



HAL
open science

Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO

Dimitri Tainoff

► **To cite this version:**

Dimitri Tainoff. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT: . tel-00507281v1

HAL Id: tel-00507281

<https://theses.hal.science/tel-00507281v1>

Submitted on 30 Jul 2010 (v1), last revised 10 May 2012 (v2)

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.

Thèse

Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO

présentée devant
L'université Claude Bernard - Lyon 1

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

École doctorale : PHAST (Physique et Astrophysique)
Spécialité : Physique de la matière condensée

par

Dimitri Taïnoff

Soutenance présentée le 7 Décembre 2009 devant la commission d'examen :

Belsky Andreï	Chargé de recherche, LPCML, Lyon	Invité
Brevet Pierre-François	Professeur - LASIM, Lyon	Président du jury
Feuillet Guy	Directeur de recherche CEA - LETI, Grenoble	Examineur
Masenelli Bruno	Maitre de conférence, - LPCMN, Lyon	Directeur de Thèse
Mélinon Patrice	Directeur de recherche - LPCMN, Lyon	Directeur de Thèse
Morhain Christian	Chargé de recherche - CHREA, Sophia Antipolis	Examineur
Paillard Vincent	Professeur - CEMES, Université de Toulouse	Rapporteur
Pauptorté Thierry	Chargé de recherche - LECIME, Paris	Rapporteur

Remerciements

Je tiens à remercier Jean Louis Barrat, directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures (LPMCN) qui m'a accueilli et fourni le cadre nécessaire à la réalisation de cette thèse.

Je tiens bien évidemment à exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèses Bruno Masenelli et Patrice Mélinon. La confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ma thèse m'a permis d'acquérir une certaine autonomie. Leurs conseils ainsi que leur constante disponibilité m'ont permis d'éviter bien des écueils. Bref, grâce à eux j'ai pu effectuer cette thèse dans les meilleures conditions. Je remercie aussi très sincèrement Andreï Belsky pour le temps qu'il m'a accordé et pour nos nombreuses discussions fructueuses. Ce fut également un plaisir de partager avec lui bières et nuits blanches au synchrotron DESY. Enfin, merci à Stéphane Vignoli qui m'a initié aux joies des mesures électriques et à la physique des semi-conducteurs.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Vincent Paillard et Monsieur Thierry Pauporté d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit. Je les remercie d'avoir examiné ma thèse avec attention et d'avoir participé par leurs intéressantes remarques à améliorer ce manuscrit. Je remercie les examinateurs de cette thèse Monsieur Guy Feuillet et Monsieur Christian Morhain pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à Monsieur Pierre François Brevet qui a accepté de présider à mon jury.

J'adresse un grand merci aux personnes du LPMCN qui m'ont apporté leur aide et leur soutien durant ces trois années, en particulier à Christelle et Geneviève, Ruben et Jacques pour leur efficacité et leur gentillesse. Un grand merci à G. Guiraud, O. Boisron et G. Micouin, les ingénieurs qui ont travaillé sur ce projet et grâce à qui nous n'aurions pu obtenir ces résultats. Je tiens également à remercier toute l'équipe du LPCML, Christophe Dujardin, Gilles Ledoux et David Lee Amans pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant ce travail.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes avec qui j'ai partagé un bureau, des repas, des cafés ou quelque(s) bière(s) pendant ces trois années. En vrac merci à Flo (reste focus !), Laurent, Alex, Joël, Clémentine, Véronique, Stéphane etc ... Merci aussi au club des lopettes, le petit clem, nico poulet et nico bisou. Merci au grand Nil grâce à qui le bureau 201 a pu raisonner aux sons de douces mélodies.

Comme l'occasion m'en est donnée, je tiens également à saluer mes parents ainsi que mes amis, qui m'ont constamment soutenu au cours de ces trois années. Enfin, the last but not the least, je remercie Mathilde pour le soutien qu'elle m'a apportée durant ces trois ans. GBBFVASTAQAFST

Table des matières

Introduction générale	9
1 Introduction	13
1.1 Introduction	13
1.2 Propriétés d'un monocristal de ZnO idéal	13
1.2.1 Propriétés cristallographiques	14
1.2.2 Propriétés électroniques et optiques	15
1.2.3 Transport électronique : du monocristal idéal intrinsèque au monocristal idéal dopé	17
1.3 Vers le monocristal réel : influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques	19
1.3.1 Défauts et luminescence	20
1.3.2 Influence des défauts sur le transport électronique et le dopage	21
1.4 Du monocristal aux nanoparticules	23
1.4.1 Un vaste catalogue de nanostructures	23
1.4.2 Les nanoparticules de ZnO	25
1.4.3 Propriétés optiques des nanostructures	26
1.4.3.1 Luminescence visible	26
1.4.3.2 Emission excitonique	27
1.4.3.3 Transport électronique et nanostructures	28
1.5 Conclusions et mise en place de la problématique	31
2 Synthèse et morphologie des nanoparticules de ZnO	33
2.1 Introduction	33
2.2 La LECBD, une méthode de synthèse originale et polyvalente	33
2.2.1 Un brin de théorie	34
2.2.1.1 Généralités	34
2.2.1.2 Application aux agrégats de ZnO	35
2.2.2 Dispositifs expérimentaux	37
2.2.2.1 La source à vaporisation laser	38
2.2.2.2 Dispositifs de dépôt d'agrégats	38
2.2.3 Premiers résultats	39

2.3	Caractérisation et amélioration de la qualité des nanoparticules	43
2.3.1	Amélioration de la stoechiométrie	43
2.3.1.1	Introduction d'oxygène après le dépôt d'agrégat	43
2.3.1.2	Introduction d'oxygène pendant le dépôt d'agrégats	45
2.4	De la nanoparticule unique au film mince	48
2.4.1	Morphologie des nanoparticules diluées	48
2.4.2	Morphologie des nanoparticules assemblées en couches minces	50
2.4.3	Discussion : Croissance par auto-assemblage dans les films minces	56
2.5	Conclusions	56
3	Propriétés de luminescence des nanoparticules de ZnO	59
3.1	Introduction	59
3.2	La luminescence visible	60
3.2.1	Luminescence visible de nanoparticules stoechiométriques et cristallisée : rôle de la surface	60
3.2.2	La luminescence visible comme sonde de cristallinité	62
3.2.3	Discussion	64
3.2.4	Conclusions	64
3.3	Luminescence excitonique des nanoparticules de ZnO.	65
3.3.1	Caractérisation de la luminescence excitonique des nanoparticules de ZnO	66
3.3.1.1	L'exciton libre	68
3.3.1.2	La bande SX	70
3.3.1.3	Les excitons liés aux niveaux donneurs	71
3.3.1.4	Défauts structuraux et "Y line"	72
3.3.1.5	Conclusion	73
3.3.2	Influence des paramètres expérimentaux	73
3.3.2.1	Influence de la stoechiométrie	73
3.3.2.2	Influence de la surface	74
3.3.2.3	Conclusions	76
3.4	Luminescence à 3,31 eV et caractérisation optique des accepteurs dans les nanoparticules de ZnO	76
3.4.1	Introduction	77
3.4.2	Une bande, deux contributions, trois possibilités	77
3.4.2.1	Influence de la surface	77
3.4.2.2	Répliques phonons	80
3.4.2.3	Rôle des défauts accepteurs	85
3.4.3	Discussion : Caractérisation optique des accepteurs peu profonds dans ZnO	87

4	Relaxation des excitons dans ZnO	89
4.1	Introduction	89
4.2	Préparation des échantillons	90
4.3	Temps de déclin des excitons sous excitation IR	92
4.3.1	Relaxation des excitons libres sous excitation IR	92
4.3.1.1	Résultats expérimentaux	92
4.3.1.2	Modélisation du transfert non radiatif	94
4.3.1.3	Conclusions	99
4.3.2	Déclin des excitons liés sous excitation IR	99
4.3.2.1	Résultats expérimentaux	100
4.3.2.2	Discussion : le modèle de Giant Oscillator Strength (GOS) dans ZnO	104
4.3.3	Conclusions	106
4.4	Multiplication et relaxation des excitons faiblement liés sous excitation VUV	107
4.4.1	Multiplication des excitations sous excitation VUV	108
4.4.1.1	Traitement des résultats expérimentaux	108
4.4.1.2	Discussion : influence de la taille sur la multiplication des excitons faiblement liés DX	113
4.4.2	Relaxation des excitations en VUV	114
4.4.2.1	Résultats expérimentaux	116
4.4.2.2	Modélisation de l'interaction entre plusieurs excitons	116
4.4.3	Conclusion	118
4.5	Conclusion	120
5	Détermination expérimentale des propriétés de transport électronique dans les films nano-structurés de ZnO	121
5.1	Cadre de l'étude	121
5.2	Premiers résultats	122
5.2.1	Géométrie et nature des contacts électriques	122
5.2.2	Influence de la surface	125
5.3	Modes de conduction électronique	128
5.3.1	Conduction électronique dans les états étendus	129
5.3.2	Conduction par saut ou "hopping" dans les états localisés près du niveau de Fermi	133
5.3.3	Conduction par saut dans les queues de bande	135
5.3.4	Conclusion	137
5.4	Conclusions	137
5.5	Conclusion générale	139
5.6	Perspective : Vers le dopage p des nanostructures ?	140

Bibliographie	143
Annexes :	151
A Description des expériences de spectroscopie de photoélectrons X et de spectroscopie Auger	153
B Expériences de diffraction de rayons X	157
C Spectroscopie de luminescence	161
D Spectroscopie Raman	165

Introduction générale

L'oxyde de zinc est un matériau connu et utilisé depuis très longtemps à diverses fins. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, qui donna même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, les cosmétiques, etc, utilisent encore ce matériau dont on produit des dizaines de milliers de tonnes par ans. Dans les années 1990, la possibilité de se servir de ZnO en microélectronique a été étudiée mais on lui a alors préféré son concurrent naturel, le nitrure de gallium, dont on maîtrisait mieux les propriétés. Des composants optoélectroniques émettant de la lumière bleue ont ainsi pu voir le jour.

Pour aller plus loin dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer de matériaux émettant dans l'UV de la façon la plus stable possible. De ce point de vue, l'oxyde de zinc est un matériau très prometteur. Ces propriétés fondamentales attrayantes (forte luminescence UV, grande énergie de liaison de l'exciton) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus, et situés dans le volume du matériau ou en surface. Le rapport entre le nombre de défauts en volume et le nombre de défauts en surface dépend logiquement de la taille des structures. On s'attend ainsi à ce que les défauts de surface prennent une importance considérable dans les nanostructures en général et plus particulièrement dans les nanoparticules, qui sont de petites billes nanométriques présentant un rapport surface/volume colossal.

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à en améliorer autant que faire se peut la qualité grâce à des méthodes de synthèse appropriées. L'influence d'une surface de qualité sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO est à ce jour peu connue. Or, les nanostructures de ZnO

prenant une importance croissante dans la réalisation de dispositifs opto-électroniques, une connaissance précise des défauts propres à la nanostructuration est essentielle.

La principale difficulté d'une telle étude est de disposer de nano-objets de bonne qualité et de taille choisie. En effet, si la taille des objets est trop petite, les propriétés optiques et électroniques sont influencées par les effets quantiques de taille dus au confinement. A l'inverse, si les nanostructures étudiées sont trop grosses, le rapport défauts de volume/défauts de surface ne sera pas assez important pour pouvoir dégager des effets clairs. Ainsi, cette étude nécessite de disposer de nanostructures d'une dizaine de nanomètres possédant une surface la mieux définie possible et un volume suffisamment bien cristallisé pour pouvoir être comparé à la phase massive. Compte tenu de ce cahier des charges, les nanoparticules sont les nanostructures les plus adaptées à une telle étude. La synthèse de ce type d'objet ainsi que la caractérisation de leurs propriétés électroniques constitue l'objectif de ce travail de thèse.

Cette étude n'est pas la première portant sur l'étude des défauts dans les nanoparticules de ZnO et leur influence sur les propriétés optiques et électroniques. Afin de situer cette problématique assez générale au sein de l'état de l'art, nous rappellerons d'abord les propriétés fondamentales de ZnO, de l'état massif à l'état nanostructuré. Pour cela, nous introduirons les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension de ce travail grâce à l'étude d'une vision simple : le monocristal idéal de ZnO. Cette vision sera d'abord complexifiée par la prise en compte de divers types de défauts puis par celle de la nanostructuration.

L'influence de la nanostructuration sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO nécessite des nanoparticules de très bonne qualité. La synthèse et la caractérisation de ces nanoparticules seront donc au coeur du chapitre deux. Nous verrons ainsi comment une synthèse hors équilibre thermodynamique par LECBD permet d'améliorer la qualité des nanoparticules jusqu'à la rendre optimale. La stoechiométrie, la qualité de la surface peuvent ainsi être maîtrisées afin d'obtenir des nanoparticules s'apparentant à des nanomonocristaux. Enfin, nous étudierons les phénomènes de croissance et /ou organisation pouvant avoir lieu dans une assemblée de nanoparticules déposées en couche mince.

Les propriétés de luminescence des films nanostructurés sont ensuite étudiées afin de sonder la présence de défauts émetteurs. L'excellente qualité optique de nos films nanostructurés est démontrée par l'absence de luminescence visible à température ambiante ainsi que par les similitudes entre la luminescence excitonique d'un monocristal de ZnO et des nanoparticules synthétisée par LECBD. Après avoir utilisé la luminescence comme un moyen de sonder la qualité de nos échantillons, nous utiliserons des échantillons de différentes qualités afin de sonder les origines de la luminescence de ZnO d'un point de

vue général. Nous étudierons ainsi en détail la luminescence à 3,31 eV, d'origine controversée, et les différentes transitions optiques auxquelles elle a été attribuée dans la littérature.

Une fois les propriétés spectrales d'émission étudiées, nous nous sommes intéressé en collaboration avec Nikita Fedorov, Andreï Belsky et Patrick Martin du CELIA (Bordeaux) au temps de déclin des transitions excitoniques. Différentes études présentes dans la littérature ont montré une variation du temps de déclin des excitons faiblement liés en fonction de la taille des nanoparticules. Comme la surface peut piéger efficacement les excitons et que ce piégeage dépend de la taille et de la qualité de la surface des nanoparticules, les nanoparticules synthétisées par LECBD qui possède une cristallinité et une surface de qualité optimale sont les candidats idéaux pour étudier ces phénomènes. L'étude de la variation du temps de déclin des faiblement lié nous a conduits à l'étude des propriétés optiques des nanoparticules excitées en VUV. Pour cela, des mesures réalisées au synchrotron DESY (Hambourg) seront présentées.

Enfin, nous étudierons les propriétés de transport électronique d'une assemblée de nanoparticules de ZnO grâce à des mesures de conductivité dans différents environnements et à différentes températures. Différents modes de conduction électronique ont été envisagés, tel la conduction par saut ou "hopping", ou la conduction par les états étendus dans la bande de conduction. Les résultats de ces expériences ont alors été comparés aux résultats concernant les propriétés optiques des dopants. Enfin, en perspective, nous verrons brièvement comment il serait possible d'intégrer et de stabiliser des dopants p dans les nanoparticules de ZnO.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction

L'oxyde de zinc est un matériau possédant des propriétés très diverses utilisées depuis des siècles à de multiples fins, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes essentiellement intéressés à ses propriétés de luminescence et de transport électronique. ZnO est un semiconducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultra violet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semiconducteurs porte à ZnO ces dernières années peut être expliqué par son faible coût, sa toxicité modérée et l'importance de l'énergie de liaison de son exciton qui en fait un bon candidats pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV (diodes UV, lasers ...)

Dans cette partie nous présentons un état de l'art des propriétés optiques et électroniques de ZnO. Bien que cet état de l'art soit extrêmement succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur ZnO, nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées dans ce manuscrit. Pour ce faire, nous étudierons dans ce chapitre des structures de ZnO de plus en plus complexes, du monocristal idéal à la nanoparticule réelle, qui nous permettront d'introduire naturellement la problématique de ce travail.

1.2 Propriétés d'un monocristal de ZnO idéal

Dans cette partie, nous exposons quelques bases de physique du solide nécessaires par la suite, en nous appuyant sur un cas imaginaire simple, le monocristal idéal de ZnO.

1.2.1 Propriétés cristallographiques

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électroniques respectives, jusqu'à une configuration plus favorable. Cependant, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène qui attire à lui les électrons du zinc, la liaison Zn-O revêt un caractère partiellement ionique, i.e. polaire. En effet, l'ionicité dite de Philips de la liaison Zn-O est de 0,61, la frontière au-delà de laquelle une liaison est considérée comme essentiellement ionique étant de 0,68 [PHILLIPS \(1970\)](#).

Cette caractéristique de la liaison Zn-O a une implication dans la cristallographie de ZnO, dont la maille est wurtzite aux conditions normales de température et de pression (CNTP), et NaCl à hautes températures et hautes pressions [Ozgun et al. \(2005\)](#). La maille wurtzite correspond à des composés covalents et les propriétés de symétrie de cette maille placent ZnO dans le groupe d'espace $P6_3mc$. La figure 1.1c) présente un schéma de la maille wurtzite de ZnO, les différentes distances caractéristiques du réseau cristallin étant récapitulées dans le tableau 1.1. Le paramètre généralement utilisé pour caractériser la maille cristalline est $u = \frac{1}{3}\left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{3}$ [Ozgun et al. \(2005\)](#). On peut voir ce paramètre comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau, qui dans le cas du monocristal parfait vaut $u = \frac{3}{8} = 0,375$.

Lorsque la pression augmente, ce type de structure devient rapidement instable à cause de son anisotropie et, autour de 10 GPa à température ambiante (Room Temperature, RT) [Bates et al. \(1962\)](#), il se produit une transition de la phase wurtzite à la phase NaCl, cristallisée en cubique face centrée et illustrée sur la figure 1.1b). Ce type de maille cristalline amène une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 17 % [Bates et al. \(1962\)](#) et est typique des composés ioniques. Elle est métastable pour ZnO aux CNTP, ce qui illustre bien l'ionicité partielle de la liaison Zn-O. La dernière forme cristallographique possible pour ZnO est la phase zinc-blende présentée sur la figure 1.1a). Cette phase reste peu étudiée et est accessible en faisant croître du ZnO sur un substrat lui aussi cristallisé en zinc blende [Ashrafi et Jagadish \(2007\)](#).

TABLE 1.1 – Distances interatomiques calculées et mesurées d'un monocristal de ZnO de maille wurtzite

a (Å)	c (Å)	c/a	$u = \frac{1}{3}\left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{3}$	Référence
3,249	5,204	1,602	0,382	Karzel et al. (1996)
3,286	5,241	1,595	0,383	Catti et al. (2003)
3,247	5,2075	1,603	nc	Desgreniers (1998)

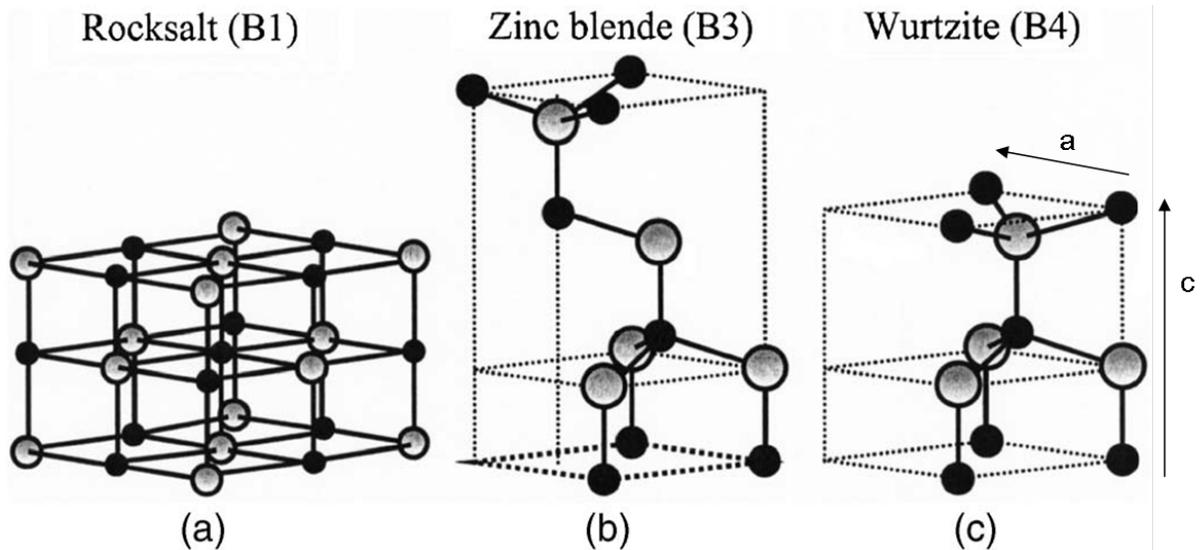


FIGURE 1.1 – Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. D’après Ozgur et al. [Ozgur et al. \(2005\)](#)

1.2.2 Propriétés électroniques et optiques

La structure électronique de ZnO a fait l’objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO, en utilisant des calculs *ab initio* généralement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT [Preston et al. \(2008\)](#), [Schroer et al. \(1993\)](#). Un exemple de structure électronique de ZnO calculée dans le cadre du premier principe, est présenté sur la figure 1.2. On constate sur cette figure 1.2 l’existence d’une bande vide d’états entre 0 et 3,4 eV¹. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le niveau de Fermi d’un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère semiconducteur à grand "gap", puisqu’il ne conduit pas le courant mais que la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu’importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant. L’autre point remarquable de la figure 1.2 est que dans l’espace réciproque, le point Γ où $k=0$ correspond à un minimum absolu d’énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d’énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semiconducteur à gap direct. Ce dernier point est extrêmement important pour l’optique puisqu’il signifie qu’un électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV.

Si l’on expose notre monocristal parfait à une source de photons plus énergétiques que le gap, et que l’on mesure l’énergie des photons issus de la désexcitation des électrons promus de la bande de valence à

1. Les études DFT des semi-conducteurs ne peuvent déterminer l’énergie du gap avec précision. Dans le cas de cette étude, la valeur donnée par le calcul est de 3,2 eV. Cette valeur est ensuite renormalisée à la valeur expérimentale de 3,37 eV à RT.

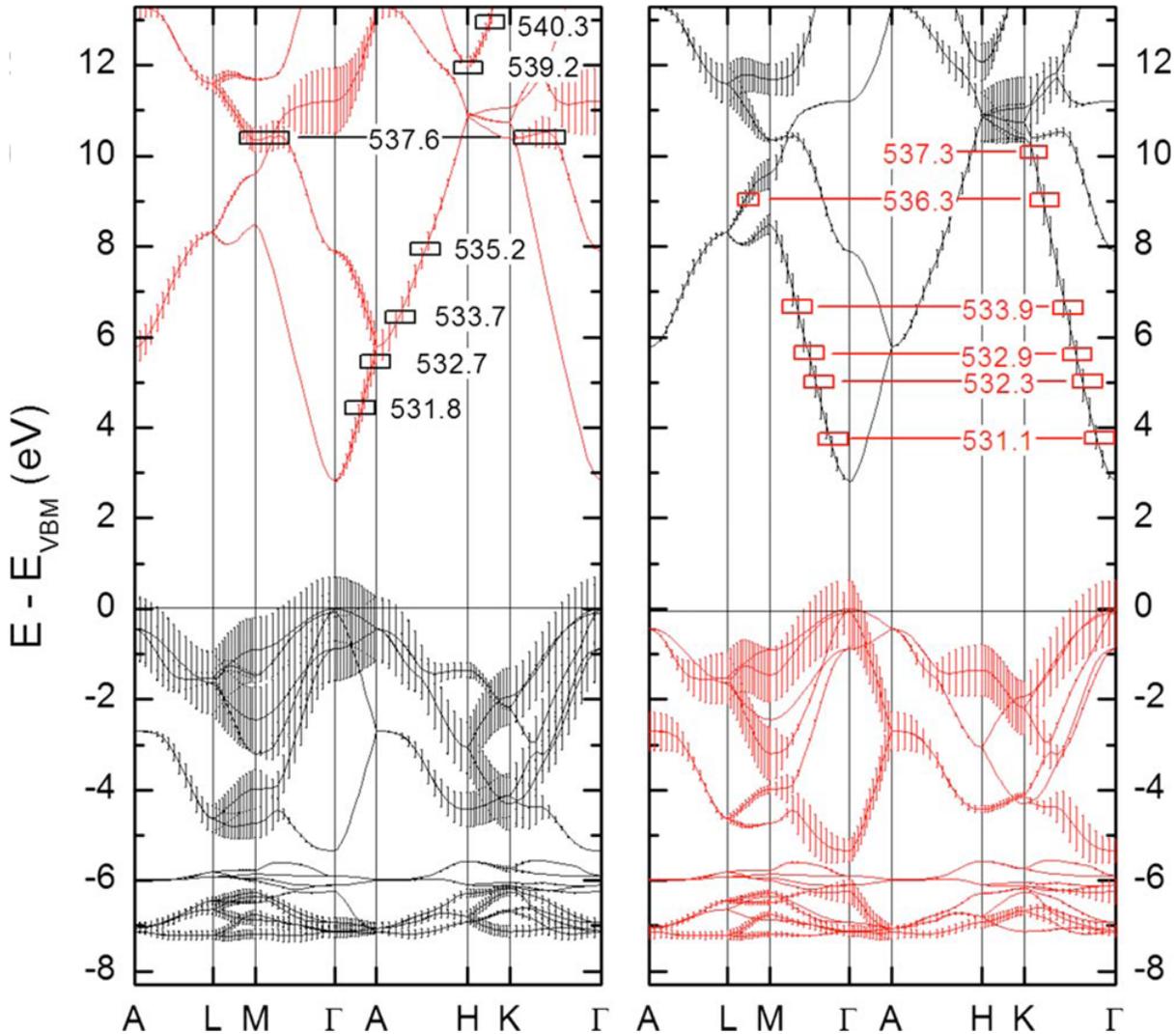


FIGURE 1.2 – Structure électronique de ZnO calculée par "hybridDFT" dans l'espace réciproque. Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées soit P_{xy} en noir et P_z en rouge. Les barres d'erreur représentent la force des différentes contributions. Les points de l'axe des abscisses représentent les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les valeurs indiquées sur la figure n'ont pas de signification sorties du contexte du texte original de Preston et al. [Preston et al. \(2008\)](#)

la bande de conduction, on constate que leur énergie est inférieure à celle du gap. En effet, la promotion d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau va créer un vide de charge dans la bande de valence. Cette charge de signe positif est appelée trou. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou présent dans la bande de valence sont alors liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule et même quasiparticule appelée exciton qui peut être délocalisée au sein du réseau cristallin. L'énergie de l'interaction coulombienne qui lie l'électron et le trou formant l'exciton peut être estimée très facilement en considérant la paire

électron trou comme un atome hydrogénoïde. On obtient alors l'énergie de liaison de l'exciton qui, dans le cas de ZnO, est de 60 meV, ainsi que la distance moyenne entre l'électron et le trou, appelée rayon de Bohr et égal à 2,3 nm dans ZnO [Djurisic et Leung \(2006\)](#). Cette énergie de liaison est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement. On s'attend donc à ce que ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficaces à température ambiante, contrairement à son concurrent direct GaN, qui possède pour sa part un exciton plus faiblement lié (26 meV). Cette propriété fondamentale est à l'origine du regain d'intérêt de la communauté optoélectronique pour ZnO.

1.2.3 Transport électronique : du monocristal idéal intrinsèque au monocristal idéal dopé

Les propriétés de transport électronique d'un monocristal idéal de ZnO peuvent être en première approximation décrites par sa conductivité σ . Cette conductivité caractérise la capacité d'un matériau à vectoriser le courant électrique. Dans notre monocristal parfait de ZnO, le transport est assuré par les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence suite à l'agitation thermique. L'occupation de la bande de conduction par les électrons est ainsi décrite par la statistique de Fermi-Dirac dont l'approximation à haute température, à savoir la statistique de Boltzmann, permet de décrire la conductivité comme :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (1.1)$$

où σ_0 dépend de la mobilité des porteurs, i.e. de leur efficacité à vectoriser le courant électrique, et du nombre de porteurs disponibles pour participer au transport de ce courant. E_a est l'énergie d'activation de ces porteurs, et kT l'agitation thermique. Dans le cas d'un semiconducteur idéal, l'énergie d'activation est égale à l'énergie du niveau de Fermi E_f , lui-même situé à mi-gap. Compte tenu de la valeur de E_a , soit 1,7 eV dans notre cas, comparée à celle de l'agitation thermique, soit 23 meV aux CNTP, on s'attend à n'avoir que très peu de porteurs dans la bande de conduction et, par voie de conséquence, une conductivité très faible.

Afin de valoriser pleinement les propriétés optiques de ZnO, il est nécessaire de les coupler avec ses propriétés semiconductrices pour notamment réaliser des dispositifs non pas photoluminescent mais électroluminescents. Les propriétés électroniques des semiconducteurs sont en grande partie liées au

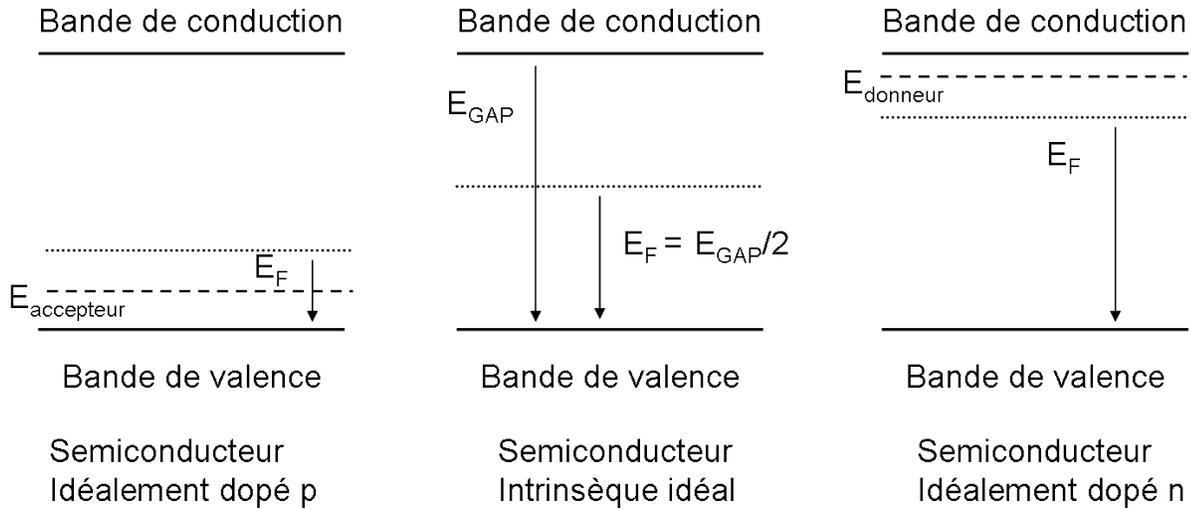


FIGURE 1.3 – De gauche à droite : semiconducteur idéalement dopé p, semiconducteur intrinsèque idéal et semiconducteur idéalement dopé n. Le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction pour le dopage n et vers la bande de valence pour le dopage p.

dopage, c'est-à-dire à la substitution d'une très faible quantité d'atomes de zinc et/ou d'oxygène par d'autres atomes aux propriétés bien choisies. Nous allons considérer ici une substitution parfaite, sans aucune incidence sur le réseau cristallin, d'une quantité d'atomes inférieure à 10^{-19}cm^{-3} . A travers l'étude de cet exemple nous allons introduire très brièvement quelques notions de base de physique des semiconducteurs, à savoir les conséquences du dopage sur le niveau de Fermi et le principe d'une jonction p-n.

Afin de pouvoir exploiter les propriétés semiconductrices de ZnO, les atomes dopants doivent posséder un niveau d'énergie situé dans le gap, typiquement à une dizaine de meV de la bande de conduction et de la bande de valence. Lorsque le niveau énergétique de ces atomes est proche de la bande de conduction, on parle d'atomes et de niveaux donneurs. Inversement, les niveaux énergétiques proches de la bande de valence sont appelés des atomes et des niveaux accepteurs. La position des niveaux dopants au sein de la bande interdite est récapitulée dans les deux cas sur la figure 1.3. La présence de ces niveaux donneurs et accepteurs implique un décalage du niveau de Fermi, respectivement vers la bande de conduction et la bande de valence, et influence donc la conductivité à travers l'énergie d'activation des porteurs introduite dans l'équation 1.1.

Considérons maintenant le passage de la zone dopée p à la zone dopée n, appelé jonction p-n. La continuité du niveau de Fermi impose l'apparition d'un potentiel induit V_{pn} comme on peut le voir sur la figure 1.4. Selon la polarité de l'alimentation en tension de la jonction, on peut alors obtenir un comportement soit passant soit bloquant et donc une diode. La zone géographique perturbée à l'interface

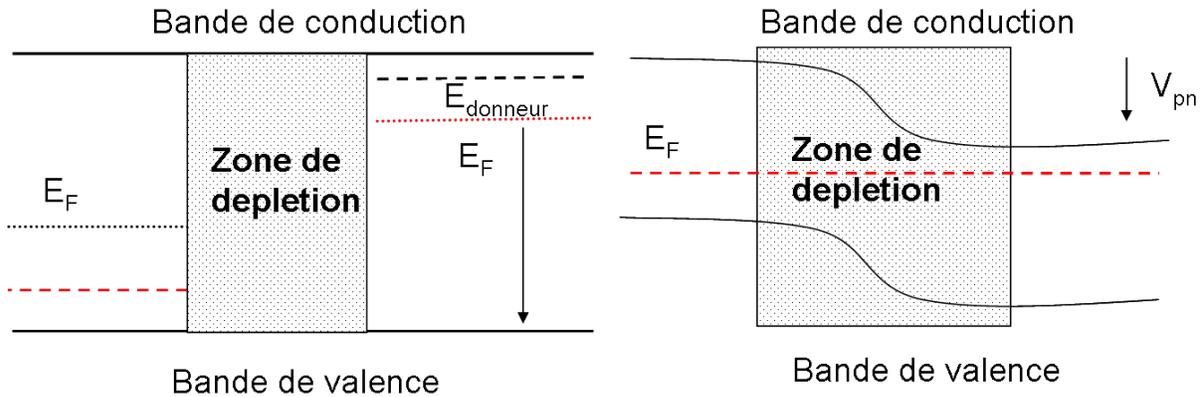


FIGURE 1.4 – Jonction p-n. La continuité du niveau de Fermi crée un potentiel induit V_{pn}

s'appelle la zone de déplétion de la jonction p-n, et les propriétés de transport électronique de cette zone sont au coeur de la physique des semiconducteurs et de son application à la microélectronique.

Comme on peut le voir sur la figure 1.3, le dopage génère des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Or ces niveaux d'énergie ne sont pas sans incidence sur les excitons. En effet, les excitons peuvent être faiblement piégés par ces niveaux et émettre ainsi un photon d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre, la différence d'énergie étant l'énergie de liaison entre l'exciton et le défaut. Cette luminescence est généralement observée à basse température car l'énergie de liaison entre l'exciton et le défaut, de l'ordre de la dizaine de meV, est suffisamment faible pour autoriser un dépiégeage rapide des excitons lorsque l'agitation thermique augmente.

1.3 Vers le monocristal réel : influence des défauts sur les propriétés optoélectroniques

Nous allons maintenant considérer un monocristal réel, c'est-à-dire un monocristal possédant des défauts non intentionnellement introduits. Ces défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels des atomes interstitiels, des lacunes, des défauts étendus comme les dislocations, ou encore des molécules adsorbées à la surface qui agiront de la même façon qu'un défaut de surface. Quels qu'ils soient, ces défauts vont considérablement influencer sur les propriétés électroniques du monocristal.

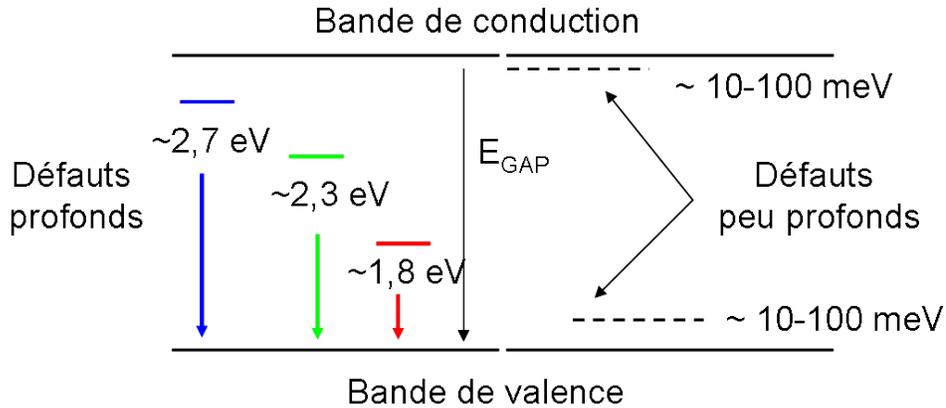


FIGURE 1.5 – Implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds. L'émission due aux défauts profonds dépend de leurs niveaux au sein de la bande interdite et peut donc avoir lieu à différentes longueurs d'ondes. L'énergie de piégeage des excitons aux défauts peu profonds étant très faible, l'émission caractéristique de ces défauts est très proche énergétiquement de celle des excitons libres et n'est visible qu'à basse température.

