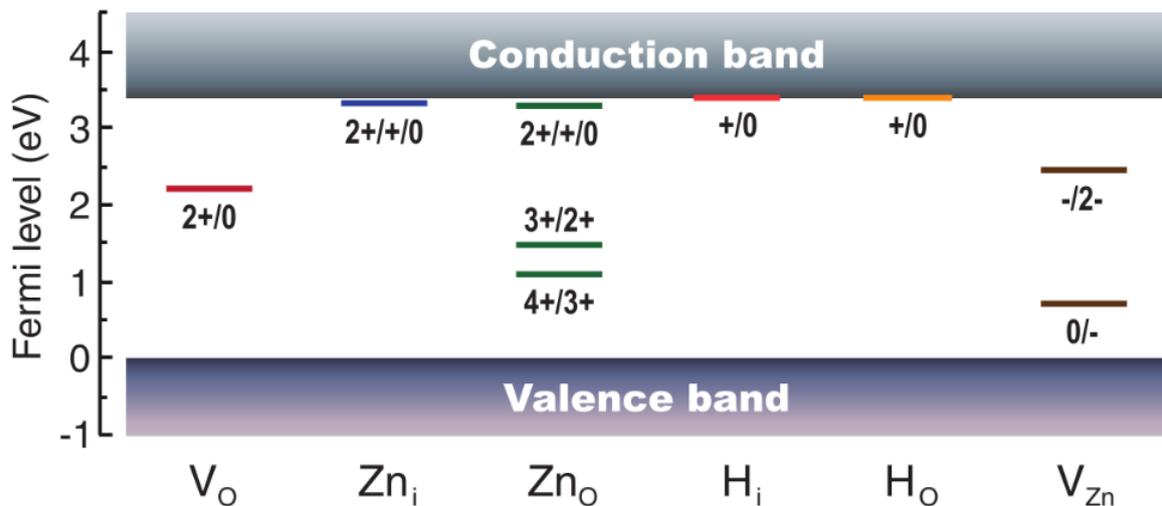


FIGURE 2.7 – Niveau de transition thermodynamique des différents défauts dans ZnO, Zn interstitiel (Zn_i), lacune de Zn (V_{Zn}), substitution d'un O par un Zn (Zn_O), lacune d'O (V_O), ainsi que les impuretés d'H, en interstitiel (H_i) ou sur un site O (H_O) [148].

fauts ponctuels (Fig. 2.8) s'explique par le fait que le résultat obtenu est très sensible à l'approximation choisie pour le terme d'échange-corrélation en DFT [145]. On citera notamment l'approximation la plus commune du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) qui a pour principal défaut de largement sous estimer la largeur de la bande interdite (Fig. 2.8-a). Il est possible de compenser ce problème en ajoutant un terme d'Hubbard U de répulsion sur site (GGA+U, Fig. 2.8-b) [145]. Cependant la mé-

thode est assez coûteuse en ressources de calcul, et nécessite une paramétrisation correcte du terme U . Par ailleurs, la compensation n'est pas totale comme on le voit sur l'extrapolation de la bande interdite obtenue à partir des données expérimentales (Fig. 2.8-c). De plus, la précision des calculs est de l'ordre de 50 à 100 meV, ce qui correspond à l'énergie d'ionisation des donneurs peu profonds [145, 149]. Il est également important de

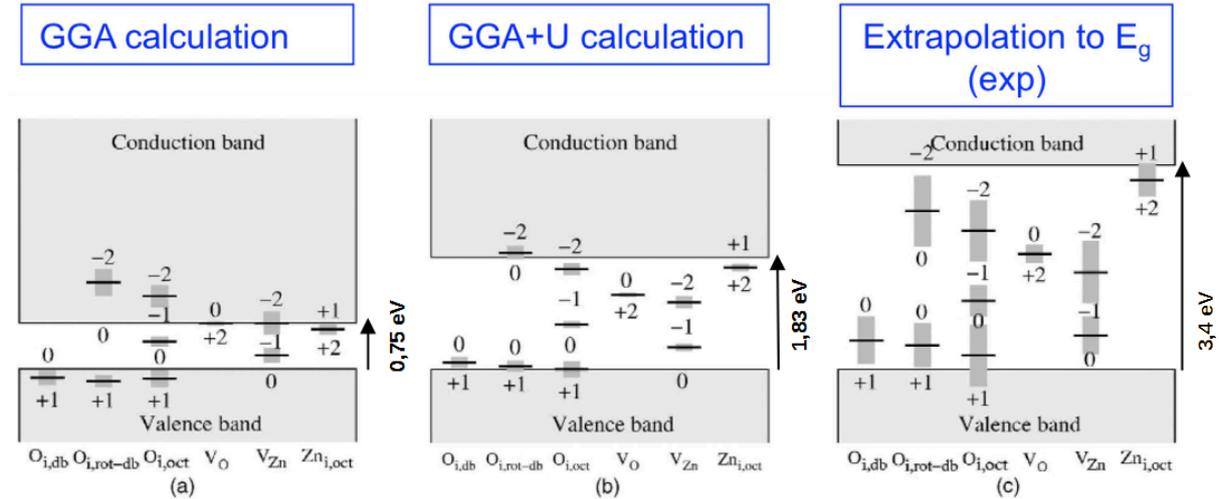


FIGURE 2.8 – Positions des niveaux électroniques des défauts intrinsèques de ZnO pour trois positions O_i , Zn_i ainsi que pour V_O et V_{Zn} dans ZnO calculées par Erhart *et al.* [145] : (a) calcul dans l'approximation GGA ($E_g = 0.75$ eV), (b) GGA + U ($E_g = 1.83$ eV), et (c) après extrapolation de la bande interdite théorique à la valeur expérimentale ($E_g = 3.4$ eV). Les barres d'erreur des niveaux de défauts calculés (a) et (b) et extrapolés (c) sont ombrées en gris foncé.

garder à l'esprit que ces calculs, ne sont valables que pour des défauts isolés à l'équilibre thermodynamique, ce qui peut ne pas être le cas lors de la synthèse des échantillons.

L'hydrogène dans ZnO

Le fait que l'hydrogène au sein de ZnO soit un donneur de charge qui participe à la conductivité de type n est connu depuis les années 50 [150, 151, 152]. Cependant, ces résultats ont été ignorés ou oubliés [22] et l'apport de charge a longtemps été attribué aux défauts ponctuels V_O et Zn_i . Dans les années 2000, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont remis en évidence le rôle de l'H comme dopant [153, 136, 154, 155, 156]. Le fait qu'il se comporte uniquement comme un donneur et participe à la conductivité électronique est plutôt rare dans les semi-conducteurs, car généralement il joue le rôle d'espèce amphotère [157], c'est à dire que pour un semi-conducteur de type n , l'hydrogène joue le rôle d'accepteur (H^-) alors que pour le type p , il se comporte comme un donneur (H^+). Le fait que l'hydrogène dans ZnO ne se comporte pas ainsi s'explique par la position

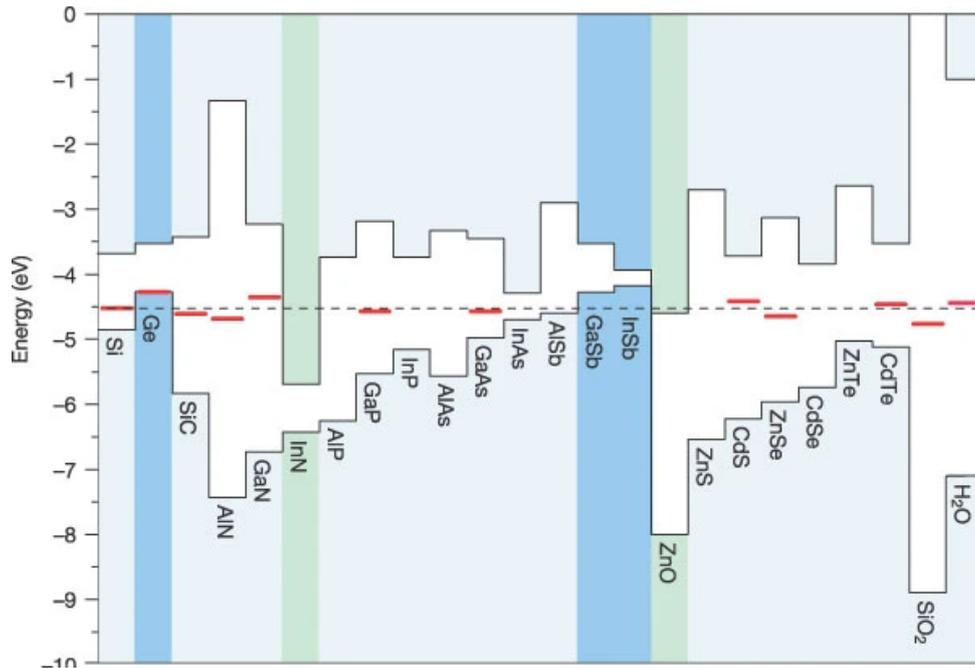


FIGURE 2.9 – Position calculée [155] du niveau $\epsilon(H^\pm)$ de l'hydrogène (ligne rouge) pour différents semi-conducteurs et isolants par rapport au sommet de la bande de valence et au bas de la bande de conduction. Les positions ont des barres d'erreur de l'ordre de 0.2 eV.

en énergie spécifique de l'état des ions H [$\epsilon(H^\pm)$]. Reportée sur une échelle d'énergie avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, il se place au bas de la bande de conduction de ZnO (Fig. 2.9 [154]). Il sera donc toujours dans l'état H^+ et ne jouera que le rôle de donneur. A l'inverse, Van de Wall *et al.* ont observé que dans la majorité des cas, pour les autres semi-conducteurs $\epsilon(H^\pm)$ est localisée dans la bande interdite des semi-conducteurs [155, 154] et donc dans ce cas :

- ▶ si $E_F < \epsilon(H^\pm)$: l'hydrogène se comporte comme un donneur H^+ .
- ▶ si $E_F > \epsilon(H^\pm)$: l'hydrogène se comporte comme un accepteur H^- [67].

L'hydrogène étant présent dans toutes les techniques de synthèse utilisées pour produire ce matériau (même dans celles utilisant des atmosphères raréfiées), on retrouvera toujours cet élément en son sein. Il peut se placer dans deux positions qui lui permettront de jouer le rôle de donneur (Fig. 2.10) :

- ▶ en position interstitielle H_i , généralement au centre des liaisons Zn-O ; c'est la position la plus favorable du point de vue énergétique [158, 154, 159] ;
- ▶ à l'intérieur des lacunes d'oxygène H_O ; dans ce cas se développent des liaisons avec les 4 atomes de Zn qui entourent la lacune [160] ; cette position est moins favorable du point de vue énergétique que H_i , mais elle peut coexister avec la première [154, 159, 161, 162].

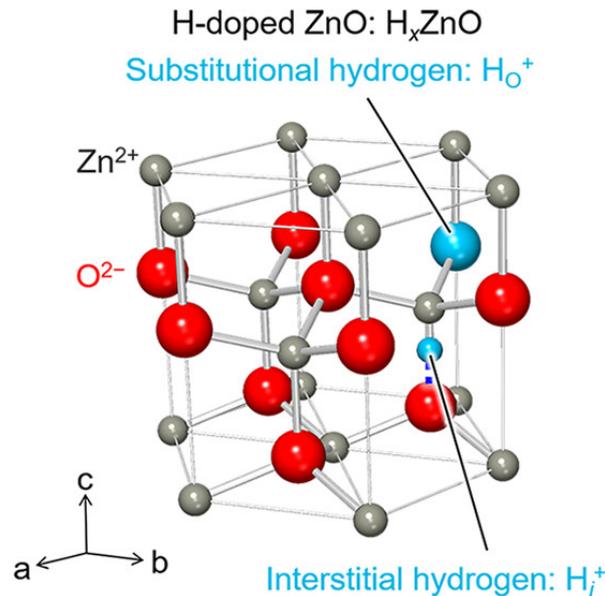
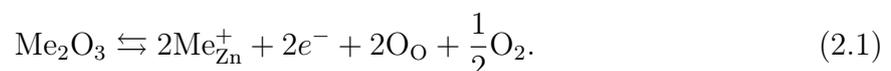


FIGURE 2.10 – Positions possibles de l'H dans la structure cristalline de ZnO. Les sphères grises, rouges et bleu représentent respectivement les atomes de Zn, O et H. L'H interstitiel formant des liaisons O-H (H_i) et/ou l'H de substitution au niveau des sites déficitaires en O (H_O) dans ZnO agissent comme donneur [159].

La nature de donneur peu profond de l'H dans ZnO a été confirmée par les travaux expérimentaux de Hofmann *et al.* [163], et par des essais de dopage à l'H de films minces qui ont permis d'augmenter la concentration en porteurs [164]. Ce dopage constitue donc une piste intéressante pour augmenter la conductivité, d'autant plus qu'il semble favoriser l'insertion d'autres dopants, comme l'Al en créant un environnement réducteur qui favorise la formation de liaisons Al-O [165, 166]. Enfin, sous l'effet des recuits, de l'hydrogène moléculaire (H_2) peut se former dans les site H_O . On parle souvent d'hydrogène caché, car il est inactif électriquement et ne joue pas le rôle de donneur comme pour H_O et H_i [167].

2.2.2 Dopage extrinsèque de ZnO

L'objectif du dopage de type n de ZnO est souvent d'augmenter la conductivité des films au-delà de $5 \cdot 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui correspond à une concentration en porteurs supérieure à $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [128]. Pour cela, des éléments du groupe IIIB, comme le B, l'Al, le Ga et l'In sont employés. En théorie ces métaux viennent se placer en substitution du Zn et apportent chacun un électron supplémentaire à la bande de conduction suivant l'équation [168] :



Cette hypothèse de substitution du Zn par le dopant a été confirmée par des calculs DFT, et des mesures XAS, pour Al et Ga, qui reposaient sur la comparaison avec des isostructures de ZnO, comme l'AlN [2] et le GaN [169]. Noriega *et al.* ont cependant, montré à l'aide de mesures de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (NMR : "Nuclear Magnetic Resonance"), que l'Al pouvait également se placer au sein des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques [170, 171]. Cette observation est contradictoire avec les calculs théoriques pour lesquelles l'énergie de formation d'un Al_i est estimée à 4.2 eV par rapport au niveau de Fermi, ce qui est bien plus important que celle de l' Al_{Zn} à 0.2 eV [172]. Cette divergence entre la théorie et l'expérience, peut s'expliquer par les conditions hors-équilibre lors de la synthèse, notamment présentes dans certaines techniques de synthèse comme la PVD ou l'ablation laser, qui permettent la formation d' Al_i alors que le calcul ne reflète que l'équilibre thermodynamique.

Les principaux dopants utilisés, Al et Ga, permettent d'obtenir de fortes concentrations en porteurs, respectivement jusqu'à $1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [173, 174, 175] et $1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [176, 177]. Cependant, comme présenté dans la Fig. 2.11, les propriétés conductrices des films dopés avec les éléments du groupe IIIB sont très variables d'une synthèse à l'autre [128]. Cela s'explique par le fait que pour des échantillons polycristallins, au-delà d'une certaine concentration, tous les dopants ne participent pas à la conduction et sont donc inactifs électriquement. On estime par exemple, que pour des films avec un taux de dopage de 0.5 %at., en fonction des conditions et des méthodes de synthèse utilisées, le taux d'activation des dopants peut varier entre 10 et 15% [178, 179]. Pour expliquer cette inactivation électrique, trois phénomènes ont été mis en avant :

- ▶ la formation de phases secondaires ;
- ▶ la formation de complexes de dopants ;
- ▶ l'auto-compensation par les défauts ponctuels O_i et V_{Zn} qui jouent alors le rôle d'accepteur.

Ces trois phénomènes reposent sur le fait que la limite de solubilité des éléments dopants dans ZnO est fortement dépassée pour les taux de dopage couramment employés (entre 1 et 3 %at.). Elle est de l'ordre de 0.3 %at. pour Al et les autres éléments du groupe IIIB [180]. Ainsi les films dopés sont dans un état métastable qui peut conduire à la formation de phases secondaires de type Me_2O_3 (structure corindon) ou $ZnMe_2O_4$ (structure spinelle) [181, 182] et donc à une forte variation des propriétés électriques. Cependant, il est difficile de trouver des preuves expérimentales de la présence de telles phases et des phénomènes de ségrégation aux joints de grains dont elles peuvent faire l'objet. Cela s'explique en grande partie par le fait que les quantités mises en jeu sont proches de la limite de détection en diffraction de rayons X qui est la méthode de choix pour l'analyse des différentes phases cristallographiques [128]. Cependant, l'apparition de ces phases a

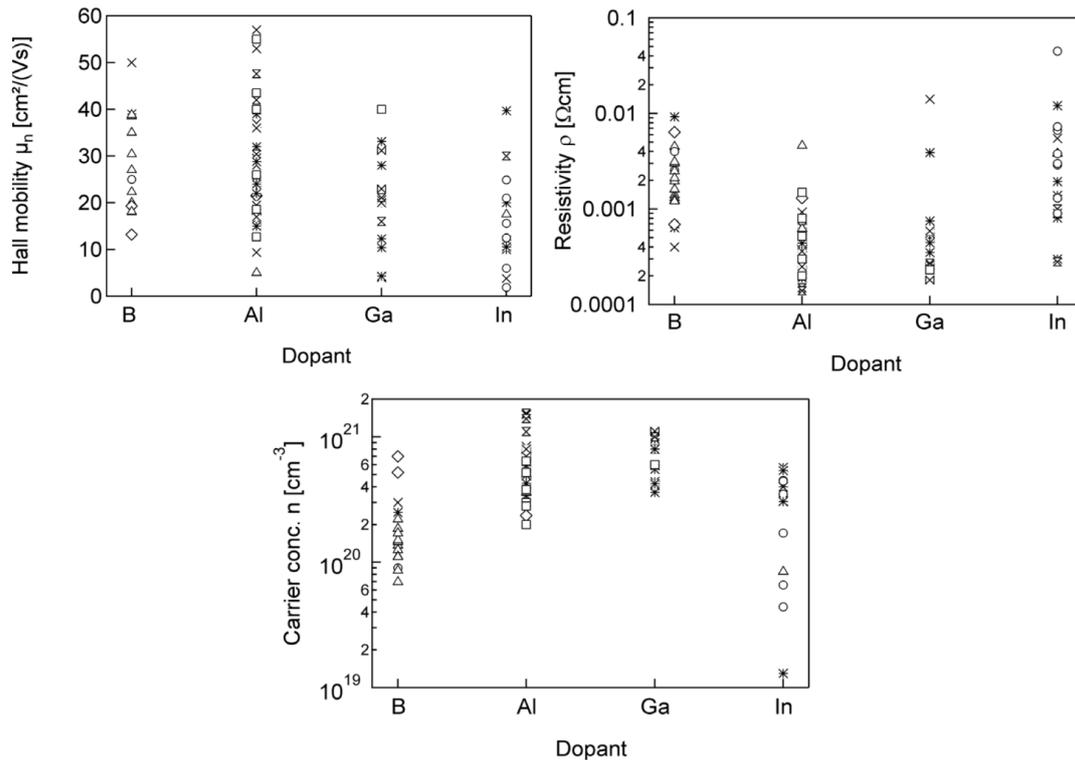


FIGURE 2.11 – Compilation des données de la littérature sur les propriétés électriques des films de ZnO dopés avec les éléments du groupe IIIB (Al, Ga et In) et préparés par différentes techniques de dépôt : × : pulvérisation magnétron à courant continu, * : pulvérisation magnétron assistée par radio-fréquence, ∞ : déposition laser pulsée (PLD), ◁ : placage ionique (IP), ◊ : pyrolyse par pulvérisation (SP), △ : dépôt chimique en phase vapeur (CVD), □ : évaporation par arc, ◇ : dépôt par couches atomiques. Les données électriques ont été déterminées par des mesures Hall à température ambiante. D'après Ref. [155].

été mise en évidence dans certaines mesures d'absorption X sous l'effet de traitements thermiques [3, 183, 184]. Au-delà d'une formation de complexes avec les défauts intrinsèques de la matrice, des complexes dopant-dopant peuvent statistiquement se former en augmentant la concentration. A partir d'une valeur de 1 %at., la distance moyenne entre dopants est de l'ordre du paramètre de maille [128]. Ainsi, lorsque les interactions sont attractives, des clusters peuvent se former ; à l'inverse, pour des interactions répulsives, les éléments dopants auront tendance à se distribuer de manière homogène dans le matériau [22]. Ce phénomène dépend surtout de la nature de l'élément considéré ; par exemple, il a été démontré que l'N se distribuait de façon homogène, alors que dans le cas de l'Al, des phénomènes d'agrégation et/ou de ségrégation ont été observés à l'aide de la tomographie à sonde atomique [185]. Enfin, les éléments dopants peuvent être neutralisés électriquement par des défauts ponctuels comme O_i ou V_{Zn} . Il a été montré à

l'aide de mesures par effet Hall et de simulations que les lacunes de Zn jouaient un rôle prédominant dans ce mécanisme [186, 187].

2.3 Etude du dopage par spectroscopie d'absorption X

Les techniques classiques d'analyse des matériaux et les simulations de premiers principes permettent déjà d'obtenir une bonne image de l'insertion des éléments dopants dans ZnO et de leurs impacts sur la conductivité. Cependant, la baisse de conductivité à fort dopage (> 5 %at.) et l'existence d'une densité de porteurs bien en deçà de la concentration en dopants démontre l'existence de mécanismes de désactivation. La précipitation de phases secondaires ou encore la formation de complexes entre les dopants et les défauts intrinsèques de ZnO ont été proposées pour expliquer ces observations. Pour répondre à ces questions, l'une des techniques les plus adaptées est la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy), qui permet de sonder l'environnement local autour de l'atome excité. Cette partie va décrire brièvement les différents résultats de littérature obtenus à l'aide de cet outil, essentiellement le XANES, et finalement peu l'EXAFS, dans le cas du dopage de ZnO.

2.3.1 Spectroscopie d'absorption X sur AZO

Tout d'abord, toutes les mesures XAS sur AZO (Aluminium-Doped Zinc Oxide) s'accordent sur le fait que l'Al, comme les autres dopants du groupe IIIB [169], se place majoritairement en substitution du Zn dans la structure würtzite [4, 2, 188]. Cette conclusion provient de la comparaison directe entre la forme des spectres XANES du seuil K de l'Al (1559 eV)[58] avec celui de structures similaires comme l'AlN würtzite. La forme globale est typique d'un environnement de type tétraédrique et se compose de trois pics caractéristiques (Fig. 2.12-a). Les trois composantes A (1564.3 eV), B (1570 eV) et C (1581 eV) sont principalement liées à la première sphère de coordination de l'atome d'Al, constituée d'un tétraèdre d'atomes d'O [189, 190, 191, 192]. L'EXAFS montre que l'Al_{Zn} engendre une diminution de 0.2 % de la distance avec les premiers voisins O situés à 1.98 Å et de 2 % pour les seconds voisins Zn à 3.36 Å [193]. Cette différence s'explique essentiellement par la différence de rayons ioniques entre les deux éléments ($r_{Al} = 51$ pm vs $r_{Zn} = 74$ pm). Cette réduction des distances interatomiques entraîne également une contraction de l'axe c, qui a été mesurée de nombreuses fois en diffraction de rayons X [194].

Thienprasert *et al.* ont mis en évidence, le fait que la conductivité des couches d'AZO n'augmentait pas proportionnellement à la quantité d'Al ajoutée dans le matériau. Ils relèvent dans leur étude que lorsque la teneur en Al passe de 0.1 %at. à 2.0 %at., la

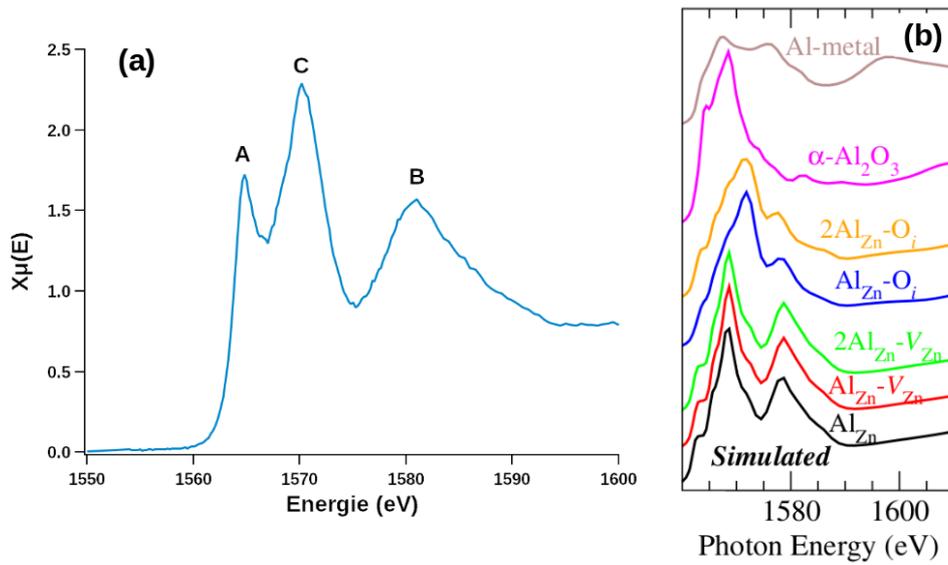


FIGURE 2.12 – (a) Mesure effectuée dans le cadre de cette thèse sur un film mince AZO(5 %at.) (épaisseur de 200 nm) déposé sur silice amorphe. (b) Spectres simulés à partir de différents modèles de structures locales d'Al dans ZnO. D'après [2].

concentration en porteurs n'a augmenté que de 7 fois (au lieu de 20 fois), *i.e.* passant de $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $7.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ce qui s'est accompagné d'une réduction de la mobilité des électrons d'environ la moitié, *i.e.* de 52 à $25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [2]. Cela signifie qu'une grande partie des dopants subit un phénomène de désactivation dont l'origine peut être (i) l'apparition d'une autre phase à fort dopage et/ou (ii) la formation de complexes de l'Al avec les défauts intrinsèques de ZnO. Ces deux possibilités ont déjà été explorées par XAS et seront décrites par la suite.

2.3.2 Formation de complexes

Pour ce qui est de l'inactivation des dopants par les défauts intrinsèques de ZnO, le mécanisme communément mis en avant (Eq.2.2) est que des lacunes d'oxygène chargées O° et $\text{O}^{\circ\circ}$ ne soient pas compensées par des lacunes de zinc V'_{Zn} et V''_{Zn} et génèrent des trous capables de capter les électrons apportés par l'Al [195, 22, 196] suivant :

$$[\text{Al}_{\text{Zn}}^\circ] + [h^\circ] + [\text{O}^\circ] + 2[\text{O}^{\circ\circ}] = [\text{V}'_{\text{Zn}}] + [\text{V}''_{\text{Zn}}] + [e'] \quad (2.2)$$

Cela dépend bien sûr des concentrations relatives de ces deux défauts intrinsèques. La formation de complexes comme, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$ ou $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$, est souvent explorée pour expliquer la désactivation de dopants. Leur formation est énergétiquement plus favorable, lorsque la synthèse des couches a lieu sous une atmosphère enrichie en oxygène [4]. En XAS pour

soutenir la présence de ce type de complexes, il est courant d'avoir recours à la simulation des spectres XANES [197, 198]. Malheureusement, les spectres obtenus par simulation sont très proches de celui de la simple substitution Al_{Zn} (Fig. 2.12-b), en particulier pour le complexe $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$. Malgré les limitations intrinsèques aux simulations XANES, Sailuam *et al.* [4] ont avancé la présence de complexes $2\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}\text{-Al}_i$ en comparant directement l'expérience à des combinaisons linéaires de spectres simulés (Fig. 2.12-b). En raison d'une enveloppe XANES plus éloignée de celle d' Al_{Zn} , il est plus facile de déceler la présence de complexes $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$; on leur attribue généralement un élargissement du pic C [2].

2.3.3 Formation de phases secondaires

La formation de phases secondaires a également été abordée en XAS, de la même façon que pour les complexes, via la comparaison entre expériences et simulations des spectres XANES. La possibilité de précipitation d'une phase Al_2O_3 a rapidement été proposée [191, 199, 190], en particulier dans le cas des échantillons sursaturés en Al ($> 5\%$ at.). Le fait que cette phase ne soit que très rarement détectée par diffraction de rayons X [4] peut s'expliquer, soit par son caractère amorphe, soit par la faible taille des cristallites qu'elle forme. Dans un premier temps, il a été suggéré que cette phase a tendance à précipiter aux joints de grains de ZnO [200]. Cependant, la difficulté à l'observer directement a poussé Yoshioka *et al.* à proposer la formation d'une phase homologue $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [184] inspirée par une structure analogue $(\text{ZnO})_3(\text{In}_2\text{O}_3)$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) déjà bien étudiée [201, 202, 203]. Cette phase (Fig.2.13-a) est formée de nano-lamelles, composée de fines couches d' AlO_2 placées entre des couches plus épaisses d'AZO würtzite. La simulation XANES de cette structure semble en bon accord l'expérience et cette hypothèse est aujourd'hui largement reprise par la communauté. En partant de cette structure, Rijpstra *et al.* grâce à un algorithme de DFT évolutionnaire basé sur la stœchiométrie [204, 205] ont proposé une structure encore plus complexe (Fig.2.13-b), qui apparaît comme des nanofils au sein d'une matrice d'AZO, et qui est énergétiquement plus stable que celle de Yoshioka *et al.*

2.3.4 Effet des recuits

L'effet des recuits à haute température sur les film minces d'AZO a également été étudié par XAS. Au-delà de $700\text{ }^\circ\text{C}$, les spectres XANES évoluent fortement (Fig. 2.14-b) ce qui traduit un changement profond de structure locale autour de l'Al. Par comparaison avec des échantillons de référence, la phase formée a rapidement été identifiée comme une structure spinelle ZnAl_2O_4 (Fig. 2.14-a). Dans sa forme dite directe, c'est une phase cubique dans laquelle les atomes de Zn sont placés en environnement tétraédrique et les

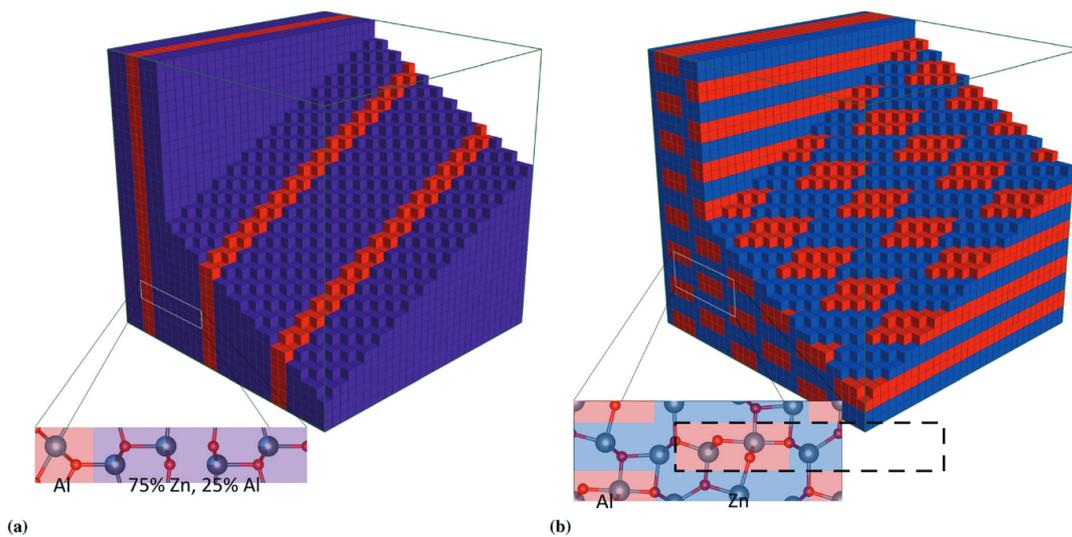


FIGURE 2.13 – (a) Représentation de la structure $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ nanolaminée proposée par Yoshioka *et al.* Le rectangle contient une unité formulaire. Les couches en rouge ont pour composition AlO_2 . Les couches violettes épaisses sont constituées de ZnO où 25 % des positions de Zn sont remplacées de manière aléatoire par de l'Al. Ce qui n'est pas explicitement montré sur cette image est un décalage dans le plan de la couche de ZnO par rapport aux couches d' AlO_2 , de telle sorte que la périodicité n'est atteinte qu'après la troisième couche d' AlO_2 . (b) Représentation de la nano-brique $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ trouvée par un algorithme évolutionnaire. La cellule rectangulaire contient deux cellules unitaires primitives, ces dernières contenant une formule unité. Un bloc de construction de base est indiqué par le rectangle en pointillé dans l'encart. Ce cristal peut être décrit comme une matrice de ZnO (bleu) pénétrée par des fils d' Al_2O_3 parallèles et sans contact (rouge) [206].

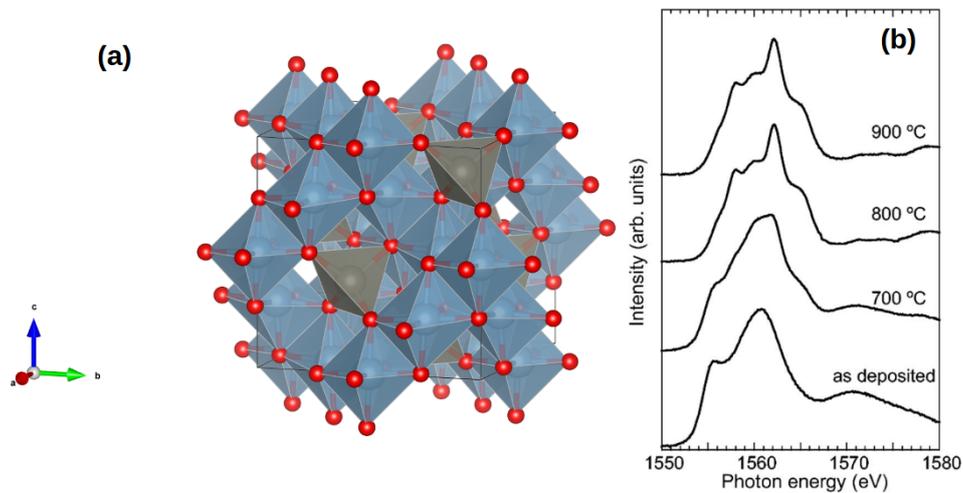


FIGURE 2.14 – (a) Composé gahnite ZnAl_2O_4 de structure spinelle directe. Les atomes de Zn, Al, O sont en gris, bleu et rouge, respectivement. (b) Changement dans le spectres XANES du seuil K de l'Al d'un film d'AZO synthétisé par PLD à partir d'une cible $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (équivalent à une concentration en Al de 19 %at.) Al avec la température de recuit [184].

atomes d'Al en site octaédrique. Cependant, il y a une possibilité d'inversion des cations entre les deux types de sites [207] pour former progressivement une spinelle inverse, mais ce phénomène n'est pas toujours pris en compte dans les analyses car il demande pour être détecté un affinement structural précis (de type Rietveld donc sur un matériau massif) ou une étude par résonance magnétique nucléaire (NMR) [208]. Ce type de structure a été évoqué dans le cas d'autres types de dopage de ZnO, comme dans le cas du Ni ou le Cu (NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4) [209, 210]. Détecter cette phase spinelle par diffraction X reste délicat compte tenu des faibles quantités mises en jeu par dopage. Elle a donc surtout été observée au sein de films fortement sursaturés et après recuit. La chute drastique de la conductivité correspondante s'accorde bien avec la disparation des Al dopants et le caractère isolant de cette phase [211]. Sa formation s'accompagne d'une baisse des distances inter-réticulaires (0001) de ZnO [184]. Le spectre du seuil K Al de ZnAl_2O_4 (Fig. 2.14) est constitué de 4 pics à 1566 eV (A), 1568 eV (B), 1571 eV (C) et 1576 eV (D).

2.3.5 Le cas des autres dopants

Des études de XAS au seuil K d'autres éléments dopants plus lourds ont également été menées : Ni [212], Zr [213], As [214, 215], Co [216, 217], Ti [218], Cu [219, 220]. Les énergies des seuils correspondants étant différentes, il est difficile de les comparer

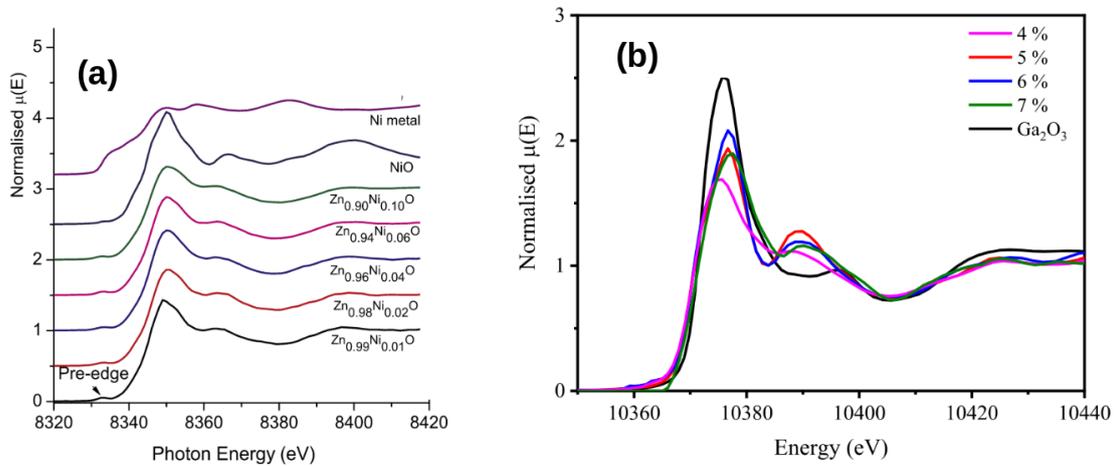


FIGURE 2.15 – Spectre XANES du seuil K d’autres éléments dopants. (a) Ni [212], (b) Ga [148]

(Fig. 2.15). Cependant, la structure générale des spectres XANES est caractéristique d’un environnement tétraédrique de l’élément sondé ; l’élément X vient se placer en substitution du Zn et ne perturbe que très peu la structure würtzite du ZnO. Les études relèvent la tendance de la substitution à modifier de façon notable la distance avec le premier voisin oxygène (d_{X-O}), en fonction du rayon atomique de l’élément étranger (*i.e.* $d_{X-O} < d_{Zn-O}$ lorsque $r_X < r_{Zn}$ et $d_{X-O} > d_{Zn-O}$ lorsque $r_X > r_{Zn}$). Par contre, les autres distances, notamment celle avec le second voisin Zn (d_{X-Zn}), restent bien plus proches de leurs valeurs dans le ZnO massif. Certain travaux aboutissent à des conclusion remarquables. On citera notamment l’étude de Vaithianathan *et al.* sur le dopage à l’As [215], qui démontre la capacité de cet élément à se placer en substitution du Zn ou de l’O conduisant à des types de dopage différents *n* et *p*. Ou encore Oba *et al.* [148] ainsi que Limpijumngong *et al.* [214], qui soulèvent respectivement la formation de complexes Ga-O_i et As-2V_{Zn}. Enfin, Fons *et al.* [220] ont mis en évidence la formation d’un environnement Cu₂O pour certaines conditions de synthèse.

2.4 Couches minces de ZnO

Cette thèse s’est focalisée sur l’effet du dopage dans des couches synthétisées par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). Un bref résumé des résultats de la littérature sur les couches de ZnO est présenté dans cette partie.

2.4.1 Méthodes de synthèse

Pulvérisation cathodique assistée par magnétron

Cette technique, comme décrit en Sect. 1.2.1, consiste à bombarder une cible avec des ions de gaz rare (Ar^+ en général) pour en éjecter les atomes, qui viendront se condenser sur la surface du substrat en regard. C'est une technique très versatile qui, en théorie, permet de déposer n'importe quel type de matériau avec une grande vitesse. Pour ZnO , il est possible d'atteindre des valeurs de l'ordre de $60 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, tout en gardant un contrôle relatif de la stœchiométrie [22]. Quelle que soit le substrat, la pulvérisation permet d'obtenir des films minces de ZnO fortement texturés hors-plan selon l'axe cristallographique [001], avec polarisation préférentielle c'est-à-dire une orientation $\pm c$ (suivant la nature du substrat ou la polarisation électrique de l'échantillon) et une forte conductivité [221, 222]. Dans la plupart des applications, les films de ZnO sont déposés sous atmosphère réactive (gaz rare + O_2) même si dans ce cas, la synthèse est plus difficile à contrôler. Ceci permet l'utilisation de cibles métalliques sans avoir à passer par une étape d'oxydation post-dépôt, ce qui réduit considérablement les coûts [22]. Il a également été montré que ce type d'atmosphère augmentait la qualité cristalline des films tout en réduisant la rugosité de la surface [223]. Ainsi, en pulvérisation réactive, on distingue trois modes de dépôt en fonction de la proportion d' O_2 et de l'hystérèse de la cible [224, 19] :

- ▶ un mode métallique, où la proportion d' O_2 est relativement faible par rapport au taux de pulvérisation, ce qui permet à la cible de ne pas s'oxyder lors du dépôt. Dans ce cas, la vitesse de dépôt est directement proportionnelle à la pression d' O_2 dans la chambre. Cependant, ce mode produit des films avec un grand nombre de lacunes d'oxygène V_O [225] ;
- ▶ un mode oxyde où le taux d' O_2 est important, ce qui entraîne l'oxydation de la surface de la cible et réduit la vitesse de dépôt ;
- ▶ un mode intermédiaire, instable et difficile à contrôler mais qui offre une plus grande flexibilité et la possibilité de moduler la stœchiométrie du film.

Dans le cas de ZnO , la température du substrat a également son importance, pas seulement pour permettre une meilleure cristallisation, mais également à cause de la forte pression de vapeur du Zn à faible température (de l'ordre de 10^{-5} mbar à 200°C) qui réduit son coefficient de collage. Il a été montré par Szyska *et al.* qu'un dépôt sur un substrat chauffé permettait de désorber le surplus de zinc, et donc d'obtenir des films stœchiométriques [226]. Dans le cas de l'AZO, il est crucial de contrôler la température du substrat, car une augmentation de la concentration en Al ainsi que la formation d'une phase Al_2O_3 peuvent survenir [227, 228]. Les cibles céramiques (mélange de $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) sont souvent privilégiées car elles permettent d'obtenir des films d'une bonne qualité cristalline, tout

en s'affranchissant de la nécessité d'introduire de l' O_2 lors du dépôt [229]. Par contre, elle nécessite des modes de dépôt spécifique (radio-fréquence) pour éviter l'accumulation de charges à leur surface.

Ablation par laser pulsée

L'ablation par laser pulsée (PLD) est une méthode de dépôt de couches minces sous vide qui consiste à irradier une cible avec un laser intense ($50-100 \text{ MW/cm}^2$) de manière répétée pendant quelques nanosecondes [230]. On utilise généralement la fréquence fondamentale (1064 nm) ou la seconde harmonique (512 nm) d'un laser Nd:YAG, mais aussi ArF et KrF [231, 232]. L'emploi d'UV permet de dissocier l'oxygène moléculaire [230]. L'apport d'énergie provoque la fusion puis l'évaporation des espèces à la surface de la cible dans la chambre de dépôt. Elles sont ensuite ionisées, ce qui génère un plasma entre la cible et le substrat (la plume) où elles viennent se déposer [22]. Les particules ainsi éjectées possèdent une forte énergie cinétique, ce qui permet d'obtenir des films d'une bonne cristallinité et d'une faible rugosité [233]. Cependant, par rapport aux autres techniques, la vitesse de dépôt est faible, de l'ordre de 10 nm.min^{-1} , et les surfaces recouvertes, ne sont que de quelques cm^2 , limitant ainsi l'usage de la PLD dans l'industrie du revêtement [234]. La PLD est surtout utilisée dans les laboratoires de recherche [230], car elle permet d'obtenir des films épitaxiés d'une grande qualité cristalline [234]. Comme dans le cas de la pulvérisation cathodique, il est possible de jouer sur l'atmosphère de dépôt, que l'on peut enrichir en O_2 , ce qui permet par exemple de réduire l'endommagement des films [235]. On peut également faire le dépôt en chauffant le substrat pour augmenter la mobilité des espèces en surface et donc améliorer encore la qualité cristalline [236].

Évaporation thermique

Le dépôt par évaporation thermique sous vide est l'une des méthodes de dépôt les plus simples et les moins coûteuses à mettre en œuvre. Le processus de croissance peut être décomposé en trois étapes. La première, consiste à faire passer le matériau source (dans notre cas le Zn ou le ZnO) de la phase solide à la phase vapeur. C'est l'étape de sublimation ou d'évaporation suivant la phase du matériau à la température considérée. Cela se fait généralement par chauffage dans un creuset, soit à l'aide d'une résistance chauffante, soit par bombardement électronique pour atteindre des températures élevées si l'oxyde est la source [237]. La seconde étape est celle du transfert en phase vapeur. Pour cette étape, un vide poussé est nécessaire, afin que le libre parcours moyen des espèces en phase vapeur soit au moins de l'ordre de la distance entre la source et le substrat. En règle générale des pressions de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} mbar sont suffisantes [238, 239, 240, 241, 242]. Cependant, lorsque l'on souhaite déposer de très faibles quantités de matière avec un haut

niveau de contrôle, il est préférable d'opérer sous un vide encore plus poussé [11, 237, 243, 244], comme lors de ce travail (Chap. 5). La dernière étape est la condensation à la surface du substrat. Il existe trois modes de croissance (Fig. 2.16) : (i) couche par couche (mode dit de Frank-Van der Merve), (ii) par îlots (Volmer-Weber) ou (iii) mixte avec formation d'une couche de mouillage puis relaxation des contraintes par formation d'îlots (Stranski-Krastanov). Le type de croissance qui intervient lors de l'évaporation est en premier lieu piloté par des considérations thermodynamiques (énergie de surface et d'interface) mais il dépend également de la cinétique lors du dépôt (flux et température) qui conditionne la nucléation et la mobilité en surface [237, 96]. A cela s'ajoute, la réaction chimique entre le Zn et l'O en surface si l'espèce se condensant n'est la molécule ZnO.

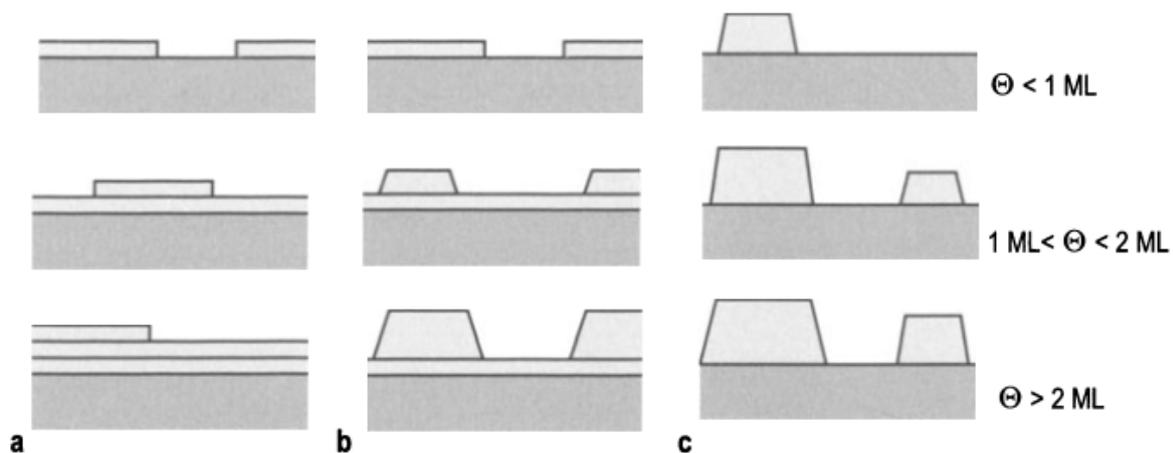


FIGURE 2.16 – Représentation schématique des trois principaux modes de croissance : (a) mode de croissance couche par couche (Frank-van der Merve, FM); (b) mode de croissance couche plus îlot (Stranski-Krastanov, SK); (c) mode de croissance par îlots (Volmer-Weber, VW) [15].

Quel que soit la méthode de synthèse des films de ZnO, la question la plus importante reste la stœchiométrie, c'est à dire le taux d'oxydation du Zn. On distingue à ce titre deux procédures d'oxydation. La première consiste à traiter un film de Zn après sa formation en le chauffant sous une atmosphère oxydante (O_2 , N_2O , H_2O) ou simplement sous atmosphère "normale" [245, 246]. Dans ce cas, la température, l'atmosphère et le temps de traitement, sont les principaux paramètres sur lesquels il faut jouer pour obtenir un film totalement oxydé sans nuire à ses qualités cristallines. L'autre voie utilisée, qu'on appelle parfois croissance réactive, consiste à procéder à l'évaporation sous une atmosphère enrichie en oxygène [10, 247]. Cela permet d'éviter la formation d'alliage avec le substrat [248]. Cependant, cette procédure peut être difficile à maîtriser, notamment lorsqu'on souhaite contrôler précisément la quantité de Zn déposée. De plus, pour les dépôts relativement épais (de l'ordre de plusieurs dizaines de nm), l'homogénéité de l'oxydation

au sein des couches est difficile à atteindre et nécessite souvent une étape supplémentaire de post-oxydation.

2.4.2 Traitements thermiques

Chaque méthode de synthèse des films de ZnO a ses spécificités et une influence sur les propriétés qu'il est possible de moduler par des traitements thermiques post-synthèse.

Effets sur la cristallinité

Le processus de synthèse d'un matériau cristallin quel qu'il soit induit un certain nombre de défauts ou d'écarts à la structure idéale. Ils sont classifiés en fonction de leur dimension [249, 90] :

- ▶ 0D : lacunes, interstitiels, dopants ;
- ▶ 1D : dislocations ;
- ▶ 2D : joints de grains ;
- ▶ 3D : inclusion dans la matrice, porosité.

Dans le cas des films minces polycristallins de ZnO, les défauts les plus courants sont ceux de stœchiométrie (*i.e.* V_{Zn} , V_O , Zn_i , O_i sans oublier la présence d'H) et les joints de grains. Ils provoquent l'apparition de contraintes résiduelles à l'intérieur du film ; ces contraintes peuvent, lorsqu'elles sont trop fortes, provoquer des problèmes d'adhésion au substrat [250], des fissures [251] ou l'augmentation de la rugosité de surface [252]. Les contraintes macroscopiques moyennes sont souvent induites par le processus de croissance (comme par exemple la coalescence des grains) ; elles peuvent être estimées par diffraction de rayons X au travers du décalage des pics de Bragg ou au travers de la courbure macroscopique du substrat [253]. Le recuit des films de ZnO est un moyen de réduire le nombre de défauts en augmentant la mobilité des espèces et de permettre un retour vers l'équilibre [145]. L'amélioration de la qualité cristalline des films passe par l'augmentation de la taille des grains (*i.e.* un mûrissement et donc une réduction de la densité de joints de grains). En général, la texture des films de ZnO selon l'axe [001] est renforcée par ces traitements au détriment d'autres orientations [254]. Il en résulte une relaxation des contraintes en tension ou compression [255, 256, 257]. Le substrat joue également un grand rôle sur l'épitaxie et la cristallinité. Un film déposé sur un substrat cristallin, qui partage sa symétrie dans le plan d'interface et dont les paramètres de maille sont proches, verra sa densité de joints de grains réduite. Il faut cependant garder à l'esprit, que les recuits n'améliorent pas la qualité cristalline des films de manière constante avec la température. Il existe une gamme optimale de température qui dépend surtout de l'état initial du film, et de l'atmosphère utilisée. Parfois, il peut arriver que le recuit détériore le matériau ce

qui se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction des rayons X qui correspondent à la texture préférentielle des films de ZnO [244].

Effets sur la chimie des films

Les traitements thermiques ont également un effet sur la chimie du film, et particulièrement sur sa stœchiométrie. De ce point de vue, l'atmosphère dans laquelle les recuits sont menés est un facteur très important. Il a par exemple été observé que la présence d'oxygène avait pour effet d'augmenter le taux d'oxydation des films en comblant les V_O ou neutralisant le Zn_i . Il a même été reporté la possibilité d'augmenter la quantité d'oxygène en position interstitielle O_i [255]. A l'inverse, un recuit effectué sous vide ou en atmosphère réductrice peut, tout en améliorant la qualité cristalline, augmenter le nombre de lacunes de zinc V_{Zn} [258]. Une des modifications chimiques les plus importantes dans le cas des films dopés est la précipitation de phases secondaires. Dans le cas des films d'AZO et de GZO (dopage Ga), ont été reportées la formation de phases Al_2O_3 , de type spinelle ($Zn(Al/Ga)_2O_4$) ou la formation de structures métastables tel que $ZnO-Al_2O_3$ [183, 184], mais aussi l'association des éléments dopants pour former des complexes avec les défauts ponctuels [2, 3, 4].

Propriétés électroniques

Sachant que la largeur de bande interdite de ZnO est relativement grande, la conductivité est sans doute la propriété qui a été la plus optimisée pour obtenir des films d'oxydes transparents et conducteurs pour des applications opto-électroniques. Dans le cas des métaux, ces deux caractéristiques son bien évidemment antinomiques contrairement au semi-conducteur dopé. Dans le cadre du modèle semi-classique de Drude/Sommerfeld, la conductivité $\sigma = ne\mu$ ne dépend que de la concentration de porteurs n et de leur mobilité μ [259]. $\mu = e\tau/m^*$ est lié au temps de relaxation τ et à la masse effective m^* des électrons en bas de bande de conduction (donnée par l'inverse de la courbure de la bande de conduction) pour un semi-conducteur de type n . τ est conditionné par tous les mécanismes de collision des électrons avec les défauts de périodicité, comme les vibrations de réseau (phonons), ainsi que les défauts ponctuels ou étendus.

Les traitements thermiques peuvent donc améliorer σ de deux manières différentes. La première est l'augmentation de n . Dans le cas de ZnO (Sect. 2.2.1) à température ambiante, les donneurs les moins profonds sont les Zn_i et les H alors que les V_O sont plus éloignés en énergie de la bande de conduction. Les recuits ayant tendance à diminuer la concentration en défauts ponctuels, il ne permettent pas d'augmenter le nombre de porteurs. En revanche, la diminution de la concentration en V_{Zn} , qui ont le rôle d'accepteur

dans les films de ZnO, est une source indirecte de porteurs de charges, qui deviennent disponibles pour la conduction [255]. De plus, l'augmentation de la température est connue pour favoriser la diffusion d'H de la surface vers l'intérieur du film [260, 261, 168] et donc favorise leur participation à la conduction. Enfin, comme précisé en Sect. 2.2.1, l'ajout d'éléments dopants comme l'Al, le Ga ou l'In permet d'augmenter n . Dans ce cas aussi, des recuits à températures modérées peuvent permettre de rendre ces dopants "disponibles" pour participer à la conduction en venant réduire le nombre de complexes qu'ils forment avec les défauts intrinsèques [4].

La seconde méthode pour augmenter la conductivité est d'améliorer la mobilité des porteurs de charge au sein des films en jouant sur le temps de relaxation. A température fixée, cette mobilité μ est réduite par diffusion des électrons sur les impuretés et les joints de grains [141, 129, 262]. Ces derniers génèrent également des zones de déplétion qui sont de véritables pièges pour les électrons. Cette interprétation a été proposée par Saito et Baccarani pour le Si [263, 264]. Elle s'accorde très bien avec les données expérimentales recueillies par Ellmer *et al.* sur ZnO [22]. Les recuits en jouant sur la densité de joints de grains et de défauts ponctuels augmentent la mobilité des porteurs au sein des films [255, 93, 254].

Cependant, une opposition existe entre mobilité et concentration de porteurs de charges. On peut d'ailleurs l'observer lorsque l'on augmente fortement la concentration en Al dans des films de ZnO (Fig. 2.17 [265]). En effet, les dopants, intrinsèques comme extrinsèques, peuvent être des donneurs mais également être un frein aux déplacements des charges via des processus de diffusion ; ils renforcent la conductivité en augmentant n mais la diminue en jouant sur μ . Il existe donc une valeur optimale du dopage pour la conductivité (Fig. 2.18). Cette valeur se situe généralement vers une densité de l'ordre de 10^{20} cm⁻³ mais elle dépend fortement de la qualité cristalline du film.

2.4.3 Couches ultra-minces de ZnO

Comme évoqué Sect. 2.1.4, les mécanismes de stabilisation des faces polaires d'un composé iono-covalent tel que ZnO restent débattus. La déstabilisation électrostatique étant liée aux nombres de couches, il est concevable qu'il existe un seuil d'épaisseur à partir duquel la divergence reste acceptable sur le plan énergétique. De plus, le rôle du substrat et de l'épitaxie du film doivent également être considérés. Enfin, il est récemment apparu, aussi bien du point de vue expérimental [9] qu'au niveau des simulations de premiers principes [271], que lorsqu'un film de ZnO est suffisamment fin (de l'ordre de quelques plans atomiques), celui-ci peut adopter une structure plane dite, "graphitique" (g-ZnO), pour guérir sa polarité. Cette section vise à résumer les résultats de la littérature dans le domaine des couches ultra-minces épitaxiales de ZnO.

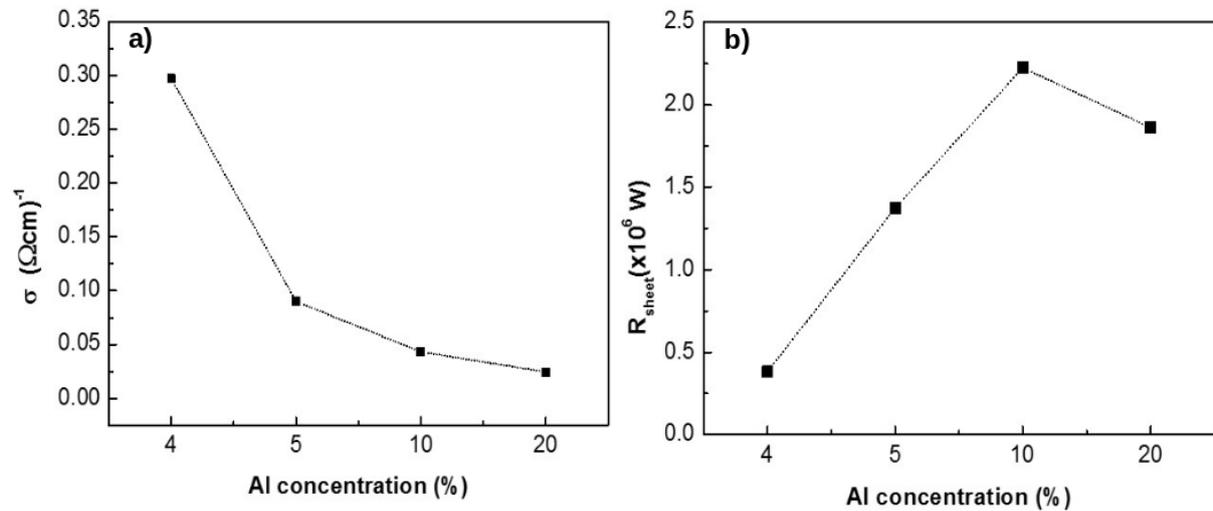


FIGURE 2.17 – (a) Conductivité électrique en fonction de la concentration d'Al dans des films d'AZO; (b) Résistance carré en fonction de la concentration d'Al (%) dans des films d'AZO [265].

Structure graphitique de ZnO (g-ZnO)

Cette structure, comme son nom l'indique, consiste en un empilement de feuillet hexagonaux les uns sur les autres (Fig. 2.19 [9]-b). L'analogie cristallographique de g-ZnO n'est pas exactement le graphite mais le nitrure de bore hexagonal h-BN. Cette structure amène des modifications des distances interatomiques par rapport à la structure würtzite présentée Sect. 2.1.2. Les différences, (reportées dans Tab.2.1) les plus notables sont :

- ▶ une relaxation du paramètre de maille dans le plan a qui augmente de 1.6 %;
- ▶ une légère diminution de la distance Zn-O (-3 %);
- ▶ une augmentation de la taille des liaisons entre deux couches successive (+11 %) qui se réduira au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur.

Ces modifications structurales sont provoquées par un changement d'hybridation des orbitales. L'hybridation sp^2 serait privilégiée par rapport à l'hybridation sp^3 que l'on rencontre dans la structure würtzite; la première étant plus forte que la seconde, les distances interatomiques s'en trouvent modifiées. La largeur de la bande interdite est accrue; ce phénomène est imputable à un effet de confinement quantique des électrons [272, 273].

Sur le plan théorique, il semblerait que la voie g-ZnO pour guérir la polarité au sein des films ultra-minces de ZnO (Fig. 2.19) soit privilégiée jusqu'à 3 – 4 plans. Ce phénomène a déjà été prédit par des calculs théorique sur ZnO mais également pour MgO (structure sel

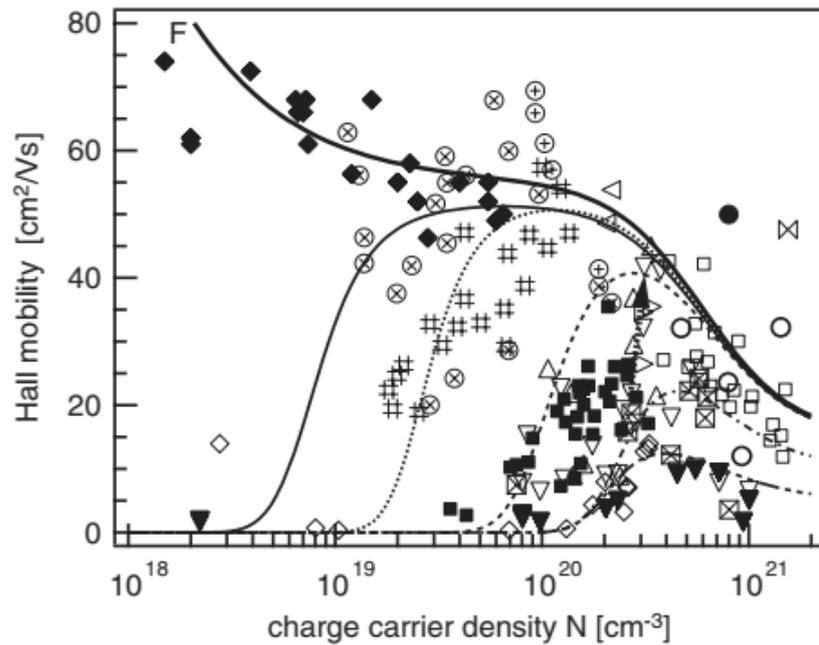


FIGURE 2.18 – Mobilité de Hall de films minces de ZnO non dopés et dopés en fonction de la concentration en porteurs. Films déposés sur du verre flotté (■) ainsi que sur des substrats en saphir (Δ , \triangleright , \triangleleft) [266]. Pour comparaison, les données de mobilité d'autres groupes, qui ont été mesurées pour des films déposés par pulvérisation magnétron et par dépôt par laser pulsé (PLD) ont été rajoutées : Minami (\square , $\#$, \bullet - PLD) [267], Brehme *et al.* (\blacktriangledown , $\triangledown t$) [268], Kon *et al.* (\boxtimes) [269], Agura (\boxtimes - PLD) [175], Suzuki (\circ - PLD) [173], et Lorenz *et al.* (\otimes , \oplus - PLD) [270].

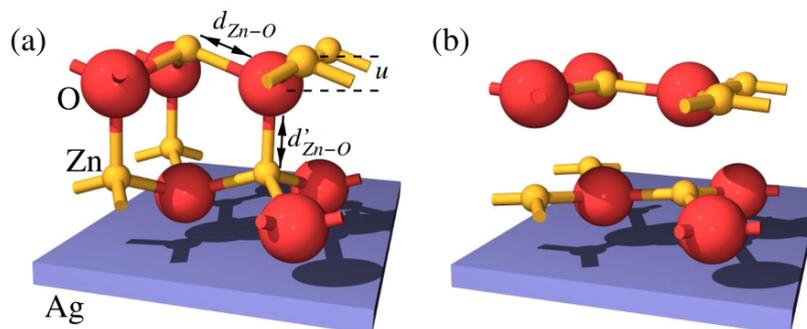


FIGURE 2.19 – Comparaison de la structure ZnO (a) würtzite et (b) graphitique [9].

| | Structure g-ZnO | Structure würtzite w-ZnO | Variation(%) |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|--------------|
| $a(\text{Å})$ | 3.3 | 3.25 | +1.6 |
| $d_{layer}(\text{Å})$ | 2.3 | 2.6 | +11 |
| $d_{Zn-O}(\text{Å})$ | 1.92 | 1.98 | -3 |
| $u(\text{Å})$ | 0.12 | 0.61 | -81 |
| $\theta(\text{degrés})$ | 120 | 108 | +11 |
| gap(eV) | 4.07 | 3.37 | +21 |

TABLE 2.1 – Différences structurales entre ZnO würtzite et graphitique avec a paramètre de maille, d_{layer} distance entre les premières couches atomiques, d_{Zn-O} la distance entre les atomes d'une même couche, u la différence d'altitude entre les atomes d'une même couche et θ l'angle O-Zn-O [248]

de roche B1) suivant l'orientation (111) [6]. Pour les couches d'épaisseurs plus importantes, le film préfère basculer vers la structure würtzite classique non compensée pour se tourner ensuite vers d'autres modes de guérison de polarité. Cependant, comme présenté par la suite, la question de la guérison de polarité dans les films ultra-minces de ZnO est loin d'être aussi binaire que présentée ici et dépend de nombreux paramètres notamment, l'épaisseur, le substrat, la méthode de synthèse utilisée, les paramètres physico-chimiques pendant et après la croissance des films.

Procédés de croissance des films ultra-minces de ZnO

La croissance de films de ZnO de quelques couches atomiques d'épaisseur requiert un vide poussé de l'ordre de 10^{-10} mbar, dit ultra-vide (UHV : Ultra-High Vacuum). Ce vide permet d'éviter les contaminations extérieures qui pourraient entraver la formation des couches minces ou favoriser certaines voies de guérison de polarité (formation d'OH, adsorption...). Outre une synthèse maîtrisée, cet environnement permet l'emploi de différentes techniques de caractérisation qui ont été détaillées dans le chapitre précédent. On peut cependant noter, que d'autres méthodes de synthèse sans recours à un vide poussé ont permis d'obtenir des monocouches de ZnO, comme dans les travaux de Sahoo *et al.* par voie hydrothermale [274].

La croissance sous ultra-vide est réalisée le plus souvent à partir d'évaporation de Zn sous forme gazeuse qui se condense pour former une couche, plus ou moins épaisse, en fonction de la quantité de matière évaporée. Pour favoriser une croissance épitaxiale des films de g-ZnO ou würtzite, la face dense de symétrie hexagonale de nombreux métaux cubique faces centrées a été employée : Pd(111) [247], Pt(111) [25, 24, 242], Au(111) [275, 94], Ag(111) [276, 10, 24], Cu(111) [242, 246] et également sur du graphène [277]. La structure g-ZnO peut être obtenue par deux voies :

- ▶ l'évaporation réactive qui consiste à injecter un gaz oxydant (O_2 par exemple) dans la chambre pendant l'évaporation du Zn ; la réaction d'oxydation se fait alors en même temps que le dépôt à la surface du substrat. Les conditions usuelles sont une température de substrat de $500^\circ C$ et une pression partielle d' O_2 de 10^{-6} mbar [275, 10].
- ▶ l'oxydation post-dépôt qui, comme son nom l'indique, consiste à oxyder le Zn après son dépôt sur le substrat [242].

Ces méthodes présentent chacune leurs particularités. L'évaporation réactive est favorable à la formation de films dont l'épaisseur dépasse la monocouche et permet d'éviter la formation d'alliages à l'interface avec le substrat. La post-oxydation est privilégiée pour synthétiser des films d'une épaisseur inférieure à la monocouche. Cette technique semble complexe, car elle nécessite de trouver les paramètres optimaux de température et de pression partielle afin de synthétiser la structure voulue [242]. Il faut noter que les défauts de surface du substrat, en particulier les bords de marches, constituent des sites de nucléation/croissance privilégiés. Enfin, la majorité du temps, la diffusion de ZnO à la surface du substrat est limitée ce qui conduit à un film amorphe. Pour voir apparaître un ordre cristallographique, il est donc nécessaire de procéder à un recuit [10].

Structure g-ZnO et substrat métallique

Le choix de la face la plus dense (111) d'un métal cubique faces centrées comme substrat s'explique par l'accord de symétrie avec le plan (0001) des structures würtzite et graphitique de ZnO. Le choix du métal lui-même est souvent lié à la minimisation du désaccord paramétrique avec la couche déposée (Tab. 2.4.3). Dans le cas d'une orienta-

| Element | Paramère de maille (Å) | Désaccord w-ZnO (%) | Désaccord g-ZnO(%) |
|---------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Al(111) | 2.86 | 11 (8 × 7) 1.07(4 × 4)* | 13.3 (8 × 7) 0.67(5 × 4)* |
| Ni(111) | 2.47 | 23 (4 × 3) 4.8(7 × 8)* | 25 (4 × 3) 1(7 × 8)* |
| Cu(111) | 2.54 | 21.3 (5 × 4) 6.4(3 × 3)* | 23 (6 × 4) 1.9(8 × 8)* |
| Pd(111) | 2.73 | 15.5 (6 × 5) 1.94(4 × 5)* | 17 (2 × 1) 2.3(4 × 4)* |
| Ag(111) | 2.88 | 11 (9 × 8) 2.53 (5 × 5)* | 12.7 (2 × 1) 2.15(4 × 4)* |
| Pt(111) | 2.76 | 14 (7 × 6) 1.43 (5 × 5)* | 16 (6 × 5) 1.8(4 × 4)* |
| Au(111) | 2.88 | 11 (9 × 8) 4.16(4 × 4)* | 12.7(8 × 7) 3.8(4 × 4)* |
| Fe(110) | a=2.86, c=4.04 | 11 (8 × 7) 4.8 (3 × 4)* | 13(8 × 7) 5.2(3 × 4)* |

TABLE 2.2 – Paramètres de maille de surface pour différents substrats métalliques et désaccords paramétriques par rapport à la structure würtzite (w-ZnO) et graphitique (g-ZnO). Les valeurs correspondent à un orientation relative hexagone/hexagone et tournée de 30° (pointée par une astérisque). Entre parenthèses, sont reportées les mailles de coïncidence (ZnO/substrat) [248].

tion épitaxiale, la différence de paramètre de maille pour les deux orientations de haute-symétrie (hexagone/hexagone ou tournée de 30°) conduit à une figure de Moiré qui peut être observable directement par microscopie tunnel (Fig. 2.20). Différentes études ont conclu que cette figure d'interférence était due à la similitude des réseaux et à la modulation de densité d'états électroniques aux nœuds du réseau de coïncidence [94, 10]. Dans le cas de Ag(111), Shiotari *et al.* [10] ont observé deux figures de Moiré différentes.