1.3.1 Défauts et luminescence

Les défauts de volume non intentionnellement introduits dans la structure peuvent agir de différentes façons sur la luminescence du monocristal, en fonction de leur position énergétique au sein de la bande interdite. On distingue ainsi les défauts dits "profonds", dont les niveaux énergétiques sont implantés à quelques centaines de meV ou quelques eV des bandes de valence et de conduction, des défauts dit "peu profonds" situés eux à quelques dizaines de meV de ces mêmes bandes. Ces derniers défauts sont des défauts "dopants", dont nous avons vu précédemment qu'ils pouvaient piéger les excitons à basse température. La figure 1.5 donne une représentation schématique de la position de ces défauts dans le "gap" du monocristal.

Le passage d'un monocristal idéal à un monocristal réel n'aura pas d'autre incidence sur la luminescence excitonique que l'apparition de multiples pics de luminescence dus aux défauts peu profonds, comme on peut le voir sur la figure 1.6. La complexité du spectre obtenu va ainsi singulièrement compliquer l'attribution des pics aux différents défauts, ces défauts étant des impuretés résiduelles de type donneurs dont la présence dépend du procédé de synthèse [Grabowska et al. \(2005\)](#).

Les excitons piégés sur ces défauts peu profonds présentent des propriétés intéressantes car leur temps de vie radiatif est de l'ordre de la centaine de picoseconde, ce qui est bien plus important que le temps attendu pour des transitions dipolaires. Différents modèles théoriques ont été proposés pour

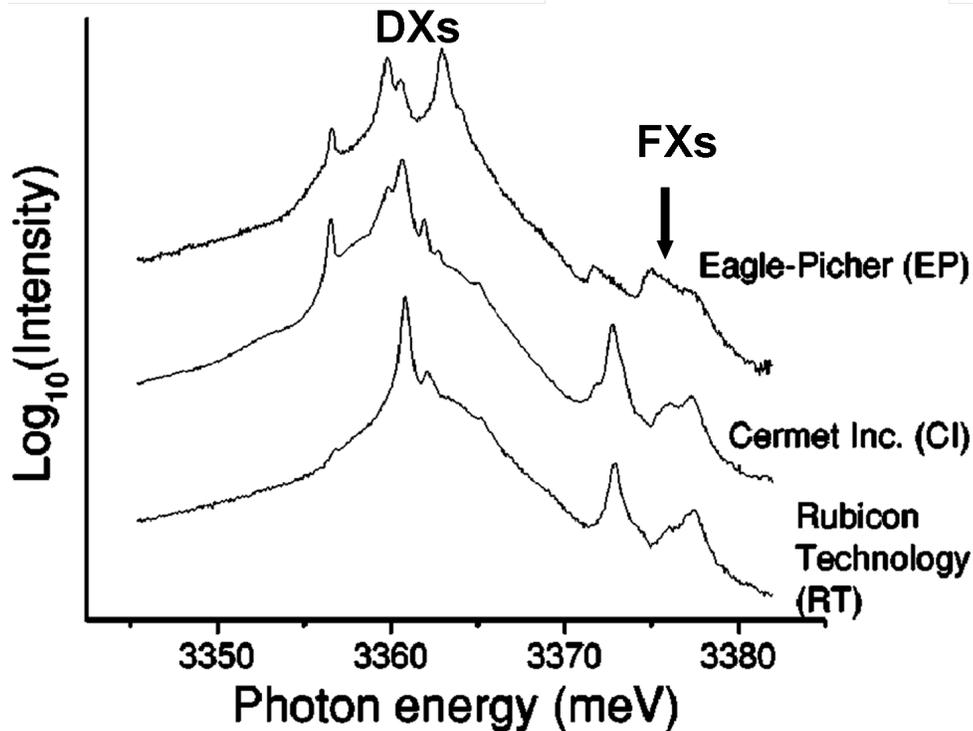


FIGURE 1.6 – Luminescence excitonique à 7,5 K de différents défauts dans des monocristaux de ZnO de différentes origines. On remarque la complexité de la zone associée aux défauts donneurs DXs du spectre qui présente au moins 5 pics sur 12 meV. D’après Grabowska et al. [Grabowska et al. \(2005\)](#)

expliquer cette particularité, la plupart d’entre eux reposant sur le concept de force d’oscillateur géante [Rashba et Gurgenshvili \(1962\)](#).

La présence de niveaux d’énergie suffisamment profonds dans le "gap" induit une luminescence dans le visible, y compris à température ambiante. Ainsi, dans ZnO, la luminescence des défauts profonds s’étend du bleu au rouge selon les défauts considérés. On peut ainsi couvrir une large plage de longueurs d’onde et obtenir une lumière blanche en combinant les bons défauts [Son et al. \(2009\)](#), [Foreman et al. \(2006\)](#). Si l’on considère uniquement les défauts les plus fréquents, c’est-à-dire les lacunes ou les atomes interstitiels de zinc et/ou d’oxygène, on peut déjà obtenir des niveaux d’énergie très différents comme le montre la figure 1.7. Il n’y a cependant pas de consensus sur la structure intime des défauts participants à cette luminescence [Djurisic et Leung \(2006\)](#), [Oba et al. \(2008\)](#), [Selim et al. \(2007\)](#).

1.3.2 Influence des défauts sur le transport électronique et le dopage

Nous venons de voir que les défauts peu profonds avaient les mêmes propriétés optiques que les défauts intentionnellement introduits pour doper ZnO. Il en est de même pour le transport électronique.

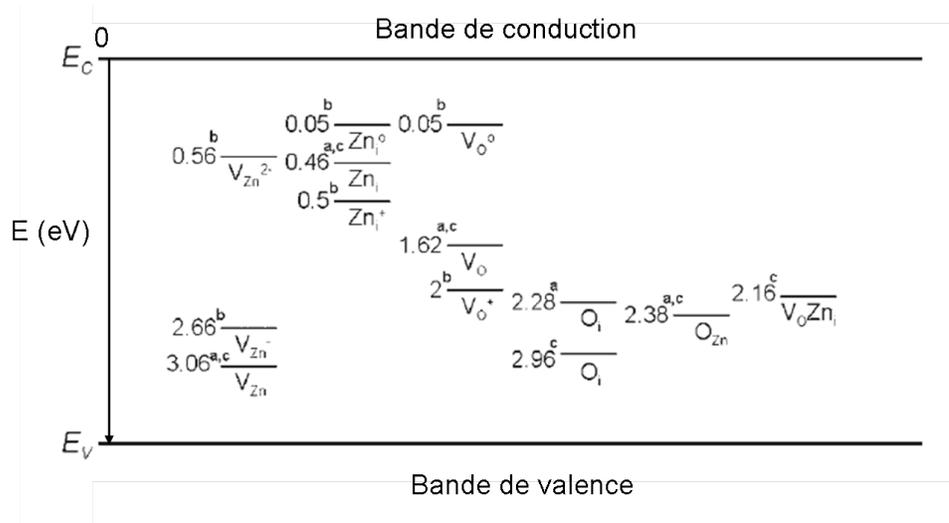


FIGURE 1.7 – Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts profonds issus de calculs et associés aux lacunes V_{Zn} et V_O et atomes interstitiels O_i et Zn_i de zinc et d’oxygène. Toutes les couleurs sont possibles sans même considérer les impuretés. D’après Djurisic et al. [Djurisic et Leung \(2006\)](#)

Ainsi, quel que soit le moyen de synthèse employé, des expériences d’effet Hall ont révélé que la plupart des monocristaux de ZnO sont naturellement massivement dopés n à hauteur de 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} . L’origine de ce dopage a longtemps été un sujet très controversé. Cependant, depuis quelques années un quasi consensus a été atteint pour considérer que ce dopage résiduel était causé par la présence d’hydrogène [de Walle \(2000\)](#), [Cox et al. \(2001\)](#). En effet, différentes études ont montrées que l’hydrogène pouvait facilement diffuser au sein du réseau cristallin et interagir avec les défauts ponctuels pour former des complexes plus stables [Lavrov et al. \(2009\)](#), [Nickel \(2006\)](#), [Wardle et al. \(2006\)](#), [Janotti et de Walle \(2007\)](#). Bien que l’hydrogène soit présent en trace dans la majorité des semiconducteurs, il a généralement un rôle amphotère en ce qui concerne le dopage, c’est-à-dire qu’il est autant donneur qu’accepteur. Or, il se trouve qu’il se comporte comme un donneur dans ZnO et ne peut donc plus s’autocompenser. Cette particularité est dommageable pour le contrôle du dopage n comme pour l’obtention de dopage de type p. En effet, dans le cas d’un dopage n résiduel, il faut compenser la présence des donneurs par autant d’accepteurs avant de pouvoir commencer à réellement doper p l’échantillon considéré.

Cependant on peut tenter de surmonter cette difficulté par l’introduction massive de dopants p. Cette opération a été réalisée par différentes équipes, qui ont pu constater que les échantillons de ZnO dopés p n’étaient pas stables au cours du temps. Ainsi, le dopage p diminuait jusqu’à ce que l’échantillon redevenne de type n au bout de quelques semaines voir quelques mois [Xiang et al. \(2007\)](#). Cette disparition du dopage p est due à l’immiscibilité dans ZnO des dopants p usuellement utilisés pour doper les se-

miconducteurs II-VI Wang et Zunger (2003). Cette instabilité thermodynamique conduit à la diffusion des dopants au sein du cristal jusqu'à la surface, et donc à la disparition du dopage p. C'est pourquoi le dopage p de ZnO reste actuellement un défi majeur. Ce défi a été relevé par quelques équipes mais le résultat n'est pas toujours aussi efficace qu'attendu, et le dopage s'effectue souvent au prix de moyens expérimentaux plus lourds, comme par exemple l'hétéro épitaxie modulée Tsukazaki *et al.* (2005).

Enfin, il existe un dernier type de défauts influant sur les propriétés de transports électroniques : les défauts de surface. Plusieurs études ont en effet mis en évidence la grande dépendance de la conductivité avec l'environnement de l'échantillon. Cette dépendance est essentiellement due à l'adsorption des molécules environnantes, qui vont modifier les propriétés électroniques en surface du monocristal Schmidt *et al.* (2005) et piéger les charges situées à la surface de ZnO, ce qui induit une baisse de la conductivité. Cette propriété physico-chimique de ZnO est à l'origine de son utilisation comme capteur pour différents gaz comme O_2 Studenikin *et al.* (2000), H_2O Schlenker *et al.* (2008), N_2O Fan et Lu (2005) ou encore CO Ryu *et al.* (2003) etc...

1.4 Du monocristal aux nanoparticules

Le passage du monocristal aux nanostructures entraîne des effets propres aux nanomatériaux, tels le confinement quantique ou l'exaltation des effets de surfaces. Compte tenu du faible rayon de Bohr dans ZnO (2,3 nm), les effets de confinement ne sont cependant accessibles qu'aux très petites tailles. L'exaltation des effets de surface varie elle comme le rapport surface/volume et peut donc jouer un rôle pour des structures d'une taille de l'ordre de 50 nm. Ainsi, les nanostructures possédant une dimension caractéristique plus grande qu'une cinquantaine de nanomètres ne subiront que peu d'effet de taille. Dans ce cas, les seules différences avec la phase massive sont plutôt liées à la forme et à la synthèse des structures considérées. A l'inverse, les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules et autres petites nanostructures de taille inférieure à dix nanomètres sont fortement influencées par le confinement.

1.4.1 Un vaste catalogue de nanostructures

Outre les couches minces 2D, nanopiliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO exotiques comme les nanorubans, nanotetrapodes, nanoroses des sables, nanohélices, etc... Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVD etc..., mais aussi par voie chimique grâce, entre autres, à

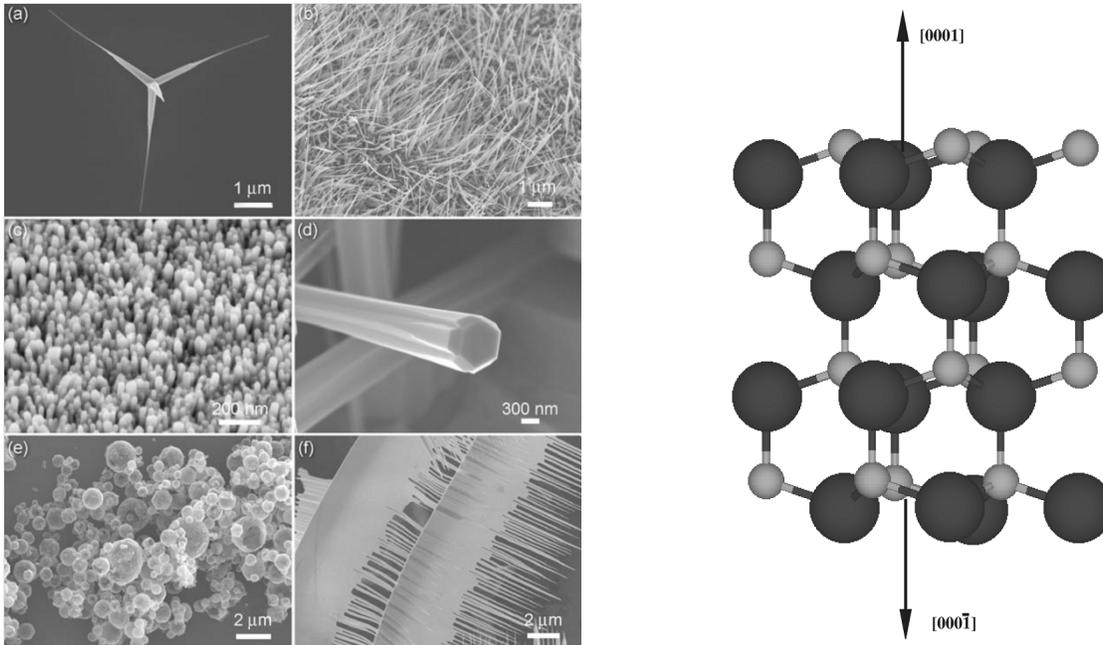


FIGURE 1.8 – A gauche sont illustrés différents types de nanostructures : a) Tetrapodes, b) nano-aiguilles, c) nanopiliers, d) coques, e) nanopilliers facettés, f) rubans/peigne. D’après Djuricic et al [Djuricic et Leung \(2006\)](#) ; A droite : Cristal wurtzite de ZnO vu selon la direction (0001). On voit que les plans comprenant des atomes de zinc (boules sombres) et d’oxygène (boules claires) se compensent deux à deux mis à part les deux plans en surface. D’après Wander et al. [Wander et al. \(2001\)](#)

la réaction à pH contrôlé de l’acétate de zinc et de l’hydroxyde. Ces dernières méthodes présentent un intérêt important du fait de la quantité de matière produite et du coût relativement peu élevé des matériaux nécessaires à ce type de synthèse [Guo et al. \(2002\)](#), [Liu et Zeng \(2003\)](#). Quelques exemples de nanostructures de ZnO sont présentés sur la figure 1.8. Il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les direction (0001) et (000 $\bar{1}$), respectivement chargés négativement et positivement. L’existence de tels plans est déstabilisante pour l’édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu’ils induisent. Afin de minimiser leur énergie les nanostructures vont chercher à ne pas présenter de tels plans, ce qui a pour effet une croissance anisotrope selon l’axe c pouvant mener à des structures en hélices ou en piliers [Wang et al. \(2008\)](#), [Wang et al. \(2004\)](#). Ce type de mécanisme est le même que celui mis en jeu lors de la croissance de nanocristaux de NaCl qui ne présentent que des plans libres (100) neutres. Ces plans de charges peuvent se stabiliser selon divers mécanismes impliquant une reconstruction de surface [Dulub et al. \(2003\)](#) ou l’adsorption d’une molécule telle CO ou H [Staemmler et al. \(2003\)](#).

1.4.2 Les nanoparticules de ZnO

Parmi ces multiples nanostructures de ZnO existantes nous nous intéresseront plus particulièrement dans ce manuscrit aux nanoparticules. Ces nanostructure constituent des objet 0D. Afin de situer les nanoparticules que nous allons étudier par rapport aux autres NPs produites, nous allons brièvement décrire les principaux avantages et inconvénients de quelques méthodes de synthèse avant d'évoquer les propriétés optiques et électroniques des NPs. Tout comme pour les nanostructures en général, les nanoparticules de ZnO sont généralement synthétisées selon deux types de méthodes, la voie dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide, et la voie dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide. Ces deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients.

- Les méthodes de production de NPs de ZnO par voie chimique ont été beaucoup étudié ces dernières années. En particulier cette méthode de synthèse autorise la production d'une quantité importante de NPs pour un cout souvent limité. Ce type d'approche permet de synthetiser des NPs à relativement basse température (30-70°C). La forme et la taille des NPs sont quant à elles maitriser grâce au contrôle du Ph, de la température etc... [Kahn et al. \(2005\)](#) Selon les méthodes utilisée, les NPs obtenues présentent un plus ou moins grand nombre de défauts caractérisés par une bande de luminescence visible allant du rouge au vert. De nombreux efforts sont fait pour limiter la présence de cette luminescence et quelques équipes y parviennent [Pauporté et al. \(2009\)](#). Ceci est cependant compliqué car la surface des NPs synthetisée n'est pas la surface intrinsèque des NPs. En effet lors de la synthèse des NPs, la surface est stabilisée grâce à l'interaction avec le solvant. Si les conditions expérimentales peuvent être ajustées afin de limiter la luminescence visible, une incertitude existe cependant sur l'état de la surface. Ceci est problématique car pour des NPs de 3 nm de diamètre la surface représente la moitié des atomes composants la NP.
- La voie dite physique consiste elle à synthétiser des NPs sous vide, la surface pouvant alors se reconstruire librement. Si la surface des NPs est mieux définie, les NPs synthétisées par voie physique comportent généralement de nombreux défauts de volume, par exemple des lacunes d'oxygènes. Ces défauts sont responsables entre autre d'une large bande de lumiescence visible. Les propriétés de luminescence des NPs peuvent être améliorer par des recuit mais dans ce cas la taille des NPs augmente [Ozerov et al. \(2005\)](#). Enfin, les méthodes de synthèse par voie physique nécessitent des dispositifs souvent couteux et compliqués, qui ne permettent de produire des NPs en grande quantité.

1.4.3 Propriétés optiques des nanostructures

Les propriétés optiques peuvent être largement modifiées par la nanostructuration. Cependant, compte tenu de la faible extension spatiale de l'exciton (2,3 nm), les modifications dues aux effets quantiques de tailles ne sont accessibles qu'à des tailles inférieures à 10 nm. Les propriétés de luminescence liées aux défauts vont elles aussi être influencées indirectement par la nanostructuration. En effet, certains défauts cristallins, et particulièrement ceux dont l'extension spatiale est de l'ordre de plusieurs nanomètres, comme les dislocations ou les défauts d'empilements, seront logiquement influencés par la nanostructuration [Tolbert et Alivisatos \(1994\)](#). A l'inverse, la part importante de surface disponible sur les échantillons nanostructurés constitue un réservoir de défauts dont le nombre et le type dépendent de la qualité de la surface considérée. L'influence de la nanostructuration sur les défauts constitue donc un subtil équilibre entre la création de défauts en surface et la passivation de défauts étendus en volume dont le résultat n'est pas connu à l'avance.

1.4.3.1 Luminescence visible

Si l'on considère des nanostructures dont la taille caractéristique est supérieure à une dizaine de nanomètres, la nanostructuration influe sur la luminescence visible essentiellement à travers la présence de défauts cristallins tels des lacunes, des atomes interstitiels ou des joints de grains [Borseth et al. \(2006\)](#). Ces défauts sont dus à une mauvaise cristallinité des échantillons, à l'introduction involontaire d'impuretés présentes dans les matériaux servant à l'élaboration des nanostructures comme le cuivre [Garces et al. \(2002\)](#), ou à une surface mal définie [Li et al. \(2004\)](#). Selon le type de nanostructure et la méthode de synthèse employée, on aura donc des propriétés optiques différentes, comme l'illustre la figure 1.9 pour différents types de nanostructures.

Cette tendance est aussi présente dans le cas de structures 0D comme les nanoparticules. Ainsi on peut constater sur la figure 1.10 que des nanoparticules de 5 nm, synthétisées par voie chimique [Kahn et al. \(2006\)](#), présentent des propriétés d'émission visible différentes de nanoparticules de même taille synthétisées par voie physique [Ozerov et al. \(2004\)](#). Ces différences sont causées par la présence de ligands ou de défauts, qui n'est pas contrôlée lors de la synthèse de ce type de système. Dans ce cadre, on peut se demander à quel point la méthode de synthèse influe sur les propriétés optiques, et donc si deux nanomatériaux de même taille mais synthétisés différemment, ne doivent pas être considérés comme deux matériaux sensiblement différents a priori.

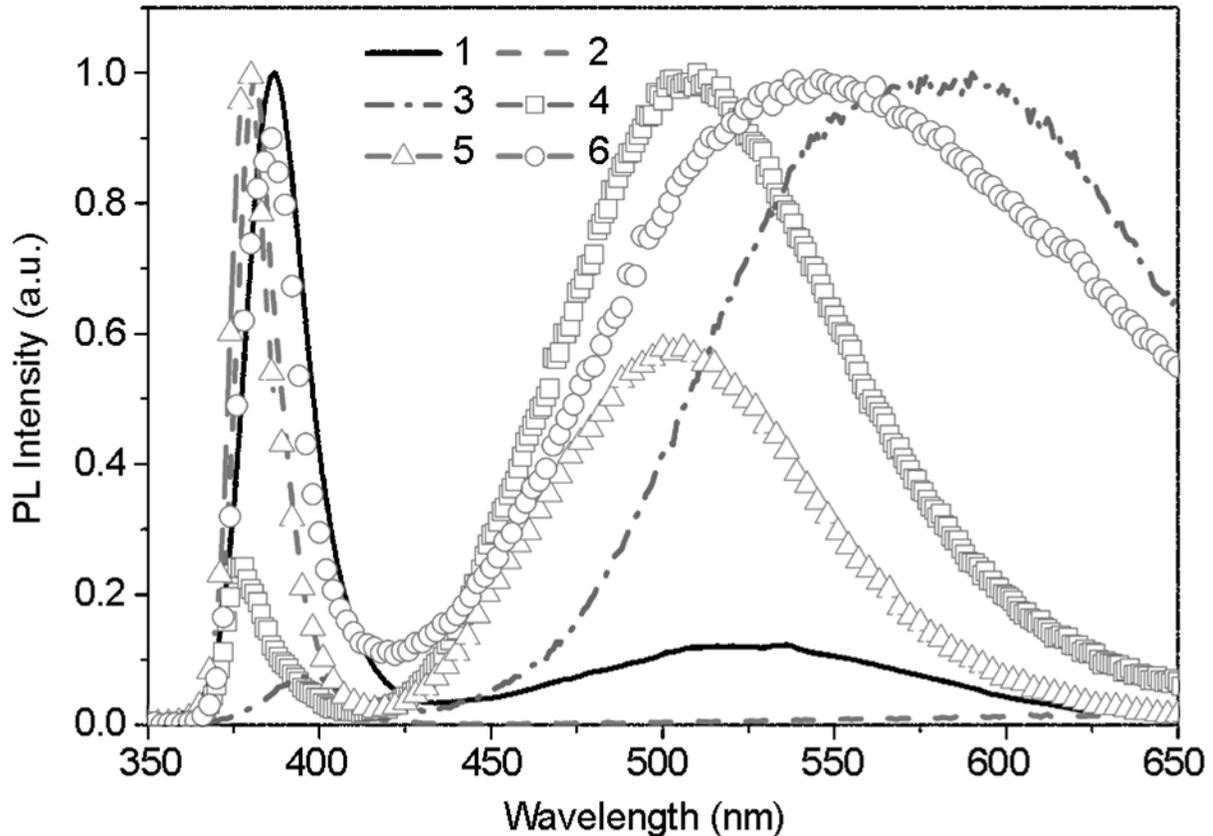


FIGURE 1.9 – Spectres de photoluminescence de différents types de nanostructures mesurés à température ambiante : 1) Tetrapodes, 2) nano-aiguilles, 3) nano-piliers, 4) coques, 5) nano-piliers facettés, 6) rubans/peigne. D'après [Djurisic et Leung \(2006\)](#)

1.4.3.2 Emission excitonique

Les effets de la nanostructuration commencent à se faire sentir sur la luminescence excitonique pour des nanostructures de l'ordre d'une cinquantaine de nm. Ces effets concernent tout d'abord la surface. En effet, certains auteurs attribuent une bande de luminescence à 3,31 eV à la surface de nanostructures d'une cinquantaine de nanomètres [Fallert *et al.* \(2007\)](#). L'origine de cette bande est cependant controversée car elle apparaît également dans des couches minces monocristallines [Schirra *et al.* \(2008\)](#) et son apparition n'est pas systématique dans les nanostructures [Cui *et al.* \(2008\)](#). Les effets de tailles purement quantiques se font significativement sentir lorsque la taille des nanostructures est de l'ordre de celle du rayon de Bohr de l'exciton de ZnO, soit autour de 2,3 nm. Cet effet de taille résulte de la discrétisation du diagramme de bande des nanostructures accompagnant le confinement de la fonction d'onde de l'exciton. Cette propriété est aussi connue sous le nom de "blue shift" car l'énergie de la luminescence de l'exciton confiné est alors augmentée. Plusieurs cas sont à considérer selon la différence entre la dimension caractéristique de

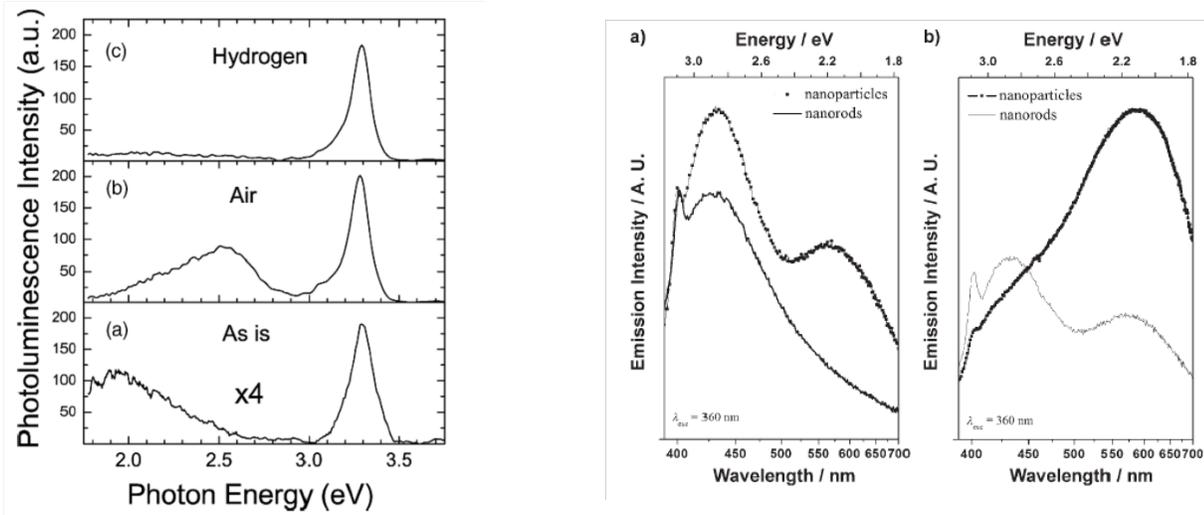


FIGURE 1.10 – A gauche : Luminescence de nanoparticules de 5nm synthétisées par ablation laser après différents traitements : sans traitement, recuit sous hydrogène, ou recuit à l’air. D’après Ozerov et al. [Ozerov et al. \(2004\)](#). A droite : Luminescence de nanoparticules et nanopilliers synthétisés par chimie organométallique avec différents solvants d’après Kahn et al. [Kahn et al. \(2006\)](#). On remarque la différence des propriétés de luminescence pour des objets de même taille.

la nanostructure considérée et le rayon de Bohr de l’exciton [Lin et al. \(2006\)](#), [Demangeot et al. \(2006\)](#), [Cheng et al. \(2006\)](#). Si la dimension caractéristique de la nanostructure est bien plus grand que le rayon de Bohr, soit de l’ordre de 5 nm, on s’attend au régime de confinement faible qui correspond au cas où l’exciton est confiné en tant que quasiparticule. L’influence du confinement dans ce régime est assez légère. Si la dimension caractéristique de la nanoparticule est inférieure au rayon de Bohr de l’exciton, on passe alors au confinement dit fort, où les effets quantiques de taille deviennent prédominants. Dans ce cas, l’électron et le trou formant l’exciton sont confinés séparément. Enfin, le dernier régime, dit de confinement intermédiaire, correspond au cas où le rayon de la nanostructure est légèrement plus grand que le rayon de Bohr, soit typiquement 3 ou 4 nm pour ZnO. Ces différents régimes décrivent le rapport entre l’énergie de liaison de l’exciton et l’énergie de confinement. Ces effets de confinement sont bien visibles sur la figure 1.11. On remarque en effet que le "blue shift", de l’émission comme de l’absorption est de plus en plus important quand la taille de la nanoparticule diminue.

1.4.3.3 Transport électronique et nanostructures

Surface et interface L’influence de la nanostructuration sur le transport électronique dépend énormément du moyen utilisé pour sonder les propriétés de transport, ainsi que de la taille des nanostructures étudiées. En effet, une nanostructure individuelle, de taille supérieure à une dizaine

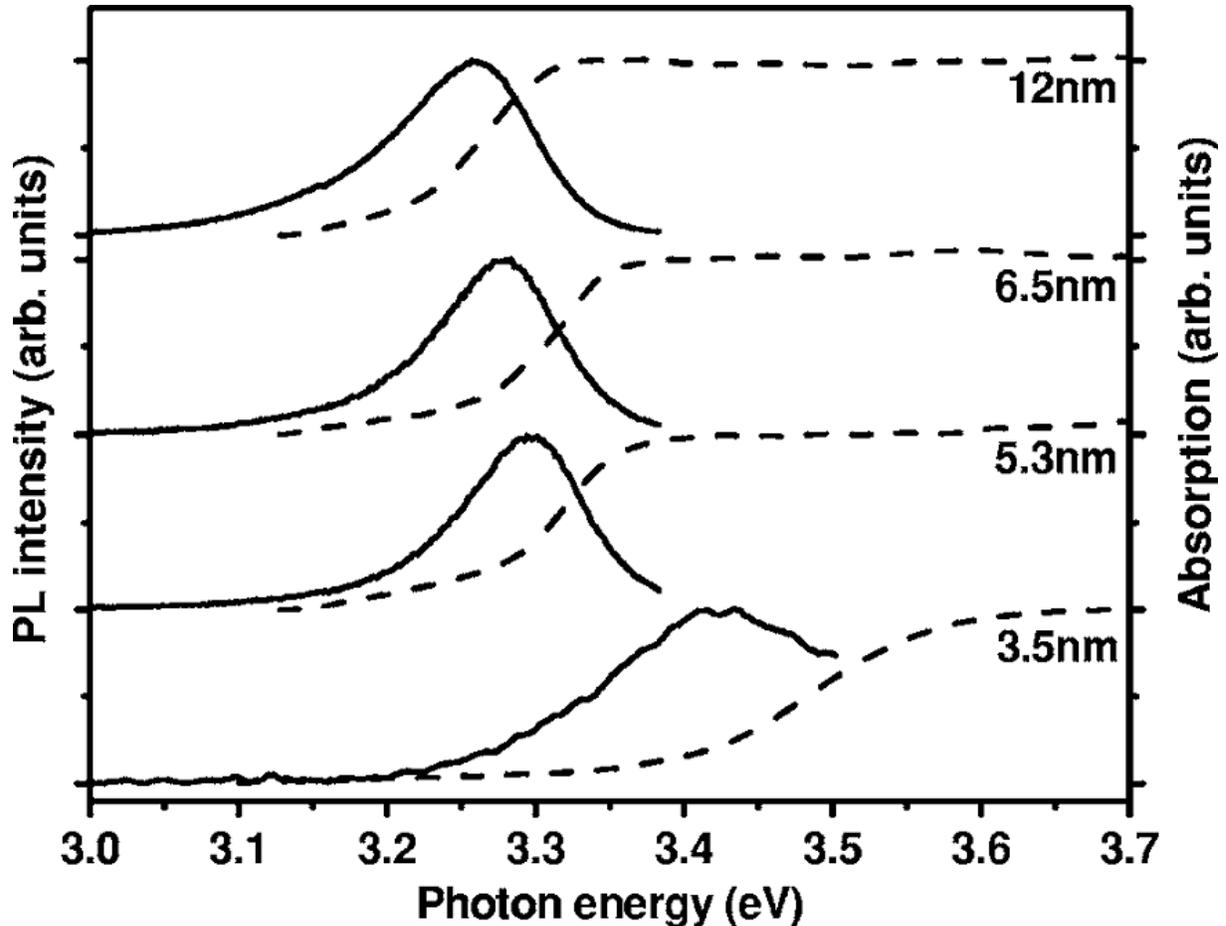


FIGURE 1.11 – Spectres d'émission et d'absorption de nanoparticules de différents diamètres mesurés à 300 K. On remarque que le blue shift caractéristique de la présence de confinement quantique s'accélère entre le confinement intermédiaire (5,3 nm) et le confinement fort (3,5 nm). D'après Lin et al. [Lin et al. \(2006\)](#)

de nanomètres, ne présente pas d'effets de discrétisation des états disponibles. La taille n'influe donc que peu sur les propriétés de transports. Ceci est illustré dans le cadre de nombreuses études de transport électronique dans des nanofils de ZnO, de quelques dizaines de nm de diamètre et de quelques microns de long suspendus à des électrodes [Heo et al. \(2004\)](#). Un exemple de ce type de dispositif est illustré sur la figure 1.12. Dans ce cas, la conductivité se fait bien par les états étendus, mais son énergie d'activation dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle se déroule l'expérience. Ces mesures confirment l'importance de la conductivité de surface dans les mécanismes de transport, déjà vue dans le cas du monocristal et exaltée dans le cas des nanostructures, compte tenu de l'importance du rapport surface/volume. En outre, ces résultats concernent des mesures de transport I(V) sur des nanofils uniques dont la forme ne permet pas la réalisation de mesures de type effet Hall qui pourraient nous renseigner sur le dopage dans ces nanofils. Quoiqu'il en soit, si

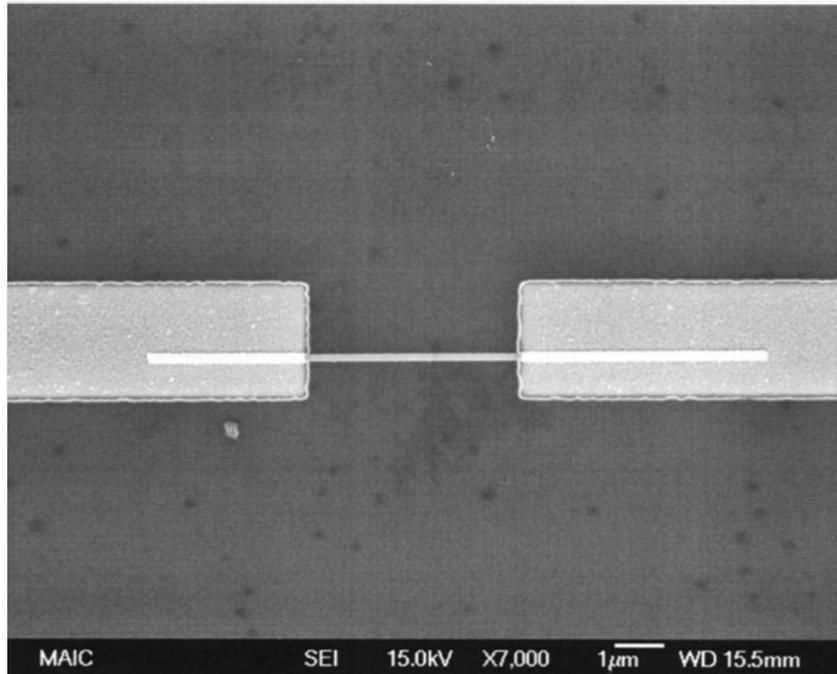


FIGURE 1.12 – Dispositif de mesure de transport électronique pour un nanofil individuel d’après Heo et al. [Heo et al. \(2004\)](#)

la surface a un rôle important dans le cas d’une nanostructure individuelle, on peut se demander quelle sera l’influence de la nanostructuration sur une assemblée de tels objets.

En effet, la nanostructuration des échantillons a une influence bien différente dans le cas de mesures sur des assemblées de nanostructures, car alors les interfaces jouent un rôle prédominant dans le transport électronique en tant qu’étape limitante du transport. Pour illustrer cette propriété, nous allons considérer le cas extrême de nanostructuration, qui est l’assemblée de nanoparticules. Dans ce cas, la résistance de l’ensemble du film ne sera pas la somme des résistances des nanoparticules individuelles, puisque les porteurs vont pouvoir vectoriser le courant en "sautant" d’une nanoparticule à l’autre. Ce mode de transport électronique se nomme le "hopping" et a été introduit dans les années 1960 par Mott [Mott et Davis \(1979\)](#) pour des films désordonnés. Une de ses conséquences est d’invalider les expériences d’effets Hall, ce qui complique singulièrement l’étude du dopage dans les assemblées de nanoparticules.

Effets quantiques Considérons maintenant un système très petit étant sujet à la discrétisation des niveaux d’énergie, et donc au confinement quantique. Le transport électronique dans ce type de système a été étudié par Meulenkaamp et al. [Roest et al. \(2002\)](#) pour des nanoparticules de ZnO de 3,9 nm de diamètre en électrolyse. Le résultat de cette étude montre que le transport électro-

nique s'effectue par les états discrétisés des orbitales moléculaires. Cette étude met en évidence l'importance croissante des interactions coulombiennes au sein des particules en fonction de leur charge, conformément à ce qui est par ailleurs observé pour des nanoparticules semi-conductrices II-VI analogues Yu *et al.* (2004). Dans ce cas, de même que pour les propriétés optiques, nous pouvons voir que la nanostructuration extrême des échantillons, permet aux effets liés au confinement de dominer les propriétés de transport électronique.

1.5 Conclusions et mise en place de la problématique

Comme nous venons de le voir, la diminution de la taille des structures de ZnO a des effets importants sur les propriétés optiques et électroniques. Deux gammes de tailles associées à deux types d'effets peuvent être distinguées :

- lorsque la taille caractéristique de l'échantillon est plus petite qu'une taille critique égale à une dizaine de nanomètre, les propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par les effets de confinement quantiques. Dans ce type de système, à un diamètre caractéristique de 3 nm, les atomes de surface représentent environ la moitié des atomes composant les nanoparticules. Il est alors difficile de définir une taille sans définir proprement une surface.
- inversement, dans des nanopiliers, des grosses nanoparticules, ou des films nanostructurés à des échelles supérieures à cette taille critique, les propriétés optiques et électroniques sont surtout influencées par la surface et la cristallinité, et donc dépendent fortement du procédé de synthèse utilisé. Nous avons vu par exemple que selon le procédé de synthèse, des nanoparticules de même taille avaient des propriétés optiques différentes. Nous pouvons donc conclure dans ce dernier cas que les propriétés intrinsèques aux nanoparticules de ZnO restent imprécises.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Leurs propriétés optiques et électroniques sont donc fortement influencées par leur surface et leur cristallinité. Afin de nous affranchir autant que possible de l'influence des défauts sur les propriétés des nanoparticules de ZnO, nous nous sommes attachés dans un premier temps à synthétiser des nanoparticules de qualité optimale. Ces nanoparticules de ZnO modèles ont été synthétisées à l'aide des moyens du PLYRA², qui permettent d'obtenir d'une part une bonne qualité de surface grâce à la reconstruction des surfaces libres en ultra haut vide, et d'autre part

2. PLateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats. Center commun comprenant trois réacteurs de synthèse Low Energy Cluster Beam Depositor. contact : <http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/>

de bonnes stoechiométrie et cristallinité grâce à une synthèse hors équilibre thermodynamique par Low Energy Cluster Beam Depositon (LECBD). Ces nanoparticules modèles peuvent dès lors être considérées comme des nanomonocristaux. L'étude de leurs propriétés optiques et électroniques nous renseignera donc sur les propriétés intrinsèques de nanoparticules de ZnO.

Chapitre 2

Synthèse et morphologie des nanoparticules de ZnO

2.1 Introduction

Une étude rigoureuse des propriétés physiques suppose une connaissance optimale des objets étudiés. Ceci est d'autant plus vrai dans le cadre de l'étude de nano-objets. En effet, la diminution de la taille des objets considérés jusqu'au nanomètre implique des effets pouvant intervenir sur les propriétés électroniques, physico-chimiques ou structurales. Dans ce chapitre, nous nous attellerons donc à caractériser le mieux possible nos nanoparticules (NPs) et les films minces formés par une assemblée de nanoparticules, afin de pouvoir ensuite discuter leurs propriétés électriques et optiques. Pour cela, nous présenterons dans un premier temps les bases théoriques de notre méthode de synthèse, la Low Energy Cluster Beam Deposition (LECBD), avant d'aborder une brève description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette thèse. Nous verrons ensuite comment caractériser et améliorer la qualité des NPs produites jusqu'à la rendre optimum. Enfin, nous examinerons les phénomènes de croissance pouvant être mis en jeu dans une couche mince composée d'agrégats de ZnO.

2.2 La LECBD, une méthode de synthèse originale et polyvalente

La LECBD est une technique permettant de synthétiser des NPs par voie physique. La principale caractéristique de cette technique est que les NPs sont synthétisées hors équilibre thermodynamique grâce à des taux de trempe pouvant atteindre $10^{10} K.s^{-1}$. Nous verrons dans un premier temps comment on peut décrire théoriquement les processus menant à la nucléation des nanoparticules hors équilibre

thermodynamique ainsi que leurs conséquences sur les NPs de ZnO, avant de décrire brièvement les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse.

2.2.1 Un brin de théorie

2.2.1.1 Généralités

La LECBD repose sur la condensation d'un plasma très chaud lors d'une trempe adiabatique. Les atomes chauds composant le plasma forment alors des gouttelettes de matière de la même façon que des gouttes d'eau dans un cumulo nimbus. Ce processus est décrit d'abord par la théorie de la nucléation hétérogène, dont nous rappellerons ici quelques bases, puis par la thermodynamique des jets moléculaires supersoniques qui ne sera pas abordée ici. En effet, les principales conséquences d'une synthèse hors équilibre interviennent lors des premières étapes de la nucléation. C'est la phase dite de germination. Cette phase est critique car en fonction de leur temps de vie, les complexes formés par la collision entre deux atomes vont pouvoir donner naissance à un germe stable pour la nucléation et donc, plusieurs étapes d'accrétion plus tard, à une nanoparticule.

La stabilisation des germes de nucléation n'est pas systématique car, lors de leur collision, les atomes conservent suffisamment d'énergie pour sortir du puits de potentiel du dimère et donc se dissocier. Il va donc falloir les refroidir suffisamment vite pour qu'ils puissent se stabiliser et initier la nucléation, comme l'illustre l'équation 2.1 pour deux atomes quelconques A et B.



où $(AB)^*$ est le complexe dans son état excité. La stabilisation des complexes peut se faire par différents moyens (rayonnement, fusion ...), mais nous nous contenterons ici de décrire brièvement le transfert d'énergie qui a lieu par collision avec le gaz porteur et par redistribution de cette énergie selon les degrés de liberté de la molécule. Pour ce faire, nous allons considérer que le temps de vie d'un complexe est inversement proportionnel à la quantité k définie comme suit [Davidovits et Faist \(1981\)](#) :

$$k = \nu \cdot \left(\frac{E_p}{U}\right)^{s-1} \quad (2.2)$$

où ν est la fréquence moyenne de vibration du complexe (de l'ordre de $10^{12} Hz$), s le nombre de modes vibrationnels par lesquels le complexe peut se stabiliser, E_p l'énergie de liaison des deux atomes concer-

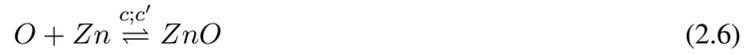
nés, et U l'énergie totale du système. Cette énergie peut être approximée comme étant la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie thermique, soit : $U = E_p + kT$. Si l'on prend par exemple une énergie de liaison de l'ordre de kT , ce qui correspond à un complexe faiblement lié, alors k sera proportionnel à $(\frac{1}{2})^{(s-1)}$. Le temps de vie est alors très faible et la dissociation importante. A l'inverse, si l'énergie de liaison du complexe est de l'ordre de plusieurs eV, le rapport E_p/U sera proche de 1 et le complexe sera plus stable. C'est à ce niveau que vont jouer les collisions avec le gaz porteur puisqu'à chacune de ces collisions, les atomes du gaz porteur repartiront avec une part d'énergie prise au système $\Delta(E)$. Dans ce cas, U s'exprimera comme :

$$U = E_p + kT - \Delta(E) \quad (2.3)$$

Cette part d'énergie sera proportionnelle au rapport de la masse des molécules composant le gaz porteur et de la masse du complexe à stabiliser. Selon le gaz utilisé, on pourra ainsi varier le temps de vie des complexes et donc favoriser plus ou moins la nucléation. L'utilisation d'un gaz porteur lourd entraînera ainsi la création de grosses NPs. L'étape de germination que nous venons de voir est la base de la croissance des NPs par LECBD. Une fois que les germes sont stabilisés, ils s'agrègent lors de la trempe adiabatique subie par l'ensemble (gaz + germes) afin de former des nanoparticules par accréation. La distribution de taille théorique associée à ce type de phénomène est bien décrite par l'équation de Von Schmolukowsky et suit une loi lognormale, ce que l'on vérifie bien expérimentalement [Perez et al. \(1997\)](#), [Melinon et al. \(1995\)](#).

2.2.1.2 Application aux agrégats de ZnO

La caractéristique principale de la LECBD, comparée à d'autres méthodes de synthèse de nanoparticules, est de synthétiser les NPs hors équilibre. Nous allons maintenant utiliser les bases de la nucléation vues précédemment pour voir comment cette synthèse hors équilibre facilite la création des NPs de ZnO. Il est bien connu que lors de la synthèse de matériaux oxydes covalents comme ZnO, la stoechiométrie nominale n'est que rarement respectée. Pour illustrer ce phénomène, considérons la première étape de la croissance des nanoparticules. On a alors :



Les coefficients a , b , c , et d correspondent ici aux taux de création des dimères formés qui pourront être dissociés en fonction des coefficients a' , b' , c' , et d' afin de revenir dans la réaction. Les problèmes rencontrés dans la synthèse physique des nanostructures de ZnO viennent du fait que le dioxygène est une molécule extrêmement stable qui ne se dissociera pas ($d = 1; d' = 0$) et sera pompée hors de la réaction, tandis que la molécule Zn_2 , qui est elle faiblement liée, possède un temps de vie très court et se dissociera ($a = 0; a' = 1$), introduisant un excès de Zn dans la suite de la réaction. A ce stade, la réaction met en jeu deux Zn et deux ZnO et n'est donc d'ores et déjà plus stoechiométrique. Les énergies de liaison de ces deux complexes sont trop petite (Zn_2) et trop grande (O_2) pour pouvoir être notablement modifiées grâce aux collisions avec un gaz porteur. Le fait de se placer hors équilibre thermodynamique ne changera donc pas la donne en ce qui les concerne. Ce n'est pas le cas pour des molécules possédant des énergies de liaison intermédiaires comme ZnO. En effet, à l'équilibre thermodynamique, les deux molécules de ZnO créées peuvent se dissocier avec une probabilité $b = b' = c = c' = 0,5$, ce qui n'est pas le cas de la LECBD ou $b' = c' = 0$. Ainsi, le bilan de la réaction à l'équilibre sera 3 Zn, 1 O et 1 ZnO contre 2 Zn et 2 ZnO pour la LECBD.

Ainsi, la dissociation de la molécule de ZnO créée à l'équilibre réintroduit un atome d'oxygène qui va lui aussi pouvoir se combiner avec un autre oxygène et sortir ainsi de la réaction. Dans le cas d'une synthèse hors équilibre, le collage des atomes de Zn et O refroidis par les collisions avec le gaz porteur est irréversible, ce qui permet de sauvegarder une partie de l'oxygène mis en jeu à chaque étape. La stoechiométrie de ce type d'échantillon en sera alors logiquement améliorée. En réitérant ce processus, on peut calculer approximativement la stoechiométrie dans les deux cas. Si l'on se place à l'équilibre thermodynamique et que l'on considère que la moitié des molécules de ZnO créées perdent leur atome d'oxygène on aboutit à une stoechiométrie de Zn_4O . Des calculs plus poussés ont été réalisés par Patrice Mélinon en tenant compte des sections efficaces de collisions, de la taille des atomes etc... Les résultats de ces calculs donnent $Zn_{3,85}O$ [Tainoff et al. \(2008\)](#), ce qui n'est pas très éloigné des résultats de notre modèle simplifié. Nous allons maintenant déterminer la stoechiométrie dans le cas d'une synthèse hors

équilibre. Le collage des molécules de ZnO étant irréversible dans ce cas, il n'y a pas d'oxygène remis en jeu dans la réaction, et la stoechiométrie ZnO_x est celle des réactifs en présence à la fin de la première étape, soit Zn_2O . En prenant en compte les sections efficaces, on arrive alors à $ZnO_{0,46}$, ce qui est très proche de la stoechiométrie calculée en considérant que l'oxygène moléculaire ne participe pas à la réaction et que toutes les molécules Zn_2 sont dissociées.

Finalement nous pouvons déjà dégager un intérêt notoire à synthétiser des NPs de ZnO dans des conditions hors équilibre thermodynamique. En effet, des approximations simples sur les probabilités de collage entre les atomes lors de la nucléation nous ont permis de calculer la stoechiométrie ZnO_x de particules synthétisées à l'équilibre thermodynamique ($x = 0,26$) et hors équilibre thermodynamique ($x = 0,5$). Ces résultats nous indiquent que l'on gagne 15% d'oxygène lors d'une synthèse hors équilibre, même si la stoechiométrie Zn_2O est encore loin de la stoechiométrie nominale visée.

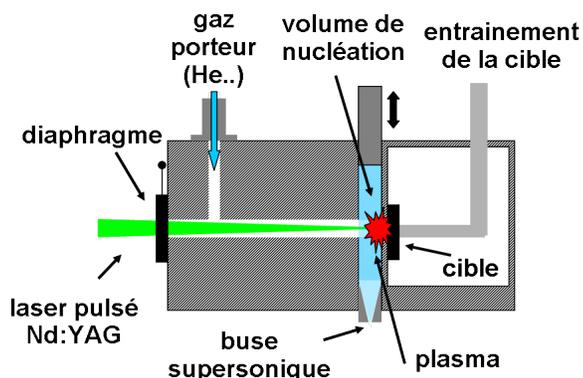


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la source à vaporisation laser

2.2.2 Dispositifs expérimentaux

Maintenant que nous avons vu quelles sont les principales caractéristiques théoriques de la LECBD et leurs conséquences théoriques sur la synthèse des NPs de ZnO, nous allons voir les dispositifs expérimentaux existants au sein de la Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (PLYRA) pour réaliser les agrégats par LECBD. Cette plateforme est le fruit d'une collaboration locale entre trois laboratoires : le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures (LPMCN), le Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire (LASIM) et l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement (IRCE). Nous décrivons ici rapidement les dispositifs de synthèse utilisés lors de cette thèse : d'abord la source à vaporisation laser qui nous permet de synthétiser les agrégats, puis l'ensemble du dispositif de dépôt qui nous permet de les recueillir et de les caractériser in situ.

2.2.2.1 La source à vaporisation laser

La source à vaporisation laser (LVS) utilisée dans cette étude fonctionne sur la base définie par P. Milani et W. de Heer [Milani et deHeer \(1990\)](#). Une cible est ablatée par un laser pulsé à forte fluence afin de former un plasma atomique qui respecte a priori la stoechiométrie du matériau cible. Les atomes composants le plasma subissent alors une trempe en deux temps. Ils sont tout d'abord refroidis par un flux de gaz inerte circulant à l'intérieur de la source. Les atomes composants le plasma commencent alors à s'agréger : c'est l'étape de germination décrite plus précisément au début de ce chapitre. Ensuite, l'ensemble gaz plus plasma subit une détente isentropique à travers une buse supersonique. Cette détente est due à la localisation sur la buse du fort gradient de pression existant entre la source, dans laquelle règne une pression de quelques milliers de Pascal, et l'enceinte, qui est elle pompée à quelques $10^{-5} Pa$. Il est important de noter que compte tenu de la vitesse du jet, ces deux étapes ont lieu quasi instantanément. Le taux de trempe typique de ce type de détente est de $10^8 - 10^{10} K.s^{-1}$.

Le dispositif de source à vaporisation laser (LVS) est schématisé sur la figure [2.1](#). Il est assez compact et est inséré dans une enceinte pompée autour de $10^{-5} Pa$. C'est le premier bloc de notre dispositif de dépôt LECBD. A la sortie de la LVS, la synthèse des agrégats est achevée et les agrégats forment un jet supersonique. La taille des NPs ainsi synthétisées peut varier entre une dizaine et quelques dizaines de milliers d'atomes, en fonction des différents paramètres expérimentaux tels que le volume de la chambre de nucléation ou la nature du gaz porteur. La dispersion en taille des NPs est d'environ 50% et suit une loi lognormale typique des phénomènes d'accrétion. Enfin, on peut noter qu'environ 10% des NPs sont ionisées, et ce indépendamment de leur taille.

2.2.2.2 Dispositifs de dépôt d'agrégats

Une fois les agrégats formés dans la LVS, il s'agit soit de les analyser en phase gazeuse soit de les déposer sur un substrat adéquat. Tous les résultats présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus par dépôt d'agrégats. En effet des expériences de temps de vol, menées en collaboration avec B. Baguenard du LASIM ¹ n'ont données aucun résultats. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point plus avant dans ce chapitre et nous contenterons donc de décrire les dispositifs de dépôt d'agrégats à proprement parler.

Il existe trois dispositifs différents de dépôt d'agrégats au PLYRA dont un est présenté sur la figure [2.2](#). Deux réacteurs permettent de déposer des agrégats sur un substrat quelconque, situé dans une

1. Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire

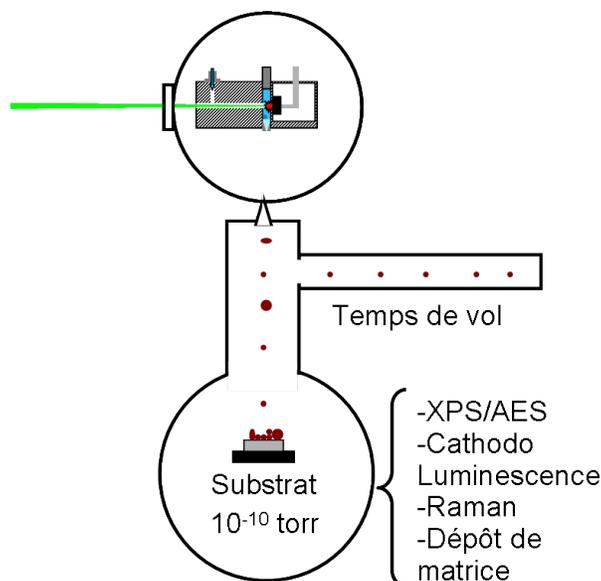


FIGURE 2.2 – Dispositifs expérimentaux de dépôts d'agrégats LECBD et dispositifs de caractérisation in situ (à droite)

enceinte maintenue dans des conditions d'Ultra Haut Vide (UHV) autour de 10^{-8} Pa. La faiblesse de l'énergie cinétique des atomes composant les agrégats, par rapport à leurs énergies de liaison au sein des agrégats, permet aux NPs de ne pas se fragmenter lors de leur arrivée sur le substrat. Les agrégats ainsi déposés en couche mince conservent alors la mémoire des propriétés physiques de leur phase gazeuse. On parle d'effet mémoire des nanoparticules [Melinon *et al.* \(1995\)](#) Les agrégats peuvent ensuite être analysés in situ par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie d'électrons Auger (AES), et cathodoluminescence (réacteur numéro 2) ou spectroscopie Raman (réacteur numéro un). Le réacteur numéro deux est aussi équipé d'un dispositif UHV de dépôt atomique, ce qui nous permet soit de recouvrir les agrégats soit de faire du codépôt. En protégeant ainsi les nanoparticules de la contamination, on peut caractériser les agrégats sur des dispositifs expérimentaux ex situ en conservant les particularités de l'UHV, dès lors que la matrice ne réagit pas avec les agrégats.

2.2.3 Premiers résultats

Nous présentons ici les premiers résultats obtenus pour la synthèse LECBD de nanoparticules de ZnO. Une première remarque qualitative sur la figure 2.3 est que la couleur de la couche obtenue est très sombre. A priori, ceci n'est pas ce que l'on attend pour un semi-conducteur à grand gap comme ZnO qui n'absorbe pas le rayonnement visible. Le film synthétisé ne contient donc probablement pas que du ZnO.

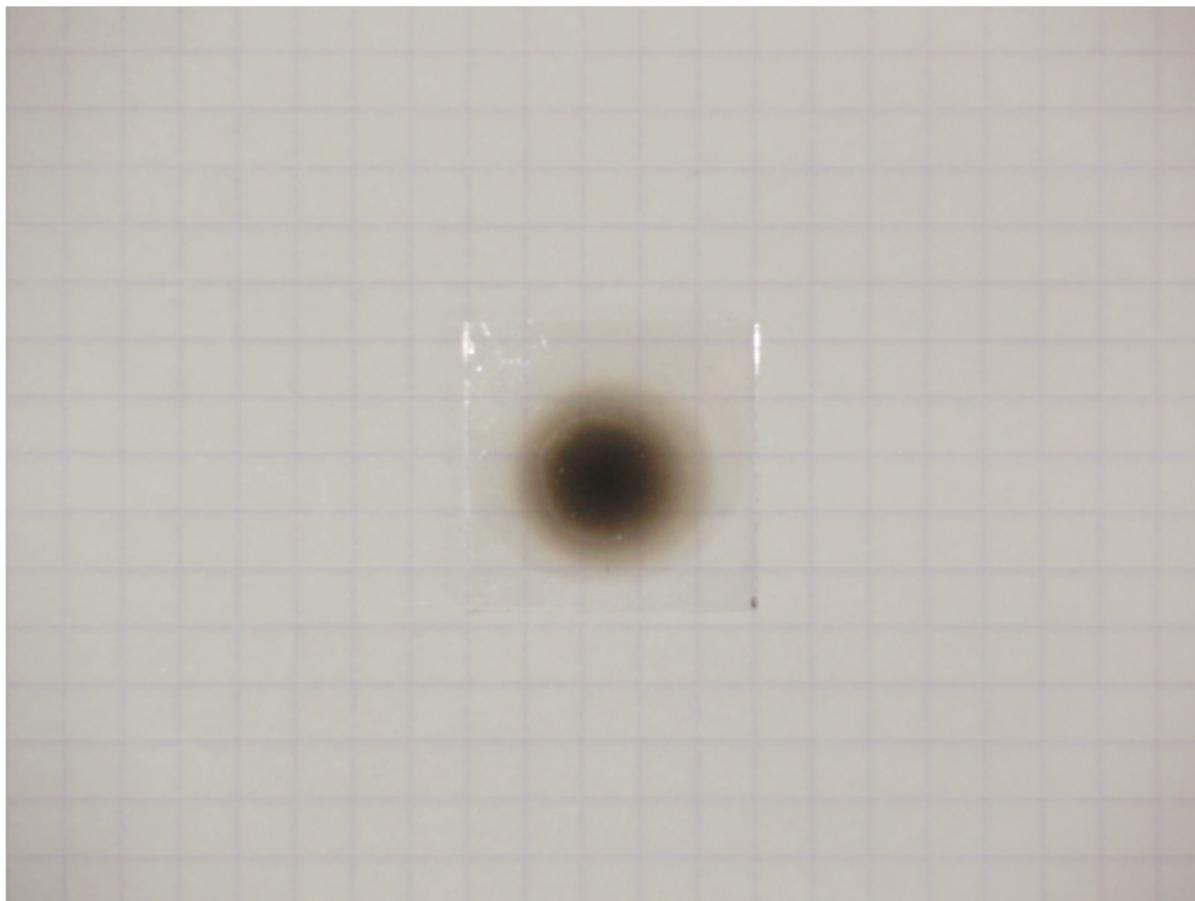


FIGURE 2.3 – Photographie d'un film non stoechiométrique de nanoparticules de ZnO déposé sur un substrat en quartz. La couleur sombre n'est pas celle attendue pour un semiconducteur à grand gap et suggère l'existence d'une phase métallique.

Afin de connaître plus précisément la composition chimique de nos films, nous avons effectué une étude in situ de l'échantillon par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et spectroscopie d'électrons Auger (AES). Ces deux méthodes de spectroscopie analysent l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés du matériau lorsqu'il est bombardé par des rayons X. Une description de ces méthodes étant fournie en annexe, nous nous contenterons ici de retenir les principaux avantages et inconvénients de ces spectroscopies d'analyse chimique. L'XPS permet premièrement d'obtenir la composition chimique des films sur une épaisseur de 3 ou 4 nm avec une précision semi quantitative. Par exemple, sur la figure 2.4, on peut voir que les films d'agrégats de ZnO ne contiennent bien que du zinc et de l'oxygène. En outre, le déplacement de l'énergie des niveaux atomiques en fonction de l'état d'oxydation des atomes permet de différencier les atomes ayant des états d'oxydation différents. Par exemple, (cf figure 2.5), on peut distinguer l'émission de l'état 1s des atomes d'oxygène situés en surface (≈ 533 eV, hydroxyde), de celui dans un environnement massif (531 eV, ZnO). Ceci nous permet de faire la différence entre l'oxygène

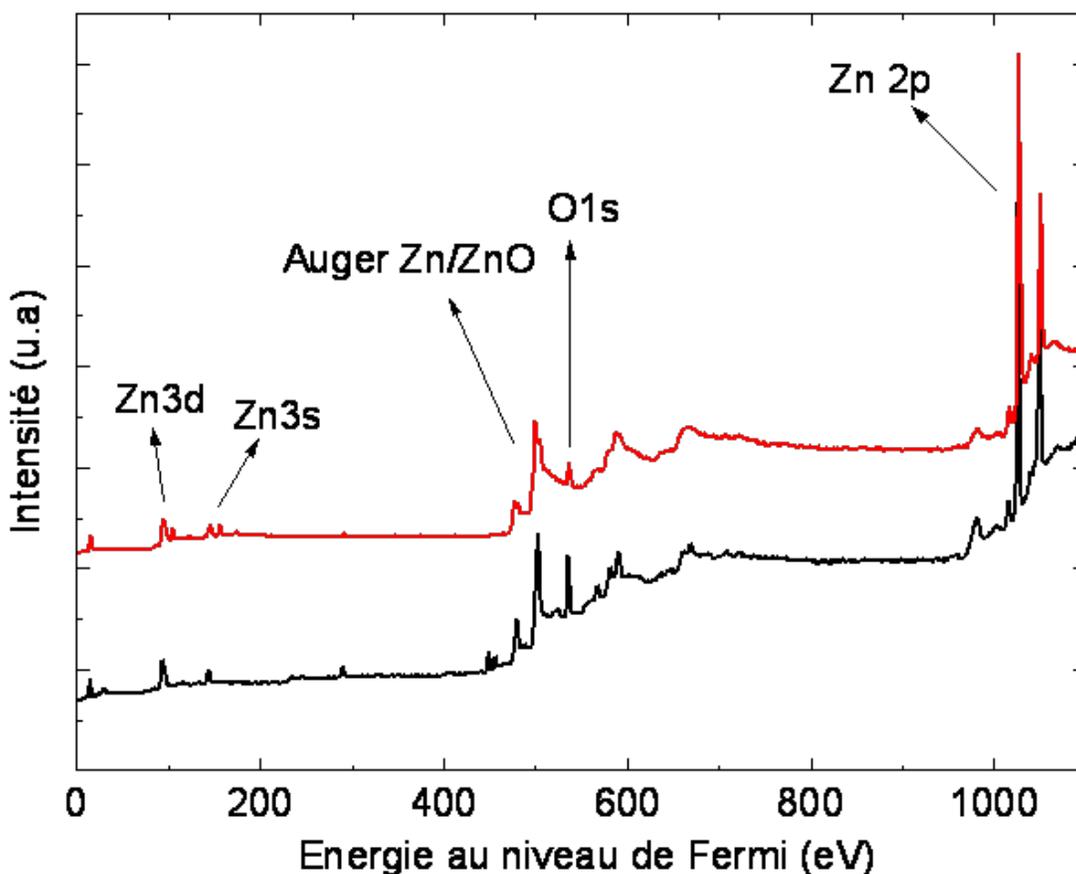


FIGURE 2.4 – Spectre XPS du premier dépôt d'agrégats LECBD (en rouge en haut) comparé à celui de la cible (en noir en bas)

présent dans ZnO et celui présent par exemple dans une pollution hydroxyde de surface. Pour cela, il faut ajuster le pic de l'état 1s de l'oxygène avec deux contributions.

Ce déplacement est intéressant pour connaître l'environnement chimique des éléments en présence mais, comme c'est malheureusement le cas pour l'état 2p du zinc, les différentes contributions dues au déplacement chimique, qui existent toujours, sont parfois trop proches pour être résolues, comme on peut le constater sur la figure 2.5. Il ne nous est donc pas possible de distinguer la présence éventuelle de zinc métallique dans nos agrégats sur la seule foi des spectres XPS du zinc. Une méthode complémentaire pour pallier cette limitation est la spectroscopie Auger (AES) qui, bien qu'étant purement qualitative, présente dans notre cas un avantage majeur comparé à l'XPS. En effet, l'énergie des électrons Auger associés aux transitions LMM des atomes de Zn subit un déplacement de 4 eV quand le zinc est oxydé. Ainsi, bien que le déplacement chimique des pics XPS du zinc nous est inaccessible, l'importance de ce

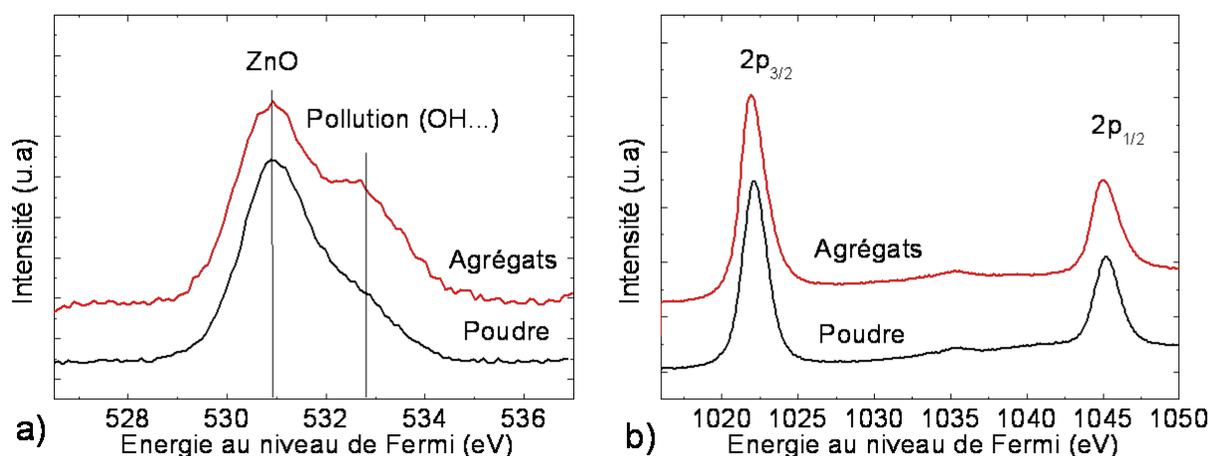


FIGURE 2.5 – Spectres XPS de l'état 1s de l'oxygène (à gauche) b) des états 2p du Zinc (à droite) pour les agrégats (en rouge en haut) et la poudre ayant servi à la fabrication de la cible d'ablation (en noir en bas).

déplacement pour les électrons Auger nous permet d'identifier les phases Zn et ZnO sans avoir recours à une procédure d'ajustement. Sur la figure 2.6, nous avons représenté le spectre AES des agrégats de ZnO (en rouge) comparé au spectre de la cible (en noir) ayant servie à la fabrication des NPs. La comparaison des spectres AES de la figure 2.6 montre clairement l'existence d'une phase ZnO. Cependant, dans le cas des nanoparticules, cette phase est accompagnée d'une phase Zn extrêmement importante comparée à la cible. Finalement, l'analyse quantitative par XPS, obtenue par comparaison de l'aire pondérée des pics correspondant aux états 2p du zinc et 1s dans un état 2- de l'oxygène, nous donne une stoechiométrie ZnO_x avec $x = 0,52$, ce qui est en bon accord avec ce que l'on a précédemment prévu théoriquement.

Enfin, la caractérisation en microscopie électronique en transmission (MET) présentée sur la figure 2.7 nous permet de connaître la distribution en taille et la cristallinité des particules qui diffractent sous le faisceau d'électrons. A grossissement moyen, on réalise un histogramme de taille après avoir isolé les particules grâce à un seuillage de niveau de gris. Ici, cette procédure est rendue particulièrement ardue d'une part par l'agglutination des nanoparticules en amas plus importants d'une vingtaine de nanomètres, et d'autre part à cause du faible contraste inhérent à la faible masse atomique de ZnO. Pour cette étude, nous avons considéré que les "cacahuètes" visibles sur le cliché MET de la figure 2.7 étaient composées de plusieurs nanoparticules. La distribution obtenue suite à l'analyse d'une centaine de NPs suit bien une loi lognormale piquée autour de 6 nm. L'analyse de la transformée de Fourier des clichés de diffraction pris en haute résolution nous permet aussi de conclure que nous sommes bien en présence de nanoparticules de ZnO cristallisées en phase wurtzite. Finalement, si nous avons bel et bien

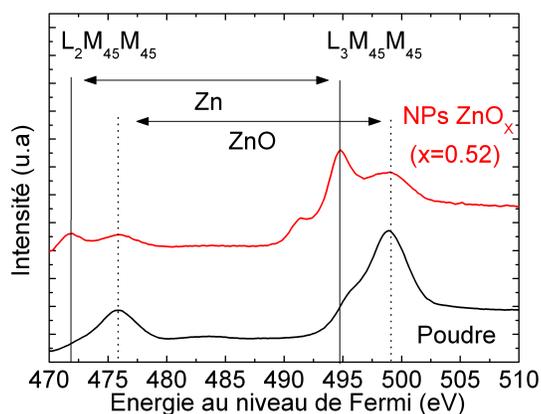


FIGURE 2.6 – Transitions LMM Auger du Zinc d’un film mince d’agrégats de ZnO (en rouge en haut) comparé à la poudre (en noir en bas). Les contributions du zinc dans un environnement métallique (Zn) et oxyde (ZnO) sont indiquées. L’épaule visible à 491 eV est un satellite caractéristique des transitions LMM du zinc dans une phase métallique.

synthétisé des nanoparticules de ZnO, il est clair qu’à ce niveau de l’étude elles ne sont ni les seules ni même majoritaires au sein de l’échantillon.

2.3 Caractérisation et amélioration de la qualité des nanoparticules

Comme nous venons de le voir sur les clichés MET, nous avons entre autres synthétisé des nanoparticules de ZnO. Il est maintenant important de caractériser la qualité de ces nanoobjets. Par qualité, nous entendons ici une bonne stoechiométrie et une bonne cristallinité des nanoparticules. De ce point de vue, le large manque d’oxygène mis en évidence lors de l’étude des spectres XPS/AES montre que la qualité de nos films d’agrégats doit être améliorée. Dans cette partie, nous allons donc étudier deux façons d’introduire de l’oxygène dans notre système afin d’optimiser la stoechiométrie des particules.