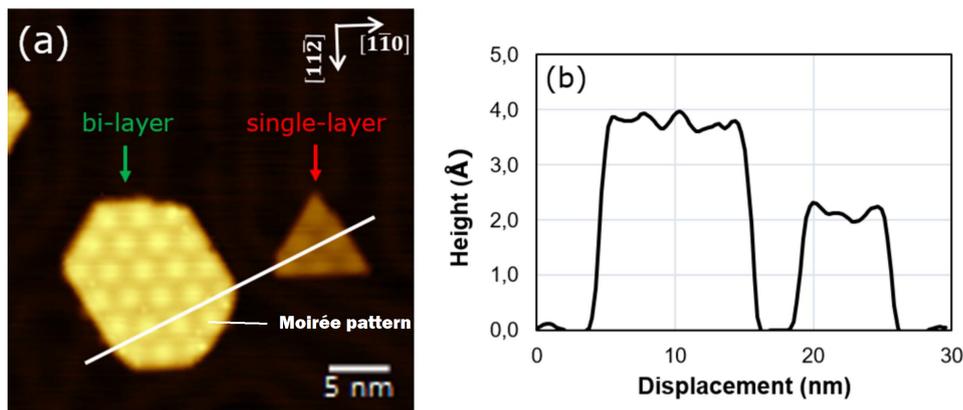


FIGURE 2.20 – Figure de Moiré observée en STM dans le cadre d'une bicouche de ZnO sur substrat d'Ag(111) [94].

La première qu'ils attribuent à la superposition hexagone/hexagone du substrat et de la couche. La seconde tournée de 30° par rapport à la première, mais minoritaire, permet une coïncidence de maille toute les 5 mailles de ZnO et d'Ag (5×5). Ce phénomène a également été observé sur Pt(111) [278]. Au-delà de la symétrie globale de l'interface, il faut garder à l'esprit que la seule présence de la figure de Moiré n'est pas suffisante pour établir la présence de la structure g-ZnO. Un indice peut être fourni par l'épaisseur du film en fonction du nombre de couches. Si les calculs théoriques prédisent un empilement possible de cette structure jusqu'à une limite de 18 monocouches non supportées [271] avant le retour à la structure classique würtzite, la réalité est très différente. En effet, même si les films minces de ZnO ont une proximité de symétrie avec le substrat, les contraintes d'épitaxie vont se développer à l'intérieur du film. En fait, la structure g-ZnO perdure jusqu'à 3 voire 4 monocouches [248]. Passé ce palier, les distances interatomiques et l'organisation évoluent jusqu'à retrouver les paramètres typiques de la structure würtzite [9]. Il est d'ailleurs important de noter que le substrat peut jouer un rôle stabilisateur, en induisant des contraintes à l'intérieur du film qui forcent l'oxyde à adopter une configuration plane (effet géométrique) ou bien un rôle perturbateur en favorisant, à partir d'une certaine épaisseur, la structure würtzite (effet électronique). Ce phénomène de compétition entre les effets géométriques et électroniques peut être observé en suivant l'évolution

de la distance inter-couches (d_{layer}) qui, à mesure que l'épaisseur du film augmente, se rapproche de sa valeur dans la würtzite [279].

Le nombre de monocouches dans le film de g-ZnO conditionne non seulement ses propriétés, mais également la croissance ultérieure du film. La croissance de la $n^{ième}$ couche commence avant que celle de la précédente ne soit complète [9]. En d'autres termes, le mode de croissance de ces films n'est pas de type Frank van der Merwe (Fig. 2.16-a). De plus, la morphologie des îlots ainsi formés va dépendre de leurs épaisseurs. Les îlots monocouches vont avoir tendance à être de forme triangulaire alors que ceux formés de bicouches seront plutôt hexagonaux comme illustré Fig. 2.20. Le passage d'un îlot de type monocouche à bicouche se fait en commençant par les bords de marche de l'îlot qui sont des sites de basse coordinence [10, 94, 242]. La seconde couche va croître à partir de ces bords par diffusion. On souligne également que le g-ZnO favorise l'organisation en bicouche pour des raisons énergétiques. Il semble que l'interaction entre deux couches de g-ZnO soit plus forte que l'interaction entre la couche et le substrat métallique [275].

Cette organisation en bicouches permet d'ailleurs de modifier le comportement réactionnel du film. En effet, les bicouches vont présenter un plus grand nombre de sites d'adsorption et seront donc plus susceptibles de réagir avec des espèces en surface [275]. De plus, selon les prédictions théoriques de Kang *et al.*, l'évolution de la bande interdite de la structure g-ZnO diminue progressivement avec l'épaisseur, passant d'une valeur à 3.576 eV pour la monocouche, pour atteindre celle du massif à 3.37 eV [280]. Cette variation de la largeur de la bande interdite n'est pas forcément observée sur le plan expérimental; par exemple sur substrat d'Au(111), Dang *et al.* ont mis en lumière un réarrangement électronique qui donne au film de g-ZnO un caractère conducteur [275]. Ce phénomène pourrait d'ailleurs être proche de la métallisation qui est un des mécanismes de guérison de polarité des films plus épais. Il apparaît donc que la guérison de la polarité par réarrangement de structure électronique dépende beaucoup du substrat utilisé et donc fatalement des caractéristiques électroniques de celui-ci.

Enfin, il est possible de rencontrer, même sous ultra-vide, une compensation de polarité par formation d'une couche de groupements hydroxyle dans le cas des substrats de Pt(111) et de Pd(111). Ce fait s'explique par la capacité de dissociation du H_2 que possèdent ces substrats [24, 281, 282]. Cela souligne la difficulté qui existe pour stabiliser le g-ZnO sur une longue période même dans des conditions bien maîtrisées. Deng *et al.* ont par exemple noté, dans le cas de ZnO/Pt(111), la disparition progressive de la structure g-ZnO au profit d'une couche $Zn_6(OH)$ [275] après seulement quelques heures.

Dopage de la structure g-ZnO

Pour finir, la structure et les propriétés réactionnelles des couches ultra-minces de ZnO peuvent être modulées par le dopage. Il se présente, comme pour les couches plus épaisses, sous la forme d'une substitution d'un Zn par un autre atome, comme des métaux de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) ainsi que des éléments des groupes I, III ou V. Il peut avoir lieu (i) soit par adsorption du dopant à la surface, qui va ensuite se substituer au Zn, (ii) soit par diffusion à partir du substrat. Le dopage par les métaux de transition a été étudié uniquement sur le plan théorique et pas sur le plan expérimental. Des propriétés magnétiques comme le ferromagnétisme dans le cas de dopage Mn, Fe, Co, Ni et Cu ont été prédites; le dopage par le Cr lui provoque l'apparition d'un caractère antiferromagnétique. Ce dopage diminue la largeur de la bande interdite jusqu'à aboutir dans certains cas à un caractère d'un semi-métal au lieu de semi-conducteur [248]. Les éléments des groupes I et V induisent un dopage de type p à l'inverse de ceux fait du groupe III (type n) [283]. Le dopage avec des métaux aurait ainsi pour principal effet, d'entraîner une baisse de la bande interdite et une augmentation de l'absorbance dans les zone UV et IR du spectre électromagnétique [284, 285]. Ce dernier aspect est particulièrement important dans le dopage à l'Ag, et en fait donc un candidat idéal pour les applications optoélectroniques. Compte tenu des faibles épaisseurs impliquées, se pose également avec le dopage la question de la stabilité de la structure g-ZnO lorsqu'on y insère un élément étranger. On pourrait supposer que certains dopages seraient favorables à cette structure assurant son apparition et son maintien au-delà de 3 monocouches. C'est en tout cas l'hypothèse proposée par les simulations de Sang *et al.*[286] dans le cas du Cu, qui parviennent à maintenir cette structure jusqu'à 9 monocouches. Cependant, cette hypothèse n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude expérimentale.

Chapitre 3

Environnement de l'Al dans les films d'AZO tels que déposés

3.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé un certain nombre de couches minces d'AZO, d'épaisseurs entre 100 et 200 nm, par pulvérisation cathodique magnétron, sur différents substrats [Si(001) avec son oxyde natif de SiO₂ de ~ 2 nm d'épaisseur, monocristal de ZnO d'orientation (0001)-Zn et (000 $\bar{1}$)-O et silice massive amorphe], avec plusieurs concentrations en Al (2-33 %at.) et dans différentes conditions (atmosphère enrichie en O₂, cible métallique/céramique). L'idée était (i) de voir si les conditions de dépôt et par la suite le recuit des couches (réducteur ou oxydant) avaient une incidence sur la structure du film et sa stoechiométrie et plus particulièrement sur l'insertion et l'environnement de l'Al et (ii) par la même de comprendre le mécanisme de désactivation du dopant dans la conductivité électrique lorsque sa concentration augmente [265, 287, 288] (Sect. 2.4.2).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé ces échantillons par DRX (Sect. 3.2.1), TEM (Sect. 3.2.3), AFM (Sect. 3.2.2), XPS (Sect. 3.3) et en mesure de résistivité (Sect. 3.4) avant d'étudier le seuil K de l'Al par XAS (Sect. 3.5). Pour réaliser cette dernière étude, nous avons mené deux campagnes de mesures au synchrotron SOLEIL sur la ligne LUCIA durant lesquelles, nous avons analysé différents échantillons ainsi que plusieurs matériaux de référence. Les spectres XAS ont été acquis en fluorescence X (FY : Fluorescence Yield) et par rendement total d'électrons (TEY : Total Electron Yield). Pour des raisons de reproductibilité, nous avons décidé de focaliser nos analyses uniquement sur les mesures en fluorescence. Nous présenterons d'abord les résultats des caractérisations DRX, TEM, AFM, XPS et de transport des films tels que synthétisés et après leurs traitements ther-

miques. Puis, les données XAS de ces films après leur synthèse seront comparés entre elles, avec des références, des simulations XANES/EXAFS basées sur des calculs DFT de différentes configurations atomiques pour l'environnement du dopant (réalisés par J. Goniakowski, Institut des NanoSciences de Paris). L'analyse XAS de l'évolution du site Al lors des recuits sera détaillée au chapitre suivant alors que, pour des raisons de cohérence, les conclusions des autres techniques de caractérisation apparaîtront dans ce chapitre.

3.2 Premières caractérisations structurales des films d'AZO

Les échantillons, après leur synthèse, ont d'abord été caractérisés via ses techniques classiques d'étude des matériaux (XRD, TEM, AFM, XPS et transport), afin de nous fournir une première série d'informations sur leurs spécificités. Nous avons fait en sorte de ne jamais mesurer la même partie des échantillons avec deux techniques différentes afin d'éviter tout artefact.

3.2.1 Diffraction des rayons X : texture et contrainte

Les différents films minces ont été analysés par XRD dans la configuration classique Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ normale à la surface (Fig. 3.1-a) et en incidence rasante (Fig. 3.1-b, 3.2-b). Les films étudiés ont été déposés sur substrat de Si (Fig. 3.1), pour s'affranchir du bruit de diffusion diffuse, sur silice massive, ou sur monocristal de ZnO (Fig. 3.2). Sur ce dernier, seul les pics $(10\bar{1}0)$ et $(20\bar{2}0)$ apparaissent en configuration d'incidence rasante démontrant ainsi une forte texturation dans le plan de la couche due à une croissance épitaxiale sur le monocristal. Une simple analyse de taille de domaines cohérents par le formule de Scherrer donne une valeur de 20 nm. Sur substrat de Si, comme attendu au travers de la littérature (Sect. 2.4.2), nous avons observé une forte texture préférentielle de l'axe c suivant la direction de croissance, caractérisée en configuration Bragg-Brentano par un unique pic de diffraction (0002) du ZnO autour de $2\theta = 34^\circ$ (Fig. 3.1-a) sur tous les échantillons quelles que soient les conditions de synthèse. On note la présence des pics de diffraction (002) et (004) du substrat Si à $2\theta = 32.9^\circ$ et $2\theta = 69.1^\circ$ dont les éventuels effets de diffraction multiples [289] (présents normalement autour de $2\theta = 32 - 33^\circ$) n'entachent pas l'interprétation de celui de ZnO ($2\theta = 34^\circ$). Par contre, la raie (0004) de ZnO attendue vers $2\theta = 72.6^\circ$ avec une intensité en principe dix fois moindre [290] n'apparaît que sous forme d'une vague asymétrie au pied du pic de Bragg (004) du Si.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'étude XRD des films déposés sur Si et en particulier sur l'évolution du pic (0002) de ZnO, en fonction du type

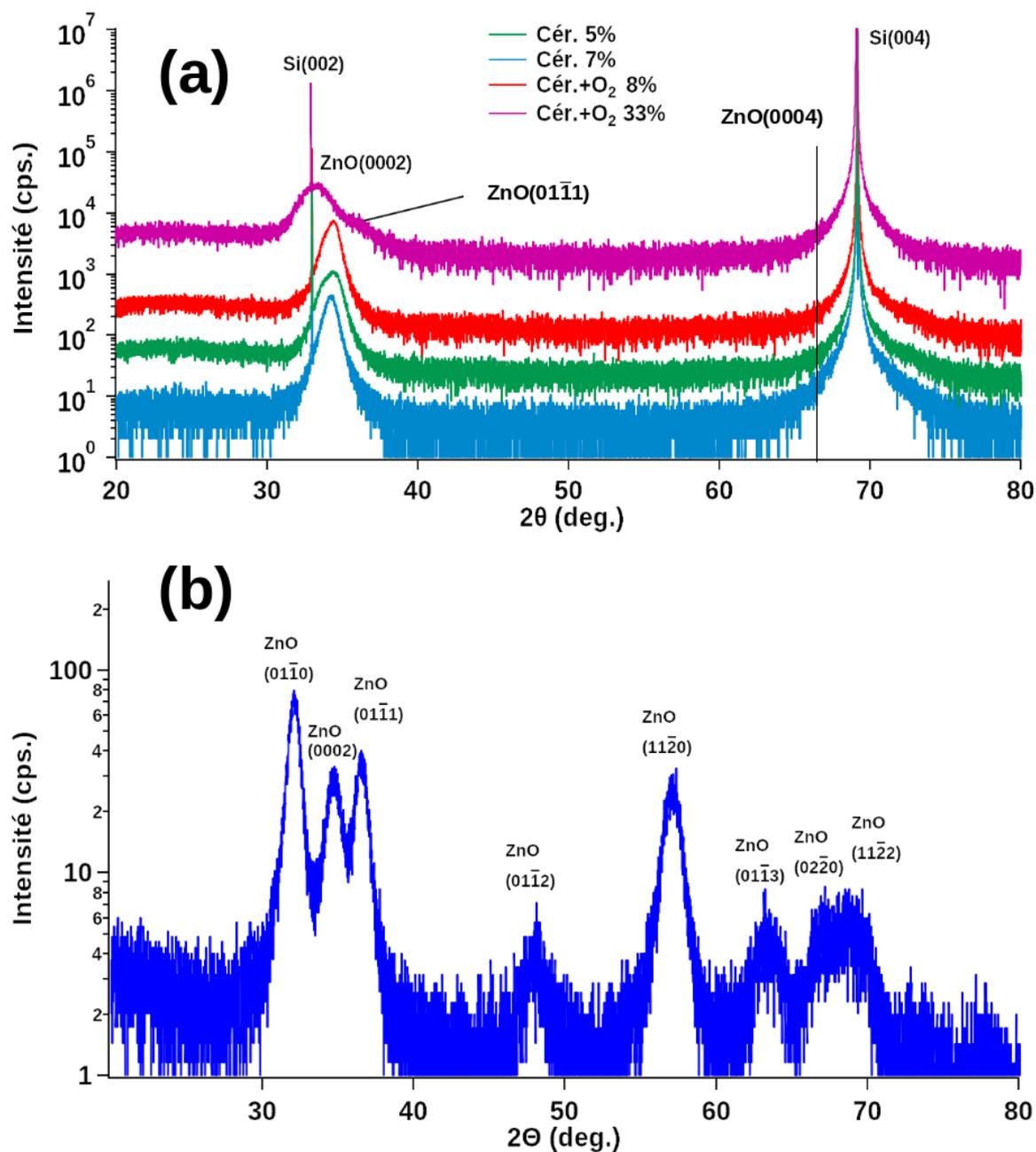


FIGURE 3.1 – Diffractogrammes de films d'AZO/Si mesurés en configuration (a) Bragg-Brentano et (b) d'incidence rasante. Les films sont synthétisés à partir de cibles métalliques avec différents taux de dopage ; la valeur affichée a été quantifiée par micro-sonde X comme détaillé Tab. 1.1. Le diffractogramme rasant correspond à une concentration de 7 %at. L'attribution des pics a été faite au travers des fichiers CIF des matériaux et du logiciel *Vesta* [290].

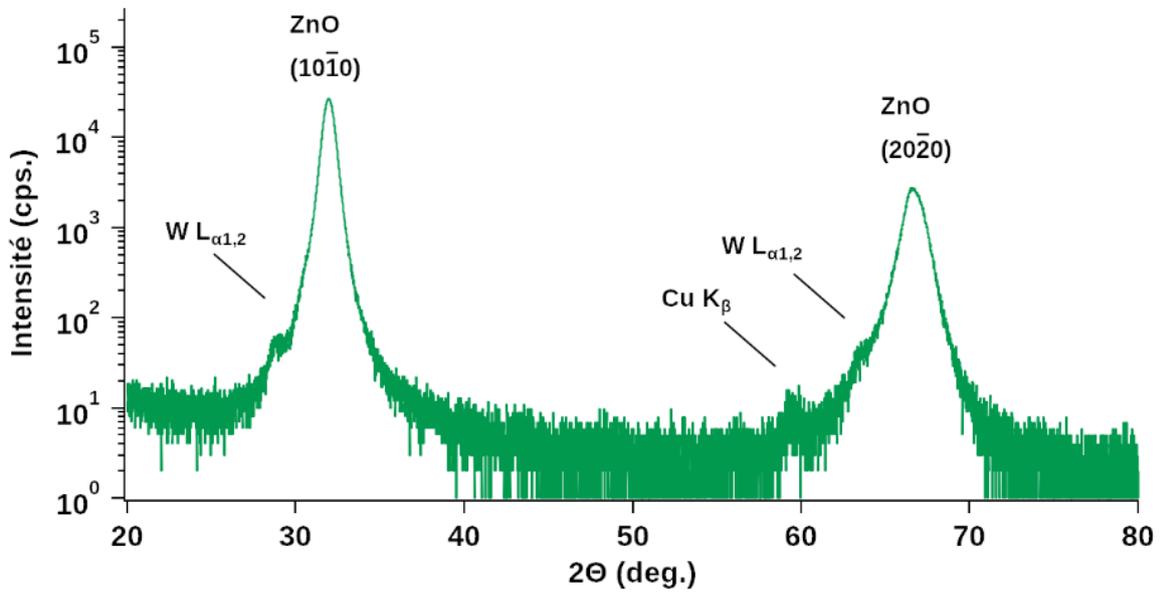


FIGURE 3.2 – Diffractogramme d'un film d'AZO/ZnO (7 %at.) mesurés en incidence rasante. Des pics satellites liés aux raies K_β du Cu et L_α du W sont présents car la mesure en incidence rasante est réalisée sans monochromateur pour augmenter le flux.

de dépôt et du traitement thermique. En premier lieu, on observe que sa position angulaire est différente d'un échantillon à l'autre comme résumé dans le Tab. 3.1.

| Cible | Concentration %at. | Position (0002) (deg.) | Largeur à mi-hauteur (deg.) | Taille des domaines cohérents (nm) | Déformation | | Contrainte (GPa) |
|-------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------------|--|--------------|--------------|---------------------|
| | | | | | axe c (%) | axe a (%) | |
| Cér. | 2% | 34.18 | 0.58 | 16.3 | 0.8 | -0.3 | -1.81 |
| Cér. | 5% | 34.24 | 1.33 | 7.1 | 0.65 | -0.23 | -1.47 |
| Cér. | 7% | 34.28 | 0.85 | 11.1 | 0.53 | -0.19 | -1.19 |
| Cér. | 33% | 33.97 | 0.64 | 14.5 | 1.4 | -0.5 | -3.17 |
| Mét. | 5% | 33.99 | 0.30 | 31.4 | 1.35 | -0.5 | -3.06 |
| Mét. | 20% | 33.27 | 0.82 | 11.5 | 3.5 | -1.2 | -7.92 |

TABLE 3.1 – Résultats d'analyse des diffractogrammes des couches ZnO (voir Fig. 3.1-a). La déformation et la contrainte dans le plan sont déduites de la position du pic (0002) de ZnO à partir de l'élasticité linéaire et la taille des domaines cohérents de sa largeur à mi-hauteur au travers de la formule de Scherrer.

On peut observer entre les échantillons une disparité de tailles de domaines cohérents estimées par la formule de Scherrer (Eq. 1.33). Il est bon de noter que cette grandeur donne une borne inférieure à la taille réelle des grains dans la direction de croissance, *i.e.* normale à la surface du substrat. La différence entre échantillons ne semble pas corrélée à la concentration en Al ou à une condition de synthèse particulière. La taille reste

modeste par rapport à l'épaisseur des films (100-200 nm) ce qui peut s'expliquer par la grande sensibilité de qualité cristalline des films déposés par pulvérisation cathodique en particulier à l'énergie cinétique des ions impliqués [291]. On observe également une extension systématique du paramètre de maille c par rapport à la valeur du ZnO massif ($c_{bulk} = 5.204 \text{ \AA}$) suivant la direction perpendiculaire à la surface. Elle est associée à une contraction du paramètre de maille a par effet de Poisson dans le plan de la couche. Cette tendance s'observe pour tous les échantillons, qu'ils soient synthétisés à partir d'une cible métallique (Mét.) ou céramique (Cér.), et s'accroît à mesure que la concentration en Al dans les couches augmente (Tab. 3.1 et Fig. 3.3). Cette extension suivant c est due à une contrainte de compression dans le plan du film (Fig. 3.3-a) σ_{\parallel} qui s'accroît avec le dopage, un comportement déjà mis en lumière dans la littérature [292, 293]. Elle peut être estimée à partir de l'élasticité linéaire (Eq. 3.1) en supposant la contrainte normale σ_z dans le film nulle [294, 225] car la surface est libre de se déformer. L'Eq. 3.1 fait intervenir les constantes élastiques de volume dont les valeurs ont été reportées par Morkoç et Özgür [102] (*i.e.* $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$ et $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$) :

$$\sigma_{\parallel} = \left[2C_{13} - \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12})}{C_{13}} \right] \left(\frac{c_0 - c}{c_0} \right). \quad (3.1)$$

Afin d'avoir un ordre de grandeur de la taille des domaines cohérents dans le plan de la couche, nous avons également mesuré un échantillon sur substrat de Si en configuration d'incidence rasante (Fig. 3.1-b). La direction de balayage étant arbitraire, on notera tout d'abord le caractère polycristallin du film dans la plan avec les pics de diffraction les plus intenses $[(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)]$ dominés par la texture hors-plan. A partir de la largeur à mi-hauteur du pic $(10\bar{1}0)$, la formule de Scherrer donne une valeur de 15 nm qui est une borne inférieure pour la taille latérale des grains. *Grosso modo*, les grains présents dans les films ont donc une taille relativement homogène dans les deux directions.

Les mêmes mesures de diffraction ont été effectuées également après un traitement thermique à haute température (800°C pendant 1 h) sous atmosphère oxydante (air) (Fig. 3.4). Le recuit induit une recristallisation du film, qui engendre un affinement du pic de diffraction (0002) du ZnO ainsi qu'un décalage de sa position vers la valeur volumique (Fig. 3.4). Cela se traduit par une augmentation de la taille de domaines cohérents et une relaxation des contraintes dans le plan vers une valeur légèrement en tension de l'ordre de 0.5 GPa, valeur qui apparaît assez peu dépendante de la concentration en Al (Fig. 3.3-c). On notera également l'apparition de nouveaux pics de diffraction (Fig. 3.5) après le recuit à l'air. Ils peuvent être attribués à l'apparition d'une nouvelle phase gahnite ZnAl_2O_4

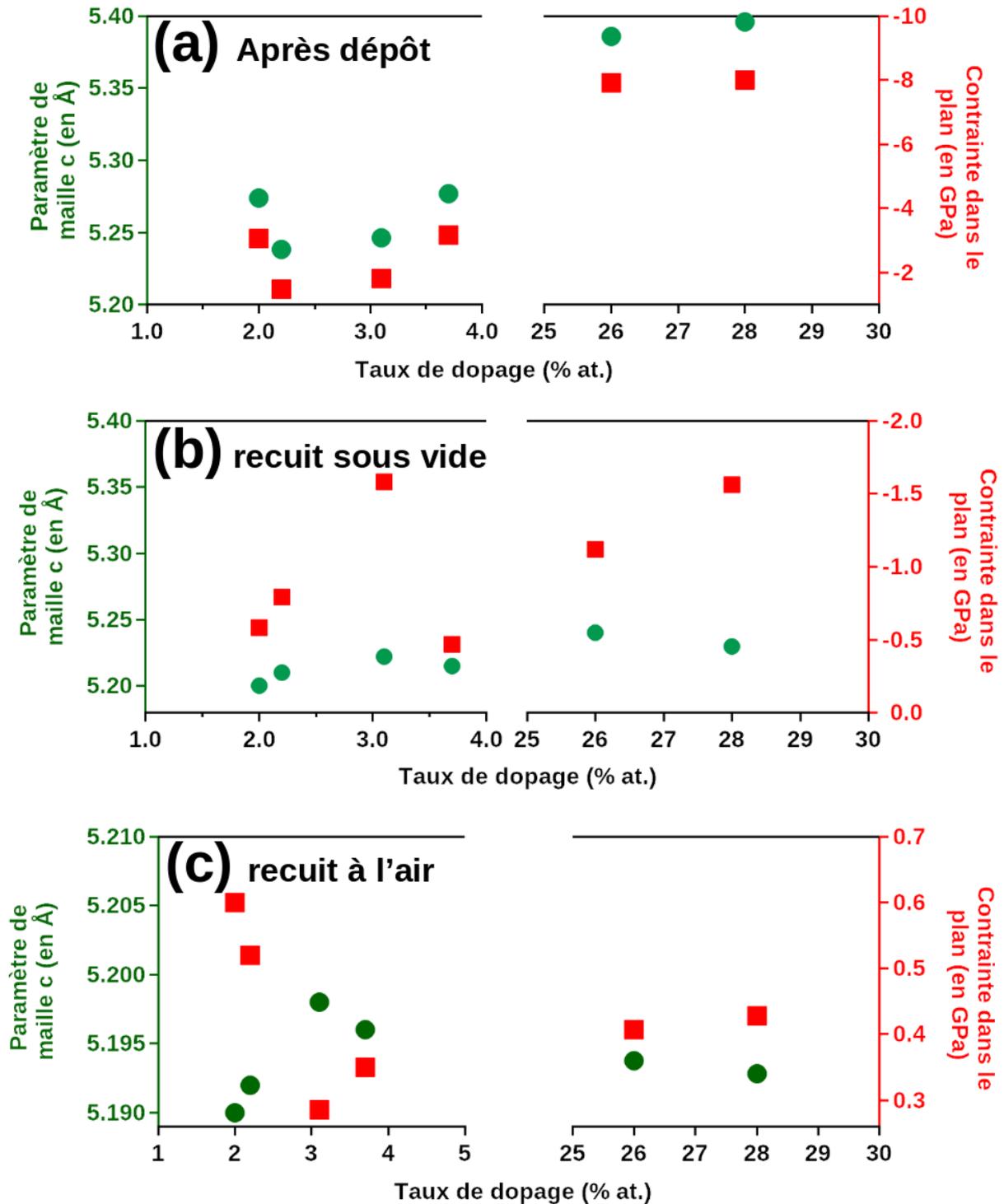


FIGURE 3.3 – Évolution des paramètres structuraux des films minces d'AZO/Si estimés par XRD en fonction de la concentration en Al : (vert) paramètre des maille c ; (rouge) contrainte dans le plan. Échantillons (a) tel que déposés, (b) recuits sous vide, (c) recuits à l'air.

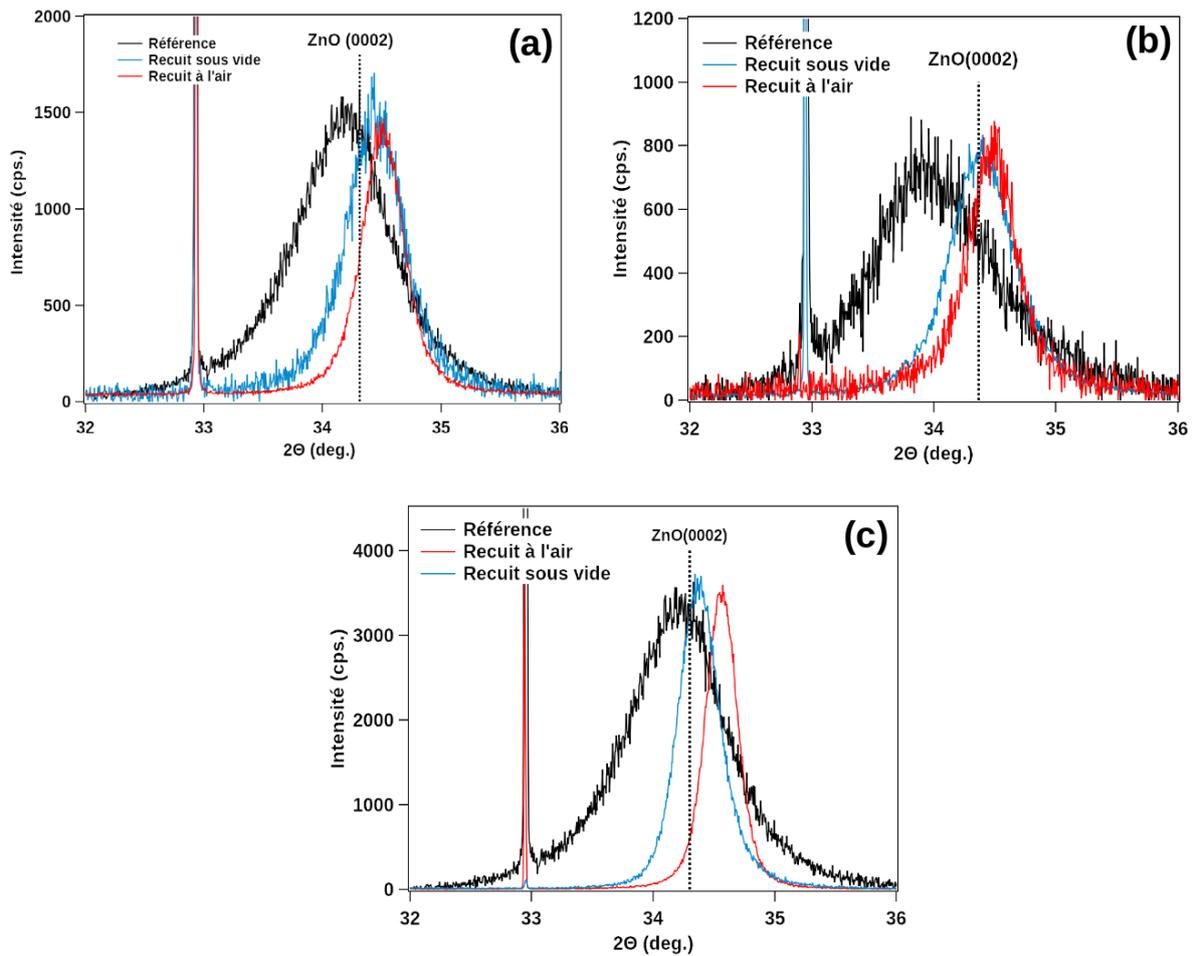


FIGURE 3.4 – Évolution du pic (0002) des films d'AZO après traitement thermique : (a) AZO/Si, cible céramique, 7%at., (b) AZO/Si, cible céramique + O₂, 8%at., (c) AZO/Si, cible métallique, 5%at. Le trait pointillé correspond à la valeur volumique attendue.

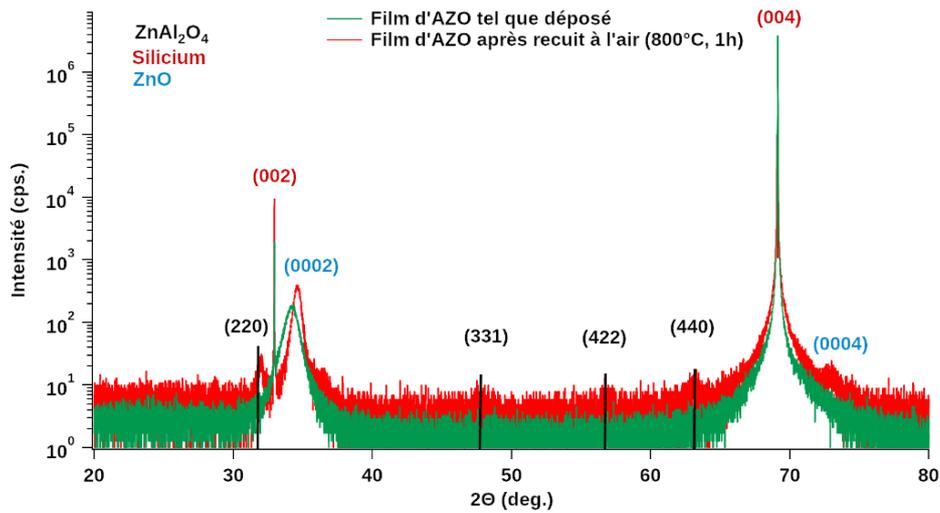


FIGURE 3.5 – Diffractogramme d'un des films d'AZO/Si (2 %at.) après recuit à l'air (800°C pendant 1h) qui met en évidence l'apparition d'une phase ZnAl_2O_4 .

de structure cubique spinelle (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$; paramètre de maille $a = 8.085 \text{ \AA}$; Fig. 3.6) dont les pics les plus intenses sont attendus à $2\theta = 31.9^\circ$ (220), $2\theta = 48^\circ$ (331), $2\theta = 56.7^\circ$ (422) et $2\theta = 63.2^\circ$ (440). Elle est composée d'anions O en empilement cubique faces centrées. Comme dans toutes les autres spinelles dites directes, le cation minoritaire (ici le Zn) se place au sein de sites tétraédriques, tandis que les cations majoritaires (Al) se trouvent dans des sites octaédriques. Cependant, en fonction des échantillons, ces pics de

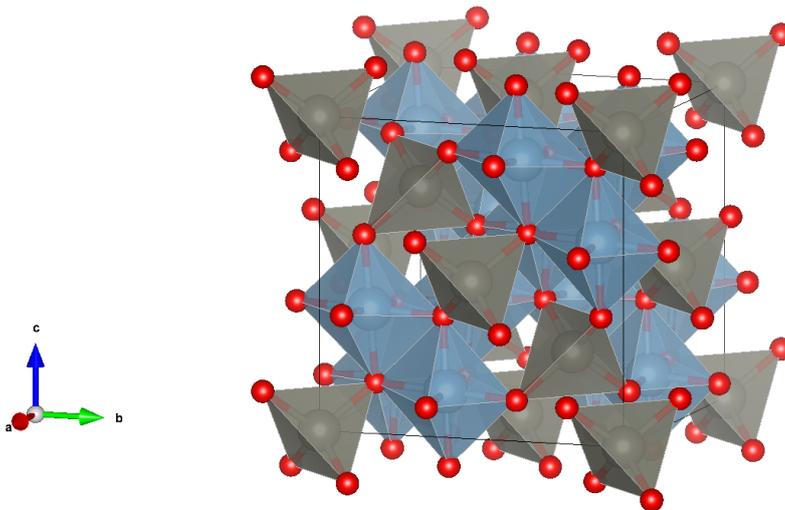


FIGURE 3.6 – Représentation atomique de la gahnite ZnAl_2O_4 de structure cubique spinelle. Les atomes d'Al, Zn et O sont respectivement en bleu, gris et rouge.

diffraction ne sont pas toujours tous détectables. En effet, il est possible, vu les quantités mises en jeu, que cette phase ne soit pas suffisamment cristallisée et/ou que ses cristallites soient trop petits pour être détectés en XRD. On peut ainsi interpréter la relaxation de la compression initiale du film comme une conséquence de la recristallisation de la matrice ZnO mais également comme le résultat de la précipitation de cette phase ZnAl_2O_4 , qui en sortant l'Al de la structure würtzite, lui permet de relaxer la forte contrainte initiale de compression pour passer en légère tension.

L'effet du recuit sous vide ($p < 10^{-6}$ mbar) est quelque peu différent. On note toujours une augmentation de la taille des grains et d'un relâchement des contraintes en compression vers une valeur faible mais toujours négative (Fig. 3.3-a versus b). Cependant, l'amélioration de la cristallinité des films recuits sous vide est moins importante que dans le cas des recuits à l'air, comme il apparaît en comparant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (0002) et la largeur des domaines cohérents (Fig. 3.4, Tab. 3.2). Cette différence peut être attribuée au fait que sous atmosphère réductrice les défauts de stœchiométrie ne peuvent être guéris, voire sont créés (voir Sect. 3.3). De plus, comme les diffractogrammes ne révèlent jamais l'apparition d'une autre phase que le ZnO après recuit sous vide, il semble donc nécessaire d'avoir des conditions oxydantes pour précipiter la phase spinelle ZnAl_2O_4 .

| Cible | Concentration %at. | Taille des domaines cohérents (nm) | Déformation | | Contrainte (GPa) |
|------------------|-----------------------|--|--------------|--------------|---------------------|
| | | | axe c (%) | axe a (%) | |
| Recuit à l'air | | | | | |
| Cér. | 2% | 38 | -0.13 | 0.13 | 0.02 |
| Cér. | 5% | 33 | -0.35 | 0.05 | 0.03 |
| Cér. | 7% | 32 | -0.2 | 0.04 | 0.03 |
| Cér. | 33% | 36 | -1.4 | 0.08 | -3.17 |
| Mét. | 5% | 31.5 | -0.3 | 0.04 | 0.04 |
| Mét. | 20% | 34 | -0.23 | 0.06 | 0.02 |
| Recuit sous vide | | | | | |
| Cér. | 2% | 32.9 | 0.2 | -0.07 | -0.6 |
| Cér. | 5% | 26.4 | 0.3 | -0.13 | -0.8 |
| Cér. | 7% | 21.4 | 0.7 | -0.25 | -0.8 |
| Cér. | 33% | 18.2 | 0.5 | -0.18 | -1.56 |
| Mét. | 5% | 20.5 | 0.2 | -0.03 | -0.5 |
| Mét. | 20% | 19.3 | 0.4 | -0.09 | -1.12 |

TABLE 3.2 – Même légende que Tab. 3.1 pour les échantillons après recuit.

Conclusion

Pour résumer, les films d'AZO sont fortement texturés avec un axe c suivant la normale à la surface, donc la direction de croissance. Ils sont en compression dans le plan ce qui se traduit par une extension du paramètre c hors plan. Si une partie de cette contrainte peut être attribuée au processus de croissance lui-même, elle semble augmenter avec la concentration en Al. Le recuit à l'air induit une recristallisation qui se traduit par une augmentation de la taille des grains mais également une relaxation des contraintes vers une valeur légèrement en tension. Cette évolution se produit en parallèle à la précipitation d'une phase secondaire qui, par XRD, s'apparente à la phase spinelle $ZnAl_2O_4$. Le recuit sous vide, outre une recristallisation, relâche les contraintes, moins fortement que celui en atmosphère oxydante, vers une valeur toujours légèrement en compression. De plus, à l'échelle de la diffraction, aucune précipitation de phase secondaire n'est observée.

3.2.2 Microscopie à force atomique : topographie des films

Sur certains échantillons (Fig. 3.7), des caractérisations par AFM ont été réalisées juste après la synthèse afin d'éviter le vieillissement des films dû à l'interaction avec l'atmosphère, en particulier l'eau. Ces mesures permettent d'estimer la rugosité R_q et la taille moyenne des grains en surface (Tab. 3.3).

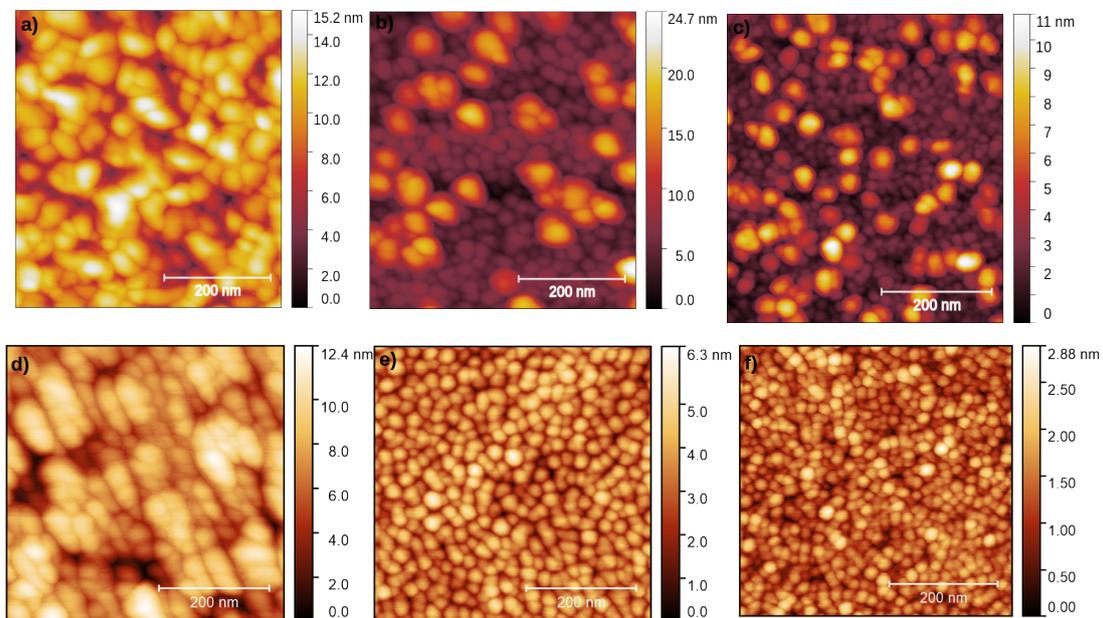


FIGURE 3.7 – Images AFM de films d'AZO/Si : (a) cible céramique, 7 %at., (b) cible céramique + O_2 , 8 %at. , (c) cible métallique + O_2 , 5 %at. Image AFM de films d'AZO/ $ZnO(000\bar{1})$ -O : (d) cible céramique, 7 %at., (e) cible céramique + O_2 , 8 %at., (f) cible métallique + O_2 , 5 %at.

| Échantillons (C_{Al}) | Rugosité moyenne R_q (nm) | Taille des grains (nm) |
|--|-----------------------------|------------------------|
| Echantillons déposés sur Si | | |
| Céramique (7 %at.) | 1.8 | 37 |
| Céramique + O ₂ (8 %at.) | 1.02 | 25 |
| Métallique + O ₂ (5 %at.) | 1.09 | 19 |
| Echantillons déposés sur ZnO(000 $\bar{1}$)-O | | |
| Céramique (7 %at.) | 1.8 | 34 |
| Céramique + O ₂ (8 %at.) | 0.81 | 27.2 |
| Métallique + O ₂ (5 %at.) | 0.38 | 26.8 |

TABLE 3.3 – Caractérisation topographique des films par AFM

On note que la rugosité des films déposés sur Si (1-2 nm) reste modeste par rapport à leur épaisseur d'une centaine de nanomètres. L'ajout d'O₂ lors d'un dépôt à partir d'une cible céramique donne lieu à des grains plus petits. En effet, l'utilisation d'O₂, comme celle d'une cible métallique lors des dépôts par pulvérisation cathodique, permet d'augmenter la vitesse de dépôt donc la densité de grains [22] qui sont alors plus petits. Les dépôts effectués sur substrat ZnO(000 $\bar{1}$)-O présentent les mêmes tendance en fonction de la cible et de l'atmosphère de synthèse. On note cependant une plus grande taille de grains, une rugosité plus faible lors du dépôt réactif et une distribution de tailles plus homogène que sur Si. Ces caractéristiques peuvent être attribuées à l'orientation épitaxiale du film d'AZO observée en XRD. Enfin, la taille des grains estimé en AFM est supérieure à celle obtenue par XRD. Cette divergence, déjà notée dans la littérature [295, 296, 297], est liée au fait que l'AFM ne fournit qu'une information sur la topographie de surface alors qu'à l'inverse, la XRD donne une valeur moyenne sur toute la profondeur du film des domaines cohérents. Cette dernière est inférieure à la taille du grain lui-même en raison de l'élargissement des pics de diffraction dû aux effets de microcontraintes et de mosaïcité. Enfin, il faut également garder à l'esprit que la microstructure du film peut évoluer avec l'épaisseur, tout particulièrement sur le substrat monocristallin.

3.2.3 Microscopie électronique en transmission

Afin de compléter la vision structurale fournie par XRD, des échantillons spécifiques ont été observés en microscopie électronique en transmission en balayage (STEM; voir Sect. 1.4.4). Pour ce faire, des dépôts d'environ 10 nm d'AZO ont été réalisés sur des membranes minces et amorphes de SiN_x par pulvérisation cathodique à partir de deux cibles céramique utilisées lors des dépôts plus épais donnant lieu à un dopage faible (5 %at.) et fort (33 %at.) en valeur nominale dans la cible (Fig. 3.8, (a-d) et (e-h) respectivement). Les mesures ont été réalisées en champ clair (BF) et sombre (HAADF) qui sont, respecti-

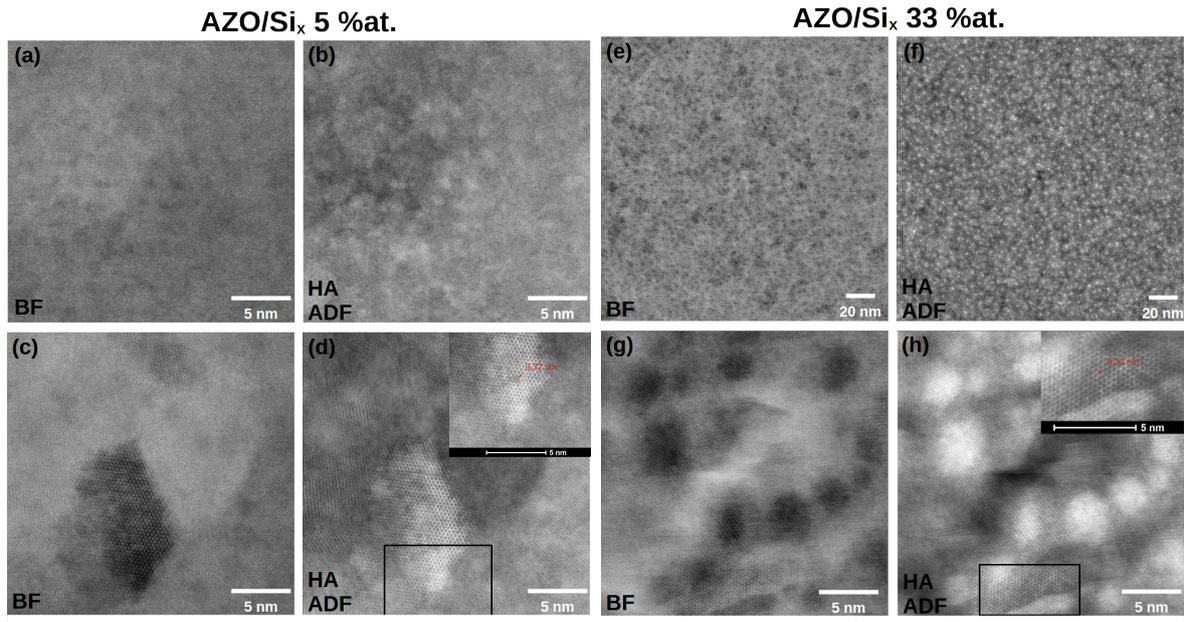


FIGURE 3.8 – Imagerie TEM en mode "bright field" et "high-angle annular dark field" d'un film d'AZO (cible céramique) tel que déposé sur membrane SNi_x : (a-d) 5 %at. et (e-h) 33 %at. Les valeurs de composition sont celles nominales *i.e.* dans la cible.

vement, plus sensibles à l'absorption (donc à l'épaisseur) et à la densité électronique. Elles mettent en évidence des grains d'une taille latérale de l'ordre de 10 nm, ce qui confirme les observations XRD et AFM. Une résolution atomique apparaît dans certains de ces grains qui sont en axe de zone suivant la direction c ; le paramètre de maille mesuré à 3.2 Å correspond bien à celui $a = b$ de ZnO (Fig. 3.8-d,h).

Le recuit à 800°C à l'air induit un fort mûrissement des grains qui ont une taille de l'ordre de 20-30 nm, une amélioration générale de la cristallinité des films et un démouillage partiel. Cependant, apparaissent, essentiellement dans l'échantillon le plus dopé, des grains avec une structure lamellaire (Fig. 3.9-g,h) clairement différente de la matrice de ZnO dont il est plus difficile d'observer des grains en axe de zone. Les distances entre les plans atomiques dans ces structures sont de l'ordre 3.4 Å et pourraient correspondre à la distance entre plans Zn de la structure spinelle ZnAl_2O_4 (3.35 Å). Cette structure rappelle fortement la structure homologue $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et lamellaire évoquée par Yoshioka *et al.* [184, 206] (Fig. 2.13).

Sur les mêmes échantillons, des cartographies élémentaires en émission X ont été réalisées (Fig 3.10). A l'issue des recuits, au-delà d'un changement de morphologie qui apparaît en HAADF, aucun phénomène clair d'agrégation de l'Al n'apparaît ce qui laisse penser que cet élément ne se concentre pas spécifiquement dans des précipités localisés et reste

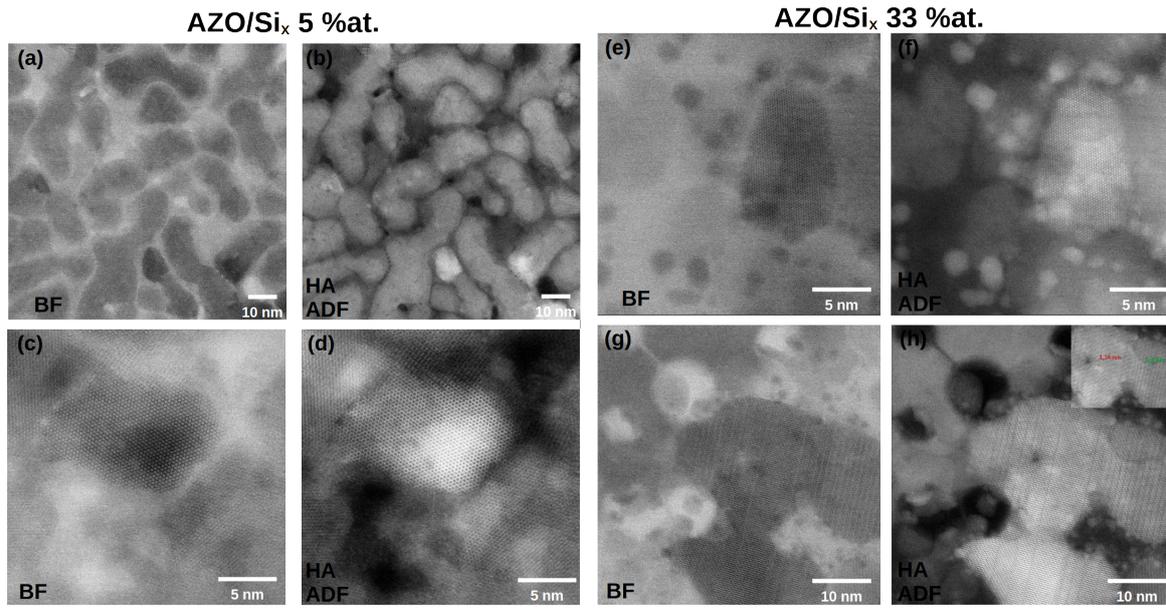


FIGURE 3.9 – Identique à Fig. 3.9 mais après recuit (800° sous air) : (a-d) 5 %at. et (e-f) 33 %at.

distribué de manière homogène dans la couche et probablement en surface des grains.

3.3 Spectroscopie de photoémission et chimie des films

Les films d'AZO ont également été analysés par photoémission. Cette technique étant sensible à la surface du film, un recuit basse température sous vide (150°C pendant 15 min) a été réalisé avant chaque mesure. Cette procédure permet de désorber une partie des espèces carbonées et l'eau (dues à la contamination atmosphérique) qui peuvent biaiser les interprétations. Les balayages larges (Fig. 3.11) ne font apparaître que les pics de niveaux de cœur du Zn (Zn 2s, Zn 2p, Zn 3s, Zn 3p), de l'O (O 1s), de l'Al (Al 2p et Al 2s), ainsi qu'un pic C 1s qui correspond aux espèces carbonées résiduelles. A cela s'ajoute les transitions Auger du Zn (LMM) et de l'O (KLL). Aucune trace d'autre impuretés, en particulier d'Ar implanté, n'a été vue, mis à part l'H qui ne peut être détecté avec cette technique mais qui est connu pour participer à la conductivité dans le ZnO (Sect. 2.2.1).

Terminaison des films

En mesurant la bande de valence en XPS, et en la comparant à celle de monocristaux à faces polaires (0001)-Zn et (000 $\bar{1}$)-O, il est possible de connaître la terminaison des films d'AZO [125]. En effet, la face terminée (0001)-Zn présente une exaltation du pic autour de 5 eV en énergie de liaison par rapport à l'orientation (000 $\bar{1}$)-O [298, 299, 300]. Malheureusement, contrairement à l'étude faite dans la thèse d'E. Chernysheva [21] sur

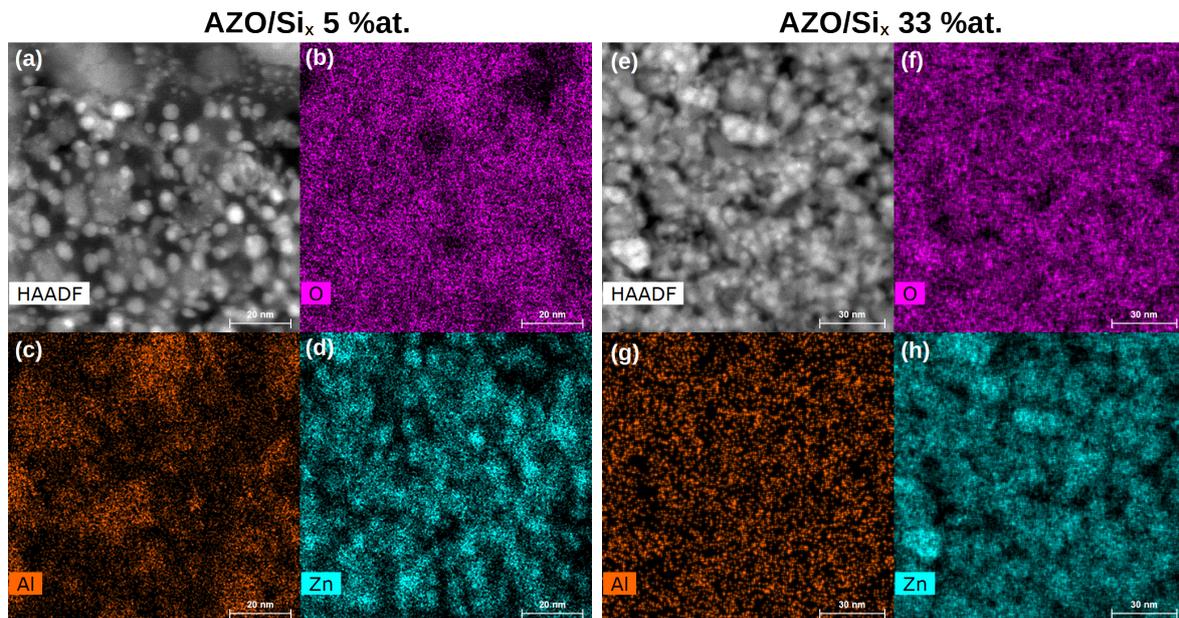


FIGURE 3.10 – Cartographie élémentaire (EDX) Al, Zn, O et imagerie d'AZO/SiN_x après recuit (800° sous air) : (a-d) 5 %at. et (e-f) 33 %at.

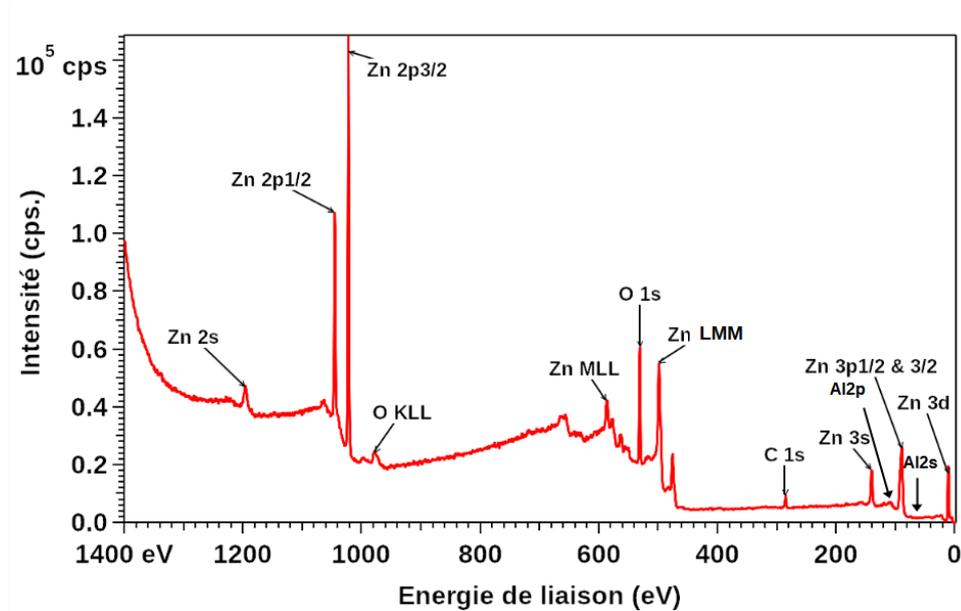


FIGURE 3.11 – Spectre large de photoémission de films d'AZO/Si. Les pics des niveaux de cœur et les transitions Auger sont indiqués sur la figure.

des films plus minces de ZnO pur, les bandes de valence mesurées sur des dépôts sur Si ne présentaient pas un rapport signal/bruit suffisant pour confirmer ou infirmer la présence de ce pic caractéristique de la terminaison. La mesure a donc été réalisée sur des films sur substrats monocristallins ZnO(0001)-Zn (Fig. 3.12). La comparaison aux substrats nus montre clairement une orientation (000 $\bar{1}$)-O sur les films d'AZO en contradiction avec celle du substrat. Par contre, ce résultat est en accord avec le diagramme de terminaison de ZnO établi dans Ref. [21] sur Si en fonction de la tension appliquée à l'échantillon et de la température.

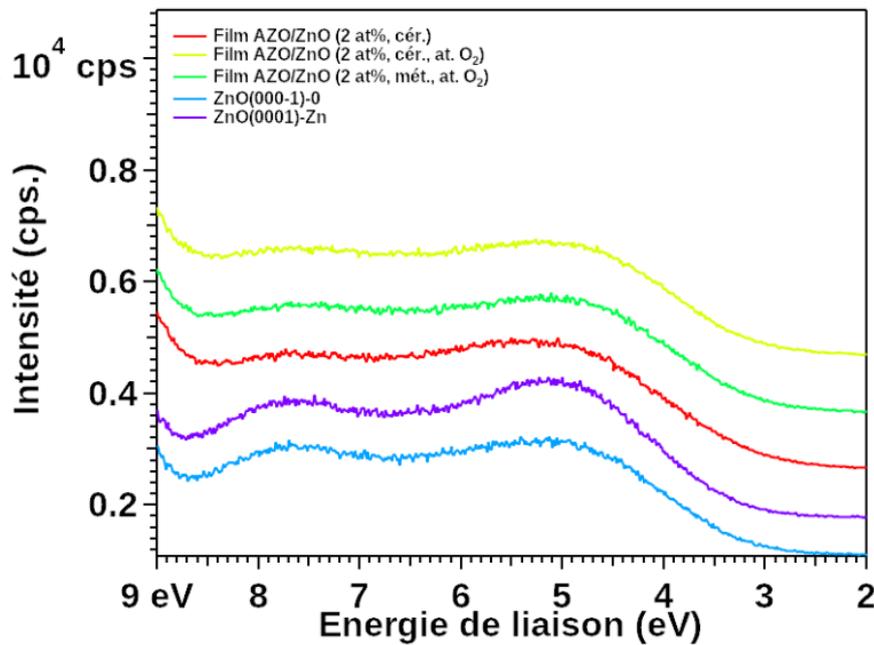


FIGURE 3.12 – Comparaison des bandes de valence des échantillons AZO sur ZnO(0001)-Zn et de monocristaux de référence.

État chimique du zinc

En théorie, à partir des positions en énergie de liaison (E_B) des pics de photoémission, il est possible de connaître l'état chimique des éléments d'intérêt. Cependant, sans évoquer la problématique de courbure de bande du semi-conducteur, la position des niveaux de cœur varie très peu dans le cas du Zn entre l'état métallique et oxydé comme montré par l'analyse des bases de données (Fig. 3.13). Pour étudier la chimie du Zn, il est donc préférable de se fier à la position du pic Auger Zn LMM, qui, en impliquant deux niveaux de cœur 3d du Zn sensibles à la bande de valence, voit sa forme et sa position (-4 eV en énergie de liaison) changer drastiquement, lorsque le Zn passe de l'état métallique à l'état oxydé (Fig. 3.14).

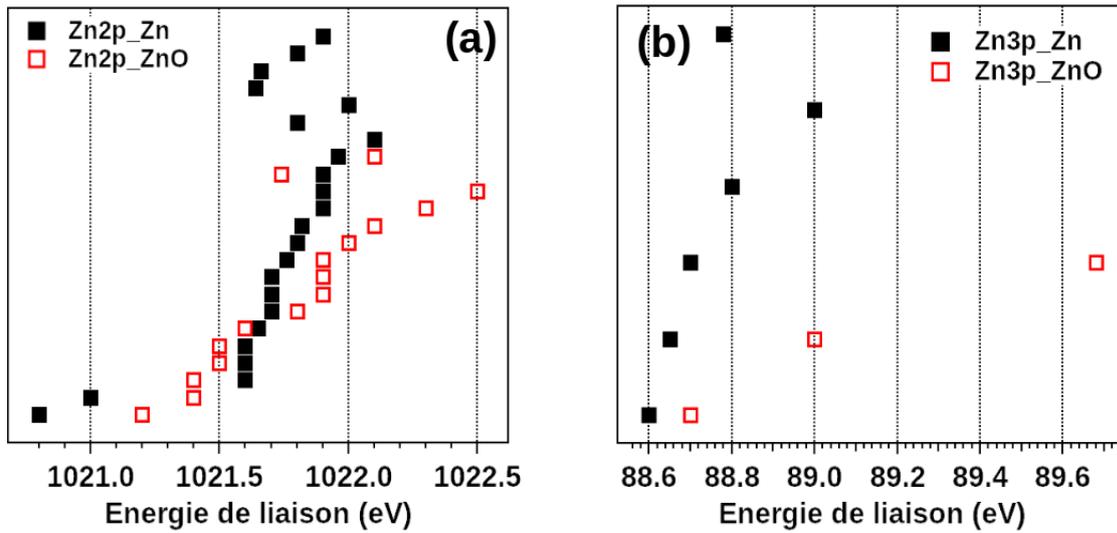


FIGURE 3.13 – Variation de la position en énergie de liaison des pics de photoémission du Zn entre l'état métallique et l'état oxydé d'après les bases de données [301, 302, 303, 304] : (a) Zn 2p_{3/2}, (b) Zn 3p_{3/2}.

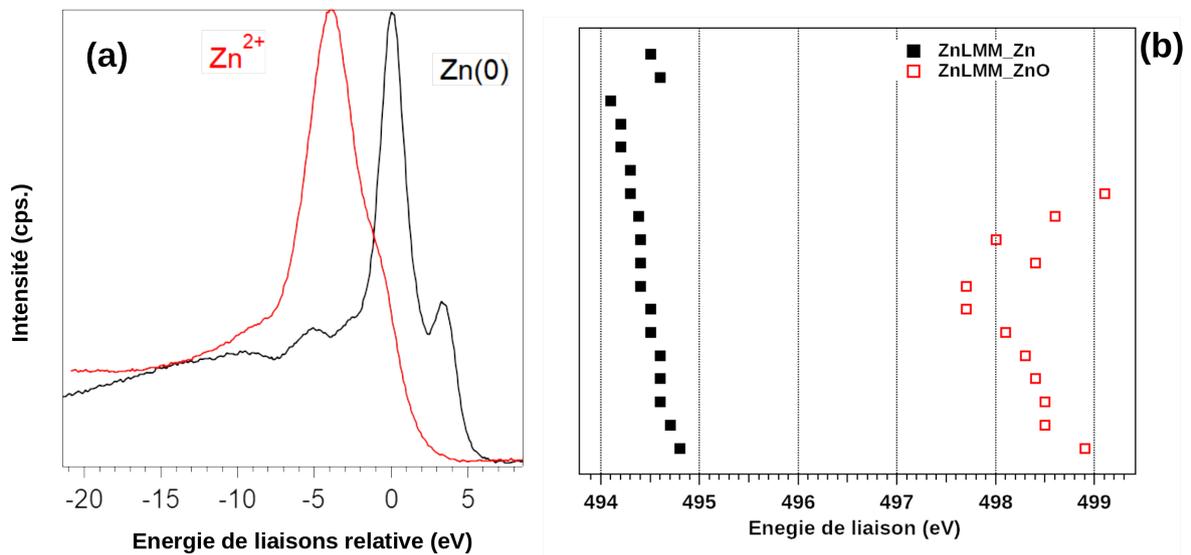


FIGURE 3.14 – (a) Comparaison des spectres Auger Zn LMM du Zn métallique (noir) et d'un monocristal de ZnO (rouge). D'après Ref. [305]. (b) Compilation des bases de données [301, 302, 303, 304] sur la position en énergie de liaison entre Zn⁰ et Zn²⁺ pour la transition Auger Zn LMM.

A première vue, la comparaison de la forme et de la position du pic Auger Zn LMM avec la référence monocristalline de ZnO (Fig. 3.15) montre, sans surprise, que la plupart du Zn des films d'AZO se trouve sous forme oxyde. Cependant, un épaulement caractéristique de Zn^0 apparaît sur la partie de basse énergie de liaison (494 et 497 eV) entre la référence monocristalline et les films synthétisés à partir d'une cible céramique sans oxygène ou d'une cible métallique. Il correspond donc à des défauts d'oxydation du Zn [lacune d'O (V_O) ou interstitiels de Zn (Zn_i)] qui sont courants dans ZnO (Sect. 2.2.1). Son aire représente environ 9 % de l'aire totale du pic. A noter que ce défaut de stœchiométrie n'apparaît pas pour des couches synthétisées à partir d'une cible céramique avec ajout d' O_2 .

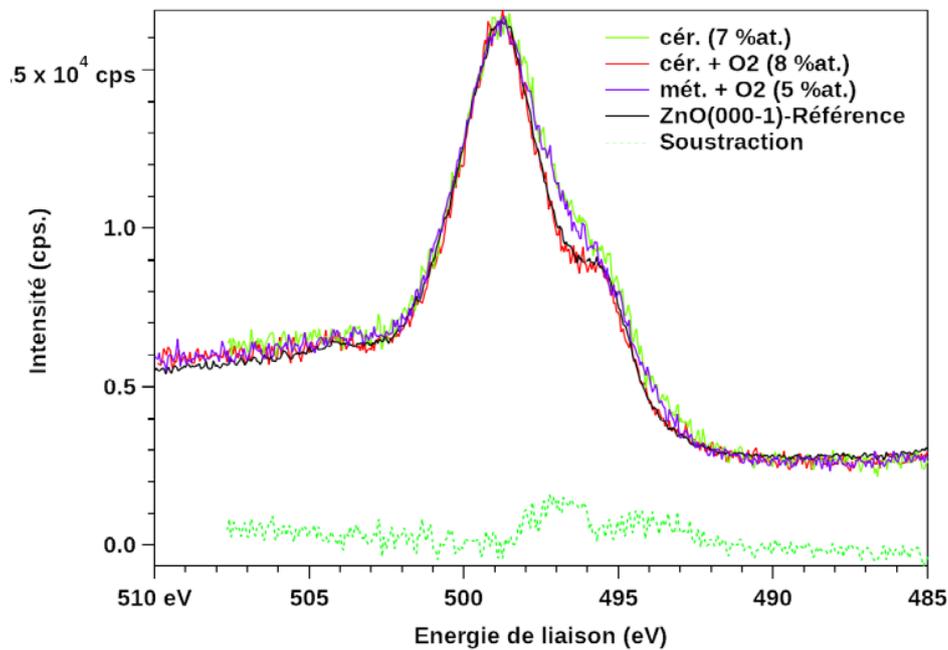


FIGURE 3.15 – (a) Pic Auger Zn LMM correspondant à différents films d'AZO/Si et une référence monocristalline ZnO(000 $\bar{1}$)-O. Le spectre différence entre la référence monocristalline et les films AZO/Si apparaît en pointillé.

Estimation de la stœchiométrie

Pour confirmer cela, la stœchiométrie de la surface des films a été estimée à l'aide des aires sous les pics de niveau de cœur Zn 3p ($E_B = 91$ eV), O 1s ($E_B = 531$ eV) et Al 2s ($E_B = 118$ eV) mesurées avec une émission normale ($\Phi = 0^\circ$) à la surface pour maximiser la profondeur sondée (Fig. 3.16-a). La procédure est décrite Sect. 1.3.2 et implique, outre la soustraction du fond continu inélastique [34] pour calculer les aires élastiques,

des corrections liées aux libres parcours moyens inélastiques des photoélectrons [31], aux sections efficaces de photoionisation des niveaux de cœur [29] et à la fonction de réponse de l'appareil [30] (voir Annexe). Bien que le pic Zn 2p ($E_B = 1022$ eV) soit plus intense, il est préférable d'utiliser le niveau Zn 3p car sa proximité en énergie cinétique avec l'Al 2s et l'O 1s minimise l'erreur introduite par la correction de la fonction réponse de l'analyseur [30]. L'estimation de la stœchiométrie se fait dans l'hypothèse d'un alliage $Zn_xO_yAl_z$ où les éléments sont répartis de façon homogène. L'épaisseur de la couche étant bien plus grande que le libre parcours moyen des photoélectrons (quelques nanomètres), l'hypothèse sous-jacente d'un matériau semi-infini est parfaitement justifiée. Il faut cependant garder à l'esprit que la préparation des échantillons (recuit à 150°C sous vide) ne permet pas de faire désorber toutes les espèces carbonées (présence de C 1s) et les groupements hydroxyles qui contiennent de l'O ; sa proportion sera donc nécessairement surestimée et ceci d'autant plus en émission rasante.