2.3.1 Amélioration de la stoechiométrie

2.3.1.1 Introduction d’oxygène après le dépôt d’agrégat

Une première idée pour compenser l’excès de zinc présent dans nos particules est d’utiliser l’oxydation naturelle du zinc. En effet, il est bien connu qu’une couche stable d’oxyde natif se forme à la surface du zinc quand il est exposé à l’air. L’auto-limitation de ce processus d’oxydation est à l’origine de l’emploi du zinc dans les toitures, les avions ou encore les rails d’autoroute. L’épaisseur de la couche

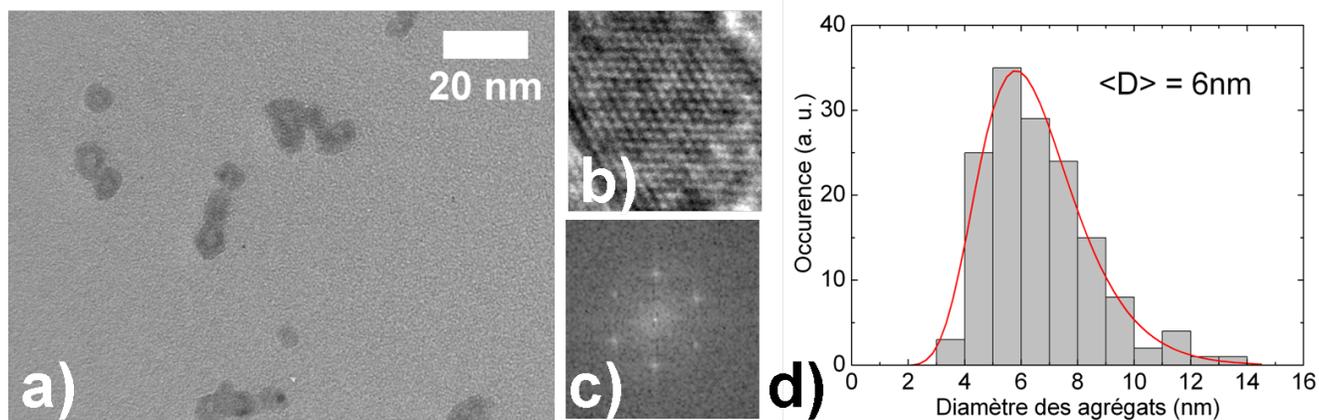


FIGURE 2.7 – a) Image de microscopie électronique en transmission de NPs de ZnO. b) Image haute résolution d'une particule et c) Transformée de Fourier associée. d) Diagramme de taille des NPs et ajustement par une loi lognormale

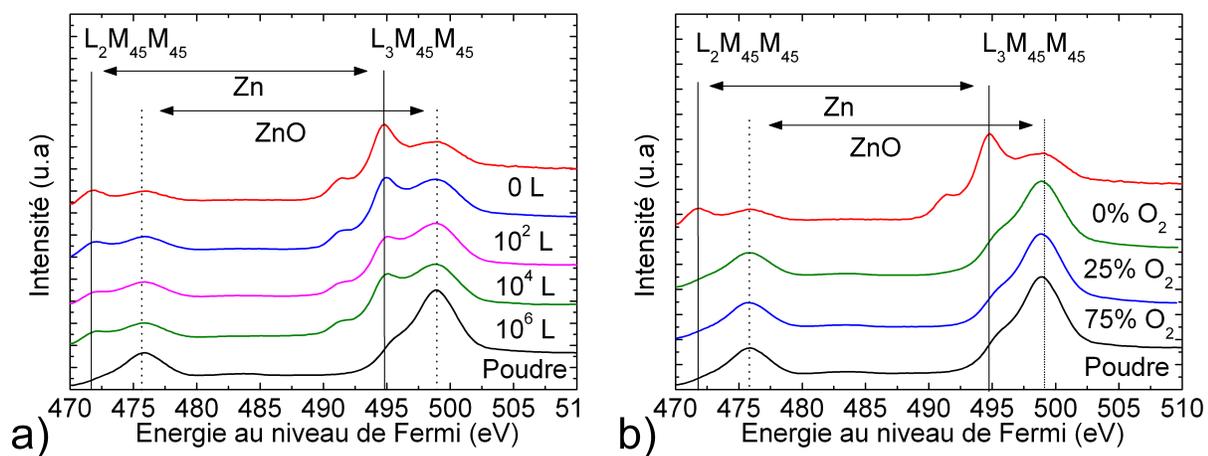


FIGURE 2.8 – Spectres Auger des transitions $L_3M_{45}M_{45}$ des agrégats comparés à ceux de la poudre dans le cas a) d'une introduction d'oxygène après dépôt et b) pendant le dépôt

native de ZnO étant de l'ordre de quelques nanomètres, c'est-à-dire du diamètre de nos NPs, il semble raisonnable d'envisager que l'introduction post dépôt d'oxygène dans la chambre UHV mènera à une oxydation totale du zinc métallique présents dans les NPs. Ce processus devrait être d'autant plus rapide que la petite taille de nos nanoparticules leur assure une réactivité importante. Cette expérience a été menée en introduisant de l'oxygène dans une enceinte UHV à hauteur de 10 à 1 000 000 Langmuirs (L). Lors de l'introduction d'oxygène, la pression de l'enceinte remonte alors dans des proportions raisonnables, ce qui nous permet de laisser les agrégats sous une pression partielle de quelques $10^{-4} Pa$ pendant une vingtaine de minutes, sans endommager trop durablement l'UHV. Notons enfin que pour des raisons techniques il ne nous a pas été possible de chauffer l'échantillon afin d'améliorer la cinétique de l'oxydation.

A priori, les mécanismes menant à l'oxydation de nos nanoparticules sont ceux décrits par la théorie de Mott [Cabrera et Mott \(1949\)](#). L'oxygène s'adsorbe en surface et les cations diffusent vers la surface pour s'oxyder. Dans notre cas, les nanoparticules sont déjà partiellement oxydées et la diffusion des cations via les interstices du réseau de Zn_2O est hors du champ de cette étude. On peut cependant d'ores et déjà remarquer que ce processus d'oxydation implique les défauts de cristallinité du réseau. Quelques soient les mécanismes d'oxydation à l'échelle des atomes, on observe très bien sur les spectres AES de la [figure 2.8](#) l'oxydation des nanoparticules, puisque le pic Auger caractéristique de la phase métallique du zinc situé à 495 eV diminue. On peut constater sur la [figure 2.9](#) que cette oxydation implique une amélioration de la stoechiométrie. Il ne nous a cependant pas été possible de retrouver la stoechiométrie de la cible en des temps de réaction raisonnables, même en introduisant des quantités importantes d'oxygène. Finalement, l'exposition d'une couche d'agrégats à de l'oxygène en environnement contrôlé permet une oxydation partielle de la phase métallique des NPs ainsi qu'une amélioration de la stoechiométrie de la couche, mais ne permet pas de retrouver la qualité du matériau pur.

2.3.1.2 Introduction d'oxygène pendant le dépôt d'agrégats

Une autre approche est d'introduire de l'oxygène directement dans la source à vaporisation laser. Pour cela, on mélange l'oxygène à l'hélium et on introduit l'ensemble dans la source. Dans ce cas l'oxygène participe à la synthèse des agrégats en tant que gaz porteur réactif. Sur la [figure 2.8](#), nous présentons les spectres XPS/AES ainsi obtenus pour différentes pressions partielles d'oxygène dans le gaz porteur. Il est clair que les spectres AES des couches d'agrégats et ceux de la cible sont très proches, ce qui indique que la phase métallique dans l'environnement des atomes de zinc a disparu. L'analyse des spectres

XPS montre finalement que les NPs synthétisées avec 25% d'oxygène dans le gaz porteur sont bien stoechiométriques.

Finalement, nous avons vu ici deux moyens simples d'améliorer la stoechiométrie des agrégats de ZnO. Les différentes stoechiométries obtenues sont rassemblées sur la figure 2.9. Si l'oxydation post dépôt des agrégats améliore la stoechiométrie, il est clair que seule l'introduction d'oxygène pendant la synthèse permet de retrouver la stoechiométrie nominale ZnO pour les nanoparticules et les couches minces formées par leur assemblée.

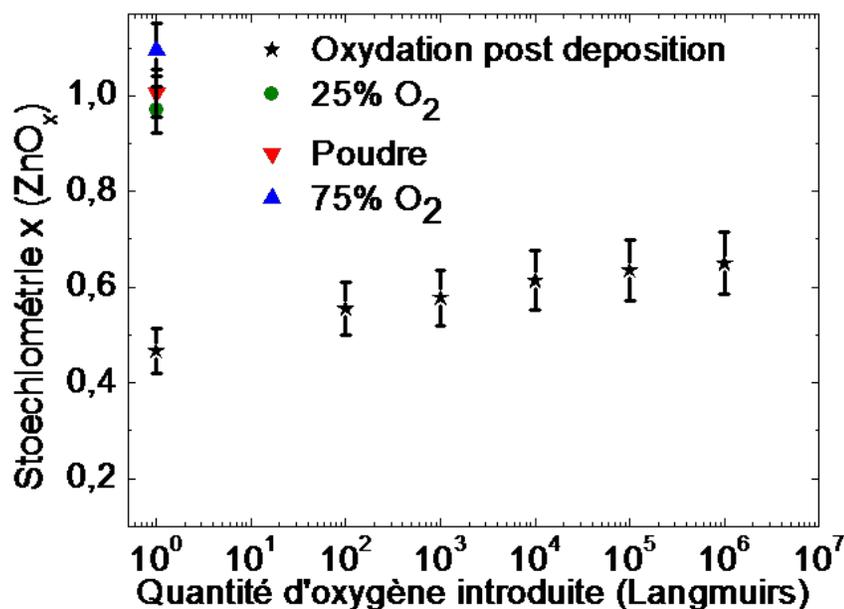


FIGURE 2.9 – Récapitulatif de la stoechiométrie déduite des spectres XPS de différentes couches d'agrégats comparées à la poudre. * correspond à la stoechiométrie obtenue pour différentes quantités d'oxygène introduites post dépôt, O et Δ à différentes proportions d'oxygène introduites dans le gaz porteur et ▽ à la poudre.

L'apport de l'introduction d'oxygène est confirmé par une étude en diffraction aux rayons X de couches d'agrégats synthétisés avec différentes quantités d'oxygène dans le gaz porteur, et possédant donc différentes stoechiométries. La diffraction aux rayons X (DRX) est un moyen de connaître la cristallinité et la taille des domaines cristallins composant une couche d'agrégats. L'appareil et le principe de la mesure étant décrits en annexe, nous ne parlerons ici que des résultats des mesures. On peut voir sur la figure 2.10 que le signal correspondant aux pics les plus intenses de ZnO est largement supérieur dans le cas d'une couche synthétisée avec oxygène que dans celui d'une couche synthétisée sans oxygène de même épaisseur (ici 100 nm pour les trois films). Cela indique que la quantité de domaines diffractant, et donc la cristallinité des films, est augmentée par l'ajout d'oxygène dans le gaz porteur. D'autre part

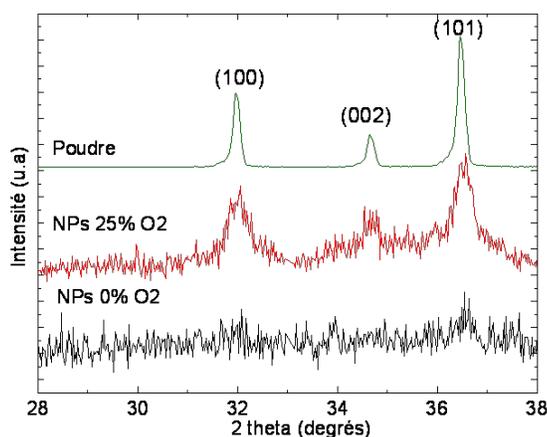


FIGURE 2.10 – Spectres de diffraction de couches minces d’agrégats de ZnO de 100 nm d’épaisseur, réalisées avec différentes proportions d’oxygène dans le gaz porteur, comparés à celui de la poudre.

les rapports d’intensité des pics de diffraction de la couche nanostructurée sont les mêmes que pour la poudre, ce qui indique que l’assemblage des nanoparticules en couches minces ne se fait pas selon une direction préférentielle.

La DRX permet aussi de remonter à la taille des domaines cristallins composants les films de nanoparticules. Pour ce faire, les pics de DRX sont généralement ajustés par une distribution pseudo voigt (PV), qui est une somme pondérée de distributions gaussienne et lorentzienne. La largeur à mi-hauteur des pics ainsi ajustés permet, via la formule de Scherrer, de remonter à la taille moyenne des domaines cristallins composant le film. La taille des nanoparticules synthétisées avec oxygène ainsi déduite de la DRX est très supérieure à ce que les observations en MET des NPS synthétisées sans oxygène indiquent, à savoir une distribution de taille centrée autour de 6 nm. En effet, la taille des domaines sondés, qui est déduite par la formule de Scherrer, est de 23 nm pour les NPs synthétisées avec 25% d’oxygène. Par ailleurs, un léger décalage dans la position des pics vers les angles importants indique qu’une infime contraction du paramètre de maille, probablement due à la compensation par le réseau de la pression de Gibbs, a lieu dans les NPs.

L’introduction d’oxygène dans le gaz porteur permet donc une amélioration de la stoechiométrie et de la cristallinité des nanoparticules de ZnO que nous pourrions considérer dès lors comme des nano-objets de bonne qualité. Dans la suite de ce mémoire, lorsque cela ne sera pas précisé, nous désignerons par nanoparticules de ZnO des agrégats de ZnO synthétisés avec 25% d’oxygène dans le gaz porteur. Nous allons maintenant étudier la morphologie des NPs et des couches minces, et plus particulièrement

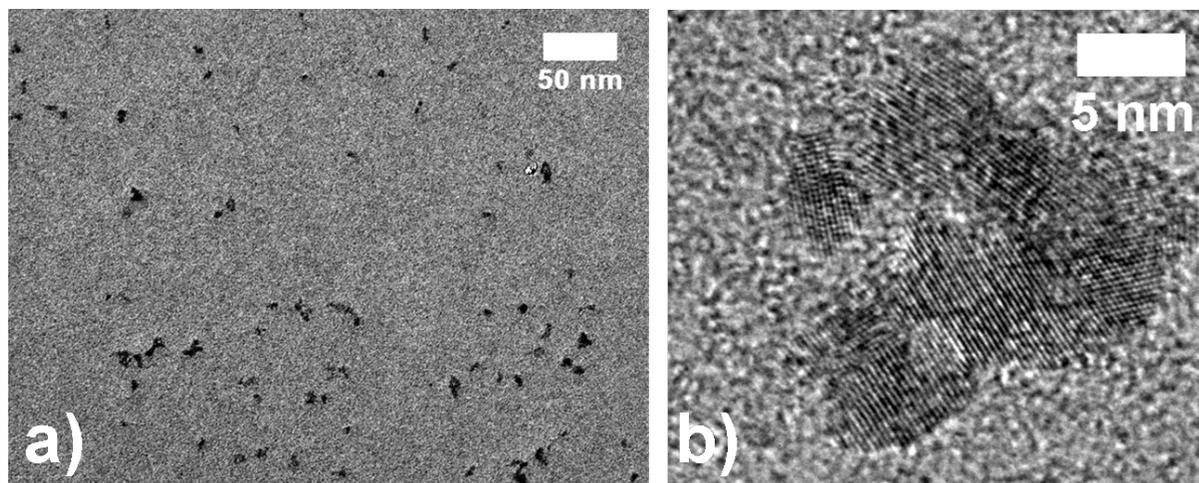


FIGURE 2.11 – Clichés de microscopie électronique en transmission de NPs de ZnO à a) faible grossissement et b) fort grossissement. A fort grossissement, on note la non cohérence des plans cristallins composants l'amas de NPs

chercher à comprendre l'origine de la formation de ces gros domaines cristallins d'une vingtaine de nanomètres que nous venons d'identifier en DRX.

2.4 De la nanoparticule unique au film mince

Comme nous l'avons vu précédemment, la taille des particules individuelles analysées en MET est environs trois fois plus petite que la taille moyenne des nanoparticules déterminée sur l'ensemble de l'échantillon par DRX. Il est donc clair que les films minces ne doivent pas être considérés comme une assemblée de nanoparticules individuelles mais comme un autre type d'échantillon présentant ses propres propriétés morphologiques. Dans cette partie, nous étudierons d'abord les propriétés morphologiques des NPs individuelles puis celles des films minces. Nous verrons ensuite quels mécanismes sont susceptibles d'intervenir dans le passage des NPs au film résultant de leur assemblage.

2.4.1 Morphologie des nanoparticules diluées

La taille des nanoparticules synthétisées avec oxygène assemblées en films mince est largement supérieure à ce que l'on a pu voir en MET pour des nanoparticules synthétisées sans oxygène. Nous allons donc maintenant étudier ces nanoparticules stoechiométriques, et donc synthétisées avec de l'oxygène, en microscopie électronique afin de vérifier l'augmentation de la taille vue en DRX.

A faible grossissement, la morphologie des NPs de ZnO présentes sur la figure 2.11 est très proche de celle observée sur la figure 2.7 lors d'une synthèse sans ajout d'oxygène. La présence d'amas de nanoparticules ne peut être causée par la diffusion des nanoparticules à cause de la faible dilution de l'échantillon et du caractère non diffusant du substrat, ici en carbone amorphe.

Ces amas se forment donc dans le jet d'agrégats. La formation de tels amas a déjà été étudiée dans le cas d'agrégats métalliques *Alayan et al.* (2006). Si la température de fusion des NPs est faible, la formation en vol de ces amas peut donner lieu à de la coalescence, c'est-à-dire à la fusion des nanoparticules présentes au sein d'un amas. Cette coalescence pourrait expliquer l'augmentation de la taille des domaines cristallins observée en MET. Cependant, compte tenu de la température de fusion élevée de ZnO, cette coalescence n'est pas attendue dans notre cas.

La vérification de l'absence de coalescence sur les clichés à haute résolution est par ailleurs délicate car les nanoparticules composants les amas coalescent rapidement sous le faisceau d'électrons, fortement focalisé à haute résolution. L'analyse de bon nombre de clichés montre que ces amas ne sont pas cohérents du point de vue cristallographique. Même s'il est tout à fait possible d'imaginer que quelques nanoparticules aient coalescées au sein des amas cela ne peut pas expliquer le signal important obtenu en DRX et relatif à des domaines cristallins d'une vingtaine de nanomètres. Notons enfin qu'aussi bien au sein des amas de nanoparticules que sur les nanoparticules individuelles, nous n'observons pas de défauts étendus comme des macles ou des défauts d'empilement. D'autres expériences doivent donc être réalisées pour comprendre ce phénomène.

Après avoir étudié par microscopie électronique la morphologie d'agrégats uniques, nous allons maintenant nous intéresser à l'analyse d'un film d'agrégats dilués par DRX. Pour ce faire nous avons déposé des nanoparticules stoechiométriques de ZnO conjointement à une matrice de MgO, afin de constituer une couche mince d'agrégats dilués. Le spectre de diffraction d'une telle couche, présenté sur la figure 2.12, est bien caractéristique de la phase wurtzite de ZnO. L'analyse de la largeur des pics de diffraction montre que les agrégats noyés en matrice restent individuels et présentent une distribution de taille centrée autour de 6 nm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en microscopie électronique. Cette étude montre que lors de leur arrivée sur le substrat, les nanoparticules ont une distribution de taille centrée autour de 6 nm. Il est donc clair que l'augmentation de la taille des nanoparticules déposées en couches minces a lieu par assemblage des NPs sur le substrat.

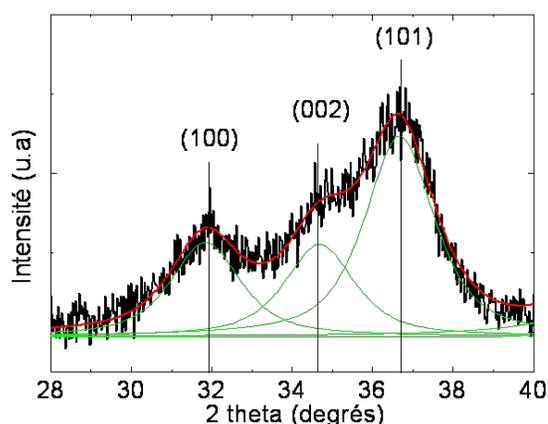


FIGURE 2.12 – Spectre DRX d’un dépôt d’agrégats de ZnO noyés dans une matrice de MgO et modélisé par 3 pseudo voigt. On remarque l’élargissement des pics de diffraction comparé au spectre de la figure 2.10.

2.4.2 Morphologie des nanoparticules assemblées en couches minces

Pour mieux comprendre les mécanismes influant sur la formation de gros domaines cristallins, nous avons réalisé différents types d’échantillons. Nous avons d’abord étudié les variations morphologiques des films minces en DRX, en changeant la taille des nanoparticules présentes dans le jet et la quantité de matière déposée. Nous avons ensuite cherché à croiser les moyens de caractérisation en observant une grille dense de nanoparticules en microscopie électronique en transmission. Enfin, nous avons fait subir à nos films différents recuits afin d’étudier la dispersion de taille des gros domaines présents dans les assemblées de nanoparticules.

On peut imaginer que les gros domaines cristallins présents au sein des couches se forment selon deux types de phénomènes : l’assemblage d’un nombre fixe de nanoparticules ou l’assemblage d’une quantité variable de nanoparticules jusqu’à une taille fixe. Pour étudier ces deux hypothèses, nous avons changé la taille des nanoparticules produites en diminuant le volume de la chambre de nucléation. La

TABLE 2.1 – Résultats de la procédure d’ajustement par des distributions de type pseudo-voigt des spectres DRX de trois échantillons synthétisés avec des chambres de nucléation de volume V (GC150) et $2\sqrt{3}$ (PC60 et PC130), et de différentes épaisseurs équivalentes, soit 150 nm pour GC150, 60 nm pour PC60 et 130 nm pour PC 130.

Volume de la chambre	Epaisseur (nm)	Taille des domaines (nm)	χ^2
V	150	18 nm +/- 0.7 nm	0.001
$2\sqrt{3}$	130	13 nm +/- 1 nm	0.003
$2\sqrt{3}$	60	12.5 nm +/- 1.5 nm	0.002

réduction de ce volume limite le temps de résidence des germes dans la chambre de nucléation et donc le nombre d'étapes d'accrétion donnant lieu aux NPs. Le résultat de cette étude est présenté sur le tableau 2.1 et montre que la taille des domaines cristallins présents dans les films suit la variation attendue de la taille des agrégats en tant que briques élémentaires. On constate en effet que lorsque le volume de la chambre de nucléation est réduit de 1/3, la largeur à mi hauteur des pics de diffraction correspondants aux gros domaines augmente. La diminution de la taille des gros domaines est elle assez nette puisqu'elle correspond à une diminution de taille de 25 – 30% sur chacun des pics visibles. Ce résultat est important car il montre que l'assemblage des nanoparticules sur le substrat se fait entre un nombre donné de nanoparticules et non jusqu'à une taille donnée.

Afin de caractériser une éventuelle variation de la taille des gros domaines en fonction de la quantité de matière déposée, nous avons synthétisé et étudié en DRX des films d'épaisseur variable. Les résultats de cette étude ne montrent aucune variation de la largeur des pics en fonction de la quantité de matière équivalente déposée. Afin de nous en assurer, nous avons ajusté les pics de diffraction avec des distributions pseudo voigt selon la méthode décrite précédemment. Les résultats de ces ajustements, visibles sur le tableau 2.1, confirment qu'il n'y a pas de variation importante des domaines de taille selon l'épaisseur de matière déposée. Par ailleurs, il est difficile d'estimer à partir de quelle épaisseur ces domaines apparaissent, car le rapport signal bruit, inhérent au dispositif expérimental utilisé, rend toute mesure impossible pour des films d'épaisseurs inférieures à 35 nm. En conclusion, nous pouvons donc exclure la possibilité d'un phénomène de croissance continue qui donnerait lieu à une importante variation de taille en fonction de l'épaisseur des couches d'agrégats et privilégier l'assemblage local de quelques nanoparticules.

Par ailleurs, comme la formation des gros domaines cristallins ne dépend pas de l'épaisseur des couches, on peut espérer observer ces grosses NPs en microscopie électronique en transmission sur un dépôt dense de nanoparticules. En effet, le dépôt des nanoparticules étant aléatoire, l'observation d'une monocouche d'agrégats d'une épaisseur équivalente d'environ 5 nm devrait permettre d'observer localement des assemblées de NPs.

A grossissement intermédiaire, on peut constater sur la figure 2.13 a), outre la présence de NPs de 6 nm, la présence éparse de grosses particules régulièrement espacées sur la grille. La taille de ces particules se situant entre 10 et 50 nm, elles pourraient tout-à-fait être la cause de notre signal DRX. Encore faut-il vérifier que ces nanoparticules sont bien constituées de ZnO. En effet, la taille importante de ces particules nous permet difficilement de les faire diffracter sous le faisceau électronique du MET.

Nous avons donc effectué une analyse EDX (Energie Dispersive X-Rays Spectroscopy) avec Claude Esnouf sur le MET Jeol 2010F du CLYME, à l'INSA de Lyon. Les résultats de cette analyse, effectuée avec une taille de sonde de quelques nanomètres, montrent sans ambiguïté que ces grosses particules sont du ZnO.

Par ailleurs, ces NPs de ZnO sont très éparses. On en compte environ une pour plusieurs milliers de nanoparticules de 6 nm. Comme une grosse NP contient environ 200 fois plus d'atomes que les petites particules, on s'attend à ce que leur participation au spectre de diffraction soit mineure. Il est cependant difficile de conclure sur la seule foi de cet argument. En effet, nous ne savons pas dans quelle mesure la proportion de ces grosses NPs peut varier pour des couches plus épaisses. Néanmoins, l'observation des clichés de microscopie présentés sur la figure 2.13 a) montre que ces nanoparticules sont présentes dans le jet d'agrégats. En effet on peut voir sur cette figure que ces grosses NPs sont relativement isotropes, ce qui soulève deux problèmes. Tout d'abord, on s'attend à ce qu'une nanoparticule résultant de l'assemblage d'une quantité fixée de petites nanoparticules très refractaires déposées sur un substrat ait une forme plutôt anisotrope. D'autre part, la création d'une nanoparticule isotrope de 40 nm impliquerait l'assemblage d'environ 300 petites NPs sur le substrat, ce qui laisserait une zone vide autour de la grosse nanoparticule. Les grosses nanoparticules observées sur cette grille de microscopie sont donc présentes dans le jet d'agrégat, et, par voie de conséquence, dans l'échantillon dilué en matrice. Ces nanoparticules ne peuvent dès lors pas être responsables de l'augmentation de la taille observée en DRX. Ces grosses nanoparticules sont probablement des petites nanoparticules redéposées sur la cible puis recuites et arrachées par le laser d'ablation.

L'analyse des clichés de microscopie à transmission de ces assemblées de NPs nous renseigne aussi sur la morphologie des couches. Par exemple, on peut observer sur la figure 2.13 b) que les couches d'agrégats sont très poreuses, puisque des structures d'environ de 30 nanomètres sont synthétisées lors du dépôt d'une épaisseur équivalente de seulement cinq nanomètres de matière. Cette porosité, en partie inhérente au dépôt aléatoire de nanoparticules, est dans notre cas renforcée par à la formation en vol d'amas désordonnés de nanoparticules.

L'observation à haute résolution, dont un cliché est visible sur la figure 2.13 c), nous renseigne quant à elle sur la taille des domaines cristallins présents au sein d'une assemblée locale de nanoparticules. La plupart des domaines cristallins présents diffractent sous le faisceau du MET, ce qui confirme d'abord la bonne cristallinité des NPs synthétisées. On peut aussi observer sur ce cliché l'absence de défauts étendus à la frontière entre les nanoparticules.

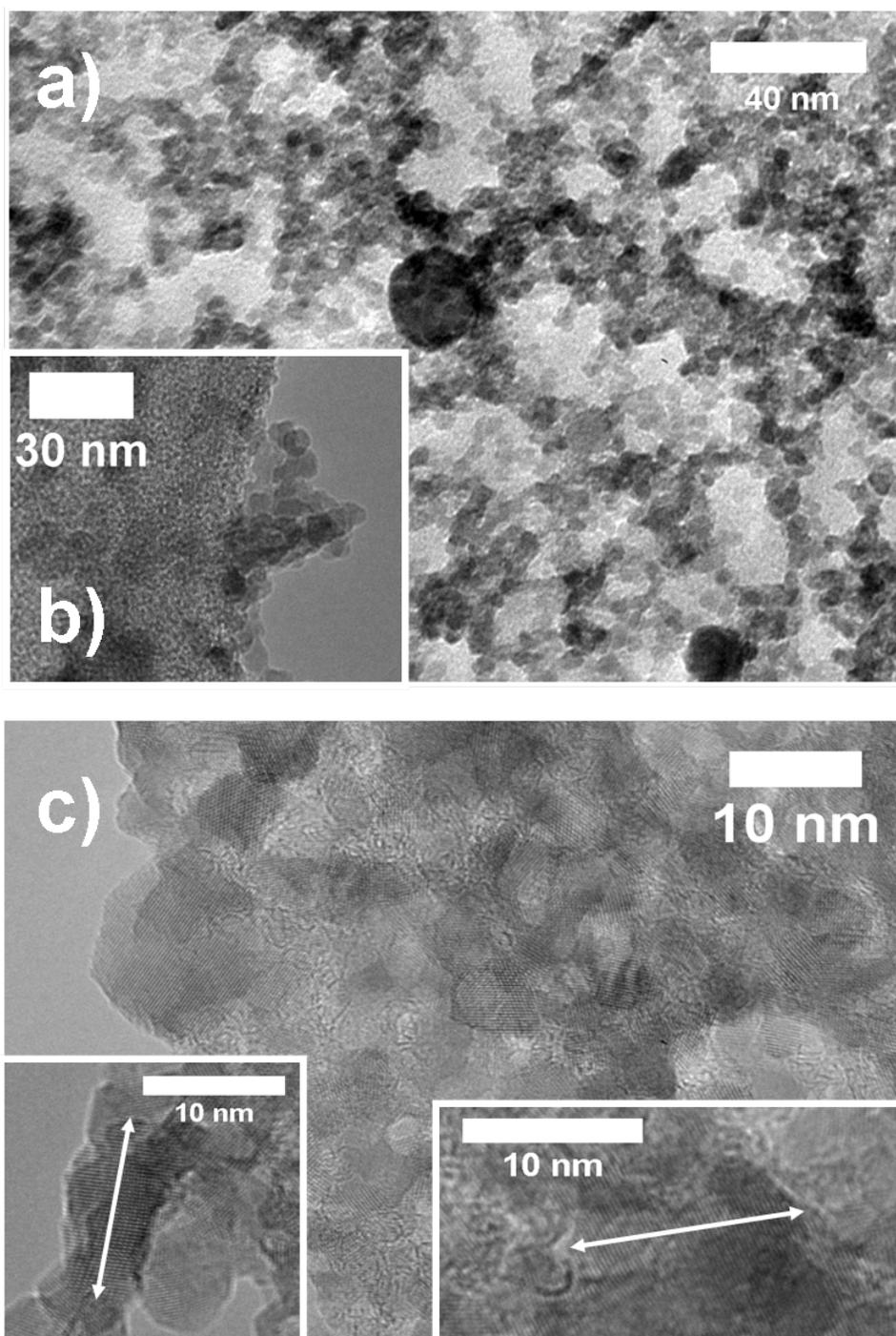


FIGURE 2.13 – Clichés de microscopie électronique d'un dépôt dense d'agrégats de ZnO à différents grossissements. a) on note la présence de grosses nanoparticules éparses. b) La formation d'amas au sein du jet d'agrégat favorise la formation de couche très poreuse. c) Image à haute résolution d'une assemblée d'agrégats. La majorité des nanoparticules diffractent sous le faisceau ce qui confirme la bonne cristallinité de nos NPs qui ne semble pas contenir de défauts de cristallinité étendus comme des défauts d'empilements. Enfin, on peut distinguer la présence de deux domaines cristallins d'une quinzaine de nanomètre qui pourraient être les gros domaines recherchés.

Enfin, on peut observer sur ce cliché deux zones où les plans cristallins sont cohérents sur une distance de l'ordre de quinze nanomètres. Dans les deux cas, ces domaines de cohérence sont anisotropes, ce qui suggère qu'ils pourraient être les gros domaines recherchés. Ces domaines sont cependant loin d'être majoritaires comparés aux petites NPs. Ce dernier point est délicat, car ici on ne peut pas comparer réellement les images MET et les spectres DRX. En MET, les gros domaines cohérents sont observés dans une assemblée de quelques nanoparticules les unes sur les autres, la majorité des autres nanoparticules restant diluées. Or, comme l'utilisation du MET nous impose de travailler avec des échantillons très minces, et on ne peut malheureusement pas observer les grilles plus épaisses qui nous permettraient de comparer les résultats obtenus en MET avec la DRX.

Il est intéressant d'étudier la dispersion en taille des grosses nanoparticules, et plus particulièrement son lien avec celle des nanoparticules diluées. En effet, les pics de diffraction visibles sur les spectres DRX des nanoparticules assemblées en couches minces de la figure 2.14 présentent "un pied" important. Ce "pied" est lié à la partie Lorentzienne de la fonction pseudo voigt utilisée pour ajuster les pics de diffraction. Cette fonction Pseudo Voigt est une somme pondérée de fonction Lorentzienne et Gaussienne dans laquelle la partie Lorentzienne modélise la dispersion en taille des domaines diffractant. L'importance du "pied" des pics observés montre donc que les couches minces de nanoparticules de ZnO présentent une importante dispersion en taille.

Cette dispersion peut être pénalisante car elle nous donne une incertitude sur la taille des objets sondés. Afin de la réduire, nous avons effectué une série de recuits. La figure 2.14 présente les spectres de diffraction X d'une couche mince de nanoparticules de ZnO stoechiométriques d'une vingtaine de nanomètres avant et après un recuit de 2h à $900K$ sous un flux d'oxygène. Dans ces conditions, le recuit n'implique pas une augmentation de la taille moyenne des domaines cristallins mais plutôt un affinement de la distribution de taille de ces domaines. Cet affinement est visible sur la figure 2.14. Les paramètres obtenus grâce à l'ajustement des pics de diffraction par une fonction Pseudo Voigt sont quant à eux récapitulés sur le tableau 2.2. Il est intéressant d'observer ici la variation du paramètre μ lorsque la couche est recuite. Ce paramètre, qui régit la proportion des fonctions Gaussienne et Lorentzienne au sein de la fonction Pseudo Voigt, passe d'une valeur proche de $\mu = 1$, qui correspond à un ajustement 100% Lorentzien, à une valeur de $\mu = 0,24$, qui correspond à une participation Lorentzienne de 25%. Comme le recuit n'implique pas une augmentation de la taille des domaines, l'affinement des pics de diffraction semble plutôt lié à la coalescence de nanoparticules plus petites présentes au sein de la couche. Ceci est cohérent avec les observations faites en MET, qui montrent une coalescence rapide des petites NPs sous le faisceau d'électrons. Cette coalescence reste cependant surprenante compte tenu de la température de

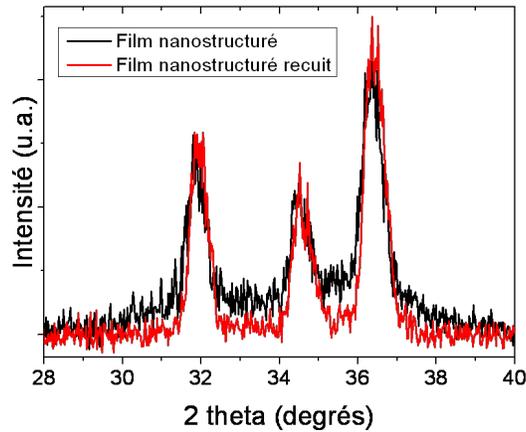


FIGURE 2.14 – Spectres DRX d’une couche mince de NPs avant et après recuit 2h à $900K$ sous oxygène. La largeur à mi hauteur des pics de diffraction reste semblable, ce qui montre que la taille des domaines cohérents n’augmente pas. Par contre on remarque que le "pied" des pics de diffraction de l’échantillon non recuit disparaît une fois recuit, ce qui dénote un affinement de la dispersion en taille des domaines cristallins.

fusion élevée de ZnO, soit $T_{fusion} = 2248K$. Une possibilité serait que le recuit sous oxygène active des reconstructions de surface favorables à une fusion des petites NPs. Enfin, des recuits ont été effectués jusqu’à des températures de $1273K$ en utilisant des substrats d’alumine et de silice mais dans ces cas, la quasi disparition du signal de diffraction ainsi que l’apparition de pics mixtes substrat/ZnO rendent ces spectres inutilisables. Finalement, nous avons vu qu’il était possible d’affiner la distribution de tailles des grosses NPs composant les couches minces en recuisant les couches sous oxygène à des température relativement modérées.

Nous venons de voir que lors d’un recuit, la distribution de taille des grosses NPs s’affine grâce à la coalescence des nanoparticules plus petites composant le film. Il est intéressant de comprendre d’où proviennent ces plus petites nanoparticules. En effet, nous avons vu que les grosses nanoparticules étaient formées sur le substrat par auto-assemblage d’un nombre fixé de petites nanoparticules. Les petites NPs qui coalescent sont donc très probablement des nanoparticules de 6 nm, qui constituent la brique de base

TABLE 2.2 – Résultats de la procédure d’ajustement des spectres DRX d’une couche mince de 150 nm d’épaisseur avant et après recuit 2h à 900 K.

Recuit	Taille (nm)	mu	χ^2
non recuit	18 nm +/- 0.7 nm	1	0,0026
recuit 2 h à 900 K	18,6 nm +/- 1 nm	0,24	0,0017

des échantillons. Dans ce cas il est pertinent d'ajuster les spectres de DRX par plusieurs distributions de taille, la première centrée autour de 6nm, la deuxième autour de 12 nm et ainsi de suite. Cette approche, développée de façon plus complète en annexe, semble cohérente mais elle est difficile à vérifier compte tenu du rapport signal/bruit important de nos spectres de diffraction et du nombre important de paramètres engendrés par les multiples distributions de taille.

2.4.3 Discussion : Croissance par auto-assemblage dans les films minces

Nous venons de mettre en évidence un phénomène d'auto-assemblage des nanoparticules de ZnO synthétisées par LECBD et assemblées en couches minces. Nous allons maintenant discuter des phénomènes à l'origine de cet assemblage et plus particulièrement du rôle des interactions dipolaires au sein des nanoparticules. Une nanoparticule de ZnO présente en effet deux types de dipôle : un dipôle de volume inhérent à la phase cristalline wurtzite, et un dipôle de surface, qui résulte de l'interaction entre les plans libres $(000\bar{1})$ terminés par des atomes d'oxygène, chargés négativement, et les plans libre (0001) terminés par des atomes de zinc, chargés positivement. Si le dipôle de volume, à l'origine des propriétés piézoélectriques de ZnO, est relativement faible, le dipôle de surface peut lui être important. Cette propriété décrite en introduction est à l'origine de la croissance anisotrope de bon nombre de nanostructures de ZnO. On peut alors imaginer que les NPs s'auto-assemblent une fois arrivées sur le substrat afin de diminuer ces interactions en coalesçant. Cette hypothèse est séduisante mais demande à être vérifiée expérimentalement. Ainsi, des études sont actuellement en cours pour déposer des NPs sous un champ électrique intense qui favoriserait une orientation d'auto organisation pour les NPs.