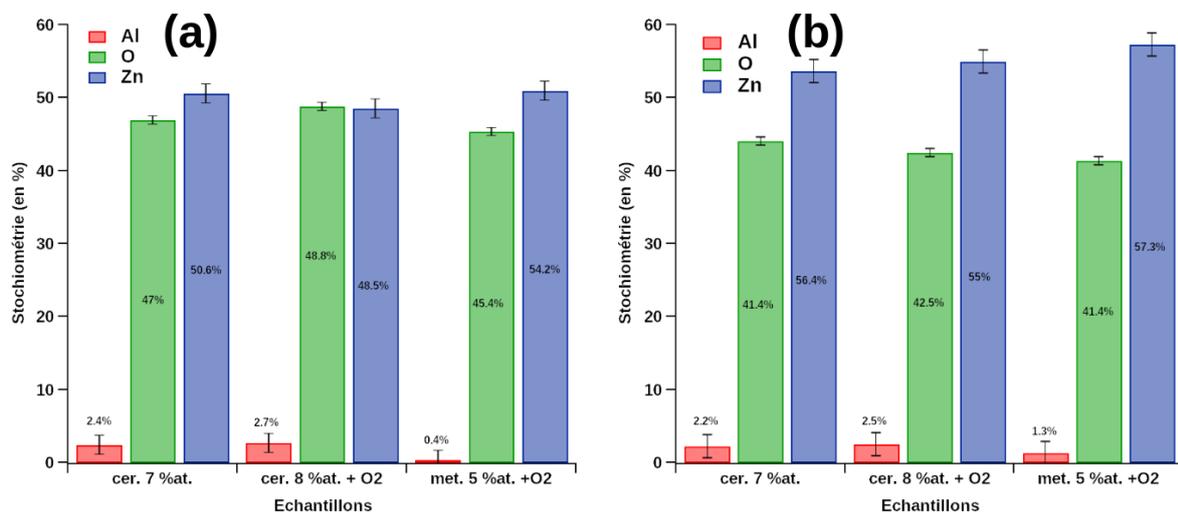


FIGURE 3.16 – Estimation de la stœchiométrie des films d'AZO/Si tels que synthétisés pour différentes conditions de dépôt [cible métallique (5 %at.)/céramique avec/sans ajout d'O₂ (7/8 %at.) lors de la croissance]. Mesures en émission : (a) normale $\Phi = 0^\circ$ et (b) rasante $\Phi = 70^\circ$.

Les films synthétisés à partir de la cible métallique et céramique sans ajout d'O₂ présentent un net excès de Zn. Cette observation va à l'encontre d'une surestimation de la présence d'O en surface due à une couche de contamination ou d'hydroxylation. Cette sous-stœchiométrie en O est cohérente, (i) avec la littérature [75], qui reporte très souvent la présence de V_O ou Zn_i lors des synthèses par pulvérisation cathodique et (ii) avec l'épaule observé pour ces échantillons sur le pic Auger Zn LMM (Fig. 3.15). On notera également que la concentration en Al estimée par XPS sur le film synthétisé à

partir de la cible métallique est très différente de celle obtenue pour les échantillons issus des cibles céramique et diverge fortement de l'estimation faite par micro-sonde *i.e.* 0.4 au lieu de 2 %at. Cette différence peut s'expliquer par la différence de profondeur sondée entre XPS (quelques nanomètres) et par micro-sonde X (toute la couche).

Pour s'en assurer, les mesures en géométrie d'émission rasante ($\Phi = 70^\circ$; Fig. 3.16-b) permettent d'exalter le signal de surface en faisant croître le trajet des photoélectrons dans le matériau. On observe une sous-stœchiométrie du film en O accrue, mais cette fois également pour l'échantillon synthétisé à partir d'une cible céramique avec un apport d'O₂. Cette observation va à l'encontre de la terminaison O du film vue dans la bande de valence et la problématique de la contamination de surface. Alors que les films fabriqués à partir d'une cible céramique semblent de composition homogène en Al entre mesures en émission normale et rasante, la couche synthétisée avec une cible métallique semble enrichie en Al en surface (1.3 %-at.) ce qui signifie que dans ce cas l'Al subit un phénomène de ségrégation en surface. De plus la valeur se rapproche de l'estimation par micro-sonde. L'origine de ces observations reste inexpliquée.

Effet des recuits haute température

Par la suite, l'effet des recuits à haute température (800°C-1 h) sur la stœchiométrie de ces films, en particulier la concentration en Al, a été analysée. Deux atmosphères très différentes en terme de conditions d'oxydo-réduction ont été explorées : l'air (Fig. 3.17-a) ou le vide ($p < 10^{-6}$ mbar)(Fig. 3.17-b).

Après un recuit à l'air donc en atmosphère oxydante, le film retrouve une stœchiométrie très proche de 1:1 pour le ratio Zn:O et des concentrations en Al très voisines de celles déterminées par microsonde (Fig. 3.17-a). Outre une recristallisation du film (Sect. 3.2.1), le recuit sous air induit donc une disparition des V_O ou Zn_i ; ce changement de stœchiométrie est également visible sur l'évolution du pic Auger (Fig. 3.18). De plus, même si une phase secondaire ZnAl₂O₄ semble précipiter comme détectée en XRD, les mesures angulaires en photoémission (Fig. 3.17-b) ne mettent pas évidence un gradient de concentration entre la surface et le volume donc une ségrégation marquée en surface de l'Al. La concentration semble homogène pour tous les échantillons.

Après un recuit effectué sous vide (Fig. 3.17-b,d), le comportement en terme de stœchiométrie est assez différent. Elle se caractérise par une diminution nette de la concentration en Zn accompagnée d'une augmentation de celle de l'Al et de l'O. Il semble que le recuit sous vide provoque une évaporation du Zn⁰ (dont la pression de vapeur est très forte à ces températures [306]) pour passer à une sur-stœchiométrie en O qui conduit à un profil Auger Zn LMM proche de celui du monocristal (Fig. 3.18). Ce phénomène s'accompagne également d'un enrichissement mesurable de l'Al en surface comme le montre les mesures

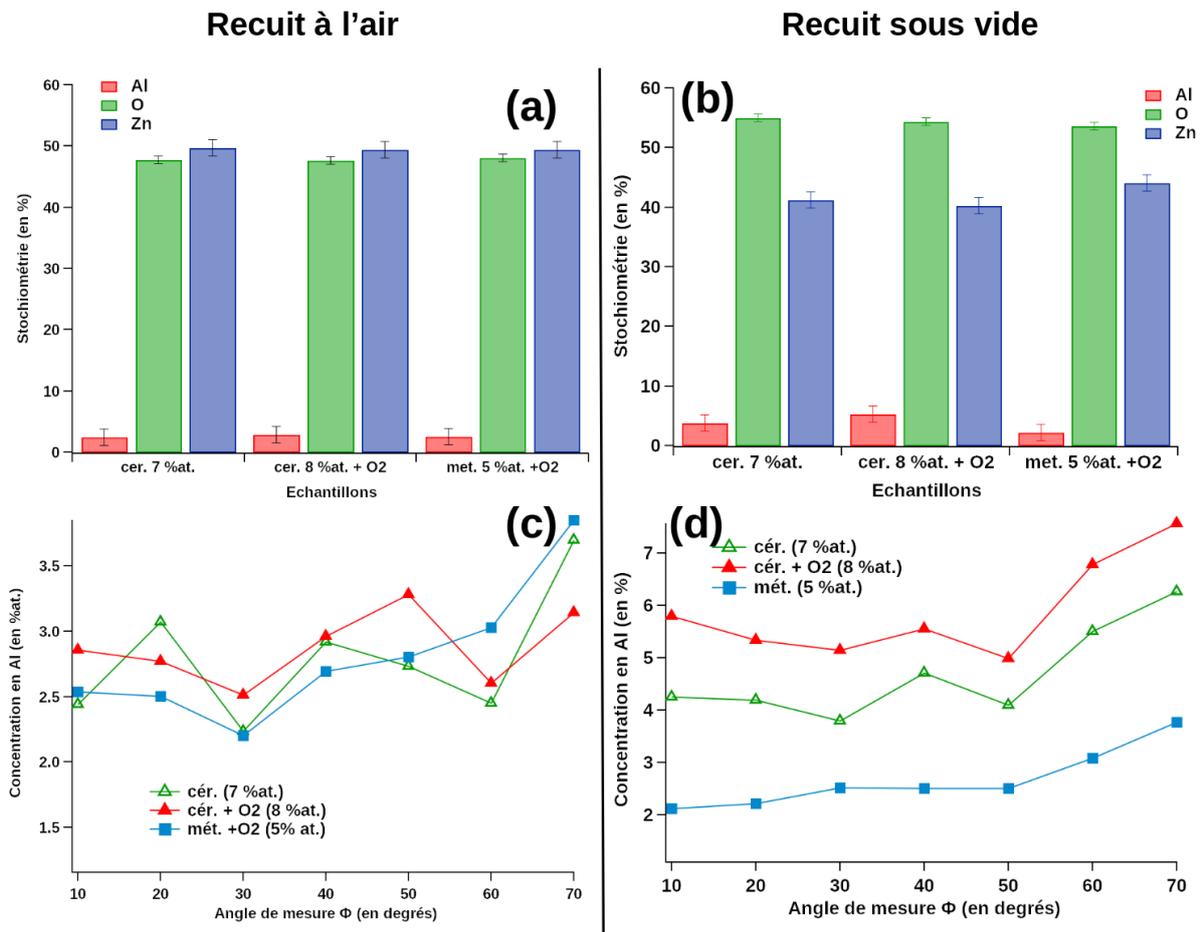


FIGURE 3.17 – Estimation de la stœchiométrie $Zn_xO_yAl_z$ des films d'AZO/Si après recuit pour différentes conditions de synthèse [cible métallique/céramique; 5%at. (valeur nominale cible) avec/sans ajout d' O_2] après recuit (a)(c) à l'air ($800^\circ-1$ h) et (b)(d) sous vide. (a)(b) Stœchiométrie $Zn_xO_yAl_z$ du film obtenue en émission normale et (c)(d) variation angulaire de la concentration en Al.

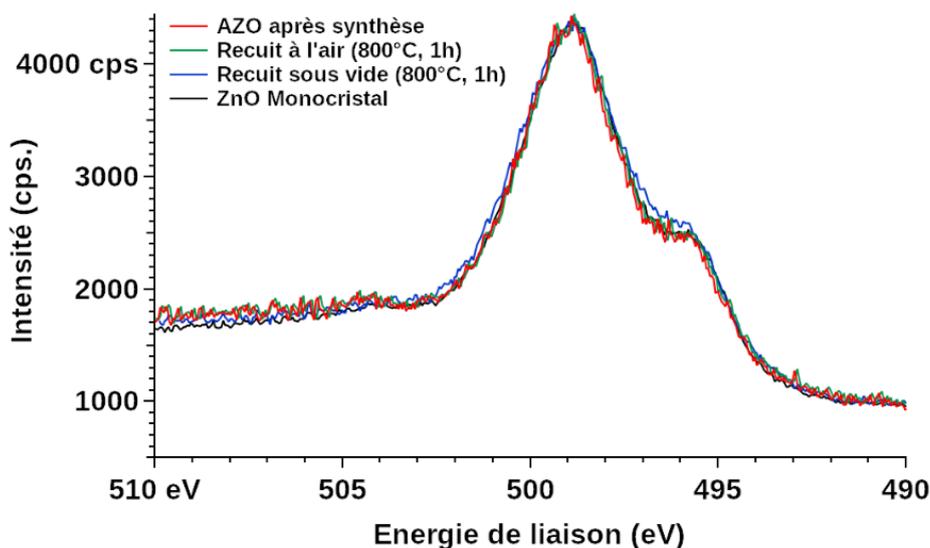


FIGURE 3.18 – Evolution du pic Auger Zn LMM avant et après recuit (800°C, 1 h) pour un film AZO/Si (céramique 7 %at.).

angulaires (Fig. 3.17-d). Au vu de la sensibilité à la surface de l’XPS (quelques nm), ce changement de composition et cette réduction sous vide pourraient être simplement limités à l’extrême surface ou sur une profondeur limitée. Les mesures XAS en fluorescence présentées par la suite et qui sont sensibles au volume de la couche montre, à l’inverse, clairement l’absence totale de changement de l’environnement de l’Al lors du recuit réducteur.

Conclusion

En résumé, la photoémission a révélé un défaut de stoechiométrie en O dans les films d’AZO après synthèse. Cette légère réduction est absente dans les dépôts réalisés à partir d’une cible céramique avec ajout d’O₂. Les cibles métalliques semblent produire des films où l’Al est distribué de manière inhomogène, l’extrême surface étant moins riche que le reste du film. Les études menées après les recuits haute température mettent en lumière des divergences de comportement en fonction de l’atmosphère. Le recuit oxydant à l’air permet de guérir les écarts de stoechiométrie et de répartition de l’Al dans les films ; ils favorise également la précipitation d’une phase spinelle ZnAl₂O₄ d’après la XRD. Quant au recuit en atmosphère réductrice sous vide, à l’échelle sondée par la photoémission, il engendre une désorption d’une partie du Zn, une forte réduction de la surface du film et une ségrégation de l’Al en surface.

3.4 Mesures de résistivité en température

Les propriétés de transport électrique d'AZO sont des caractéristiques importantes dans les applications de ce matériau. Dans un semi-conducteur dopé n comme AZO, la conductivité $\sigma = ne\mu$ est non seulement liée à la densité de porteurs n , qui suit en général un comportement d'Arrhenius en température avec un énergie d'activation E_a qui dépend de la position en énergie du niveau de dopant par rapport à la bande de conduction, mais également à leur mobilité μ . Cette dernière $\mu = e\tau/m^*$ est pilotée par la masse effective du porteur m^* mais surtout par tous les mécanismes de collisions qui interviennent dans le temps de relaxation τ . Additifs d'après la règle de Matthiessen, ils font intervenir tous les écarts au réseau cristallin parfait comme les défauts ponctuels (comme les dopants ou les défauts intrinsèques) ou étendus (dislocations ou joints de grains) mais également les vibrations de réseau (phonons). La valeur de la résistivité $\rho = 1/\sigma$ est donc un bon indicateur qui permet de comparer les échantillons entre eux.

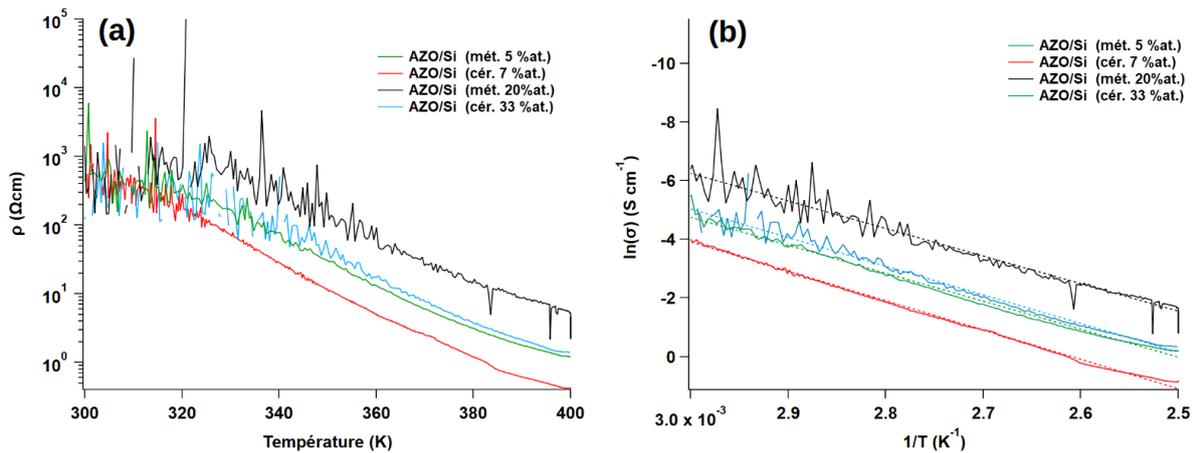


FIGURE 3.19 – (a) Mesure de résistivité en température des différents films d'AZO déposés sur silice amorphe. (b) Représentation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et son ajustement linéaire en pointillé pour estimer une énergie d'activation.

Des mesures de résistivité en conditions de Van der Pauw [307] ont été réalisées en fonction de la température (300-400 K) sur des films minces déposés sur silice amorphe (Fig. 3.19). Ce substrat isolant massif a été choisi pour s'affranchir de la contribution de volume sur Si ou ZnO monocristallin et ne mesurer que le transport dans la couche. Les valeurs de résistivité obtenues à température ambiante sur les films ($\rho \sim 10^3 \Omega\text{cm}$) sont dans la fourchette des valeurs de la littérature ($10^{-3} - 10^6 \Omega\text{cm}$) [175, 263, 308, 262] dont l'amplitude s'explique, au-delà du dopage, par la grande sensibilité de la mobilité électronique à la densité de défauts des films considérés. Les courbes de résistivité ne

| Echantillons Cible/dopage | Résistivité à 400 K (Ω .cm) | Energie d'activation (eV) |
|------------------------------|--|------------------------------|
| Mét. 5 %at. | 1.2 | 0.81 ± 0.01 |
| Cér. 7 %at. | 0.43 | 0.86 ± 0.01 |
| Mét. 20 %at. | 5 | 0.82 ± 0.01 |
| Cér. 33 %at. | 1.4 | 0.84 ± 0.01 |

TABLE 3.4 – Mesure de résistivité en température et estimation de l'énergie d'activation.

respecte pas la hiérarchie du dopage, les plus résistives étant les plus dopées (Fig. 3.19-a). De plus ρ baisse en fonction de la température ce qui va à l'encontre d'une diminution de μ sous l'effet de la diffusion des électrons par les phonons. Cela signifie donc que la densité de porteurs doit augmenter avec la température donc que tous les dopants ne sont pas activés à température ambiante. L'évolution de la conductivité en fonction de la température a été ajustée par une loi d'Arrhenius $1/\rho = \sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$ pour en tirer un énergie d'activation apparente E_a (Fig. 3.19-b ; Tab. 3.4). Entre les échantillons, il n'y a pas de variation flagrante d' E_a en fonction de la concentration d'Al. Comme, pour la valeur de résistivité, cette énergie d'activation se trouve dans la fourchette des différentes études menées sur ce type de film (0.01 – 3 eV [309, 310, 311]). Dans notre cas, en l'attribuant à une augmentation de n , elle correspond donc à des dopants profonds. La formation de complexes entre l'Al et les défauts intrinsèque de ZnO a été évoquée dans la littérature pour expliquer le phénomène [312, 3] (Sect. 2.3.2). Ce point fait l'objet de l'étude XAS qui va suivre. On peut également mettre en avant l'effet de l'hydrogène présent dans les films, qu'il est difficile de quantifier et qui peut avoir un effet important sur la conductivité comme évoqué Sect. 2.2.1.

3.5 L'environnement local de l'Al dans les films d'AZO vu par XAS

L'environnement local de l'Al dans AZO et son évolution en fonction des conditions de synthèse ont été sondés par spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'Al. Pour cela, nous avons analysé de façons séparées la partie proche du seuil (XANES ; Sect. 3.5.1) et de celle des oscillations EXAFS (Sect. 3.5.3). Mis à part une comparaison avec des échantillons référence, des simulations *FDMNES* de spectres XANES (Sect. 3.5.2) obtenues à partir de configurations atomiques relaxées en calcul DFT ont permis de tester différentes hypothèses d'environnement de l'Al. Ces dernières ont également été comparées à l'EXAFS expérimental dans l'espace radial $\chi(R)$ qui permet d'avoir accès à la seconde sphère de coordination de l'Al.

3.5.1 Analyse qualitative du spectre XANES

Pour tous les échantillons tels que synthétisés, quel que soit le mode de dépôt (cible céramique/métallique avec/sans ajout d'O₂), la concentration en Al (2-33 %at.) et le substrat, leurs spectres XANES sont extrêmement similaires. Après le traitement des données brutes pour en extraire $\mu(E)$, l'enveloppe du spectre (Fig. 3.20) est caractérisée par trois pics, un à 1565 eV (A), un second plus intense vers 1570.6 eV (B) et enfin un plus large à 1581.3 eV (C). Cette forme globale est caractéristique d'un environnement de type tétraédrique pour l'Al, comme le montre la comparaison avec des structures analogues connues tel que l'AlN würtzite (Fig. 3.20). Cette simple comparaison laisse supposer que l'Al vient se placer préférentiellement en substitution du Zn (Al_{Zn}), sans modifier la structure cristallographique würtzite et sans précipiter de phases secondaires. Cette conclusion est en accord avec la littérature (Sect. 2.3) qui a depuis longtemps mis en évidence la position en substitution de l'Al [4, 2, 188]. Comme montré par la suite, le plus étonnant est l'absence d'évolution claire du spectre, en particulier en fonction du taux d'Al jusqu'à des valeurs se rapprochant plus de l'alliage que du dopage.

Comparaison avec les échantillons de référence

Dans un premier temps, plusieurs échantillons de référence ont été mesurés par XAS : (i) une poudre et un monocristal α -Al₂O₃ (corindon) et un film d'alumine amorphe déposé par pulvérisation cathodique (Fig. 3.21), (ii) des poudres de ZnAl₂O₄ de structure spinelle (Fig. 3.6) essentiellement pour comparer aux échantillons d'AZO après recuit. Dans ces composés, comme la quantité absolue d'Al est bien plus élevée que dans les films, l'auto-absorption qui consiste en la réabsorption d'une partie des photoélectrons peut modifier

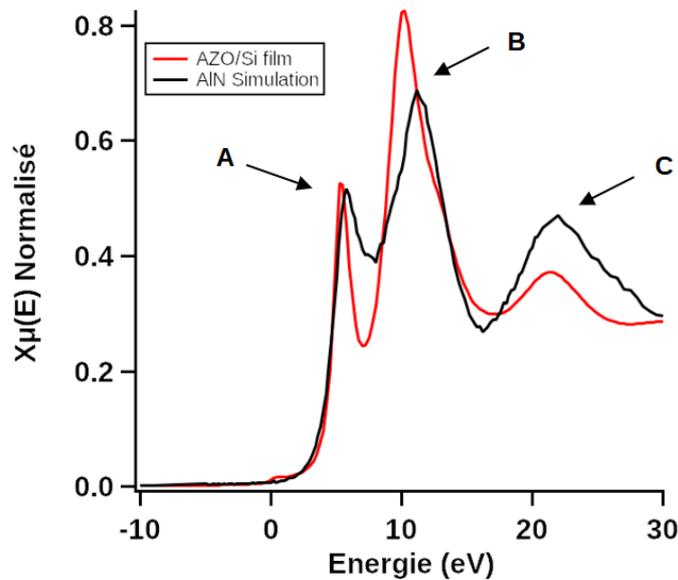


FIGURE 3.20 – XANES au seuil K de l’Al : spectre typique de tous les films minces de cette étude (ici AZO/Si à partir d’une cible céramique 7 %at.) et simulation *FDMNES* pour l’AlN structure würtzite.

la forme du spectre. Elle a été systématiquement corrigée à l’aide de l’algorithme implémentée dans le logiciel *Athena*, qui se base sur le travail de Booth et Bridges [313].

Tout d’abord, le spectre typique AZO diffère fortement de celui d’ α - Al_2O_3 où l’Al est placé au sein de sites octaédriques uniquement. Cette comparaison exclut d’emblée la précipitation massive d’ Al_2O_3 en particulier à fort dopage. On notera que la nature d’alumine (film, monocristal ou poudre) joue également sur l’enveloppe du spectre. En effet, pour le film amorphe déposé par pulvérisation cathodique, un décalage de la position du seuil de -3 eV est observé et le spectre est globalement moins structuré que celui de la poudre ou du monocristal. Ces différences sont explicables par le caractère amorphe du film et de la présence dans celui-ci d’Al en sites tétraédriques [314]. Pour le monocristal, un effet d’anisotropie cristalline doit aussi être pris en considération (voir Sect. 3.5.1).

Pour obtenir des références de gahnite (ZnAl_2O_4 , structure spinelle), une poudre a été synthétisée par chimie douce en suivant le protocole décrit par Battiston *et al.* [315]. Celui-ci consiste à mélanger un sel de nitrate d’aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (11 g dans 20 mL) et un sel de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (30 g dans 20 mL) dans une solution aqueuse d’ammoniaque ($[\text{NH}_3] = 28\%$). Une fois filtrée et séchée, la poudre obtenue est ensuite recuite à l’air à 750°C pendant 3 h. La caractérisation par XRD (Fig. 3.22-a) a bien confirmé la

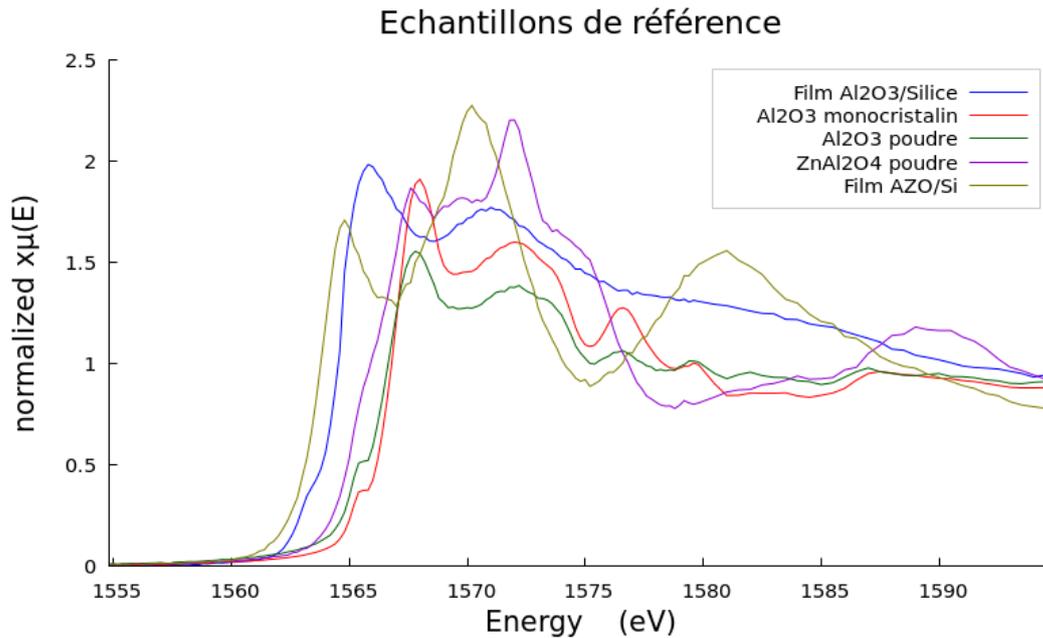


FIGURE 3.21 – Comparaison des spectres XANES au seuil K de l'Al entre AZO et différentes références (Al_2O_3 , ZnAl_2O_4).

présence du composé gahnite et l'absence d'impuretés. Cependant, un affinement Rietveld (G. Rousse, Collège de France) a mis en évidence un phénomène d'inversion des sites cationiques. Cette inversion, qui est un phénomène courant dans la structure spinelle [316], consiste en un échange d'une partie des cations en site octaédrique (Al) et de ceux en site tétraédrique (Zn). Le taux d'inversion a été estimé autour de 30 % d'Al en site tétraédrique dans notre échantillon. La largeur des pics atteste de la formation de cristallites de petites tailles (~ 10 nm) liée à la méthode de synthèse à basse température. Pour tenter de réduire le taux d'inversion dans cette poudre, nous avons procédé à un recuit à 1000°C pendant 4 h. Cependant, le diffractogramme réalisé après ce traitement thermique révèle la précipitation d' Al_2O_3 ce qui rend difficile l'utilisation de cette poudre comme référence en XAS. Dans un second temps, pour s'affranchir de ce problème d'inversion, une synthèse céramique de ZnAl_2O_4 à haute-température par frittage a été tentée. Elle consiste à mélanger des poudres de ZnO würtzite et d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en quantités stœchiométriques, puis à procéder à des séries de recuits dans un creuset à 1000°C pendant 24 h et de broyage. Malheureusement, le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue (Fig. 3.22-b) révèle bien la présence de gahnite, mais également celle de ZnO et d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui n'ont pas réagi lors des recuits. La présence ZnO n'est pas gênante pour la mesure XAS contrairement à Al_2O_3 .

Bien qu'une phase pure et sans inversion de ZnAl_2O_4 n'ait pas pu être synthétisée, les

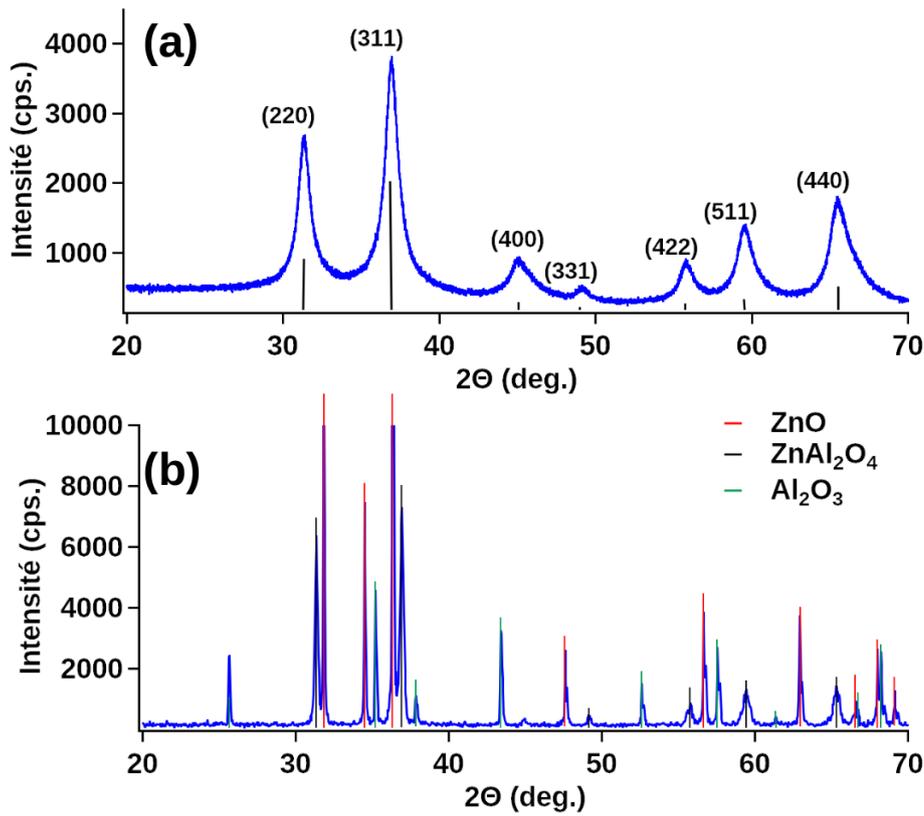


FIGURE 3.22 – Diffractogrammes de poudres de ZnAl_2O_4 synthétisées (a) par voie de chimie douce et (b) par voie céramique. L'indexation des pics par la structure gahnite est montrée sur la Fig. a et les pics des précurseurs ZnO et Al_2O_3 apparaissent sur la Fig. b.

mesures XAS ont tout de même été réalisées sur ces échantillons (Fig. 3.23). L'objectif était dans un premier temps de les comparer au spectre de ZnAl_2O_4 publié par Yoshioka *et al.* [317]. La poudre synthétisée par chimie douce présente un spectre structuré différemment des deux autres, probablement en raison de la taille nanométrique des cristallites et d'un désordre de sites plus marqué. Concernant la poudre obtenue par voie céramique, son spectre XAS correspond bien à la référence de la littérature qui a été présentée comme une phase pure sans pour autant fournir une preuve structurale de l'absence d'inversion de sites (spinnelle directe).

Toujours est-il que la différence avec le spectre XANES de films d'AZO tels que synthétisés exclut la précipitation massive d'une phase secondaire de ZnAl_2O_4 , ce qui n'est pas le cas après recuit oxydant comme on le verra au chapitre suivant.

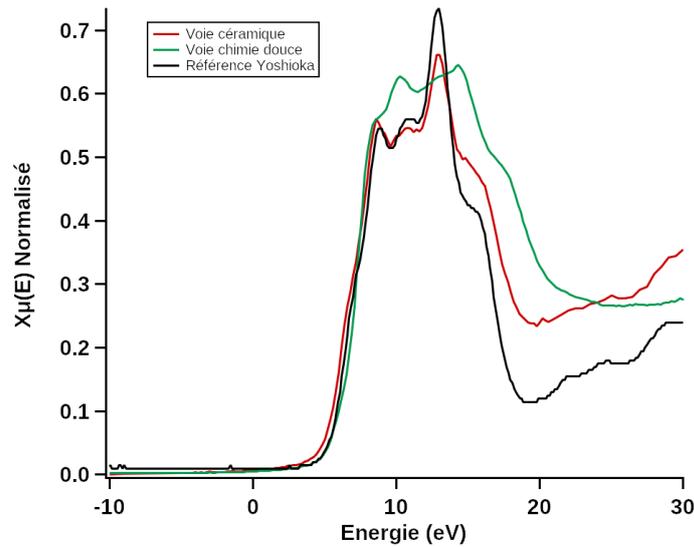


FIGURE 3.23 – Spectres XANES de poudres référence de ZnAl_2O_4 : (ligne noire) échantillon de Yoshioka *et al.* [317]; (ligne verte) synthèse par voie chimique et (ligne rouge) par voie céramique .

Effet de la concentration en Al

La comparaison des spectres XANES d'AZO pour des concentrations croissantes en Al montre qu'ils ont la même forme et se superposent assez bien (Fig. 3.24). Ainsi il semble que la position de l'Al en substitution du Zn reste privilégiée même à de très fortes concentrations d'Al (> 20%). En effet, on pourrait légitimement s'attendre à observer un changement de la forme du spectre en raison d'une modification de l'environnement local de l'Al au travers (i) soit d'une occupation statistique des sites qui favorise les seconds voisins Al d'un Al en substitution (voir Sect. 3.5.2), (ii) de l'apparition d'Al interstitiels ou, (iii) de la précipitation d'une phase secondaire (Al_2O_3 ou ZnAl_2O_4). On notera tout de même que pour les échantillons les plus dopés les intensités relatives des pics diffèrent légèrement.

Type de cible

De la même manière que pour les différents taux de dopage, le type de cible utilisée lors de la synthèse ne semble pas produire de modifications significatives de la forme du spectre XANES. La Fig. 3.25 l'illustre au travers d'une comparaison de films déposés sur silice synthétisés à partir de cibles céramique et métallique pour des concentrations en Al comparables. Hors la photoémission (Sect. 3.3) a montré des variations claires de stoechiométrie Zn:O suivant le mode de synthèse avec des films réduits pour la cible

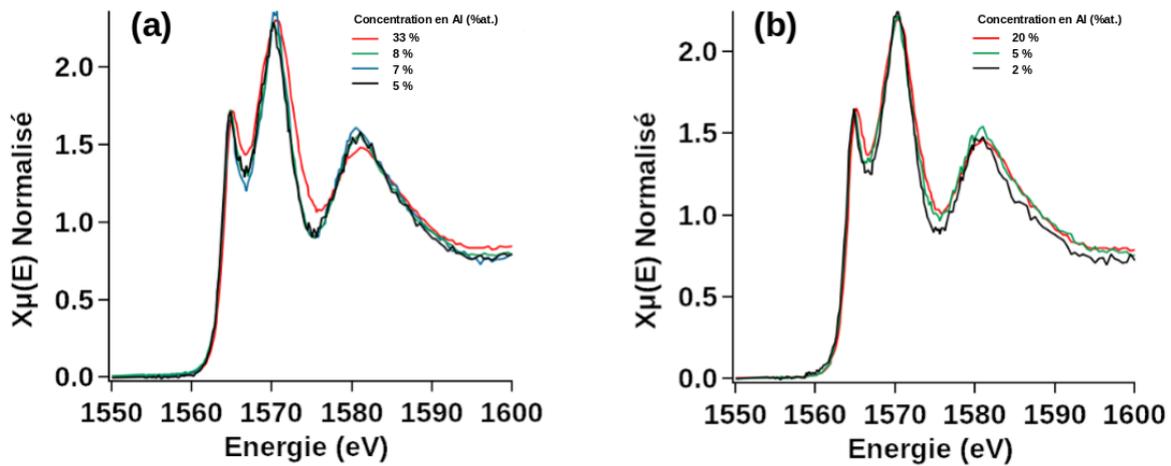


FIGURE 3.24 – Comparaison des spectres XANES d'AZO/Si en fonction de la concentration en Al pour des films synthétisés à partir d'une cible (a) céramique et (b) métallique.

métallique et stœchiométrique pour la cible céramique avec ajout d'O₂. Il semble donc que l'écart à la stœchiométrie ne se traduit pas clairement dans le spectre XANES. On peut avancer que cette différence provient du fait que l'estimation de la stœchiométrie faite grâce aux mesures XPS, ne prend en compte que les quelques nanomètres de surface, alors que la mesure XAS sonde tous les Al présents dans la couche. Cette différence de profondeur étudiée pourrait expliquer le fait que cet écart ne soit pas visible sur les spectres d'absorption.

Effet du substrat

Enfin, il n'y a aucune modification du spectre XANES en fonction de la nature du substrat sur lequel les films sont déposés (Fig. 3.26). En effet, bien que les échantillons déposés sur monocristaux de ZnO avec un film parfaitement texturé dans le plan (Fig. 3.2) aient une qualité cristalline bien meilleure que sur Si ou silice, aucune différence notable n'apparaît dans le spectre XANES.

Mesure XAS en angle et anisotropie de texture

La diffraction de rayons X a montré que les films d'AZO étaient texturés préférentiellement selon l'axe *c* suivant la normale à l'échantillon. Il est donc possible que cette anisotropie structurale se traduise en XAS au travers de l'orientation relative de la polarisation linéaire de l'onde incidente et de l'échantillon. La Fig. 3.27 montre l'évolution du spectre XANES en augmentant l'angle entre le faisceau de rayons X incident qui est polarisé dans le plan de l'orbite synchrotron et la normale à la surface de l'échantillon.

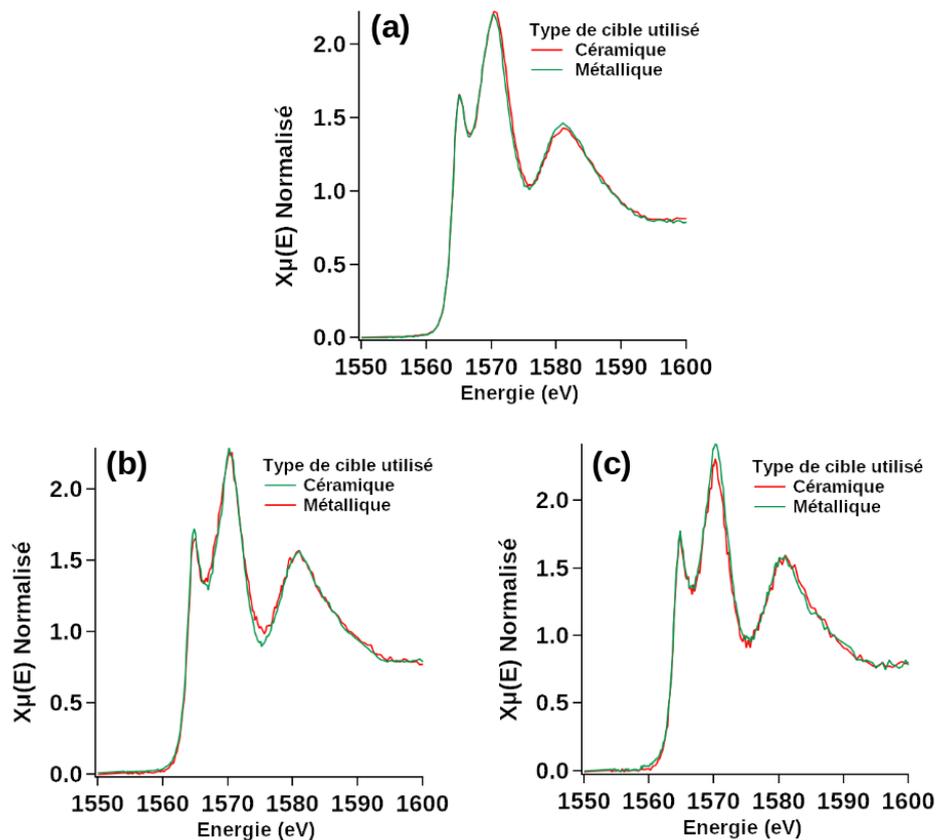


FIGURE 3.25 – Comparaison des spectres XANES AZO/silice en fonction du type de cible utilisée céramique/métallique (avec ajout d'O₂) : (a) forte concentration, 33 %at. (rouge) et 20 %at. (vert), (b) concentration moyenne 7 %at., (c) faible concentration 5 %at.

Jusqu'à présent et comme par la suite, l'ensemble des spectres présentés correspondaient à une incidence d'environ 10°, par rapport à la normale de la surface de notre échantillon (encart Fig. 3.27), donc pour une direction du champ électrique essentiellement dans le plan de la couche et suivant les axes a, b (ou [100]/[010]) de la structure würtzite. Pour de plus grands angles d'incidence, la contribution relative de l'axe c (ou [001]) augmente. Étonnamment, cet effet a été assez peu commenté dans la littérature, seulement dans le cas d'études au seuil K du Zn [318]; pour le seuil K de l'Al, l'information n'est jamais donnée dans les publications. Enfin, on notera que l'évolution du spectre en fonction de l'angle de mesure est différente avec la concentration en Al ce qui peut provenir d'un changement de cristallinité/texture avec le dopage du film (Tab. 3.1). En effet, la XRD en géométrie Bragg-Brentano montre l'apparition d'un épaulement correspondant au pic (01 $\bar{1}$ 1) pour la couche la plus fortement dopée en Al (Fig. 3.1-a) et qui est absent à plus faible dopage. Cette réduction de la texture des films d'AZO pourrait donc expliquer cette différence d'anisotropie en fonction du dopage.

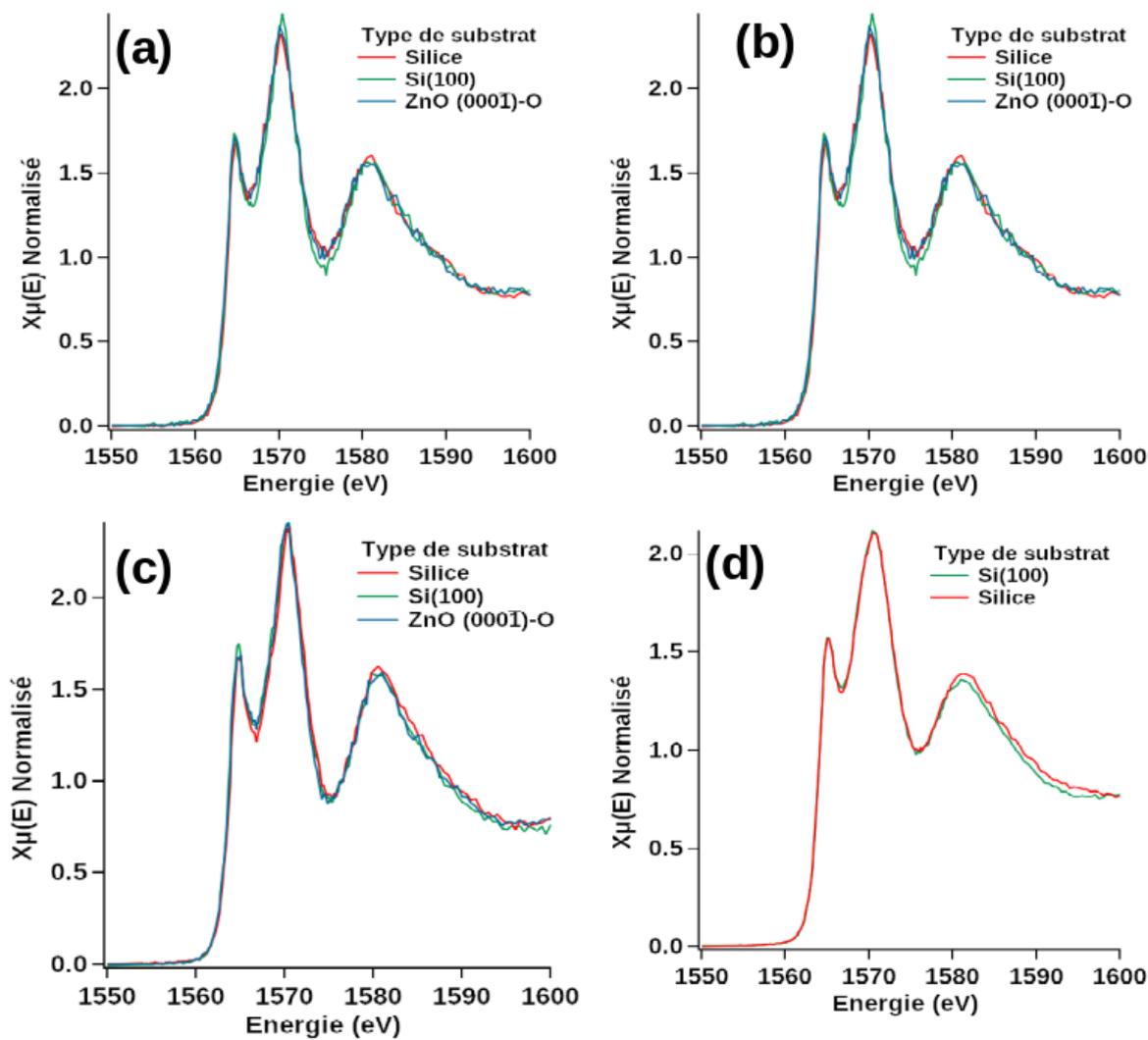


FIGURE 3.26 – Comparaison des spectres XANES en fonction de la nature du substrat utilisé pour différentes cibles et concentrations : (a) céramique 7 %at.; (b) métallique 5 %at. (avec ajout d'O₂), (c) céramique 8 %at., (d) céramique 33 %at.

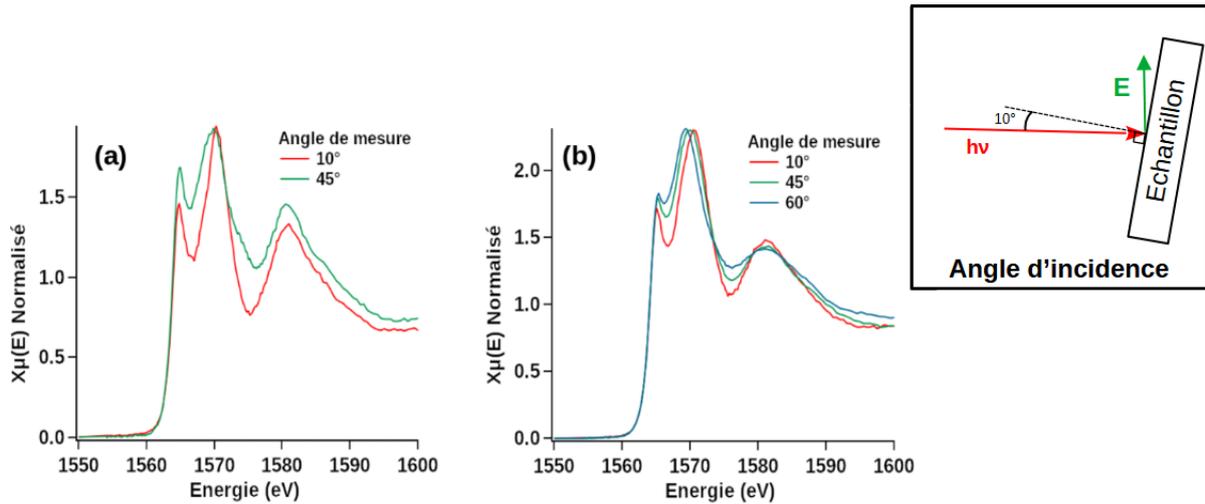


FIGURE 3.27 – Spectres XANES, corrigés de l’auto-absorption, en fonction de l’angle d’incidence entre le faisceau et l’échantillon : films d’AZO/silice (a) 5 %at. (b) 33 %at.

3.5.2 Simulations du spectre XANES et environnement local de l’Al

Afin d’interpréter les résultats des mesures d’absorption X, nous avons eu recours à des simulations des signatures XANES et EXAFS de configurations choisies pour l’environnement local de l’Al. Dans un premier temps, des calculs de premiers principes (réalisés par J. Goniakowski, Institut des NanoSciences) ont permis d’optimiser les positions atomiques autour d’un (ou plusieurs) atome d’Al insérés dans la structure würtzite avec d’éventuels défauts intrinsèques de ZnO dans son voisinage. A partir de ces structures relaxées, le code *FDMNES* (Sect. 1.6.4) a permis de simuler leurs signatures XANES. Dans un second temps (Sect. 3.5.3), le code *FEFF* (Sect. 1.6.3) a donné accès à la représentation $\chi(R)$ des distances radiales entre l’atome absorbeur et ses voisins (Sect. 1.6.3).

Simulations atomistiques DFT

Toutes les simulations atomistiques des structures que nous avons utilisées ont été faites dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) sur une base d’ondes planes telle qu’implémentée dans le code *VASP* (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [71, 72]. Dans ces simulations, la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [72] ainsi que la fonctionnelle d’échange-corrélation PW91-GGA [319] ont été employées. Les standards implémentés dans le code *VASP* pour les pseudo-potentiels du Zn, de l’Al et de l’O ont été utilisés. Cette approche a pour effet de surestimer les paramètres de maille de ZnO, qui passent de 3.25 Å à 3.28 Å pour a et b , et de 5.21 Å à

5.30 Å pour c .

Pour se rapprocher des concentrations en Al observées au sein des films d'AZO, une supercellule contenant 48 unités formulaires de ZnO a été systématiquement employée avec 1 à 3 Al en substitution ou en interstitiel conduisant ainsi à des concentrations atomiques de 2-6 %at. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de $(5 \times 5 \times 5)$ et les coordonnées atomiques de tous les ions ont été relaxées jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à 0.01 eV.Å^{-1} . La coupure en énergie pseudo-potentiels du Zn et de l'O était de 270 eV comme dans le travail de J.Goniakowski *et.al.* [320].

Polarisation du faisceau et simulations XANES

Comme mis en évidence expérimentalement en faisant varier l'angle du faisceau incident (Sect. 3.5.1), la signature XANES dépend de l'orientation relative du champ électrique du faisceau et de la normale à l'échantillon en raison de la texture des couches. Cependant la plupart de nos mesures ont été faites avec un angle d'incidence de 10° par rapport à la normale de l'échantillon, ce qui permet de mettre en évidence les composantes d'absorption suivant les axes a et b de la structure würtzite. Cet effet d'anisotropie cristalline sur le coefficient d'absorption est pris en compte dans les simulations *FDMNES*. La Fig. 3.28 l'illustre dans le cas d'une simple substitution d'Al sur site Zn en fonction de l'orientation du champ électrique et des axes hexagonaux de la structure würtzite ; par symétrie, les résultats suivant a ([100]) et b ([010]) sont identiques. Par la suite, compte tenu de la géométrie de mesure, seule la moyenne des spectres simulés suivant a et b sera comparée à l'expérience, dont la contribution de l'axe c au signal est considérée comme négligeable. En outre, si plusieurs atomes d'Al sont présents, l'absorption totale simulée sur tous les sites Al sera comparée à l'expérience.

Al substitutionnel et Al interstitiel

En tout premier lieu, le cas d'un Al isolé soit en position interstitielle (Al_i , Fig. 3.29-a) soit en substitution du Zn (Al_{Zn} , Fig. 3.29-b) a été considéré. La comparaison entre les spectres XANES théorique de ces deux structures et le spectre expérimental est assez édifiante, et confirme bien que les atomes d'Al sont en position de substitution du Zn dans la structure würtzite. Cependant, on remarquera que, pour la configuration Al_{Zn} , les différents pics du spectre XANES simulé ne se trouvent pas exactement à la même position que dans l'expérience et que leurs séparations en énergie diffèrent également. C'est un effet bien connu de ce type de calculs d'excitation qui ont tendance à mal reproduire la valeur de la bande interdite et à "comprimer" le spectre. Cependant, nous avons préféré tout au long de ce travail de rester sur une comparaison "qualitative" des spectres XANES sans chercher un ajustement vraiment "quantitatif".

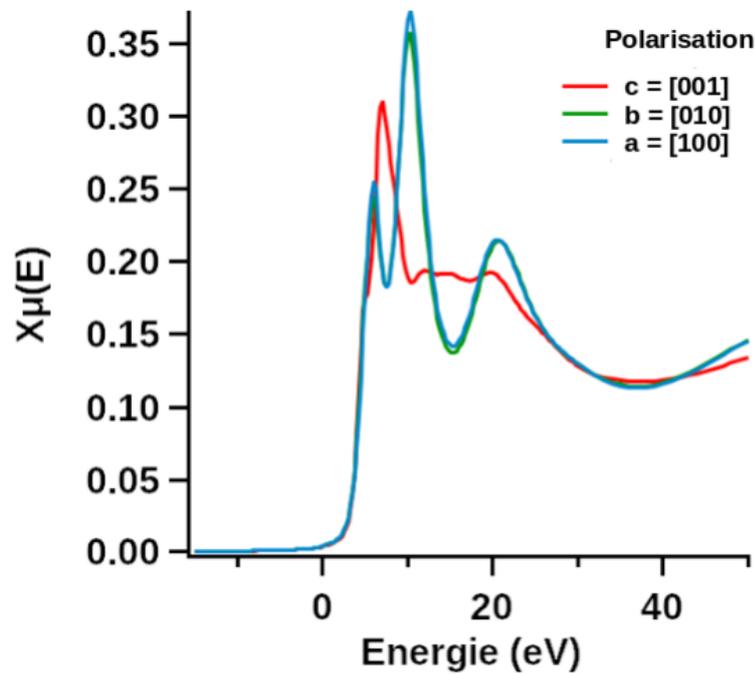


FIGURE 3.28 – Simulation du spectres XANES produit par Al_{Zn} dans ZnO pour des champs électriques selon les directions principales de la maille hexagonale.

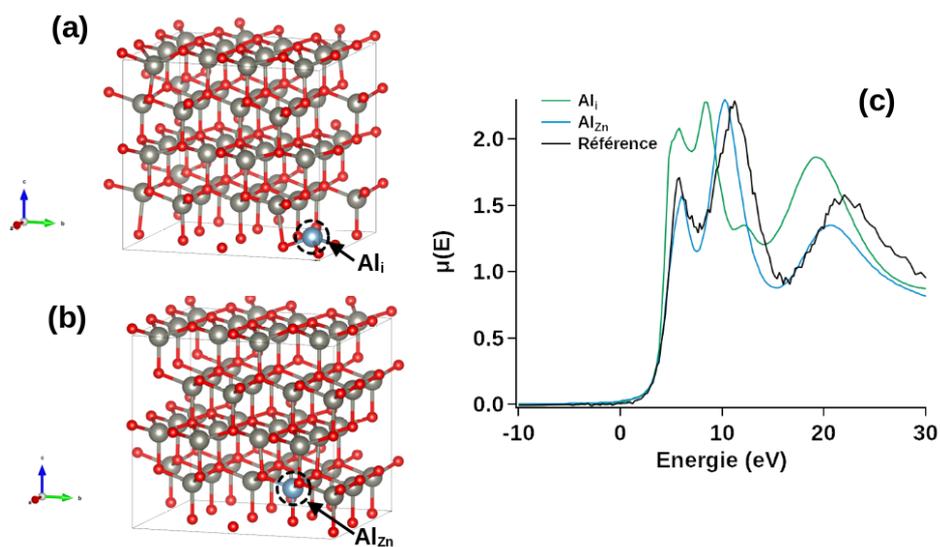


FIGURE 3.29 – Simulation XANES de configurations pour des atomes d'Al isolés : (a) Al_i (b) Al_{Zn} et (c) comparaison des spectres XANES simulés correspondants avec l'expérience.

Spectre XANES Al_{Zn} et densité d'états

Pour comprendre la forme du spectre XANES de Al_{Zn} , il est possible de s'appuyer sur le calcul de la densité d'états projetée sur l'Al (Fig. 3.30). Ainsi, la contribution à la bande de conduction de l'orbitale 3p de l'Al en partie hybridée à celles 2p de l'O présente trois pics, respectivement à 5, 10 et 20 eV au dessus du niveau de Fermi. Leurs positions et leurs formes sont très similaires à celles observées dans le spectre XANES. De plus, en projection sur les trois directions de l'espace (plan [100]/[010]-x/y et [001]-z), les contributions p_x et p_y sont quasiment superposées par symétrie et présentent 3 pics alors que l'orbitale p_z génère une densité d'états très différente. Ceci est à l'origine du changement de la forme du signal XANES en fonction de la direction de la polarisation (Sect. 3.5.2). En raison de la texture préférentielle des films d'AZO et de la géométrie de mesure, seule la transition $1s \rightarrow 3p_x, 3p_y$ apparaît dans l'expérience.

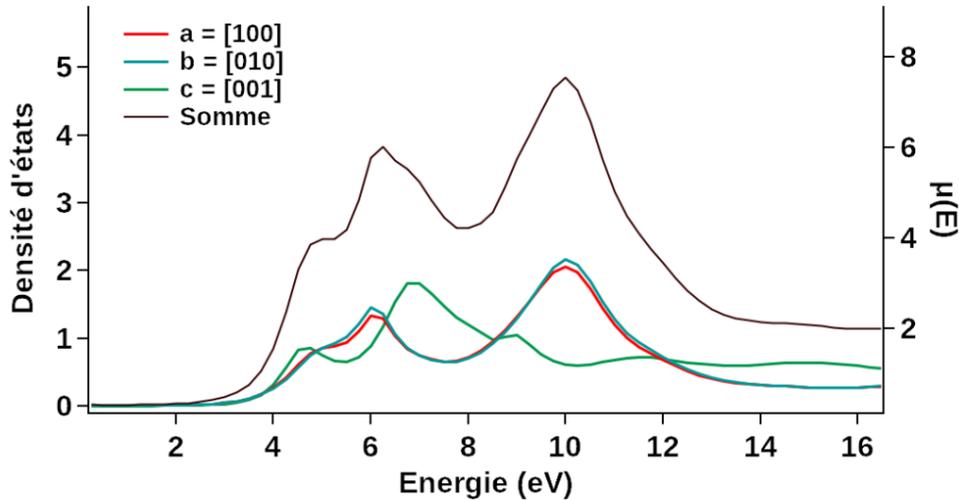


FIGURE 3.30 – Densité d'états projetés sur l'Al pour la configuration Al_{Zn} en fonction des trois directions de l'espace (échelle de gauche) comparée au spectre XANES calculé (échelle de droite).

Présence de défauts ponctuels intrinsèques autour de Al_{Zn}

Dans un second temps, en partant de l'hypothèse Al_{Zn} qui est clairement la plus plausible, nous avons cherché à savoir si les défauts natifs du ZnO pouvaient être présents dans l'environnement direct de l'Al et induire une modification des spectres XANES. Pour ce faire, nous avons considéré quatre défauts ponctuels à proximité d'un Al_{Zn} (Fig. 3.31-a,c,e,g), à savoir (i) la lacune de Zn (V_{Zn}) placée à 3.26 Å de l'Al, (ii) d'O (V_O) à 1.81 Å, (iii) l'interstitiel de Zn (Zn_i) à 2.83 Å et (iv) d'O (O_i) à 1.85 Å. Sachant que la

photoémission a mis en évidence des films réduits, les configurations impliquant Zn_i et V_O apparaissent comme les plus raisonnables. Les spectres simulés pour chacun de ces complexes sont présentés dans la Fig. 3.31 et comparés à l'expérience et à la configuration Al_{Zn} isolé.

A partir de ces simulations, il est possible d'écarter d'emblée la présence du complexe $Al_{Zn}-O_i$ (Fig. 3.31-g,h) ; cette structure ne permet pas de reproduire le troisième pic (C) à 1581.3 eV. On peut également exclure la présence du complexe $Al_{Zn}-V_O$ (Fig. 3.31-c,d) au travers de l'apparition d'une structure pré-seuil. Pour ce qui est des autres défauts ponctuels $Al_{Zn}-Zn_i$ et $Al_{Zn}-V_{Zn}$, la discrimination est bien moins aisée et leurs spectres restent proches de celui obtenu avec une simple substitution Al_{Zn} et de l'expérience. On note également que les spectres des complexes $Al_{Zn}-Zn_i$ (Fig. 3.31-e,f) et $Al_{Zn}-V_{Zn}$ (Fig. 3.31-a,b) reproduisent mieux les rapports d'intensité entre les pics que pour un Al_{Zn} isolé ce qui pourrait signifier que ce sont ces défauts qui sont présents dans son voisinage direct.

La partie XANES du spectre étant très sensible aux modifications structurales autour de l'atome absorbeur au travers d'une modification de l'hybridation de ses orbitales, il n'est pas étonnant que l'ajout ou le retrait d'atomes dans le voisinage de l'Al produisent des modifications notables du spectre. Les spectres ont donc été simulés en éloignant un peu plus les défauts ponctuels intrinsèques du site Al_{Zn} . Ont été considérés l'effet d'un O_i placé à 3.82 Å et d'un Zn_i à 4.55 Å (Fig. 3.32). En fait, éloigner le Zn_i fait apparaître un épaulement dans le pied de basse énergie du premier pic (A) XANES, ce qui dégrade l'accord avec l'expérience. À l'inverse, éloigner l' O_i permet de récupérer un pic autour de 25 eV après le seuil qui n'était pas présent lorsque ce défaut était situé à 1.85 Å. De la même façon, les cas des V_O et V_{Zn} placées à plus grande distance de l'atome d' Al_{Zn} (Fig. 3.33) ont été envisagés. L'accord avec l'expérience dans le cas V_O ne s'améliore pas et a tendance à se détériorer dans le cas V_{Zn} concernant le rapport des pics (A)(B). De plus, un épaulement apparaît sur le pic (A) dans ce dernier cas. Enfin, il est clair qu'en éloignant encore plus le défaut intrinsèque la signature XANES de l' Al_{Zn} isolé va être retrouvée car la modification des orbitales de l'Al induite par le défaut voisin va devenir minime.

Pour conclure, quant à la présence de défauts ponctuels dans l'environnement de l' Al_{Zn} , il est difficile de trancher définitivement sur la simple base de l'enveloppe du spectre XANES. Si $Al_{Zn}-V_{Zn}$ et $Al_{Zn}-Zn_i$ sont plausibles, $Al_{Zn}-O_i$ et $Al_{Zn}-V_O$ peuvent être exclus. A noter que l'excès de Zn mis en lumière par photoémission (Sect. 3.3) est beaucoup plus compatible avec la présence de Zn_i dans le voisinage de Al_{Zn} peut-être engendré

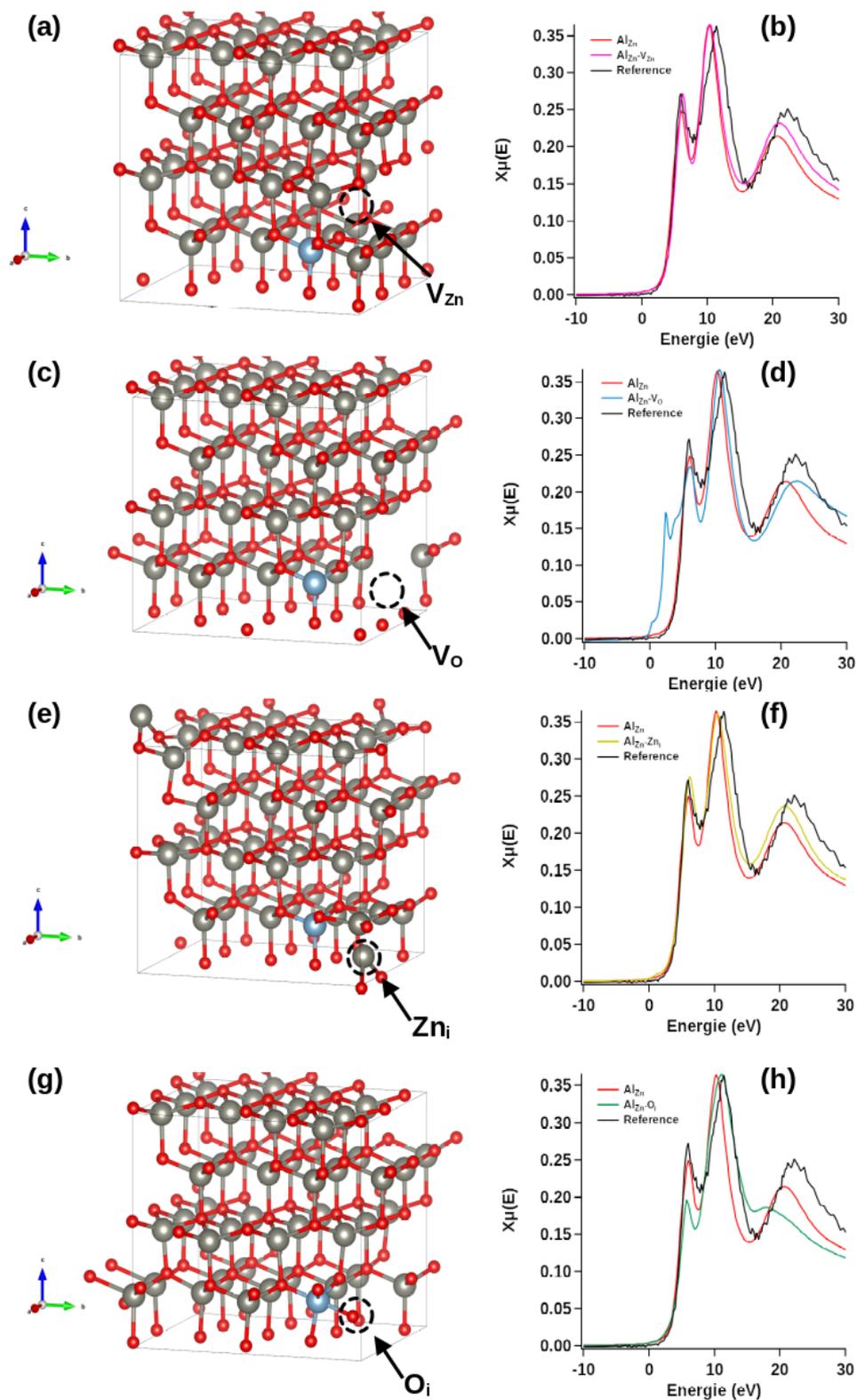


FIGURE 3.31 – Simulation XANES des complexes Al_{Zn} -défaut : structures atomiques et spectres XANES de (a)(b) $Al_{Zn}-V_{Zn}$, (c)(d) $Al_{Zn}-V_{O}$, (e)(f) $Al_{Zn}-Zn_i$, (g)(h) $Al_{Zn}-O_i$. La comparaison au spectre expérimental et simulé pour Al_{Zn} est systématiquement faite.

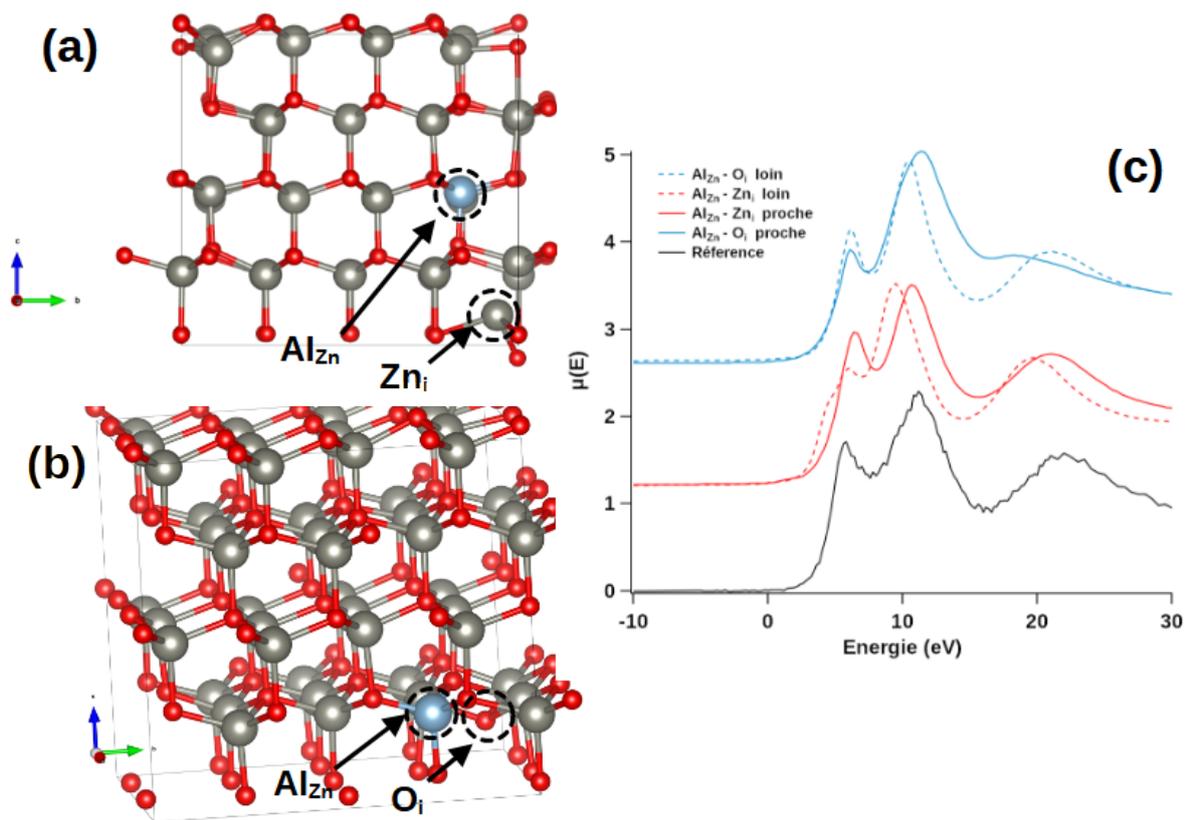


FIGURE 3.32 – Effet de la distance Al_{Zn} -défauts sur la simulation XANES : structures atomiques (a) $Al_{Zn}-O_i$ et (b) $Al_{Zn}-Zn_i$; spectres XANES simulés comparés avec celui de Al_{Zn} isolé, de l'expérience ou d'un défaut plus proche (Fig. 3.31).

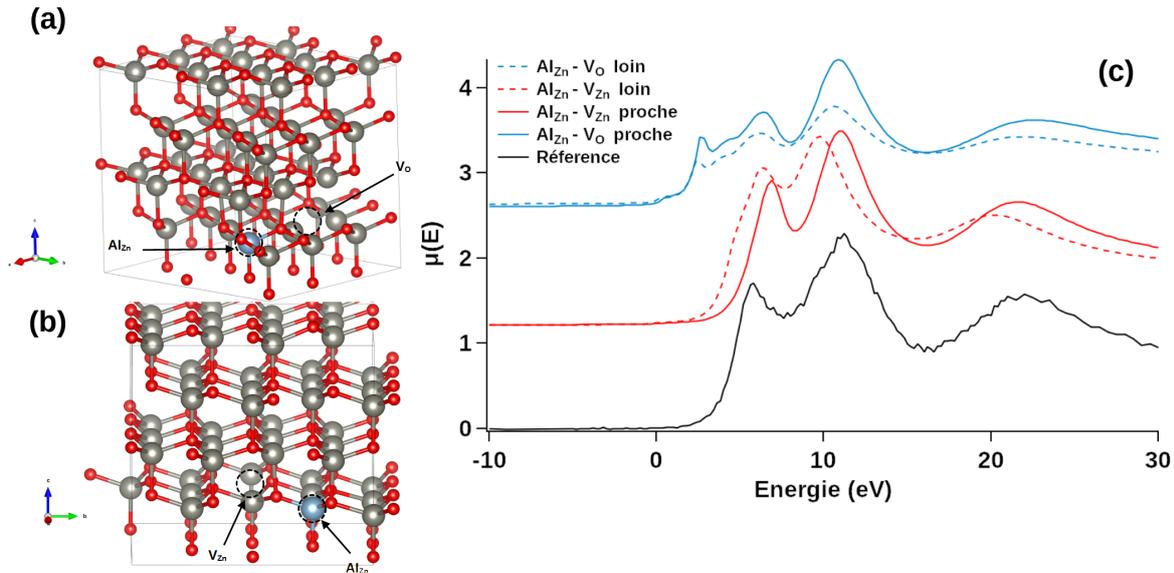


FIGURE 3.33 – Effet de la distance Al_{Zn} -défauts sur la simulation XANES : structures atomiques (a) $Al_{Zn}-V_O$ et (b) $Al_{Zn}-V_{Zn}$; spectres XANES simulés comparés avec celui de Al_{Zn} isolé, de l'expérience ou d'un défaut plus proche (Fig. 3.31).

par le substitution par l'Al. Ces résultats permettent de compléter ceux présentés par Thienprasert *et al.* [2] mais dans la gamme des plus forts dopages et avec des spectres nettement mieux résolus, sans parler des effets d'orientation préférentielle qui ne sont pas évoqués par les auteurs. Comme dans notre travail, ils ne notaient que très peu de variation du spectre XANES lors de l'ajout de V_{Zn} et une différence bien plus notable avec O_i . Par contre, les auteurs n'abordaient pas la question de Zn_i et ne connaissaient pas réellement la stœchiométrie de leur films. Par contre, ils concluaient à partir de considérations énergétiques sur le formation des défauts en l'existence de complexes passivés donneur-accepteur $Al_{Zn}-V_{Zn}$.

Concentration en Al et clusterisation des Al en substitution

En augmentant le concentration en Al, il est possible que des atomes d'Al passent en insertion dans la structure würtzite. Seul le cas d'un complexe $Al_{Zn}-Al_i$ avec un Al_i placé à 2.77 Å de l' Al_{Zn} a été envisagé (Fig. 3.34-a). A une distance plus grande, la contribution XANES de l' Al_i s'apparenterait à celle d'un atome isolé ; hors celle-ci diffère trop du spectre XANES expérimental (Fig. 3.29). La comparaison à l'expérience est édifiante pour $Al_{Zn}-Al_i$ (Fig. 3.34-b) et permet d'exclure clairement la présence d' Al_i même aux forts dopages.

Au vu des quantités d'Al mises en jeu dans les échantillons (jusqu'à ~ 33 %at.), il est

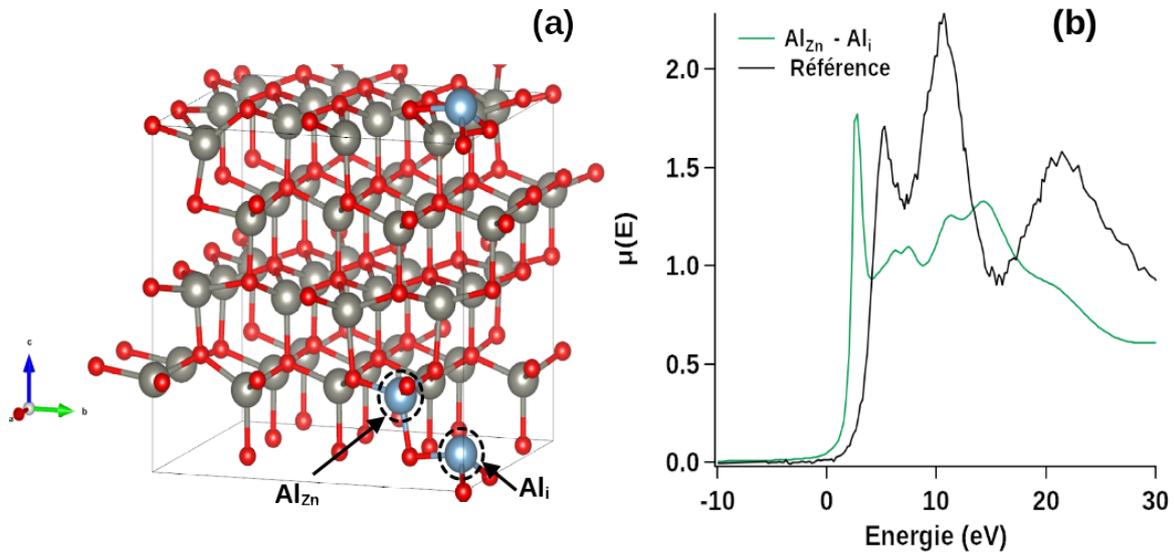


FIGURE 3.34 – Simulation XANES de la configuration $\text{Al}_{Zn}\text{-Al}_i$: (a) structure atomique et (b) spectre XANES simulé comparé avec celui expérimental.

également légitime de penser que les Al_{Zn} ne sont pas répartis de façon isolée mais qu'ils sont voisins les uns des autres. En supposant qu'ils se placent de manière aléatoire dans la structure ZnO wurtzite, il est possible de calculer la probabilité qu'un atome d' Al_{Zn} ait un nombre n de seconds voisins Al_{Zn} . Cette quantité a été estimée en plaçant aléatoirement des Al_{Zn} dans un cristal de $(50 \times 50 \times 50)$ cellules unités (correspondants à $2.5 \cdot 10^5$ sites cationiques) pour atteindre une concentration donnée. La statistique de voisinage a été calculée sur 2500 tirages. Elle apparaît dans la Fig. 3.35 en fonction du %at.Al. Ce calcul montre que la probabilité d'avoir pour un Al_{Zn} un second voisin Al_{Zn} , ou plus, augmente rapidement avec la concentration en Al. Cependant, à 2-3 %at. qui est la valeur usuelle de concentration utilisée pour AZO, la plupart ($\sim 80\%$) des Al_{Zn} devraient être isolés ($n = 0$, courbe bleu sur la Fig. 3.35), le reste n'ayant qu'un seul second voisin Al_{Zn} ; cela se traduit par un nombre moyen de seconds voisins Al_{Zn} de Al_{Zn} de seulement 0.24, sachant que le maximum est de 12. Pour atteindre une valeur moyenne proche de 1 pour cette quantité, il faut une concentration de l'ordre de 8 %at. La valeur de 2 est atteinte seulement à 17 %at. Ce calcul purement aléatoire démontre que, statistiquement, le groupement (ou clusterisation) d' Al_{Zn} est peu probable aux concentrations étudiés, à l'exception de nos échantillons les plus concentrés en Al.

Afin d'explorer cette hypothèse sur la forme du spectre XANES, une configuration comportant plusieurs Al_{Zn} placés en seconds voisins (3Al_{Zn}) a été testée (Fig. 3.36). Par rapport à un Al_{Zn} isolé, l'intensité du premier pic (A) à 1565 eV semble être mieux

3.5. L'ENVIRONNEMENT LOCAL DE L'AL DANS LES FILMS D'AZO VU PAR XAS143

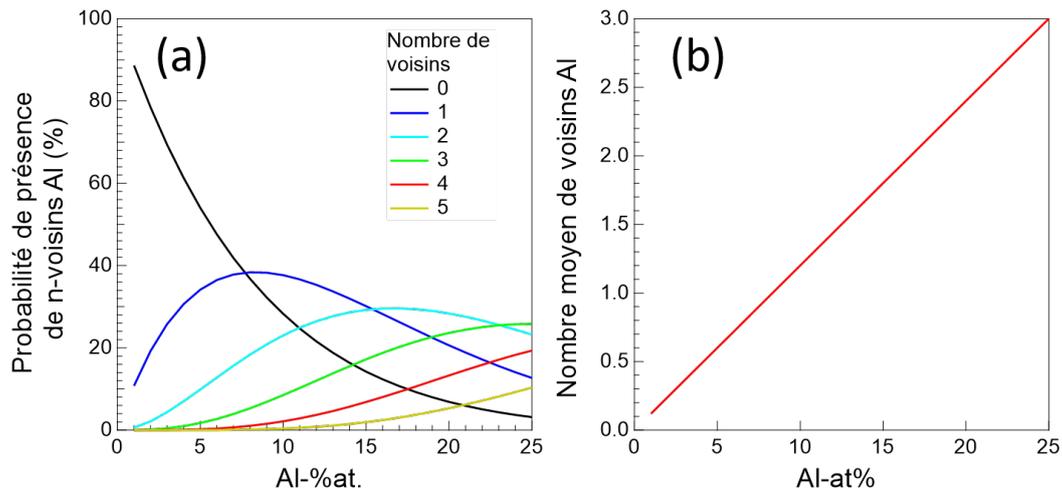


FIGURE 3.35 – Évolution de la statistique du voisinage de l' Al_{Zn} dans le cas d'une substitution aléatoire de l'Al sur sites Zn dans la wurtzite en fonction de la concentration en Al : (a) proportion de sites à n -voisins, (b) nombre moyen de voisins Al_{Zn} .

reproduite alors que le reste des structures n'évolue pas. De la même manière que pour le

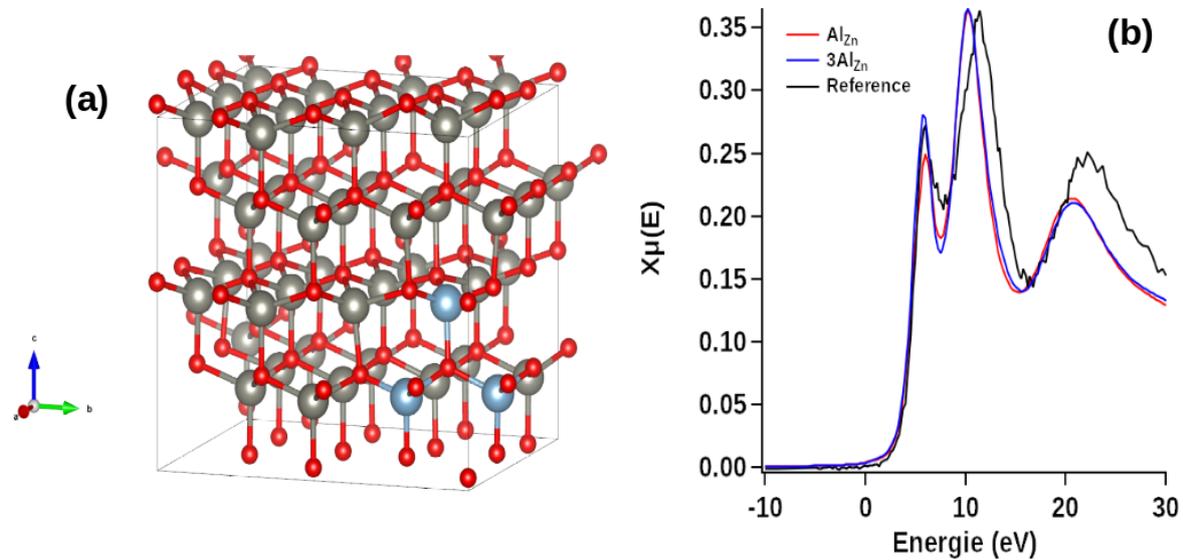


FIGURE 3.36 – Configuration à 3 Al_{Zn} (concentration 6 %at.) voisins : (a) structure atomique et (b) spectre XANES simulé comparé avec celui de Al_{Zn} isolé et de l'expérience (5 %at.).

cas d'un atome d' Al_{Zn} isolé, l'effet d'un ajout d'un défaut ponctuel à proximité de l'entité 3Al_{Zn} a été testé (Fig. 3.37). Un atome d' O_i a été placé au centre du cluster formé par les 3 Al_{Zn} (Fig. 3.37-a). Une fois les positions optimisées, l' O_i se trouve respectivement

à 1.74, 1.83 et 2.76 Å des atomes d' Al_{Zn} . En procédant de la même manière pour le Zn_i (Fig. 3.37-b), celui ci se trouve à 2.9, 2.93 et 2.95 Å des Al_{Zn} . La comparaison des spectres

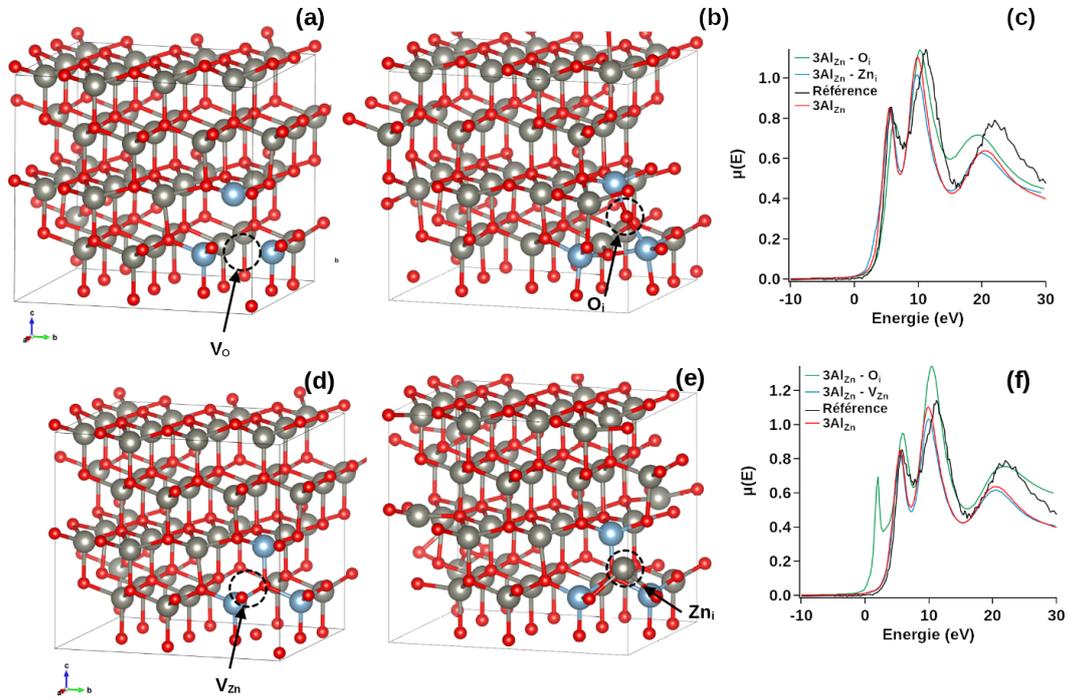


FIGURE 3.37 – Configuration 3Al_{Zn} +défaut : Structures atomiques (a) $3\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{V}_o$, (b) $3\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$, (d) $3\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$, (e) $3\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{Zn}_i$. (c)-(f) Comparaison des spectres XANES simulés avec l'expérience (AZO/Si, cible céramique, 33 %at.) et la configuration 3Al_{Zn} .

XANES simulés correspondants avec la mesure montre que l'intensité du pic (A) à basse énergie n'est pas correctement reproduite par la configuration $3\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$. L'ajout d'un Zn_i lui s'accorde mieux à l'expérience. Ainsi, comme pour le cas de l'atome d'Al isolé, le défaut Zn_i semble le plus probable, bien qu'il ne modifie que très peu la forme du spectre par rapport à la configuration 3Al_{Zn} . Comme pour la configuration avec un seul Al_{Zn} , les simulations permettent d'écarter la possibilité de présence de V_o (Fig. 3.37-d). Quant à la V_{Zn} , la simulation ne permet pas de reproduire l'intensité des pics aussi bien que les simples substitution. La configuration 3Al_{Zn} sans ajout de défaut ou avec un Zn_i voisin semble donc être la plus à même de reproduire le spectre expérimental.

Précipitations de phases secondaires : les polymorphes de l'alumine

La possibilité de précipitation de phases secondaires lors de la synthèse, en augmentant la concentration a également été envisagée au travers de la simulation XANES, même si *a priori*, la comparaison avec des mesures sur des échantillons de référence d' Al_2O_3 et ZnAl_2O_4 l'exclut (voir Sect. 3.5.1). Bien que les mesures XRD n'aient pas révélé l'ap-

parition d'une telle phase, il est possible qu'elle ne soit pas détectée pour des raisons de tailles de cristallites en particulier pour les échantillons avec une faible concentration d'Al.

Tout d'abord, les spectre XANES que produisent les différents polymorphes de l'alumine (α , β , κ , γ , δ et bixbyite, voir Fig. 3.38) ont été simulés à partir de leurs structures relaxées [321]. Ces structures se distinguent en fonction du type d'empilement des anions

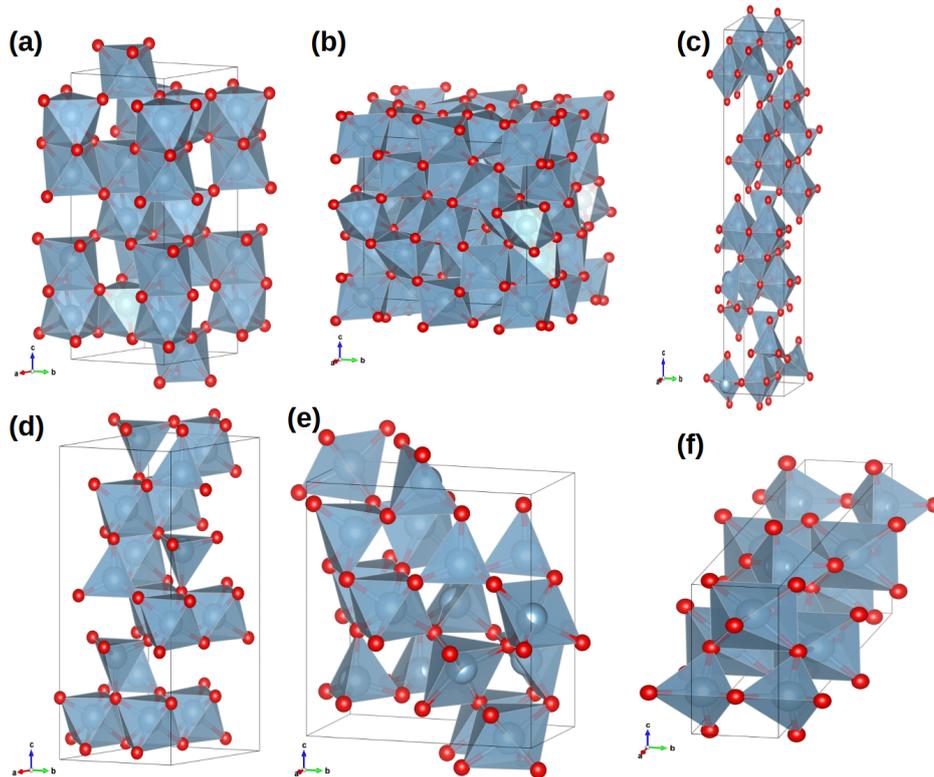


FIGURE 3.38 – Polymorphes de l' Al_2O_3 . (a) α , (b) bixbyite, (c) δ , (d) γ , (e) κ , (f) θ [321].

O (cubique faces centrées et hexagonal compact) et de la proportion d'Al dans les sites tétraédriques et octaédriques [314]. Ainsi, dans les structure α (Fig. 3.38-a) et bixbyite (Fig. 3.38-b), tous les atomes d'Al sont au sein des sites octaédriques, alors que dans les autres structures la proportion d'Al placés dans des sites tétraédriques varie [31 % pour κ - Al_2O_3 (Fig. 3.38-e), 37 % pour γ - Al_2O_3 (Fig. 3.38-d), 44 % pour δ - Al_2O_3 (Fig. 3.38-c), 57 % pour θ - Al_2O_3 (Fig. 3.38-f)]. Dans tous les cas, tous ces composés produisent des spectres XANES clairement différents de ceux mesurés. En accord avec la XRD, il est légitime de conclure que nos films ne présentent pas de précipités alumine, en proportion notable, quelle que soit sa forme. Le cas de la gahnite ZnAl_2O_4 sera considéré au chapitre suivant.

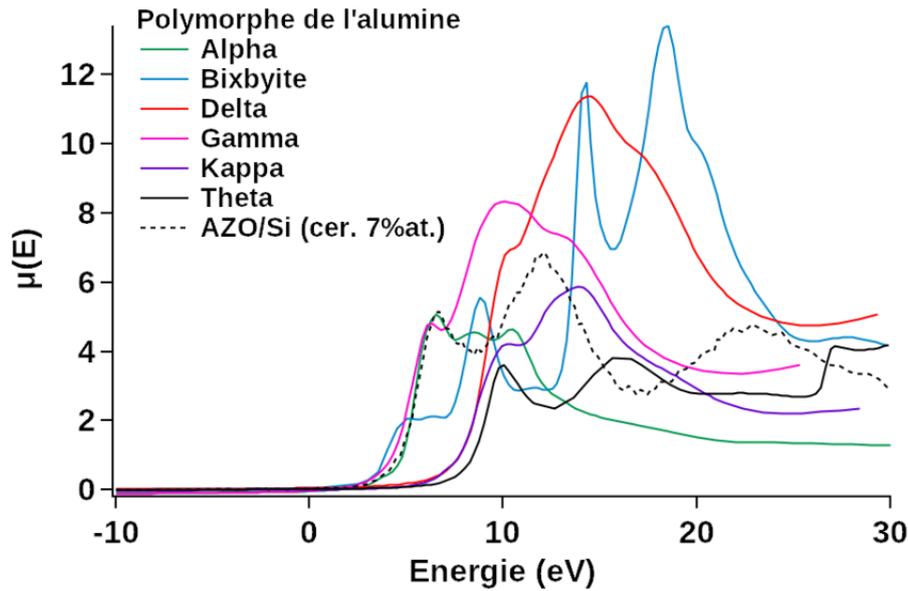


FIGURE 3.39 – Spectres XANES simulés des différents polymorphes de l'alumine comparés à l'expérience.

Formation de la structure homologue

Dans leur travaux, Yoshioka *et al.* [184] proposent, lors de la substitution d'Al dans ZnO, la formation d'une composé homologue à $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ (voir Sect. 2.3.3). C'est une structure, de groupe d'espace $R\bar{3}m$ ($a = b = 3.3534 \text{ \AA}$, $c = 42.51 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), composée de couches d' InO_2 contenant des octaèdres InO_6 . Ainsi, en remplaçant In_2O_3 par l' Al_2O_3 et en posant $m = 3$, ces auteurs proposent une nouvelle structure $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, qui par la suite à été largement reprise par la communauté [322, 323, 324, 179, 195]. Pour générer cette structure et simuler son spectre XANES (Fig. 3.40), nous avons utilisé la structure homologue $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ dans laquelle l'In est substitué par l'Al, avant d'optimiser les positions atomiques et la maille (Fig. 3.40-b). Le spectre XANES simulé de la structure homologue $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ est très différent de celui expérimental (Fig. 3.40-a). On peut donc écarter la possibilité que cette structure décrive correctement l'environnement de l'Al dans nos films.

Conclusion

La comparaison des spectres XANES théoriques et expérimentaux montre que l'essentiel de l'enveloppe du spectre est déjà bien reproduit par la substitution du Zn par l'Al (Al_{Zn}) et jamais par l'Al en site interstitiel (Al_i). Cela confirme les conclusions basées sur la comparaison avec des références (type AlN; Sect. 3.5.1) et l'ensemble de la litté-

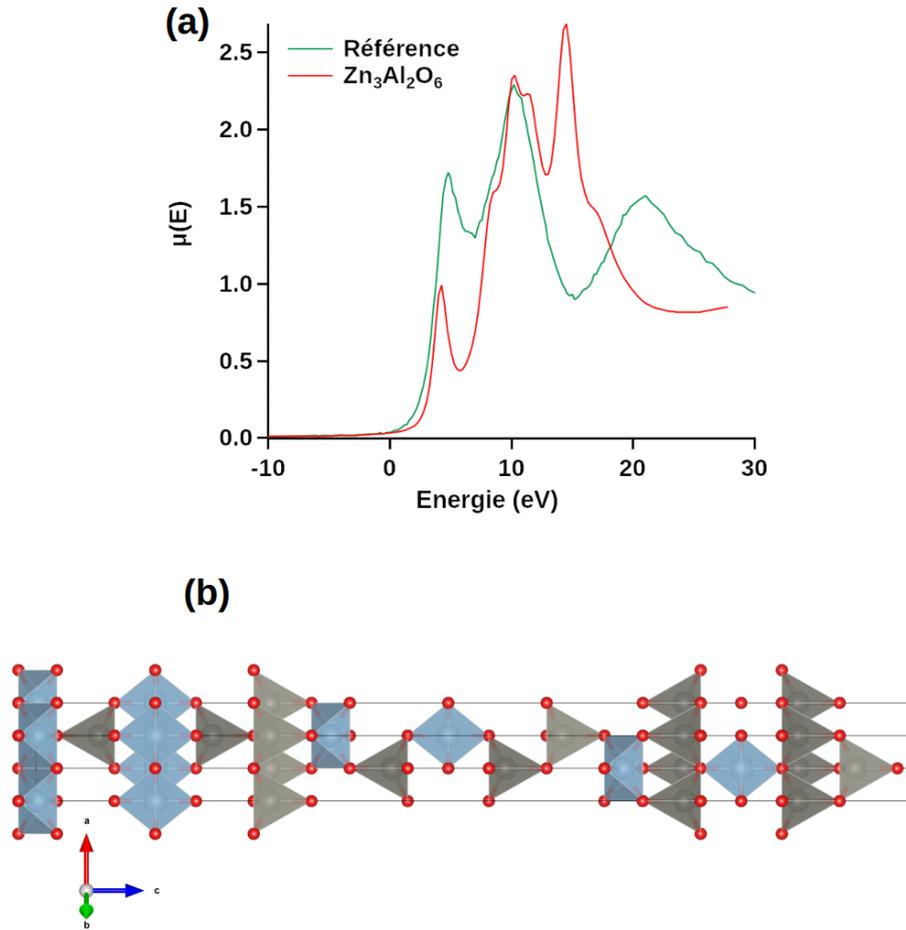


FIGURE 3.40 – Structure homologue $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: (a) comparaison du spectre XANES simulé avec le spectre enregistré sur un film d'AZO (2 at. % sur silice) ; (b) représentation de la structure atomique $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ avec les atomes d' O, Al, Zn en bleu, gris et rouge, respectivement

rature [325]. Si la simulation permet d'exclure l' O_i et V_O dans l'environnement de Al_{Zn} , compte tenu des limitations de la comparaison "qualitative" expérience/théorie, les cas où Zn_i et V_{Zn} sont dans l'environnement proche de Al_{Zn} sont moins tranchés par rapport à une entité isolée. Mais le cas de V_{Zn} est peu probable compte tenu de la photoémission qui met en évidence un excès de Zn dans les films. En principe, les défauts Zn_i et V_O ont l'énergie de formation la plus basse dans des conditions de sous-stœchiométrie en oxygène [148]. Si la clusterisation d' Al_{Zn} peut intervenir sur un plan purement statistique qu'à de très fortes teneurs en Al, elle impacte peu le spectre XANES. En résumé, contrairement à la littérature [2] au-delà de la présence de l'Al en site tétraédrique (Al_{Zn}), le XANES ne permet pas de conclure définitivement sur le second voisin de l'Al, même si la présence de Zn_i apparaît plausible dans le voisinage de Al_{Zn} .

3.5.3 Analyse EXAFS : vers le second voisin de l'Al

Comme dans le cas des spectres XANES, nous avons cherché à comparer les mesures EXAFS dans l'espace radial $\chi(R)$ (Sect. 1.6.3) en fonction des conditions de synthèse des films. Pour cela, nous avons appliqué rigoureusement les mêmes paramètres de traitement à chaque spectre (voir Sect. 1.6.3) avec une fenêtre k de $2 - 7 \text{ \AA}^{-1}$. Par contre, il faut garder à l'esprit que les valeurs de R ne correspondent pas aux distances réelles car elles ne prennent pas en compte les décalages de phases à la rétrodiffusion en fonction de la nature des voisins. Pour corriger ces distances apparentes, il faut mesurer un échantillon connu, comme nous l'avons fait dans les cas d'une poudre d' Al_2O_3 , et évaluer le paramètre de décalage en énergie $\Delta E = 1.673 \text{ eV}$ et $s_0^2 = 0.93$. Cependant, à part donner accès aux véritables distances entre les atomes, cette correction ne change en rien les conclusions si on s'intéresse aux variations de distances, qui, au passage, sont déterminées plus précisément sur les parties imaginaires de $\chi(R)$.

Effet du taux de dopage

En comparant $\chi(R)$ en fonction du taux d'Al (Fig. 3.41), il apparaît en premier lieu une variation de position sur le pic lié aux premiers voisins O (vers 1.5 \AA) et sur celui lié aux seconds voisins (autours de 3.1 \AA). Sur les parties imaginaires, on note que les échantillons synthétisés à partir d'une cible céramique avec une concentration de 7 et 8 %at. présentent un premier voisin O situé à 1.53 \AA , alors que pour les autres échantillons ces atomes se placent plutôt à 1.49 \AA . Pour les seconds voisins, seul l'échantillon de plus forte concentration en Al (33 %at.) présente un fort décalage dans sa position. Il se situe à 3.16 \AA alors que tous les autres échantillons présentent un second voisin situé à 3.22 \AA . On peut attribuer cette différence de position des voisins à la contrainte en compression dans le plan des films (Sect. 3.2.1) et à la clustérisation des Al_{Zn} (Sect. 3.5.2) qui augmentent avec la concentration en Al. Il existe également des différences dans les intensités des différents pics dans $\chi(R)$. Dans le cas des premiers voisins qui correspondent au tétraèdre d'O, les différences d'intensité sont assez faibles. Cependant, les pics des seconds voisins présentent des variations d'intensité bien plus importantes qui sont corrélées à la concentration en Al. Cette évolution peut probablement s'expliquer par la probabilité de présence d'Al en seconds voisins. En effet, les éléments avec un numéro atomique faible, donc possédant moins d'électrons, vont produire des pics de moindre intensité que les atomes plus lourds.

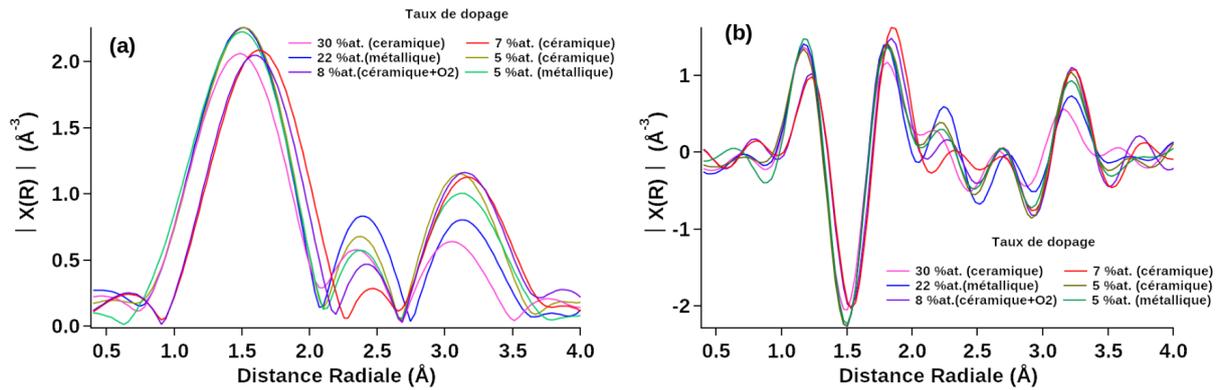


FIGURE 3.41 – Comparaison du signal EXAFS dans l'espace radial $\chi(R)$ en fonction du taux de dopage pour AZO/Si : (a) module et (b) partie imaginaire.

Effet du substrat

Pour ce qui est de l'effet du substrat sur les spectres $\chi(R)$, nous avons comparé les échantillons issus des mêmes cibles et déposés sur différents substrats (silice, Si et ZnO) (Fig. 3.42). Il existe une variation de la position des pics des premiers et seconds voisins en fonction du substrat. On note une tendance générale, à savoir que $d_{sil.} < d_{Si} < d_{ZnO}$. Cette observation est corrélée à l'évolution des contraintes et de la déformation de l'axe c observées en XRD (Sect. 3.2.1).

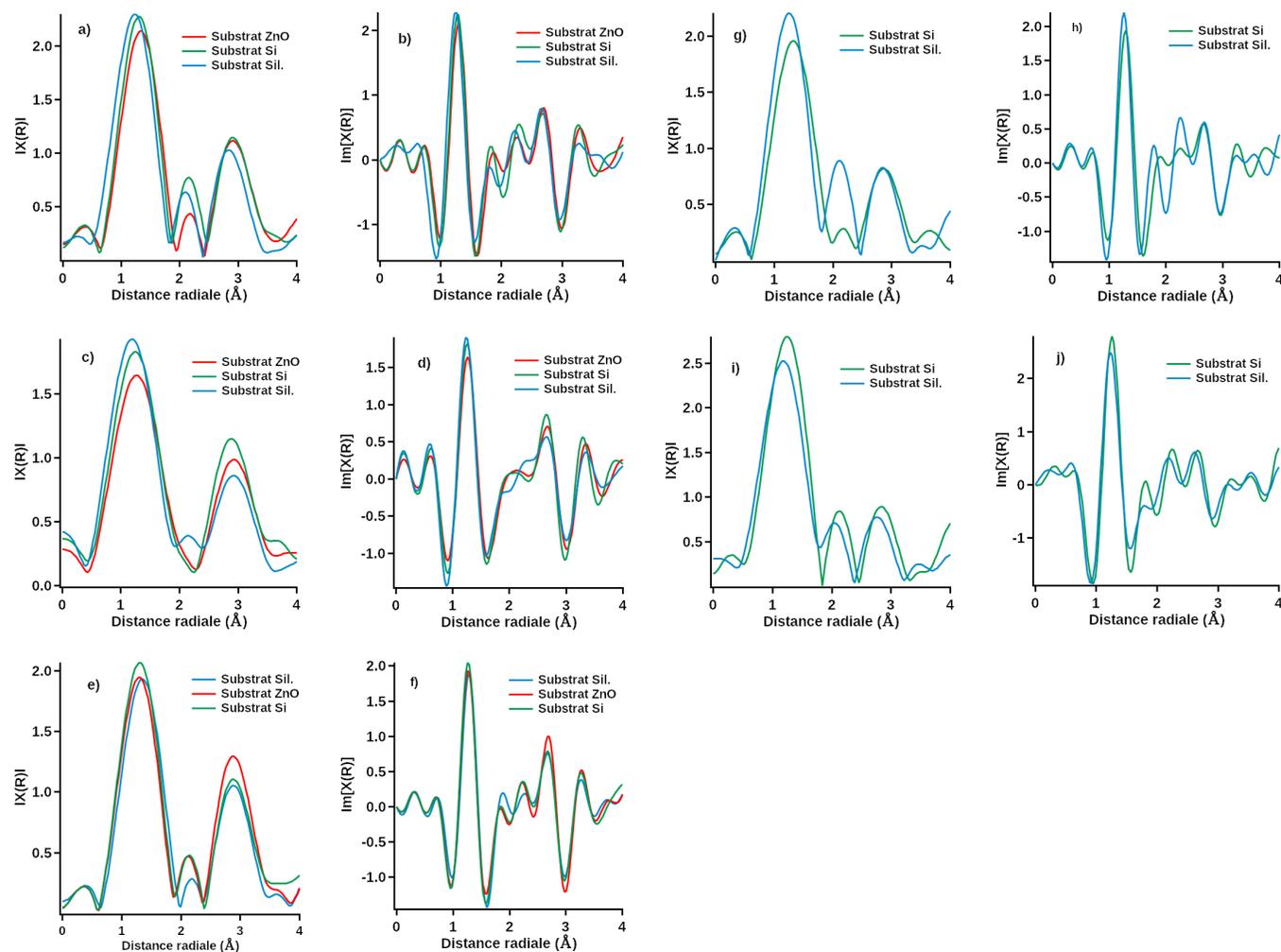


FIGURE 3.42 – Signal EXAFS dans l'espace radial pour des échantillons déposés sur des substrats différents. (a)(c)(e)(g)(i) Module et (b)(d)(f)(h)(j) partie imaginaire de $\chi(R)$ pour différents dopages : (a)(b) cible céramique, 7 et 8 %at., (c)(d) cible céramique, 5 %at., (e)(f) cible métallique, 5 %at., (g)(h) cible céramique, 33 %at., (i)(j) métallique, 20 %at.

Simulations EXAFS

Pour tenter de discriminer entre les différentes configurations atomiques qui produisent des enveloppes XANES proches de l'expérience, leurs signatures dans l'espace radial $\chi(R)$ ont été directement simulées à l'aide du code *FEFF6* à partir des positions atomiques calculées en DFT sans ajuster aucun paramètre puis comparées à l'expérience. Cependant, dans ces comparaisons, il faut garder à l'esprit (i) la surestimation systématique des paramètres de maille de ZnO en DFT ($\Delta a/a = (a_{theo} - a_{exp})/a_{exp} \simeq +1 \%$; $\Delta c/c = (c_{theo} - c_{exp})/c_{exp} \simeq +1.7 \%$) et (ii) l'état de déformation anisotrope due aux contraintes dans le plan des films (Tab. 3.1; $-1.2 \lesssim \Delta a/a \leq 0 \%$ et $0 \leq \Delta c/c \lesssim 3.5 \%$). Les deux expliquent les décalages systématiques entre théorie et expérience. Pour chaque configuration testée, une optimisation de la géométrie (distances inter-atomiques) et du désordre (facteur de Debye-Waller ou coordinence) permettent bien évidemment d'obtenir de meilleurs accords mais bien souvent avec des résultats aberrants sur les paramètres ajustés.

Dans un premier temps, le calcul de $\chi(R)$ a été effectué pour de l' Al_i isolé et le complexe $Al_{Zn}-Al_i$ (Fig. 3.43). Comme attendu au vu des simulations EXAFS, ces structures ne permettent pas de reproduire le spectre expérimental. Les résultats pour tous les dé-

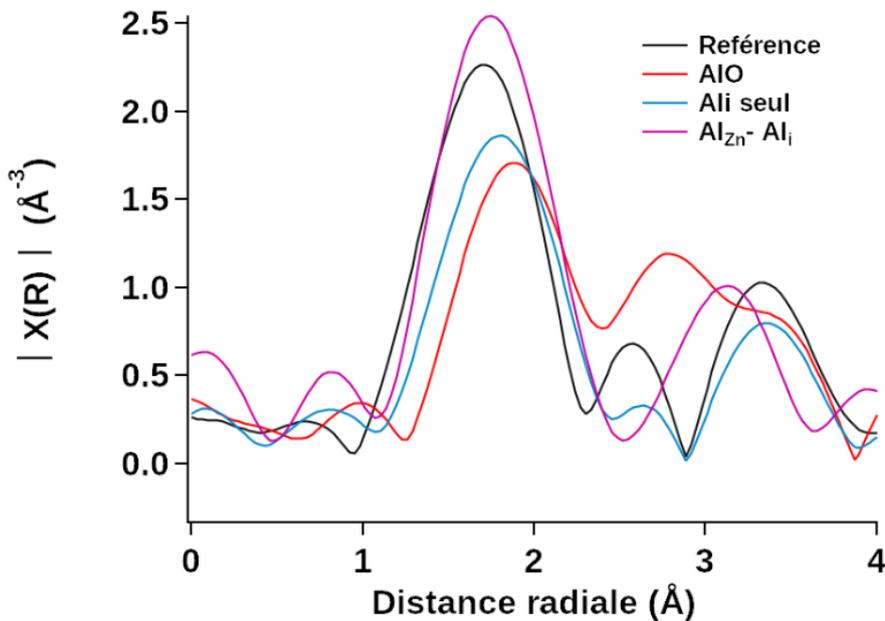


FIGURE 3.43 – Comparaison du spectre EXAFS dans l'espace radial $\chi(R)$ (AZO/Si; cible céramique; 5 %at.) avec les spectres calculés pour les configurations Al_i , $Al_{Zn}-Al_i$ et le composé fictif AlO würtzite.

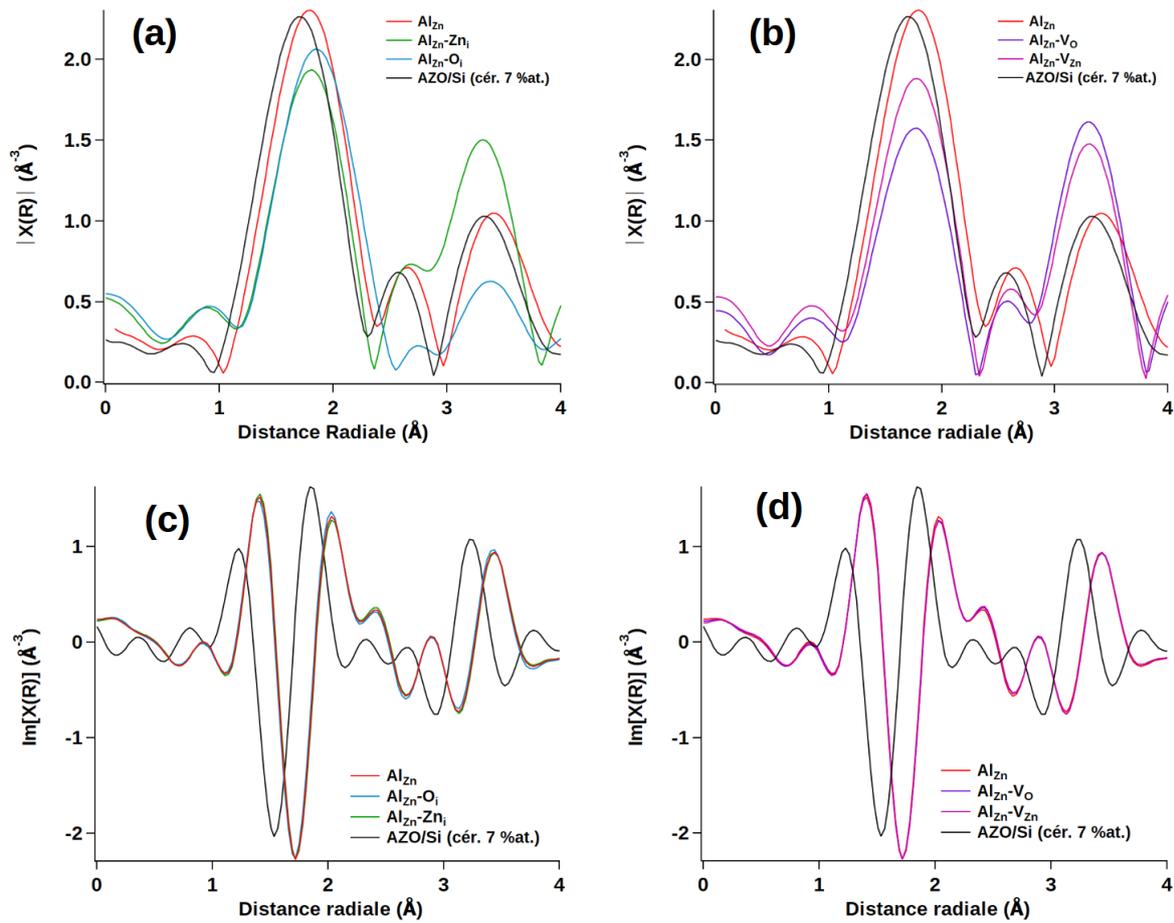


FIGURE 3.44 – Comparaison avec l'expérience du signal EXAFS dans l'espace radial (a)(b) $|\chi(R)|$ et (c)(d) $\text{Im}[\chi(R)]$ produit par des configurations avec défauts ponctuels autour de Al_{Zn} : (a)(c) interstitiels $\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{O}_i$ et $\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{Zn}_i$; (b)(d) lacunes $\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$ et $\text{Al}_{\text{Zn}}-\text{V}_{\text{Zn}}$.

fautes ponctuels dans l'environnement direct de l' Al_{Zn} (voir Fig. 3.31-a,c,e,g) sont présentés dans la Fig. 3.44 et comparés à l'expérience. Tout d'abord, le signal $\chi(R)$ produit par un simple Al_{Zn} isolé reproduit assez bien les intensités et la position des pics expérimentaux, tant sur le plan de la première que de la seconde sphère de coordination. En parallèle du XANES, cela confirme clairement, à toutes les concentrations en Al, la préférence de l'Al pour la position substitutionnelle dans la structure. Pour ce qui est des défauts ponctuels dans l'environnement direct de Al_{Zn} , Zn_i produit une augmentation de l'intensité du pic de seconds voisins vers 3.4 Å , alors qu'à l'inverse l'ajout d'un O_i a tendance à le diminuer. Pour ce qui est des lacunes, elles ont toutes les deux pour effet de diminuer l'intensité du pic de premiers voisins vers 1.7 Å tout en augmentant celui du second. On serait donc amené à conclure à partir de l'EXAFS que l' Al_{Zn} n'a pas systématiquement dans son voisinage direct un défaut ponctuel intrinsèque.

Comme pour les simulations XANES, les spectres obtenus en plaçant Zn_i et O_i (Fig.3.45-a) plus loin de l'atome absorbeur l' Al_{Zn} (respectivement à 4.5 Å et 3.82 Å) ont également été simulés. Comme attendu, cela induit une forte augmentation de l'intensité du pic vers 3.4 Å qui correspond à l'ajout d'un atome dans la seconde sphère de coordination de l'Al. Le spectre EXAFS de ces défauts placés à plus grande distance ne reproduit pas la donnée expérimentale. Il en est de même pour les lacunes (Fig.3.45-b).

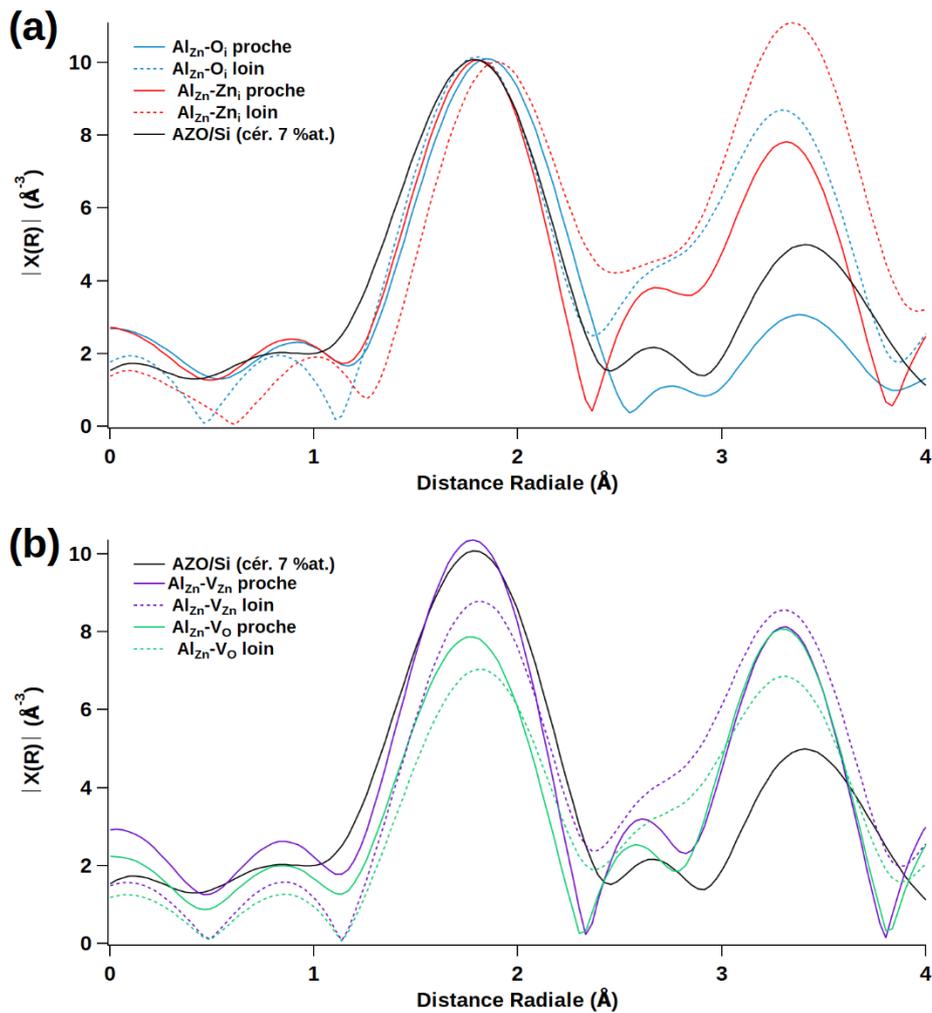


FIGURE 3.45 – Effet de la distance Al_{Zn} -défauts sur $|\chi(R)|$ calculé : (a) défauts inertiels et (b) lacunes. Les structures atomiques correspondantes apparaissent dans Fig. 3.32 et 3.33

Concernant l'effet de clusterisation des Al_{Zn} , la simulation EXAFS (Fig 3.46) pour la configuration $3Al_{Zn}$ (Fig. 3.36-a) montre que le signal $\chi(R)$ n'est pas aussi bien reproduit

que dans le cas d'un Al_{Zn} isolé. Concernant les configurations qui font intervenir dans le voisinage de 3Al_{Zn} des défauts ponctuels (Fig. 3.46-b,c), les positions de chaque pic et leurs intensités sont relativement mal reproduites, ce qui permet de les exclure. Enfin a été simulé également le cas extrême et fictif d'une clustérisation maximale au travers d'une structure würtzite où tous les cations sont des Al (structure dite AlO ; Fig. 3.43). Elle a été créée à partir de la structure AlN würtzite en substituant les N par des O avant d'optimiser les paramètres de maille et les positions atomiques. L'accord avec l'expérience (Fig. 3.43) est médiocre.

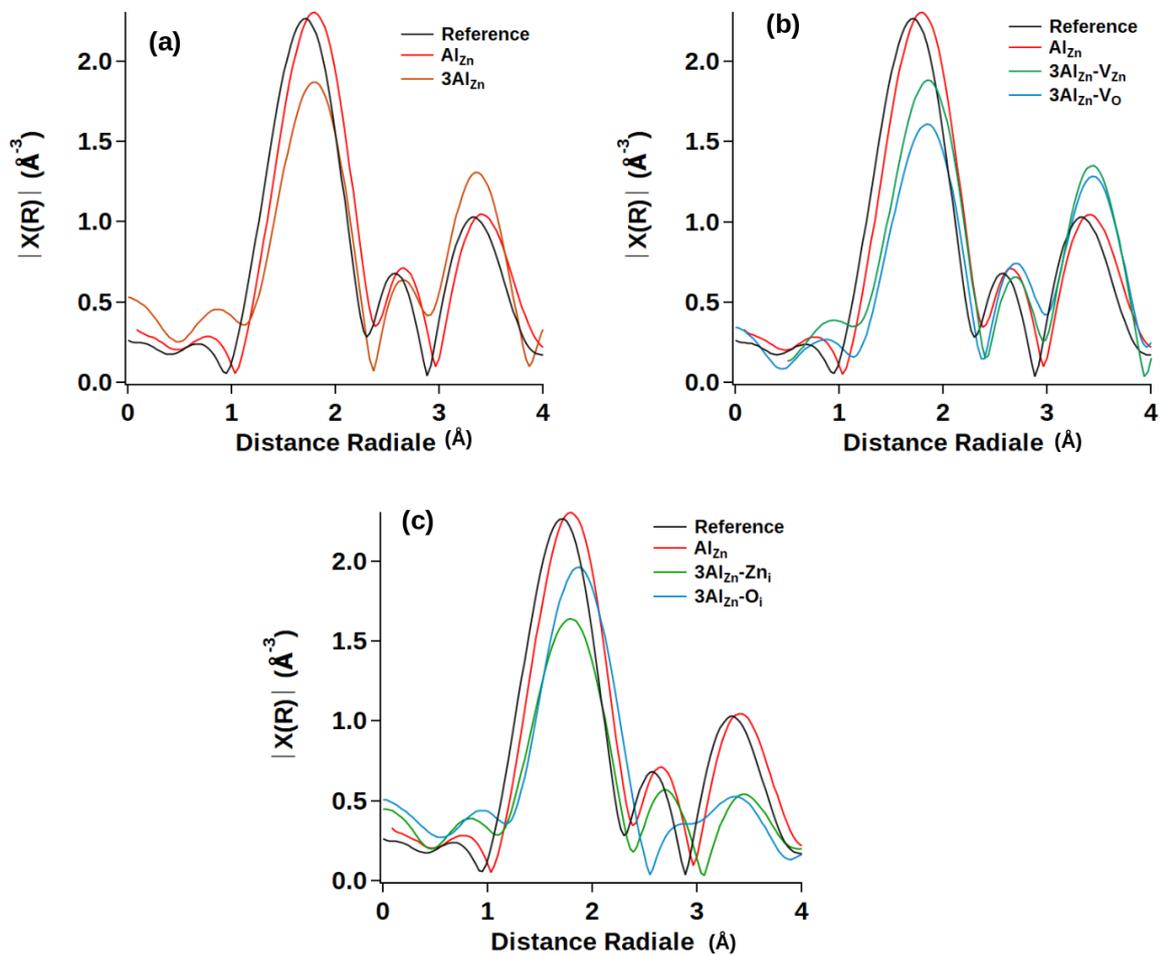


FIGURE 3.46 – Comparaison à l'expérience (AZO/Si, cible céramique, 33 %at.) du signal EXAFS dans l'espace radial produit par la clusterisation d' Al_{Zn} : configurations (a) Al_{Zn} et 3Al_{Zn} isolées, (b) 3Al_{Zn} associée à une lacune, (c) 3Al_{Zn} associée à un interstitiel.

Au vu de tous les résultats précédents, la structure avec une simple substitution Al_{Zn} isolée est celle qui reproduit le mieux toutes les données expérimentales (XANES et

EXAFS). On doit cependant garder à l'esprit que la structure relaxée en DFT est directement introduite dans la simulation *FEFF*. Un meilleur accord (Fig. 3.47) a été obtenu en optimisant la géométrie (distances inter-atomiques) et le facteur de Debye-Waller sans toucher bien évidemment à la coordinence. Ce même exercice dans le cas 3Al_{Zn} n'est pas aussi convaincant. Le tableau Tab. 3.5 résume les résultats obtenus par un tel ajustement

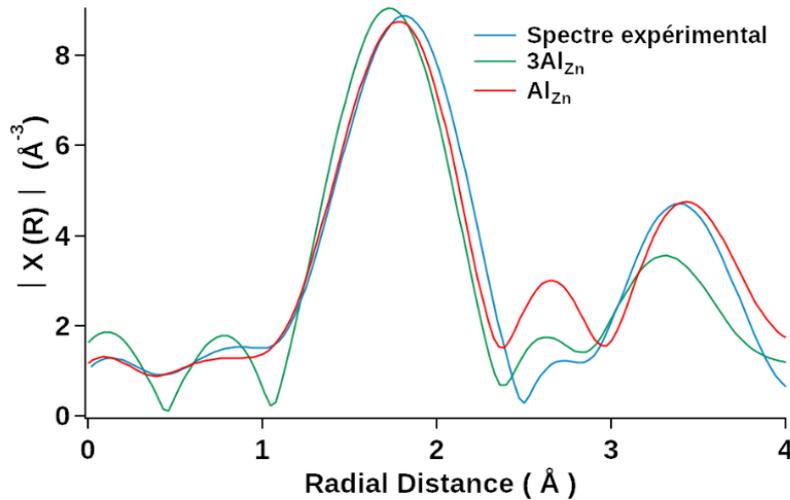


FIGURE 3.47 – Ajustement du spectre EXAFS expérimental en relaxant les structures Al_{Zn} et 3Al_{Zn} .

pour les films déposés sur silice. Pour la structure simulée en DFT, du fait de l'optimisation des positions, tous les atomes d'O de la première sphère de coordination et les atomes de Zn de la seconde autour de l'Al ne se trouvent pas à la même distance. Le tableau ne présente que les distances moyennes afin d'avoir une idée générale de leurs variations entre les échantillons. On observe que, de manière générale, le premier voisin O est plus proche de l'Al que dans le calcul DFT (environ 5.8 %). Cette distance réduite peut être en partie expliquée par la compression observée en DRX dans le plan du film ($-1.2 \lesssim \Delta a/a \leq 0$ %), mais également par le fait que les simulations DFT ont tendance à surestimer ces distance ($\Delta a/a \approx +1$ %). Pour ce qui est de la distance aux seconds voisins, celle-ci est moins compressée par rapport au calcul DFT (environs 3.1 %). Comme remarqué précédemment, il n'y a pas non plus de différences marquantes de distances pour les échantillons les plus dopés, qu'ils soient synthétisés avec une cible métallique ou céramique.

| Echantillon | Premier voisin O | | Second voisin Zn | |
|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) |
| Cer. 5 %at. | 0.0023 | 1.70±0.01 | 0.0037 | 3.17±0.04 |
| Cer. 7 %at. | 0.0035 | 1.73±0.04 | 0.0035 | 3.16±0.1 |
| Cer. 33 %at. | 0.0047 | 1.71±0.01 | 0.0042 | 3.16±0.04 |
| Met. 5 %at. | 0.0025 | 1.70±0.02 | 0.0051 | 3.17±0.04 |
| Met. 20 %at. | 0.0030 | 1.70±0.03 | 0.0064 | 3.18±0.3 |

TABLE 3.5 – Résumé des distances inter-atomiques (film AZO/silice) estimées à partir d'un ajustement sur la structure Al_{Zn} . Les distances moyennes dans la structure simulée en DFT sont respectivement de 1.814 Å et de 3.17 Å.

3.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mieux comprendre l'environnement de l'Al dans AZO. Pour ce faire, des films d'une centaine de nanomètres d'épaisseur ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur différents substrats (amorphe/monocristal) et dans des conditions variées (cible métallique et céramique avec/sans O_2) pour en moduler la stœchiométrie et la cristallinité. Des dopages dans la gamme 2 – 33 %at. ont été explorés. Sur substrat amorphe, la XRD, le TEM et l'AFM ont montré que les films sont peu rugueux mais polycristallins avec une taille de grains de l'ordre la dizaine de nanomètres. Les films sont fortement texturés avec l'axe c parallèle à la direction de croissance et en compression dans le plan. Sur monocristal de ZnO , la croissance apparaît épitaxiale. La photoémission a mis en évidence une sur-stœchiométrie en Zn sauf dans les échantillons déposés à partir d'une cible céramique avec O_2 .

L'environnement de l'Al dans les films d'AZO a été abordé par XAS au seuil K de l'Al associée à des simulations DFT. Le spectre XAS expérimental est extrêmement robuste et dépend peu du dopage, du substrat ou des conditions de synthèse des films. L'anisotropie du signal XAS en fonction de l'orientation relative de la direction du champ électrique et de la normale à la surface a été attribuée à la texture du film ; ce point n'est jamais discuté dans la littérature. L'élément dopant Al se place systématiquement en substitution du Zn au sein de la structure würtzite ZnO , et ceci jusqu'à des concentrations étonnamment élevées, bien au delà de la limite de solubilité (Sect. 2.2.1), qui relèvent de l'alliage. Ainsi, avant recuit, aucune précipitation de phases secondaires telles que l'alumine, la gahnite, ou la structure complexe $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ reportée dans la littérature n'a été mise en évidence. La simulation du spectre XANES exclut clairement l'hypothèse Al_i et confirme l'environnement O tétraédrique de l' Al_{Zn} . L'existence de divers complexes entre Al_{Zn} et des défauts en seconds voisins ont été envisagés afin de tenir compte de l'écart à la stœchiométrie des films. La simulation XANES ne permet pas de conclure de façon claire sur leur existence. Certes elle permet d'exclure $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_O$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-Al}_i$ mais ne tranche

pas entre $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$ ou $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-Zn}_i$, bien que le dernier complexe soit plus probable au vu de la sur-stœchiométrie en Zn. Un calcul de répartition purement aléatoire des Al_{Zn} a montré que le regroupement des Al_{Zn} , s'il n'est pas favorisé sur le plan énergétique, ne doit intervenir qu'à très fortes concentrations (> 20 %at.). Simulé par un cluster 3Al_{Zn} , cette configuration ne semble pas altérer l'accord expérience théorie; en y adjoignant un Zn_i en proche voisin, l'accord expérience-théorie reste bon. Bref, toutes les simulations DFT/XANES favorisent clairement un environnement Al_{Zn} avec une clusterisation plus ou moins importante et éventuellement un Zn_i dans le voisinage.

En permettant d'avoir accès à la seconde sphère de coordination, l'analyse EXAFS s'est révélée plus pertinente. Les données dans l'espace radial présentent de légères variations sur les distances et intensités des pics premiers et seconds voisins en fonction du type d'échantillon. Parmi les paramètres explorés (cible, substrat et dopage), c'est ce dernier qui conduit à des variations les plus conséquentes. La configuration Al_{Zn} isolé avec des distances inter-atomiques figées aux valeurs DFT reproduit quasiment parfaitement le $\chi(R)$ expérimental à une contraction des distances près, ce qu'on peut attribuer à la contrainte de compression dans le plan des films. Par contre, dès que l'environnement des seconds voisins de Al_{Zn} est altéré ($\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-Zn}_i$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_O$, $\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}$, 3Al_{Zn} , $3\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-O}_i$, $3\text{Al}_{\text{Zn}}\text{-Zn}_i$), l'accord expérience-théorie sur l'EXAFS se dégrade. Pour conclure, l'étude XAS des films d'AZO montre que l'Al est en substitution du Zn et qu'il ne forme pas de complexe avec des défauts intrinsèques en seconde sphère de coordination. Par contre, le défaut de stœchiométrie détecté en photoémission implique des V_O ou Zn_i plus éloignés. La décroissance de la résistivité avec la température a été expliquée par l'activation de porteurs relativement profonds ($E_a \simeq 0.8$ eV). Par contre, d'après notre analyse XAS, l'explication d'un optimum de dopage en terme de résistivité dans AZO n'est pas donc liée à la formation des complexes Al_{Zn} -défauts. Enfin, on notera que le cas de l'H n'as pas été envisagé dans l'étude précédente; il peut par contre jouer fortement sur les propriétés de transport.

Comme abordé dans la partie d'analyse structurale de ce chapitre (Sect. 3.2), l'environnement de l'Al évolue lors des recuits, en particulier oxydants. Son étude fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Environnement de l'Al dans les films d'AZO : évolution en température

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'effet sur l'environnement local de l'Al du traitement thermique à haute température (jusqu'à 1000°C durant 1 h) des échantillons d'AZO sera exploré par XAS. Pour rappel, l'analyse structurale des recuits par diffraction (Sect. 3.2.1) et par microscopie en transmission (Sect. 3.2.3) ainsi que l'évolution de la stœchiométrie (Sect. 3.3) ont été présentées dans le chapitre précédent. Deux environnements très différents en terme d'oxydo-réduction ont été employés : l'atmosphère normale (air) ou le vide ($p < 10^{-6}$ mbar). Dans un premier temps, l'effet de l'atmosphère oxydante sur la précipitation de la phase gahnite ZnAl_2O_4 spinelle sera discuté avant d'aborder le recuit réducteur. Dans tous les cas, l'objectif est d'explorer l'effet que peuvent avoir les différents paramètres de synthèse des films d'AZO sur le comportement de l'Al lors des deux traitements thermiques. L'approche de la question est similaire à celle suivie dans le chapitre précédent ; elle combine la comparaison entre échantillons d'AZO et de référence, conditions de synthèse/recuit et simulations XANES/EXAFS.

4.2 XANES et recuit sous atmosphère oxydante : précipitation de la phase secondaire ZnAl_2O_4

Dans le chapitre précédent (Sect. 3.2.1), la diffraction de rayons X et la microscopie en transmission ont mis en évidence, dans certains échantillons, la précipitation d'une phase secondaire de type gahnite ZnAl_2O_4 après un recuit à 800°C à l'air pendant 1 h. Son apparition s'accompagne d'une recristallisation de la matrice ZnO et d'un relâchement des

contraintes en compression vers une valeur légèrement en tension. Cette évolution a été attribuée en partie à la sortie de l'Al de la structure würtzite du ZnO pour précipiter la phase gahnite. Le XAS nous a permis d'avoir une vision du phénomène plus locale à l'Al et avec une meilleure sensibilité que la diffraction.

4.2.1 Comparaison du spectre XANES avant/après recuit et avec les références

La comparaison des spectres XANES enregistrés avant et après le recuit haute température (800°C-1 h) à l'air (Fig. 4.1), sur substrats de Si comme de silice, montre une forte modification de la forme de l'enveloppe XANES obtenue avec l'apparition de 6 composantes après recuit à : (A) 1567.5, (B) 1570, (C) 1572, (D) 1574.5, (E) 1582 et (F) 1590 eV. Cette forme semble caractéristique d'un environnement octaédrique formé par l'O autour des atomes d'Al, comme dans le cas de l' α -Al₂O₃ (Sect. 3.5.1,3.5.2). Par contre, la différence avec les spectres XANES de référence d'une poudre d'alumine α permet d'en exclure la précipitation lors du recuit, comme la simple comparaison visuelle avec les spectres simulés de l'ensemble des polymorphes de l'alumine (Sect. 3.5.2).

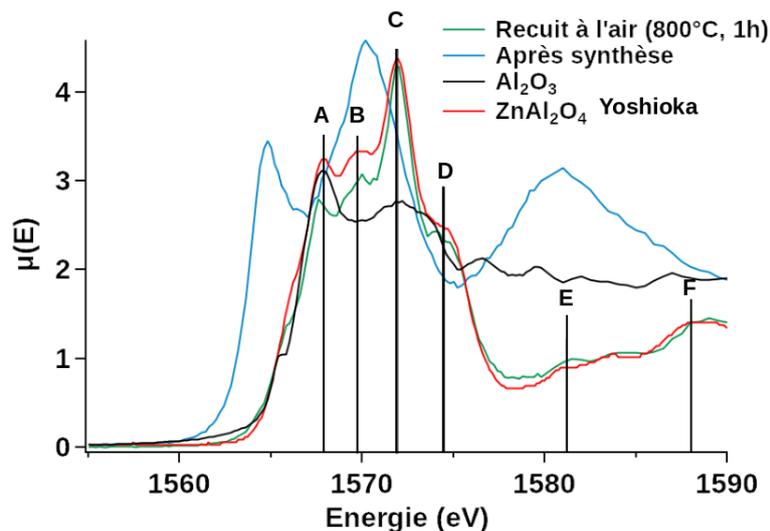


FIGURE 4.1 – Comparaison des spectres XANES avant/après recuit à l'air (AZO/Si, 5%at.) à 800°C pendant 1 h et les échantillons de référence (Al₂O₃ et ZnAl₂O₄).

Pour tester l'hypothèse de la formation de la phase gahnite suspectée par diffraction, différentes tentatives de synthèse de poudres de ZnAl₂O₄, par voie chimique et par voie céramique comme détaillé Sect. 3.5.1 ont été faites ; en parallèle, nous avons pu obtenir le spectre XANES d'une poudre de ZnAl₂O₄ mesuré par Yoshioka *et al.* [184] qui nous servira

de référence. L'enveloppe globale du spectre XANES de la poudre ZnAl_2O_4 synthétisée par voie céramique, qui comporte bien six composantes, est assez similaire à l'expérience qui se rapproche le plus du spectre de Yoshioka *et al.* (Fig. 4.1). Cela s'explique en partie par la pureté de notre échantillon de référence qui comporte une part de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ayant pas réagi durant la synthèse. Pour le confirmer, le spectre de notre poudre de ZnAl_2O_4 a pu être décomposé en une somme pondérée de celui de Yoshioka *et al.* [184] (qui est considérée comme une référence pure de ZnAl_2O_4) et de celui enregistré sur une poudre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4.2); le ratio molaire d'Al est de 60 % $\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$:40 % $\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. On notera cependant que les pics (E-F) vers 1580-1590 eV ne sont pas parfaitement reproduits par cette combinaison, peut être en raison d'un taux d'inversion cationique différent dans les deux échantillons spinelle ou des différences dans l'extraction de $\mu(E)$ des deux jeux de données. Enfin, le spectre de la poudre de ZnAl_2O_4 obtenue par chimie douce (Fig. 3.23) diffère énormément de la mesure sur AZO après recuit. Son enveloppe globale contient bien les quatre pics principaux (A-D) mais ils sont tous décalés en énergie (entre -6 et -3 eV) avec des largeurs et des intensités vraiment différentes. L'analyse XRD a montré qu'il s'agissait bien d'une phase pure mais nanocristalline et avec un fort taux d'inversion cationique. Ces deux points peuvent expliquer les différences en XANES comme on le verra par la suite.