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques de la LECBD et montré comment une synthèse hors équilibre thermodynamique pouvait faciliter la création de NPs de ZnO de bonne qualité. Dans un second temps, nous avons vu comment améliorer encore cette qualité jusqu'à la rendre optimum grâce à l'ajout d'oxygène dans le gaz porteur. Enfin, nous avons étudié la morphologie des NPs de ZnO et des couches minces formées par leur assemblée. Si les NPs individuelles ont une morphologie habituelle pour des NPs synthétisées par LECBD, les couches minces qu'elles forment ne respectent pas intégralement l'effet mémoire et comportent des NPs d'une vingtaine de nanomètres. Ces particules sont le résultat d'un phénomène d'auto-assemblage des NPs qui a lieu sur le substrat. Cet auto-assemblage

a lieu localement entre un nombre donné de nanoparticules. L'hypothèse d'une auto organisation des NPs en vue de diminuer les instabilités induites par l'existence de plans polaires est avancée, mais sa confirmation demande de nouvelles expériences.

Chapitre 3

Propriétés de luminescence des nanoparticules de ZnO

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés électroniques des films nanostructurés de ZnO par spectroscopie de luminescence. Le principe de cette spectroscopie est simple, il s'agit d'exciter un électron de la bande de valence avec un photon suffisamment énergétique pour le promouvoir dans la bande de conduction. Cet électron va alors pouvoir se recombiner radiativement car le gap de ZnO est direct. Comme nous l'avons vu au chapitre un, cette luminescence reflète à la fois les propriétés intrinsèques du matériau et celles des défauts présents dans son "gap". Selon la nature de ces défauts deux types de luminescence peuvent être mis en évidence en plus de la luminescence de l'exciton libre, intrinsèque au matériau : la luminescence visible, impliquant les défauts profonds dans la bande interdite du matériau, et la luminescence UV des excitons piégés à des défauts peu profonds.

Comme il a été vu en introduction, les propriétés optiques de ZnO sont en grande partie à l'origine du regain d'intérêt que la communauté des semi-conducteurs porte à ce matériau. Ses propriétés de luminescence ont ainsi été très largement étudiées, dans le matériau massif comme dans les nanostructures. Beaucoup de questions restent cependant ouvertes sur l'origine exacte de la luminescence visible et de certains pics de luminescence excitonique. D'autant plus que, comme nous l'avons vu au chapitre 1, des matériaux à priori semblables peuvent avoir des spectres de luminescence très différents. Dans ce chapitre, nous avons d'abord utilisé la luminescence afin de caractériser les propriétés optiques de nos nanoparticules. A l'inverse, nous avons ensuite étudié l'influence des paramètres expérimentaux, et donc in fine de la qualité des nanoparticules, sur leurs propriétés optiques. Nous avons ainsi pu remonter aux origines controversées de la luminescence visible et de la bande excitonique à 3,31 eV.

Afin de clarifier les résultats obtenus, nous présenterons d'abord une étude de la luminescence visible et plus particulièrement de son rôle de sonde cristalline dans les nanoparticules de ZnO. Nous décrirons ensuite une vue d'ensemble des transitions excitoniques apparaissant dans les nanoparticules avant d'étudier dans le détail la luminescence excitonique à 3,31 eV.

3.2 La luminescence visible

La luminescence de ZnO est quelques fois recherchée pour obtenir de la lumière blanche, mais en général, on cherche à s'en affranchir car elle se produit au détriment de l'émission UV excitonique. La littérature sur la luminescence visible dans ZnO est extrêmement vaste [Ozgur et al. \(2005\)](#). Comme il a été vu au chapitre un, beaucoup de défauts cristallins et d'impuretés, situés dans le volume ou à la surface des nanoparticules, sont susceptibles de produire une luminescence visible. Or, la plupart de ces défauts peuvent a priori être présents dans nos nanoparticules. La caractérisation de la luminescence visible nous permettra donc d'estimer la qualité "optique" de nos nanoparticules. Une fois nos nanoparticules caractérisées, nous étudierons l'influence des paramètres expérimentaux sur la luminescence visible.

3.2.1 Luminescence visible de nanoparticules stoechiométriques et cristallisée : rôle de la surface

La figure 3.1 présente les spectres de cathodoluminescence in situ obtenus pour une couche d'agrégats de ZnO stoechiométriques et cristallisés d'environ 100 nm d'épaisseur équivalente (i. e. sans prendre en compte la porosité). La taille des domaines cristallins composants cette couche a été déterminée au chapitre deux comme étant égale à 18 nanomètres. Ces couches sont excitées au moyen d'un flux d'électrons de 1 μA accélérés à 5 keV. Bien que de plus amples précisions sur la cathodoluminescence soient présentées en annexe, il est important de rappeler ici que compte tenu de la profondeur de pénétration des électrons dans la couche d'agrégats (environ 50 nm), l'interface couche substrat ne joue a priori aucun rôle dans les spectres de cathodoluminescence présentés. Ces spectres sont comparés à un spectre de photoluminescence à l'air des mêmes nanoparticules excitées par le rayonnement continu à 300 nm d'une lampe Xe. La comparaison des résultats obtenus par cathodoluminescence et photoluminescence, n'ayant rien d'évident, est possible car compte tenu de l'absorption des nanoparticules, évaluée à $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, la profondeur de sonde des deux expériences est de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres. La possibilité

de comparer ces deux excitations est par ailleurs confirmée par une étude de Studenikin et al. [Studenikin et Cocivera \(2002\)](#).

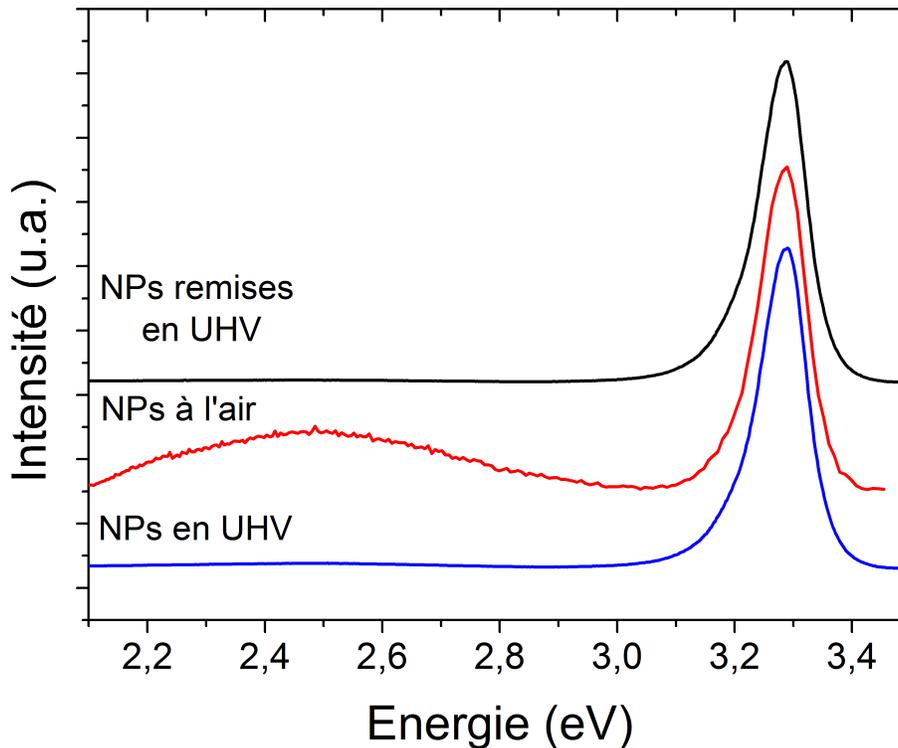


FIGURE 3.1 – Luminescence d’une assemblée de nanoparticules de ZnO de 18 nm stoechiométriques et cristallisées excitée par cathodoluminescence (en bas en bleu) en UHV. Les mêmes nanoparticules sont ensuite observées à l’air par photoluminescence (au milieu en rouge) puis réintroduites en UHV et à nouveau observées en cathodoluminescence (en haut en noir).

Le résultat de cette expérience, présenté sur la figure 3.1, montre que les agrégats de ZnO synthétisés par LECBD et déposés en UHV présentent une forte bande d’émission excitonique centrée sur 378 nm et très peu de luminescence visible. Cette caractéristique les démarque de nanoparticules synthétisées par voie chimique [Kahn *et al.* \(2006\)](#) ou par ablation laser [Ozerov *et al.* \(2004\)](#), qui présentent elles de fortes bandes d’émission visible. Afin de mieux comprendre cette absence de luminescence visible, nous pouvons nous demander ce qui différencie nos nanoparticules de celles synthétisées par voies chimiques ou par ablation laser. La principale différence entre les nanoparticules synthétisées par voie chimique et celles synthétisées par LECBD est l’absence de ligands à la surface des nanoparticules synthétisées par LECBD. Dans le cas des nanoparticules synthétisées par ablation laser, la principale différence est que la synthèse LECBD a lieu hors équilibre thermodynamique, ce qui permet, comme nous l’avons vu

au chapitre deux, d'améliorer la stoechiométrie et la cristallinité des nanoparticules. Nous allons donc sonder dans un premier temps l'influence de l'état de surface de nos nanoparticules puis celle de leur stoechiométrie et de leur cristallinité.

Afin de sonder l'influence de l'état de la surface des nanoparticules, nous avons exposé à l'air la couche d'agrégats étudiée précédemment en cathodoluminescence in situ. L'oxyde de zinc étant très sensible à bon nombre de molécules présentes dans l'air, par exemple H_2O , O_2 ou CO , il est légitime de s'attendre à une forte interaction entre ces molécules et la surface des nanoparticules. Le résultat de cette interaction, présenté sur la figure 3.1, est visible sur le spectre de photoluminescence à l'air d'une couche de nanoparticules qui montre une large bande d'émission visible centrée sur 500 nm. Lorsque les agrégats stoechiométriques sont remis en UHV, cette luminescence verte disparaît. La réversibilité de cette luminescence est caractéristique d'une physisorption de molécules d'air à la surface des nanoparticules. Cela corrobore certaines études de la littérature [Norberg et Gamelin \(2005\)](#). Les molécules évoquées comme responsables de cette luminescence verte sont les molécules de H_2O dont il est connu qu'elles interagissent de manière privilégiée avec les oxydes ioniques [Masenelli et al. \(2005\)](#). Nous pouvons donc conclure que dans le cas de nanoparticules de ZnO stoechiométriques et cristallisées, la luminescence verte est causée par la physisorption de molécules présentes dans l'air. Ce résultat confirme plus généralement le rôle déterminant de la surface dans les processus menant à la luminescence visible des nanostructures.

3.2.2 La luminescence visible comme sonde de cristallinité

Après avoir caractérisé le rôle de la surface dans les processus pouvant mener à la luminescence visible de nanoparticules stoechiométriques et cristallisées, nous allons nous intéresser à l'influence de la stoechiométrie et de la cristallinité sur cette luminescence. Pour cela nous allons étudier la luminescence visible de nanoparticules de moins bonne qualité. Les spectres de cathodoluminescence in situ de films d'une centaine de nanomètres d'épaisseur composés de nanoparticules non stoechiométriques d'une vingtaine de nanomètres, exposées dans des conditions d'UHV à des quantités croissantes d'oxygène selon le processus décrit au chapitre deux, sont ainsi présentés sur la figure 3.2.

La première remarque surprenante que nous pouvons faire sur ces spectres est que les agrégats non stoechiométriques, synthétisés sans ajout d'oxygène, présentent peu de luminescence visible. Ceci va à l'encontre de plusieurs études pointant du doigt le rôle de la stoechiométrie dans les mécanismes menant à la luminescence visible, et plus particulièrement de luminescence verte autour de 500 nm. Or,

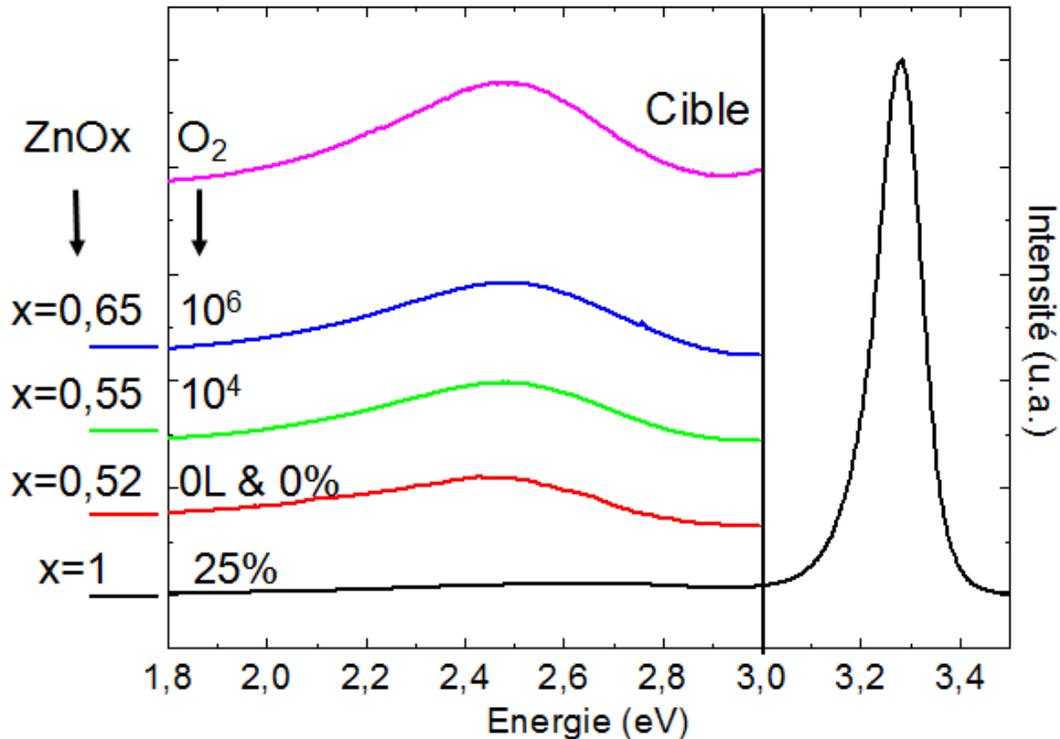


FIGURE 3.2 – Spectres de cathodoluminescence in situ des NPs ayant subies différents traitements comparés à la cible. De bas en haut : agrégats synthétisés avec 25% d'oxygène dans le gaz porteur, sans ajout d'oxygène dans le gaz porteur puis les mêmes agrégats soumis à une oxydation post dépôt par 10^4 et 10^6 Langmuirs d'oxygène comparés à la cible. Tous les spectres sont normalisés sur l'émission de l'exciton à 380 nm.

si nous comparons les spectres des agrégats non stoechiométriques avec ceux obtenus dans le cas de l'oxydation de ces agrégats, nous pouvons voir une importante bande de luminescence verte pousser, l'intensité de cette bande verte augmentant avec la stoechiométrie des agrégats. Il est donc bien clair que la non-stoechiométrie des agrégats ne peut être responsable à elle seule de cette bande. D'autre part, dès lors qu'elle apparaît, cette luminescence est irréversible et ne peut donc pas être causée par la physisorption de molécules d'oxygène. L'introduction d'oxygène en atmosphère contrôlée n'a d'ailleurs aucune influence sur la luminescence visible de nanoparticules stoechiométriques. En effet, les agrégats stoechiométriques, qui ne présentent pas de luminescence visible en UHV, sont soumis à une pression partielle d'oxygène tout au long de leur dépôt en UHV.

Si la surface et la stoechiométrie ne sont pas directement responsables de cette luminescence, la cause la plus probable de cette luminescence est la cristallinité. En effet, nous avons vu précédemment que selon la théorie de Mott sur l'oxydation, les cations Zn^{2+} viennent chercher leur oxygène à la surface en diffusant via les défauts du réseau. L'oxydation correspond donc à l'apparition d'un important

désordre cristallin dans la proche surface de la nanoparticule, et ce en dépit d'une amélioration de la stoechiométrie. Les défauts de cristallinité - lacunes, atomes interstitiels et leurs différents complexes - créés lors de l'oxydation sont donc vraisemblablement la cause de l'augmentation de cette luminescence verte, qui peut, dès lors qu'elle est observée sous vide, être considérée comme une sonde de cristallinité.

3.2.3 Discussion

Nous venons de voir l'influence de la surface et des défauts de cristallinité sur l'apparition de la luminescence verte dans les nanoparticules, mais qu'en est-il de la phase massive ? Dans ce cas, l'influence de la surface peut être à priori négligée pour des échantillons massifs observés dans des conditions d'UHV. Il reste donc deux explications présentes dans la littérature [Djurisic et Leung \(2006\)](#) pour expliquer la luminescence verte de la cible d'ablation observée sur la figure 3.2 en cathodoluminescence in situ : les défauts de cristallinité et la présence d'impuretés résiduelles et plus particulièrement de cuivre. Or cette dernière hypothèse, par ailleurs fortement controversée, n'est pas cohérente avec l'absence de luminescence verte dans les nanoparticules stoechiométriques. En effet, le fait est que si il y avait des atomes de cuivre dans la cible, ces atomes seraient présents dans les nanoparticules synthétisées à partir de la cible qui présenteraient alors une bande de luminescence verte. Notons que dans ce cas, ce sont les propriétés des nanoparticules qui nous permettent de conclure quant aux propriétés de la phase massive. Enfin, une réduction du nombre de défauts de cristallinité dans les nanoparticules comparé au cas de la phase massive a déjà été observé dans des nanoparticules semi-conductrice wurtzite de CdS [Tolbert et Alivisatos \(1994\)](#).

3.2.4 Conclusions

Nous avons vu dans cette partie que les nanoparticules stoechiométriques et cristallisées produites par LECBD ne comportent pas de luminescence visible en UHV, ce qui les distingue de bon nombre de nanoparticules produites par d'autres moyens. En étudiant ces nanoparticules à l'air puis à nouveau en UHV, nous avons démontré que la luminescence verte résultait, au moins partiellement et de manière réversible, de la physisorption de molécules présentes dans l'air. Dans ce cas la luminescence verte est donc reliée à la surface des nanoparticules. Nous avons ensuite détérioré la stoechiométrie et la cristallinité de nos nanoparticules et montré que la luminescence verte apparaît sur les spectres de ces nanoparticules lorsqu'elles sont oxydées in situ. Dans ce cas, la luminescence verte est irréversible et causée par le désordre cristallin dû à l'oxydation. L'absence de cette luminescence dans le cas des

nanoparticules nous a enfin permis d'attribuer la luminescence visible présente sur la cible ayant servi à leur fabrication à des défauts de cristallinité, plutôt qu'à la présence d'impuretés.

3.3 Luminescence excitonique des nanoparticules de ZnO.

Nous avons vu précédemment que la luminescence visible pouvait nous amener des informations sur la qualité des NPs de ZnO et qu'inversement, l'étude des propriétés de luminescence de différents échantillons d'ores et déjà caractérisés par d'autres moyens peut nous permettre de remonter aux origines de la luminescence. Nous allons maintenant nous intéresser à un autre type de luminescence qui caractérise des défauts dits peu profonds. Ces défauts sont situés proches des bandes de valence ou de conduction. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ce type de défauts peut piéger les excitons. L'énergie de liaison entre l'exciton et le défaut est alors faible et la signature optique de ces défauts n'est observable qu'à basse température. Ces défauts sont très intéressants car ils participent activement aux propriétés de transport électronique que nous étudierons au chapitre 5. Notons cependant que d'autres défauts peu profonds (dans les queues des bandes de conduction et de valence par exemple) peuvent exister et ne pas avoir de signature optique.

La luminescence associée aux défauts peu profonds a été énormément étudiée dans ZnO ces dernières années [Ozgur *et al.* \(2005\)](#), [Jagadish et Pearton \(2006\)](#). Plutôt que de commencer ce chapitre par une longue bibliographie des différents pics attendus dans ZnO nous allons étudier l'allure des spectres expérimentaux d'un film nanostructuré stoechiométrique et cristallisé et la comparer aux spectres d'émission de la poudre microstructurée utilisée pour fabriquer la cible, de la cible et du monocristal. Ceci nous permettra de caractériser la qualité optique d'un film nanostructuré "modèle" par photoluminescence à basse température. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence des paramètres expérimentaux tels que la stoechiométrie, la taille ou l'état de surface sur les spectres de luminescence excitonique de différents films afin de mieux comprendre l'origine de la luminescence. Notons que tous les spectres présentés dans cette section ont été obtenus en excitant les échantillons par le rayonnement à 300 nm (4,13 eV) d'une lampe UV. A cette longueur d'onde la puissance de la lampe excitatrice est de l'ordre de 100 μ W. La résolution du système expérimental utilisé nous permet de déterminer la position des pics avec une incertitude relative d'un meV et une résolution de l'ordre de 2 meV.

3.3.1 Caractérisation de la luminescence excitonique des nanoparticules de ZnO

Nous pouvons voir sur la figure 3.3 les spectres d'émission correspondant à des échantillons de ZnO structurés à différentes échelles, soit la poudre micrométrique, la cible d'ablation obtenue par frittage de la poudre, le monocristal (MC) et des nanoparticules de ZnO (NPs), stoechiométriques et bien cristallisées. Ces nanoparticules sont assemblées en une couche mince de 100 nm d'épaisseur qui contient, comme nous l'avons vu dans le chapitre deux, essentiellement des domaines cristallins d'une vingtaine de nanomètres. Cette couche mince est rigoureusement la même que celle dont nous venons de caractériser la luminescence visible.

La première remarque que nous pouvons faire est qu'à 10 K la luminescence excitonique est dominée par l'émission des excitons faiblement liés aux défauts peu profonds, apparaissant autour de 3,36 eV, et ce quel que soit le matériau considéré. En effet, l'émission de l'exciton libre, notée FX, n'est clairement visible que sur la cible d'ablation, à 3,377 eV. Ces défauts sont ici de plusieurs types et l'on distinguera l'émission à 3,366 eV, quelque fois attribuée à la surface et donc notée SX, qui est large et asymétrique, de l'émission plus piquée des excitons liés aux défauts de type donneurs notés DX Meyer *et al.* (2004). Si l'on parcourt le spectre d'émission dans le sens des énergies décroissantes, on aperçoit vers 3,33 eV un pic attribué à des défauts structuraux, fréquemment rencontrés dans les semi-conducteurs II-VI et appelé "Y-line". Cette luminescence n'est clairement visible que sur la cible d'ablation mais on peut la distinguer sur les NPs et, plus faiblement encore, sur le MC. Enfin, à 3,31 eV on peut distinguer l'émission dite bande A sur la poudre et la cible d'ablation. Cette bande à l'origine très controversée est appelée ainsi car elle a quelques fois été attribuée à des défauts accepteurs. Nous étudierons cette luminescence en détail pour ses implications dans la détection optique de défauts accepteurs dans la dernière partie de ce chapitre.

Lorsque la température augmente, l'émission des excitons les plus faiblement liés, i.e. l'émission la plus proche de celle de l'exciton libre, voit son intensité baisser. En effet, les excitons faiblement localisés vont pouvoir être dépiégés thermiquement et soit se piéger sur d'autres défauts plus profonds soit se recombiner directement. Ainsi, à 80 K, on remarque sur la figure 3.3b) que l'émission des excitons DX les plus faiblement localisés ne domine plus le spectre de luminescence excitonique des échantillons étudiés. Par contre, on peut maintenant distinguer clairement l'émission de l'exciton libre sur tous les échantillons. Concernant la bande A, on peut remarquer qu'elle est aussi présente dans tous les échantillons, dominant le spectre dans la poudre et la cible où elle était déjà présente à 10K. L'intensité relative des bandes A, FX et de leurs répliques phonons augmentent encore avec la température, et, à température

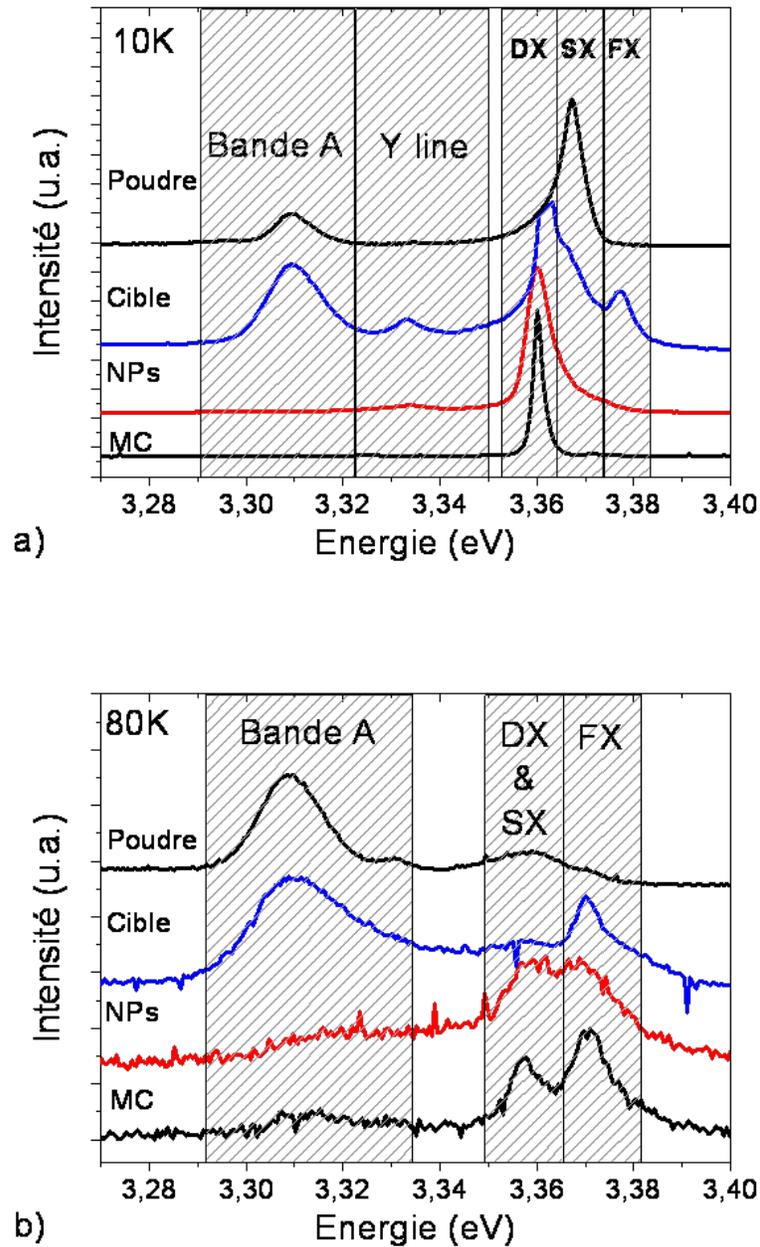


FIGURE 3.3 – Spectres d’émission excitonique d’échantillons de ZnO, Monocristal (MC), Nanoparticules (NPs), Cible, Poudre, structurés à différentes échelles à 10K a) et 80K b). A 10K a) on remarque que dans tous les cas l’émission est dominée par les excitons les plus faiblement liés à des défauts de type donneur (DX). D’autres bandes dues à des excitons liés à la surface (SX) ou encore à des défauts structuraux (Y line) peuvent être observées. A 80K, température à laquelle les excitons faiblement localisés dominants le spectre à 10K sont massivement dépiégés, on voit apparaître d’autres contributions, comme celles de l’exciton libre (FX) et de la bande A. Dans tous les cas les échantillons sont excités à 300 nm (4,13 eV) par une lampe Xe.

ambiante, le large signal excitonique visible sur la figure 3.2 est dû à la combinaison de ces contributions. Nous allons maintenant étudier plus en détail chacun de ces pics pour conclure sur la qualité optique de nos films nanostructurés.

3.3.1.1 L'exciton libre

L'émission de l'exciton libre est visible à des températures différentes selon les échantillons. Cette température caractérise indirectement la densité de dopant. Pour les NPs et le monocristal cette émission apparaît autour de 80 K alors que dans la cible, l'exciton libre apparaît dès 10 K. Les spectres d'émission de l'exciton libre peuvent nous renseigner essentiellement sur deux points. Premièrement, on peut vérifier qu'il n'y a pas de confinement quantique dans les NPs, c'est-à-dire que l'exciton libre n'apparaît pas dans les NPs à des énergies plus hautes que dans le monocristal et la cible. D'autre part, la variation de l'énergie de l'exciton libre en fonction de la température est directement liée à celle de la bande interdite. Or, la connaissance de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température est indispensable pour comprendre la dépendance en température de la luminescence aussi bien que les mesures électriques présentées au chapitre 5.

Il suffit de comparer les spectres présentés sur la figure 3.3 b) à 80K pour vérifier qu'il n'y a pas de confinement quantique dans les NPs. Ceci n'est pas surprenant puisque le rayon de Bohr de l'exciton de ZnO est évalué à 2,3 nm, ce qui est beaucoup plus petit que le rayon des gros agrégats considérés ici, soit une vingtaine de nm. L'émission excitonique des petits agrégats potentiellement présents dans le film pourrait présenter un "blue shift" dû au confinement quantique. Les spectres d'émission mesurés sur des nanoparticules recuites et non recuites ne présentent cependant aucune différence. On peut donc déduire que la contribution des petites nanoparticules n'est pas assez forte pour être distinguée de celle des grosses NPs. Cette contribution sera donc négligée pour l'étude des propriétés de luminescence.

Ainsi, nous pouvons mesurer l'énergie de l'exciton libre sur le spectre de la cible, où cette émission est présente dès 10K, pour couvrir une plus grande plage de variation de température. Comme il n'y a pas de confinement quantique dans les NPs, la variation du "gap" peut à priori être considérée comme identique pour les NPs. Pour mesurer cette énergie, nous avons ajusté l'émission de l'exciton libre par des courbes lorentziennes caractéristiques de ce type de transition, et tracé la dépendance de l'énergie de transition en fonction de la température sur la figure 3.4.

La variation de l'énergie de l'exciton libre en fonction de la température est généralement modélisée par la loi de Varshni, soit :

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \theta_D} \quad (3.1)$$

Ici E_0 est l'énergie de l'exciton libre à température nulle, α une constante et θ_D la température de Debye. Certains auteurs lui préfèrent la loi de Manoogian Hamby *et al.* (2003) lorsque les données expérimentales sont récoltées sur une plage limitée de température, ce qui est notre cas. Cette loi stipule que :

$$E(T) = E_0 + UT^s + V\theta[\coth(\theta/2T) - 1] \quad (3.2)$$

où E_0 est l'énergie à température nulle, U le coefficient de dilatation du réseau, V une constante et θ un facteur relié à la température de Debye. On peut voir sur la figure 3.4 que l'ajustement reproduit bien les données expérimentales. D'autre part, comme on peut le voir sur le tableau 3.1, les résultats de cet ajustement sont compatibles avec les résultats obtenus par Hamby *et al.* (2003) sur un monocristal de ZnO qui sont eux-mêmes de l'ordre de ceux attendus par la théorie. Cependant, les valeurs déduites grâce à cette relation sur un nombre limité de points sont semi-quantitatives.

TABLE 3.1 – Résultats de la procédure d'ajustement de la loi de Manoogian sur la variation expérimentale de l'énergie de l'exciton libre sur la cible de ZnO comparés au monocristal et aux valeurs théoriques. Les incertitudes, supérieures ou égales aux valeurs trouvées par ajustement, témoignent de son caractère qualitatif.

	Ajustement sur la cible	Monocristal (Hamby et Al)	Valeurs théoriques
$E_0(eV)$	3.378 +/- 0,001	3.379	3.378
$UeV.K^{-s}$	$-7.10^{-5} + / - 0.00015$	$-5,05.10^{-5}$	$-5.55.10^{-5}$
$VeV.K^{-1}$	$-2.10^{-4} + / - 0.00229$	$-1.84.10^{-4}$	-8.10^{-4}
$\theta (K)$	468 + / - 475.6	398	700
s	1.02	1.01	1.01

Ainsi, l'étude de la luminescence de l'exciton libre nous a permis de vérifier l'absence de confinement quantique dans nos NPs et donc, via l'émission de la cible, de connaître la dépendance en température de la bande interdite dans les films nanostructurés. Cette dépendance, qui nous sert ici à vérifier l'absence d'effet de taille sur l'émission de l'exciton libre à différentes températures, nous sera très utile par la suite dès lors que l'on aura besoin d'étudier la variation en température du gap et des niveaux de défauts qu'il contient.

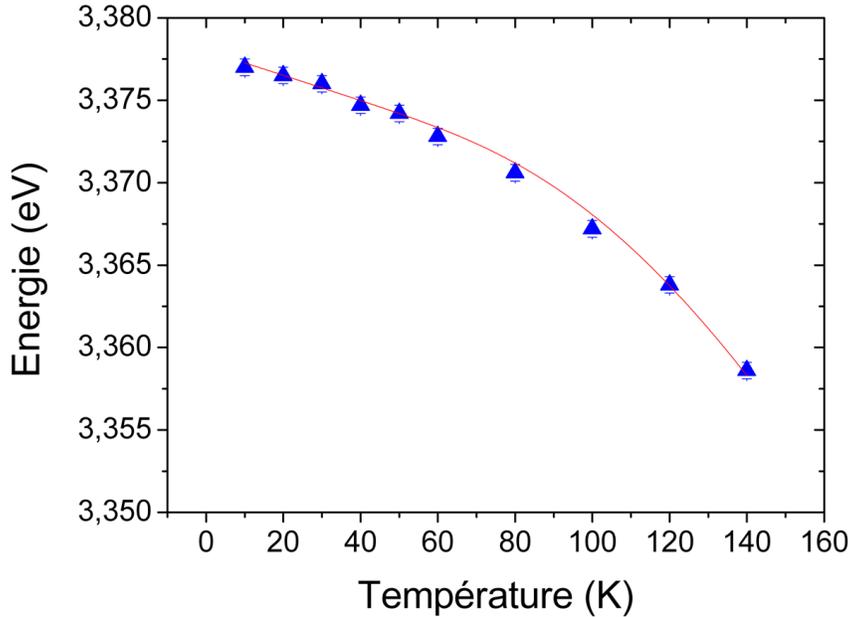


FIGURE 3.4 – Dépendance en température de l'énergie de l'exciton libre. Les triangles sont le résultat des mesures ajustées par la loi de Manogian en trait plein.

3.3.1.2 La bande SX

La luminescence à 3,366 eV a été attribuée à la surface et aux défauts près de la surface par différents auteurs (d'où son abréviation SX) [Savikhin \(1989\)](#), [Grabowska *et al.* \(2005\)](#), [Wischmeier *et al.* \(2006\)](#) mais il est clair qu'elle n'a pas les mêmes caractéristiques selon les études considérées. On peut la distinguer sur la plupart des échantillons à basse température mais le seul échantillon où elle est dominante est la poudre microstructurée. Dans ce cas elle est d'ailleurs la seule luminescence observée dans la région 3,34-3,37 eV.

Ainsi dans deux études portant sur des monocristaux (MC) de ZnO [Savikhin \(1989\)](#), [Grabowska *et al.* \(2005\)](#), la bande SX est une luminescence très rapide (de l'ordre de 100 ps) qui ne peut être observée qu'à des températures inférieures à 30K. Par ailleurs, cette luminescence semble être reliée à la surface, et plus particulièrement à sa contamination, puisque Savikhin *et al.* ne l'observent pas lorsque le monocristal étudié est clivé sous vide. L'étude de Wischmeier *et al.* [Wischmeier *et al.* \(2006\)](#) met en évidence sur des "nanowalls" de ZnO une luminescence plus lente (500 ps), asymétrique vers les basses énergies et très large (30 meV) qui est attribuée à des défauts de surface et des défauts proches de la surface. Ainsi, toujours selon Wischmeier *et al.*, l'énergie d'émission changerait selon les défauts mis en jeu, ce qui expliquerait la largeur et l'asymétrie de cette bande. Ceci expliquerait aussi pourquoi les temps de déclin

observés diminuent dans la partie la moins énergétique de la bande d'émission. Dans cette étude, cette luminescence n'est dominante qu'à très faible intensité d'excitation, de l'ordre du μW . En effet, lorsque l'intensité augmente, cette large bande est rapidement dominée par DX jusqu'à n'être plus visible. Il est clair que la forme de cette bande ainsi que ses déclin sont très différents dans ce dernier cas et dans les deux premières études. Ces caractéristiques ressemblent beaucoup plus aux caractéristiques pouvant être observées sur notre poudre microstructurée. Cependant, dans notre cas, cette bande est la seule présente quelque soit la température et à des intensités d'excitation cent fois plus élevées.

Finalement, la disparition de cette bande à relativement basse température sur les spectres de la cible d'ablation, des NPs et du MC semble plutôt indiquer que l'on est en présence du même phénomène que celui décrit dans les études de Savikhin et al. et Grabowska et al.. En ce qui concerne la poudre, la forme de la luminescence observée ressemble fortement à celle de Wischmeier et al., bien que, dans notre cas, cette émission apparaisse quelque soit l'intensité d'excitation. Cette luminescence est intéressante car les spectres XPS/AES et la caractérisation DRX de la poudre et de la cible ne présentent aucune différence. Nous pouvons donc envisager deux origines pour cette luminescence : premièrement des défauts trop dilués pour être observés en XPS sur la poudre et qui partiraient lors de son frittage et deuxièmement une influence de la morphologie granulaire de la poudre qui changerait les propriétés de diffusion et conduirait à de multiples émissions/réabsorptions de la luminescence. Cette dernière hypothèse est intéressante car elle expliquerait pourquoi le spectre de luminescence de la poudre se coupe si brutalement autour de 3,368 eV. Des études supplémentaires sont nécessaires afin d'attribuer cette luminescence sans ambiguïté.

3.3.1.3 Les excitons liés aux niveaux donneurs

L'émission liée aux excitons piégés sur des niveaux donneurs peu profonds correspond à la bande DX située entre 3,356 et 3,363 eV. Comme on peut le voir sur la figure 3.3a) l'émission de ces défauts est dominante dans tous les échantillons mis-à-part la poudre. Différents pics ont été observés dans cette zone grâce à des dispositifs de spectroscopie haute résolution comme on peut le voir sur la figure 3.5. Dans notre étude, on peut constater que selon l'échantillon considéré, MC d'une part et cible d'ablation et NPs d'autre part, l'émission DX est piquée sur des valeurs différentes, toutes deux mentionnées par la littérature. Dans le cas du monocristal, l'émission se situe à 3,360 eV, ce qui correspond à des impuretés de gallium selon Meyer *et al.* (2004). En ce qui concerne les NPs et la cible, le pic DX est lui présent à 3,363 eV, ce qui le relie à la présence d'hydrogène Meyer *et al.* (2004). La différence entre ces pics est

vraiment à la limite de ce qui est résoluble par notre détection, il est donc difficile d'être catégorique dans l'attribution de cette luminescence aux différents défauts régulièrement présents en trace dans ZnO (soit Al, In, Ga, H etc...) car il se peut que plusieurs d'entre eux participent à l'émission, comme sur la figure 3.5. Nous aurions alors besoin d'une meilleure résolution pour pouvoir déconvoluer ces pics et être formels sur leurs origines. Finalement, l'émission DX nous permet de confirmer que les défauts présents dans la cible sont aussi présents dans les NPs, i.e. que leur signature optique n'est pas affectée par la nanostructuration.

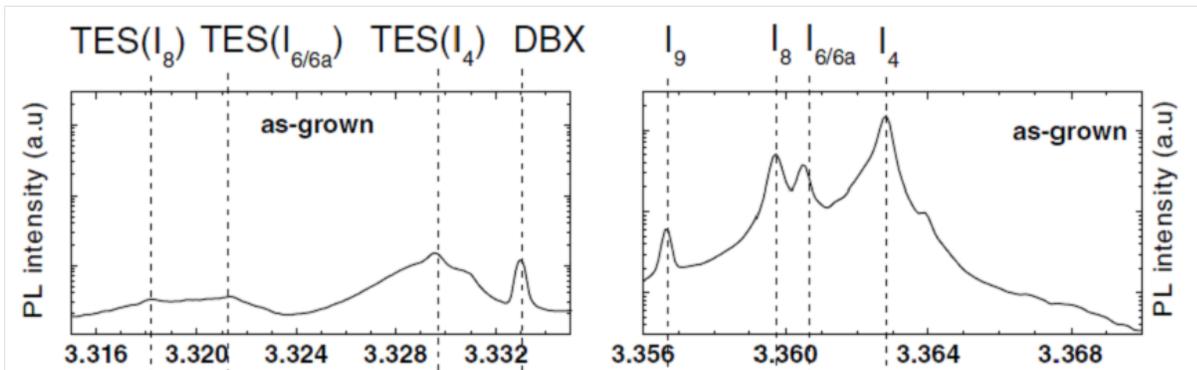


FIGURE 3.5 – Spectre d'émission excitonique d'un monocristal de ZnO à 10 K. A gauche, on peut voir les transitions TES associées aux différents défauts présents sur la structure fine du spectre excitonique de droite ainsi que la bande DBX associée à des défauts structuraux. A droite, on peut voir la complexité du spectre haute résolution des transitions DX là où nous ne distinguons qu'un pic à 3,360 eV sur le monocristal et à 3,363 eV sur les nanoparticules et la cible d'ablation. D'après Meyer et al. Meyer *et al.* (2004)

3.3.1.4 Défauts structuraux et "Y line"

La bande d'émission à 3,33 eV présente sur la cible, et dans une moindre mesure sur le film nanostructuré, peut être attribuée à deux contributions, l'émission dite TES Meyer *et al.* (2004), Ozgur *et al.* (2005) et une émission caractéristique de défauts structuraux Meyer *et al.* (2004). L'émission de la bande TES correspond au cas où lors de sa recombinaison, l'exciton lié à un donneur neutre (D_0 , état 1s) laisse ce dernier dans un état excité (D_0^* état 2s ou 2p). Ces deux pics peuvent être résolus spectralement comme c'est le cas sur la figure 3.5 où le pic DBX correspond aux excitons liés à des défauts structuraux. Dans notre cas, la position précise du pic est à 3,333 eV ce qui correspondrait plutôt à la bande de défauts structuraux. D'autre part, Meyer et al. ont montré que le pic dû aux défauts augmentait lorsque leur monocristal était recuit. Or le seul échantillon qui est recuit parmi ceux présentés ici est la cible, où ce pic apparaît le plus clairement. Nous pouvons donc attribuer cette luminescence à des défauts structuraux

présents dans la cible. Dans le cas des NPs, nous pouvons noter la présence avérée de cette bande mais avec une intensité bien moindre que dans la cible.

3.3.1.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons comparé la luminescence de nos nanoparticules à celle de la cible d'ablation ayant servi à leur élaboration, d'une poudre micrométrique et d'un monocristal. Les différentes bandes d'émission présentes ont été corrélées à différentes études de la littérature. Nous avons vu qu'il n'y avait pas de "blue shift" dans l'émission excitonique des nanoparticules, ce qui est logique compte tenu de la taille des domaines cristallins, de l'ordre de 20 nm, comparée au rayon de Bohr de l'exciton dans ZnO, de l'ordre de 2 nm. Concernant la qualité de nos NPs, nous pouvons dire à la vue des spectres d'émissions que nous disposons de nanomonocristaux. En effet les spectres d'émission excitonique du monocristal et des nanoparticules sont très proches. Maintenant que nous avons caractérisé le spectre d'émission des NPs de bonne qualité, nous allons étudier l'influence de la stoechiométrie et de la qualité de surface sur leur émission excitonique.

3.3.2 Influence des paramètres expérimentaux

Nous avons vu précédemment que la maîtrise de certains paramètres expérimentaux tels la stoechiométrie, la qualité de la surface ... nous ont permis de mieux comprendre l'origine de la luminescence visible. Nous allons maintenant étudier l'influence de ces paramètres sur la luminescence excitonique à basse température.

3.3.2.1 Influence de la stoechiométrie

Afin de sonder l'influence de la stoechiométrie sur l'émission excitonique, nous avons comparé les spectres de luminescence d'un film nanostructuré non stoechiométrique synthétisé sans rajout d'oxygène exposé à l'air ($ZnO_x; x = 0,6$)¹ et ceux de films stoechiométriques synthétisés avec 25% d'oxygène dans le gaz porteur. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 3.6. De toute évidence, la stoechiométrie n'influe pas sur cette luminescence, si ce n'est sur le rendement de la luminescence qui est bien plus faible dans le cas de l'échantillon non stoechiométrique. Ceci est visible sur la figure 3.6 où le niveau de bruit du spectre associé à l'échantillon non stoechiométrique est plus important que dans le cas

1. On considère ici qu'une exposition à l'air améliore la stoechiométrie autant qu'une exposition à 10^6 Langmuirs d'oxygène

d'un échantillon stoechiométrique de même épaisseur mesuré dans les mêmes conditions. Enfin le pic associé aux défauts structuraux est plus important dans le cas de nanoparticules non stoechiométriques. La luminescence excitonique observée pour les films dont la stoechiométrie globale est ZnO_x avec $x = 0,6$ est bien caractéristique de nanoparticules de ZnO. Il est donc clair que la stoechiométrie des nanoparticules composant ce film n'est pas homogène.

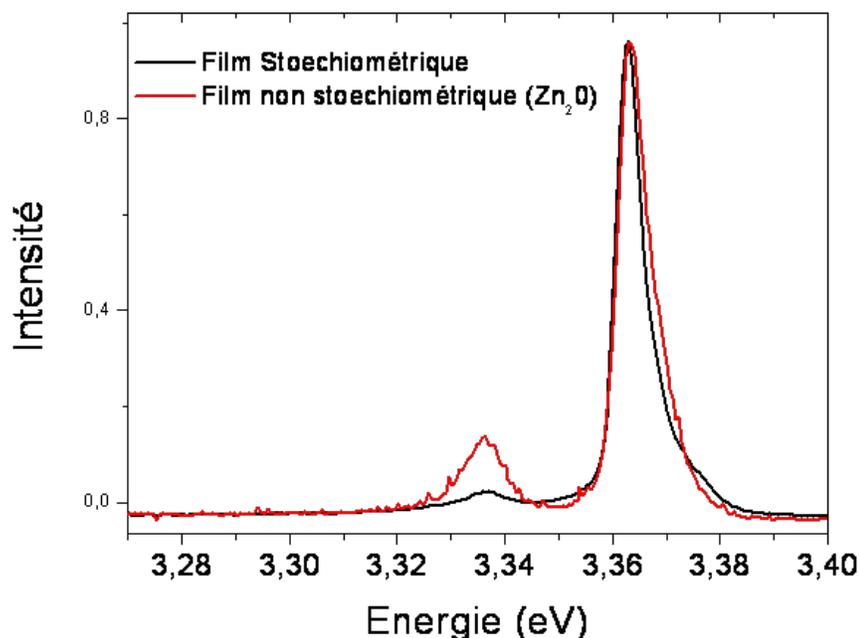


FIGURE 3.6 – Luminescence excitonique à 10 K de deux films composé de NPs non stoechiométriques (en rouge) et de NPs stoechiométriques (en noir). Il n'y a pas de différence dans l'énergie des transitions. On peut voir que le niveau de bruit est plus important dans l'échantillon non stoechiométrique, les deux échantillons étant de même épaisseur et mesurés avec la même détection. Dans les deux cas les échantillons sont excités à 300 nm (4,13 eV) par une lampe Xe.

3.3.2.2 Influence de la surface

Nous allons étudier l'influence de la qualité de la surface sur l'émission des défauts peu profonds. Par qualité de la surface nous entendons ici la possibilité laissée à la surface de se reconstruire dans de bonnes conditions de vide une fois les nanoparticules déposées sur le substrat. La figure 3.7 montre les spectres d'émission d'assemblées de NPs de ZnO stoechiométriques et cristallisées synthétisées dans différentes conditions : un échantillon synthétisé en vide secondaire ou haut vide, un échantillon synthétisé en ultra haut vide et protégé de la contamination par une couche de 200 nm de MgO déposée in situ et enfin

un échantillon synthétisé en ultra haut vide et ayant été exposé à l'air. L'épaisseur de ces trois couches minces nanostructurées est de 100 nm et la taille des domaines cristallins qui les composent est égale à 18 nm +/- 2nm.

La première remarque que l'on peut faire est que l'émission est dans tous les cas dominée par la bande DX. Pour tous les films, cette bande apparaît à la même énergie, ce qui montre que la qualité de la surface n'introduit pas d'autres impuretés. Cependant, on peut observer que la bande de défauts à 3,333 eV est largement exaltée dans tous les échantillons mis à part l'échantillon synthétisé en UHV et non recouvert de MgO. Le seul paramètre qui peut expliquer ce phénomène est lié à la surface des nanoparticules. En effet, lors d'un dépôt en vide secondaire, la surface des NPs adsorbe des molécules résiduelles présentes dans l'encainte, et dans le cas d'un dépôt recouvert de MgO, la surface est modifiée par la couche de MgO. Cette modification peut influencer sur la reconstruction des surfaces une fois la couche mise à l'air. Si l'influence de la surface semble nette, d'autres expériences sont nécessaires pour identifier les défauts qui sont responsables de cette luminescence.

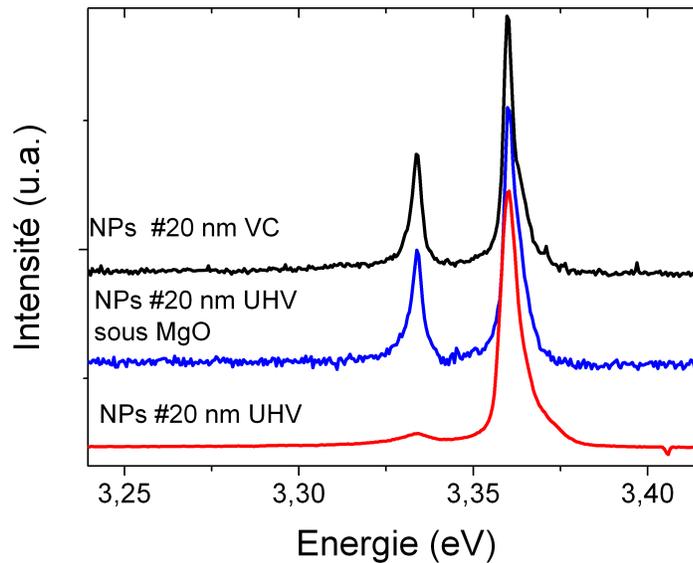


FIGURE 3.7 – Luminescence excitonique à 10 K de différents films nanostructurés de ZnO. De haut en bas : Nanoparticules d'une vingtaine de nm synthétisées en vide secondaire ou haut vide, nanoparticules de ZnO d'une vingtaine de nm protégées par une couche de MgO et déposées en UHV et nanoparticules de ZnO d'une vingtaine de nm déposées en UHV et exposées à l'air. Dans tous les cas les échantillons sont excités à 300 nm (4,13 eV) par une lampe Xe.

3.3.2.3 Conclusions

Nous avons vu que les NPs synthétisées par LECBD avec un rajout d'oxygène dans le gaz porteur sont bien adaptées à l'étude des propriétés optiques des excitons. En effet, ces NPs possèdent un spectre très comparable à celui du monocristal. Enfin, nous avons pu déterminer grâce à l'étude de l'émission de différents types de films que l'émission excitonique, bien que sensible à la reconstruction/passivation de la surface, ne présentait pas d'effet de taille dans notre cas. En particulier, quels que soient les paramètres utilisés lors de la synthèse nous avons vu que la bande DX caractéristique des défauts donneurs peu profonds était semblable. Après avoir mis en évidence l'absence d'effet de taille dans les spectres d'émission, nous allons maintenant utiliser nos nanoparticules, de bonne qualité optique, pour étudier la luminescence à 3,31 eV qui reste un point de controverse concernant ZnO.

3.4 Luminescence à 3,31 eV et caractérisation optique des accepteurs dans les nanoparticules de ZnO

Compte tenu de la non validité de l'effet Hall et des difficultés à interpréter les mesures électriques dans les matériaux nanostructurés, la caractérisation optique est le moyen le plus pratique à mettre en oeuvre pour s'assurer de la présence d'accepteurs peu profonds dans les nanostructures. Dans cette partie nous allons voir s'il est possible de caractériser optiquement la présence d'accepteurs peu profonds dans les films minces composés de NPs de ZnO, et si oui, pourquoi et comment. Pour cela, nous allons analyser les spectres d'émission excitonique autour de 3,31 eV qui est la position souvent évoquée des excitons liés aux défauts accepteurs dans ZnO à 10 K [Schirra et al. \(2008\)](#). Cette luminescence à 3,31 eV est cependant sujet à controverse dans la littérature car elle apparaît aussi dans des échantillons non dopés et supporte donc d'autres attributions.

En effet, cette énergie est très proche de l'énergie attendue pour la réplique phonon de l'exciton libre, ce qui a conduit certains groupes à interpréter cette bande comme tel [Hamby et al. \(2003\)](#). De plus, l'augmentation de l'intensité de cette bande dans le cas de matériaux nanostructurés et non dopés, et donc avec un grand ratio surface/volume, a conduit un certain nombre d'auteurs à interpréter cette bande comme un effet de surface [Fallert et al. \(2007\)](#), [Fonoberov et al. \(2006\)](#). Finalement, la présence de cette luminescence dans le cas de structures de ZnO intentionnellement dopées p a conduit à l'attribution de cette bande à la présence d'accepteurs peu profonds [Xiu et al. \(2006\)](#), [Look et Claffin \(2004\)](#). Pour examiner la possibilité de caractériser le dopage p optiquement, nous devons dans un premier temps

comprendre les mécanismes à l'origine de la luminescence à 3,31 eV de structures non dopées. Pour cela nous avons comparé la luminescence d'un monocristal de ZnO, des films de NPs et de la cible d'ablation ayant servi à leur synthèse. Cette palette d'échantillons structurés à différentes échelles nous permettra de sonder efficacement les différentes hypothèses avancées dans la littérature.

3.4.1 Introduction

Nous présentons sur la figure 3.8 les spectres d'émission à différentes températures d'échantillons de ZnO structurés à différentes échelles et excités à 300 nm (4,13 eV) par une lampe Xe. Les autres parties de ces spectres ayant déjà été étudiées précédemment, nous nous contenterons ici de commenter la luminescence à 3,31 eV.

Comme on peut le voir sur la figure 3.8, à 10K, la bande A est uniquement présente sur le spectre des microcristaux. Pour la voir apparaître sur les spectres des NPs et du MC, il faut augmenter la température jusqu'à 80K. A cette température, la bande A, large et asymétrique vers les hautes énergies, apparaît clairement sur le monocristal et sur les films minces de NPs. Cette bande reste cependant relativement peu intense et les spectres d'émission à 80K sont dominés par les émissions DX et FX. Pour les microcristaux, la montée de la température de 10K à 80K augmente l'intensité relative de la bande A qui domine maintenant le spectre d'émission. La forme de cette bande varie elle aussi avec la température puisque d'une bande gaussienne à 10K on passe à une bande largement asymétrique vers les hautes énergies à 80 K. Nous allons maintenant discuter les hypothèses rencontrées dans la littérature pour expliquer l'origine de cette bande A.

3.4.2 Une bande, deux contributions, trois possibilités

3.4.2.1 Influence de la surface

La première hypothèse que nous pouvons d'ores et déjà écarter est celle de la surface. En effet, nous pouvons voir sur la figure 3.8 que quelle que soit la température et en dépit de leur important rapport surface/volume, la contribution de la bande A n'est pas augmentée dans le cas des nanoparticules. Ce fait va à l'encontre des conclusions de plusieurs études qui relatent une augmentation de l'intensité de la bande A lorsque les échantillons deviennent nanométriques. Cette augmentation de la bande A peut cependant être liée à des défauts proches de la surface et dont la présence est plutôt due à une mauvaise cristallinité liée à la méthode de synthèse qu'à la surface intrinsèque de ZnO. En effet, si la surface

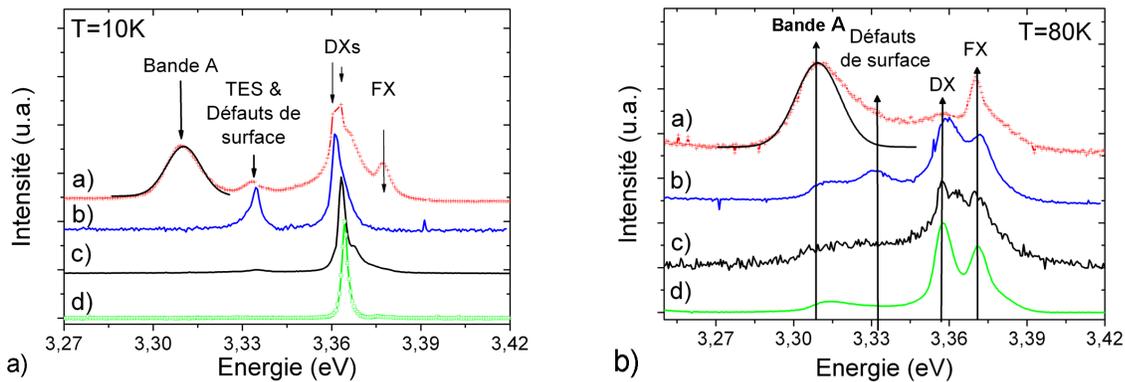


FIGURE 3.8 – Spectres d’émission excitonique d’échantillons de ZnO excités à 300 nm (4,13 eV) par une lampe Xe et structurés à différentes échelles a) à 10 K et b) à 80K. On trouve de haut en bas : a) La cible d’ablation dont la bande A est ajustée à 10 K et 80 K par une gaussienne. On remarque que cet ajustement est pertinent à 10 K mais perd en qualité à 80 K car la bande A devient asymétrique. b) et c) deux assemblées de nanoparticules en couches minces dont l’une (b)) est recouverte de 200 nm de MgO afin de préserver les agrégats de la contamination. Sur ces deux échantillons ainsi que sur le monocristal d), une raie à la même position que la bande A, absente à 10 K, apparaît à 80 K.

intrinsèque de ZnO est responsable de cette luminescence, elle doit être observée sur la surface de tous les types d’échantillons et donc plus particulièrement sur les échantillons nanostructurés. Or cette bande est absente des spectres de luminescence de nos nanoparticules.

D’autre part, une étude réalisée sur des nanoparticules de ZnO synthétisées chimiquement montre aussi la présence d’une importante bande A sur les NPs [Fonoberov et al. \(2006\)](#). Il faut cependant noter que la présence de ligands à la surface des NPs peut modifier les propriétés d’émission. Dans notre cas, la surface des NPs synthétisées en UHV est nue et peut donc se reconstruire. Cette reconstruction correspond aux propriétés intrinsèques de la surface de ZnO. Il est néanmoins important de vérifier que le passage à l’air des couches minces et les modifications physico-chimiques qu’il induit, via l’adsorption de molécules comme CO ou OH, n’a pas de conséquence sur la bande A, comme cela peut être le cas pour la luminescence visible. C’est ce que nous avons fait en recouvrant in situ un échantillon d’une couche de 200 nm de MgO. Bien que des différences dues à la surface apparaissent autour de 3,33 eV, aucune différence n’est détectée quant à la bande A. Nous pouvons donc rejeter définitivement la possibilité pour cette bande d’être liée à la surface et examiner maintenant une autre hypothèse envisagée dans la littérature pour expliquer la bande A à savoir les répliques phonons de l’exciton libre.

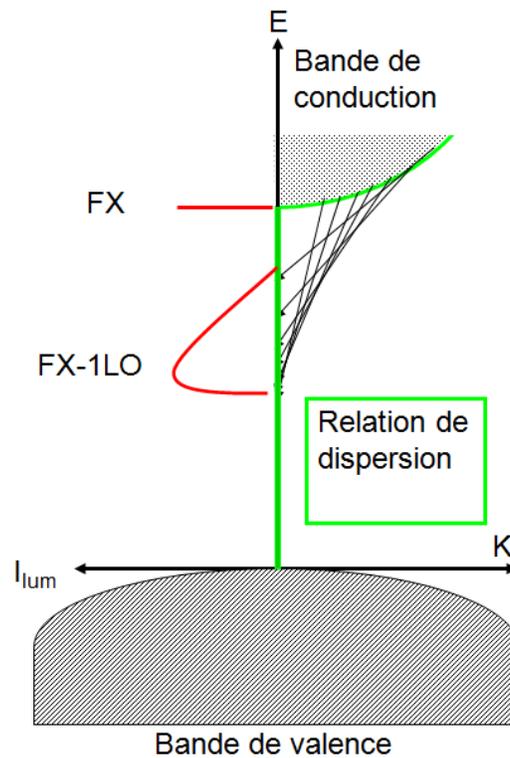


FIGURE 3.9 – Représentation schématisée des relations de dispersion pour un exciton. Le modèle de Permogorov à 0 K considère une transition excitonique fondamentale d'énergie discrète. L'asymétrie des répliques phonons vers les hautes énergies est due à la courbure de la bande de dispersion des excitons. A température non nulle, l'élargissement inhomogène due aux phonons acoustiques autorise d'autres transitions.

3.4.2.2 Répliques phonons

Une autre hypothèse évoquée dans la littérature est celle des répliques phonons. En effet, la réplique phonon de l'exciton libre est attendue à une énergie très proche de la bande A soit autour de 3,305 eV. Cette hypothèse est d'autant plus séduisante que l'apparition de la bande A à 80 K sur le MC et les NPs se fait conjointement au dépiégeage thermique des excitons DX et donc à l'augmentation de la composante FX. Plusieurs autres arguments phénoménologiques plaident en faveur des répliques phonons, comme le fort couplage exciton-phonon vu en Raman résonant sur ZnO ou encore l'asymétrisation vers les hautes énergies de la bande A lorsque la température augmente [Segall et Mahan \(1968\)](#). Ce dernier comportement est en effet une signature optique typique des répliques phonons dans les semi-conducteurs. En effet, la plupart des excitons présents dans la bande de conduction ne peuvent pas se recombiner radiativement à cause d'une quantité de mouvement non nulle. Cette quantité de mouvement peut cependant être relaxée grâce à un phonon optique, comme illustré sur la figure 3.9. La forme du pic des répliques phonons est alors asymétrique vers les hautes énergies à cause de la courbure de la bande de conduction.

Pour montrer une éventuelle implication des phonons, il nous faut modéliser proprement les répliques phonons qui ne sont pas nécessairement symétriques et dont l'asymétrie varie avec la température. Afin d'effectuer cette modélisation dans des conditions optimales nous avons choisi de travailler avec un dispositif de spectroscopie haute résolution (0,2 meV) qui est décrit en annexe et nous permet de comparer la forme des spectres simulés avec l'expérience sans ambiguïté. D'autre part, nous avons choisi de modéliser les spectres d'émissions du MC car c'est dans cet échantillon, structuré à grande échelle, que l'on s'attend à avoir le maximum de couplage entre le réseau et les excitons. De plus, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.8, les spectres d'émission à 10 et 80 K du monocristal et ceux des films nanostructurés sont semblables en ce qui concerne la bande A.

Le meilleur outil existant pour une telle modélisation est l'étude de Seagall et Mahan [Segall et Mahan \(1968\)](#) qui prend en compte l'interaction exciton-phonon via les phonons optiques et la création de polaritons grâce au formalisme des fonctions de Green. Cependant cette approche théorique est assez lourde à manipuler et peut être remplacée dans la plupart des cas par l'approche de Permogorov [Permogorov \(1982\)](#) qui néglige la création de polaritons. Cette dernière approche considère un bain d'excitons à l'équilibre thermodynamique avec une distribution d'énergie cinétique de type Maxwell-Boltzmann. Le nombre d'excitons $N_{E(K)}$ d'énergie cinétique E_K peut alors s'exprimer tel que :

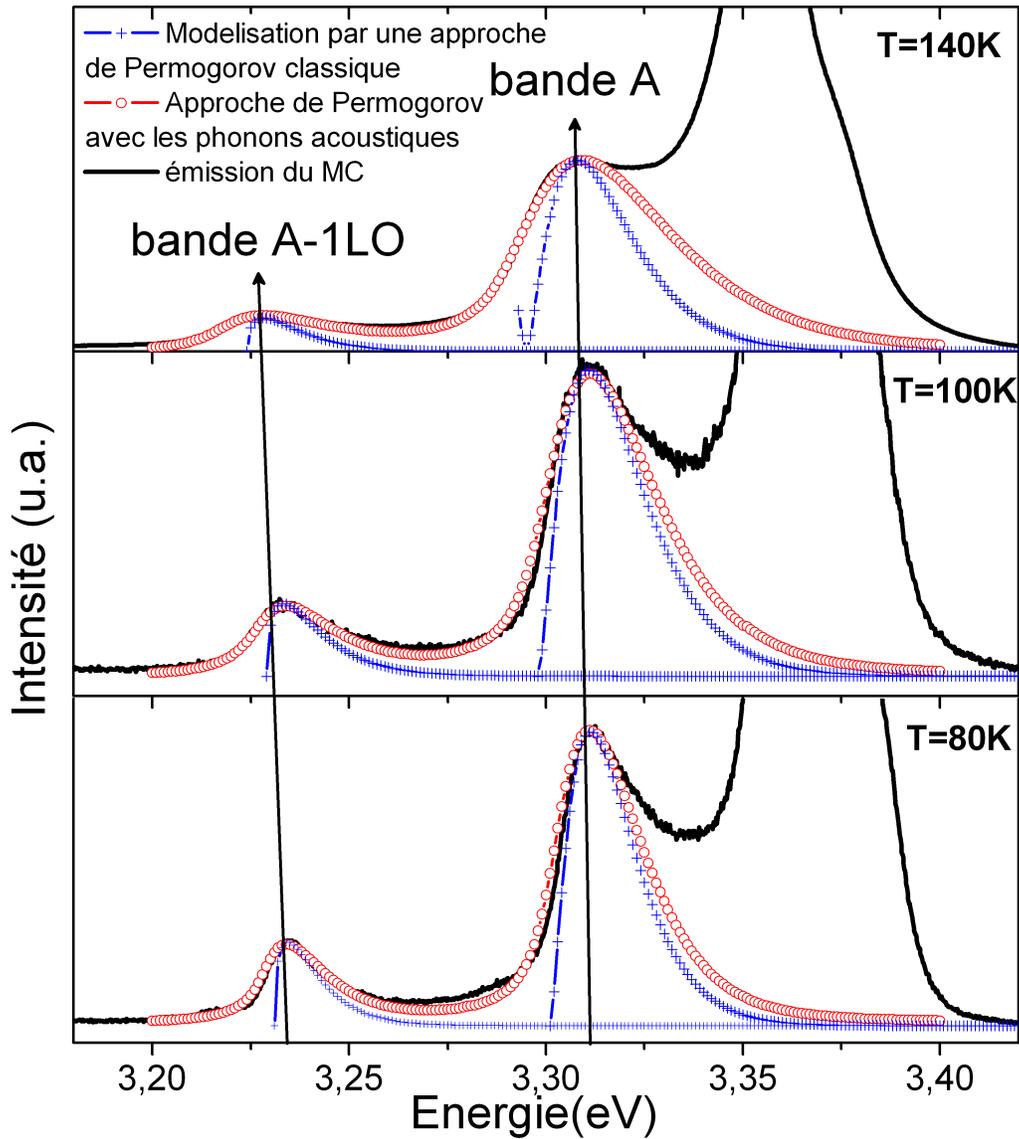


FIGURE 3.10 – Spectres d’émission à différentes températures et haute résolution de la bande A et de sa réplique phonon dans le monocristal modélisés par un modèle de Permogorov et par le même modèle modifié pour prendre en compte les phonons acoustiques. Les flèches indiquent le maximum de la bande A. On constate un décalage entre ce maximum et le seuil de la réplique phonon qui est l’énergie de coupure de la modélisation de Permogorov classique.

$$N_{E(K)} \propto (E_K^{1/2} \cdot e^{E_K/kT}) \text{ pour } E_K \geq 0 \quad (3.3)$$

$$N_{E(K)} = 0 \text{ sinon} \quad (3.4)$$

L'intensité des deux premières répliques phonons, notées FX-1LO et FX-2LO, peut s'écrire en fonction de l'agitation thermique kT et de E_K sous la forme suivante :

$$I(\hbar.w) \propto W_1(E_K) \cdot (E_K)^{1/2} \cdot e^{E_K/kT} \text{ pour } FX - 1LO \quad (3.5)$$

$$I(\hbar.w) \propto W_2(E_K) \cdot (E_K)^{1/2} \cdot e^{E_K/kT} \text{ pour } FX - 2LO \quad (3.6)$$

où W_1 et W_2 sont respectivement les probabilités des transitions FX-1LO et FX-2LO, et où E_K est l'énergie des excitons présents dans la bande de conduction pouvant se recombiner radiativement grâce à un phonon optique d'énergie E_{1LO} soit : $E_K = E_{FX} - E_{1LO}$. A condition de négliger les polaritons, on peut considérer que la probabilité des transitions FX-1LO est proportionnelle à E_K . A K donné, le nombre de recombinaisons possibles assistées par deux phonons est très important et ne dépend a priori plus de K. On peut donc considérer que dans ce cas que $W_2 = \text{cte}$.

La figure 3.10 montre le résultat de cette approche comparé au spectre mesuré à haute résolution sur le monocristal. On peut voir que les spectres simulés rendent bien compte d'une part de l'asymétrisation croissante de la bande A et de sa réplique avec l'augmentation de la température et d'autre part d'une différence entre l'énergie des répliques phonons, qui correspond à la fréquence de coupure ($E_{FX} - E_{1LO}$), et celle du maximum d'intensité de la bande. Par contre, la présence d'une coupure abrupte ainsi que l'écart entre expérience et modélisation, particulièrement visible sur la partie à haute énergie des pics, ne conduisent qu'à un accord qualitatif. Cela a déjà été remarqué par d'autres auteurs [Segall et Mahan \(1968\)](#). Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'origine de ces bandes grâce à ce seul argument de modélisation de forme des transitions. Il est néanmoins possible d'améliorer ce modèle en prenant en compte le fait que l'exciton libre a une distribution en énergie autour de sa valeur maximum, distribution résolvable par notre dispositif expérimental et modélisée par un ajustement lorentzien. Cette distribution en énergie s'élargit quand la température augmente et témoigne du couplage entre l'exciton libre et les phonons acoustiques du réseau, on parle alors d'élargissement homogène. La prise en compte de

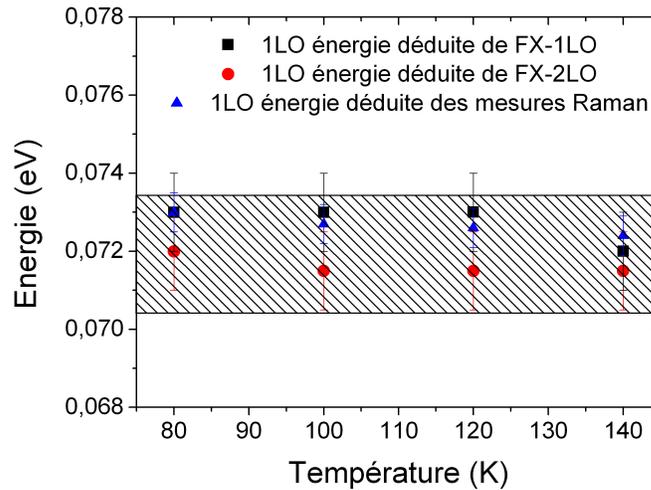


FIGURE 3.11 – Énergie des phonons optiques déduite de la modélisation de Permogorov prenant en compte les phonons acoustiques comparée aux mesures Raman. L'aire hachurée représente les valeurs relevées dans la littérature

l'interaction avec les phonons acoustiques a déjà été proposée dans l'étude de la largeur des répliques phonons de l'exciton libre [Makino *et al.* \(2005\)](#). La prise en compte de cet élargissement nécessite la convolution de la précédente modélisation avec la distribution lorentzienne de l'énergie de l'exciton libre.

On peut constater sur la figure [3.10](#) l'efficacité de cette correction. Elle permet de bien modéliser la courbe expérimentale avec très peu de paramètres ajustables qui sont l'intensité respective des bandes FX-1LO et FX-2LO et l'énergie E_{1LO} . Les énergies E_{1LO} obtenues via cette modélisation sont reportées sur la figure [3.11](#) et sont parfaitement compatibles avec les résultats obtenus en spectroscopie Raman pour l'énergie d'un phonon optique. Finalement, la qualité de cette modélisation et la vraisemblance des paramètres utilisés confirment l'attribution de la bande A à la réplique phonon de l'exciton libre pour le MC. Les spectres d'émission des NPs étant identiques (mais plus bruité, voir fig [3.8](#)) nous pouvons valider l'attribution de la bande A aux répliques phonons dans le cas des nanoparticules. Cependant le même type de modélisation effectuée sur les microcristaux et présentée sur la figure [3.12](#) à 10 K ne permet pas de bien rendre compte du profil de la bande A à des température inférieures à 80 K. Il nous faut donc dans ce cas envisager la possibilité que cette bande soit liée à des défauts.

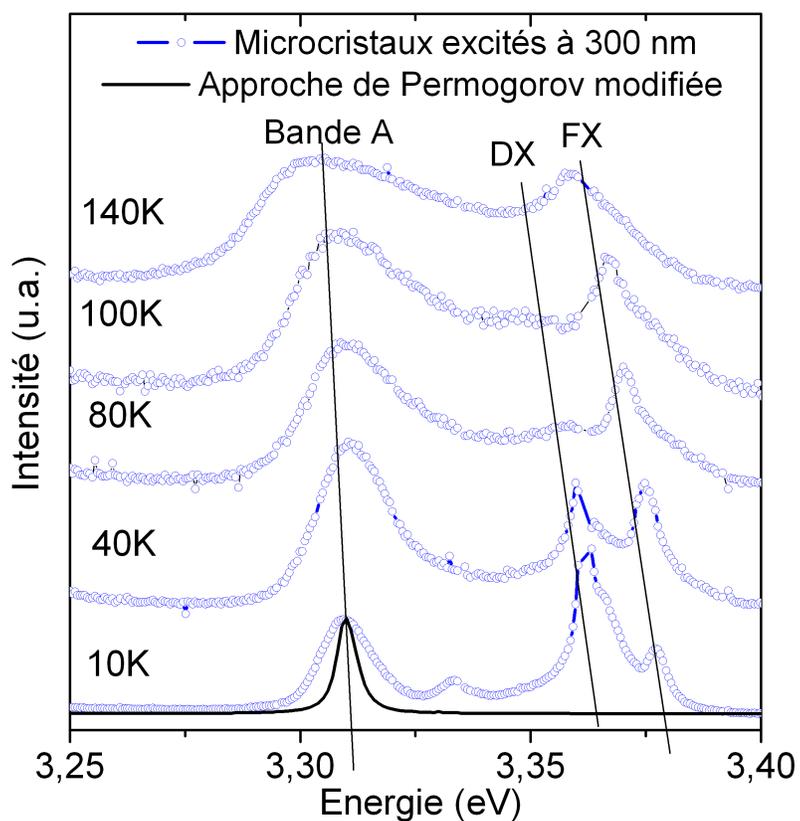


FIGURE 3.12 – Spectres d’émission des microcristaux à différentes températures. A 10 K la modélisation de la bande A par une réplique exciton-phonon est de très mauvaise qualité.