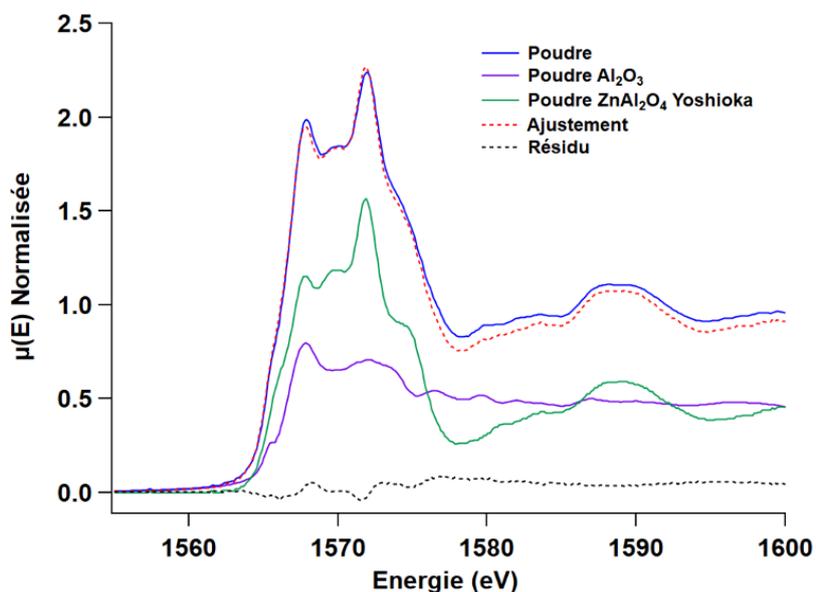


FIGURE 4.2 – Décomposition du spectre de la poudre ZnAl_2O_4 obtenue par synthèse céramique à partir d'une combinaison linéaire du spectre de la référence de Yoshioka *et al.* et de celui d'une poudre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.2 Influence de la température de recuit

Sur des échantillons déposés sur Si et sur silice, l'effet de la température de recuit sur la précipitation de la gahnite a été exploré. La Fig. 4.3 présente les spectres XANES d'un film d'AZO (cible céramique, 5 %at.) soumis à un recuit progressif à l'air (250, 500, 700, 750, 800 et 1000°C). Le recuit à faible température (250, 500°C) ne change absolument pas la forme du spectre par rapport à la température ambiante. A partir de 750°C, un début de transition apparaît avec un spectre qui se rapproche de celui obtenu après un recuit à 800°C mais avec des intensités de pics différentes. Ceci est flagrant sur les pics situés à (E) 1582 et (F) 1590 eV, qui après un recuit à 750°C ont une intensité similaire alors qu'au-delà de cette température, le pic à haute énergie gagne en intensité. Malgré cela, au-delà de 800°C, le spectre semble stabilisé (Fig. 4.3). On peut supposer qu'en raison de la cinétique de diffusion, seulement une fraction de ZnAl_2O_4 a précipité vers 750°C. Pour le confirmer, le spectre de cet échantillon a été décomposé à l'aide d'une combinaison linéaire de sa signature XANES après synthèse où tous les Al sont en substitution du Zn et du spectre de référence de ZnAl_2O_4 de Yoshioka *et al.* (Fig. 4.4-a). L'accord est relativement satisfaisant, excluant la présence de l'Al dans une phase secondaire minoritaire comme de

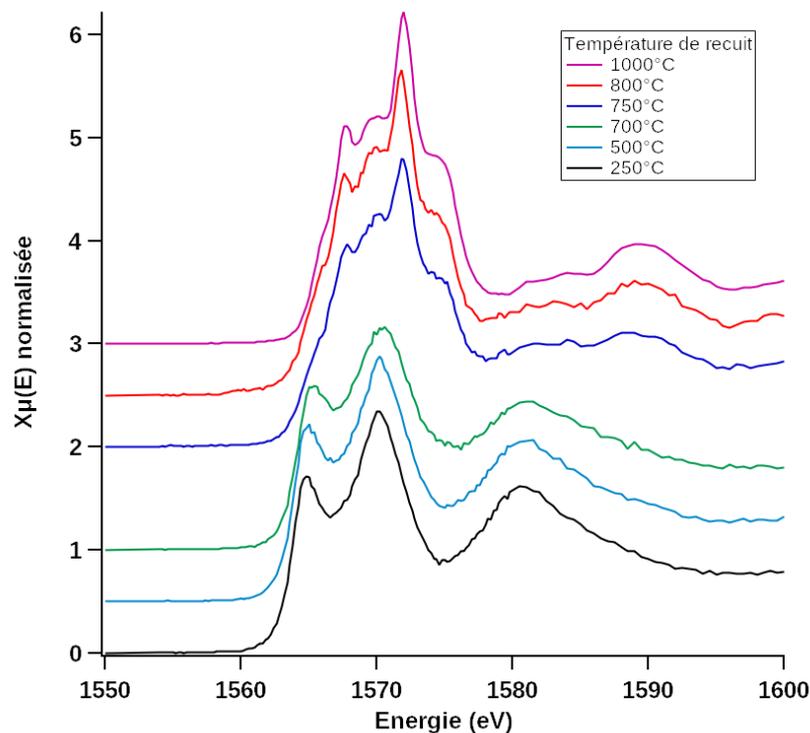


FIGURE 4.3 – Comparaison des spectres XANES de films AZO/Si (cible céramique, 5 %at.) recuits à l'air à différentes températures : 250, 500, 700, 750, 800 et 1000°C pendant 1 h.

l'alumine. Ainsi, après recuit à 750°C, le spectre du film d'AZO/Si (céramique 5 %at.) (Fig. 4.4-a) conserve encore 30 % des Al dans la phase würtzite. Le même travail de décomposition a été fait pour la température de recuit de 800°C pour les différentes conditions de synthèse des films d'AZO (Fig. 4.4-b). La plupart des échantillons conservent une fraction d'Al, autour de $\sim 10\%$ qui est toujours sous forme d' Al_{Zn} dans l'AZO et n'a pas précipité dans la phase ZnAl_2O_4 . Cependant, tous les échantillons n'ont pas le même comportement. Les couches synthétisées à partir de la cible métallique à fort dopage (20 %at.) ne présente plus d' Al_{Zn} dans AZO. L'ajout d' O_2 lors de la synthèse ne semble pas influencer sur ces décompositions post-recuit. En effet, le film à 8 %at. est issu de la même cible céramique que celui à 7 %at., la seule différence étant l'ajout de 10 sccm d' O_2 lors de la pulvérisation qui permet d'obtenir des films stœchiométriques (Sect. 3.3). Or la proportion post-recuit de la phase würtzite est la même dans les deux cas (5 %). Pour obtenir une transition complète, un recuit à 1000°C en atmosphère oxydante est nécessaire ; cela apparaît clairement dans la comparaison avec le spectre référence de Yoshioka *et al.* [184] (Fig. 4.5) et au travers de l'évolution de la composante vers 1580-1600 eV. En conclusion, on peut donc penser que la nature de l'échantillon, au travers de sa microstructure, de son dopage et peut être de sa stœchiométrie joue sur la cinétique de précipitation. Mais vu le nombre d'échantillons testés, il est difficile de rationaliser ces effets. Par contre, la comparaison avec les couches déposées sur monocristaux est plus instructive.

4.2.3 Effet du substrat

En comparant les spectres XANES des échantillons recuits sous atmosphère oxydante (Fig. 4.6), seuls les films déposés sur Si et sur silice présentent une transition entre Al_{Zn} dans la structure würtzite et la structure spinelle ZnAl_2O_4 . En effet, aucune des couches déposées sur monocristaux de ZnO, quelle que soit son orientation (0001)-Zn ou (000 $\bar{1}$)-O, ne présente de modification de son enveloppe XANES après le traitement thermique à 800°C pendant 1 h. La diffraction l'avait déjà montré mais sa mauvaise sensibilité dans le cas d'une phase avec de très petits domaines cohérents n'était pas forcément concluante. Ici, le XANES nous permet d'affirmer que l'Al dans les films déposés sur monocristaux de ZnO conserve son environnement tétraédrique dans la structure würtzite même après le traitement thermique sous atmosphère oxydante.

Pour expliquer cette observation, deux raisons peuvent être invoquées : (i) soit une diffusion de Al_{Zn} de la couche dans le volume du monocristal de ZnO, (ii) soit un effet lié à la croissance épitaxiale d'AZO sur ZnO qui permet de réduire la densité ou la nature des joints de grains et améliorer sa cristallinité (Sect. 3.2.1). La première hypothèse

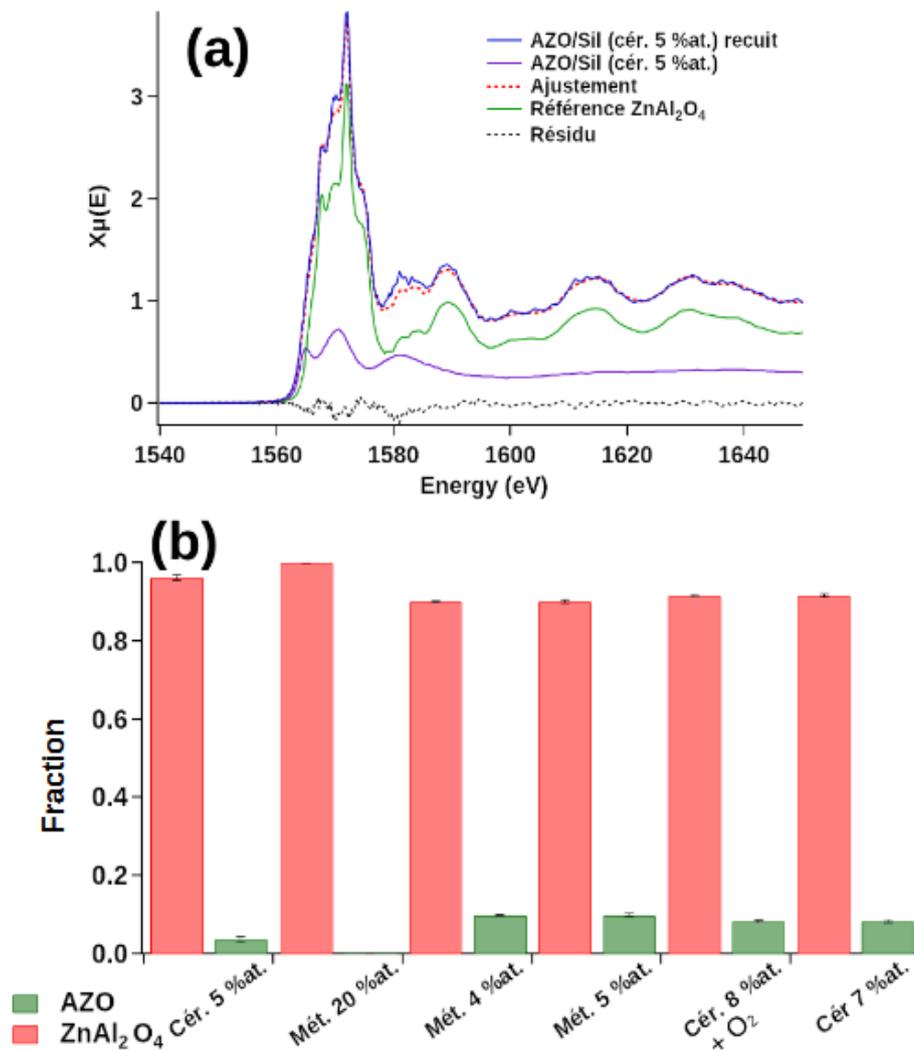


FIGURE 4.4 – (a) Décomposition du spectre de l'échantillon (AZO/Si, cible céramique, 5% at.) après recuit à 750°C à l'air par combinaison linéaire des spectres XANES avant recuit et de celui de ZnAl_2O_4 de Yoshioka *et al.*. (b) Fraction molaire d'Al dans chaque phase (AZO et ZnAl_2O_4) après recuit à 800°C.

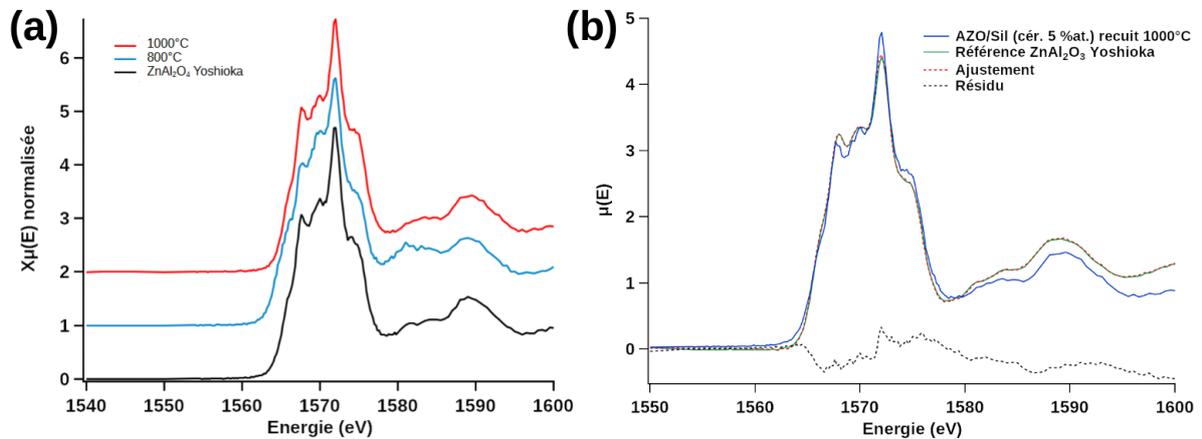


FIGURE 4.5 – (a) Spectres XANES des films d’AZO/Si (cible céramique, 5 %at.) recuits à l’air à 800 et 1000°C pendant 1 h. (b) Différence après recuit à 1000°C par rapport au spectre de Yoshioka *et al.* de ZnAl₂O₄.

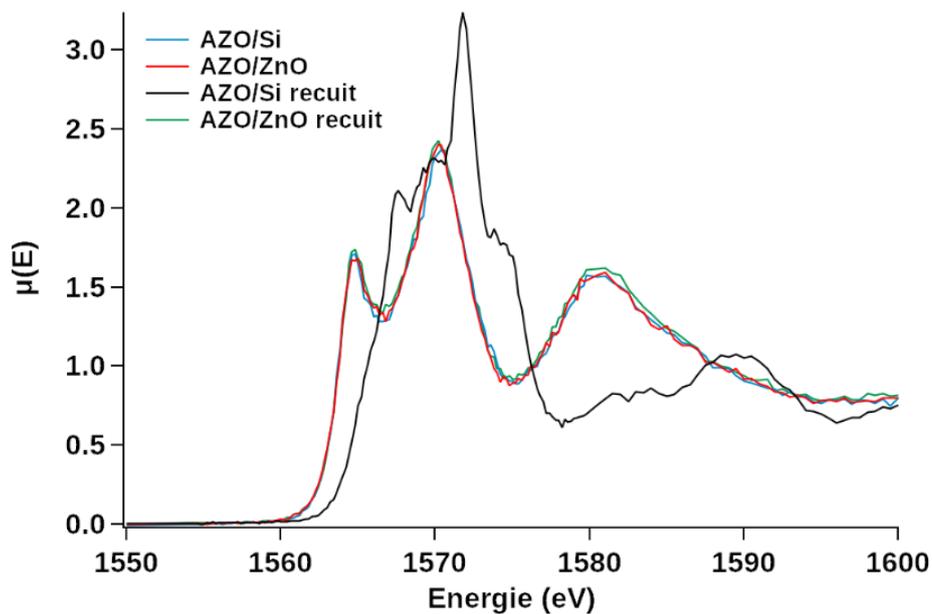


FIGURE 4.6 – Comparaison des spectres des films d’AZO sur Si et ZnO(0001) (cible céramique, 5 %at.) avant et après recuit à l’air à 800°C.

impliquerait un appauvrissement en Al et/ou une modification du profil de concentration en Al à la surface. Or ceci n'a pas été constaté en photoémission ; l'estimation XPS de la concentration moyenne en Al reste la même (*i.e.* 5 %at.). De plus, des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) de la littérature pour des couches similaires déposées par pulvérisation cathodique (500 nm) [312] ont montré qu'une température bien au-delà de 900°C est nécessaire pour observer une diffusion significative de l'Al dans le volume du cristal. Comme le montre la Fig. 4.7, même à des températures très élevées (1300°C), la couche de surface est bien loin d'être déplétée. L'épaisseur légèrement plus faible et la durée de recuit double de notre étude ne vont pas changer foncièrement cette constatation. Il semble donc que l'orientation relative des joints de grains dans le plan soit un point clé dans la précipitation de la phase gahnite dans AZO lors du recuit oxydant. En effet, d'après les caractérisations structurales du chapitre précédent (Sect. 3.2), les tailles de grains sont relativement similaires sur substrat amorphe ou monocristallin alors que leurs textures dans le plan sont très différentes.

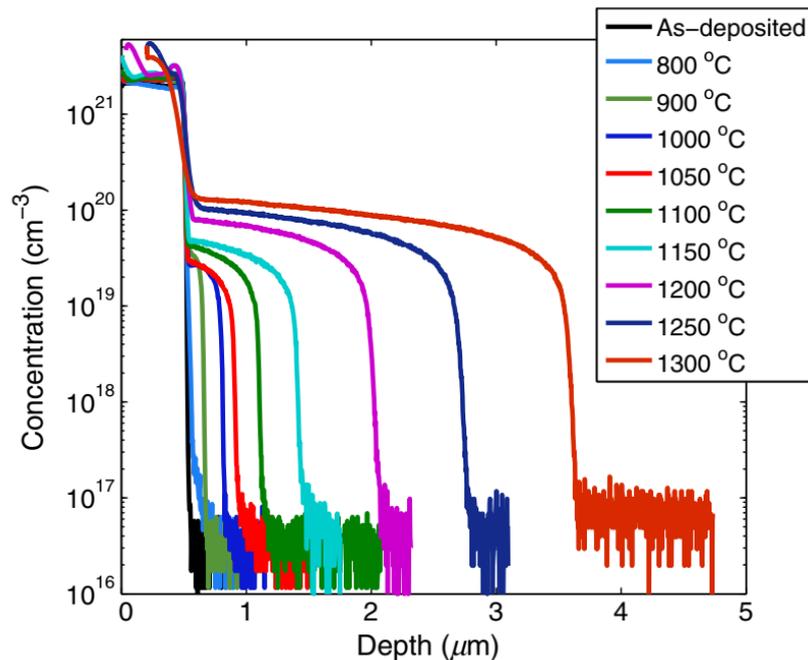


FIGURE 4.7 – Evolution du profil de concentration en Al dans une couche de 500 nm d'AZO déposée sur monocristal de ZnO en fonction de la température de recuit (durée 0.5 h). D'après Ref. [312].

4.2.4 Effet de la concentration et du type de cible

La Fig. 4.8 montre la comparaison entre les spectres XANES d'échantillons d'AZO/Si après un recuit à l'air pour différentes concentrations initiales. Leur superposition quasi-parfaite montre qu'à l'issue du traitement thermique, l'environnement de l'Al est le même pour tous les échantillons. Indépendamment de sa concentration de départ, l' Al_{Zn} précipite sous forme de phase spinelle. Il est possible que ce paramètre influe sur la cinétique du phénomène mais cette question n'a pas été abordée lors de nos mesures. Enfin, la conclusion est la même pour le type de dépôt *i.e.* cible métallique ou céramique avec ou sans ajout d' O_2 . Cela n'a aucune incidence sur le spectre final et donc la phase formée.

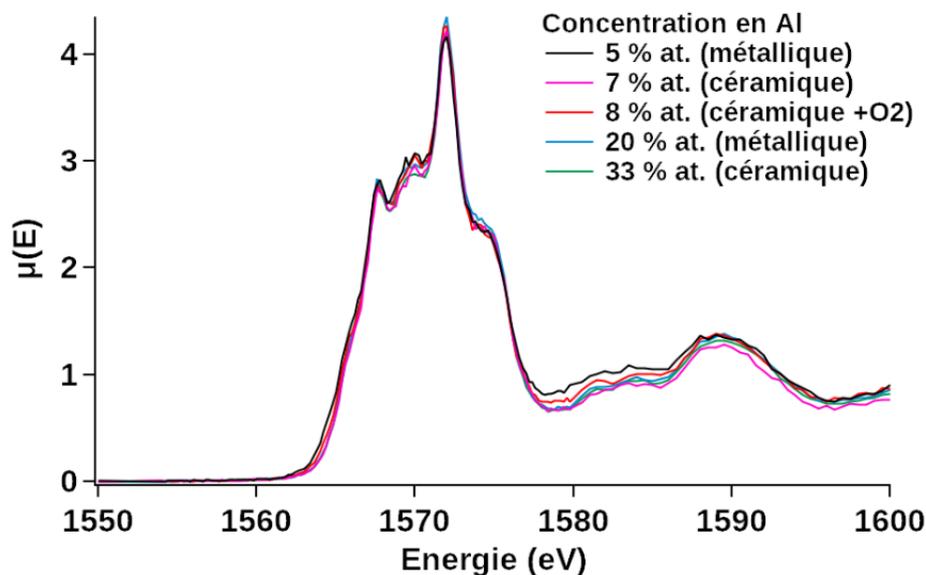


FIGURE 4.8 – Comparaison du spectres XANES des films d'AZO/Si recuits à l'air à 800°C pendant 1 h pour différentes concentrations initiales en Al.

4.3 XANES et stabilité de l'environnement Al dans AZO lors du recuit sous vide

Dans le cadre des caractérisations classiques de science des matériaux (Sect. 3.2), plusieurs effets du recuit sous vide sur les films d'AZO avaient été mis en évidence. Comme le montre la photoémission, les films se réduisent par évaporation d'une partie du Zn, ce qui entraîne mécaniquement une augmentation de la concentration en Al et sa ségrégation en surface. Tous les échantillons présentent ce comportement, quelles que soient le type de cible ou l'atmosphère de dépôt utilisée. Vis-à-vis de cette conclusion, il faut cependant

garder à l'esprit la sensibilité intrinsèque à la surface de la photoémission. La diffraction de rayons X et la microscopie en transmission ont mis en lumière une recristallisation du film, mais pas aussi poussée que lors du recuit à l'air, avec une relaxation des contraintes en compression. Cela avait été interprété par la guérison plus aisée des défauts de stoechiométrie lors du recuit à l'air. Dans la même optique que précédemment, l'effet du recuit sous vide sur l'environnement de l'Al a été analysé par XAS.

4.3.1 Effet de la température de recuit sur le spectre XANES

La comparaison du spectre XANES avant et après recuit sous vide (800°C -1 h) pour un échantillon AZO/Si (cible céramique, 7 %at.) est édifiante; il n'y a pas d'évolution du profil du spectre (Fig. 4.9). L'enveloppe XANES correspond toujours à l'environnement tétraédrique Al_{Zn} avec trois pics à (A) 1565, (B) 1570.6 et (C) 1583.3 eV. En fait, pour tous les échantillons (non montré), il n'y a pas de modification fondamentale de l'environnement de l'Al à la suite du recuit sous atmosphère réductrice. Pour tester l'hypothèse

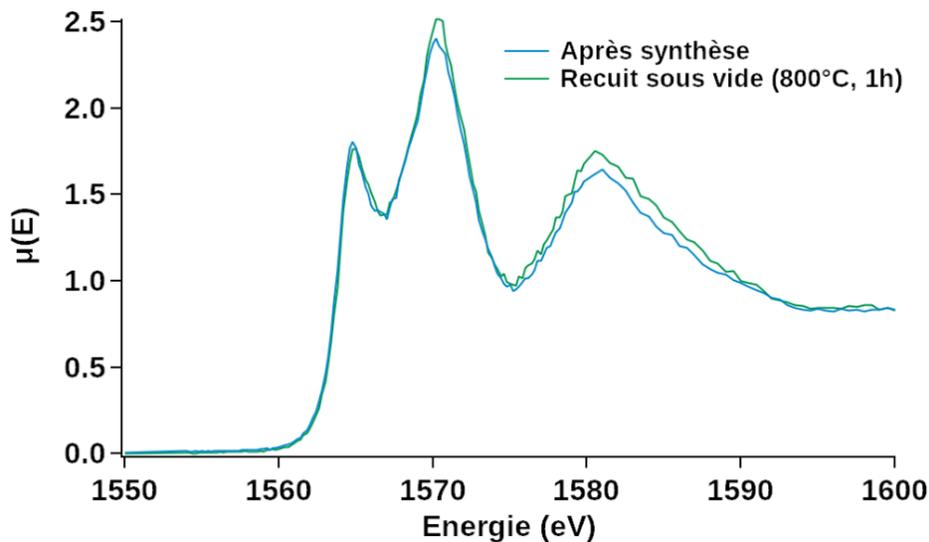


FIGURE 4.9 – Comparaison des spectres XANES des films d'AZO/Si (cible céramique, 7 %at.) avant et après recuit sous vide à 800°C pendant 1 h.

d'une blocage cinétique à la transition, des recuits ont été faits à des températures plus élevées sur un échantillon représentatif synthétisé à partir d'une cible céramique (7 % at.) sans ajout d' O_2 lors de sa synthèse. Il a été recuit séquentiellement à 900 et 1000°C pendant 1 h. La superposition des différents spectres (Fig. 4.10) obtenus montre qu'il n'y a aucune évolution même à ces températures. Pour réellement confirmer cette observation, un travail de combinaison linéaire des spectres identique à celui de la Sect.4.2.2 a

été réalisé. La conclusion (non montrée) est, qu'au-delà des légères différences entre les différentes campagnes de mesure, la fraction de ZnAl_2O_4 est nulle.

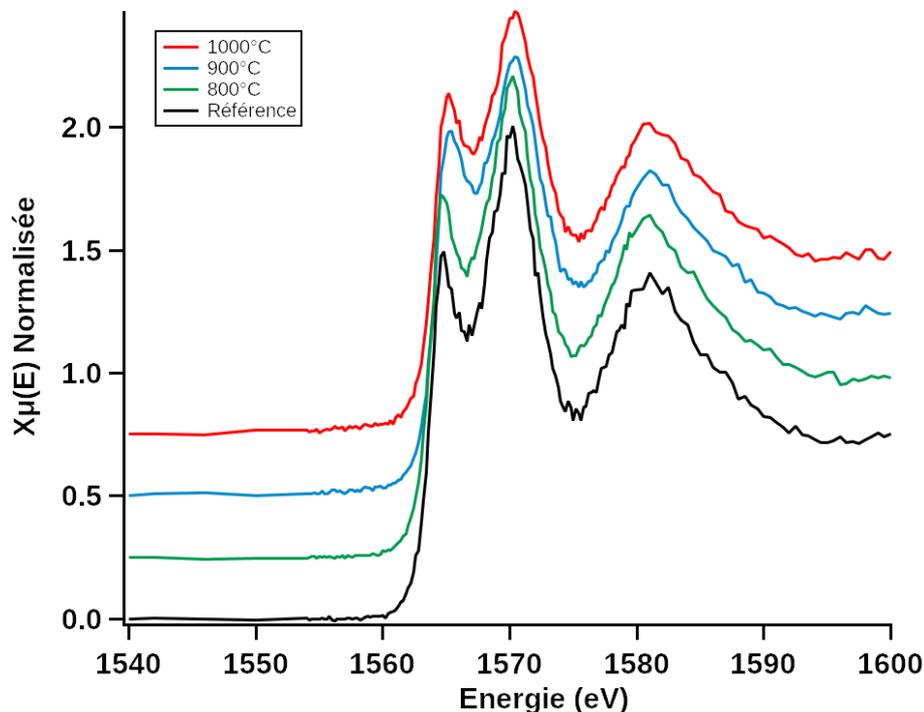


FIGURE 4.10 – Comparaison des spectres XANES des films d'AZO/Si (céramique, 7 %at.) recuits au-delà de 800°C pendant 1 h.

4.3.2 Effet du substrat et du mode de dépôt

Comme pour les échantillons après leur synthèse, les films déposés (i) sur différents substrats, à savoir du Si, un monocristal de ZnO et de la silice amorphe, et (ii) à partir des deux cibles, céramique et métallique, ont été comparés en terme de XANES après recuit à 800°C sous vide. Il ressort de la Fig. 4.11 que ces paramètres ne sont pas pertinents et qu'aucune transition n'est observée.

4.3.3 Effet de la concentration

Enfin, il est légitime de se demander si un blocage dû à la cinétique de diffusion pourrait être surmonté à plus forte concentration pour observer une transition. La Fig. 4.12 ne montre pas d'évolution des spectres XANES après recuit à 800°C jusqu'à 33 %at.; on note bien quelques variations d'intensité ou de largeur des pics mais rien de fortement marqué et du même ordre de grandeur de ce qui était observé avant recuit en particulier

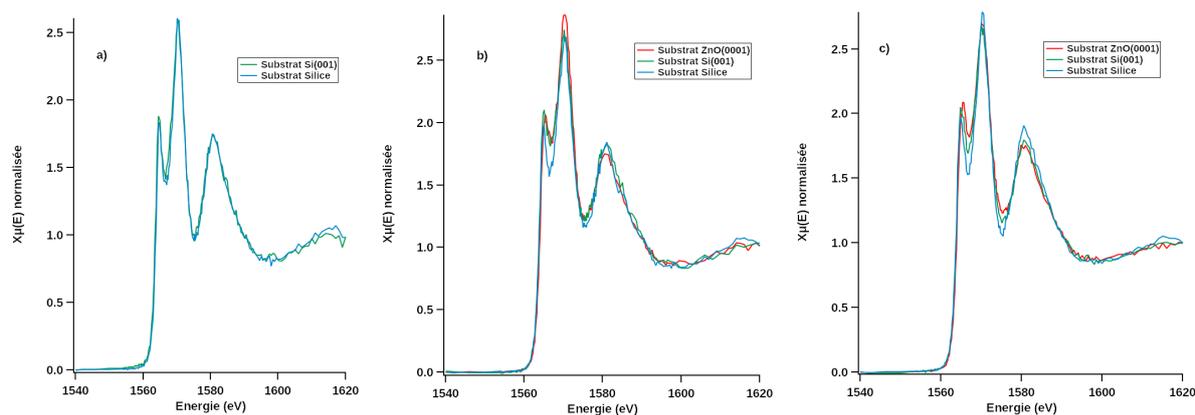


FIGURE 4.11 – Comparaison des spectres XANES après recuit sous vide à 800°C sur différents substrats : (a) cible céramique, 7 % at., (b) cible céramique avec O₂, 8% at. et (c) cible métallique, 5% at.

pour les plus forts % at. (Fig. 3.24). La concentration en Al n'influe pas (ou à la marge) sur l'environnement local de l'Al qui reste de type Al_{Zn}.

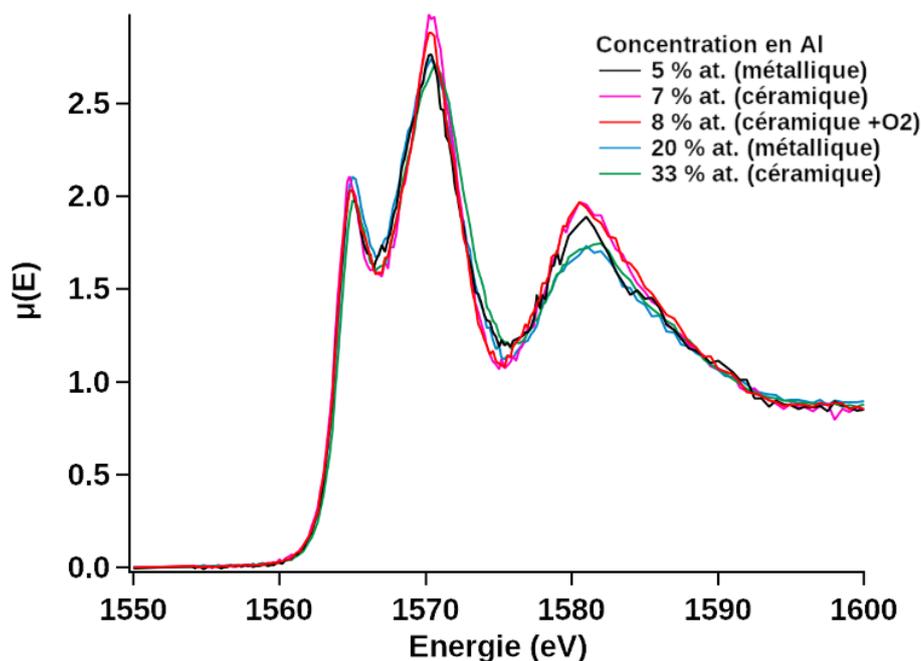


FIGURE 4.12 – Comparaison des spectres XANES après recuit sous vide pour différentes concentrations d'Al pour des dépôts sur substrat de Si.

4.4 Simulations du spectre XANES après recuit

Comme dans le cas des couches d'AZO telles que déposées (Sect. 3.5.2), nous avons simulé la signature XANES de plusieurs structures, pour les confronter aux hypothèses avancées grâce à l'analyse qualitative précédente.

4.4.1 Simulation XANES de la phase précipitée lors des recuits à l'air

Simulation de la structure gahnite spinelle directe

Concernant le recuit effectué sous atmosphère oxydante (à l'air), la première simulation XANES faite a été celle du composé gahnite ZnAl_2O_4 de structure spinelle directe parfaite à partir des coordonnées atomiques reportées [326]. La maille étant cubique et compte tenu du site de Wyckoff de l'Al, aucun effet de la polarisation du faisceau en fonction des directions cristallographiques n'a à être pris en compte. La comparaison à l'expérience (Fig. 4.13) montre un spectre simulé très proche. On note cependant que celui-ci est moins structuré et les pics expérimentaux (B) à 1570 eV et (D) à 1574 eV ne sont pas visibles. De plus, le pic (A) à 1556 eV (-0.3 eV) est légèrement décalé dans la simulation. On peut attribuer ce défaut à la tendance de la simulation FDMNES à "comprimer" le spectre ce qui peut rendre certains épaulements difficiles à reproduire. L'introduction d'un paramètre de Hubbard pourrait peut être y palier ; cependant, il est plus important de tester l'hypothèse de l'inversion des sites cationiques dans ZnAl_2O_4 .

Interprétation du spectre par la densité d'états

Pour comprendre la forme du spectre XANES de la gahnite en spinelle directe, il est possible de se pencher sur la densité d'états électroniques projetés sur l'Al (Fig. 4.14) qui résulte directement de la simulation XANES. Comme on peut s'y attendre pour un seuil K, l'enveloppe globale est similaire entre le XANES et la densité d'états de bande de conduction. Le pic principal C du XANES à 1572 eV correspond essentiellement à un transition de l'orbitale s vers l'orbitale $3p_z$ de l'Al alors que ceux en dessus et en dessous en énergie proviennent des orbitales p_x, p_y . Cependant, les pics expérimentaux (B) à 1570 eV et (D) à 1574.5 eV ne correspondent à aucune structure dans la bande de conduction de l'Al.

Effet de l'inversion cationique

L'analyse de la diffraction sur les poudres de référence de ZnAl_2O_4 avait mis en évidence un phénomène d'inversion cationique par rapport à la spinelle directe. Certains

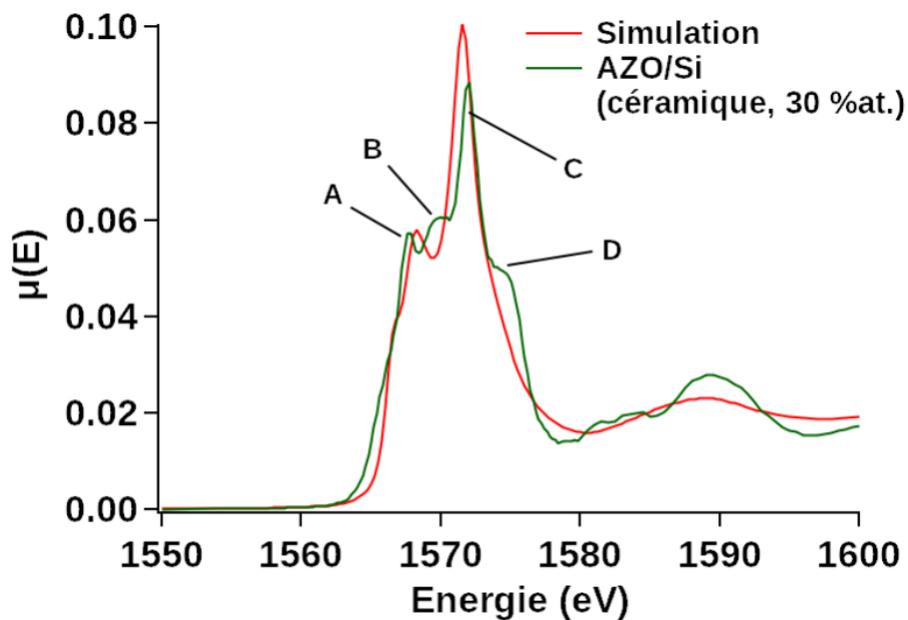


FIGURE 4.13 – Comparaison du spectre XANES des films d’AZO/Si recuits sous vide à 800°C pendant 1 h et de celui simulé pour le composé gahnite ZnAl_2O_4 spinelle directe.

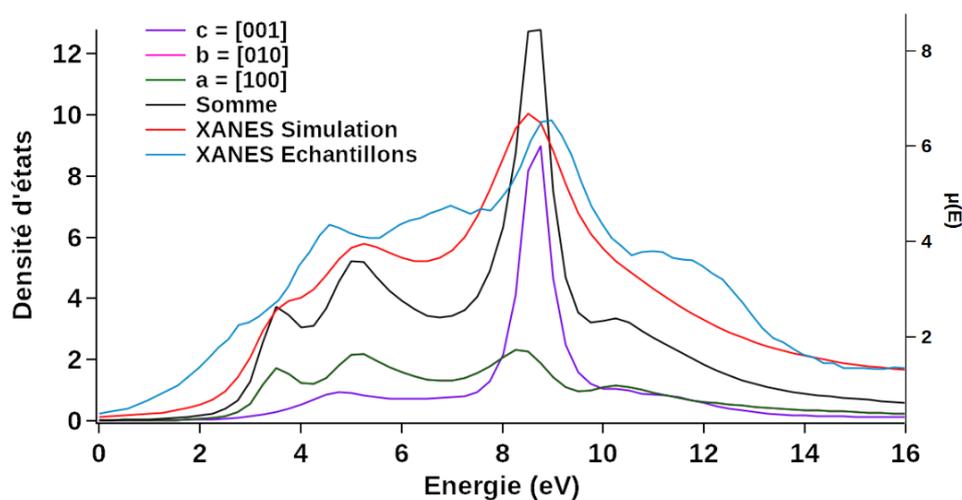


FIGURE 4.14 – Densité d’états de la spinelle directe ZnAl_2O_4 projetés sur l’Al comparée aux spectres XANES de la référence de Yoshioka *et al.* et à la simulation.

cations Al en principe en sites octaédriques peuvent se retrouver en sites tétraédriques et vice-versa pour le Zn. Afin d'explorer cette possibilité dans les films recuits, le spectre XANES de ZnAl_2O_4 avec différents taux d'inversion de l'Al ont été simulés. Pour cela, les atomes d'Al ont été progressivement intervertis avec les atomes de Zn avant de relaxer la structure obtenue (Fig. 4.15). Dans la structure spinelle, il y a 8 atomes d'Al pour

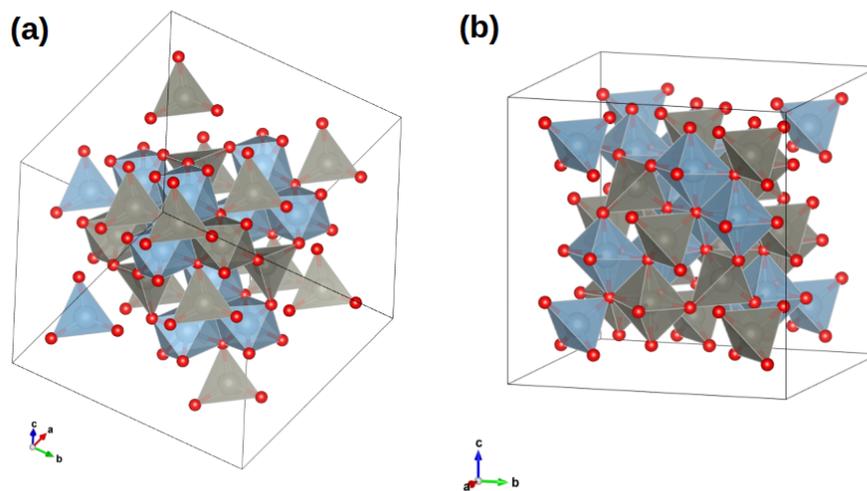


FIGURE 4.15 – Exemple de structure ZnAl_2O_4 avec un taux d'inversion des cations de (a) 2/16 (12.5%) et (b) 6/16 (37.5%).

16 atomes de Zn par maille; le taux d'inversion a été défini suivant le nombre de Zn ayant échangé leurs positions avec un Al (1/16, 2/16, 3/16, ..., 8/16). Le résultat présenté Fig. 4.16 démontre qu'il n'y a pas d'effet majeur, jusqu'à un taux d'inversion de 3/16 (*i.e.* 18.75 %), si ce n'est l'apparition d'un épaulement plus marqué vers 8 et 11 eV au-delà du seuil qui rappelle le pic B dans l'expérience (Fig. 4.13). Au-delà, le spectre se décale fortement et des nouvelles structures apparaissent vers 8-10 eV et 17 eV. Il est difficile de conclure sur la valeur exacte du taux d'inversion dans les échantillons recuits mais ce phénomène, qui n'est pas évoqué dans la littérature XAS d'AZO, semble être présent après recuit, comme dans le spectre de référence de Yoshioka *et al.* [184]. Pour être plus quantitatif, il faudrait tenir compte dans la simulation du désordre statistique sur les sites.

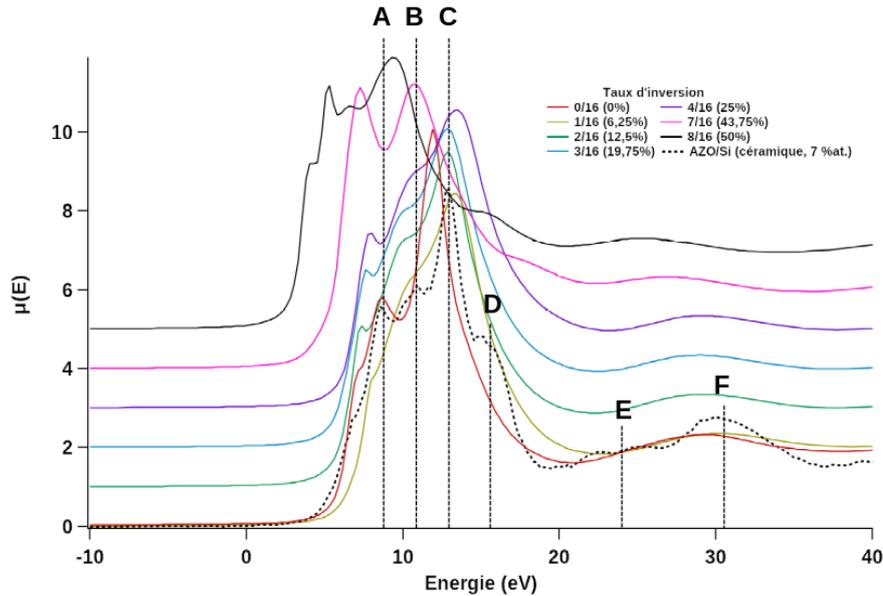


FIGURE 4.16 – Spectres XANES simulés pour différents taux d’inversion cationique dans la structure garnite. Comparaison au spectre typique XANES d’AZO après recuit.

4.4.2 Simulation du spectre XANES d’échantillons recuits sous vide

Dans le cas des recuits sous vide, la concordance des spectres XANES avant et après recuits laisse penser à l’absence de changement du site de l’Al. Les spectres expérimentaux ont de tout de même été comparés à ceux simulés dans le chapitre précédent dans le cas Al_{Zn} (Sect. 3.5.2) en écartant les configurations $\text{Al}_{Zn}\text{-O}_i$, $\text{Al}_{Zn}\text{-V}_O$, $\text{Al}_{Zn}\text{-Al}_i$ et en ne considérant que Zn_i et V_{Zn} comme défaut en seconds voisins, ce dernier étant bien évidemment le plus plausible et ceci d’autant plus qu’un sous-stœchiométrie en Zn a été observée en photoémission (Sect. 3.3). Ainsi, les spectres des configurations envisagées précédemment dans les cas des échantillons tels que déposés, c’est-à-dire Al_{Zn} , 3Al_{Zn} , $\text{Al}_{Zn}\text{-V}_{Zn}$, $\text{Al}_{Zn}\text{-Zn}_i$ et $3\text{Al}_{Zn}\text{-Zn}_i$, s’accordent aussi aux données expérimentales après recuit sous vide (Fig. 4.17).

En conclusion, après recuit sous vide, l’Al reste en substitution du Zn. Même si le recuit réducteur génère un déficit en Zn d’après les mesures de photoémission, comme dans le cas des échantillons tels que déposés, le XANES ne permet pas de trancher sur la présence de défauts spécifiques dans l’environnement de l’Al. Il en est de même pour une clusterisation des Al_{Zn} induite par le chauffage ; cependant ceci est peu probable au vu des expériences de diffusion de l’Al dans ZnO [312] qui montrent une activation du phénomène de diffusion à bien plus haute température (voir Fig. 4.7).

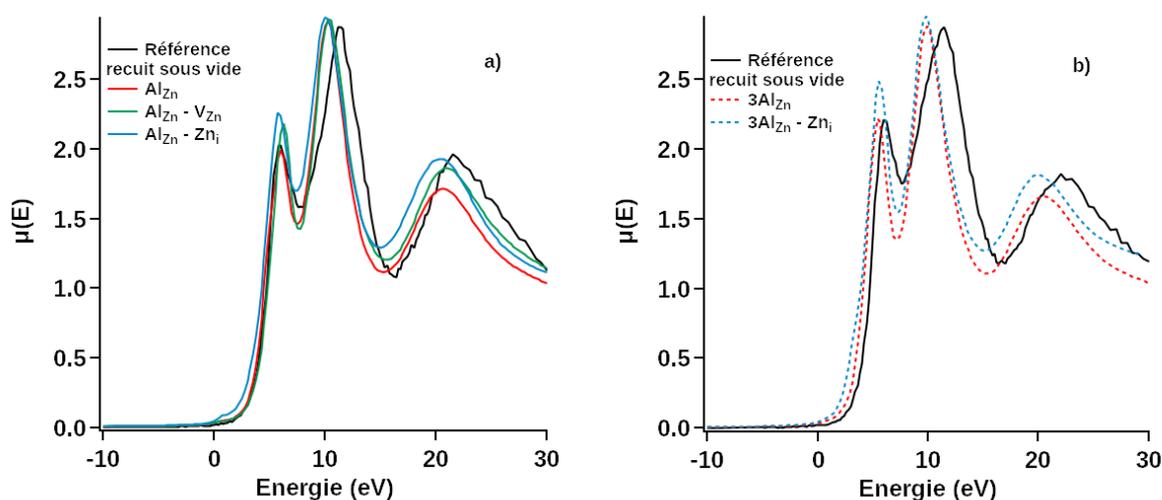


FIGURE 4.17 – Comparaison des spectres XANES simulés avec un échantillon typique après recuit sous vide : (a) simulation pour les faibles concentrations (7 % at.), (b) simulation pour les fortes concentrations (33 % at.).

4.5 Analyse des oscillations EXAFS après recuit

Pour aller plus loin, il faut se pencher sur l'analyse complète des oscillations EXAFS, qui permettent d'extraire les distances inter-atomiques à partir du passage dans l'espace des distances radiales. Compte-tenu de la nature des échantillons et de la gamme en énergie sondée, il est difficile d'extraire les distance au-delà du second voisin de l'Al.

4.5.1 EXAFS de la phase ZnAl_2O_4

Comme dans l'étude du chapitre précédent, le spectre EXAFS de ZnAl_2O_4 gahnite en spinelle directe a été simulé à partir des positions atomiques reportées sans aucun ajustement. L'accord avec le spectre expérimental (Fig. 4.18) n'est pas aussi satisfaisant que dans le cas calculé Al_{Zn} au sein de la structure würtzite ZnO (Sect. 3.5.3). On pourrait être tenté d'attribuer cette différence à un phénomène d'inversion cationique (Fig. 4.15). Les simulations de $|\chi(R)|$ des structures atomiques correspondantes (Fig. 4.19-a) montre un meilleur accord sur la première sphère de coordination au détriment de la seconde. Bien évidemment, il faut garder à l'esprit qu'il ne s'agit que de structures parfaites qui ne tiennent pas compte du désordre statistique des sites cationiques et qu'une fraction d'Al ($\sim 10\%$) toujours présente sous forme d' Al_{Zn} dans ZnO à cette température de recuit (Fig. 4.4).

En partant de la structure spinelle directe, nous avons tout de même affiné les distances inter-atomiques entre l'Al et ses premiers voisins O et seconds voisins Al, ainsi que le

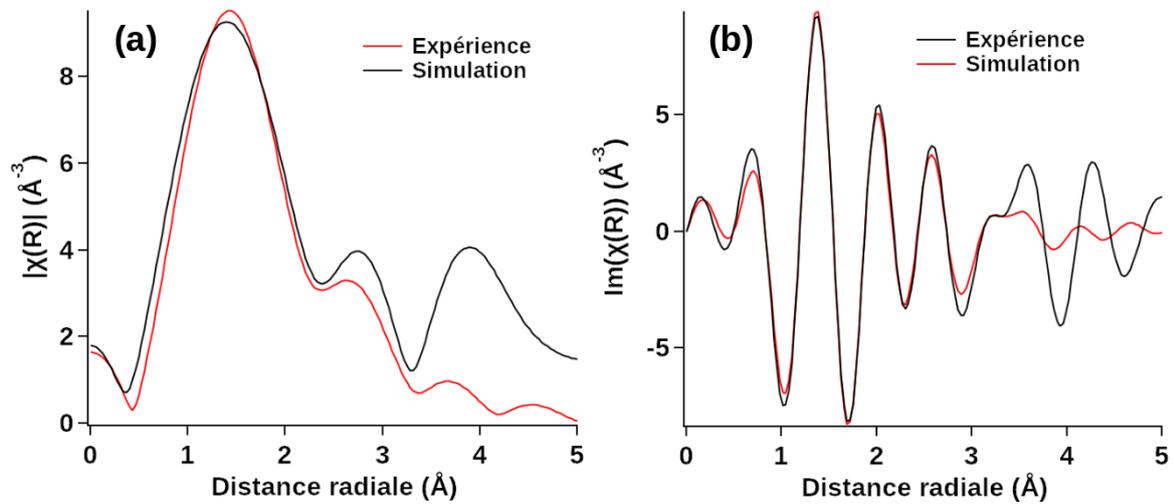


FIGURE 4.18 – Simulation du spectre EXAFS de ZnAl_2O_4 spinelle directe et comparaison avec celui d'un film d'AZO/silice (céramique, 7 %at.) recuit à l'air (800°C , 1 h) : (a) module $|\chi(R)|$ et (b) partie imaginaire de $\chi(R)$.

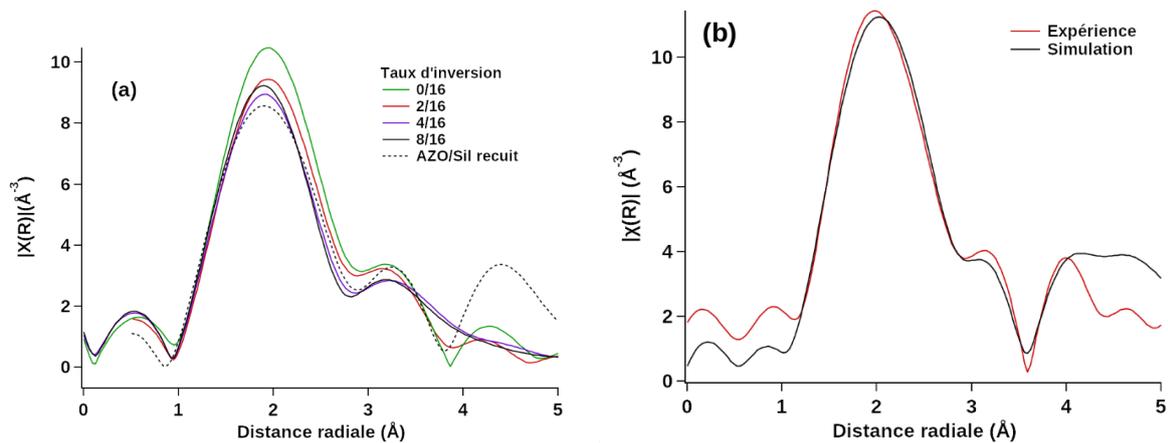


FIGURE 4.19 – (a) Simulation des spectres dans l'espace radial de ZnAl_2O_4 pour différents taux d'inversion et comparaison à l'expérience (recuit 800°C à l'air). (b) Ajustement du spectre EXAFS de ZnAl_2O_4 (sans inversion) et comparaison avec celui d'un film d'AZO/silice (céramique, 7 %at.) recuit à l'air (800°C , 1 h).

| Echantillon | Premiers voisins O | | Seconds voisins Al | |
|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) |
| Cer. 5 %at. | 0.002 | 1.84±0.01 | 0.008 | 2.88±0.02 |
| Cer. 7 %at. | 0.008 | 1.87±0.01 | 0.0006 | 2.91±0.1 |
| Cer. 33 %at. | 0.001 | 1.83±0.01 | 0.0025 | 2.83±0.02 |
| Met. 5 %at. | 0.001 | 1.83±0.01 | 0.0025 | 2.92±0.1 |
| Met. 20 %at. | 0.003 | 1.86±0.02 | 0.007 | 2.90±0.03 |

TABLE 4.1 – Résumé des distances moyennes inter-atomiques ajustées à partir de la structure ZnAl_2O_4 dans des films AZO/silice après recuit à l'air à 800°C. Les distances avec les premiers voisins O et seconds voisins Zn dans la structure calculée en DFT sont respectivement de 1.91 Å et 2.83 Å

désordre de type Debye-Waller (Tab. 4.1). Le premier atome de Zn dans cette structure ne se trouve qu'en 4^{ème} voisin de l'Al; il est difficile de séparer sa contribution des atomes d'O situés à proximité. L'accord avec l'expérience est satisfaisant (Fig. 4.19-b). Ainsi, les distances avec les premiers voisins O ($d_{\text{Al-O}} = 1.85$ Å) et les seconds voisins Al ($d_{\text{Al-Al}} = 2.8$ Å) sont plus contractées par rapport à la structure de volume (*i.e.* respectivement 1.91 et 2.86 Å). Les distances obtenues sur tous les échantillons sont assez peu dispersées ($d_{\text{Al-O}} = 1.83 - 1.86$ Å; $d_{\text{Al-Al}} = 2.83 - 2.92$ Å pour l'Al). Cette dispersion pourrait être liée à des taux d'inversion cationique différents dans les films.

4.5.2 Échantillons recuits sous vide

Pour les échantillons recuits sous vide, la similarité des spectres XANES avant/après traitement thermique pousse à utiliser la configuration Al_{Zn} dans la structure würtzite comme point de départ de l'analyse EXAFS. Comme précédemment, le code *FEFF* fournit les chemins de rétrodiffusion qui sont ceux qui contribuent le plus au spectre. Nous avons donc repris les mêmes contributions que celle utilisées dans la Sect. 3.5.3 pour ajuster les distances et facteurs de Debye-Waller après recuit (Fig. 4.20). Les résultats présentés dans le Tab. 4.2 montrent que, comme dans le cas des films après leur synthèse (Tab. 3.5), il y a une contraction de la distance aux premiers voisins O allant de 5.2 à 6.2 % par rapport à la structure simulée en DFT (1.814 Å). Par contre, cette distance $d_{\text{Al-O}}$ évolue peu lors du recuit (Tab. 3.5 vs Tab. 4.2) et elle est indépendante de l'échantillon. *A contrario*, la distance $d_{\text{Al-Zn}}$ aux seconds voisins Zn augmente de 3.17 Å à 3.21 Å sous l'effet du recuit mais toujours avec une contraction de -3 % à -1.8 % par rapport à la structure DFT simulés (3.27 Å). Ce résultat va dans le sens d'un tétraèdre d'O rigide autour de l'Al et d'une diminution, sous l'effet de la recristallisation, de la déformation inter-tétraèdres due à la contrainte en compression comme notée en diffraction de rayons X (Fig. 3.3). Ainsi, alors que les spectres XANES ne montrent pas de changement particulier après recuit

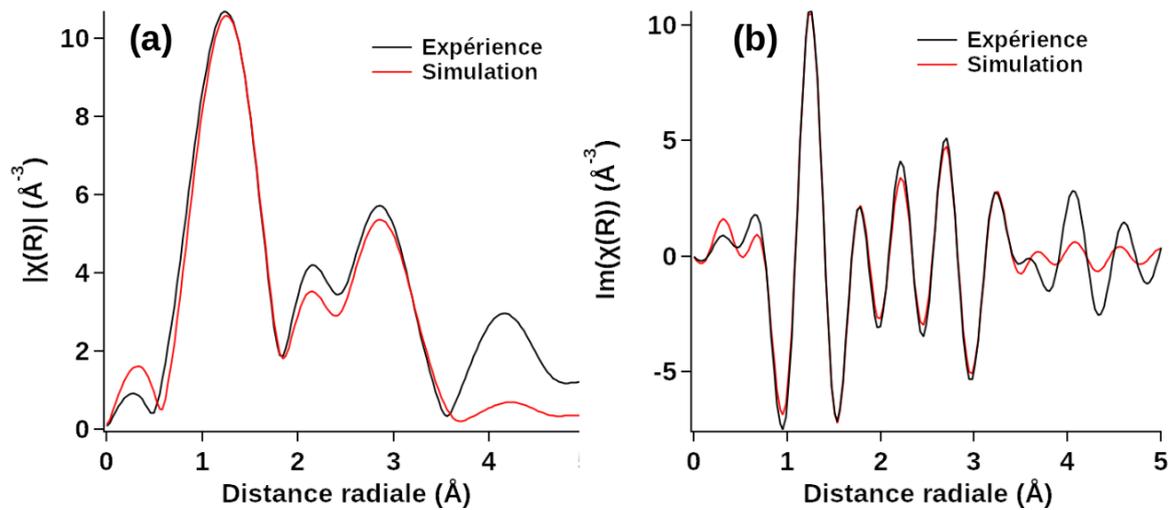


FIGURE 4.20 – Ajustement du spectre EXAFS d'un film d'AZO/silice (cible céramique, 7 %at.) recuit sous vide (800°C, 1 h) à partir de la configuration Al_{Zn} : (a) $|\chi(R)|$, (b) partie imaginaire de $\chi(R)$.

| Echantillon | Premier voisin O | | Second voisin Zn | |
|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) | σ^2 (Å ²) | Distance (Å) |
| Cer. 5 %at. | 0.001 | 1.70±0.01 | 0.004 | 3.21±0.02 |
| Cer. 7 %at. | 0.001 | 1.70±0.01 | 0.0023 | 3.21±0.1 |
| Cer. 33 %at. | 0.0001 | 1.72±0.01 | 0.0031 | 3.32±0.02 |
| Met. 5 %at. | 0.001 | 1.71±0.01 | 0.0045 | 3.21±0.1 |
| Met. 20 %at. | 0.001 | 1.72±0.02 | 0.001 | 3.25±0.03 |

TABLE 4.2 – Résumé des distances moyennes inter-atomiques ajustées à partir de la structure Al_{Zn} dans des films AZO/silice après recuit sous vide à 800°C. Les distances avec les premiers voisins O et seconds voisins Zn de la structure sont respectivement de 1.814 Å et 3.27 Å

sous vide, la variation de contrainte due à la recristallisation apparaît bien en EXAFS.

4.6 Conclusion

L'impact d'un traitement thermique sur l'environnement de l'Al dans les films d'AZO est très différent suivant sa nature, oxydante (air) ou réductrice (vide), et la cristallinité du film. L'analyse XAS, à la fois dans sa partie XANES et sa partie des oscillations EXAFS, démontre clairement, pour le recuit à l'air, la précipitation vers 750°C de l'Al dans une phase $ZnAlO_4$ de type spinelle. A des températures inférieures, la configuration Al_{Zn} domine ; vers 800°C, la réaction est presque complète car au-delà (jusqu'à 1000°C), les signatures XAS n'évoluent plus. Le recuit s'accompagne d'une recristallisation de la matrice

de ZnO, d'un retour à une stœchiométrie Zn:O 1:1 et d'un relâchement des contraintes en compression. Cette phase spinelle, difficilement détectable par diffraction X mais qui semble apparaître dans certains grains en microscopie en transmission, présente probablement une inversion partielle des sites cationiques entre Al et Zn. Sur substrat de Si ou silice, sa formation est indépendante de la concentration initiale en Al. Par contre, elle n'apparaît jamais pour des films déposés sur monocristal de ZnO. Comme la diffusion massive de l'Al dans le cristal de ZnO est à exclure d'après la littérature, il semble que la meilleure qualité cristallographique du film sur ZnO par rapport aux substrats amorphes soit à l'origine de ce phénomène. Comme les grains semblent de dimensions assez similaires dans les deux cas, l'origine doit provenir de la meilleure texture dans le plan due à l'homoépitaxie AZO/ZnO. Une explication probable est la diffusion d'O de l'atmosphère au travers de certains joints de grains qui y favorise la précipitation de ZnAl_2O_4 . Une preuve est apportée par le recuit réducteur sous vide. Quels que soient la température, le dopage, la nature du mode dépôt ou le substrat, l'Al reste alors en substitution du Zn dans la matrice de ZnO qui elle recristallise. Seulement une relaxation de la contrainte en compression dans le film est observée sur la distance aux seconds voisins de l'Al en EXAFS alors que la distances aux O tétraédriques n'évolue pas.

Chapitre 5

"Dopage" au Mg de films ultra-minces de ZnO sur Ag(111)

5.1 Introduction

Le second volet de cette thèse porte sur la croissance de films ultra-minces épitaxiés de ZnO sur une surface monocristalline d'Ag(111) et leur interaction avec le Mg. Le terme "ultra-mince" se réfère à des épaisseurs allant d'une fraction de monocouche à quelques couches atomiques. L'objectif est de comprendre comment le Mg, qui est un dopant couramment employé [327, 328] comme l'Al dans les films d'AZO, et qui forme des alliages de structure würtzite avec ZnO jusqu'à des concentrations très élevées (33 %) en volume avant la transition vers la structure sel de roche [12], influe sur la transition entre la structure "graphitique" et würtzite (voir Sect. 2.4.3) et sur la stabilisation de la polarité de surface (voir Sect. 2.1.4). Déjà employé dans la littérature [10], le substrat d'Ag(111) a été choisi pour son inertie chimique et sa faible différence de paramètre de maille (-2.75 %) avec le plan basal de ZnO(0001) würtzite qui favorise *a priori* une croissance épitaxiale. Au-delà de l'étude fondamentale menée ici, l'interface ZnO/Ag/ZnO est centrale dans les vitrages bas-émissifs ou anti-solaires afin de stabiliser des films d'Ag continus transparents dans le visible mais réfléchissants l'infra-rouge thermique [329, 330, 21].

L'approche suivie, de type science des surfaces, a combiné (i) l'analyse chimique et la quantification des éléments par spectroscopie de photoémission (XPS) (Sect. 1.3), (ii) l'analyse structurale par diffraction d'électrons lents (LEED) (Sect. 1.5) et (iii) l'analyse "topographique" par microscopie à effet tunnel (STM) (Sect. 1.4). Un travail expérimental a été réalisé afin de reproduire les conditions de synthèse de la littérature des films de ZnO par évaporation réactive (Sect. 5.2) avant d'aborder l'impact d'une fraction de monocouche de Mg déposée par dessus (Sect. 5.3). Un grand soin a été apporté au vide de base des

chambres de travail ($p \lesssim 1.10^{-10}$ mbar) et au dégazage des cellules, en particulier de Mg. Le *distingo* a été fait entre les films "sous-monocouche ou monocouche" et multicouches de ZnO *i.e.* couvrant ou pas le substrat métallique.

5.2 Films ultra-minces de ZnO/Ag(111)

5.2.1 Préparation de la surface d'Ag(111)

Le substrat monocristallin d'Ag (taille $\sim 1 \text{ cm}^2$; épaisseur 2 mm) est orienté et poli suivant le plan (111) à 0.1° près par le fournisseur (Mateck GmbH). La surface a été préparée par des cycles de bombardement Ar^+ (1 keV; 13 μA de courant de drain) et recuit à 500°C de façon à éliminer la couche de contamination initiale, recristalliser la surface et éliminer les éventuels dépôts précédents (Sect. 1.1.2). Même s'il s'agit de la face compacte de plus basse énergie de l'Ag [331, 332], la température a été choisie de façon à éviter toute transition rugueuse [333] et permettre le développement de larges terrasses. Après préparation, la surface obtenue est exempte de toutes impuretés, dans la limite de détection de la photoémission (Fig. 5.1-a). Comme l'atteste l'imagerie STM, elle est constituée essentiellement de terrasses de l'ordre de 100 nm de large séparées par des marches monoatomiques (Fig. 5.1-b). D'autres zones sur le cristal présentent des regroupement de marches ("step-bunching"). Cette morphologie se traduit par un cliché LEED (1×1) avec des spots intenses et fins sur un fond diffus très faible.

5.2.2 Procédure de dépôt de ZnO

La croissance des films de ZnO a été réalisée par évaporation thermique à partir d'une cellule basse température de type Knudsen (MBEKomponents) régulée en température ($T = 245^\circ\text{C}$) dont le flux a été préalablement calibré sous vide sans ajout d' O_2 (flux Mg : $0.01 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$). Pour ces croissances, une procédure de dépôt réactif inspirée de la littérature [276, 10, 24] a été suivie. Elle consiste à injecter à l'aide d'une vanne microfuite de l' O_2 dans la chambre ($p = 10^{-6}$ mbar) tout en évaporant le Zn sur le substrat propre d'Ag(111) maintenu à température ambiante. Cette méthode a le double avantage (i) d'oxyder le Zn à la surface, probablement par un mécanisme par impact direct (dit de Eley-Rideal) car le coefficient de collage d' O_2 sur Ag(111) est quasi-nul [334] et (ii) de limiter par rapport à la post-oxydation les risques de formation d'alliage de surface de cet élément avec l'Ag [335, 336] comme dans le cas du Cu [337]. Un fois le dépôt réalisé, un recuit à 300°C durant 15 min est effectué, toujours sous la même atmosphère enrichie en O_2 , afin d'éliminer les éventuels défauts d'oxydation encore présents dans le film, ainsi que de le cristalliser. En effet, en raison de la forte pression de vapeur saturante du Zn à

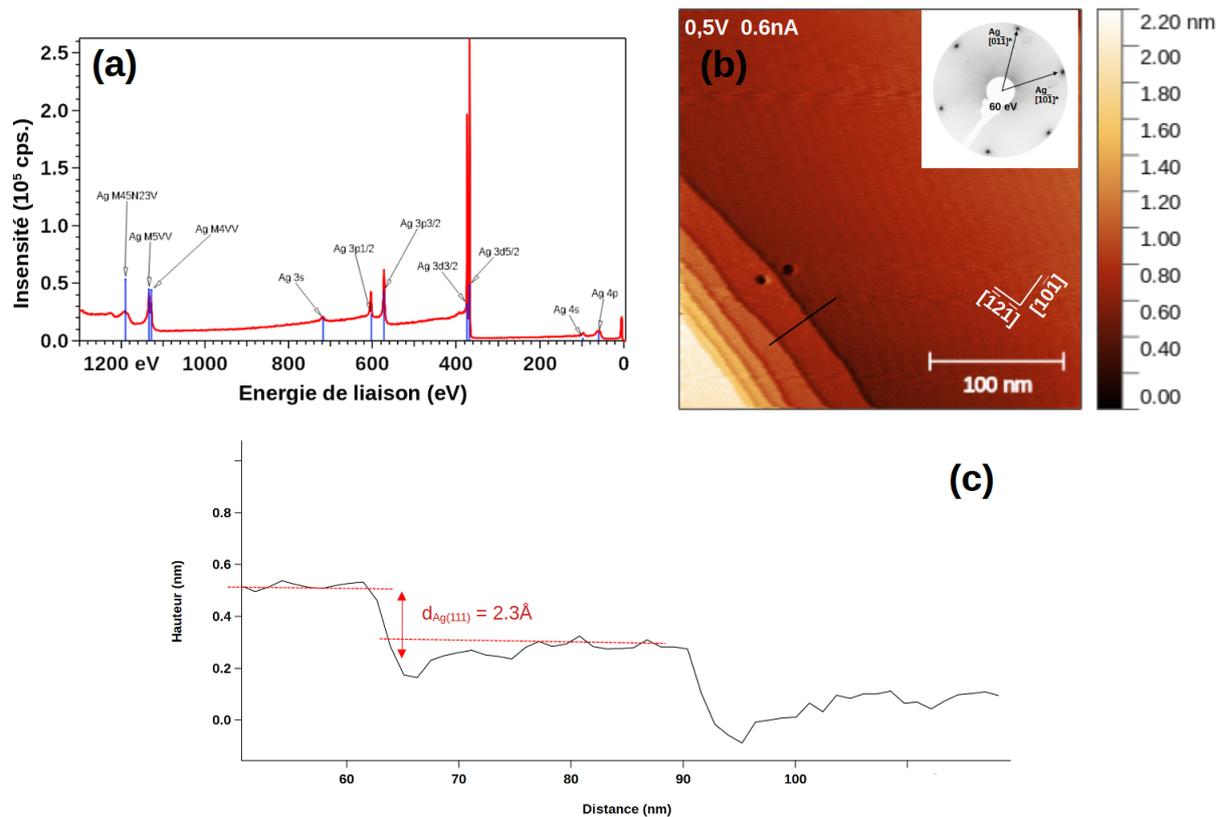


FIGURE 5.1 – Surface d'Ag(111) après préparation par bombardement ionique/recuit : (a) spectre de photoémission, (b) imagerie STM (taille 300 nm^2 , tension 0.5 V, courant 0.6 nA) et (c) profil comme indiqué sur l'image montrant les marches monotatomiques ($d_{\text{Ag}(111)} = 2.35 \text{ \AA}$). En insert, cliché LEED de la surface (énergie cinétique 60 eV).

cette température [306] ($p_{\text{Zn}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), on peut s'attendre à ce que le Zn en excès se désorbe de la surface.

5.2.3 Epaisseur et stœchiométrie des films minces

Afin de s'affranchir de problèmes de reproductibilité dus au processus de synthèse, les épaisseurs des films obtenus ont été systématiquement calibrées par photoémission. Comme détaillé Sect. 1.3.2, cette technique donne accès à partir du ratio d'aires corrigées des pics élastiques (i) Zn 2p/Ag 3d à l'épaisseur moyenne du film dans l'hypothèse d'une couche plane constituée d'îlots de même hauteur et de composition homogène et (ii) Zn 2p/O 1s à la stœchiométrie Zn:O du film. La Fig. 5.2 montre un exemple de balayage large sur un film de ZnO/Ag(111) qui fait bien apparaître les niveaux de cœur du Zn (Zn 2p, Zn 3s, Zn 3p), de l'O (O 1s) ainsi que les transitions Auger liées à ces deux éléments (O KLL et Zn LMM), en plus des pics liés au substrat (Ag 3s, Ag 3d, Ag 3p, Ag 4p). L'avantage avec ce type de dépôt très mince est la très grande sensibilité de

la photoémission en raison d'une section efficace de photoionisation très élevée pour le niveau de cœur Zn 2p ($\sigma(\text{Zn } 2p)/\sigma(\text{C } 1s) = 37$).

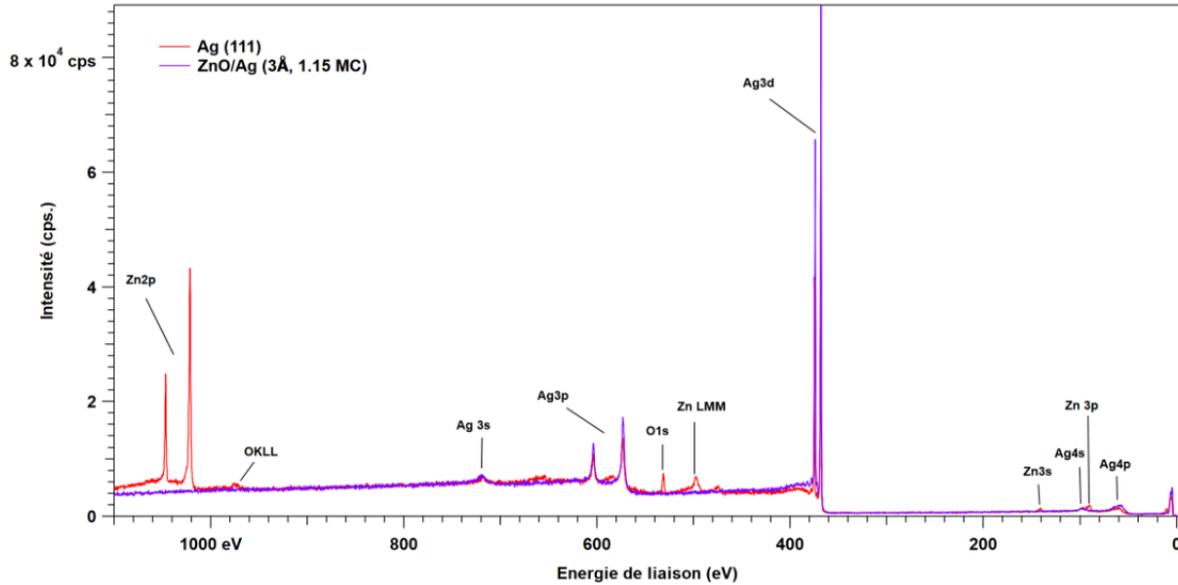


FIGURE 5.2 – Spectre large de photoémission avant et après dépôt d'un film de ZnO de 3 Å (1.15 MC) sur Ag(111).

La Fig. 5.3 rassemble les résultats pour des films jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de ~ 10 Å. En définissant la monocouche (MC) comme la distance entre plans cationiques suivant la direction c dans la würtzite (*i.e.* 2.6 Å), cela correspond à des films jusqu'à ~ 4 MC. Dans ces conditions réactives de croissance et de recuit oxydant, la maîtrise exacte de la quantité de ZnO est délicate. En effet, le changement d'un collage Zn/Ag (*i.e.* métal/métal) à métal/oxyde (*i.e.* Zn/ZnO) à la percolation de la première couche (en particulier si la croissance n'est pas faite à température ambiante), la formation potentielle d'un alliage Zn-Ag [337, 335, 336] à l'interface et le recuit oxydant font que l'épaisseur finale de ZnO ne dépend pas de façon linéaire avec le temps d'évaporation (Fig. 5.3).

Pour une croissance à température ambiante, les films les plus épais au-delà de 2 MC sont clairement sous-stœchiométriques en O (Fig. 5.3) malgré un très large excès d'O/Zn (i) d'un facteur ~ 500 lors de la croissance tenant compte du ratio entre flux Mg et rendement de chocs d'O₂ sur la surface et (ii) lors du recuit (~ 900 Langmuirs). Une hypothèse plausible est la dissolution ou la formation d'un alliage à l'interface entre le Zn et l'Ag [337, 335, 336] sous la couche de Zn oxydé. Des recuits oxydants ($p = 10^{-6}$ mbar) à des températures jusqu'à 400°C ont été tentés pour palier à ce défaut. L'effet essentiel est une diminution de l'épaisseur du film jusqu'à sa désorption complète. Par exemple, pour

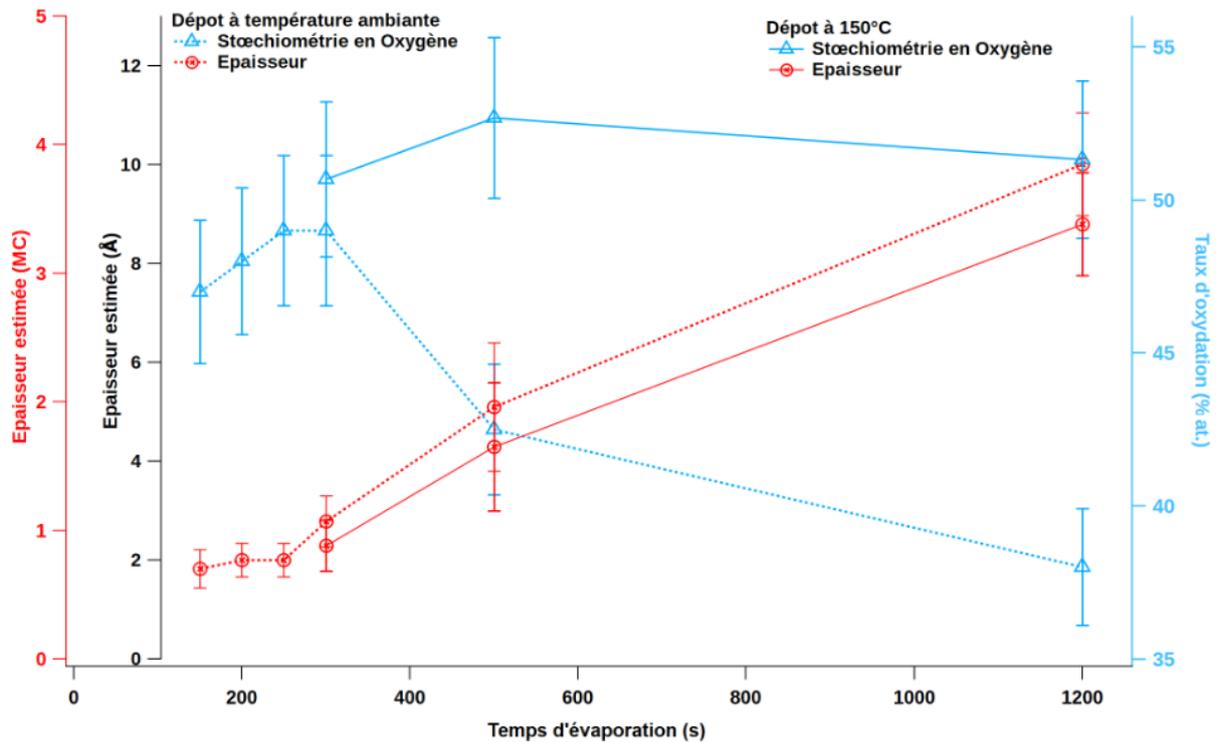


FIGURE 5.3 – Évolution de l'épaisseur et de la stœchiométrie Zn:O de films ZnO/Ag(111) en fonction du temps d'évaporation de Zn. La croissance à température ambiante (trait pointillé) et à 150°C (trait plein) sont comparées. La barre d'erreur sur l'épaisseur du film a été estimée en faisant varier dans l'analyse de photoémission le taux de couverture du film (îlots cylindriques) entre 50 et 100 %. Pour la stœchiométrie, une erreur moyenne de $\pm 5\%$ due à l'incertitude sur l'estimation de l'aire sous les pics de photoémission a été utilisée.

un dépôt de 8 Å/3 MC d'épaisseur, un recuit à 400°C pendant 10 min sous atmosphère d'O₂ permet de retrouver une stœchiométrie Zn:O 1:1, mais provoque également une diminution de plus de 50 % de l'épaisseur de la couche (*i.e.* avec une épaisseur finale de 3.4 Å soit 1.3 MC). Le défaut d'oxydation est un phénomène courant dans les films plus épais de ZnO [22], comme on l'a vu dans le cas des films d'AZO (Chap. 3), mais n'a pas été réellement commenté dans le cadre des études des films ultra-minces épitaxiés. Pour pallier à ce défaut de stœchiométrie pour des épaisseurs dépassant les 2 MC, nous nous sommes inspiré du travail de Pan *et al.* [11] pour mettre au point une nouvelle procédure de synthèse. Le dépôt réactif est réalisé sur un substrat porté à 150°C avant le recuit oxydatif. Le chauffage permet probablement de désorber l'excès de Zn en cours de croissance et/ou d'activer le processus d'oxydation du Zn. Cette nouvelle procédure permet une oxydation complète des films plus épais (Fig. 5.3), au prix d'une légère diminution de l'épaisseur finale (*i.e.* par exemple 8 Å/3 MC au lieu de 9 Å/3.5 MC soit une variation de l'ordre de -11%).

Compte tenu des résultats de cette analyse de stœchiométrie et des conditions de synthèse différentes, les cas des films d'épaisseur ≤ 1 MC et multicouches ont été distingués.

5.2.4 Films sous-monocouche et monocouche

Etat chimique par photoémission

Comme montré précédemment, les films déposés à température ambiante sont bien stœchiométriques pour des épaisseurs ≤ 1 MC. L'état oxydé Zn^{2+} est bien confirmé par la position absolue en énergie de liaison du niveau de cœur Zn 2p ($E_B = 1023.2$ eV ; voir Fig. 5.4-b) et encore plus, comme expliqué Sect. 3.3 dans le cas d'AZO, par celle de la transition Auger Zn LMM ($E_B = 500$ eV ; Fig. 5.4-c). A mesure que l'épaisseur déposée augmente (0.46 – 0.9 MC), aucun décalage en énergie de liaison des pics de photoémission liés au ZnO (Fig. 5.4-a,b,c) n'est observé. La comparaison avec les niveaux de cœur d'un monocristal de ZnO (Fig 5.5-a,c) démontre l'existence d'une asymétrie du pic O 1s vers les plus hautes énergies de liaison ($E_B = 532.1$ eV) qui peut être due à des sites sous-coordonnés et/ou à la présence de groupements OH. Pour s'en assurer, un film de 1 MC a été analysé 72 h après sa synthèse (Fig. 5.6) ; même sous ultra-vide, une augmentation de la composante décalée de $\Delta E_B = +2.1$ eV est observée, ce qui montre son origine potentielle liée à une hydroxylation par la pression résiduelle d'eau de l'enceinte. Quant aux films de ZnO mesurés juste après leur synthèse, la décomposition du spectre O 1s donne une aire d'environ 15 % pour cette composante supplémentaire (Fig 5.5-b). Ce recouvrement correspond typiquement à des bords d'îlots car la croissance n'est pas couche à couche comme le montrera l'imagerie STM. A l'inverse la décomposition du pic Auger Zn LMM (Fig 5.5-d) ne met pas en évidence une composante claire décalée de $\Delta E_B = -4$ eV vers les basses énergies de liaison qui est attribuée à Zn^0 (voir Fig. 3.15) ; son aire de seulement quelques pourcents (Fig. 5.5-d) confirme l'oxydation quasi-complète du film dans le régime sous-monocouche. Par contre, le pic Auger Zn LMM est bien plus large que dans le cas monocristallin ZnO(0001)-Zn en raison de la sous-coordination et du désordre de sites. Enfin, le niveau de cœur Ag 3d (Fig. 5.4-d) n'évolue ni en position ni en forme pour les dépôts de faible épaisseur. Cela signifie qu'il n'y a que très peu d'interaction chimique entre le film et le substrat et démontre l'absence de formation d'un alliage Ag-Zn avec cette procédure de croissance [248].

Caractérisation par diffraction d'électrons lents

La cristallinité des films a été analysée par diffraction d'électrons lents. Avant dépôt, le cliché de symétrie hexagonale est caractéristique de la maille hexagonale de surface

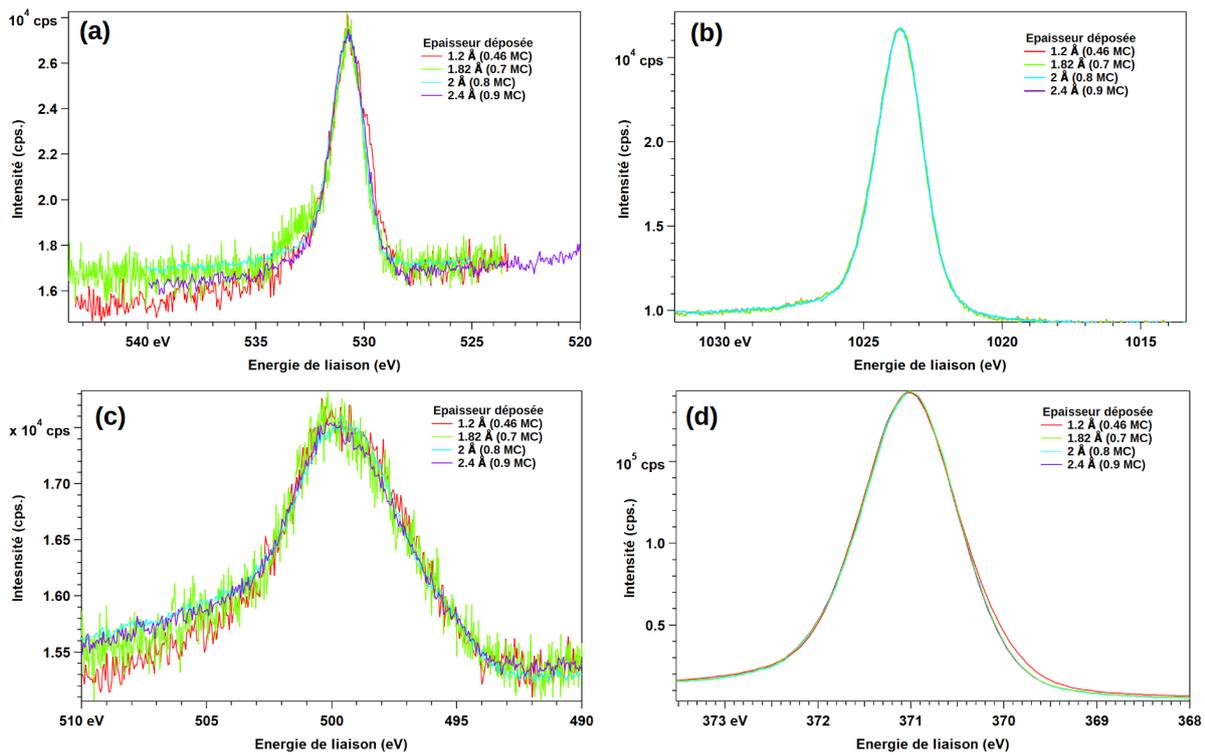


FIGURE 5.4 – Évolution des pics de photoémission ZnO/Ag(111) dans le régime sous-monocouche : (a) O 1s, (b) Zn 2p, (c) Auger Zn LMM, (d) Ag 3d. Les spectres ont été alignés sur le fond continu à basse énergie de liaison et en intensité de pic mais pas en énergie de liaison. Les épaisseurs sont indiquées sur le graphique.

d'Ag(111) de paramètre $a_{s,Ag(111)} = 2.89 \text{ \AA}$ (Fig. 5.7-a). Après dépôt de ZnO, on note l'apparition d'un second hexagone à l'intérieur du premier (Fig. 5.7-b); il correspond à une maille hexagonale dans le film de ZnO [248, 11] de paramètre dilaté de $\sim 12 \%$ par rapport à celui d'Ag(111) comme l'atteste le profil d'intensité sur le cliché LEED (Fig. 5.7-c). La dilatation correspond à un paramètre $a_{s,ZnO} = 3.24 \text{ \AA}$, très proche de la valeur $a = b = 3.24 \text{ \AA}$ du ZnO würtzite. Enfin, la finesse des spots de diffraction du dépôt atteste d'un ordre à longue distance dans la couche et sa cristallisation grâce au recuit.

Imagerie par microscopie à effet tunnel

L'imagerie du substrat Ag(111) nu fait apparaître des terrasses larges de quelques centaines de nm séparées par des marches monoatomiques (Fig. 5.1-b). Après dépôt de 1.15 MC de ZnO, la topographie est fortement bouleversée; il est impossible de trouver des terrasses de grandes dimensions (Fig. 5.8-b). La surface est recouverte d'îlots isolés ou rassemblés, qu'on peut attribuer à la couche de ZnO dont les hauteurs apparentes sont de type mono ($\sim 2.3 \text{ \AA}$), bi ($\sim 5.1 \text{ \AA}$) voire tri-couche ($\sim 7 \text{ \AA}$) atomique dans certains

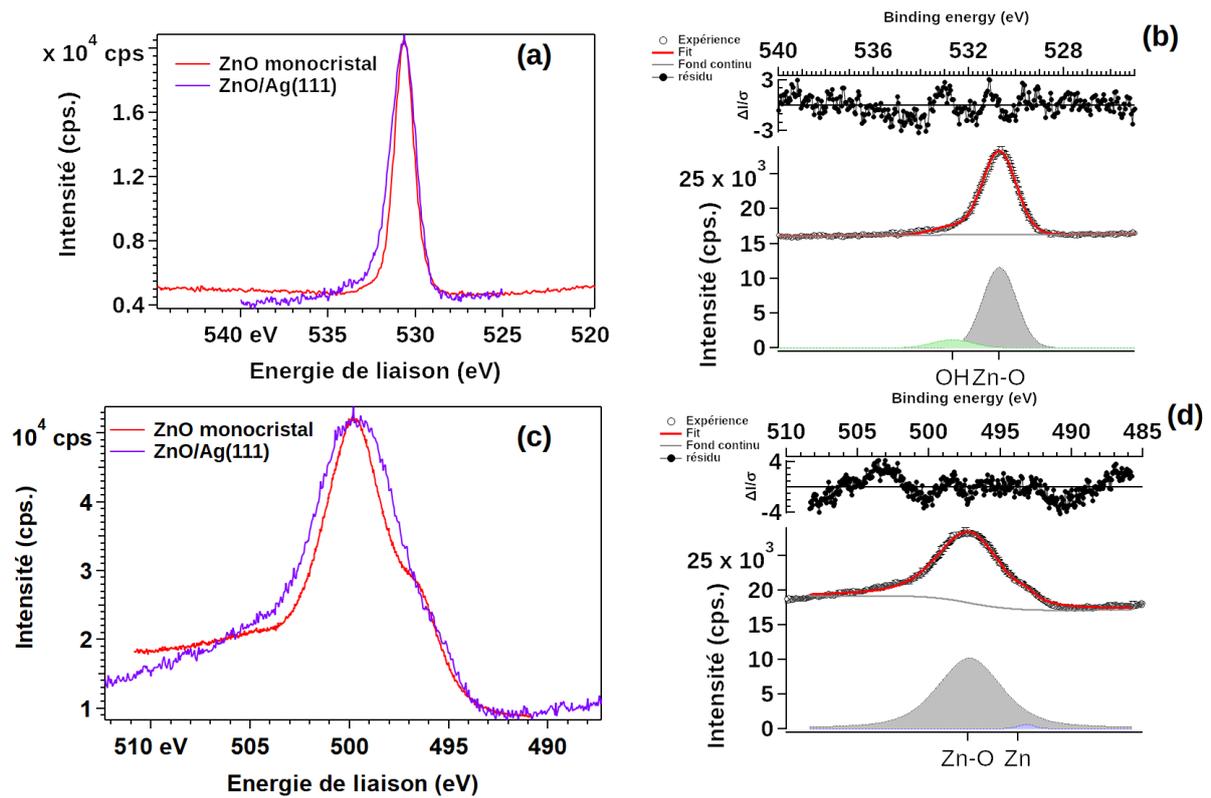


FIGURE 5.5 – Comparaison des composantes XPS d'un film de 1 MC de ZnO/Ag(111) et d'un monocristal ZnO(0001)-Zn : (a) O 1s, (b) Zn LMM. Ajustement des spectres pour le film avec deux composantes : (c) O 1s et (d) Zn LMM.

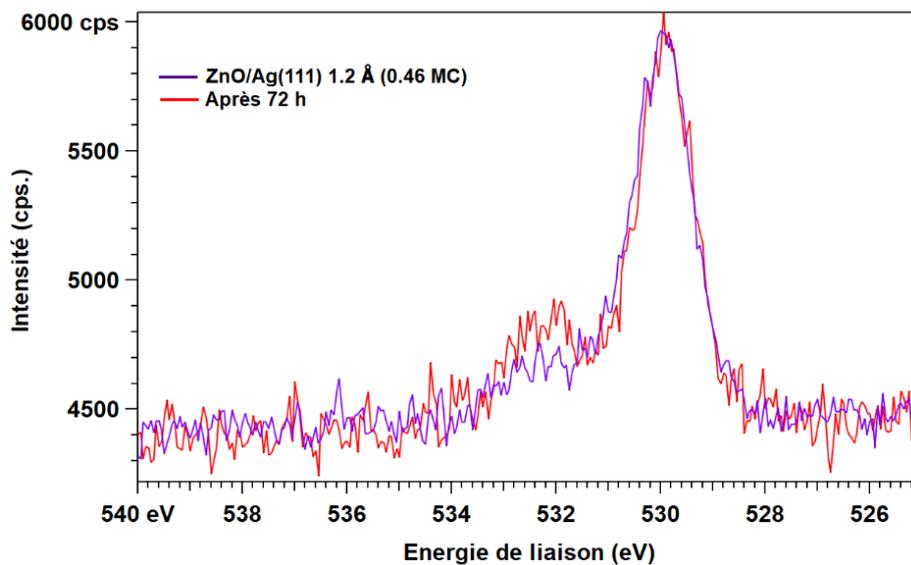


FIGURE 5.6 – Évolution du pic de photoémission O 1s avec le temps d'un film ZnO(1.2 Å/0.46 MC)/Ag(111) après 72 h d'exposition sous ultra-vide ($p \lesssim 1.10^{-10}$ mbar).

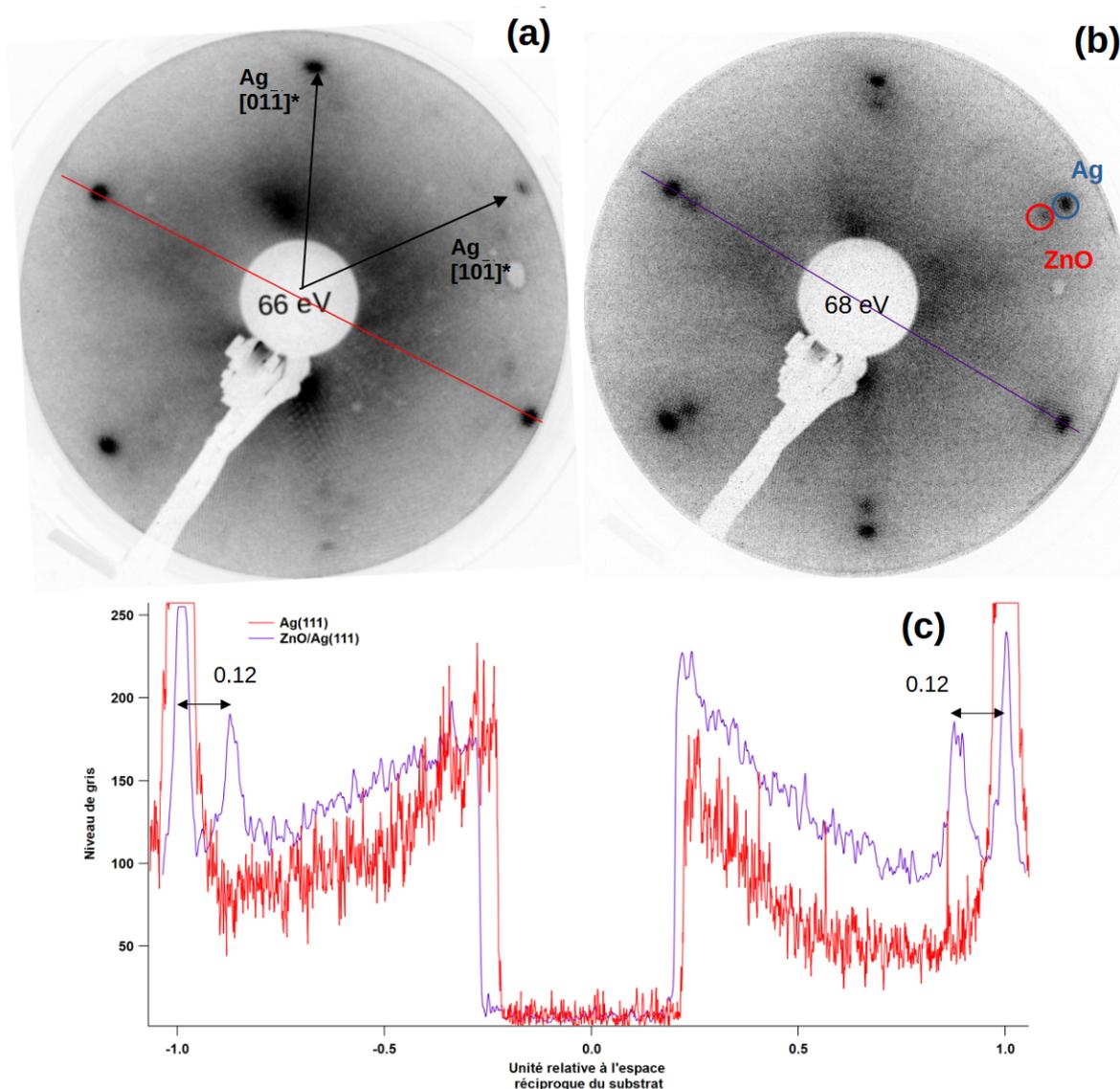


FIGURE 5.7 – Cliché LEED mesuré : (a) sur Ag (111) après préparation de surface et (b) sur un dépôt ZnO(3 Å/1.15 MC) après son recuit de recristallisation à 300°C. L'énergie cinétique du faisceau incident est donnée sur le cliché. (c) Profil d'intensité comme indiqué sur les deux clichés.

cas (Fig. 5.8-b). Ils recouvrent environ 43 % de la surface et leur hauteur apparente moyenne est située autour de 6.8 Å (Fig. 5.8-c) ; la majorité du film se trouve sous la forme d'une "bi-couche". Sur les parties du substrat exemptes d'îlots, des dépressions apparentes sont présentes ; il s'agit probablement d'îlots de ZnO enterrés. Le mode de croissance est donc assez bidimensionnel, comme attendu en vertu des énergies de surfaces des deux matériaux [338] mais pas de type Frank Van Der Merwe couche à couche (Sect. 2.4.1).

Certains îlots ont une forme triangulaire ou hexagonale (Fig. 5.8-a) comme reporté

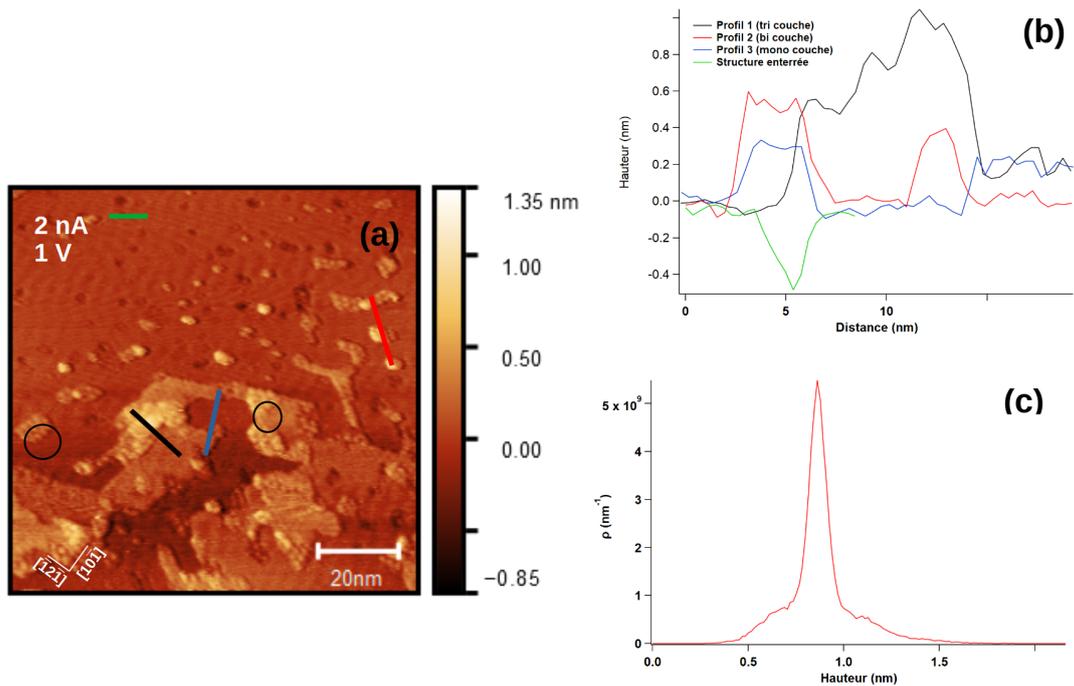


FIGURE 5.8 – Topographie STM d'un dépôt ZnO(3 Å/1.15 MC)/Ag(111) après recuit : (a) image STM, (b) profils de hauteur comme indiqué et (c) distribution des hauteurs. Les conditions tunnel et l'échelle sont données sur l'image. On a été cerclés des îlots de forme triangulaire et hexagonale.

dans la littérature [275, 94]. Malheureusement nous n'avons pas pu obtenir une résolution atomique sur ces objets afin de discuter la structure atomique du dépôt. De toute façon, d'après la littérature, la différence entre la structure "graphitique" et würtzite est extrêmement ténue sur le plan des distances [339] (voir Sect. 2.4.3). Cependant dans ces objets, apparaît une sur-structure hexagonale ayant un paramètre de maille moyen de $\sim 21 \text{ \AA}$ (Fig. 5.9-b).

Il s'agit d'une figure de Moiré entre les réseaux cristallins de ZnO et Ag(111) [10]. Dans le cas d'un feuillet ZnO(0001) würtzite sur Ag(111) en orientation hexagone/hexagone (voir Fig. 5.10-a), compte tenu de la différence de paramètre de maille de +11 %, la cellule de coïncidence [340, 341] apparaît toutes les 9 mailles d'Ag et 8 mailles de ZnO soit 23 \AA . L'orientation tournée de 30° quant à elle devrait conduire à une périodicité plus faible (15 \AA ; Fig. 5.10-b). De plus, d'après l'imagerie STM (Fig. 5.8-a et Fig. 5.9-a), la figure de Moiré s'aligne bien suivant la rangée dense du métal $[10\bar{1}]_{Ag}$ comme attendu pour une orientation hexagone/hexagone. On notera que le Moiré n'est observable que dans les îlots les plus minces (mono et bi-couche apparent) alors qu'au-delà de trois couches atomiques, il n'apparaît pas.

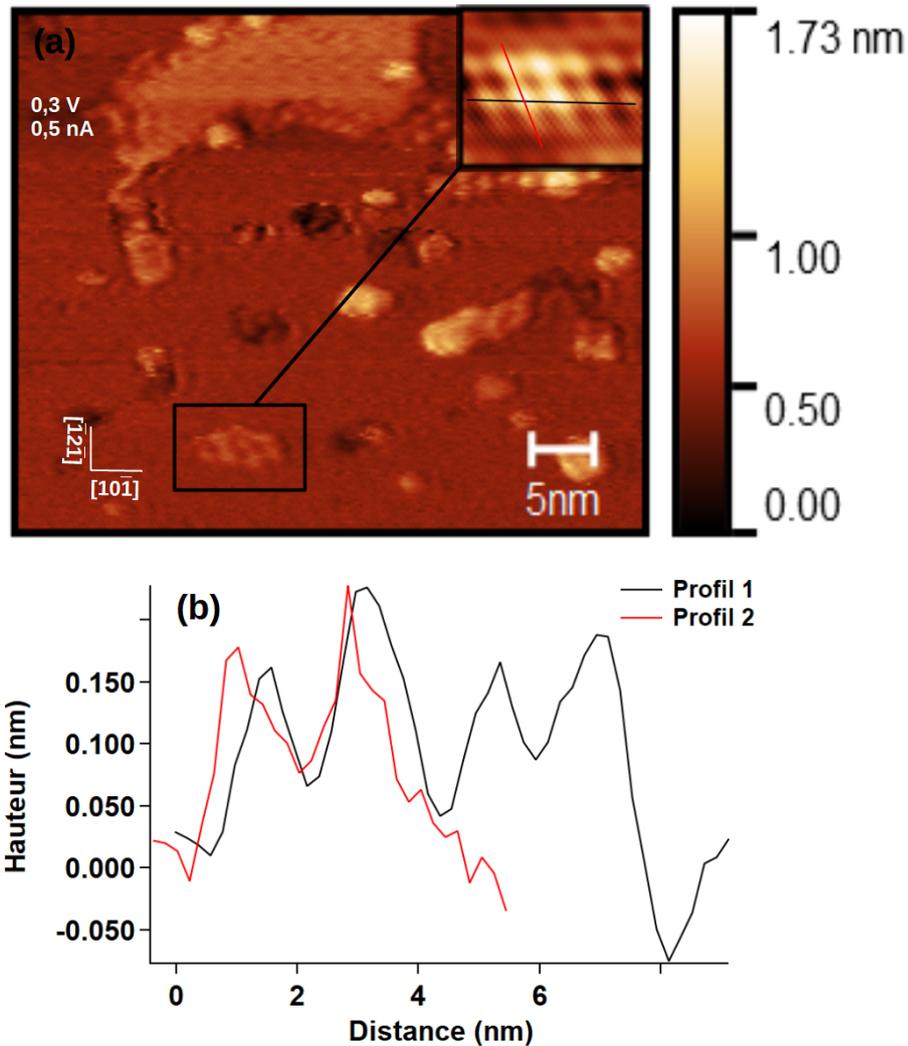


FIGURE 5.9 – (a) Image STM d'un dépôt ZnO de $3\text{\AA}/1.15\text{ MC}$ sur Ag(111) montrant la figure de Moiré dans un îlot "monocouche". (b) Profil de hauteur de la figure de Moiré présentée dans l'encart.

Discussion

L'observation de cette figure de Moiré en STM, ainsi que le cliché LEED correspondant, si on considère la structure würtzite de ZnO, à une épitaxie hexagone/hexagone de type $\text{ZnO}(0001)[100] \parallel \text{Ag}(111)[\bar{1}\bar{1}0]$ (Fig. 5.10-a). Observée systématiquement pour l'interface inverse $\text{Ag}(111)/\text{ZnO}(0001)$ et sur les deux terminaisons O et Zn [340, 341], cette orientation va à l'encontre de considérations de contraintes liées à la différence de paramètre de maille. En effet, l'orientation tournée de 30° *i.e.* $\text{ZnO}(0001)[210] \parallel \text{Ag}(111)[\bar{1}\bar{1}0]$ (Fig. 5.10-b, voir Sect. 2.4.3) correspond à une différence de paramètre de maille bien plus faible (-2.75%). La présence de l'orientation tournée de 30° dans une partie des îlots étant exclue par l'observation plus globale par LEED, il est légitime de se poser la question

de l'origine de la préférence pour l'orientation hexagone/hexagone pour ZnO/Ag(111). L'existence d'une coïncidence à longue portée presque parfaite peut expliquer le choix de cette orientation ; mais il en existe une également pour le feuillet de ZnO tourné de 30° (Fig. 5.10). Pour l'interface inverse Ag(111)/ZnO(0001), en combinant observations STM et calculs DFT sur l'orientation non polaire ZnO(10 $\bar{1}$ 0), Benedetti *et al.* [342] ont avancé que l'alignement de la rangée dense du métal $[1\bar{1}0]_{Ag}$ suivant la direction $[100]_{ZnO}$ est due à la croissance des îlots d'Ag suivant les bords de marches polaires, préférentiellement terminés O, présents sur la surface polaire ZnO(0001) comme non-polaire ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Au travers d'un transfert de charge, le métal permet de compenser la polarité de bord de marche [342]. Celle-ci peut être préexistante et non compensée sur la surface native de ZnO(0001) car moins coûteuse en énergie que celle d'une surface étendue car la divergence électrostatique de l'énergie est simplement logarithmique avec le nombre de lignes chargées contrairement à une divergence linéaire avec le nombre de plans chargés pour une surface [7, 8]. Cette hypothèse d'épitaxie orientée par les bords de marches polaires permet d'expliquer les observations structurales faites pour les métaux cubique face centrées sur ZnO(0001). Dans le cas présent ZnO/Ag(111), la formation d'un îlot mono-feuillet de ZnO würtzite ou graphitique peut impliquer l'existence de bords de marches polaires terminés Zn ou O (Fig. 5.10-b). Du fait de la forte mobilité atomique de l'Ag en température, leur stabilisation favorable par un bord dense $[1\bar{1}0]_{Ag}$ apparaît comme une explication plausible pour la formation de l'orientation hexagone/hexagone. Cet alignement pourrait être à l'origine d'objets enterrés qui apparaissent comme des dépressions sur les images STM (Fig. 5.8) et du déplacement chimique observé sur le niveau de cœur O 1s (Fig. 5.6). De plus, dans des îlots, ces mêmes bords non compensés par un contact avec l'Ag doivent avoir réactivité accrue vis-à-vis de l'H₂O résiduelle de l'enceinte (Fig. 5.6).

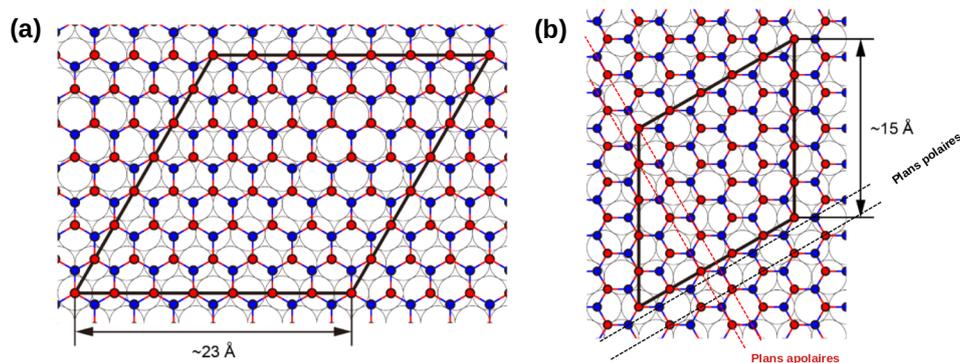


FIGURE 5.10 – Schéma atomique des orientations (a) hexagone/hexagone et (b) tournée de 30° pour un feuillet de ZnO würtzite sur Ag(111) [10]. La cellule de coïncidence est montrée sur chaque figure et les bords polaires et non-polaires du feuillet sont indiqués sur la figure b.

5.2.5 Films multi-couches

Comme évoqué précédemment, l'évaporation réactive sur un substrat à température ambiante donne lieu à des films multicouches sous-stœchiométriques en O. Pour y palier, au travers probablement de la ré-évaporation du Zn en excès lors de la croissance ou d'une meilleure oxydation du Zn, il faut maintenir le substrat à 150°C au prix d'une croissance plus lente de l'ordre de 10 %.

Caractérisation par photoémission

Comme pour les films déposés à température ambiante, la position en énergie de liaison du pic de photoémission Zn 2p ($E_B = 1023.2$ eV) et du pic Auger Zn LMM ($E_B = 499$ eV) confirment l'état oxydé du Zn (Fig. 5.11-b, c). En ce qui concerne l'asymétrie du pic O 1s attribuée aux bords de marches (hydroxylés ou en contact avec l'Ag), elle n'a pas été observée sur les films épais déposés en température (Fig. 5.11-a). Une hypothèse est qu'ils sont moins présents dans un film percolé et que leur hydroxylation par le vide résiduel est donc moins prégnante.

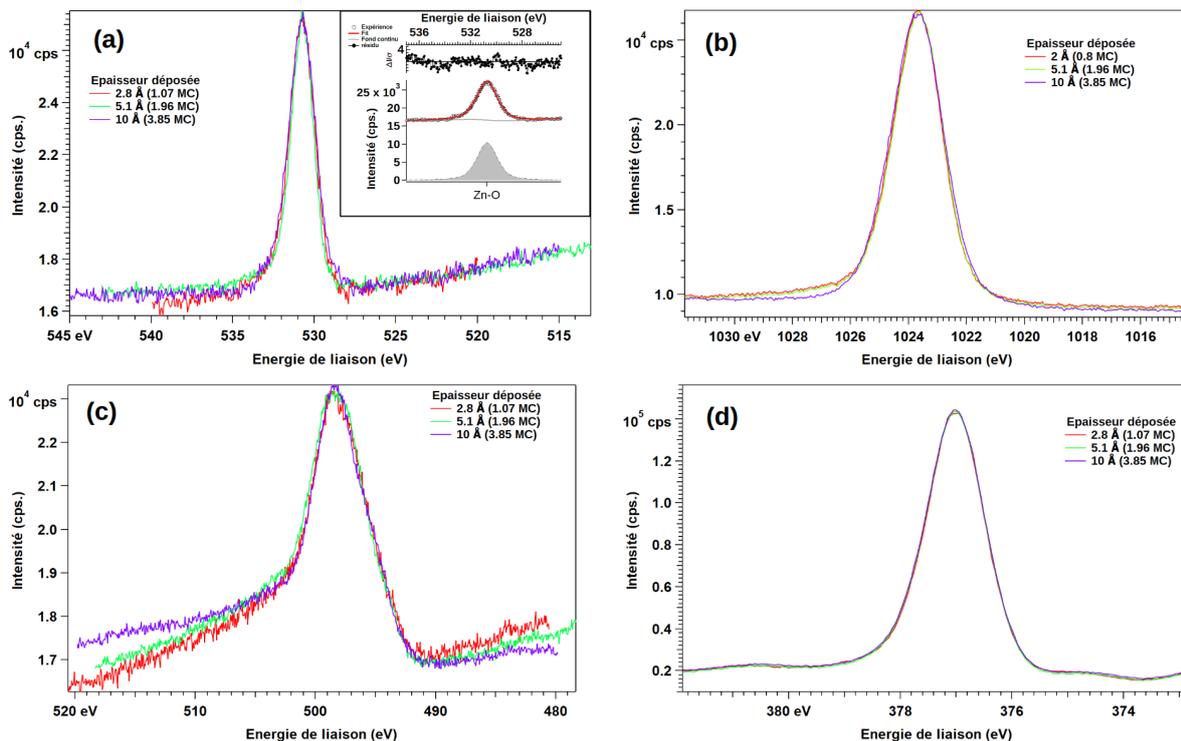


FIGURE 5.11 – Evolution des pics de photoémission ZnO/Ag(111) dans le régime multi-couches : (a) O 1s (encart : décomposition du pic O 1s par une unique composante), (b) Zn 2p, (c) Auger Zn LMM, (d) Ag 3d. Les spectres ont été alignés sur le fond continu et l'intensité du pic mais pas en énergie de liaison.

Caractérisations par LEED et STM

Le cliché LEED sur un dépôt plus épais ($9 \text{ \AA}/3.5 \text{ MC}$) (Fig. 5.12) montre la présence d'un seul hexagone de spots qui correspond au film aligné suivant les axes initiaux du substrat Ag(111). La contribution du substrat a disparu car le film recouvre l'intégralité de la surface et son épaisseur est au-delà du libre parcours moyen inélastique qui est de l'ordre de 6 \AA aux énergies cinétiques considérées [31]. Cette hypothèse est confirmée

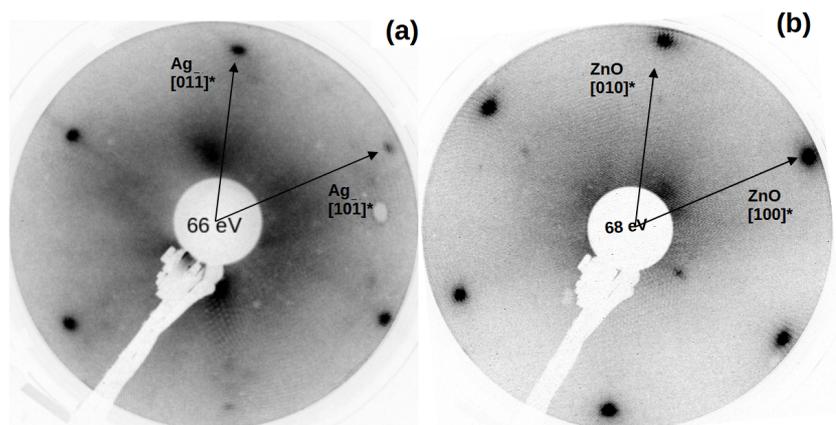


FIGURE 5.12 – Clichés LEED (a) avant et (b) après un dépôt de ZnO/Ag(111) de $9 \text{ \AA}/3.5 \text{ MC}$. L'énergie cinétique est indiquée sur la figure.

par l'analyse STM (Fig. 5.13) qui fait apparaître un film percolé avec plusieurs niveaux de terrasses; la distribution de hauteurs apparentes est autour de 1.2 nm et la rugosité moyenne (RMS) de 0.36 nm . L'image ne fait apparaître ni figure de Moiré ni forme régulières.

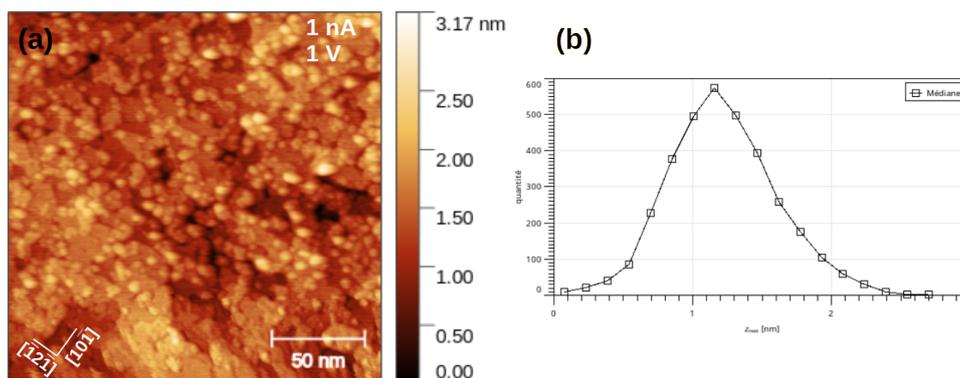


FIGURE 5.13 – Imagerie STM d'une couche de ZnO($9 \text{ \AA}/3.5 \text{ MC}$)/Ag(111) : (a) image STM et (b) distribution de hauteurs apparentes.

5.3 Réactivité vis-à-vis du Mg des films ZnO/Ag(111)

L'effet d'un dépôt de Mg sur les films ZnO/Ag(111) a été exploré en visant des quantités compatibles avec un dopage c'est-à-dire de l'ordre du dixième de l'épaisseur du film de ZnO. Le Mg a été évaporé sous ultra-vide sur un substrat à température ambiante à partir d'une cellule de Knudsen longuement dégazée, maintenue à 330°C et calibrée en flux à l'aide d'une balance à quartz (flux Mg : 0.02 Å/min). Ce procédé a été préféré à la co-évaporation Mg-Zn réactive en raison de la différence d'électronégativité très marquée entre ces deux éléments; la difficulté à obtenir des films ZnO stœchiométriques dans les conditions présentes de croissance favoriserait une oxydation du Mg au détriment du Zn.

5.3.1 L'interaction chimique Mg-ZnO vue par photoémission

Tout d'abord, la comparaison des spectres larges avant et après dépôt (Fig. 5.14) fait bien apparaître les pics caractéristiques les plus intenses du Mg : Mg 1s ($E_B = 1304$ eV) et Auger Mg KL_{2,3}L_{2,3} ($E_B = 305$ eV). Les autres, *i.e.* Mg 2s ($E_B = 89$ eV) et Mg 2p ($E_B = 49.8$ eV), ne sont pas visibles dans ce cas particulier à cause de la faible section efficace de photoionisation de ces niveaux [343, 29] et de la quantité de Mg déposé (~ 0.3 Å).

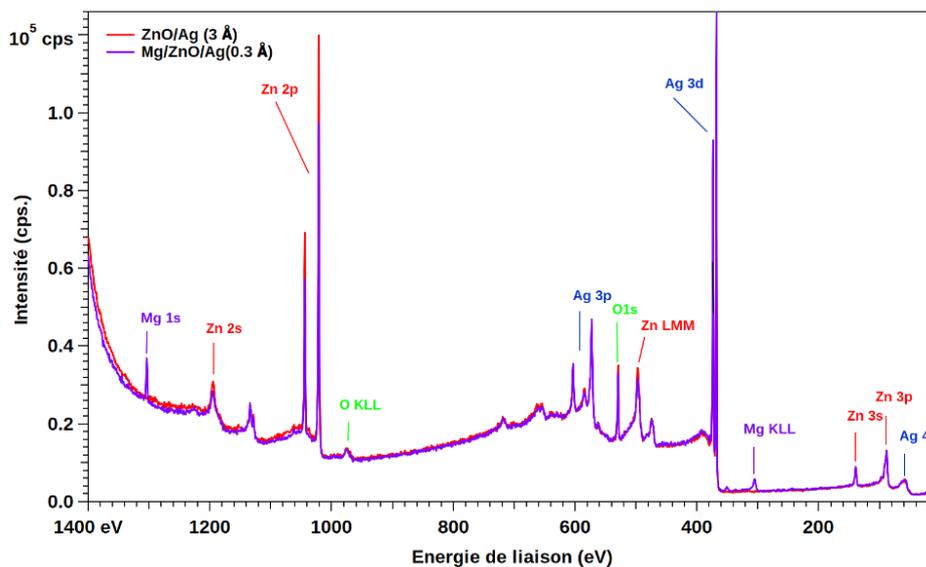


FIGURE 5.14 – Spectre large de photoémission avant et après dépôt de Mg (~ 0.3 Å) sur une couche mince de ZnO (3 Å/1.15 MC) sur substrat d'Ag(111).

L'évolution chimique engendrée par le dépôt de Mg apparaît plus clairement pour un dépôt plus épais Mg(0.6 Å)/ZnO(6 Å-2.3 MC)/Ag(111) (Fig. 5.15). En premier lieu,

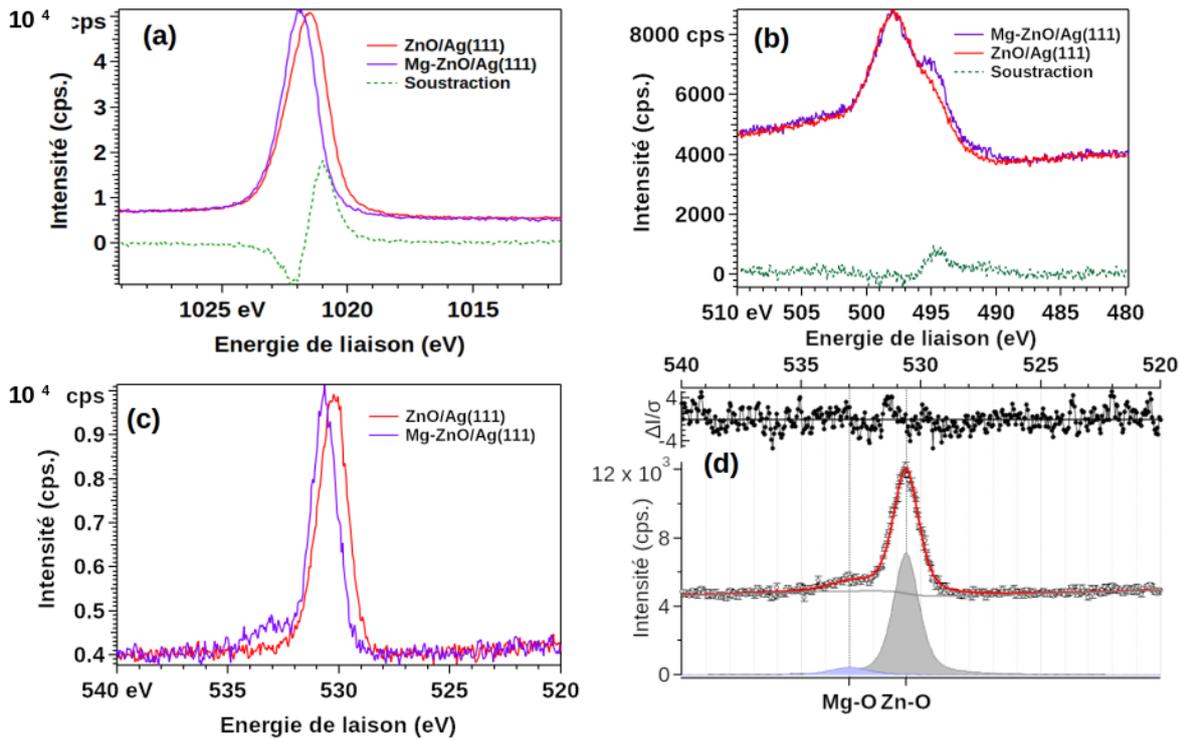


FIGURE 5.15 – Spectres de photoémission avant et après dépôt de Mg ($\sim 0.6 \text{ \AA}$) sur une couche mince de ZnO ($6 \text{ \AA}/2.3 \text{ MC}$) sur substrat d'Ag(111) : (a) Zn 2p , (b) Auger Zn LMM, (c) O 1s et (d) décomposition du pic O 1s.

il provoque un décalage du pic Zn 2p vers les plus hautes énergies de liaison ($\Delta E_B = +0.35 \text{ eV}$) et l'apparition d'une composante supplémentaire à $E_B = 495.2 \text{ eV}$ sur le pic Auger LMM du Zn qui est caractéristique du Zn métallique (Fig. 5.15-b). Toutes ces modifications traduisent la réduction d'une partie du Zn provoquée par l'ajout de Mg. En parallèle, on note également l'apparition d'une composante supplémentaire au pic O 1s vers les plus fortes énergies de liaison ($\Delta E_B = +0.35 \text{ eV}$) dont l'aire représente environ 10 % de l'aire totale (Fig. 5.15-c,d). Celle-ci est attribuée à du Mg lié à de l'O (Mg^{2+}). En plus, la décomposition du pic Mg 1s (Fig. 5.16-b) montre clairement la présence de deux contributions, l'une métallique à $E_B = 1303.8 \text{ eV}$ légèrement décalée par rapport à la référence de la littérature (1304.5 eV [343]), et l'autre oxydée à $E_B = 1305.1 \text{ eV}$. Le pic attribué à Mg^{2+} ne représente environ que 33 % de l'aire totale du pic Mg 1s. On peut donc supposer que la majorité du Mg déposé n'a pas réagi avec la couche de ZnO en raison de la couverture partielle du film ; le reste du Mg métallique est localisé sur la fraction non couverte du substrat d'Ag. En effet, le niveau de cœur Ag 3d du substrat avant et après dépôt de Mg montre une asymétrie plus marquée vers les plus basses énergies de liaison (Fig. 5.16-a). Celle-ci est compatible avec une forte interaction entre Mg/Ag (voire la

formation d'un alliage) qui est pilotée par le caractère plus électropositif du Mg comparé à l'Ag.

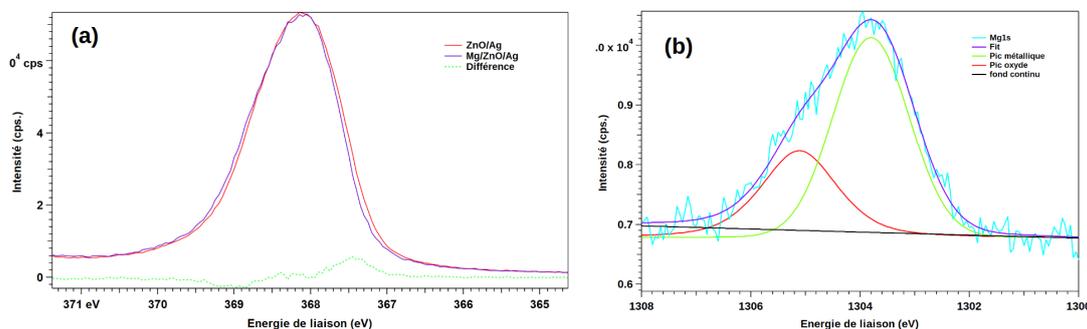


FIGURE 5.16 – Spectres de photoémission avant et après dépôt de Mg ($\sim 0.6 \text{ \AA}$) sur une couche mince de ZnO ($6 \text{ \AA}/2.3 \text{ MC}$) sur substrat d'Ag (111) : (a) Ag 3d 5/2 et (b) décomposition du niveau de cœur Mg 1s en deux composantes.

Pour un dépôt de Mg (0.3 \AA) sur une couche plus fine de ZnO ($3 \text{ \AA}/1.15 \text{ MC}$; Fig. 5.17), l'évolution est plus ténue. Le Mg engendre les mêmes tendances de décalages en énergie de liaison des pics O 1s et Zn 2p comme on le voit sur les courbes différence. Cependant, on ne retrouve pas clairement les composantes supplémentaire sur les pics O 1s et Zn LMM (Fig 5.17-a et b). Il est tout de même possible d'ajuster le pic Mg 1s avec deux composantes (Fig. 5.17 insert), une métallique à $E_B = 1303.8 \text{ eV}$ (75 % de l'aire totale), et la seconde à $E_B = 1305.2 \text{ eV}$ (25 % de l'aire totale) correspondante à du Mg oxydé. Le taux de couverture en ZnO et la quantité déposée ne sont peut être pas suffisantes pour observer le même réaction d'oxydo-reduction que pour un dépôt plus épais; le Mg déposé forme préférentiellement un "alliage" de surface avec la partie métallique non recouverte du substrat. Pour confirmer cette dernière hypothèse, on peut se pencher sur l'évolution du niveau de cœur Ag 3d avant et après dépôt (Fig. 5.17-d). Un décalage vers les plus hautes énergies de liaison du centroïde du pic est clairement observé, en accord avec une interaction Mg-Ag et un taux de couverture d'environ 50 % de la surface d'Ag par du ZnO.

5.3.2 Caractérisation LEED et STM après dépôt de Mg

Après le dépôt de Mg sur un film mince monocouche de ZnO ($3 \text{ \AA}/1.15 \text{ MC}$), l'hexagone interne caractéristique du film a disparu (Fig. 5.18). En parallèle à la réduction du film, le Mg provoque une perte de l'ordre à longue distance faisant disparaître les tâches de diffraction sur le cliché LEED associées au ZnO.

En imagerie STM sur un film plus épais ($6 \text{ \AA}/2.3 \text{ MC}$) (Fig. 5.19-b,c,d), le dépôt de Mg provoque un changement de la topographie apparente du film. En effet, les terrasses

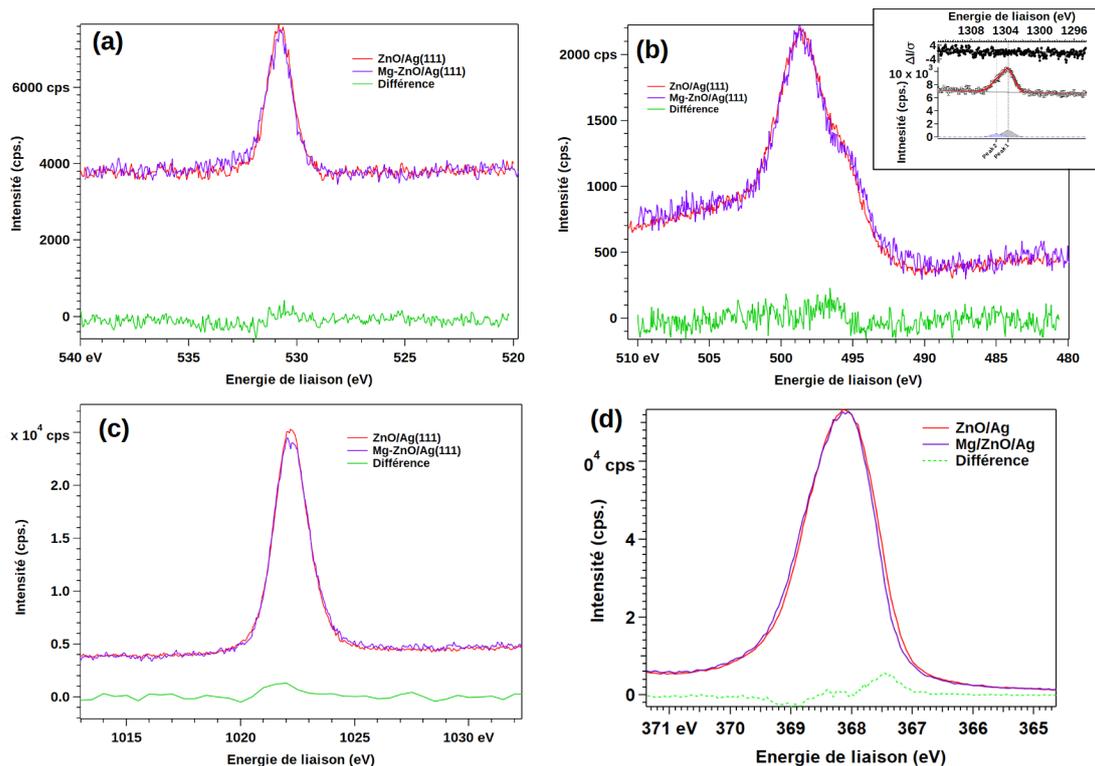


FIGURE 5.17 – Spectres de photoémission avant et après dépôt de Mg ($\sim 0.3 \text{ \AA}$) sur une couche mince de ZnO ($3 \text{ \AA}/1.15 \text{ MC}$) sur substrat d'Ag(111) : (a) O 1s , (b) Auger Zn LMM , (c) Zn 2p et (d) Ag 3d et en insert Mg 1s avec son ajustement en deux composantes.

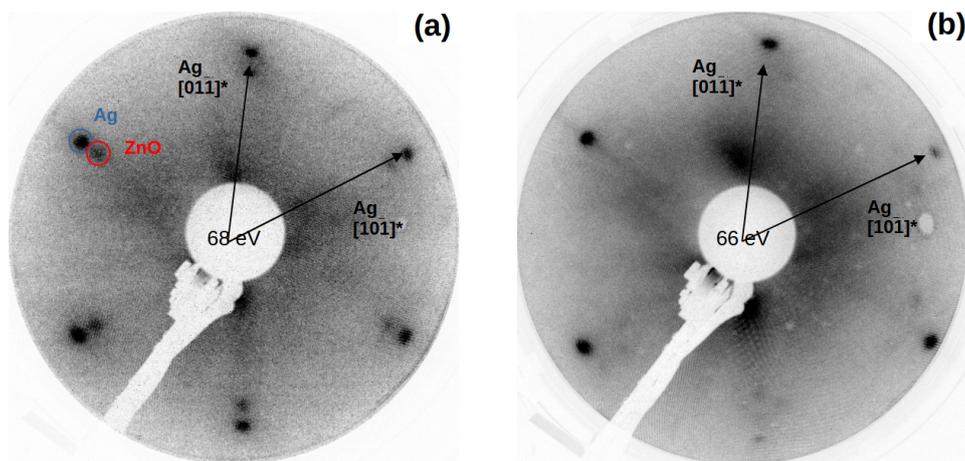


FIGURE 5.18 – Clichés LEED avant (a) et après (b) dépôt de Mg ($\sim 0.3 \text{ \AA}$) sur un film ZnO($3 \text{ \AA}/1.15 \text{ MC}$)/Ag(111).

de ZnO sont beaucoup moins bien définies et il n'est plus possible de les délimiter. On peut interpréter cette dégradation de la couche de ZnO par sa réaction avec le Mg. Cette

amorphisation s'accompagne d'une augmentation modérée de la rugosité moyenne passant de 0.176 nm à 0.2 nm.

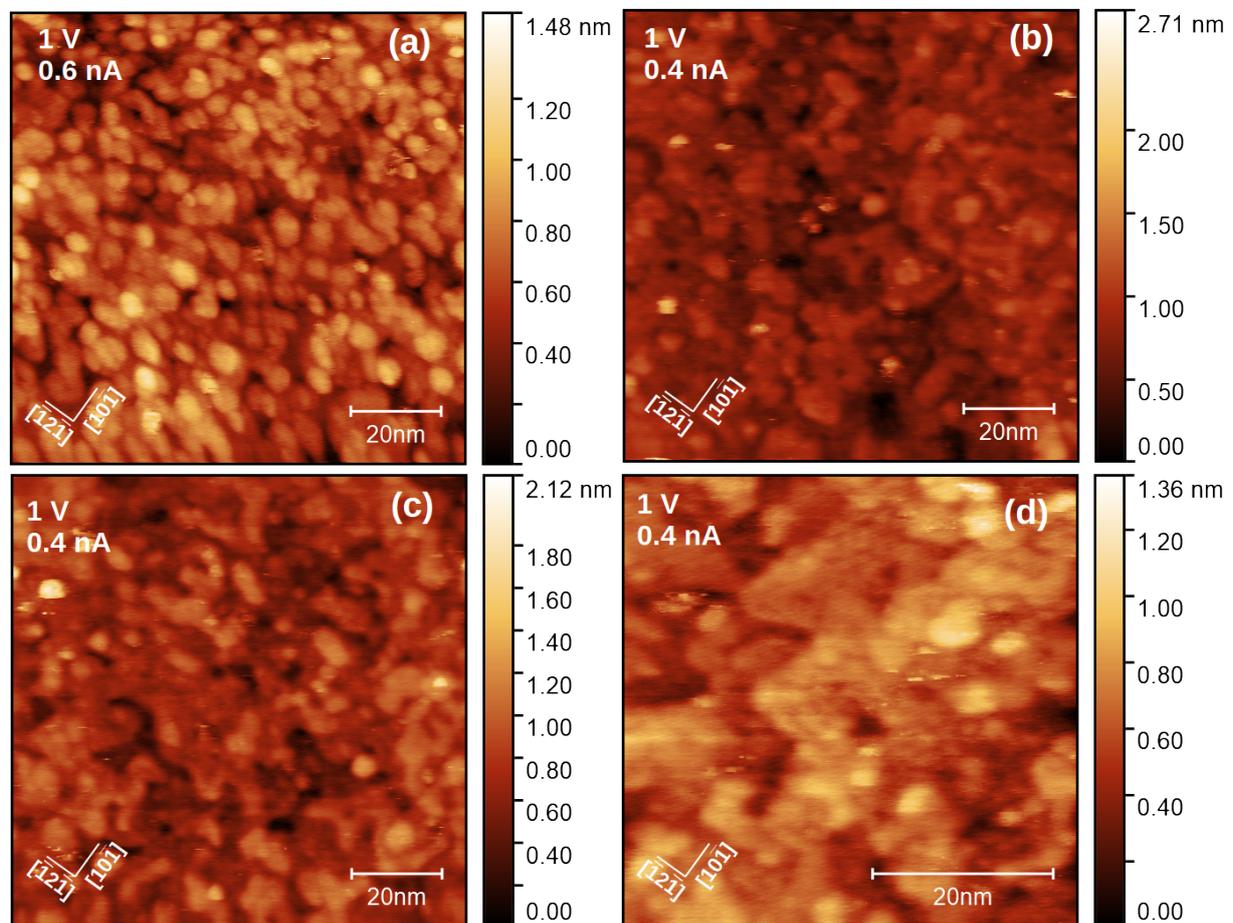


FIGURE 5.19 – Image STM avant et après le dépôt de Mg(0.6Å) sur un film ZnO(6 Å/2.3 MC) sur substrat Ag(111) : (a) avant et (b,c,d) après dépôt.

5.4 Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude de l'interaction du Mg avec des films ultra-minces de ZnO épitaxiés sur Ag(111). Afin d'avoir un contrôle suffisant de l'épaisseur finale, le travail a nécessité l'optimisation d'une méthode de croissance de ZnO par évaporation réactive de Zn sous pression partielle d'O₂ suivie d'un recuit oxydatif à 300°C. Deux régimes peuvent être distingués en fonction de l'épaisseur finale du film.

En (sous)-monocouche, le dépôt à température ambiante permet d'obtenir un film stœchiométrique sans signature spectroscopique de Zn réduit et en faible interaction chimique avec le substrat. Il est non couvrant et formé majoritairement d'îlots (mono-, bi- ou tri-couches) de formes irrégulières comme triangulaires ou hexagonaux ; des dépressions

apparentes apparaissent également et pourraient correspondre à des objets enterrés. La diffraction d'électrons, l'orientation du réseau de Moiré observé en STM sur certains objets ainsi que son paramètre de maille mettent en évidence une épitaxie hexagone/hexagone. Cette orientation à fort désaccord paramétrique a été interprétée par une stabilisation des bords de marches polaires des îlots par la rangée dense de l'Ag(111). Un pic O 1s décalé de $\Delta E_B = +2.1$ eV est systématiquement observé sur le niveau de cœur O 1s de ces îlots ; il a été attribué soit à ce contact avec le métal soit à l'hydroxylation par le vide résiduel. Au-delà de la monocouche, il est nécessaire d'opérer une croissance en température (150°C) pour éliminer l'excès de Zn qui apparaît pour un dépôt à température ambiante. Le dépôt recouvre alors intégralement le substrat métallique avec plusieurs niveaux atomiques et l'épitaxie hexagone/hexagone persiste. Le pic O 1s est alors symétrique.

Le dépôt de Mg induit une réaction d'oxydo-réduction avec ZnO à température ambiante. Cette dernière se traduit par (i) un déplacement en énergie de liaison des pics Zn 2p et O 1s, (ii) l'apparition de Zn métallique sur le pic Auger Zn LMM, (iii) de deux composantes Mg 1s, l'une métallique, l'autre oxydée et (iv) de deux composantes O 1s, l'une liée au Zn et l'autre au Mg. Par contre, une partie du Mg est toujours dans un état métallique. Elle correspond à la fraction déposée sur la partie non couverte du substrat métallique Ag(111) ; cela se traduit par un déplacement chimique sur le pic de cœur Ag 3d du substrat en raison de la différence d'électronégativité des deux éléments. Enfin, la réaction Mg-ZnO induit une perte de cristallinité du film.

Pour aller plus loin dans cette étude et en particulier savoir si le Mg s'incorpore réellement dans le réseau de ZnO en substitution du Zn et ne forme pas localement MgO de structure cubique faces centrées, il serait nécessaire d'opérer à un recuit sous ultra-vide du film pour désorber l'excès de Zn/Mg métallique, ces deux éléments ayant une pression de vapeur élevée, et de recristalliser le film. La question serait de savoir si l'orientation LEED hexagone/hexagone persiste et si l'imagerie STM à résolution atomique permettrait de localiser le Mg. Dans cette optique, l'emploi du XAS au seuil K du Mg, comme utilisé dans l'étude des contraintes dans les îlots de MgO(100)/Ag(100) [344], pourrait trouver toute sa pertinence pour sonder l'environnement local du Mg. La question en filigrane est la stabilité de la structure ZnO würtzite/graphitique au dopage Mg et au-delà l'existence d'une structure h-BN dans MgO et sa compétition avec l'orientation MgO(111) non compensée [5, 6, 7].

Conclusion

Ce travail de thèse avait pour objectif d'analyser deux aspects distincts du "dopage" de l'oxyde de zinc, celui (i) à l'Al dans le volume de films minces polycristallins et (ii) celui au Mg dans des films ultra-minces épitaxiés sur Ag(111) en lien avec le processus de guérison de polarité.

Environnement local de l'Al dans AZO

Le dopage à l'Al, élément trivalent, de ZnO (AZO) est couramment employé pour augmenter la densité d'électrons de conduction et donc la conductivité des films dans le cadre d'applications potentielles comme films minces transparents conducteurs. Le constat de la littérature est qu'il existe un optimum de dopage n en terme de résistivité qui est lié certes à un compromis densité de porteurs et mobilité, mais qu'une fraction non négligeable des dopants sont "inactifs" à température ambiante. Sur le plan structural, le phénomène a été attribué dans les études précédentes à (i) l'existence de complexes entre l'Al et les défauts intrinsèques de ZnO dus à une non-stœchiométrie (qui est très courante dans les films qui sont déposés en conditions hors d'équilibre) et/ou (ii) à la précipitation de phases secondaires et ceci d'autant plus que la limite thermodynamique de solubilité de l'Al est largement atteinte pour des taux de dopage usuels de quelques pourcents. Si, comme rappelé dans le chapitre de bibliographie (Chap. 2), toutes les études s'accordent sur une substitution de l'élément trivalent Al en site tétraédrique Zn dans la structure würtzite, les preuves de l'existence de ces complexes et phases secondaires sont peu nombreuses et peu convaincantes et reposent uniquement sur des mesures XAS au seuil K de l'Al mais uniquement dans sa partie XANES. Aucune analyse EXAFS n'a été reportée.