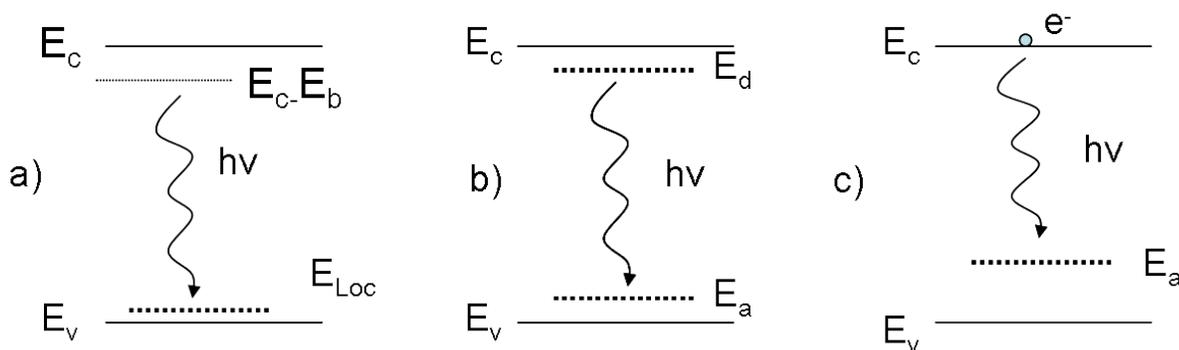


FIGURE 3.13 – Représentation schématique des différentes transitions possibles impliquant un défaut accepteur. De gauche à droite : Recombinaison d’un exciton libre piégé sur un défaut accepteur notée AX, recombinaison d’une paire électron-trou liés à un donneur et un accepteur notée DAP pour "donor acceptor pair", et enfin, recombinaison d’un électron libre de la bande de conduction sur un accepteur, notée FB pour "free to bound".

3.4.2.3 Rôle des défauts accepteurs

La dernière hypothèse présente dans la littérature est l'attribution de la bande A à des défauts accepteurs. Cette justification a été rapidement suivie par beaucoup d'études qui prétendaient avoir intentionnellement dopé p leurs échantillons car ils observaient cette luminescence. Nous n'avons pour notre part aucun moyen de prouver que ces défauts sont bien de type accepteur. Nous suivons en cela les études présentes dans la littérature [Xiu *et al.* \(2006\)](#), [Look et Clafin \(2004\)](#), [Schirra *et al.* \(2008\)](#).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.13, les défauts accepteurs peuvent participer à la luminescence essentiellement via trois mécanismes radiatifs qui sont une paire donneur-accepteur (DAP), un exciton lié à un défaut accepteur (AX) et la transition d'un électron libre à un état lié (FB pour "free to bound"). Les spectres d'émission de la cible en fonction de la température sont présentés sur la figure 3.12. Sur cette figure, on peut voir que l'intensité relative de la bande A augmente très fortement avec la température. Ce comportement est déjà un argument significatif pour l'attribution de la bande A à une transition état libre - état lié. En effet, le nombre d'électrons présents dans la bande de conduction augmentant avec la température, on s'attend à ce que la probabilité de cette transition fasse de même. De plus, ce comportement en fonction de la température est opposé à celui des transitions AX et DAP qui impliquent elles des excitons ou des porteurs liés à des défauts et pouvant être dépiégés thermiquement. Bien qu'il soit tentant d'attribuer la bande A à une transition FB sur la seule foi de cet argument, ce n'est cependant pas possible dans notre cas. En effet, la transition DX étant la plus rapide, c'est elle qui régit la répartition des excitons dans les autres bandes. L'énergie de liaison des excitons aux défauts donneurs étant faibles, les excitons DX sont les premiers à être dépiégés lorsque la température augmente, libérant une grande quantité d'excitons pouvant être ensuite piégés par des états accepteurs qui sont eux situés plus profondément dans le "gap". Il nous faut donc trouver un autre moyen de discriminer ces différentes transitions.

Une autre façon usuelle de distinguer ces différentes contributions est d'étudier la dépendance en température de l'énergie de ces transitions. Pour les transitions DAP et AX cette dépendance est la même que celle du gap si l'on considère l'énergie des niveaux donneurs et accepteurs constantes avec la température, ce qui est raisonnable sur une plage d'une centaine de Kelvin, ici de 10 à 140 K.

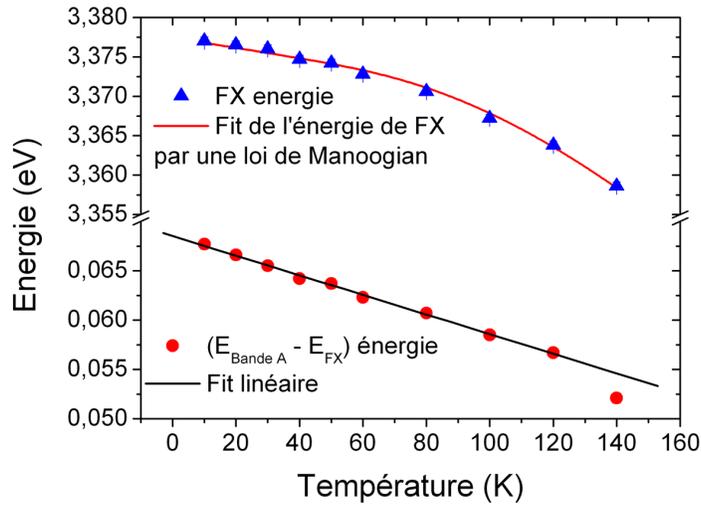


FIGURE 3.14 – Variation avec la température de l'énergie E_{FX} ajustée avec une loi de Manoogian (en haut) et $E_{FX} - E_{BandeA}$ ajustée par une droite de coefficient directeur kT (en bas).

$$E_{AX}(T) = E_{gap}(T) - E_{liaison-exciton} - E_{localisation} \quad (3.7)$$

$$E_{DAP}(T) = E_{gap}(T) - E_{donneur} - E_{accepteur} + E_{donneur-accepteur} \quad (3.8)$$

$$(3.9)$$

Par contre la dépendance en température de la transition libre-lié doit rendre compte de la population des électrons dans la bande de conduction qui peut elle augmenter significativement avec la température. Ainsi, si l'on considère une bande de conduction parabolique et une distribution de Boltzmann pour les électrons libres la dépendance énergétique de la transition libre-lié s'écrit alors [Colbow \(1966\)](#) :

$$E_{libre-li}(T) = E_{gap}(T) - E_{accepteur} + \alpha.kT \quad \text{avec } \alpha = 1 \quad (3.10)$$

Pour différencier ces transitions, nous avons étudié l'allure de la différence $E_{FX} - E_{BandeA}$. Un ajustement de la différence $E_{FX} - E_{BandeA}$ est présenté sur la figure 3.14. Nous pouvons constater que cette différence n'est pas constante avec la température mais suit la loi 3.10 avec $\alpha = 1$ ce qui confirme l'attribution de la bande A à une transition libre - lié à basse température. Cette attribution est en accord avec différentes études dont celle de [Schirra et al. \(2008\)](#) qui montrent, grâce à des images

de MEB couplées à de la cathodoluminescence, que cette transition a lieu près de défauts étendus du réseau cristallin du type défauts d'empilement. Or ces défauts, absent ou passivés dans le monocristal, n'ont pas été observés en MET sur les nanoparticules, ce qui explique pourquoi on n'observe pas de bande A dans ces deux échantillons. La déviation à l'équation 3.10 avec $\alpha = 1$ observée lorsque la température dépasse 80 K est en fait due à la réplique phonon de l'exciton libre qui devient significative à ces températures. Dans les microcristaux il y a donc deux contributions pour la bande A : les transitions états libre-états liés et les répliques phonons. Ces deux contributions coexistent sur toute une gamme de température et il est difficile d'isoler leurs contributions car elles sont larges et proches en énergie.

3.4.3 Discussion : Caractérisation optique des accepteurs peu profonds dans ZnO

Comme nous venons de le voir pour des échantillons non dopés, la bande A peut être attribuée à différentes contributions selon le degré de structuration de l'échantillon considéré. Si la bande A est en effet liée à des défauts accepteurs dans des échantillons microstructurés, les travaux de Schirra et al. ont démontré que l'émission de cette bande provenait de centres émetteurs localisés près de défauts étendus de type défauts d'empilement. Ainsi, dans ce cas la présence de la bande ne prouve pas la présence d'accepteurs mais des défauts de cristallinité dans les échantillons considérés. La signature optique de défauts accepteurs à 3.31 eV peut donc être avérée uniquement si la bande A est absente des échantillons non dopés. En considérant que le dopage n'implique pas la création de défauts étendus on pourra alors considérer que l'apparition de la bande A est liée à la présence de défauts accepteurs. Cependant, cette dernière hypothèse est loin d'être triviale car, comme nous l'avons déjà mentionné, les dopants traditionnels dans ZnO sont connus pour être instables thermodynamiquement [REF]; ce qui implique qu'ils peuvent diffuser dans le réseau cristallin pour, peut-être, se fixer près des défauts. Cette compensation du dopage p a d'ores et déjà été observée puisque plusieurs groupes ont réussi à doper p leurs échantillons mais que ce dopage s'est avérée instable dans le temps. La caractérisation optique de la présence d'accepteur est donc une possibilité à manipuler avec précaution dans ZnO et doit être vérifiée par d'autres moyens de caractérisation comme des expériences de transports électroniques ou une corrélation luminescence-structure grâce, par exemple, à de la cathodoluminescence couplée à du MEB qui permettrait de vérifier l'homogénéité de la bande A due au dopage dans l'échantillon.

Dans ce cadre, nos films nanostructurés représentent des échantillons intéressants. En effet, l'analyse des clichés de microscopie montre que les défauts d'empilement sont peu présents dans nos films nanostructurés, ce qui ouvre la voie à une caractérisation optique non ambiguë de l'introduction de dopants.

Finalement, il est donc possible de caractériser optiquement la présence d'accepteur à condition de travailler avec des échantillons dont on sait qu'ils ne contiennent pas de défauts de cristallinité étendus. Ces défauts étant absent dans le cas des NPs, on peut caractériser optiquement l'introduction de dopant dans nos NPs, ce qui représente une perspective intéressante.

Chapitre 4

Relaxation des excitons dans ZnO

4.1 Introduction

Dans le cas particulier de ZnO, la cinétique du déclin de la luminescence excitonique reste un sujet très controversé, et ce malgré un large nombre d'études cette dernière décennie. Tout d'abord, les temps de déclin de l'exciton libre mesurés pour des échantillons massifs de ZnO sont très différents d'une étude à l'autre [Koida *et al.* \(2003\)](#), [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#). De plus, dans certains cas, les valeurs déduites des mesures de temps de déclin sont bien plus rapides que ce que l'on est en droit d'attendre pour une transition dipolaire à 3 eV, à savoir quelques nanosecondes. Les temps de déclin mesurés sont encore plus rapides à basse température où des valeurs d'une centaine de ps ont été observées pour le déclin de l'exciton faiblement lié au donneur DX dans la phase massive. Ces temps de déclin très courts sont expliqués par le modèle de "Giant Oscillator Strength" ou GOS. Ce modèle, initialement développé par Rashba et Gurgenshvili [Rashba et Gurgenshvili \(1962\)](#), a tout d'abord été adapté à CdS [Henry et Nassau \(1970\)](#), puis récemment à ZnO [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#), afin d'expliquer la diminution du temps de déclin des excitons faiblement liés dans les structures massives. Enfin, des études portant sur différents types de nanostructures de ZnO, couches minces, nanopiliers ou nanoparticules [Matsumoto *et al.* \(2002\)](#), [Xiong *et al.* \(2005\)](#), [Hirai *et al.* \(2005\)](#), ont souligné la dépendance des cinétiques de l'exciton faiblement lié DX mesurées à basse température avec la taille des cristallites. Certains auteurs ont alors essayé d'adapter le modèle de GOS aux nanostructures [Xiong *et al.* \(2005\)](#), [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#), mais beaucoup de questions subsistent encore quant à l'influence de la taille sur les temps de déclin des excitons faiblement liés DX.

En particulier, l'influence de la qualité du matériau semble être très importante car des études portant sur des nanostructures de même taille ne donnent pas tout à fait les mêmes valeurs de déclin [Matsumoto](#)

et al. (2002), *Xiong et al.* (2005), *Hirai et al.* (2005). De plus, certaines mesures présentent des déclin monoexponentiels alors que d'autres montrent des déclin bi ou tri exponentiel. Cette différence, aussi présente dans les mesures de déclin de l'exciton libre (FX) dans les échantillons massifs, peut être expliquée par la présence de canaux de désexcitation non radiatifs dus à des défauts extincteurs. Ces défauts sont principalement situés en volume dans la phase massive et à la surface dans les nanostructures.

Pour approfondir la compréhension des phénomènes gouvernant la relaxation des excitons dans ZnO, et en particulier l'influence de la taille, il est donc nécessaire de disposer de nano-objets de taille variable, bien cristallisés et possédant une surface la mieux définie possible. Nous avons vu au chapitre deux que les nanoparticules synthétisées par LECBD répondaient autant que faire se peut à ce cahier des charges. Nous allons donc étudier les cinétiques de déclin de différents types d'émissions excitoniques dans des nanoparticules de 12 nm et 18 nm assemblées en film mince et étudiées au chapitre deux. Les résultats de ces mesures seront ensuite comparés à des échantillons massifs de référence - microcristaux et/ou monocristal - mesurés dans les mêmes conditions.

Pour étudier les cinétiques de déclin des excitons nous allons d'abord utiliser une excitation multiphotonique faible au CELIA (Bordeaux)¹. Ce type d'excitation génère une très faible quantité d'excitation répartie dans le volume de l'échantillon, ce qui nous préserve de tout effet d'interaction entre les excitons. Nous étudierons ensuite la multiplication et la relaxation des excitons faiblement liés DX sous excitation VUV (UV du vide), pour le monocristal et les nanoparticules. Compte tenu du faible libre parcours moyen des électrons chauds dû à leur diffusion sur les électrons de la bande de valence, ce type d'excitation permet la création de plusieurs excitons dans un volume de l'ordre du nm^3 et favorise donc l'interaction des excitons. Les expériences VUV de cette étude ont été menées au CELIA et au synchrotron DESY (Hambourg), respectivement par spectroscopie résolue en temps et par spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Ces données nous permettront finalement d'avancer quelques hypothèses sur les processus de relaxation des excitons dans les nanoparticules et le monocristal de ZnO.

4.2 Préparation des échantillons

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux processus de relaxation des excitons dans les NPs et plus particulièrement à l'effet de la taille des nanoparticules sur ces processus. Nous avons donc utilisé la possibilité, évoquée au chapitre deux, de changer le volume de la chambre de nucléation pour

1. Plus de détail sur les installations du CELIA utilisées dans ce travail sont disponibles dans la thèse de N. Fedorov [Fedorov \(2008\)](#) et sur le site du CELIA : <http://www.celia.u-bordeaux1.fr/spip.php?article160>

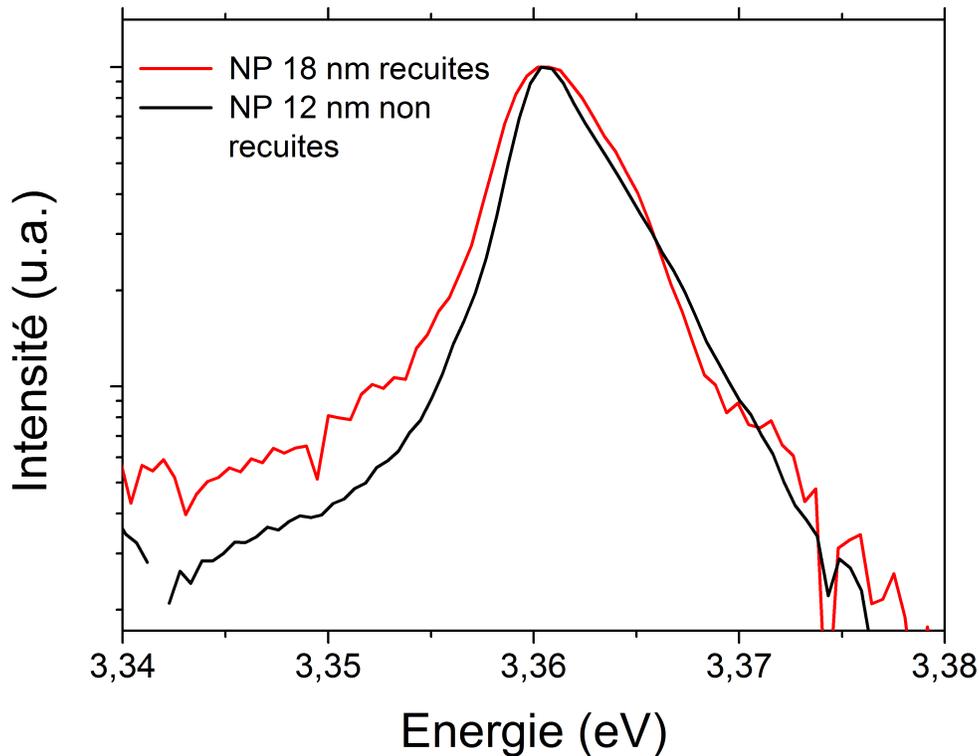


FIGURE 4.1 – Spectre d’émission excitonique des excitons faiblement liés au défauts donneurs DX des deux échantillons nanostructurés étudiés dans ce chapitre : une couche nanostructurée composée de NPs de 12 nm polydisperses (en rouge), et une couche nanostructurée composée de NPs de 18 nm recuites et donc plus monodisperses (en noir).

synthétiser des nanoparticules de deux tailles différentes, soit 12 et 18 nm. Par ailleurs, nous avons essayé de nous affranchir d’un éventuel effet dû à la distribution de taille des nanoparticules en recuisant les NPs de 18 nm 2 heures à 873 K. Un tel recuit permet d’affiner la distribution de taille des NPs, mais ne peut malheureusement pas être fait dans les mêmes conditions sur l’échantillon de 12 nm sans faire grossir les nanoparticules jusqu’à une taille proche de 18 nm. Dans cette étude, nous discuterons donc d’une couche mince composée de NP de 12 nm non recuites polydisperses et d’une couche composée de NP de 18 nm recuites. L’efficacité du recuit ainsi que les spectres de DRX des échantillons de 18 nm recuit et de 12 nm non recuit sont discutés au chapitre deux.

D’autre part, comme il a été vu au chapitre trois, la bande DX domine le spectre de luminescence excitonique à basse température quels que soit la stoechiométrie, l’état de surface etc. Nous pouvons voir sur les spectres d’émission à 10K de la figure 4.1 que la bande d’excitons liés aux donneurs est également

semblable pour les nanoparticules de 12 et 18 nm recuites. Enfin le monocristal et les microcristaux utilisés ici comme références sont les mêmes que ceux utilisés dans les chapitres précédents.

4.3 Temps de déclin des excitons sous excitation IR

Dans cette partie, nous allons étudier expérimentalement le temps de vie radiatif des excitons dans les nanoparticules de ZnO de 12 et/ou 18 nm ainsi que dans la phase massive, monocristal ou microcristaux. Afin de prévenir tout effet d'interaction entre les excitons créés, les mesures ont été réalisées en excitant les échantillons avec un laser femtoseconde Ti :Sa (800 nm) à une intensité de 70 GW.cm^{-2} . Bien que la puissance excitatrice soit très importante, le fait que l'absorption à 3 photons simultanés est très faible permet de ne pas dégrader l'échantillon. En effet Gu et al. [Gu et al. \(2008\)](#) n'ont pas observés de dégradation dans un monocristal de ZnO soumis à des puissances supérieures à 500 GW.cm^{-2} . D'autre part, comme ZnO est transparent dans l'infrarouge, ce type de mesure permet d'exciter l'ensemble du volume de l'échantillon avec la même intensité et ainsi d'éviter autant que possible tout effet d'interaction entre les excitons. La mesure est alors rendue possible grâce au taux de répétition du laser, soit 1 Khz, qui permet de récolter un signal exploitable.

4.3.1 Relaxation des excitons libres sous excitation IR

Les premières mesures de déclin ont été effectuées à 200 K. A cette température, la luminescence de l'exciton libre et de ses répliques phononiques, ainsi que celle de la bande A lorsqu'elle est présente, dominant largement dans la poudre et les nanoparticules. Les spectres de déclin de photoluminescence présentés sur la figure 4.2 pour la poudre micrométrique et un film de 100 nm d'épaisseur équivalente composé de nanoparticules de 18 nm recuites ont été mesurés en prenant la partie la plus énergétique de la bande d'émission excitonique qui correspond à l'exciton libre. Notons que les temps de déclin des nanoparticules de 12 nm et du monocristal n'ont pas été mesurés. En effet, à cette température et compte tenu de la faible intensité d'excitation, le faible rapport signal/bruit rend la mesure très délicate.

4.3.1.1 Résultats expérimentaux

On peut voir sur la figure 4.2 que le temps de déclin des microcristaux peut être extrapolé par une décroissance monoexponentielle de temps caractéristique égal à 1,2 ns. Ce temps de vie radiatif est cohérent d'une part avec ce que l'on attend pour une transition dipolaire permise dans un semi-conducteur

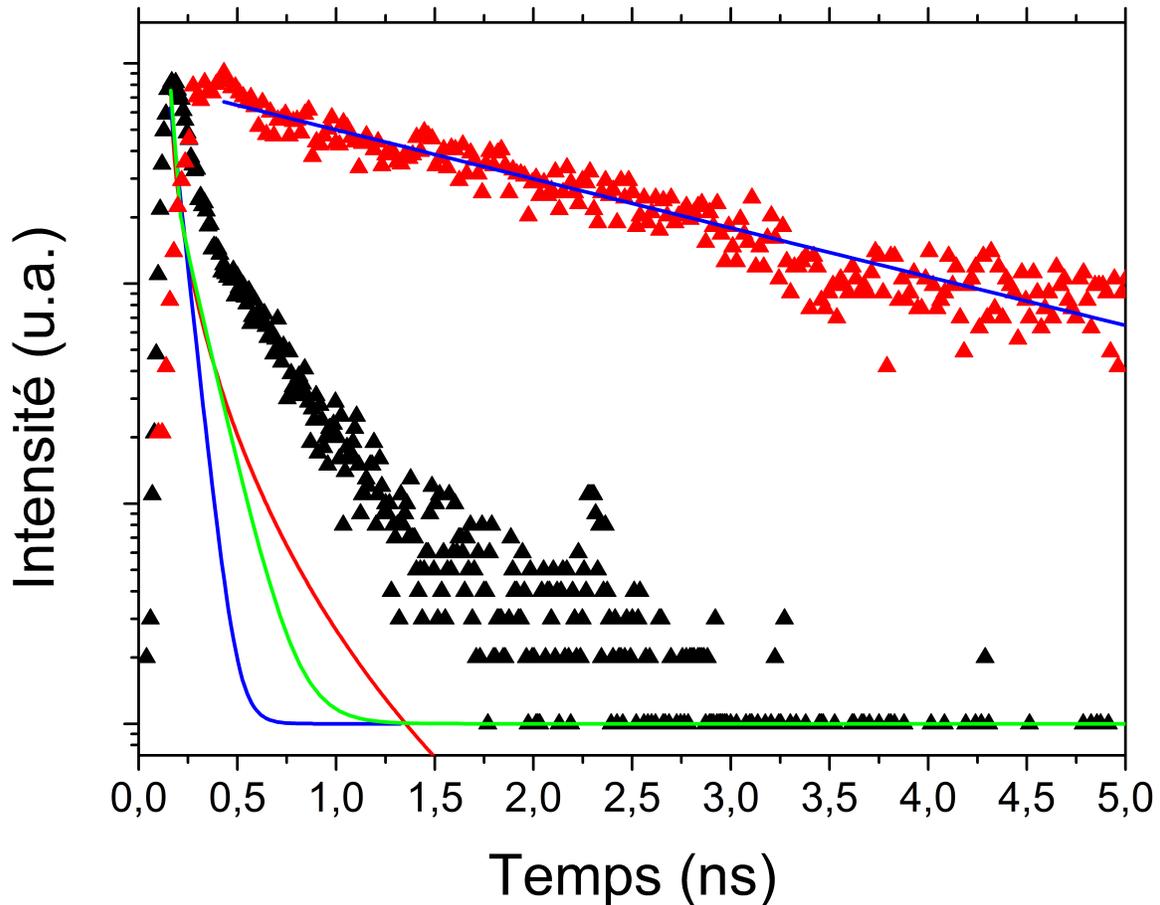


FIGURE 4.2 – temps de déclin de l’exciton libre mesurés à 200 K sur les microcristaux (triangles rouges) et les nanoparticules (triangles noir) de ZnO en excitant les échantillons à 800 nm. On remarque que le temps de déclin semble beaucoup plus court dans le cas des nanoparticules. Le temps de déclin déconvolué de l’impulsion excitatrice est présenté en trait plein rouge pour les NPs. La modélisation des mesures par un déclin monoexponentiel est tracée en bleu pour les NPs et les microcristaux. Cette modélisation correspond bien aux mesures dans le cas des microcristaux, mais n’est clairement pas adaptée aux nanoparticules. Dans ce dernier cas on constate qu’un ajustement biexponentiel, tracé en vert, ne permet pas non plus de modéliser la mesure.

et d’autre part avec certaines études présentes dans la littérature [Koida *et al.* \(2003\)](#). Il est cependant surprenant de constater qu’un autre auteur annonce pour sa part un temps de vie de l’ordre de 500 ps pour les excitons libres dans la phase massive [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#). Le temps de vie de l’exciton libre n’ayant pas de raisons de varier, nous pouvons raisonnablement considérer que c’est la qualité des échantillons massifs et les conditions de mesures qui diffèrent d’une étude à l’autre. En effet, si les échantillons contiennent beaucoup de centres extincteurs, la présence d’une composante initiale rapide et non expo-

entielle [Koida et al. \(2003\)](#) peut conduire à une erreur sur l'interprétation des résultats extrapolés grâce à une modélisation mono ou bi-exponentielle. D'autre part, l'utilisation d'une forte densité d'excitation implique la création d'un grand nombre d'excitons et peut permettre une interaction destructrice entre les excitons créés. Dans ce cas les excitons vont agir comme des centres extincteurs. Ceci pourrait expliquer les résultats de [Wilkinson et al. \(2004\)](#) qui excitent leurs échantillons avec des photons d'énergie supérieure au gap et ne précisent pas quel type de modélisation a été utilisée pour extrapoler les temps de vie annoncés. Notons enfin que cette composante non exponentielle est présente, au mieux en petite proportion, dans toutes les mesures de déclin. Ce dernier point rend donc indispensable la prise en compte du transfert non radiatif lors de l'extrapolation du temps de vie intrinsèque des transitions sondées.

Concernant les nanoparticules, on peut observer sur la figure 4.2 que le temps de déclin mesuré expérimentalement est plus rapide et fait apparaître une structure due à l'impulsion excitatrice. L'analyse de ce déclin nécessite donc la déconvolution de la mesure avec le profil temporel de l'excitation. Ce type de courbe de déclin est fréquemment obtenu dans le cas des nanostructures [Hirai et al. \(2005\)](#), [Matsumoto et al. \(2002\)](#). Un déclin non monoexponentiel caractérise la présence de plusieurs canaux de désexcitation. Or il n'y a aucune raison que le déclin du seul exciton libre soit modélisé par plusieurs composantes. Par contre il semble logique de considérer que des pertes non radiatives importantes vont avoir lieu à la surface des nanoparticules. Ces pertes non radiatives peuvent alors induire une composante initiale rapide et non exponentielle dans le temps de déclin mesuré. Afin d'exploiter nos mesures il est donc indispensable d'établir un modèle permettant l'extrapolation du temps de déclin intrinsèque et de la part de déclin non radiatif, pour les nanoparticules comme pour la phase massive.

4.3.1.2 Modélisation du transfert non radiatif

Afin de prendre en compte le transfert non radiatif dans la modélisation des temps de déclin mesurés, un code de calcul a été mis au point lors du travail de thèse de N. Fedorov [Fedorov \(2008\)](#). Il est basé sur un modèle de A.N. Vasiliev [A.Vasiliev \(2008\)](#) établi pour des échantillons massifs et permettant de remonter aux deux paramètres influant sur le temps de déclin des excitons : le temps de déclin intrinsèque de la transition sondée, noté τ , et la concentration de défauts extincteurs présents dans l'échantillon, qui est elle caractérisée par le paramètre Q introduit ci-après. Comparée à une modélisation par une somme d'exponentielles cette approche présente de multiples avantages. Tout d'abord, le nombre de paramètres ajustables est réduit au temps de déclin intrinsèque et à un facteur de transfert non radiatif. De plus, la modélisation du temps de déclin par plusieurs exponentielles n'est rigoureusement valable que dans le

cas de plusieurs centres extincteurs distincts. Elle n'est donc pas adaptée à la modélisation du transfert non radiatif qui a lieu conjointement à la désexcitation de la transition sondée. Nous allons dans un premier temps décrire ce modèle dans le cas de la phase massive, avant de l'adapter aux nanostructures et au transfert non radiatif dû à la surface.

Cas de la phase massive Les centres extincteurs impliqués dans le transfert non radiatif sont des électrons localisés dans la bande interdite qui seront considérés ici comme stationnaires. L'interaction la plus probable entre un défaut extincteur et un exciton est alors l'interaction dipolaire. Elle est ici modélisée pour un exciton considéré comme ponctuel. L'approche développée ici ne sera donc rigoureusement valide que si le rayon de Bohr a_b est négligeable devant le rayon de capture de l'exciton par le défaut noté R_{d-d} . Dans ce cas, la probabilité $K(d)$ pour un exciton d'interagir avec un tel défaut peut s'écrire :

$$K(d) \propto \left(\frac{R_{d-d}}{d}\right)^6 \quad (4.1)$$

où d est la distance entre l'exciton considéré comme ponctuel et le défaut. Si l'on considère que les défauts sont stationnaires, en nombre bien supérieur aux excitons, et que ni les excitons ni les défauts ne se déplacent durant le temps de vie des excitons, on peut alors décrire l'évolution temporelle du nombre d'exciton $n(r,t)$ par l'équation suivante :

$$n(r, t) = n_0(r) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau} - c_0(r) \cdot \frac{4 \cdot \pi^{3/2}}{3} \cdot R_{d-d}^3 \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \quad (4.2)$$

où $n_0(r)$ et $c_0(r)$ sont les concentrations initiales d'excitons et d'extincteurs au point r , et τ le temps de vie intrinsèque de la transition. Le transfert non radiatif est alors décrit par le nombre de défauts extincteurs dans un volume de rayon R_{d-d} , soit le paramètre Q_{vol} , défini comme suit :

$$Q_{vol} = c_0(r) \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot R_{d-d}^3 \quad (4.3)$$

Q_{vol} va donc dépendre de la distribution des défauts dans le volume de l'échantillon qui seront considérés comme étant homogènes. Q_{vol} caractérisera alors l'importance du transfert non radiatif dans les échantillons. Selon les valeurs de Q_{vol} , on peut ainsi distinguer différents cas de figure, présentés sur la figure 4.3.

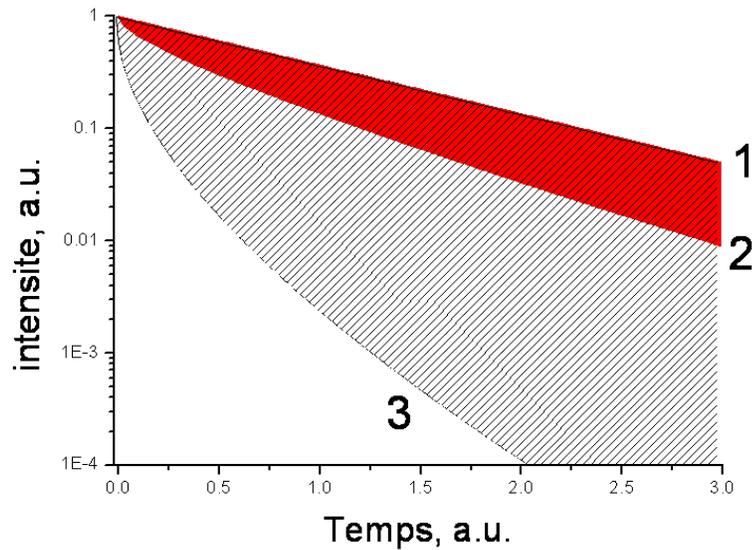


FIGURE 4.3 – Déclin radiatif d’un exciton entouré de 1) zéro extincteur 2) un extincteur et 3) 10 extincteurs. On remarque que la présence de défauts extincteurs induit une composante non-exponentielle rapide aux temps courts. D’après N. Fedorov [Fedorov \(2008\)](#)

- Si la distance moyenne entre un exciton et un défaut, notée l , est largement supérieure au rayon d’interaction R_{d-d} , alors le temps de déclin est presque exponentiel. Ce cas correspond à des valeurs de Q_{vol} proches de 0.
- Si $l \approx R_{d-d}$ alors un nombre significatif d’excitons sont piégés par des centres extincteurs. Il en résulte une courbe de déclin non exponentielle. Ce caractère non exponentiel se fait particulièrement sentir aux temps les plus brefs. Ce cas correspond à des valeurs de Q_{vol} de l’ordre de 1.
- Enfin, si les défauts interagissent beaucoup avec les excitons, c’est-à-dire si $l \ll R_{d-d}$, on remarque que le rendement de la luminescence est très fortement diminué, ce qui confère à la courbe de déclin un caractère fortement non exponentiel aux temps les plus brefs.

Ces considérations ne sont cependant valables que dans le cas d’un échantillon massif. En effet, si l’on considère que l’interaction dipôle-dipôle a un rayon d’action de quelques nanomètres, il ne sera guère possible de définir Q_{vol} de la même façon dans une nanoparticule puisque la surface jouera alors un rôle prépondérant dans le transfert non radiatif.

L’application de cette modélisation aux mesures de déclin de l’exciton libre dans les microcristaux est présentée sur la figure 4.4 et donne de bons résultats. Le temps intrinsèque de la transition déduit est de $1,8 \pm 0,2$ ns, ce qui ne diffère pas beaucoup du temps déduit de la modélisation monoexponentielle

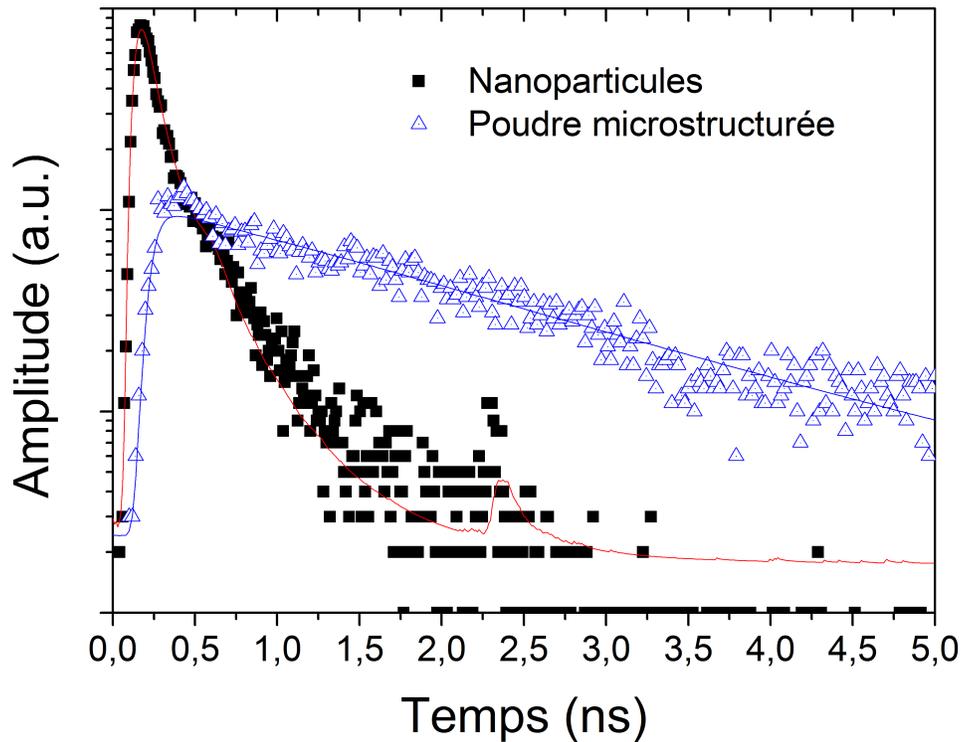


FIGURE 4.4 – Déclins de l'exciton libre mesurés à 200 K sur les microcristaux et les nanoparticules de 18 nm de ZnO en excitant les échantillons à 800 nm. La modélisation des courbes mesurées est de bonne qualité, pour les microcristaux comme pour les nanoparticules de 18 nm. Un artefact provenant du profil de l'excitation apparaît vers 2,5 ns. On le retrouve sur la figure 4.2

qui, rappelons le, donnait déjà un résultat cohérent dans les microcristaux. Le facteur de "quenching" déduit de la modélisation est égal à 0,7, ce qui correspond au cas d'un faible transfert non radiatif.