L'objectif de ce travail a donc été de revisiter la question de l'environnement local de l'Al dans des films de ZnO par XAS. Les paramètres explorés ont été les conditions de synthèse et le substrat dans l'espoir de moduler la cristallinité des films et leur stœchiométrie. Par rapport aux travaux de la littérature, l'originalité ici a été d'aller vers des régimes de concentration en Al (2-33 %at.) qui s'apparente plus à l'alliage qu'au dopage. Des films d'une épaisseur de 100-200 nm ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron (i) sur des substrats amorphes ou en homo-épitaxie sur un monocristal orienté

de ZnO(0001) et (ii) à partir de cibles céramique et métallique avec ou sans ajout d'O₂. Les échantillons ont été analysés tels que déposés et après traitement thermique réducteur (sous vide) et oxydant pour comprendre la stabilité de l'environnement de l'Al et la précipitation de phases secondaires. En plus d'analyses classiques structurales (XRD), morphologiques (AFM/TEM) et chimiques (XPS), les mesures XAS au seuil K de l'Al pratiquées sur le ligne LUCIA de SOLEIL ont été systématiquement accompagnées de simulations atomistiques DFT pour tester différentes hypothèses d'environnement local d'Al et leur signatures XANES (simulations FDMNES) et EXAFS.

Les films déposés sur wafer de Si ou silice sont (i) polycristallins mais peu rugueux ($R_q \sim 1$ nm) avec une taille de grains de l'ordre de la dizaine de nm, (ii) fortement texturés avec l'axe c de la maille hexagonale suivant la normale à la surface et en compression dans le plan de la surface et (iii) surstœchiométrique en Zn sauf si une cible céramique est utilisée avec O₂. Par contre sur substrat monocristallin ZnO(0001), la croissance semble homoépitaxiale avec un film orienté dans le plan. Les films présentent une forte résistivité électrique mais qui décroît en chauffant contrairement avec la baisse attendue de mobilité. Tous les porteurs ne sont donc pas activés à température ambiante.

L'étude XAS démontre clairement l'insertion de l'Al dans la structure würtzite en substitution du Zn (Al_{Zn}), quels que soient (i) la quantité d'Al introduit (jusqu'à 33 %at.), bien au delà de la limite de solubilité, (ii) les conditions de synthèse et (iii) le substrat. Le spectre XANES est extrêmement robuste mais dépend de l'orientation de la polarisation du faisceau en raison de la texture, un point souvent ignoré dans la littérature. Dans les films tels que déposés, la comparaison avec des simulations XANES et des composés de référence permet d'exclure sans aucun doute l'existence d' Al_i et la précipitation de phases secondaires (alumine, gahnite ou structure plus complexe). L'existence de divers complexes entre Al_{Zn} et des défauts intrinsèques en seconds voisins ont été envisagés afin de tenir compte de l'écart à la stœchiométrie des films. Si pour certains la simulation XANES permet d'exclure leur présence ($Al_{Zn}-O_i$, $Al_{Zn}-V_O$), pour d'autres la conclusion est moins claire ($Al_{Zn}-V_{Zn}$ ou $Al_{Zn}-Zn_i$). Aux plus fortes concentrations en Al, une répartition aléatoire des Al_{Zn} devrait conduire à une fraction notable d' Al_{Zn} en seconds voisins. Simulée par une configuration $3Al_{Zn}$, cette clusterisation des Al_{Zn} ne peut pas être exclue uniquement sur la base de l'accord XANES expérience/théorie.

En permettant d'avoir accès à la seconde sphère de coordination, l'EXAFS s'est révélé plus pertinent que le XANES. La configuration Al_{Zn} figée aux positions relaxées en DFT reproduit quasiment très fidèlement la transformée de Fourier $\chi(R)$ des oscillations EXAFS. *Modulo* un ajustement des distances dû à la contrainte dans le plan des films et au biais introduit par le calcul DFT sur les paramètres de maille, l'accord devient quasi-parfait. En revanche, dès que la seconde sphère de coordination est modifiée par l'introduction

d'un défaut intrinsèque à ZnO ou un autre Al_{Zn} , l'accord se dégrade. L'EXAFS prouve clairement que, non seulement, Al_{Zn} ne forme pas de complexes avec d'autres défauts mais aussi que des interactions répulsives doivent exister entre eux car statistiquement ils devraient être voisins aux fortes concentrations. L'inactivation de l'Al en tant que dopant n'est donc pas à chercher du côté de complexes mais plutôt d'accepteurs plus éloignés. L'hydrogène pourrait être une piste.

Le traitement thermique à haute température (800°C) a un effet drastiquement différent sur l'environnement local de l'Al suivant la nature de l'atmosphère. Sur ce point, le XAS a démontré toute sa pertinence. En effet, la XRD met, certes, en lumière une recristallisation du film qui s'accompagne d'une relaxation des contraintes mais a du mal à détecter la précipitation de phases secondaires. Par contre, l'analyse XANES montre clairement que le recuit sous atmosphère normale oxydante conduit à la précipitation de l'Al dans une structure gahnite $ZnAl_2O_4$ (avec probablement une inversion des sites cationiques) et non Al_2O_3 quel que soit le polymorphe envisagé. Le processus démarre vers 750°C, s'accompagne d'un retour vers la stœchiométrie de ZnO 1:1 et a lieu à toutes les concentrations explorées. Par contre, il n'a lieu que pour des couches sur substrat amorphe (wafer Si ou silice) et pas sur monocristal ZnO(0001) même après un traitement jusqu'à 1000°C. Il est donc lié à la cristallinité du film et à la présence de joints de grains comme chemin de diffusion de l'oxygène. Ce point est clairement illustré par le recuit réducteur sous vide. Quels que soient la température, le dopage, la nature du mode dépôt ou le substrat, l'Al reste alors en substitution du Zn dans la matrice de ZnO qui elle recristallise. Seulement une relaxation de la contrainte en compression est observée sur la distance aux seconds voisins de l'Al en EXAFS. Pour revenir à la question initialement posée en introduction sur la précipitation de l'Al dans une phase secondaire lors des traitements thermiques des vitrages à contrôle thermique, le recuit autour de la température de transition vitreuse (650°C) n'est pas suffisant pour induire une évolution de l'environnement Al_{Zn} dans AZO. De plus, l'encapsulation de l'empilement avec des couches barrières externes de type nitrure évite la diffusion d'O qui est essentielle au phénomène. L'instabilité de la couche d'Ag n'est donc pas à chercher dans un problème lié à la précipitation d'Al.

Concernant les perspectives de ce travail, il serait judicieux de s'intéresser à l'impact de l'H sur l'environnement local de l'Al au travers de simulations DFT et de voir si une signature est détectable en XANES/EXAFS, probablement au travers d'une évolution des distances interatomiques. Une option serait de l'introduire volontairement lors de la synthèse des films par pulvérisation [2] pour moduler encore plus la stœchiométrie des films que ce qui n'a été fait dans ce travail. Il serait intéressant également (i) de rationaliser la stabilité surprenante jusqu'à des concentrations élevées de la configuration Al_{Zn} et

l'origine de l'interaction répulsive Al_{Zn} - Al_{Zn} et (ii) de mieux relier les évolutions structurales observées aux propriétés de transport (densité de porteurs et mobilité). Enfin, une analyse plus poussée de l'imagerie TEM pourrait permettre de mieux appréhender le lien entre nature des joints de grains et précipitation de $ZnAl_2O_4$.

Dopage au Mg des films ultra-minces de ZnO/Ag(111)

Le mécanisme de stabilisation de la polarité de l'orientation (0001) de ZnO würtzite dépend non seulement de la face considérée Zn ou O mais aussi de l'environnement [7, 8]. En réduisant la dimension donc le nombre de plans anion/cation, les empilements non compensés [6] ou la structure graphitique [5] de ZnO deviennent compétitifs sur le plan énergétique [7, 8]. Afin de comprendre cette transition, de nombreuses études se sont ainsi penchées sur la croissance de quelques plans atomiques de ZnO en épitaxie sur des substrats métalliques. Par contre, aucune n'a traité la question du dopage de ces films ultra-minces et le lien avec la stabilisation de la polarité. Ce travail a abordé la question dans le cas du Mg, élément divalent qui est connu pour former un alliage $Zn_{1-x}Mg_xO$ de structure würtzite jusqu'à des concentrations très élevées avant de basculer dans la structure sel de roche [12]. La question de la formation de monocouche de MgO(111) de structure graphitique [5] est ainsi connexe. Ces interrogations ont été abordées dans le cas de l'interaction du Mg avec des films ultra-minces de ZnO supportés sur Ag(111). Outre l'accord de symétrie et de paramètre de maille, l'Ag a été choisi pour son inertie chimique. De plus, l'interface Ag/ZnO est centrale dans les vitrages à contrôle thermique.

Une procédure de dépôt réactif, éventuellement en température, suivie d'un recuit oxydatif a été optimisée pour obtenir des films ZnO stœchiométriques et d'épaisseur contrôlée, tant en sous-monocouche qu'en multicouches. La croissance est relativement bidimensionnelle mais la percolation du film a lieu au-delà de la monocouche. En (sous)monocouche, le film est formée d'îlots irréguliers ayant jusqu'à trois couches atomiques, en faible interaction avec le substrat et en épitaxie hexagone/hexagone. Les îlots les plus minces (mono et bi-couche) présentent une figure de Moiré en STM. Comparée à l'épitaxie tournée de 30° , cette orientation correspond à un fort désaccord paramétrique et va à l'encontre de l'accord de maille ; elle a été expliquée par l'alignement des bords de marche polaires des îlots suivant la rangée dense du substrat métallique comme dans le cas inverse Ag/ZnO(0001). Par contre, le niveau de cœur O 1s présente une composante supplémentaire dont l'aire correspond typiquement à ces bords de marche d'îlots en contact avec l'Ag et à leur hydroxylation par le vide résiduel. Les films multicouches, qui nécessitent une croissance en température pour éliminer l'excès de Zn, présentent clairement plusieurs niveaux de terrasses et la même épitaxie mais un pic O 1s symétrique. Le Mg provoque une réaction d'oxydo-réduction avec le ZnO qui apparaît sous forme d'une composante Zn^0 sur

la transition Auger Zn LMM, d'un pic Mg^{2+} dans le niveau de cœur Mg 1s et de deux composantes O 1s associées aux deux cations. Par contre, sur les films non couvrants, une fraction du Mg reste métallique en interaction avec l'Ag, conduisant à un déplacement chimique spécifique sur l'Ag 3d. Enfin, la réaction Mg-ZnO induit une perte de cristallinité du film.

L'étape suivante serait de recuire sous ultra-vide ces dépôts pour désorber le Zn et Mg excédentaires et recristalliser le film. La question qui se pose est de savoir si le Mg peut réellement se substituer au Zn dans ZnO, à l'instar d'un dopant et si l'épitaxie persiste ou s'il adopte un environnement local caractéristique de la structure sel de roche. L'imagerie STM à résolution atomique pourrait permettre de localiser le Mg et le XAS au seuil K du Mg [344] de sonder son environnement local sur le plan structural. Enfin, aller vers un substrat plus réfractaire comme Pt(111), permettrait, outre des recuits de recristallisation à plus haute température, de moduler la réactivité des îlots vis-à-vis de l'H comme montré dans la littérature [11].

Bibliographie

- [1] F. Corbella. *Impact of texture on resistivity of silver-based model low-emissive coatings*. PhD thesis.
- [2] J. T-Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J. N. Duenow, T. J. Coutts, S. B. Zhang, D. C. Look, and S. Limpijumnong. Compensation in Al-Doped ZnO by Al-Related Acceptor Complexes : Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy and Theory. *Physical Review Letters*, 110(5) :055502, 2013.
- [3] A. Bikowski, D. A. Zajac, M. Vinnichenko, and K. Ellmer. Evidence for the Al_{zn}-O_i defect-complex model for magnetron-sputtered aluminum-doped zinc oxide : A combined X-ray absorption near edge spectroscopy, X-ray diffraction and electronic transport study. *Journal of Applied Physics*, 126(4) :045106, 2019.
- [4] W. Sailuam, T. Saisopa, I. Fongkaew, L. Ngamwongwan, T. Eknapakul, K. Seawsakul, M. Horprathum, P. Amonpattaratkit, N. Chanlek, P. Songsiriritthigul, S. Limpijumnong, R. Yimnirun, A. Jiamprasertboon, and A. Bootchanont. Correlation of conductivity enhancement and Al-site defects in nanocolumnar ZnO films under vacuum annealing by experimental and calculations. *Applied Surface Science*, 613 :155985, 2023.
- [5] J. Goniakowski, C. Noguera, and L. Giordano. Using polarity for engineering oxide nanostructures : Structural phase diagram in free and supported MgO(111) ultrathin films. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :215702–1, 2004.
- [6] J. Goniakowski, C. Noguera, and L. Giordano. Prediction of Uncompensated Polarity in Ultrathin Films. *Physical Review Letters*, 98(20) :205701, 2007.
- [7] J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 71(1) :016501, 2008.
- [8] C. Noguera and J. Goniakowski. Polarity in Oxide Nano-objects. *Chemical Reviews*, 113(6) :4073–4105, 2013.
- [9] C. Tusche, H.L. Meyerheim, and J. Kirschner. Observation of Depolarized ZnO(0001) Monolayers : Formation of Unreconstructed Planar Sheets. *Physical Review Letters*, 99(2) :026102, 2007.

- [10] A. Shiotari, B.H. Liu, S. Jaekel, L. Grill, S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, M. Wolf, and T. Kumagai. Local Characterization of Ultrathin ZnO Layers on Ag(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(47) :27428–27435, 2014.
- [11] Q. Pan, B.H. Liu, M.E. McBriarty, Y. Martynova, I.M.N. Groot, S. Wang, M.J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, and H.J. Freund. Reactivity of Ultra-Thin ZnO Films Supported by Ag(111) and Cu(111) : A Comparison to ZnO/Pt(111). *Catalysis Letters*, 144(4) :648–655, 2014.
- [12] I. V. Maznichenko, A. Ernst, M. Bouhassoune, J. Henk, M. Däne, M. Lüders, P. Bruno, W. Hergert, I. Mertig, Z. Szotek, and W. M. Temmerman. Structural phase transitions and fundamental band gaps of $\text{mg}_x\text{zn}_{1-x}\text{O}$ alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 80 :144101, Oct 2009.
- [13] M. Prutton. *Introduction to Surface Physics*. Oxford Science Publication. Clarendon Press, New York, oxford university press edition, 1994.
- [14] M. Schmid. A simple sputter yield calculator, <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>.
- [15] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, and A. A. Saranin. *Surface Science*. Advanced Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [16] K. Seshan and D. Schepis. *Handbook of Thin Film Deposition*. Elsevier Science, 2018.
- [17] H. Frey and H. R. Khan, editors. *Handbook of Thin-Film Technology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [18] C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S.Å.L. Bergström. Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 4(2) :93–137, 1974.
- [19] D. Depla and S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [20] M. S. Alqahtani, N. M. A. Hadia, and S. H. Mohamed. Tuning the optical, electrical resistivity and structural properties of DC magnetron sputtered aluminum zinc oxide films by changing the oxygen flow rate. *Applied Physics A*, 125(11) :776, 2019.
- [21] E. Chernysheva. *Zinc oxide growth and its interfaces with metals observed by photoemission*. These de doctorat, Paris 6, 2017.
- [22] K. Ellmer, A. Klein, and R. Bernd. *Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells*. Number 104 in Springer series in materials science. Springer, Berlin, 2008.

- [23] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [24] B.H. Liu, J.A. Boscoboinik, Y. Cui, S. Shaikhutdinov, and H.J. Freund. Stabilization of Ultrathin Zinc Oxide Films on Metals : Reconstruction versus Hydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(14) :7842–7847, 2015.
- [25] B-H. Liu, M. E. McBriarty, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, and H-J. Freund. Structural Transformations of Zinc Oxide Layers on Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(49) :28725–28729, 2014.
- [26] S. Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, volume 49 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [27] R.W. Paynter. An ARXPS primer. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 169(1) :1–9, 2009.
- [28] R. Lazzari. I4P : Igor Pro Paris Photoemission Package. 2018.
- [29] J. J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32(1) :1–155, 1985.
- [30] S. Guilet, L. Bataillou, O. Kerivel, and R. Lazzari. Determination of the intensity/energy response function of a hemispherical photoelectron analyser based on Tougaard background. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 258 :147225, 2022.
- [31] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surface and Interface Analysis*, 35(3) :268–275, 2003.
- [32] G.H. Major, N. Fairley, P.M.A. Sherwood, M.R. Linford, J. Terry, and K. Fernandez, V.and Artyushkova. Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6) :061203, 2020.
- [33] D.A. Shirley. High-resolution X-ray photoemission spectrum of valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5 :4709–4714, 1972.
- [34] S. Tougaard. Universality classes of inelastic electron scattering cross-sections. *Surf. Interface Anal.*, 25(3) :137–154, 1997.
- [35] B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy : Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. NanoScience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [36] The Nobel Prize in Physics 1986. *NobelPrize.org*, 2023.

- [37] L. E. C. Leemput and H. Kempen. Scanning tunnelling microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 55(8) :1165, 1992.
- [38] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Third Edition*. Oxford University Press, 2021.
- [39] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 119(781) :173–181, 1928.
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1) :57–61, 1982.
- [41] Y. Kuk and P. J. Silverman. Scanning tunneling microscope instrumentation. *Review of Scientific Instruments*, 60(2) :165–180, 1989.
- [42] B. Voigtländer and F. Coenen. Nanomanipulator used for analyzing or machining objects, 2010.
- [43] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy, and B. Reihl. Applications with a new low-temperature UHV STM at 5 K. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 66(7) :S27–S30, 1998.
- [44] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(4) :3570–3575, 1990.
- [45] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, 1986.
- [46] R. Hooke. *Lectures de potentia restitutiva, or, Of spring*. London, 1678.
- [47] J. C. Rivoal and C. Frétygny. Microscopie à force atomique (AFM). *Frottement, usure et lubrification*, 2005.
- [48] D. Nečas and P. Klapetek. Gwyddion : an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics*, 10(1) :181–188, 2012.
- [49] E. Zhou and G. E. Thompson. *Electron and Photon Based Spatially Resolved Techniques*. Elsevier, 2017.
- [50] J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz. *Introduction à la science des matériaux*. Number 1 in *Traité des matériaux*. Presses polytechnique et universitaires romandes edition, 1999.
- [51] W.H Bragg and W.L Bragg. The reflection of X-rays by crystals. 88(605) :428–438, 1913.

- [52] M. Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research : From Fundamentals to Applications. page 297.
- [53] . Khorsand Zak, Razali, W. H. B. Abd Majid, and M. Darroudi. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, page 1399, 2011.
- [54] A. L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10) :978–982, 1939.
- [55] X. Weng. *Epitaxial $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowires in SrTiO_3 matrix : growth, structure and control of magnetic anisotropy*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2019.
- [56] C. Leclere. "*Spectroscopies X et diffraction anormale de boîtes quantiques GaN et d'hétéro-structure III-N : inter-diffusion et ordre à courte distance*". PhD thesis, 2013.
- [57] S. Andrieu and P. Müller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, 2020.
- [58] A. L. Ulery and L. R. Drees. *Methods of Soil Analysis*. ASA-CSSA-SSSA, 2008.
- [59] C.S. Schnohr and M.C. Ridgway, editors. *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, volume 190 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [60] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72(3) :621–654, 2000.
- [61] B.K. Teo. *EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*, volume 9 of *Inorganic Chemistry Concepts*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [62] M. Yasaka. X-ray thin-film measurement techniques. page 9, 2010.
- [63] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.*, 12 :537–541, 2005.
- [64] S. Calvin. *XAFS for Everyone*. CRC Press. 1st edition, 2013.
- [65] F. Hussain, M. Imran, R.M.A. Khalil, N.A. Niaz, A.M. Rana, M.A. Sattar, M. Ismail, A. Majid, S. Kim, F. Iqbal, M.A. Javid, S. Saeed, and A. Sattar. An insight of Mg doped ZnO thin films : A comparative experimental and first-principle investigations. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 115 :113658, 2020.
- [66] Finite difference method near edge structure,. <https://fdmnes.neel.cnrs.fr/>.
- [67] G. Bruno, M.M. Giangregorio, G. Malandrino, P. Capezzuto, I.L. Fragalà, and M. Losurdo. Is There a ZnO Face Stable to Atomic Hydrogen? *Advanced Materials*, 21(17) :1700–1706, 2009.

- [68] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63 :125120, 2001.
- [69] O. Bunău, A. Y. Ramos, and Y. Joly. The *FDMNES* code. 2021.
- [70] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case : I. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 5, 1972.
- [71] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, 1993.
- [72] G. Kresse and J. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999.
- [73] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, $K \alpha$ X-ray lines and several $K L L$ Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2) :329–338, 1979.
- [74] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) :2–11, 1979.
- [75] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts. *Zinc Oxide : From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, volume 120. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [76] Y. Leprince-Wang. *Piezoelectric ZnO nanostructure for energy harvesting*. Number volume 1 in Nanoscience and nanotechnology series. Nanotechnologies for energy recovery set. ISTE Ltd ; John Wiley & Sons, Inc, London : Hoboken, NJ, 2015.
- [77] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4) :041301, 2005.
- [78] X. Wang, T. Sun, H. Zhu, T. Han, J. Wang, and H. Dai. Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 267 :110656, 2020.
- [79] C. F. Liu, Y. J. Lu, and C. C. Hu. Effects of Anions and pH on the Stability of ZnO Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Omega*, 3(3) :3429–3439, 2018.
- [80] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, and M. V. Swain. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. *Applied Physics Letters*, 80(6) :956–958, 2002.
- [81] Y. Ryu, T.S. Lee, J.A. Lubguban, H.W. White, B.J. Kim, Y.S. Park, and C.J. Youn. Next generation of oxide photonic devices : ZnO-based ultraviolet light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 88(24) :241108, 2006.

- [82] G. Rey. *Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran*. PhD thesis, 2012.
- [83] M. Le Pivert, O. Kerivel, B. Zerelli, and Y. Leprince-Wang. ZnO nanostructures based innovative photocatalytic road for air purification. *Journal of Cleaner Production*, 318 :128447, 2021.
- [84] Munizer Purica, Elena Budianu, and Emil Rusu. ZnO thin films on semiconductor substrate for large area photodetector applications. 2001.
- [85] P.J.P. Espitia, N.F.F Soares, J.S.R Coimbra, N. de Andrade, R.S. Cruz, and E.A.A. Medeiros. Zinc Oxide Nanoparticles : Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5) :1447–1464, 2012.
- [86] H. Liu, D. Yang, H. Yang, H. Zhang, W. Zhang, Y. Fang, Z. Lin, L. Tian, B. Lin, J. Yan, and Z. Xi. Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilisation nanoparticles : Silver, zinc oxide and titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249 :478–486, 2013.
- [87] S.G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, and J.B. Joshi. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol : A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11) :2557–2567, 2014.
- [88] Chennupati Jagadish and Stephen J. Pearton. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures : Processing, Properties, and Applications*. Elsevier, 2011.
- [89] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski. Zinc Oxide—From Synthesis to Application : A Review. *Materials*, 7(4) :2833–2881, 2014.
- [90] D. F. Nelson. *Landolt-Börnstein : Condensed matter. Low frequency properties of dielectric crystals / ed. : D. F. Nelson. Contributors : A. S. Bhalla Piezoelectric, pyroelectric and related constants. Group 3. Vol. 29. Subvol. b*. Springer, 1993.
- [91] C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, and Y. Leprince-Wang. Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A*, 115(3) :953–960, 2014.
- [92] E. Chitanu, R. Barros, G. Ionita, R. Martins, and E. Fortunato. RF magnetron sputtering deposition of AZO thin films. *Metallurgia international*, 16(12) :32–35, 2011.
- [93] F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockelée, A.G. Sanchez, A. Chelouche, and M.P. Besland. Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 118 :105217, 2020.

- [94] F. Tumino, C.S. Casari, M. Passoni, C.E. Bottani, and A.L. Bassi. Pulsed laser deposition of two-dimensional ZnO nanocrystals on Au(111) : growth, surface structure and electronic properties. *Nanotechnology*, 27(47) :475703, 2016.
- [95] M. E. Fragala and G. Malandrino. Characterization of ZnO and ZnO :Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates. *Microelectronics Journal*, 40(2) :381–384, 2009.
- [96] Z. Baji, Z. Lábadi, Z. E. Horváth, G. Molnár, J. Volk, I. Bársony, and P. Barna. Nucleation and Growth Modes of ALD ZnO. *Crystal Growth & Design*, 12(11) :5615–5620, 2012.
- [97] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, and Y. Deng. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale*, 2(9) :1573, 2010.
- [98] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO : Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7) :071101, 2007.
- [99] L. Gerward and J. S. Olsen. The High-Pressure Phase of Zincite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2(5) :233–235, 1995.
- [100] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, Ravindra Pandey, L. Gerward, and J. Staun Olsen. Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO. *Physical Review B*, 58(14) :8949–8954, 1998.
- [101] R. Wahl, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, and G. Kresse. Stabilization mechanism for the polar ZnO(000 1⁻)-O surface. *Physical Review B*, 87(8) :085313, 2013.
- [102] H. Morkoc and U. Ozgur. *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley, 1 edition, 2009.
- [103] V.N. Jafarova and G.S. Orudzhev. Structural and electronic properties of ZnO : A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods. *Solid State Communications*, 325 :114166, 2021.
- [104] N. Beloufa, D. Mebarki, Y. Chercheb, and S. Bekheira. First-principles study of structural and electronic, properties of pure and fluorine-doped ZnO. *Journal of Applied Science and Environmental Studies*, Vol 3 :J. Appl. Sci. Envir. Stud. 3(3) (2020) 172 – 182 Pages, 2020.
- [105] S. Jantrasee, S. Pinitsoontorn, and P. Moontragoon. First-Principles Study of the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO. *Journal of Electronic Materials*, 43(6) :1689–1696, 2014.
- [106] M. Cobet. *Ellipsometric Study of ZnO from multimode formation of exciton polaritons to the core-level regime*. PhD thesis, Berlin, Berlin, Heidelberg, 2010.

- [107] S.H. Na and C.H. Park. First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS - Implications for Nanostructure Formation. *Journal of the Korean Physical Society*, 54(9(2)) :867–872, 2009.
- [108] S. Torbrügge, F. Ostendorf, and M. Reichling. Stabilization of Zinc-Terminated ZnO(0001) by a Modified Surface Stoichiometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(12) :4909–4914, 2009.
- [109] B. Meyer and Dominik Marx. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. *Physical Review B*, 67(3) :035403, 2003.
- [110] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, and I. Lindau. Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 373(2-3) :409–417, 1997.
- [111] O. Dulub, L.A. Boatner, and U. Diebold. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO()-Zn, ()-O, (), and () surfaces. *Surface Science*, 519(3) :201–217, 2002.
- [112] D. Mora-Fonz, T. Lazauskas, M.R. Farrow, C.R.A. Catlow, S. M. Woodley, and A. A. Sokol. Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable? *Chemistry of Materials*, 29(12) :5306–5320, 2017.
- [113] G. Kresse, O. Dulub, and U. Diebold. Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface. *Physical Review B*, 68(24) :245409, 2003.
- [114] O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces : ZnO(0001)-Zn. *Physical Review Letters*, 90(1) :016102, 2003.
- [115] C. Woll. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, 82(2-3) :55–120, 2007.
- [116] M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus, and C. Wöll. Stability of the polar surfaces of ZnO : A reinvestigation using He-atom scattering. *Physical Review B*, 66(8) :081402, 2002.
- [117] F. Ostendorf, S. Torbrügge, and M. Reichling. Atomic scale evidence for faceting stabilization of a polar oxide surface. *Physical Review B*, 77(4) :041405, 2008.
- [118] J.V. Lauritsen, S. Porsgaard, M.K. Rasmussen, M.C.R. Jensen, R. Bechstein, K. Meinander, B.S. Clausen, S. Helveg, R. Wahl, G. Kresse, and F. Besenbacher. Stabilization Principles for Polar Surfaces of ZnO. *ACS Nano*, 5(7) :5987–5994, 2011.
- [119] W. H. Doh, P. C. Roy, and C. M. Kim. Interaction of Hydrogen with ZnO : Surface Adsorption versus Bulk Diffusion. *Langmuir*, 26(21) :16278–16281, 2010.

- [120] B. Meyer. First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen. *Physical Review B*, 69(4) :045416, 2004.
- [121] Q. Wang, J. Zhang, and C. Song. Stability and photoelectric nature of polar surfaces of ZnO : Effects of surface reconstruction. *Physics Letters A*, 398 :127274, 2021.
- [122] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Physical Review B*, 28(2) :946–956, 1983.
- [123] D. Zhao, S. Sathasivam, M. Wang, and C. J. Carmalt. Transparent and conducting boron doped ZnO thin films grown by aerosol assisted chemical vapor deposition. *RSC Advances*, 12(51) :33049–33055, 2022.
- [124] M. Chen, Z.L. Pei, C. Sun, L.S. Wen, and X. Wang. Formation of Al-doped ZnO films by dc magnetron reactive sputtering. *Materials Letters*, 48(3-4) :194–198, 2001.
- [125] T. Ogino, J. R. Williams, K. Watanabe, I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, Y. Adachi, T. Ohgaki, and N. Ohashi. Effect of crystalline polarity on microstructure and optoelectronic properties of gallium-doped zinc oxide films deposited onto glass substrates. *Thin Solid Films*, 552 :56–61, 2014.
- [126] A. Stadler. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. *Materials*, 5(12) :661–683, 2012.
- [127] M. Khuli, N. Fazouan, H.A. El Makarim, G. El Halani, and E.H. Atmani. Comparative first principles study of ZnO doped with group III elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 688 :368–375, 2016.
- [128] K. Ellmer and A. Bikowski. Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(41) :413002, 2016.
- [129] T. Minami, T. Yamamoto, and T. Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, page 6, 2000.
- [130] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Miyata, and M. Ishii. Low temperature preparation of transparent conducting ZnO :Al thin films by chemical beam deposition. page 6.
- [131] F. Rahman. Zinc oxide light-emitting diodes : a review. *Optical Engineering*, 58(01) :1, 2019.
- [132] S.H. Jeong, B.N. Park, S.B. Lee, and J.H. Boo. Study on the doping effect of Li-doped ZnO film. *Thin Solid Films*, 516(16) :5586–5589, 2008.

- [133] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, and Z. Wang. Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films. *Journal of Luminescence*, 128(3) :297–300, 2008.
- [134] B.D. Ahn, H.S. Kang, J.H. Kim, G.E. Kim, H.W. Chang, and S.Y. Lee. Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO. *Journal of Applied Physics*, 100(9) :093701, 2006.
- [135] D.C. Look, J.W. Hemsky, and J.R. Sizelove. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82(12) :2552–2555, 1999.
- [136] S. F. J. Cox, E. A. Davis, P. J. C. King, J. M. Gil, H. V. Alberto, R. C. Vilão, J. P. Duarte, N. A. Campos, and R. L. Lichti. Shallow versus deep hydrogen states in ZnO and HgO. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(40) :9001–9010, 2001.
- [137] A. Sokol, S. French, S. Bromley, C. R. Catlow, H. J. J. Dam, and P. Sherwood. Point defects in ZnO. *Faraday Discussions*, 134(0) :267–282, 2007.
- [138] F. A. Kroger. *The Chemistry of Imperfect Crystals : Applications of imperfection chemistry, solid state reactions and electrochemistry*. North-Holland, 1974.
- [139] S. E. Harrison. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures. *Physical Review*, 93(1) :52–62, 1954.
- [140] S. C. Jae and H. Y. Chul. Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37(12) :1149–1151, 1976.
- [141] J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 11(5) :263–265, 1992.
- [142] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B*, 72(8) :085213, 2005.
- [143] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger. Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 63(7) :075205, 2001.
- [144] P. Erhart and K. Albe. Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 88(20) :201918, 2006.
- [145] P. Erhart and K. Albe. First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide. *Physical Review B*, 73(11) :115207, 2006.
- [146] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO : Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B*, 73(20) :205203, 2006.
- [147] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, and G. Kresse. Defect energetics in ZnO : A hybrid Hartree-Fock density functional study. *Physical Review B*, 77(24) :245202, 2008.

- [148] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka. Point defects in ZnO : an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 12(3) :034302, 2011.
- [149] A. R. Hutson. Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals. *Physical Review*, 108(2) :222–230, 1957.
- [150] E. Mol. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für P.hysik*, page 11, 1954.
- [151] D. G. Thomas and J. J. Lander. Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide. page 8.
- [152] J. J. Lander. OF HYDROGEN AND SEMI- IN ZnO UNDER HYDROGEN-ION BOMBARDMENT. page 8.
- [153] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22) :15019–15027, 2000.
- [154] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 85(5) :1012–1015, 2000.
- [155] C.G. Van de Walle and J. Neugebauer. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature*, 423(6940) :626–628, 2003.
- [156] Y.M. Strzhemechny, H.L. Mosbacker, D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, S. Niki, and L.J. Brillson. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Applied Physics Letters*, 84(14) :2545–2547, 2004.
- [157] C. G. Van de Walle. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors and insulators. *Physica B : Condensed Matter*, 376-377 :1–6, 2006.
- [158] E. V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Physical Review B*, 79(16) :165210, 2009.
- [159] R. Nakayama, M. Maesato, G. Lim, M. Arita, and H. Kitagawa. Heavy Hydrogen Doping into ZnO and the H/D Isotope Effect. *Journal of the American Chemical Society*, 143(17) :6616–6621, 2021.
- [160] E.V. Lavrov. Hydrogen in ZnO. *Physica B : Condensed Matter*, 404(23-24) :5075–5079, 2009.
- [161] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*, 6(1) :44–47, 2007.
- [162] T. Li, M. Wang, X. Liu, M. Jin, and F. Huang. Hydrogen Impurities in ZnO : Shallow Donors in ZnO Semiconductors and Active Sites for Hydrogenation of Carbon Species. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(7) :2402–2407, 2020.
- [163] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov. Hydrogen : A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 88(4) :045504, 2002.

- [164] Y. S. Kang, H. Y. Kim, and J. Y. Lee. Effects of Hydrogen on the Structural and Electro-optical Properties of Zinc Oxide Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(12) :4625, 2000.
- [165] F. Ruske, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka, K. U. van Osten, K. Dietrich, and R. Rix. Hydrogen doping of DC sputtered ZnO :Al films from novel target material. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4) :236–240, 2005.
- [166] S. H. Lee, T. S. Lee, K. S. Lee, B. Cheong, Y. D. Kim, and W. M. Kim. Characteristics of hydrogen co-doped ZnO : Al thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(9) :095303, 2008.
- [167] G.A. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola, and S.J. Pearton. “Hidden hydrogen” in as-grown ZnO. *Applied Physics Letters*, 85(23) :5601–5603, 2004.
- [168] D.G. Thomas. The diffusion and precipitation of Indium in Zinc Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 9(1) :31–42, 1959.
- [169] H. Yamaguchi, H. Shibata, K. Maejima, H. Tambo, K. Matsubara, A. Yamada, and S. Niki. Local Structure around Dopant Site in Ga-Doped ZnO from Extended X-ray Absorption Fine Structure Measurements. *Journal of the Physical Society of Japan*, 80(7) :074602, 2011.
- [170] R. Noriega, J. Rivnay, L. Goris, D. Kälblein, H. Klauk, K. Kern, L. M. Thompson, A. C. Palke, J. F. Stebbins, J. R. Jokisaari, G. Kusinski, and A. Salleo. Probing the electrical properties of highly-doped Al :ZnO nanowire ensembles. *Journal of Applied Physics*, 107(7) :074312, 2010.
- [171] R. Noriega, L. Goris, J. Rivnay, J. Scholl, L. M. Thompson, A. C. Palke, J. F. Stebbins, and A. Salleo. Transport and structural characterization of solution-processable doped ZnO nanowires. page 74110N, San Diego, CA, 2009.
- [172] S. Mohammadnejad and M. N. Rezaie. Analysis and Atomic Simulation of Electron Structures and Defects in ZnO Nano-Crystal for its Optimal Doping with Al.
- [173] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, and M. Okuda. Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 1A) :L56–L59, 1996.
- [174] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(Part 2, No. 10) :L781–L784, 1985.
- [175] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 445(2) :263–267, 2003.

- [176] T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto. Ingrain and grain boundary scattering effects on electron mobility of transparent conducting polycrystalline Ga-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 107(12) :123534, 2010.
- [177] H. Makino, Y. Sato, N. Yamamoto, and T. Yamamoto. Changes in electrical and optical properties of polycrystalline Ga-doped ZnO thin films due to thermal desorption of zinc. *Thin Solid Films*, 520(5) :1407–1410, 2011.
- [178] A. Bikowski, T. Welzel, and K. Ellmer. The impact of negative oxygen ion bombardment on electronic and structural properties of magnetron sputtered ZnO :Al films. *Applied Physics Letters*, 102(24) :242106, 2013.
- [179] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, and W. Möller. Achieving high free electron mobility in ZnO :Al thin films grown by reactive pulsed magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 94(4) :042103, 2009.
- [180] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, and J. Hojo. Distribution and Solubility Limit of Al in Al₂O₃-Doped ZnO Sintered Body. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, page 5, 2007.
- [181] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. DoÈrfel, E. Schierhorn, F. Fenske, and W. Fuhs. Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels. *Thin Solid Films*, page 6, 1998.
- [182] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, and S. Oktyabrsky. Defects and interfaces in epitaxial ZnO/alpha-Al₂O₃ and AlN/ZnO/alpha-Al₂O₃ heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 84(5) :2597–2601, 1998.
- [183] M. Vinnichenko, R. Gago, S. Cornelius, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch, F. Munnik, and W. Möller. Establishing the mechanism of thermally induced degradation of ZnO :Al electrical properties using synchrotron radiation. *Applied Physics Letters*, 96(14) :141907, 2010.
- [184] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi, and T. Yamamoto. Atomic structures of supersaturated ZnO–Al₂O₃ solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 103(1) :014309, 2008.
- [185] N. Dawahre, G. Shen, S. Balci, W. Baughman, D. S. Wilbert, N. Harris, L. Butler, R. Martens, S. M. Kim, and P. Kung. Atom Probe Tomography of Zinc Oxide Nanowires. *Journal of Electronic Materials*, 41(5) :801–808, 2012.
- [186] D. C. Look, K. D. Leedy, L. Vines, B. G. Svensson, A. Zubiaga, F. Tuomisto, D. R. Dutt, and L. J. Brillson. Self-compensation in semiconductors : The Zn vacancy in Ga-doped ZnO. *Physical Review B*, 84(11) :115202, 2011.

- [187] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, and E. Leja. Scattering of charge carriers in transparent and conducting thin oxide films with a non-parabolic conduction band. *Thin Solid Films*, 174 :217–223, 1989.
- [188] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76(16) :165202, 2007.
- [189] J. A. Bokhoven, T. Nabi, H. Sambe, D. E. Ramaker, and D. C. Koningsberger. Interpretation of the Al K- and L_{ii/iii} -edges of aluminium oxides : differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(45) :10247–10260, 2001.
- [190] D. Horwat, M. Jullien, F. Capon, J.F. Pierson, J. Andersson, and J.L. Endrino. On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(13) :132003, 2010.
- [191] D. Horwat, M. Mickan, and W. Chamorro. New strategies for the synthesis of ZnO and Al-doped ZnO films by reactive magnetron sputtering at room temperature. *physica status solidi c*, 13(10-12) :951–957, 2016.
- [192] P. Ildefonse, D. Cabaret, P. Sainctavit, G. Calas, A.M. Flank, and P. Lagarde. Aluminium X-ray absorption Near Edge Structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25 :112–121, 1998.
- [193] G. Pellegrino, A. La Magna, G. G. Condorelli, C. Bongiorno, C. Mocuta, E. Smecca, and A. Alberti. A strategy to stabilise the local structure of Ti⁴⁺ and Zn²⁺ species against aging in TiO₂/aluminium-doped ZnO bi-layers for applications in hybrid solar cells. *Journal of Applied Physics*, 116(5) :054907, 2014.
- [194] H. Stroescu, M. Nicolescu, D. Mitrea, E. Tenea, I. Atkinson, M. Anastasescu, J. M. Calderon-Moreno, and M. Gartner. Effect of Al Incorporation on the Structural and Optical Properties of Sol–Gel AZO Thin Films. *Materials*, 16(9) :3329, 2023.
- [195] M. Jullien, D. Horwat, F. Manzeh, R. Escobar Galindo, Ph. Bauer, J.F. Pierson, and J.L. Endrino. Influence of the nanoscale structural features on the properties and electronic structure of Al-doped ZnO thin films : An X-ray absorption study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8) :2341–2346, 2011.
- [196] S. Lany and A. Zunger. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters*, 98(4) :045501, 2007.
- [197] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, and H. Hung. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Physical Review B*, 65(10) :104107, 2002.

- [198] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 58(12) :7565–7576, 1998.
- [199] C. Guglieri and J. Chaboy. O K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy in Al-Doped ZnO Materials : Structural vs Electronic Effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(44) :25779–25785, 2014.
- [200] S. Benedetti, I. Valenti, A. di Bona, G. Vinai, C. Castan-Guerrero, S. Valeri, A. Cattellani, A. Ruini, P. Torelli, and A. Calzolari. Spectroscopic identification of the chemical interplay between defects and dopants in Al-doped ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(43) :29364–29371, 2017.
- [201] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, K. Kurashima, and N. Kimizuka. Structure analysis of new homologous compounds $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = \text{integer}$) by high-resolution analytical transmission electron microscopy. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 55(3) :355–362, 1999.
- [202] N. Kimizuka, M. Isobe, and M. Nakamura. Syntheses and Single-Crystal Data of Homologous Compounds, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 3, 4, \text{ and } 5$), $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$, and $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 7, 8, 9, \text{ and } 16$) in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnGa}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ System. *Journal of Solid State Chemistry*, 116(1) :170–178, 1995.
- [203] H. Kasper. Neuartige Phasen mit wurtzitähnlichen Strukturen im System $(\text{ZnO})\text{In}_2\text{O}_3$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 349(3-4) :113–123, 1967.
- [204] M. Valle and A. R. Oganov. Crystal fingerprint space – a novel paradigm for studying crystal-structure sets. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, 66(5) :507–517, 2010.
- [205] A. R. Oganov and C. W. Glass. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques : Principles and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 124(24) :244704, 2006.
- [206] K. Rijpstra, S. Cottenier, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck. Crystal structure prediction for supersaturated AZO : the case of $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *CrystEngComm*, 15(48) :10440, 2013.
- [207] H. C. O’Neill and W. A. Dollase. Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinel from Powder XRD Structural Refinements : MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl_2O_4 .
- [208] D. Dwibedi, C. Murugesan, M. Leskes, and P. Barpanda. Role of annealing temperature on cation ordering in hydrothermally prepared zinc aluminate (ZnAl_2O_4) spinel. *Materials Research Bulletin*, 98 :219–224, 2018.

- [209] T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, and C. Kongmark. Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MAI₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 29(11) :8995–9006, 2018.
- [210] M. J. Lee, T. I. Lee, J. Lim, J. Bang, W. Lee, T. Lee, and J. M. Myoung. Effect of the deposition temperature and a hydrogen post-annealing treatment on the structural, electrical, and optical properties of Ga-doped ZnO films. *Electronic Materials Letters*, 5(3) :127–133, 2009.
- [211] M. Schuster. Tuning Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive Thin Films Using ITO and ZnO Nanoparticles, Sol-Gel-ZnO and Ag Nanowires. *International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology*, 3(1), 2017.
- [212] A. K. Yadav, S. Maidul Haque, R. De, N. Pathak, D. K. Shukla, R. J. Choudhary, D. M. Phase, S. N. Jha, and D. Bhattacharyya. Local structure investigation of Ni doped ZnO thin films by X-ray absorption spectroscopy. *Thin Solid Films*, 647 :70–79, 2018.
- [213] N. E. Sung, K. S. Lee, and I. J. Lee. Structural characterization of Zr-doped ZnO films deposited on quartz substrates by reactive radio frequency magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*, 651 :42–47, 2018.
- [214] S. Limpijumnong, M. F. Smith, and S. B. Zhang. Characterization of As-doped, p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy : Theory. *Applied Physics Letters*, 89(22) :222113, 2006.
- [215] V. Vaithianathan, B. T. Lee, C. H. Chang, K. Asokan, and S. S. Kim. Characterization of As-doped, p-type ZnO by x-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(11) :112103, 2006.
- [216] H. S. Hsu, J. C. A. Huang, Y. H. Huang, Y. F. Liao, M. Z. Lin, C. H. Lee, J. F. Lee, S. F. Chen, L. Y. Lai, and C. P. Liu. Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 88(24) :242507, 2006.
- [217] A. Ney, A. Kovács, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, F. Wilhelm, A. Rogalev, and R. E. Dunin-Borkowski. Structural, chemical and magnetic properties of secondary phases in Co-doped ZnO. *New Journal of Physics*, 13(10) :103001, 2011.
- [218] J. J. Lu, Y. M. Lu, S. I. Tasi, T. L. Hsiung, H. P. Wang, and L. Y. Jang. Conductivity enhancement and semiconductor–metal transition in Ti-doped ZnO films. *Optical Materials*, 29(11) :1548–1552, 2007.
- [219] P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, and H. Takasu. An EXAFS and XANES study of MBE grown Cu-doped ZnO. *Nuclear Instruments*

- and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199 :190–194, 2003.
- [220] P. Fons, K. Nakahara, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, H. Takasu, and S. Niki. A XANES Study of Cu Valency in Cu-Doped Epitaxial ZnO. *physica status solidi (b)*, 229(2) :849–852, 2002.
- [221] F. S. Hickernell. The microstructural properties of sputtered zinc oxide SAW transducers. *Revue de Physique Appliquée*, 20(6) :319–324, 1985.
- [222] M. J. Brett and R. R. Parsons. Properties of transparent, conducting ZnO films deposited by reactive bias sputtering. *Solid State Communications*, 54(7) :603–606, 1985.
- [223] S. Bose, R. Arokiyadoss, P. B. Bhargav, G. Ahmad, S. Mandal, A. K. Barua, and S. Mukhopadhyay. Modification of surface morphology of sputtered AZO films with the variation of the oxygen. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 79 :135–143, 2018.
- [224] S. Schiller, G. Beister, and W. Sieber. Reactive high rate D.C. sputtering : Deposition rate, stoichiometry and features of TiOx and TiNx films with respect to the target mode. *Thin Solid Films*, 111(3) :259–268, 1984.
- [225] S. Maniv, C. J. Miner, and W. D. Westwood. Transparent conducting zinc oxide and indium–tin oxide films prepared by modified reactive planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 1(3) :1370, 1998.
- [226] B. Szyszka. Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 351(1) :164–169, 1999.
- [227] L. Prušáková, P. Novák, Z. Jansa, and J. Minár. Temperature-dependent hall effect studies of AZO thin films. page 030006, Štrbske Pleso, Slovak Republic, 2021.
- [228] H. Dondapati, K. Santiago, and A. K. Pradhan. Influence of growth temperature on electrical, optical, and plasmonic properties of aluminum :zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 114(14) :143506, 2013.
- [229] K. Ellmer and R. Wendt. D.c. and r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO :Al films from metallic and ceramic targets : a comparative study. *Surface and Coatings Technology*, 93(1) :21–26, 1997.
- [230] R. Triboulet and J. Perrière. Epitaxial growth of ZnO films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 47(2-3) :65–138, 2003.

- [231] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, and Ian W. Boyd. Effects of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 86(1-4) :99–106, 1995.
- [232] V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd. Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 65(23) :2963–2965, 1994.
- [233] S. G. Mayr, M. Moske, K. Samwer, M. E. Taylor, and H. A. Atwater. The role of particle energy and pulsed particle flux in physical vapor deposition and pulsed–laser deposition. *Applied Physics Letters*, 75(26) :4091–4093, 1999.
- [234] D. B. Chrisey and G. K. Hubler. *Pulsed laser deposition of thin films*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [235] E.H.H. Hasabeldaim, O.M. Ntwaeaborwa, R.E. Kroon, E. Coetsee, and H.C. Swart. Luminescence properties of Eu doped ZnO PLD thin films : The effect of oxygen partial pressure. *Superlattices and Microstructures*, 139 :106432, 2020.
- [236] S. L. King, J.G.E. Gardeniers, and I. W. Boyd. Pulsed-laser deposited ZnO for device applications. *Applied Surface Science*, 96-98 :811–818, 1996.
- [237] R. Kumar, G. Kumar, O. Al-Dossary, and A. Umar. ZnO nanostructured thin films : Depositions, properties and applications—A review. *Materials Express*, 5(1) :3–23, 2015.
- [238] O. Fouad, A. Ismail, Z. Zaki, and R. Mohamed. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B : Environmental*, 62(1-2) :144–149, 2006.
- [239] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, and M. Jaquet. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. *Applied Surface Science*, 252(15) :5594–5597, 2006.
- [240] I. Fidelis, C. Stiehler, M. Duarte, C. Enderlein, W.S. Silva, E.A. Soares, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, and F. Stavale. Electronic properties of ultrathin O-terminated ZnO (000 1 $\bar{1}$) on Au (111). *Surface Science*, 679 :259–263, 2019.
- [241] Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, and H. H. Hng. Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air. *Journal of Applied Physics*, 94(1) :354–358, 2003.
- [242] B.H. Liu, I.M.N. Groot, Q. Pan, S. Shaikhutdinov, and H.J. Freund. Ultrathin Zn and ZnO films on Cu(111) as model catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 548 :16–23, 2017.
- [243] J. Yuhara, D. Kato, T. Matsui, and S. Mizuno. Structure of a zinc oxide ultra-thin film on Rh(100). *The Journal of Chemical Physics*, 143(17) :174701, 2015.

- [244] V.V. Siva Kumar and D. Kanjilal. Influence of post-deposition annealing on structural, optical and transport properties of nanocomposite ZnO-Ag thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81 :22–29, 2018.
- [245] A. Zaier, A. Meftah, A.Y. Jaber, A.A. Abdelaziz, and M.S. Aida. Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique. *Journal of King Saud University - Science*, 27(4) :356–360, 2015.
- [246] D. Bikaljevic, E. Mühlegger, T. Bonczyk, B. Pomarolli, M. Thaler, and N. Memmel. Growth and Oxidation of Zinc on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33) :20351–20361, 2019.
- [247] G. Weirum, G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Weber, R. Schennach, S. Surnev, and F. P. Netzer. Growth and Surface Structure of Zinc Oxide Layers on a Pd(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36) :15432–15439, 2010.
- [248] H. Ta, L. Zhao, D. Pohl, J. Pang, B. Trzebicka, B. Rellinghaus, D. Pribat, T. Gemming, Z. Liu, A. Bachmatiuk, and M. Rümeli. Graphene-Like ZnO : A Mini Review. *Crystals*, 6(8) :100, 2016.
- [249] J. Mercier, G. Zambeli, and W. Kurz. *Introduction à la science des matériaux*. Number 1 in *Traité des matériaux*. Presses polytechnique et universitaires romandes edition, 1999.
- [250] X. Pang, H. Ma, K. Gao, H. Yang, X. Wu, and A. A. Volinsky. Fracture Toughness and Adhesion of Transparent Al :ZnO Films Deposited on Glass Substrates. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(10) :3161–3167, 2013.
- [251] C. Rossington, A. G. Evans, D. B. Marshall, and B. T. Khuri-Yakub. Measurements of adherence of residually stressed thin films by indentation. II. Experiments with ZnO/Si. *Journal of Applied Physics*, 56(10) :2639–2644, 1984.
- [252] S. Pat, R. Mohammadigharehbagh, S. Ozen, V. Senay, H. H. Yudar, and S. Korkmaz. The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique. *Vacuum*, 141 :210–215, 2017.
- [253] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel, and L. Martinu. Stress in thin films and coatings : Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 36(2), 2018.
- [254] Q. Chieu Bui, B. Salem, H. Roussel, X. Mescot, Y. Guerfi, C. Jiménez, V. Consonni, and G. Ardila. Effects of thermal annealing on the structural and electrical proper-

- ties of ZnO thin films for boosting their piezoelectric response. *Journal of Alloys and Compounds*, 870 :159512, 2021.
- [255] D. Meljanac, K. Juraić, V. Mandić, H. Skenderović, S. Bernstorff, J.R. Plaisier, A. Šantić, Andreja G., B. Šantić, and D. Gracin. The influence of thermal annealing on the structural, optical and electrical properties of AZO thin films deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 321 :292–299, 2017.
- [256] A. Abdel-Galil, Mai S. A. Hussien, and M. R. Balboul. Optimal thickness and annealing temperature for enhancement of structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO thin films. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2022.
- [257] A. Habibi, L. Vatandoust, S. M. Aref, and H. Naghsara. Formation of high performance nanostructured ZnO thin films as a function of annealing temperature : structural and optical properties. *Surfaces and Interfaces*, 21, 2020.
- [258] T. Koida, T. Kaneko, and H. Shibata. Carrier Compensation Induced by Thermal Annealing in Al-Doped ZnO Films. *Materials*, 10(2) :141, 2017.
- [259] J. D. Patterson and B. C. Bailey. *Solid-state physics : introduction to the theory*. Springer, Berlin ; New York, 2007.
- [260] A. Kushwaha and M. Aslam. Hydrogen-incorporated ZnO nanowire films : stable and high electrical conductivity. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(48) :485104, 2013.
- [261] W.J. Jeong, S.K. Kim, and G.C. Park. Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell. *Thin Solid Films*, 506-507 :180–183, 2006.
- [262] K. Ellmer. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films : current status and physical limit. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(21) :3097–3108, 2001.
- [263] Y. Saito, N. Iio, Y. Kameshima, R. Takeda, and H. Kuwano. Annealing effect on the resistivity of polycrystalline silicon films passivated with plasma-deposited silicon-nitride films. *Journal of Applied Physics*, 63(4) :1117–1120, 1988.
- [264] G. Baccarani, B. Riccò, and G. Spadini. Transport properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 49(11) :5565–5570, 1978.
- [265] E. Güngör and T. Gungor. Influence of Aluminium Concentration on the Electrical and Optical Properties of ZnO thin films. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A : Chemistry*, 3(3) :453, 2016.
- [266] K. Ellmer and G. Vollweiler. Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals. *Thin Solid Films*, 496(1) :104–111, 2006.

- [267] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, and S. Takata. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 117(1) :370–374, 1992.
- [268] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, and I. Sieber. Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO :Al films. *Thin Solid Films*, 342(1) :167–173, 1999.
- [269] M. Kon, P. K. Song, Y. Shigesato, P. Frach, S. Ohno, and K. Suzuki. Impedance Control of Reactive Sputtering Process in Mid-Frequency Mode with Dual Cathodes to Deposit Al-Doped ZnO Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(1R) :263, 2003.
- [270] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H. C. Semmelhack, and M. Grundmann. Optical and electrical properties of epitaxial (Mg,Cd)_xZn_{1-x}O, ZnO, and ZnO :(Ga,Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition. *Solid-State Electronics*, 47(12) :2205–2209, 2003.
- [271] F. Claeysens, C.L. Freeman, N.L. Allan, Y. Sun, M.N.R. Ashfold, and J.H. Harding. Growth of ZnO thin films—experiment and theory. *J. Mater. Chem.*, 15(1) :139–148, 2005.
- [272] M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu, and S. Ciraci. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. *Physical Review B*, 80(23) :235119, 2009.
- [273] Z. C. Tu. First-Principles Study on Physical Properties of a Single ZnO Monolayer with Graphene-Like Structure. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 7(6) :1182–1186, 2010.
- [274] T. Sahoo, S. K. Nayak, P. Chelliah, M. K. Rath, and B. Parida. Observations of two-dimensional monolayer zinc oxide. *Materials Research Bulletin*, 75 :134–138, 2016.
- [275] X. Deng, K. Yao, K. Sun, W.X. Li, J. Lee, and C. Matranga. Growth of Single- and Bilayer ZnO on Au(111) and Interaction with Copper. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(21) :11211–11218, 2013.
- [276] H.N. Kourouklis and R.M. Nix. The growth and structure of ZnOx overlayers on low index silver surfaces. *Surface Science*, 318(1-2) :104–114, 1994.
- [277] H. K. Hong, J. Jo, D. Hwang, J. Lee, N. Y. Kim, S. Son, J. H. Kim, M. J. Jin, Y. C. Jun, R. Erni, S. K. Kwak, J. W. Yoo, and Z. Lee. Atomic Scale Study on Growth and Heteroepitaxy of ZnO Monolayer on Graphene. *Nano Letters*, 17(1) :120–127, 2017.

- [278] Y. Martynova, B. H. Liu, M. E. McBriarty, I. M. N. Groot, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. CO oxidation over ZnO films on Pt(111) at near-atmospheric pressures. *Journal of Catalysis*, 301 :227–232, 2013.
- [279] H.V. Thang, S. Tosoni, and G. Pacchioni. The epitaxial growth of ZnO films on Cu(111) surface : Thickness dependence. *Applied Surface Science*, 483 :133–139, 2019.
- [280] J. Kang, Y. Zhang, Y.H. Wen, J.C. Zheng, and Z.Z. Zhu. First-principles study on the structural and electronic properties of ultrathin ZnO nanofilms. *Physics Letters A*, 374(8) :1054–1058, 2010.
- [281] B. Bieniek, O.T. Hofmann, and P. Rinke. Influence of hydrogen on the structure and stability of ultra-thin ZnO on metal substrates. *Applied Physics Letters*, 106(13) :131602, 2015.
- [282] H. Liu, A. Zakhtser, A. Naitabdi, F. Rochet, F. Bournel, C. Salzemann, C. Petit, J.J Gallet, and W. Jie. Operando Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the CO Oxidation Reaction on the Oxide/Metal Model Catalyst ZnO/Pt(111). *ACS Catalysis*, 9(11) :10212–10225, 2019.
- [283] H.V. Thang and G. Pacchioni. Electronic structure of Al, Ga, In and Cu doped ZnO/Cu(111) bilayer films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(1) :369–377, 2019.
- [284] D. Sun, C. Tan, X. Tian, and Y. Huang. Comparative Study on ZnO Monolayer Doped with Al, Ga and In Atoms as Transparent Electrodes. *Materials*, 10(7) :703, 2017.
- [285] J. Ren, H. Zhang, and X. Cheng. Electronic and magnetic properties of all 3 *d* transition-metal-doped ZnO monolayers. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(19) :2243–2250, 2013.
- [286] S. Hao, Z. Yongzhi, and S. Lei. Stability of graphite-like zno film with cu doping : First principle study. *The European Physical Journal Plus*, 134 :1–9, 2019.
- [287] K. E. Lee, M. Wang, E. J. Kim, and S. H. Hahn. Structural, electrical and optical properties of sol–gel AZO thin films. *Current Applied Physics*, 9(3), 2009.
- [288] S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, and W. Hsieh. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 287(1) :78–84, 2006. Number : 1.
- [289] P. Zaumseil. High-resolution characterization of the forbidden Si(200) and Si(222) reflections. *Journal of Applied Crystallography*, 48 :528–532, 2015.
- [290] Visualization for electronic and structural analysis. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>.

- [291] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, editors. *Handbook of sputter deposition technology : fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS*. William Andrew, Waltham, MA, 2nd ed edition, 2012.
- [292] A. Manouni, F. J. Manjon, M. Perales, M. Mollar, B. Marí Soucase, M. Lopez, and J. Barrado. Effect of thermal annealing on ZnO thin films grown by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, 42 :134–139, 2007.
- [293] A. Manouni, F. J. Manjon, M. Mollar, B. Marí Soucase, R. Gómez, M. López, and J. Barrado. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, 39 :185–192, 2006.
- [294] P.W. Chi, C.W. Su, and D.H. Wei. Internal stress induced natural self-chemisorption of ZnO nanostructured films. *Scientific Reports*, 7(1) :43281, 2017.
- [295] H. M. Mohammed, S. M. Abd Al Hussan, and I. R. Agool. Structure and Optical Properties of CdSe :Ga Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Method. *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*, 790(1) :012082, 2021.
- [296] J. E. Andrade, R. Machado, M. A. Macêdo, and F. G. C. Cunha. AFM and XRD characterization of silver nanoparticles films deposited on the surface of DGEBA epoxy resin by ion sputtering. *Polímeros*, 23(1) :19–23, 2013.
- [297] M. Maqbool and T. Khan. Surface characterization and grain size calculation of silver films deposited by thermal evaporation. *Surface Review and Letters*, 12(05n06) :759–766, 2005.
- [298] N. Ohashi, Y. Adachi, T. Ohsawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Ueda, H. Yoshikawa, and K. Kobayashi. Polarity-dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :122102, 2009.
- [299] J. R. Williams, I. Pis, M. Kobata, A. Winkelmann, T. Matsushita, Y. Adachi, N. Ohashi, and K. Kobayashi. Observation and simulation of hard x ray photoelectron diffraction to determine polarity of polycrystalline zinc oxide films with rotation domains. *J. Appl. Phys.*, 111 :033525, 2012.
- [300] J. R. Williams, H. Furukawa, Y. Adachi, S. Grachev, E. Søndergård, and N. Ohashi. Polarity control of intrinsic ZnO films using substrate bias. *Appl. Phys. Lett.*, 103 :042107, 2013.
- [301] M.C. Biesinger. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, 2009.
- [302] A. C. Thompson. *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, University of California, lawrence berkeley national laboratory edition, 2001.

- [303] J. Chastain. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy : A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. ULVAC-PHI, Incorporated, 1995.
- [304] C. Powell. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20, 1989.
- [305] R. Cavallotti. *Effets de la terminaison de l' α -alumine sur le comportement au mouillage du zinc*. PhD thesis, Pierre and Marie Curie University, France, 2014.
- [306] Vapor pressure calculator : <https://www.iap.tuwien.ac.at/>.
- [307] I. Miccoli, D. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp. The 100th anniversary of the four-point probe technique : the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *J. Phys. : Condens. Matter*, 27 :223201, 2015.
- [308] R. M. Mundle, H. S. Terry, K. Santiago, D. Shaw, M. Bahoura, A. K. Pradhan, K. Dasari, and R. Palai. Electrical conductivity and photoresistance of atomic layer deposited Al-doped ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1) :01A146, 2013.
- [309] O. Umit, A. Akkaya, and U. Bengu Ozugur. Effects of precursor parameters on the optical and electrical properties of azo nano-composite films. *Optik*, 127(12) :5065–5069, 2016.
- [310] E. J. Kim, J. Y. Bak, J. S. Choi, and S. M. Yoon. Effect of Al concentration on Al-doped ZnO channels fabricated by atomic-layer deposition for top-gate oxide thin-film transistor applications. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 32(4) :041202, 2014.
- [311] J. H. Noh, I. S. Cho, S. Lee, C. M. Cho, H. S. Han, J. S. An, C. H. Kwak, J. Y. Kim, H. S. Jung, J. K. Lee, and K. S. Hong. Photoluminescence and electrical properties of epitaxial al-doped zno transparent conducting thin films. *physica status solidi (a)*, 206(9) :2133–2138, 2009.
- [312] K. M. Johansen, L. Vines, T. S. Bjørheim, R. Schifano, and B. G. Svensson. Aluminum migration and intrinsic defect interaction in single-crystal zinc oxide. *Phys. Rev. Applied*, 3 :024003, 2015.
- [313] C. H. Booth and F. Bridges. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure. *Physica Scripta*, 2005(T115) :202, 2005.
- [314] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs : crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 :1995–2012, 1998.

- [315] S. Battiston, C. Rigo, E.C Severo, M.A. Mazutti, R.C. Kuhn, A. Gündel, and E.L. Foletto. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) spinel and its application as photocatalyst. *Materials Research*, 17(3) :734–738, 2014.
- [316] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12) :3279–3292, 1999.
- [317] Y. Yoshida, S. Watanabe, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, and T. Kato. Fabrication of a Au/Si nanocomposite structure by nanosecond pulsed laser irradiation. *Nanotechnology*, 22(37) :375607, 2011.
- [318] O. Sipr and F. Rocca. Zn K edge and O K edge x-ray absorption spectra of ZnO surfaces : implications for nanorods. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(31) :315501, 2011.
- [319] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15–50, 1996.
- [320] J. Goniakowski, S. Menon, G. Laurens, and J. Lam. Non-classical nucleation of zinc oxide from a physically-motivated machine-learning approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022.
- [321] M. Van den Bossche, J. Goniakowski, and C. Noguera. Structural characteristics of Al_2O_3 ultra-thin films supported on the NiAl(100) substrate from DFTB-aided global optimization. *Nanoscale*, 13 :19500–19510, 2021.
- [322] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bae, S. B. Lee, and G. W. Rubloff. Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 108(4) :043504, 2010.
- [323] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, and S. H. Wei. Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. *Physical Review B*, 78(7) :075211, 2008.
- [324] M. Sakamaki, N. Kawai, T. Miki, T. Kaneko, T. Konishi, T. Fujikawa, K. Amemiya, Y. Kitajima, Y. Kato, T. Muro, H. Yamauchi, and M. Sakai. Observation of disorder-driven carrier localization by Auger resonant Raman scattering in n -type doped ZnO. *Physical Review B*, 83(15) :155210, 2011.
- [325] Q. Hou, F. Meng, and J. Sun. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl_2O_4 films prepared by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 8(1) :144, 2013.
- [326] Crystallography open database. <http://www.crystallography.net/cod/index.php>.
- [327] S. Liu, L. Zhu, W. Cao, P. Li, Z. Zhan, Z. Chen, . Yuan, and J. Wang. Defect-related optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized via low temperature hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 858, 2021.

- [328] W. Zeng, X. Yang, M. Shang, X. Xu, W. Yang, and H. Hou. Fabrication of Mg-doped ZnO nanofibers with high purities and tailored band gaps. *Ceramics International*, 42(8) :10021–10029, 2016.
- [329] S. D. Rezaei, S. Shannigrahi, and S. Ramakrishna. A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 159 :26 – 51, 2017.
- [330] G. K. Dalapati, A. K. Kushwaha, M. Sharma, V. Suresh, S. Shannigrahi, S. Zhuk, and S. Masudy-Panah. Transparent heat regulating (thr) materials and coatings for energy saving window applications : Impact of materials design, micro-structural, and interface quality on the thr performance. *Prog Mater Sci*, 95 :42–131, 2018.
- [331] H.L. Skriver and N.M. Rosengaard. Surface energy and work function of elemental metals. *Phys. Rev. B*, 46 :7157–7168, 1992.
- [332] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surf. Sci.*, 411 :186, 1998.
- [333] H. Lüth. *Surface and Interfaces of Solids*. Springer Study Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [334] C. T. Campbell. Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111). *Surf Sci*, 157 :43–60, 1985.
- [335] H. Maradj, C. Fauquet, M. Ghamnia, B. Ealet, N. Rochdi, S. Vizzini, J.-P. Biberian, B. Aufray, and H. Jamgotchian. Structure of a Zn monolayer on Ag(111) and Ag(110) substrates : An AES, LEED and STM study. *Surf. Sci.*, 684 :44–51, 2019.
- [336] H. Maradj, N. Rochdi, B. Ealet, S. Vizzini, J.-P. Biberian, B. Aufray, and H. Jamgotchian. High anisotropic inserted dendritic growth during first stage of Zn monolayer deposition on ag(111) substrate. *Surface and Interfaces*, 25 :101199, 2021.
- [337] B. H. Liu, I.M.N. Groot, Q. Pan, S. Shaikhutdinov, and H. J. Freund. Ultrathin zn and zno films on cu(111) as model catalysts. *Appl. Catal., A*, 548 :16–23, 2017.
- [338] C. T. Campbell. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces : structural, electronic and chemisorptive properties. *Surf. Sci. Rep.*, 27(1-3) :1–111, 1997.
- [339] J. Lee, D. C. Sorescu, and X. Deng. Tunable lattice constant and band gap of single- and few-layer ZnO. *Physical Chemistry Letters*, 7 :1335–1340, 2016.
- [340] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, and J. Jupille. Flat-top silver nanocrystals on the two polar faces of ZnO : an all angle X-ray scattering investigation. *Phys. Rev. B*, 72 :045430, 2005.
- [341] N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, and J. Jupille. Unstrained islands with interface coincidence sites versus strained islands : X-ray measurements on Ag/ZnO. *Phys. Rev. B.*, 72 :195404, 2005.

- [342] S. Benedetti, I. Valenti, S. Valeri, S. Castilla, E. Touzé, Y. Bronstein, A. Toumar, F. Finocchi, and R. Lazzari. Polar-step driven metal nucleation and growth : the Ag/ZnO(10 $\bar{1}$ 0) case. *J. Phys. Chem. C*, 124 :6130–6140, 2020.
- [343] J. F. Moulder and J. Chastain. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1992.
- [344] G. Cabailh, J. Goniakowski, C. Noguera, J. Jupille, R. Lazzari, J. Li, P. Lagarde, and N. Trcera. Understanding nanoscale effects in oxide/metal heteroepitaxy. *Phys. Rev. Mat.*, 3 :046001, 2019.

Annexe



Determination of the intensity/energy response function of a hemispherical photoelectron analyser based on Tougaard background

Stéphane Guilet, Léa Bataillou, Olivier Kerivel, Rémi Lazzari*

CNRS, Sorbonne Université, Institut des NanoSciences de Paris, UMR 7588, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Photoemission
Tougaard background
Hemispherical analyser
Transmission function

ABSTRACT

A new method is proposed for the determination of the intensity/energy response function of a hemispherical electrostatic analyser as commonly used in photoemission spectroscopy. It only requires the measurement of a wide spectrum of a reference metallic sample. Based only on the knowledge of the Tougaard inelastic electron scattering cross section and an educated parametrization of the response function, the retrieval algorithm minimizes the area of the background subtracted primary spectrum with some constraints. Sound results for different metals (Ag, Au, Cu, Zn) are obtained (i) on two different photoemission instruments (ii) in both fixed analyser transmission and fixed retarding ratio modes (iii) for various lens and slits settings (iv) for both monochromated and unmonochromated x-ray sources. The linear correlation between core level areas and the product of tabulated inelastic mean free paths and of photo-ionization cross sections validates the approach.

1. Introduction

Photoemission spectroscopy [1], most of the time performed with a concentric hemispherical electron analyser, is a key tool for the analysis of chemical states of elements not only in surface science but more generally in material characterization. Binding energies of core levels or kinetic energies of Auger transitions provide characteristic fingerprints of elements but also of their chemical environment via shifts in energies. Besides this chemical analysis capability, the concentrations of probed elements can be assessed by comparing relative intensities of recorded features. Accuracies down to a fraction of a percent in the bulk or in coverage for a deposit can be reached [2]. Quantification is obtained via a well-established formalism of straight electron trajectory [1,3–6] for which the elastic intensity $I_i(E_K)$ of a core level i at kinetic energy E_K for an element in a matrix m is given by:

$$I_i(E_K) \propto \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega T_F(E_K) A(E_K) D(E_p) \times \int_0^{+\infty} n_i(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{im}(E_K) \cos\theta}\right) dz, \quad (1)$$

where Φ is the incident flux of X-rays photons of energy $h\nu$, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ is the differential photo-ionization cross section, $\Delta\Omega$ is the acceptance angle of the analyser, $T_F(E_K)$ is the total transmission function of the focusing/retardation electrostatic column and of the analyser, $A(E_K)$ is the convolution between the area irradiated by the X-ray source

and the area analysed by the spectrometer (see Ref. [7] for details), $D(E_p)$ is the detector efficiency at the used pass energy E_p , $n_i(z)$ is the element concentration at depth z , $\lambda_{im}(E_K)$ is the inelastic mean free path of core level i in the matrix m and θ is the emission angle between the surface normal and the analyser. $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_i^*(h\nu, E_K) W_i(h\nu, E_K, \theta_X)$ is given by the product of the photo-ionization cross section of the considered core level $\sigma_i^*(h\nu, E_K)$ and of the anisotropy factor of the latter $W_i(h\nu, E_K, \theta_X)$ which depends on the angle θ_X between the X-ray source and the analyser. For unpolarized radiation, $W_i(h\nu, E_K, \theta_X) = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4}(3 \cos^2 \theta_X - 1)\right]$ where $\beta(h\nu, E_K)$ is an asymmetry parameter. Elastic scattering effects can be reintroduced in Eq. (1) through a modified cross section $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ or by replacing properly in the quantification the inelastic mean free path by the effective attenuation length (see [4,5,8,9] for details). In fact, the splitting in Eq. (1) of the intensity energy response function of the apparatus (or étendue) as a product $R_F(E_K) = \Delta\Omega T_F(E_K) A(E_K)$ is already a simplification as the acceptance angle of the analyser and the irradiation may vary with the position across the sample surface [10–13]. For a constant concentration profile that is to say a bulk homogeneous material, the integral in Eq. (1) reduces to $n_i \lambda_{im}(E_K) \cos\theta$. Eq. (1) ignores photo-diffraction effects and is more suited for polycrystalline or ill-crystallized samples. It involves parameters that are calculated or tabulated [$\sigma_i^*(h\nu, E_K)$ and $W_i(h\nu, E_K, \theta_X)$ [14–16], $\lambda_{im}(E_K)$ [17–22]] and others that are related to the instrument and the geometry of measurement [Φ , $D(E_p)$, $T_F(E_K)$,

* Corresponding author.

E-mail addresses: stephane.guilet@insp.jussieu.fr (S. Guilet), lea.bataillou@insp.jussieu.fr (L. Bataillou), olivier.kerivel@insp.jussieu.fr (O. Kerivel), remi.lazzari@insp.jussieu.fr (R. Lazzari).

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147225>

Received 4 May 2022; Received in revised form 1 July 2022; Accepted 3 July 2022

Available online 8 July 2022

0368-2048/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

$A(E_K)$, θ_X , θ . Since absolute intensity measurements are impossible, information about the concentration of an element is usually obtained through ratios of core level peak areas using a reference core level of the matrix. At constant X-ray flux, pass energy and angles, the remaining unknown in the quantification is then the intensity/energy response function of the apparatus $R_F(E_K)$ that plays a paramount role when comparing results obtained from different spectrometers [7,11,23]. Therefore poor results in terms of quantification may be obtained when using general empirical databases of relative sensitivity factors [24] if $R_F(E_K)$ is not properly accounted for.

For a concentric hemispherical photoemission analyser, $T_F(E_K) = L_F(E_K)H_F(E_K)$ can be decomposed into the contributions [23,25] (i) of the input lens column $L_F(E_K)$ that combines the focusing and retardation lenses and (ii) of the concentric hemisphere itself $H_F(E_K)$. While the pass energy E_p drives the resolution ΔE_K , $H_F(E_K)$ scales with E_p and therefore depends on the selected working mode. In the fixed analyser transmission (FAT) mode at fixed E_p and therefore fixed ΔE_K as commonly used in photoemission, $H_F(E_K)$ is constant. In the fixed retardation ratio (FRR) mode for which the ratio $R = E_K/E_p$ (and also the relative resolution $\Delta E_K/E_K$) is constant, $H_F(E_K)$ scales as $1/E_K$.¹ The FRR mode is preferred for Auger spectroscopy to enhance transmission at low kinetic energy. In the absence of paraxial aberrations, as the entry angles of the hemisphere are fixed and thus determine the exit angles from the input lens, $L_F(E_K)$ can be directly derived from the Abbe sine condition of optics (or Helmholtz–Lagrange in electron optics) [13,23,25,27] for a fixed magnification. In FAT mode, $L_F(E_K)$ follows a $1/E_K$ trend while in FRR mode, it is constant. Combining the transmissions of both elements $L_F(E_K)$ and $H_F(E_K)$, an aberration-free or perfect analyser behaves as $T_F^{FAT}(E_K) \propto 1/E_K$ in FAT mode and as $T_F^{FRR}(E_K) \propto E_K$ in FRR mode. However, a real apparatus through the lens settings and the presence of various apertures to define the beam exhibits all kinds of aberrations, not speaking about internal electron scattering [28], and therefore deviates from this theoretical behaviour [11–13,23,25–27,29–37]. Moreover, using a scanning electron gun as a point source for imaging, Mahjoub et al. [13] demonstrated that, at variance to common assumptions in photoemission quantification, the area probed by the analyser does depend on kinetic energy even with an unmonochromated non-focused source. Added to the convolution between the sample size and irradiated area in $A(E_K)$, this leads to a global apparatus response that is different from the transmission function of the analyser itself [7].

Besides a complete and complex simulation of electron ray tracing for a given apparatus design [12,36] (that is often unfortunately proprietary!), several experimental and practical calibration methods [7, 11,23,25–27,30,34–36,36–39] have put forward to determine $R_F(E_K)$, (often mixed up with $T_F(E_K)$) leading still to a power law trend in FAT mode.

Cross and Castle [25] proposed to make the intensity ratio $I_{FAT}(E_K)/I_{FRR}(E_K)$ of spectra acquired in FAT and FRR modes to get rid off of the sample peaks and to reveal the apparatus transmission function. For an ideal analyser, $I_{FAT}(E_K)/I_{FRR}(E_K) \propto 1/E_K^2$. By assigning most of the optical aberrations to the transmission function in FAT mode via an exponent $T_F^{FAT}(E_K) \propto 1/E_K^\alpha$, the fit of the ratio $I_{FAT}(E_K)/I_{FRR}(E_K)$ gives directly α . Nevertheless, the underlying assumption of $T_F^{FRR}(E_K) \propto E_K$ remains not clearly justified [30]. This methodology was applied by Ruffieux et al. [34] to an analyser similar to one tested herein. They found a nearly ideal behaviour with $\alpha \simeq 1$ but only on restricted ranges of kinetic energies [34].

¹ As the detector efficiency poorly depends on pass energy for commonly used values if the counting rate is not too high, it does not contribute to the overall transmission of the analyser itself even in FRR mode [26]. Of course, in FAT mode, this latter is constant.

Based on tabulated photo-ionization cross sections and inelastic mean free paths, Eq. (1) can also be used to determine the analyser response function for known reference samples [26,27,35,36]. Besides inherent uncertainties in the databases used [4,21] and the question of contamination, there are drawbacks of this “first-principle” method (also called Quantified Peak Area Approach, QPA). Firstly, the $R_F(E_K)$ function is only sampled at the available kinetic energies of the studied material core levels, thus requiring many reference samples usually metals but also ionic liquids [40] an *ad hoc* interpolation function of $R_F(E_K)$. Secondly, the zero loss line areas in particular for small intensity peaks [41,42] are quite sensitive to the background used to derive them.

True photoemission spectra (*i.e.* absolute spectra with all instrumental terms removed) of clean sputtered coinage metals such as Ag, Au, Cu are also available to calibrate a given instrument [7,11,23,35,36, 38]. But this procedure (the so-called Survey Spectra Approach, SSA) requires a spectrum of a clean reference material measured with the same excitation source and with similar experimental geometry and resolution to minimize issues related to the spectra ratio. If an ion gun is not available to clean the sample but a charge compensation tool is, low-density polyethylene turned also to be a good candidate for such a calibration method due its large background and few intense features, but at the expense of longer acquisition times and of dark noise measurement [37,39].

Beyond the ability to polarize the sample, the bias method [30,33] requires measurements at different voltages on signal background. It assumes that the additional electric field due to the polarized sample manipulator has a negligible impact on the transmission function. Based on the Liouville theorem applied to the propagation of charged particles, Triguero et al. [27] proposed also to determine a correction function by biasing the sample at much higher voltage to shift one core level to the kinetic of an other one prior to measure the transmission function at any kinetic energy. Still, the method relies on some tabulated parameters [$\sigma^*(E_K)$ and $\lambda(E_K)$] and peak intensity integration.

Other authors exploited the dependence of the background signal in pass energy at constant kinetic energy to deduce the exponent α of the transmission function in FAT mode [26,31,32]. But this assumes a separable relationship between both variables and that the detector efficiency or the electron scattering inside the concentric hemispherical analyser [28] do not change with pass energy.

Most of the proposed calibration methods are either time consuming, rely on restrictive assumptions or require some instrumental specificity. In the present paper, an algorithm for retrieval of the analyser intensity/energy response function is developed using the inelastic background of a wide spectrum. Aside the inelastic electron scattering cross section, the method does not require any tabulated data, true spectrum or polarization; experimentally, the measurement is performed only on a clean metallic polycrystalline reference (such as Ag) as often already present in any photoemission setup for calibration purposes.

The article is organized as follows. After an experimental part (Section 2), the underlying concepts of the algorithm are detailed in Section 3. After a test on simulated data (Section 4.1), it is then applied successfully in Sections 4.2–4.3 to actual measurements on various metals with two different analysers working in the two usual acquisition FAT and FRR modes. The approach is finally validated against tabulated relative sensitivity factors (Section 4.4).

2. Experimental

Experiments have been performed on two different vacuum vessels involving two different photoemission apparatuses (base pressures in the low 10^{-10} mbar). The first one involves a 125 mm radius hemispherical analyser (EA-125 from ScientaOmicron [43]) combined with

a 5 channeltron detector and a dual Al/Mg-K α unmonochromated X-ray source (DAR400 from ScientaOmicron). Two sets of slits of circular or rectangular shapes can be selected, either at the entrance of the hemisphere ($6 \times 12 \text{ mm}^2$, $\phi = 6 \text{ mm}$, $\phi = 2 \text{ mm}$, $\phi = 1 \text{ mm}$, $1 \times 12 \text{ mm}^2$) or in front of the detector ($1 \times 10 \text{ mm}^2$, $3 \times 10 \text{ mm}^2$, $5 \times 11 \text{ mm}^2$). The second setup is based on a 100 mm radius analyser (Phoibos-100 from SPECS [44]) associated with a delay-line detector and an Al-K α monochromated X-ray source (XM1000 from ScientaOmicron). Beside a similar set of slits (entrance: $0.2 \times 20 \text{ mm}^2$, $0.5 \times 20 \text{ mm}^2$, $1 \times 20 \text{ mm}^2$, $3 \times 20 \text{ mm}^2$, $7 \times 20 \text{ mm}^2$, $\phi = 1 \text{ mm}$, $\phi = 3 \text{ mm}$, $\phi = 7 \text{ mm}$; exit : $0.3 \times 20 \text{ mm}^2$, fully open with/without a mesh), an iris in the middle of the input optical column can be varied between 2.5 and 50 mm to suppress the most aberrated electron trajectories; it was kept open at 15 mm for all measurements. This function is insured in the EA-125 machine by a fixed aperture. The angle between source and EA-125 analyser corresponds to the magic value $\theta_X = 54.7^\circ$ at which the asymmetry factor effect in the photo-ionization cross section vanishes, while the monochromator flange on the Phoibos-100 chamber is at $\theta_X = 35^\circ$. On both analysers, angular acceptance and therefore analysed area can be varied with the preselected electron optics magnification mode [34]. Finally, both input lens columns can work (i) in FAT mode at fixed pass energy or (ii) in the FRR mode for which the ratio $R = E_K/E_p$ is kept constant. Combining the choice of the excitation source, the large set of slits, the magnification and working modes, the intensity response in kinetic energy of the whole measurement chain can be varied over a large range, not speaking about the linearity of the detector or the choice of the collection angle θ .

In the present study, all measurements have been performed in a normal ($\theta = 0^\circ$ for EA-125) or close to normal ($\theta = 35^\circ$ for Phoibos-100) emission configuration either in FAT or FRR modes with Al-K α excitation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Spatially resolved mode with an acceptance area limited by the input lenses (high magnification mode for EA-125) was selected for most measurements with the unmonochromated source while transmission was favoured with the smaller monochromated beam footprint (medium area mode for Phoibos-100). Only wide scans have been recorded for kinetic energies (E_K) ranging between $\sim 100 \text{ eV}$ and $\sim 1470 \text{ eV}$. A pass energy of 50 eV for EA-125 and 20–50 eV for Phoibos-100 was chosen since resolution is not an issue herein; in FRR mode, the retardation ratio was adapted to have a similar counting rate as in FAT mode for the most intense core level while achieving reasonable E_p at the smallest E_K . The pass energy should be large enough to avoid internal scattering in the hemisphere and a spurious increase of the background signal [28]. Finally, caution was taken to measure at kinetic energies above the photon excitation for a good estimate of the initial background. At the opposite, the kinetic energy range below 100 eV was not recorded to avoid detector non-linearity due to the burst of secondary electrons in FAT mode and to have a reasonable counting rate in FRR mode. Moreover, beyond the lack on interesting spectroscopic features for most materials at such energies, the trajectories of those slow electrons are more sensitive to any disturbance such as magnetic fields. Also the chosen energy step was small enough ($\Delta E = 0.05 - 0.3 \text{ eV}$) to insure an accurate numerical integration in the inelastic background (Eq. (2)) and the peak areas.

Polycrystalline high-purity samples of about 1 cm^2 of Ag, Cu, Au and Zn were prepared by Ar⁺-sputtering (beam energy 1 keV, current of $\sim 10 \mu\text{A}$) until the contamination level by carbonaceous species and oxide was below the detection limit on a wide scan. The obvious advantage of those metals is their conductivity and their relative inertness under vacuum once prepared.

3. Response function from Tougaard background: the algorithm

Let us call $S(E_K)$ the primary spectrum of emitted electrons upon X-ray irradiation. Upon their path to the surface, the electrons will suffer from inelastic collisions leading to a distorted signal $M(E_K) = S(E_K) +$

$B(E_K)$ associated to an extrinsic background $B(E_K)$. For a homogeneous distribution of emitters, the background can be accounted for via an integral equation [45–48] involving a kernel $\mathcal{K}(E_K, T)$ corresponding to the probability per unit of length of an energy loss $T = E'_K - E_K$ for an electron of kinetic energy E_K :

$$B(E_K) = \int_{E_K}^{+\infty} \lambda(E_K) \mathcal{K}(E_K, E'_K - E_K) M(E'_K) dE'_K, \quad (2)$$

where $\lambda(E_K)$ is the inelastic mean free path. Note $B(E_K)$ accounts intrinsically for multiple losses via the presence of the $M(E'_K)$ term in the integral. Theoretically $\mathcal{K}(E_K, T)$ is related to an integral of the non local loss function of the considered material. Fortunately, the product $\lambda(E_K) \mathcal{K}(E_K, T)$ depends strongly on energy loss T but moderately on the material and on the kinetic energy E_K . In fact, finer details are smeared out by the convolution with the intrinsic peak width, experimental resolution and multiple scattering events [46]. For metals, their oxides and alloys, Tougaard demonstrated that the product can be conveniently described by the following two/three parameter functions [46–49]:

$$\lambda(E_K) \mathcal{K}(E_K, T) = \frac{B(T-G)\Theta_H(T-G)}{[C+(T-G)^2]^2} \quad (3)$$

$$\lambda(E_K) \mathcal{K}(E_K, T) = \frac{B(T-G)\Theta_H(T-G)}{[C-(T-G)^2]^2 + D(T-G)^2},$$

where B, C, D are material dependent parameters, G the corresponding band gap and $\Theta(T)$ the Heaviside function ($\Theta(T) = 0$ for $T < 0$; $\Theta(T) = 1$ for $T > 0$). The values of the parameters were determined theoretically from extensive dielectric calculations or experimentally from reflection energy loss spectroscopy [47]. For most materials, the so-called universal cross section (Eq. (3)) with $C = 1643 \text{ eV}^2$ and $B \simeq 3000 \text{ eV}^2$ provides sound results [47,50] but can be refined to include intrinsic losses due to the sudden creation of the hole during the photo-excitation process [51]. Depending on the width of the cross section, more accurate results can be obtained with the three-parameter function in particular in the presence of narrow plasmon structure. Note that the Tougaard background (Eq. (2)) is independent of the nature of the primary electron (that is to say core level or Auger transitions) and is linearly additive and therefore valid for a polychromatic excitation (i.e. for satellites and Bremsstrahlung emission of an unmonochromated source). With usual parameters, the background extends over several tens of electron volts above the primary spectrum peak meanwhile, whatever the peak line shape, this latter tend towards zero. If the response function of the analyser is known, the Tougaard background was shown to be better suited in terms of quantification compared to Shirley or linear backgrounds although it does not account for intrinsic losses [42,52–54].

Based on these observations, an iterative algorithm to recover the response function in kinetic energy $R_F(E_K)$ can be devised from a simple wide spectrum of a flat homogeneous sample. Its flow chart is sketched in Fig. 1. Starting from an actual measured spectrum $I(E_K) = R_F(E_K)M(E_K)$, at iteration k , a trial total spectrum $M^{(k)}(E_K)$ is obtained by dividing $I(E_K)$ with an initial educated and sound estimate of $R_F^{(k)}[E_K, \alpha(E_K)]$ that depends on a limited number of parameters within $\alpha(E_K)$ (see below). From $M^{(k)}(E_K)$, an estimate of the background $B^{(k)}(E_K)$ is then obtained using Eq. (2) with the most suitable two or three parameters cross section (Eqs. (3)) for the considered material. To obtain $R_F(E_K)$, the process is iterated for a new parameter set in $\alpha(E_K)$ until the area $\mathcal{A}_k(\alpha)$ under $S^{(k)}(E_K) = M^{(k)}(E_K) - B^{(k)}(E_K)$ is minimal. The idea is that, over a large fraction of the total spectrum $M(E_K) = S(E_K) + B(E_K)$ in between core level peaks or Auger lines, the spectrum overlaps with its background leading to a primary spectrum $S(E_K)$ of minimal area (see for example Fig. 2). Beyond this assumption, the algorithm is based on the validity of the Tougaard background to grasp the right $B(E_K)$ line shape. If some discrepancies might appear close to the primary peak, it was already demonstrated that Eqs. (2)–(3), in particular for bulk metals, give a fair estimate in a kinetic energy

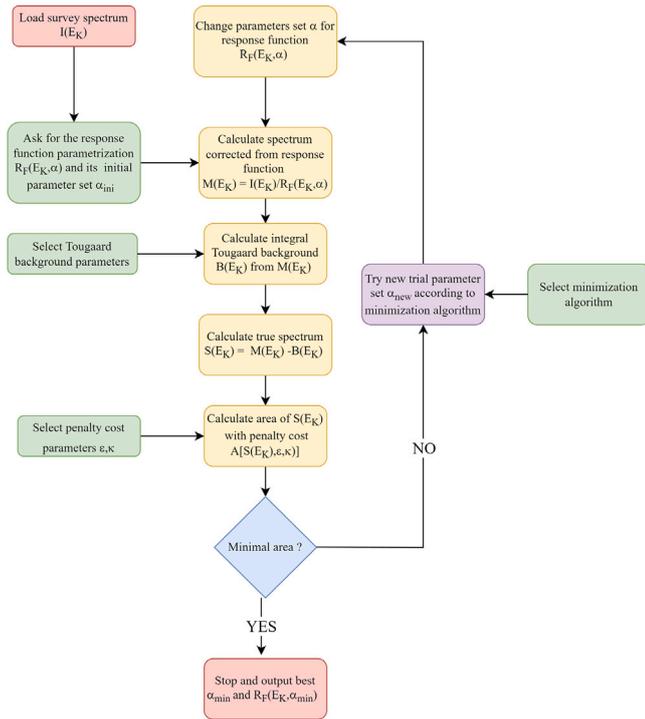


Fig. 1. Flow chart of the proposed algorithm of response function retrieval.

range of a few tens of electron-volts below photoemission lines [47] since multiple scattering events undergone by electrons smooth out the exact details of the cross section of energy loss.

In the present case, the analysis was limited to coinage or late transition metals (Ag, Au, Cu, Zn) for which the three-parameters cross section (Eq. (3)) gives the most accurate results with $B = 4200 \text{ eV}^2$, $C = 1000 \text{ eV}^2$, $D = 13300 \text{ eV}^2$, $G = 0 \text{ eV}$. If not stated, these values were used all along this work. Deviations from the $1/E_K$ and E_K behaviour of the perfect analyser in FAT and FRR modes respectively were accounted for by power laws [7,26]:

$$\begin{aligned} R_F^{FAT}(E_K) &= 1/E_K^{\alpha(E_K)} \\ R_F^{FRR}(E_K) &= E_K^{\beta(E_K)}, \end{aligned} \quad (4)$$

where the exponents are polynomial functions of E_K :

$$\begin{aligned} \alpha(E_K) &= \sum_{i=0}^{n_\alpha} \alpha_i \left(\frac{E_K}{1000} \right)^i \\ \beta(E_K) &= \sum_{i=0}^{n_\beta} \beta_i \left(\frac{E_K}{1000} \right)^i. \end{aligned} \quad (5)$$

To further constraint the optimization and to better describe the actual behaviour of $R_F(E_K)$ with a transition between two nearly constant exponent values (see below), the following effective dependence was also adopted for both exponents $\alpha(E_K)$ and $\beta(E_K)$:

$$\begin{aligned} \alpha(E_K) &= \tilde{\alpha} + \Delta\alpha \operatorname{Erf} \left[\frac{E_K - E_{K,\alpha}^0}{\Delta E_{K,\alpha}} \right] \\ \beta(E_K) &= \tilde{\beta} + \Delta\beta \operatorname{Erf} \left[\frac{E_K - E_{K,\beta}^0}{\Delta E_{K,\beta}} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

where $\operatorname{Erf}(E) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^E e^{-t^2} dt$ is the error function. To avoid convergence towards irrelevant and unphysical solutions with negative intensity $S^{(k)}(E_K)$ values, the minimized cost function $\mathcal{A}_k(\alpha)$ was chosen as the area of the absolute value of $S^{(k)}(E_K)$ instead of its actual area. Also to favour the overlap between $B^{(k)}(E_K)$ and $M^{(k)}(E_K)$ over the

largest range of energy while accounting for the inherent noise in measurement, a penalty cost controlled by the ϵ and κ parameters was introduced:

$$\mathcal{A}_k(\alpha; \beta) = \frac{1}{\epsilon + \omega_k} \int |S_k(E_K)| dE_K, \quad (7)$$

where $0 \leq \omega_k \leq 1$ is the fraction of kinetic energies where $|S_k(E_K)|$ is close to zero within the measurement noise $N(E_K)$ i.e. $|S_k(E_K)| < \kappa N(E_K)$. Assuming a shot noise with a Poisson statistics, a good estimate is given by $N(E_K) \simeq \sqrt{I(E_K)}$ with $\kappa \simeq 1$. For $\epsilon \ll \omega_k < 1$, the cost function strongly disadvantages unphysical solutions for which $\omega_k \simeq 0$ or the response function blows up and the intensity goes towards zero. At the opposite limit for $\epsilon \gg 1 > \omega_k$, only the area is really minimized. Noise needs to be accounted for only in $S_k(E_K)$ since the integral in Eq. (2) intrinsically performs a smoothing in $B_k(E_K)$. Caution was taken to measure spectra well above the maximum kinetic energy E_K^m of the $K\alpha$ emission line of the source so that, above, one can assume no signal despite the bremsstrahlung excitation i.e. $M(E_K) = S(E_K) = B(E_K) = 0$. In practice, the integral of Eq. (2) is then evaluated between E_K and E_K^m for $M^*(E_K) = M(E_K) - M(E_K^m)$.

The algorithm was implemented in the *Igor Pro Paris Photoemission Package* [55]. To speed up calculation, $B(E_K)$ (Eq. (2)) was calculated via convolution in Fourier space. The minimization of the cost function was performed with the *Optimize* function of *Igor Pro* [56] based on the line search, the dogleg trust region method or the hookstep trust region method of More-Hebdon algorithm [57]. The minimization was converged until predefined relative tolerances ($\sim 10^{-4}$) on the gradient of the cost function and on the minimization step length. In ill-conditioned cases too far from the actual solution, the loop (Fig. 1) is stopped after a given number of iterations (~ 100) before being launched from a new trial starting point. Search with the Corana algorithm of simulated annealing [58] was also implemented for a more global search of minimum.

4. Results

4.1. Algorithm test on a simulated spectrum

First of all, the algorithm was intensively tested on a simulated wide spectrum of Ag at fixed resolution with a known response function $R_F(E_K) = 1/E_K$ i.e. $\alpha(E_K) = \alpha_0 = 1$ (Fig. 2). The primary spectrum $S(E_K)$ was calculated at $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ as a sum of asymmetric core level peaks of similar width (asymmetric Voigt functions with Gaussian and Lorentzian full-widths at half maximum of 0.5 and 1.5 eV respectively) at tabulated metallic binding energies, spin orbit splittings and areas [59–61]. As expected for a semi-infinite homogeneous material, the latter were taken as the product of the calculated photoionization cross sections $\sigma^*(h\nu, E_K)$ [15] and the TPP-2M inelastic mean path $\lambda(E_K)$ [17,22] (Table 1). Auger lines and valence band were mimicked by Gaussian peaks which intensities and broadenings were taken close to experimental ones (see Fig. 5(a)). From this simulated $S(E_K)$, the Tougaard background $B(E_K)$ was then calculated iteratively using Eqs. (2)–(3) with $B = 4200 \text{ eV}^2$, $C = 1000 \text{ eV}^2$, $D = 13300 \text{ eV}^2$, $G = 0 \text{ eV}$ down to a relative accuracy of 0.005. Their sum $M(E_K) = S(E_K) + B(E_K)$ was then multiplied by the selected response function $R_F(E_K) = 1/E_K$ to obtain $I(E_K)$. Finally, the overall intensity was scaled to match the typical experimental counting rate before adding a Poisson noise with a variance equal to $I(E_K)$.

Fig. 2 illustrates the ability of the method to recover exactly the initial response function with a standard algorithm of smart steepest descent (red versus black dotted lines). As shown in Fig. 3(a) for a constant $\alpha(E_K) = \alpha_0$ (Eq. (5)), the proposed penalty of the cost function $\mathcal{A}_k(\alpha)$ (Eq. (7)) helps distorting favourably the concavity of the one-dimensional parameter space compared to a simple criterion based on the area (blue curve with $\epsilon = 100$ versus green/red curves with $\epsilon = 0.001$). The minimization can be even more constrained towards the

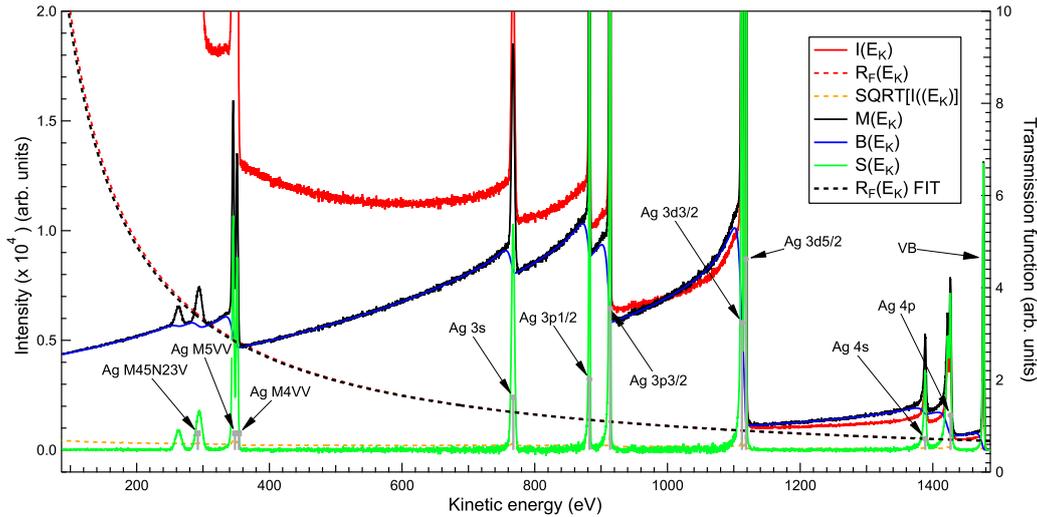


Fig. 2. Application of the algorithm of response function retrieval with $[\epsilon = 0.001, \kappa = 1]$ to a theoretical Ag wide photoemission spectrum (see text; $h\nu = 1486.6$ eV with no satellites): (red full line) initial simulated spectrum $I(E_K)$ including the response function and a Poisson noise; (red dotted line) initial response function $R_F(E_K)$; (orange dotted line) estimate of noise $N(E_K) = \sqrt{I(E_K)}$; (black full line) retrieved spectrum $M(E_K)$ corrected from response function; (blue full line) retrieved three-parameter Tougaard background $B(E_K)$; (green full line) retrieved primary spectrum $S(E_K)$; (black dotted line) retrieved response function. Vertical violet sticks correspond to used tabulated core level and Auger line positions.

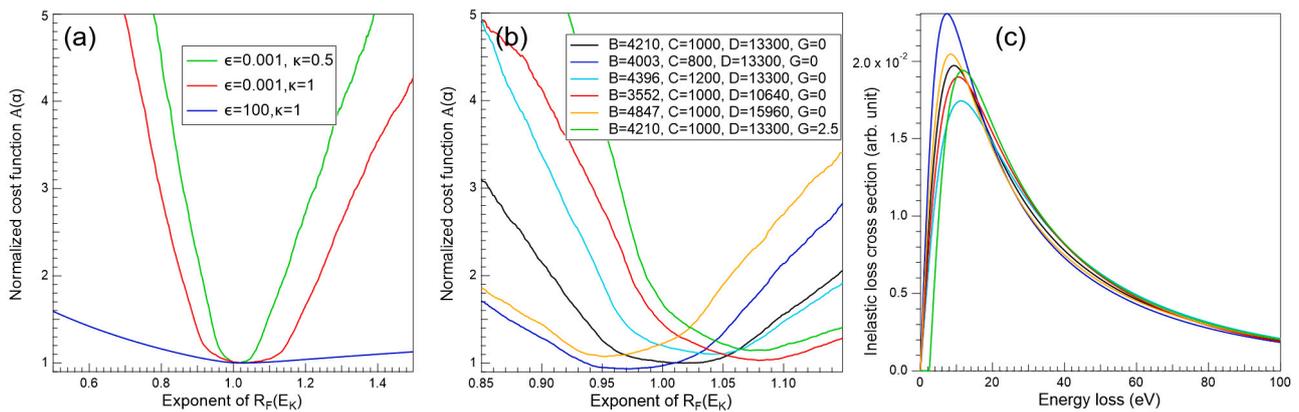


Fig. 3. Cost function $\mathcal{A}(\alpha_0)$ (Eq. (7)) for a noisy theoretical Ag spectrum as function of the exponent of the response function $R_F(E_K) = 1/E_K^{\alpha_0}$ (a) for several penalty cost parameters $[\epsilon, \kappa]$ (see text for definition) at fixed Tougaard cross section $[B = 4200 \text{ eV}^2, C = 1000 \text{ eV}^2, D = 13300 \text{ eV}^2, G = 0 \text{ eV}]$ (Eq. (3)) and (b) for variable $[B, C, D]$ parameters at fixed $[\epsilon = 0.001, \kappa = 0.5]$. The corresponding inelastic electron scattering cross sections are plotted in figure (c) with the same colour code as in (b).

actual solution by decreasing the κ value (green curve $\kappa = 0.5$ versus red curve $\kappa = 1$). A polynomial exponent up to order four ($n_\alpha = 4$ in Eq. (5)) was then tested in the retrieval process leading to the same type of accuracy as defined by the curvature matrix of $\mathcal{A}(\alpha)$ close to the minimum (not shown). Nevertheless, as for any minimization process, the main drawback is the convergence towards local minima that do not lead to large kinetic energy ranges where $S(E_K)$ is close to zero. In this respect, simulated annealing can be of help but at the expense of calculation cost (tens of minutes compared to a few seconds on a standard computer).

Using the same theoretical curve (Fig. 2), the sensitivity of the algorithm to the parameters of the inelastic electron scattering cross section (Eq. (3)) was then tested by varying the $[C, D]$ values by $\pm 20\%$ or by changing the gap G to 2.5 eV (Fig. 3(c)). Provided that the cross section is normalized to the same area via the B -parameter [47], the optimal α_0 value is found within less than 0.07 from the nominal one (Fig. 3(b)). This finding illustrates the poor dependence of method to the exact shape of the cross section in the primary peak region. By overweighting the matching between $M(E_K)$ and $B(E_K)$, the algorithm is more sensitive to the global power law decay of the cross section a few tens of electron-volts below the zero-loss line.

4.2. Response function parametrization

Before testing the algorithm on actual spectra of clean metal foils, the question of the arbitrariness of the parametrization of the response function was first tackled by looking at the ratio of spectra acquired in FAT and FRR modes with similar slits and magnification condition. For a perfect analyser, $I_{FAT}(E_K)/I_{FRR}(E_K)$ should scale with $1/E_K^2$ while in the general case, a trend in $1/E_K^{\alpha(E_K)+\beta(E_K)}$ is expected. As shown in Fig. 4, depending on the chosen apparatus configuration, the ratio $\mathcal{R}(E_K) = E_K^2 I_{FAT}(E_K)/I_{FRR}(E_K)$ can deviate substantially from a perfect constant behaviour (dotted line in Fig. 4). This was already pointed out in Refs. [13,34] for the same EA-125 analyser. Excluding the low kinetic energy range $E_K \lesssim 250$ eV where the trend is complex (shaded area in Fig. 4), curves can be gathered in two groups for the EA-125 analyser: (A) a nearly perfect behaviour with a $2 - \alpha(E_K) - \beta(E_K)$ value close to zero or slightly positive and (B) a nearly symmetric change of $2 - \alpha(E_K) - \beta(E_K)$ slope from a positive to a negative value at $E_K \simeq 800$ eV over a width of ~ 200 eV. Regarding the Phoibos-100 apparatus, similar curves show two changes of positive $2 - \alpha(E_K) - \beta(E_K)$ slope around $E_K \simeq 250$ eV and $E_K \simeq 600$ eV. Based on these findings and the assumption that the FRR response function

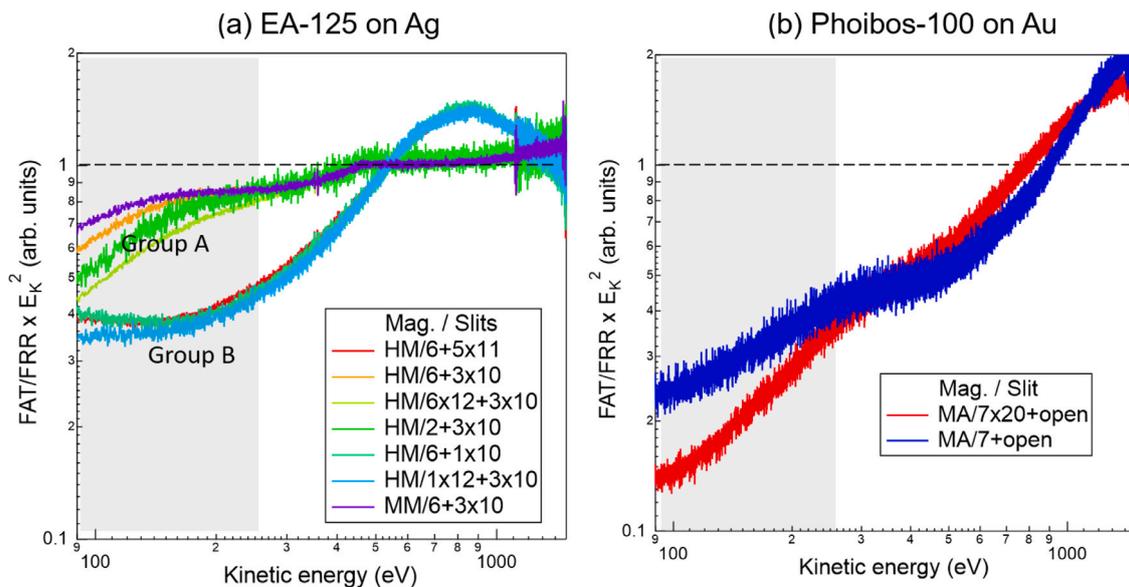


Fig. 4. Ratio $\mathcal{R}(E_K) = E_K^2 I_{FAT}(E_K) / I_{FRR}(E_K)$ of spectra acquired in FAT and FRR modes with (a) the EA-125 apparatus ($E_p = 50$ eV; $R = 15$; unmonochromated Al-K α) on Ag and (b) the Phoibos-100 apparatus ($E_p = 50$ eV; $R = 28$; monochromated Al-K α) on Au. The dotted line stands for the behaviour of a perfect analyser. The most intense features in spectra give rise to spikes in $\mathcal{R}(E_K)$ since resolution differs between FAT and FRR modes. Different sets of input/output slits and preset magnification modes (HM: high magnification; MM: medium magnification; MA : medium area) are indicated in the figure. For the EA-125 analyser, curves can be gathered into two groups: (A) HM/6+3 \times 10 mm², HM/6 \times 12+3 \times 10 mm²; (B) HM/6+5 \times 11 mm², HM/6+1 \times 10 mm², HM/1 \times 12+3 \times 10 mm². For the Phoibos-100 analyser, rectangular (7 \times 20 mm²) or circular ($\phi = 7$ mm) input slits have been combined with a fully opened mesh in front of the detector.

poorly deviates from the expected theoretical energy dependence, the two representative groups have been analysed with (i) constant α_0 exponent (Eq. (5)) and (ii) the *ad hoc* change of $\alpha(E_K)$ exponent as given by Eq. (6). The latter parametrization gives a more meaningful description of the observed change of slope at high kinetic energy than a simple polynomial (Eq. (5)). But to avoid increasing the number of free parameters, the $E_K \lesssim 200$ eV range that would require a more involved $\mathcal{R}(E_K)$ expression was excluded from the analysis as the studied materials does present interesting transitions at those energies.

4.3. Application to experimental data

First, the response function representative of group (A) of Fig. 4 was recovered from the spectrum of the EA-125 analyser working in FAT mode with 6+3 \times 10 mm² slits. For all tested metals (Ag, Cu, Au, Zn) covering a wide range of kinetic energies of core levels and Auger transitions, the algorithm converged readily towards an $\alpha_0 = 1.0 \pm 0.1$ exponent (Fig. 5); no clear improvement could be obtained with a polynomial exponent (not shown). As pointed in the analysis of $\mathcal{R}(E_K)$ (Fig. 4), better results are obtained if the kinetic range below ~ 200 eV is excluded from the analysis. Thus, this analyser follows a perfect behaviour in FAT mode as already shown in Refs. [13,34] but in FRR mode (Fig. 6(a)), the exponent differs from one ($\beta_0 = 0.8 \pm 0.1$) leading to the slight slope observed in $\mathcal{R}(E_K)$ (see Fig. 4).

Treating the second behaviour group (B) observed in the EA-125 response function is more challenging. It is illustrated by the Ag case with 6+5 \times 11 mm² slits (Fig. 6(b)). As suspected from the analysis of $\mathcal{R}(E_K)$ (Fig. 4), a better convergence for FAT mode spectrum is achieved with the more constrained expression Eq. (6) for $\alpha(E_K)$ than with a simple polynomial (Eq. (5)) owing to the physical meaning of its parameters in the definition of the starting point of the minimization. The algorithm gave similar values for all metals ($\tilde{\alpha} \simeq 0.9$, $\Delta\alpha \simeq 0.5$, $E_{K,\alpha}^0 \simeq 670$ eV and $\Delta E_{K,\alpha} \simeq 230$ eV). In parallel, the response function in FRR mode with such slits still obeys a power law behaviour with a constant exponent $\beta_0 = 0.9 \pm 0.1$ (Fig. 6(c)). In passing, within small β_0 variation of about 0.1, for this analyser, the quantity $\mathcal{R}(E_K)$ is already a good estimate of the response function of the apparatus in FAT mode. However, a change

Table 1

List of parameters of the herein studied core levels: binding energy (E_B), kinetic energy (E_K) for Al-K α source, photo-ionization cross sections accounting for asymmetry factor $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (normalized to the C 1s one) for EA-125/Phoibos-100 configurations [15] and TPP-2M inelastic mean free path (λ) [19,22].

| Metal | Level | E_B (eV) | E_K (eV) | $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (norm.) | λ (Å) |
|---------------|-------|---------------|---------------|--------------------------------------|------------------|
| EA125/Phoi100 | | | | | |
| Ag | 4p | 60 | 1426.6 | 2.08/2.64 | 19.3 |
| Ag | 4s | 98 | 1388.6 | 0.68/0.90 | 18.9 |
| Ag | 3d | 368.3 | 1118.3 | 19.03/22.76 | 16.0 |
| Ag | 3p | 573 | 913.6 | 12.7/16.00 | 13.8 |
| Ag | 3s | 719 | 767.6 | 3.15/4.18 | 12.2 |
| Au | 5p | 57 | 1429.6 | 1.69/2.17 | 16.0 |
| Au | 4f | 84 | 1402.6 | 19.31/22.55 | 15.8 |
| Au | 5s | 110 | 1376.6 | 0.59/0.78 | 15.6 |
| Au | 4d | 335 | 1151.6 | 21.07/25.31 | 13.6 |
| Au | 4p | 547 | 939.6 | 9.41/11.89 | 11.8 |
| Au | 4s | 643 | 843.6 | 2.69/3.57 | 10.9 |
| Cu | 3p | 75 | 1411.6 | 2.54/3.16 | 20.1 |
| Cu | 3s | 123 | 1363.6 | 1.00/1.32 | 19.6 |
| Cu | 2p | 932.7 | 553.9 | 26.44/32.57 | 10.1 |
| Cu | 2s | 1097 | 389.6 | 5.77/7.64 | 8.0 |
| Zn | 3p | 89 | 1397.6 | 2.84/3.55 | 22.3 |
| Zn | 3s | 140 | 1346.6 | 1.07/1.42 | 21.7 |
| Zn | 2p | 1021.8 | 464.8 | 30.05/36.88 | 10.0 |
| Zn | 2s | 1195 | 291.6 | 6.08/8.04 | 7.5 |

of behaviour from case (A) to case (B) can also be observed at fixed slits but variable pass energy (Fig. 7), thus demonstrating a more complex dependence than a simple E_K/E_p scaling in $R_F(E_K)$ as already pointed out in the literature [26,28,31,32]. As seen in Fig. 7(a), this appears as a change from a stair-step background after each core level or Auger lines (case $E_p = 20; 30; 50$ eV) to an unusual decreasing background following each feature (case $E_p = 75; 100$ eV; see also Fig. 6(b)).

Regarding the other analyser, namely the Phoibos-100 with a monochromatic excitation, a similar change in $2 - \alpha(E_K) - \beta(E_K)$ slope

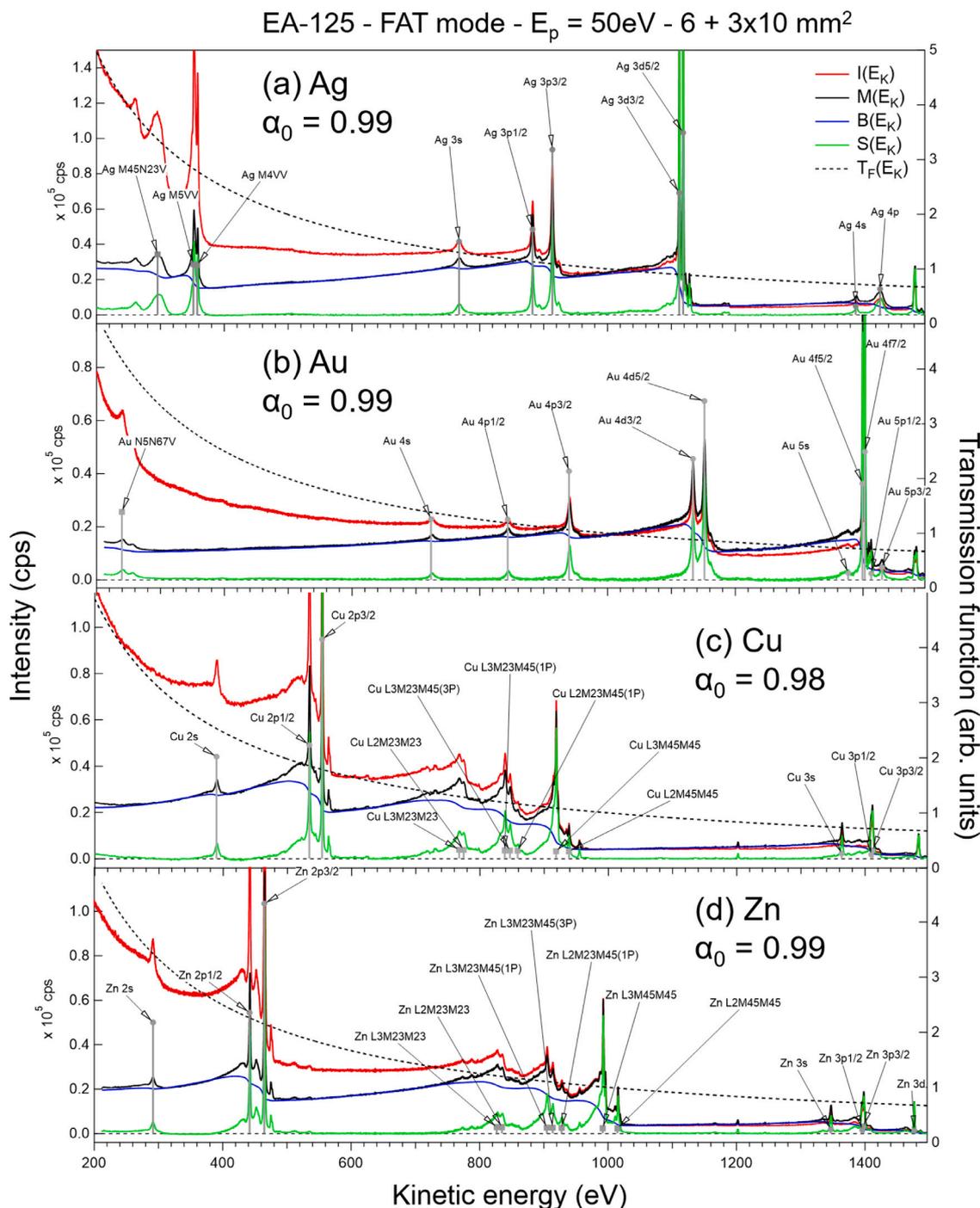


Fig. 5. Retrieval [$\epsilon = 0.001; \kappa = 0.5$] of the response function of the EA-125 analyser run in FAT mode ($E_p = 50\text{ eV}$) at high magnification with $6 + 3 \times 10\text{ mm}^2$ slits from metallic foils: (a) Ag, (b) Cu; (c) Au; (d) Zn. Same labelling as Fig. 2. $R_F(E_K)$ is fitted by a power law $1/E_K^{\alpha_0}$ with a constant exponent given in figure. The X-ray source is a Al-K α ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$) unmonochromated tube.

is observed in the log-log plot of $\mathcal{R}(E_K)$ (Fig. 4(b)) around $E_K \approx 600\text{ eV}$ but between two positive values. Using power law behaviours with exponents given by Eq. (6), the algorithm retrieves similar response functions for all metals for a given set of parameters showing the consistency of the approach (Fig. 8). With a complete reversal from a decreasing to an increasing response function at high kinetic energy when changing from rectangular (Fig. 8(a)) to circular (Fig. 8(b)) slits, $R_F(E_K)$ appears to be more sensitive to slits in FAT mode than in FRR mode. As in the case of the EA-125 analyser, the $R_F(E_K)$ -exponent in FRR mode is close to a constant.

4.4. Comparison to theoretical relative sensitivity factors

All the provided examples clearly demonstrate the extreme sensitivity of the response function to working mode, lens magnification, pass energy and slits but also the transferability of the retrieved function from one sample to the other. But, even if results close to previous determination for the EA-125 analyser were obtained [13,34] the last question is the reliability of the proposed algorithm in terms of quantification compared to tabulated data (Table 1). The 19 core level peaks of the obtained primary spectra $S(E_K)$ for all metals and analyser

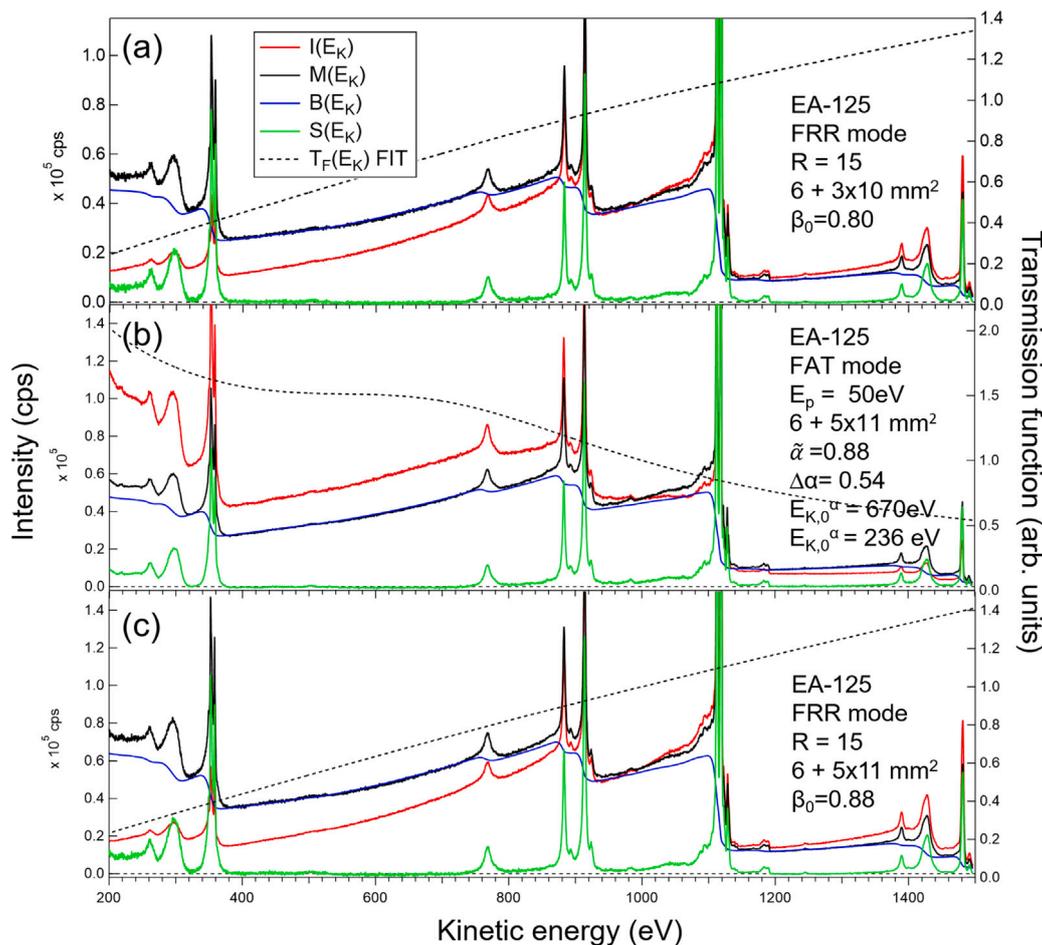


Fig. 6. Same as Fig. 5 for Ag : (a) FRR ($R = 15$) mode with $6 + 3 \times 10$ mm² slits; (b) FAT ($E_p = 50$ eV) mode with $6 + 5 \times 11$ mm² slits; (c) FRR ($R = 15$) mode with $6 + 5 \times 11$ mm² slits. Analysis was performed with power laws with a constant exponent ($E_K^{\beta_0}$) or with a $\alpha(E_K)$ exponent given by Eq. (6). Parameters are given in figure.

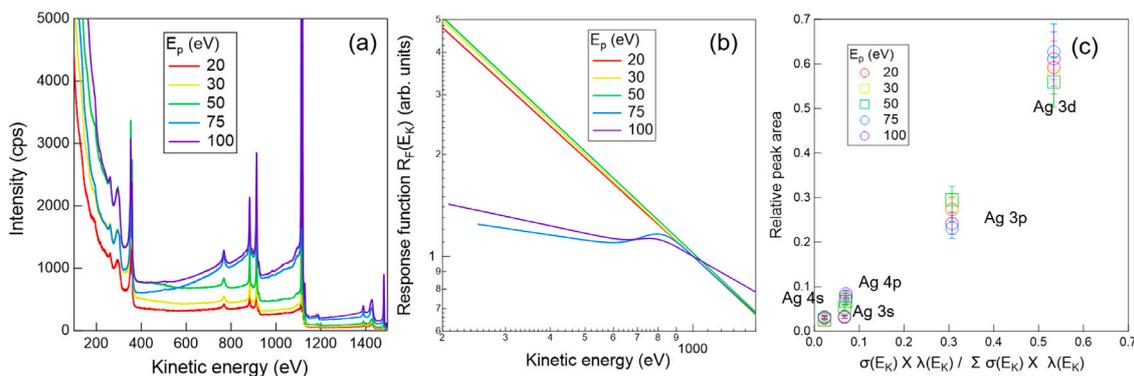


Fig. 7. (a) Ag spectra recorded in FAT mode on the EA-125 analyser with fixed $6 + 3 \times 10$ mm² slits and variable pass energy. (b) Retrieved response functions with Eq. (6). (c) Corresponding core level areas as a function of their theoretical values $d\sigma/d\Omega(h\nu, E_K, \theta_X)\lambda(E_K)$ (values are normalized by the sum; see text for explanation).

settings, both in FAT and FRR modes, have been directly integrated between fixed limits. Limits have been selected in the nearly zero background level to include $K\alpha_{3,4}$ satellites below the peak if present and all the plasmon and shake-up losses above. For the Au sample, a deconvolution of overlapping Au 5p, Au 4f and Au 5s lines with Doniach–Sunjic profiles at fixed theoretical branching ratios and spin-orbit splittings [59–61] was necessary. The obtained areas have been plotted in Figs. 7(c) and 9 as a function of the product (Table 1) of (i) the photo-ionization cross section of the considered core level $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma^*(h\nu, E_K)W(h\nu, E_K, \theta_X)$ [15] taking into account asymmetry factor if needed and (ii) the inelastic mean free path $\lambda(E_K)$ obtained

from the TPP-2M formula at the corresponding kinetic energy [17,22]. No correction from elastic scattering [4,5,8,9] was accounted for as, for a homogeneous sample, it was found to be overshadowed by the uncertainties in σ^* and λ in the quantification except for thin layers buried at large depths [62,63]. Experimental areas and theoretical products have been normalized by their respective sums to be able to compare different samples by getting rid (i) of intensity variations from one scan to the other and (ii) of the atomic concentration of each metal (see Eq. (1)). In line with Refs. [42,53,54] showing the better reliability of the Tougaard background for quantification, the linear correlation of Figs. 7(c) and 9 fully validates the methodology by exploring a wide range of kinetic

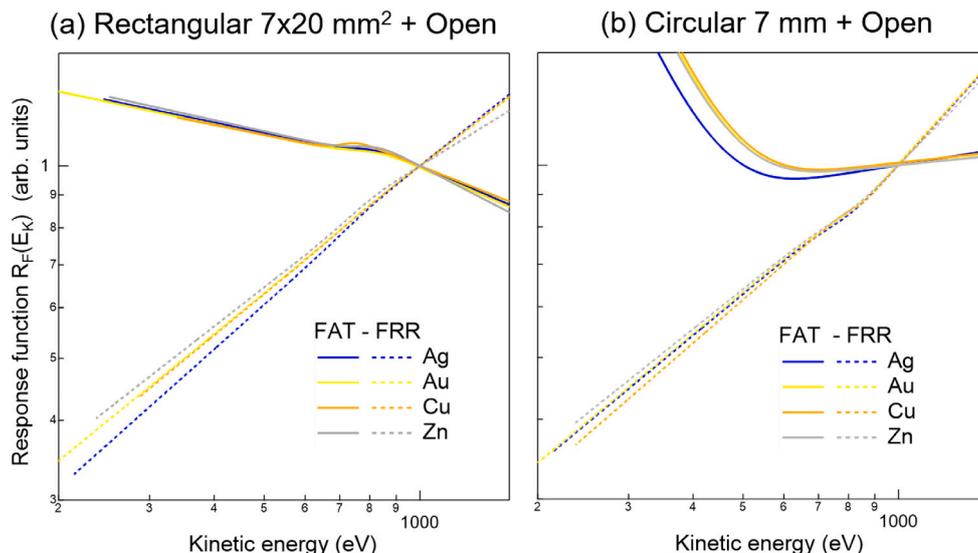


Fig. 8. Response function of the Phoibos-100 analyser retrieved from Ag, Au, Cu and Zn wide spectra acquired in FAT ($E_p = 50$ eV; full lines) and in FRR ($R = 22$ for Ag and $R = 28$ for Au, Cu, Zn; dotted lines) modes with a (a) rectangular (7×20 mm²) and (b) circular ($\Phi = 7$ mm) input slit and an open mesh in front of the detector.

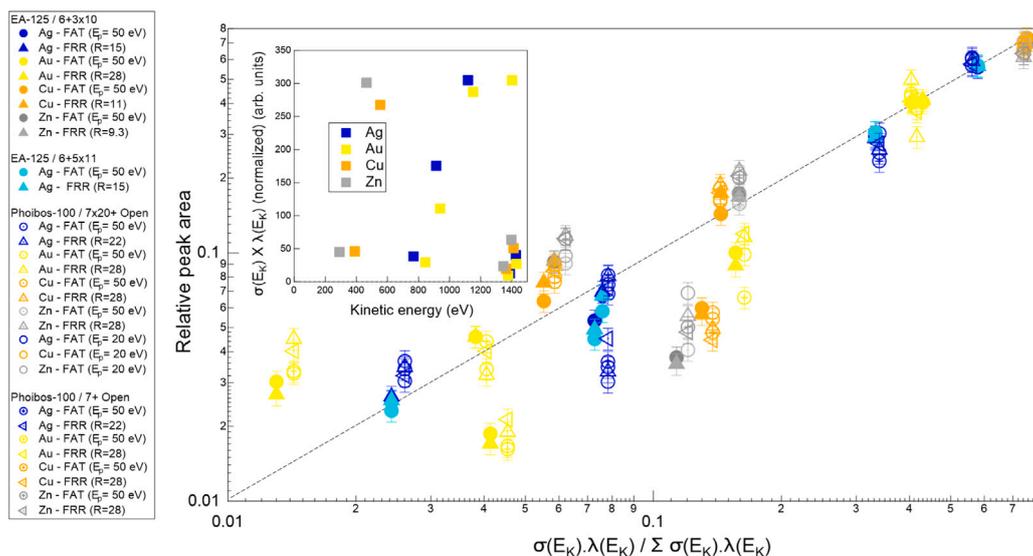


Fig. 9. Areas of all core levels for all apparatus, metals and lens/slit settings as a function of their tabulated relative sensitivity factors $\frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu, E_K, \theta_X)\lambda(E_K)$ (see text). For comparison, areas have been normalized to their sum for a given spectrum while, for comparison, the abscissa have been rescaled to the sum of the theoretical relative sensitivity factors of each element. The inset shows the theoretical intensity of the core levels of each element as a function of its kinetic energy. Error bars on experimental areas correspond to 10%. The dotted curve corresponds to a one-to-one linear trend.

energies from 219.6 eV (Zn 2s) to 1429.6 eV (Au 5p) (see Table 1 and inset of Fig. 9) and a great variety of response functions provided by different apparatuses working in FAT or FRR modes with different lens and slit settings under (un)monochromated excitations. In contrast to the Quantified Peak Area Approach [26,27,35,36], this correlation is not assumed here but a result of the algorithm. Beyond the bias of the method due to the simplified parametrization of the response function, deviations from the linear trend may result from uncertainties in the $\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_K)\lambda(E_K)$ theoretical parameters that can reach up to 20% [14–22] or from the assumption of a homogeneous flat sample described by the Tougaard background. But most importantly, the bunching of all measurements within $\pm 10\%$ for each core level reinforces the consistency of the analysis method in very different situations and sets

the level uncertainty of the present approach. Even if there is still some room for improvement for the choice of the inelastic scattering cross section, the parametrization of the response function, the minimization algorithm or the chosen penalty in the cost function, the proposed method (Fig. 1) appears quite robust. In passing, its reversed version, based on the knowledge of $R_F(E_K)$, could be used to determine the unknown Tougaard background parameters of a given sample.

5. Conclusion

A method of retrieval of the intensity/energy response function of a photoemission hemispherical analyser based on the measurement of a wide spectrum of a reference metal (Ag, Cu, Au, Zn) has been

described. From only the knowledge of the Tougaard cross section of inelastic losses, the parametrized response function is determined by minimizing the area of the primary spectrum with some constraints. The method has been tested successfully both at fixed pass energy and fixed retardation ratio on two different analysers with different lens and slits settings and X-ray source focusing and validated *a posteriori* on tabulated relative sensitivity factors. This study opens interesting perspectives for a rapid intensity calibration of photoemission setups since it requires only the measurement of a wide spectrum of a common reference metallic polycrystalline material and it is not based on the knowledge of the inelastic mean free paths or photo-ionization cross sections at a limited number of core levels.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors would like to thank G. Cabailh (INSP) for his careful reading of the manuscript and all members of “Fédération de Recherche Spectroscopie de Photoémission” (FR 2050 CNRS) for fruitful discussions.

References

- [1] S. Hofmann, Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide, Vol. 49, Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] A.G. Shard, Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg $K\alpha$ X-rays, Surf. Interface Anal. 46 (2014) 175–185.
- [3] C.S. Fadley, R.J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S.A.L. Bergström, Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 4 (1974) 93–137.
- [4] A. Jablonski, C.J. Powell, The electron attenuation length revisited, Surf. Sci. Rep. 47 (2002) 33–91.
- [5] C.J. Powell, A. Jablonski, NIST electron inelastic mean free path database, <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71>.
- [6] C.R. Brundle, B.V. Crist, X-ray photoelectron spectroscopy: A perspective on quantitation accuracy for composition analysis of homogeneous materials, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 041001.
- [7] M.P. Seah, AES and XPS measurements: reducing the uncertainty and improving the accuracy, Appl. Surf. Sci. 70-71 (1993) 1–8.
- [8] A. Jablonski, Determination of surface composition by X-ray photoelectron spectroscopy taking into account elastic photoelectron collisions, Anal. Sci. 26 (2010) 155–164.
- [9] A. Jablonski, C.J. Powell, Elastic photoelectron-scattering effects in quantitative x-ray photoelectron spectroscopy, Surf. Sci. 606 (2012) 644–651.
- [10] M.P. Seah, M.T. Anthony, Quantitative XPS: The calibration of spectrometer intensity-energy response functions, 1-The establishment of reference procedures and instrument behaviour, Surf. Interface Anal. 6 (1984) 230–241.
- [11] M.P. Seah, XPS reference procedure for the accurate intensity calibration of electron spectrometers: results of a BCR intercomparison co-sponsored by the VAMAS SCA TWA, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 243–266.
- [12] M. Kato, T. Sekine, Calculations of a CHA transmission function for quantitative analysis in the constant pass energy mode, i. Point sources for AES, Surf. Interface Anal. 21 (1994) 606–614.
- [13] M.A. Mahjoub, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Bideux, B. Gruzza, New method for the determination of the correction function of a hemispherical electron analyser based on elastic electron images, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 197 (2014) 80–87.
- [14] J.H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Technical Report UCRL-51326, Lawrence Livermore Laboratory, 1973.
- [15] J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq z \leq 300$, At. Data Nucl. Data Tables 32 (1985) 1–155.
- [16] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, V.G. Yarzhevsky, Photoelectron angular distribution parameters for elements $z = 55$ to $z = 100$ in the photoelectron energy range 100–5000 eV, At. Data Nucl. Data Tables 82 (2) (2002) 257–311.
- [17] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs). IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 77–89.
- [18] C.J. Powell, A. Jablonski, Evaluation of calculated and measured electron inelastic mean free paths near solid surfaces, J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 19–62.
- [19] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation, Surf. Interface Anal. 35 (3) (2003) 268–275.
- [20] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C.J. Powell, Experimental determination of electron inelastic mean free paths in 13 elemental solids in the 50 to 5000 eV energy range by elastic-peak electron spectroscopy, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 833–845.
- [21] C.J. Powell, Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 023209.
- [22] S. Tougaard, QUASES-IMFP-TPP2M Software, <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>.
- [23] M.P. Seah, G.C. Smith, Quantitative AES and XPS: Determination of the electron spectrometer transmission function and the detector sensitivity energy dependencies for the production of true electron emission spectra in AES and XPS, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 751–766.
- [24] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211–225.
- [25] Y.M. Cross, J.E. Castle, The relationship between transmission efficiencies in the FRR and FAT modes of an electron spectrometer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 22 (1981) 53–60.
- [26] L.T. Weng, G. Vereecke, M.J. Genet, P. Bertrand, W.E.E. Stone, Quantitative XPS. part I: Experimental determination of the relative analyser transmission function of two different spectrometers - a critical assessment of various methods, parameters involved and errors introduced, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 179–192.
- [27] J. Trigueiro, W. Lima, N. Bundaleski, O.M.N.D. Teodoro, XPS spectrometer transmission function optimization by the differential evolution algorithm, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 222 (2018) 122–132.
- [28] M.P. Seah, Scattering in electron spectrometers, diagnosis and avoidance. I. Concentric hemispherical analysers, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 865–875.
- [29] K. Richter, B. Peplinski, Determination of relative transmission function of two scanning modes of an electrostatic hemispherical analyser with a lens system, Surf. Interface Anal. 2 (4) (1980) 161–163.
- [30] H. Ebel, G. Zuba, M.F. Ebel, A modified bias-method for the determination of spectrometer functions, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 31 (1983) 123–130.
- [31] C.S. Hemminger, T.A. Land, A. Christie, J.C. Hemminger, An empirical electron spectrometer transmission function for applications in quantitative XPS, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 323–327.
- [32] J.A. Carrazza, V. León, A general and simple approach for the determination of energy analyser transmission functions, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 225–229.
- [33] L. Zommer, Determination of the spectrometer transmission function for XPS quantitative analysis, Vacuum 46 (1995) 617–620.
- [34] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, L. Schlapbach, P. Gröning, Q.C. Herd, D. Funneemann, J. Westermann, Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer, Rev. Sci. Instrum. 71 (2000) 3634–3639.
- [35] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 589–607.
- [36] G. Drera, G. Salvinelli, J. Ahlund, P.G. Karlsson, B. Wannberg, E. Magnano, S. Nappini, L. Sangaletti, Transmission function calibration of an angular resolved analyzer for x-ray photoemission spectroscopy: Theory vs experiment, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 195 (2014) 109–116.
- [37] A.G. Shard, S.J. Spencer, Intensity calibration for monochromated Al $K\alpha$ XPS instruments using polyethylene, Surf. Interface Anal. 51 (2019) 618–626.
- [38] M.P. Seah, A system for the intensity calibration of electron spectrometers, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 71 (3) (1995) 191–204.
- [39] B.P. Reed, D.J.H. Cant, S.J. Spencer, A.J. Carmona-Carmona, A. Bushell, A. Herrera-Gómez, A. Kurokawa, A. Thissen, A.G. Thomas, A.J. Britton, A. Bernasik, A. Fuchs, A.P. Baddorf, B. Bock, B. Theilacker, B. Cheng, D.G. Castner, D.J. Morgan, D. Valley, E.A. Willneff, E.F. Smith, E. Nolot, F. Xie, G. Zorn, G.C. Smith, H. Yasufuku, J.L. Fenton, J. Chen, J.D.P. Counsell, J. Radnik, K.J. Gaskell, K. Artyushkova, L. Yang, L. Zhang, M. Eguchi, M. Walker, M. Hajdyla, M.M. Marzec, M.R. Linford, N. Kubota, O. Cortazar-Martinez, P. Dietrich, R. Satoh, S.L.M. Schroeder, T.G. Avval, T. Nagatomi, V. Fernandez, W. Lake, Y. Azuma, Y. Yoshikawa, A.G. Shard, Versailles project on advanced materials and standards interlaboratory study on intensity calibration for x-ray photoelectron spectroscopy instruments using low-density polyethylene, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 063208.

- [40] M. Holzweber, A. Lippitz, R. Hesse, R. Denecke, W.S.M. Werner, W.E.S. Unger, The use of ionic liquids for the determination of the spectrometer transmission function in x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 233 (2019) 51–56.
- [41] A.G. Shard, Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS, *J. Vac. Sci. Technol. A* 38 (2020) 041201.
- [42] M.H. Engelhard, D.R. Baer, A. Herrera-Gomez, P.M.A. Sherwood, Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities, *J. Vac. Sci. Technol. A* 38 (2020) 063203.
- [43] <https://scientaomicron.com/en>.
- [44] <https://www.specsgroup.com/>.
- [45] S. Tougaard, P. Sigmund, Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 4452–4466.
- [46] S. Tougaard, Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* 11 (9) (1988) 453–472.
- [47] S. Tougaard, Universality classes of inelastic electron scattering cross-sections, *Surf. Interface Anal.* 25 (3) (1997) 137–154.
- [48] S. Tougaard, Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 178–179 (2010) 128–153.
- [49] S. Tougaard, Practical algorithm for background subtraction, *Surf. Sci.* 216 (3) (1989) 343–360.
- [50] M.P. Seah, Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS, *Surf. Sci.* 420 (2) (1999) 285–294.
- [51] E. Gnacadja, N. Pauly, S. Tougaard, Universal inelastic electron scattering cross-section including extrinsic and intrinsic excitations in XPS, *Surf. Interface Anal.* 52 (2020) 413–421.
- [52] S. Tougaard, Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 6779–6783.
- [53] M. Repoux, Comparison of background removal methods for XPS, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 567–570.
- [54] S. Tougaard, C. Jansson, Comparison of validity and consistency of methods for quantitative XPS peak analysis, *Surf. Interface Anal.* 20 (13) (1993) 1013–1046.
- [55] R. Lazzari, Igor Pro Paris Photoemission Package can be downloaded with a user guide from: <http://www.insp.upmc.fr/14P-Igor-Pro-Paris-Photoemission.html?lang=en>.
- [56] <https://www.wavemetrics.com/>.
- [57] J.E. Dennis, R.B. Schnabel, Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1987.
- [58] A. Corana, M. Marchesi, C. Martini, S. Ridella, Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm, *ACM Trans. Math. Software* 13 (3) (1987) 262–280.
- [59] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1979.
- [60] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Perkin Elmer, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1995.
- [61] NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [62] S. Tougaard, A. Jablonski, Test of elastic electron scattering corrections for quantitative XPS, *Surf. Interface Anal.* 23 (1995) 559–564.
- [63] S. Tougaard, A. Jablonski, Quantitative XPS: Influence of elastic electron scattering in quantification by peak shape analysis, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 404–408.