Relaxation d'un exciton dans une nanoparticule : prise en compte de la surface Considérons maintenant une nanoparticule pour laquelle le rayon est typiquement de l'ordre de R_{d-d} . La surface agit alors comme un centre extincteur. Il faut donc considérer les défauts de volume, dont la distribution est supposée uniforme dans le volume de la nanoparticule, et les défauts de surface qui forment une sorte de coquille au sein de laquelle les excitons se recombinent de manière non radiative. Afin d'obtenir la contribution totale des défauts à la luminescence, il faut donc intégrer l'équation 4.2 pour les distributions de défauts présentés sur la figure 4.5. Ces distributions se traduisent par les relations suivantes où R est le rayon de la nanoparticule considérée :

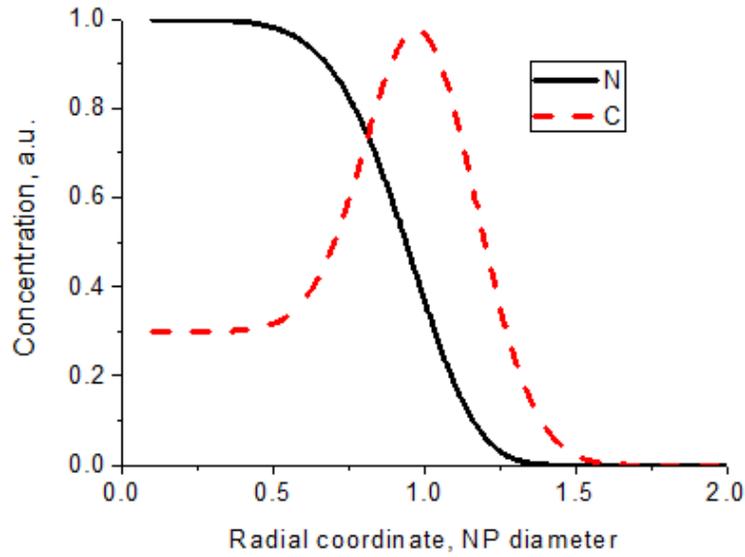


FIGURE 4.5 – Représentation schématique des densités de défauts extincteurs en volume et surface (traits pleins noirs) et d'excitons (pointillés rouge) considérée pour modéliser une nanoparticule. Les coordonnées sont exprimés en fonction du rayon de la nanoparticule. D'après N. Fedorov [Fedorov \(2008\)](#).

$$C_0 = C_{Surf} + C_{Vol} \quad (4.4)$$

$$Q = Q_{Surf} + Q_{Vol} \quad (4.5)$$

$$C_{Surf} = \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot R^3} \quad (4.6)$$

$$Q_{Surf} = \frac{R_d - d^3}{R} \quad (4.7)$$

Ici C_0 est la concentration totale de défauts, somme de la concentration des défauts de surface C_{Surf} et de volume C_{Vol} . Le paramètre Q est lui aussi scindé en une contribution de surface Q_{Surf} et une contribution de volume Q_{Vol} . Les facteurs C_{Surf} et Q_{Surf} sont respectivement définis comme inversement proportionnels au volume et au rayon d'une nanoparticule considérée comme sphérique.

Ainsi, plus le diamètre de la nanoparticule considérée est petit, plus le transfert non radiatif vers la surface est important. Ce modèle est bien adapté pour décrire le comportement de nanoparticules dont le diamètre est supérieur à une dizaine de nanomètres. Pour des tailles inférieures, sa validité est limitée pour deux raisons. Tout d'abord un des postulats de base de cette modélisation est que le rayon d'interaction entre un exciton et un défaut, ici la surface, est bien supérieur au rayon de Bohr de l'exciton qui

est considéré comme ponctuel. Cette hypothèse, très limitative, devient complètement caduque lorsque le diamètre des NPs est de l'ordre du rayon de Bohr égal à 2 nm dans ZnO. D'autre part, pour de très petites NPs, ce modèle prédit un "quenching" total de la luminescence par la surface, ce qui n'est bien sûr pas vérifié expérimentalement.

L'application de ce modèle sur le temps de déclin de l'exciton libre mesuré sur les NPs de 18 nm donne cependant des résultats satisfaisants. En effet, on peut constater sur la figure 4.4 que la modélisation du temps de déclin est de bonne qualité. Compte tenu de l'allure de la courbe, on s'attend à un facteur de transfert non radiatif assez important, ce qui est confirmé par la modélisation qui donne $Q=7$. Enfin, le temps de déclin intrinsèque des excitons libres est égal à $1,5 \pm 0,7$ ns dans le cas des nanoparticules de 18 nm, ce qui est très proche de la valeur trouvée dans le cas des microcristaux. Ce dernier résultat est cohérent puisque l'on ne s'attend pas à ce que le temps de vie de l'exciton libre dans les nanoparticules de 18 nm à 200 K soit très différent de celui de la phase massive. En effet, les excitons n'étant pas confinés dans les nanoparticules, on s'attend à ce que la principale différence entre la phase massive et les NPs provienne des excitons libres piégés à la surface i.e. du transfert non radiatif. Cette similitude, pourtant logique puisque les NPs ne présentent pas de confinement, n'est pas toujours mesurée dans la littérature.

4.3.1.3 Conclusions

Pour conclure, nous avons mesuré le temps de déclin de l'exciton libre à 200 K pour deux types d'échantillons : les nanoparticules de 18 nm et les microcristaux. Dans les deux cas, une modélisation du transfert non radiatif a été mise en place pour pouvoir rigoureusement remonter au temps de déclin intrinsèque des excitons libres. Cette modélisation du transfert non radiatif, initialement conçue pour la phase massive mais adaptable aux nanostructures à condition que leurs tailles ne soit pas inférieures à une dizaine de nanomètres, présente l'avantage d'un faible nombre de paramètres ajustables. Les temps de déclins déduits de cette modélisation sont les mêmes pour les nanoparticules et les microcristaux. En outre, elle confirme le rôle de la surface comme centre extincteur de la luminescence de l'exciton libre FX.

4.3.2 Déclin des excitons liés sous excitation IR

Nous allons maintenant mesurer les temps de déclin des excitons liés à 10 K. A cette température, le rapport signal sur bruit est satisfaisant pour l'ensemble des échantillons, ce qui nous a permis de

mesurer le déclin des excitons faiblement liés DX dans les nanoparticules de 12 et 18 nm ainsi que dans le monocristal. Enfin, l'ensemble des temps de déclin mesurés a été modélisé grâce au modèle élaboré précédemment, modèle qui a donné de bons résultats pour la mesure des excitons libres.

4.3.2.1 Résultats expérimentaux

Les courbes de déclin à 10K de l'exciton lié DX sont présentées sur la figure 4.6 a) pour des nanoparticules stoechiométriques de 12 et 18 nm et un monocristal de ZnO. Les courbes en traits pleins représentent les ajustements des mesures par le modèle élaboré pour les excitons libres et prenant en compte le transfert non radiatif. A partir des courbes d'ajustement, il est possible de reconstruire la cinétique de déclin sans la perturbation causée par la fonction instrumentale. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure 4.6 b) pour les trois échantillons considérés. Le temps de déclin instantané $\tau_{inst}(t)$, représenté sur la figure 4.6 b) peut alors être calculé à partir de la courbe d'ajustement $I(t)$ par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{inst}(t)} = \frac{d(I(t))}{dt} \quad (4.8)$$

Les valeurs associées au temps de déclin intrinsèque τ , et au transfert non radiatif modélisé par le paramètre Q défini précédemment, sont récapitulées sur le tableau 4.1.

Ces valeurs sont remarquables pour les trois raisons suivantes :

- Tout d'abord, on peut constater que les temps de vie des excitons faiblement liés sont largement plus rapides que les temps de vie des excitons libres étudiés précédemment, et ce quelque soit l'échantillon.
- Lorsque la taille des échantillons diminue, le temps de déclin intrinsèque des échantillons passe par un minimum pour des nanoparticules de 18 nm. Dans ce cas le déclin mesuré est quasi monoexponentiel, extrêmement rapide (60 ps) et le paramètre de "quenching" est inférieur à celui du

TABLE 4.1 – Résultats de la procédure d'ajustement des déclins mesurés par une composante intrinsèque et une composante de transfert non radiatif due aux défauts extincteurs situés en volume et en surface des nanoparticules.

Taille	Déclin intrinsèque τ (ps)	Paramètre de "quenching" Q
12 nm	670 +/- 1000	5,4 +/- 3,5
18 nm	60 +/- 50	0,6 +/- 2
∞	288 +/- 60	0,76 +/- 0,5

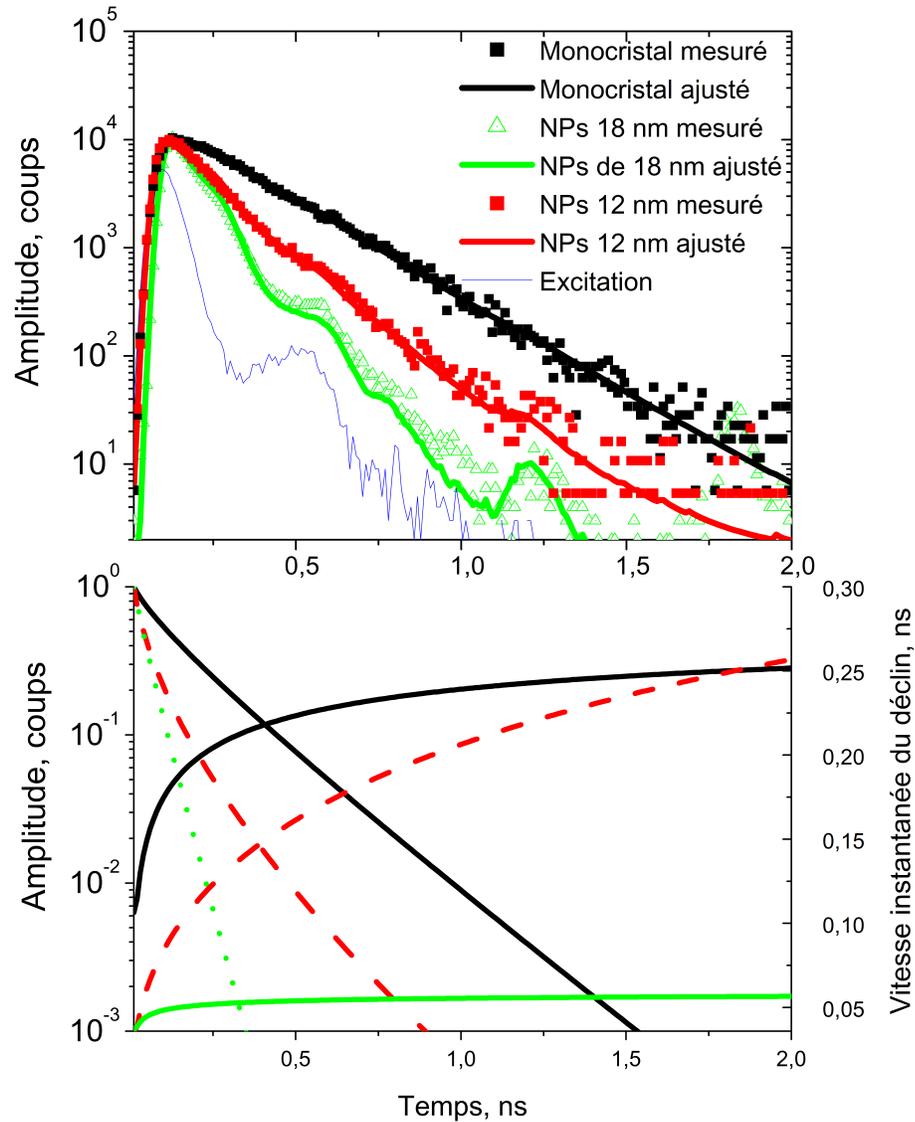


FIGURE 4.6 – a) Déclin de l’exciton DX mesuré sur les microcristaux et les nanoparticules de ZnO en excitant à 800 nm. On remarque que les temps de déclin mesurés sont très courts dans les nanoparticules, à cause de la surface dans les nanoparticules de 12 nm et à cause de l’accélération du temps de vie des excitons DX dans les NPs de 18 nm. Les courbes modélisées correspondent très bien aux mesures. b) à gauche : temps de déclin modélisé et décorrélé du profil de l’excitation. à droite) tracé du temps de déclin instantané. La variation du temps de déclin instantané montre que le transfert non radiatif a principalement lieu aux temps courts. Enfin, la courbe bleu correspond à la résolution expérimentale et inclut des artefacts de mesure autour de 500 ps et 1,2ns.

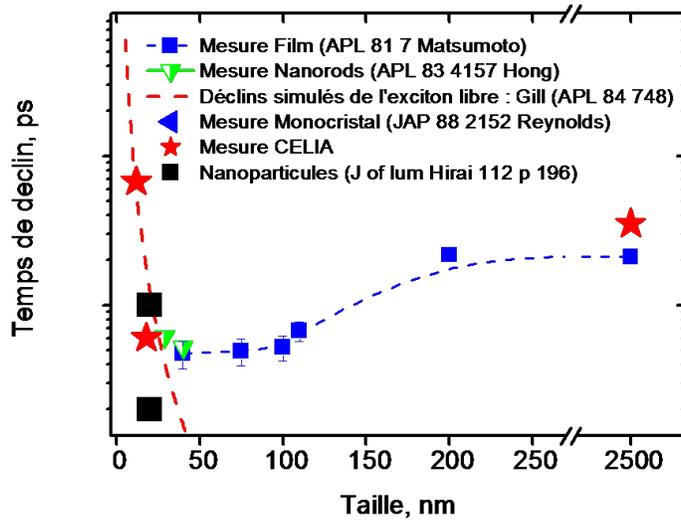


FIGURE 4.7 – Déclin de l'exciton mesuré sur des nanostructures de tailles variables.

monocristal. Notons que ceci confirme indépendamment des caractérisations précédentes, la bonne qualité des nanoparticules de 18 nm recuites qui présentent très peu de transfert non radiatif.

- La luminescence des nanoparticules de 12 nm subit une forte accélération qui est probablement liée au transfert vers la surface. La cinétique de déclin mesurée est donc rapide mais son temps de déclin intrinsèque est plus lent que celui du monocristal. Il apparaît donc qu'en dessous d'un certain diamètre, le déclin des nanoparticules est contrôlé par la surface, ce qui est conforme au modèle établi au début de ce chapitre. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces nanoparticules, contrairement aux NP de 18 nm n'ont pas été recuites. La qualité de la surface peut différer entre ces deux échantillons induisant une augmentation du transfert non radiatif dans les NP de 12 nm.

Il est donc impossible de comparer strictement le transfert non radiatif dans ces deux échantillons.

Ce type de cinétiques extrêmement rapides pour les excitons DX a été mesuré par quelques équipes pour des nanostructures de 20 à 100 nm. Leurs mesures sont présentées sur la figure 4.7 avec nos résultats. Parmi ces références nous allons nous intéresser particulièrement à deux études. La première de ces études est intéressante car les auteurs essaient de modéliser le transfert non radiatif vers la surface des nanoparticules et la seconde car les auteurs mesurent les temps de déclin de l'exciton DX dans des nanoparticules de taille strictement semblable aux nôtres.

Tout d'abord, la seule étude prenant en compte l'influence du transfert d'énergie vers les centres extincteurs, principalement situés à la surface dans le cas des nanostructures, est celle de Matsumoto et al [Matsumoto et al. \(2002\)](#). Cette étude montre que le transfert radiatif vers la surface est important en

considérant que le rendement non radiatif est inversement proportionnel à R . Les auteurs ajustent alors la composante rapide du déclin avec une exponentielle, et attribuent le temps caractéristique déduit à un mélange de "quenching" et de transition radiative. Le principal artefact existant dans cette procédure est que l'influence de la surface et du temps intrinsèque ne se font pas sentir aux mêmes temps. Or leurs mesures ne sont effectuées qu'aux temps courts, ces temps étant largement dominés par la contribution des extincteurs. D'autre part, l'incertitude expérimentale liée à leur mesure du temps de déclin, de l'ordre de 10 ps ne peut pas permettre de distinguer les déclins associés aux tailles comprises entre 40 et 65 nm. Ces tailles, déterminées par AFM, sont d'ailleurs très certainement connues avec des barres d'erreurs importantes. Finalement, les temps de déclin rapides mesurés aux temps courts dans les échantillons les plus petits, où les déclins sont biexponentiels (selon les auteurs, et nonexponentiel suite à notre analyse), sont très probablement liés au transfert vers la surface. Les échantillons plus gros présentent eux un déclin monoexponentiel plus lent dans lequel le "quenching" peut a priori être négligé. Dans ce cas, pour des échantillons de taille supérieure à 200 nm, les mesures réalisées par Matsumoto et al. sont valides et confirment nos résultats.

Une autre étude intéressante à comparer à nos résultats est l'étude de Hirai et al. [Hirai et al. \(2005\)](#) portant sur des nanoparticules de 20 nm commercialisées par Wako Pure Chemical Industries Ltd. Les courbes de déclin mesurées par les auteurs sont ici modélisées par deux déclins exponentiels. Les temps caractéristiques déduits de cette modélisation sont estimés à une vingtaine de ps pour les temps courts et une centaine de ps pour les temps longs. Dans cette étude, les auteurs ne prennent pas en compte le transfert non radiatif des excitons causé par la surface. Or, ici encore, il est très probable que la partie la plus rapide mesurée aux temps courts soit liée au transfert non radiatif des excitons. Le temps de déclin déduit aux temps longs étant, quant à lui, plus représentatif du temps de déclin de la transition. Les auteurs ne donnent qu'une estimation qualitative de ce dernier qu'ils considèrent égale à une centaine de picosecondes. Nous pouvons estimer que ce temps de déclin n'est pas très loin de ce que nous avons mesuré sur les NPs 18 nm (60 ps). Enfin, la présence dans cette étude de temps de déclin faibles aux temps courts implique une part importante de "quenching". A taille comparable, les cinétiques mesurées sur nos nanoparticules synthétisées par LECBD présentent un "quenching" bien plus faible, et donc un bien meilleur rendement. Les différences entre nos valeurs de temps de déclin et les valeurs trouvées dans la littérature ayant été expliquées, nous allons maintenant discuter nos résultats grâce au modèle de force d'oscillateur géante.

4.3.2.2 Discussion : le modèle de Giant Oscillator Strenght (GOS) dans ZnO

Avant de discuter du modèle de force d'oscillateur géante dans ZnO, nous allons introduire quelques généralités sur la notion de force d'oscillateur. Pour cela, considérons une transition d'un état 1 à un état 2 dont le temps de déclin peut s'écrire [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4.e^2}{3.\hbar.c^3} . \omega_{21}^3 |\vec{r}_{21}|^2 \quad (4.9)$$

où $\hbar.\omega_{21}$ est l'énergie de la transition . Compte tenu de cette formulation, le temps de déclin dépend largement de la longueur d'onde considérée. Ainsi, les transitions ayant lieu dans le domaine des rayons X sont de loin les plus rapides. Afin de s'affranchir de cette dépendance, on peut renormer les temps de déclin obtenus afin de les comparer à une longueur d'onde donnée. [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#) ont ainsi comparé les temps de déclin de différents matériaux à la longueur d'onde de l'exciton lié à un donneur neutre dans ZnO (DX), soit 369 nm. Les résultats de leur étude montrent que seuls les temps de vie radiative des semi-conducteurs à grand gap, et en particulier de ZnO, sont de l'ordre de la centaine de picoseconde. Pour comparer les temps de vie sans recourir à ce réétalonnage systématique, on introduit généralement la force d'oscillateur définie comme suit [Wilkinson *et al.* \(2004\)](#) :

$$f_{21} = \frac{2.m}{3.\hbar} . w_{21} . |\vec{r}_{21}|^2 \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{\tau_{spont}} = \frac{2.n.e^2 . w_{21}^2 . f_{21}}{m.c^3} \quad (4.11)$$

Le concept de force d'oscillateur géante a été introduit en 1962 par Rashba et Gurgenishvili [Rashba *et Gurgenishvili* \(1962\)](#). Ce modèle décrit la forte absorption associée aux excitons (DX) faiblement liés à un défaut, et fréquemment observée dans les semiconducteurs à gap direct. Cette absorption est de l'ordre de 10^2 - 10^3 fois moins que celle de l'exciton libre pour des densités de défauts généralement de l'ordre du ppm. Une fois ramenée à une unité de volume, l'absorption de ces états liés est donc de l'ordre de 10^3 fois plus importante que celle des excitons libres. Si l'énergie de liaison d'un l'exciton lié à un défaut (typiquement une dizaine de meV) est plus faible que l'énergie de liaison de l'exciton (60 meV dans ZnO), cet exciton peut être délocalisé dans un volume relativement important autour du défaut. Il y a donc plusieurs sites cohérents de localisation pour l'exciton faiblement lié DX. Soit V le volume dans lequel cette localisation est possible et N le nombre de sites pouvant localiser DX au sein de ce volume.

Le volume V définit ainsi un volume de cohérence où N sites peuvent participer à la localisation de DX. Dans ce cas, la force d'oscillateur est décrite par l'équation 4.12 Wilkinson *et al.* (2004) :

$$f_{coherent} = N \cdot f_{incoherent} \quad (4.12)$$

où $f_{coherent}$ et $f_{incoherent}$ sont respectivement les forces d'oscillateurs associées à N sites émetteurs cohérents et à N sites émetteurs incohérents. $f_{incoherent}$ étant proportionnelle au nombre de sites émetteurs N , la force d'oscillateur d'un ensemble de N sites cohérents est donc proportionnelle à N^2 . La force d'oscillateur d'un exciton faiblement lié à un défaut est ainsi proportionnelle au carré du nombre de sites présents dans le volume de cohérence. Or ce volume, défini comme le volume dans lequel l'exciton faiblement lié peut être localisé, n'est autre que le volume dans lequel l'exciton ressent la présence du défaut, i.e. l'extension spatiale de l'exciton faiblement lié à ce défaut. Ainsi, plus l'énergie de liaison de l'exciton au défaut est faible, plus le volume dans lequel l'exciton est confiné est grand, et donc in fine plus la force d'oscillateur augmente. Cette cohérence est limitée par les phonons, le transfert non radiatif, la surface, etc. On s'attend ainsi à une rapide disparition de la force d'oscillateur géante lorsque la température augmente, ce régime ne pouvant par ailleurs pas être atteint dans des zones trop perturbées par les défauts. Ce modèle a tout d'abord été adapté à CdS Henry et Nassau (1970) puis récemment à ZnO Wilkinson *et al.* (2004), Xiong *et al.* (2005) afin d'expliquer les temps de déclin de l'ordre de la centaine de picosecondes observés dans la phase massive de ces semi-conducteurs pour l'exciton faiblement lié DX.

Bien qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de modélisation du temps de déclin de l'exciton lié dans ZnO en fonction de la taille, il existe des modélisations donnant le temps de déclin de l'exciton libre. Ainsi, le temps de déclin théorique de l'exciton libre dans les nanoparticules de ZnO a été étudié par Gil et al. Gil et Kavokin (2002) avec un modèle d'exciton-polariton et le résultat de leur simulation est tracé en pointillé sur la figure 4.7. Nous pouvons voir que nos mesures corroborent bien leur simulation, particulièrement sur le ralentissement du déclin aux petites tailles. Le fait que les temps de déclin de la transition DX soient semblables au temps de déclin de FX calculés est ici assez troublant et très intéressant. Un lien entre le modèle d'exciton polariton de Gil et al. Gil et Kavokin (2002) et le modèle de GOS a été proposé par Xiong et al. Xiong *et al.* (2005) afin de rendre compte de la variation du temps de déclin dans les nanostructures. Ce modèle suscite quand même bon nombre d'interrogations. La principale d'entre elle concerne l'échelle à laquelle ces deux phénomènes ont lieu.

En effet, selon l'équation 4.12, la force d'oscillateur est multipliée par un facteur N si N sites sont situés dans le volume de cohérence de la fonction d'onde de l'exciton faiblement localisé. Le déclin de l'exciton libre ayant été mesuré autour de 1 ou 2 ns, la force d'oscillateur des excitons liés DX est multipliée par un facteur compris entre 3 et 30. Or, si l'on considère la présence d'un tel nombre de dipole dans le volume de cohérence de l'exciton faiblement lié, ce volume sera de l'ordre du nm^3 . On peut alors se demander pourquoi on décèle une telle différence des temps de vie entre le monocristal et des domaines de 100, 50 ou 20 nm.

On arrive aux mêmes conclusions si l'on considère les facteurs pouvant détruire ce volume de cohérence. Il est par exemple courant de rencontrer des concentrations de dopant n de l'ordre de $10^{18}cm^{-3}$ dans ZnO. Ce sont ces dopants n qui localise faiblement les excitons à l'origine de l'émission DX. Si l'on ramène cette concentration à un nombre d'atome par nm^{-3} on obtient une concentration de $10^{-3}nm^3$, ce qui correspond à un dopant par volume de $10nm^3$. Si le volume dans lequel est confiné l'exciton DX est de l'ordre de $10nm^3$ la variation du temps de déclin avec la taille est là aussi surprenante dans des nanostructures d'une cinquantaine de nm.

A l'inverse, le modèle de couplage exciton polariton proposé par Gil et al. [Gil et Kavokin \(2002\)](#) et repris par Xiong [Xiong et al. \(2005\)](#) est basé sur l'interaction entre la fonction d'onde de l'exciton, libre pour Gil et al. ou lié pour Xiong et al., et le rayonnement se propageant dans l'échantillon. On obtient alors des volumes de cohérence de l'ordre d'une cinquantaine de nm^3 .

Afin de mieux comprendre le rôle du volume de cohérence dans ces phénomènes, nous avons cherché à le détruire et à mesurer les conséquences sur le temps de vie des excitons DX. Comme nous ne maîtrisons pas la quantité de défauts donneurs présents dans nos échantillons, nous avons cherché à détruire le volume de cohérence en introduisant plusieurs excitons dans un petit volume en excitant nos échantillons avec un rayonnement VUV. La réponse à une telle excitation fait l'objet de la suite de ce chapitre.

4.3.3 Conclusions

Les temps de vie des excitons libres FX et des excitons faiblement liés DX ont été mesurés dans des nanoparticules de ZnO synthétisées par LECBD ainsi que dans des structures plus massives (monocristal, microcristaux). Ces mesures montrent que le temps de vie intrinsèque des l'excitons libres est similaire dans la phase massive et dans les NPs de 18 nm. Cette similitude a pu être mise en évidence grâce à la modélisation du transfert non radiatif vers les défauts extincteurs situés en volume et en surface. Les mesures de temps de déclin des excitons DX et leur déconvolution grâce à la prise en compte du transfert

non radiatif montrent que le temps de déclin intrinsèque des excitons DX varie avec la taille des NPs considérées. Cette variation semble corrélée avec des simulations théoriques du déclin de l'exciton libre utilisant un modèle d'exciton polariton.

4.4 Multiplication et relaxation des excitons faiblement liés sous excitation VUV

Nous venons d'étudier la relaxation des excitons isolés, créés avec une faible densité d'excitation. Nous allons maintenant nous intéresser à l'interaction d'excitons créés par d'une forte densité d'excitation. Cette forte densité d'excitation peut être obtenue de deux manières. Le procédé le plus couramment utilisé pour étudier l'interaction des excitons est d'exciter les échantillons avec des photons d'énergie supérieure au gap et une puissance laser de l'ordre du MW/cm^2 . Cette méthode présente cependant un inconvénient majeur. En effet, lorsque l'ensemble de l'échantillon est excité avec une puissance laser importante, le nombre important de paires électron trou créé induit des modifications importantes des propriétés électronique comme l'énergie du gap ou la constante électronique. Dans ce cas il devient difficile d'isoler l'effet de l'interaction entre excitons des autres modifications que le matériau subit.

Une autre façon d'observer l'interaction entre les excitons est d'exciter l'échantillon avec une faible intensité de photons VUV d'une quarantaine d'eV. En effet, l'excitation des échantillons avec des photons d'énergie supérieure à deux fois leur gap permet de créer plusieurs paires électrons-trous, autrement dit de multiplier les excitations dans l'échantillon considéré. Le volume au sein duquel cette multiplication a lieu est de l'ordre du nm^3 , ce qui implique une grande densité locale d'excitation. Ce volume étant bien inférieur à $(a_b)^3$ dans ZnO, il est envisageable que ces excitations interagissent. Les modifications induites par la forte densité de paires électrons-trou créée resteront alors locale, et le matériau dans son ensemble ne subira pas de changement important. Nous allons tout d'abord étudier les spectres d'excitations de photoluminescence du monocristal et des nanoparticules, ce qui nous renseignera sur l'efficacité du processus de multiplication des excitations. L'influence de l'interaction entre les excitons sur les temps de déclin sera ensuite étudié sous excitation VUV grâce à des mesures de temps de déclin en excitation VUV.

4.4.1 Multiplication des excitations sous excitation VUV

La multiplication des excitons peut être sondée grâce à la spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Dans cette expérience, on mesure l'intensité du signal de luminescence d'une transition excitonique sélectionnée grâce à un photomultiplicateur en fonction de l'énergie d'excitation. Les mesures d'excitation ont eu lieu au synchrotron DESY à Hambourg où l'on peut faire varier l'énergie d'excitation de 3,75 à 41 eV. La validité de la mesure est assurée grâce à l'utilisation de réseaux et de filtres adaptés au VUV. La présence d'une quantité importante de lumière diffusée lorsque l'on excite en VUV peut ainsi être diminuée en utilisant un réseau en platine. Les différents filtres utilisés servent pour leur part à empêcher la présence d'harmoniques dans le rayonnement de faible énergie. Notons cependant qu'à des énergie extrême, c'est à dire inférieure à 4 eV et supérieur à une vingtaine d'eV, l'intensité du rayonnement incident, et donc celle du signal mesuré, est extrêmement faible. Nous nous contenterons donc dans cette partie de discuter des spectres réalisés en excitant les échantillons avec un rayonnement de 4 à 20 eV. Compte tenu de l'énergie de la bande interdite de ZnO, soit 3,43 eV à 10K, cette énergie est suffisante pour notre étude puisqu'elle permet de créer 6 excitons. Le principe de la ligne utilisée pour réaliser ces mesures est détaillé sur le site web du synchrotron DESY².

4.4.1.1 Traitement des résultats expérimentaux

Nous allons tout d'abord nous familiariser avec l'étude des spectres d'excitation de photoluminescence de l'exciton DX en prenant l'exemple du monocristal. On constate sur la figure 4.8 que l'allure du spectre mesuré est assez chaotique. Cette allure reflète en fait essentiellement la variation de l'intensité du rayonnement synchrotron. Comme cette intensité n'est pas constante, il faut diviser les spectres mesurés par une référence afin de pouvoir remonter à la vraie variation du rendement. Cette référence est le spectre d'excitation du salicylate, matériau dont le rendement est censé être linéaire en fonction de l'intensité d'excitation et constant dans la gamme de longueur d'onde d'excitation utilisée. On constate alors que les variations chaotiques du spectre mesuré sont bien le reflet de l'intensité d'excitation puisque les spectres du MC et de la référence sont assez semblables. On peut aussi constater que l'intensité de ces deux spectres subits des variations importantes sur de petites plages de longueurs d'onde.

Afin d'obtenir le spectre d'excitation sur une plage d'énergie importante, le signal a été mesuré avec différents filtres et divisé par le signal de référence du salicylate. Le bon raccord entre ces spectres nous indique que nous n'avons pas introduit d'artefact lors du traitement des données. Afin de comparer

2. http://hasylab.desy.de/facilities/doris;ii/beamlines/e6259/index_eng.html

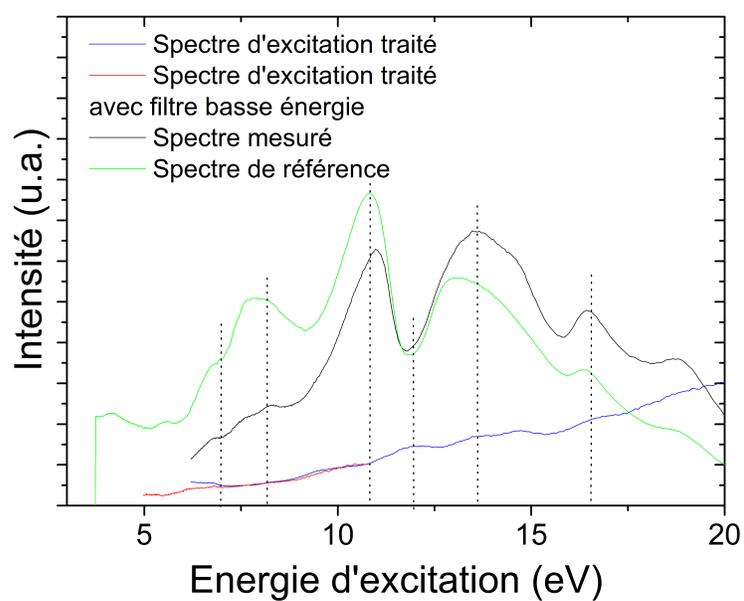


FIGURE 4.8 – Spectre d'excitation de la transition DX mesuré à 8K sur un monocristal de ZnO (en noir) comparé au spectre d'excitation du salicylate (en vert). On constate que les deux spectres ont une variation assez semblable. Les spectres traités sont présentés pour une excitation sans filtre et avec un filtre MgF2 et on peut voir que le raccordement est correct. Les structures présentes sur le spectre traité sont comparées aux spectres mesurés et l'on peut voir que ces structures peuvent correspondre à des zones de fortes variations d'intensité.

strictement les rendements de luminescence mesurés en fonction de l'énergie des photons incidents, les spectres doivent être normés sur le rendement au seuil d'absorption fondamental. Malheureusement, le rayonnement disponible à DESY est limité à 3,75 eV et ne permet donc pas de remonter à cette information. Des expériences complémentaires sont prévues afin de pouvoir comparer rigoureusement les spectres obtenus. En attendant nous avons comparé les spectres d'excitation de photoluminescence mesurés en les normant à 4 eV. Enfin, une fois divisé par le spectre de référence, le spectre d'excitation présenté sur la figure 4.8 consiste en un fond continu, constant pour des énergies d'excitation inférieures à 7 eV et croissant pour des énergies supérieures, ainsi que quelques structures réparties sur l'ensemble du spectre. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'allure générale du spectre d'excitation avant de discuter des structures qu'il présente.

Cette allure est d'abord constante pour des énergie d'excitation inférieures à 7 eV. En effet, lorsque l'électron est excité dans la bande de conduction avec une énergie inférieure à $2.E_{gap}$, il n'a pas d'autre possibilité que de relaxer jusqu'au bas de la bande de conduction par interaction avec les phonons du réseau cristallin. Une fois thermalisé, l'électron peut se localiser avec son trou et former un exciton. Dans ce cas le rendement est quasi constant.

Pour des photons incidents d'énergie supérieurs à $2.E_{gap}$, soit environ 7 eV dans notre cas, le fond continu de la courbe est croissant ce qui est caractéristique d'une augmentation du rendement avec l'énergie des photons incidents. Cette augmentation du rendement est due à la création de plusieurs paires électrons trous, et donc potentiellement de plusieurs exciton, lorsque le matériau est excité par des photons d'énergie supérieure à $2.E_{gap}$. L'absorption d'un photon VUV conduit alors à la création et à la relaxation de paire(s) électron(s)-trou(s) selon les processus détaillés sur la figure 4.9. Le cas VUV correspond à l'excitation d'un électron d'énergie supérieure à $2.E_{gap}$ mais dont l'énergie n'excède pas 100 eV. Cette électron très énergétique diffuse dans le réseau cristallin et interagit avec ce dernier grâce à son champ coulombien formant ainsi un polaron. Ce polaron peut alors se désexciter en transférant son énergie à d'autres électrons du réseau. Ce processus décrit le modèle dit de petit angle, car pendant cette interaction l'électron ne change quasiment pas de direction. Tout les électrons créés vont alors se thermaliser puis se désexciter. La multiplication des excitations ainsi que leur thermalisation est extrêmement rapide et après une picoseconde, on peut considérer que l'ensemble des paires électrons trous sont thermalisées au bas des bandes de conduction et de valence. La multiplication des électrons et leur thermalisation a lieu très rapidement dans un volume très faible. Enfin, il est l'excitation du matériau par des photons VUV peut aussi mener à un processus Auger entre un trou de coeur et un électron de la bande de valence. Ce phénomène de multiplication est à l'origine de la forte augmentation du rendement

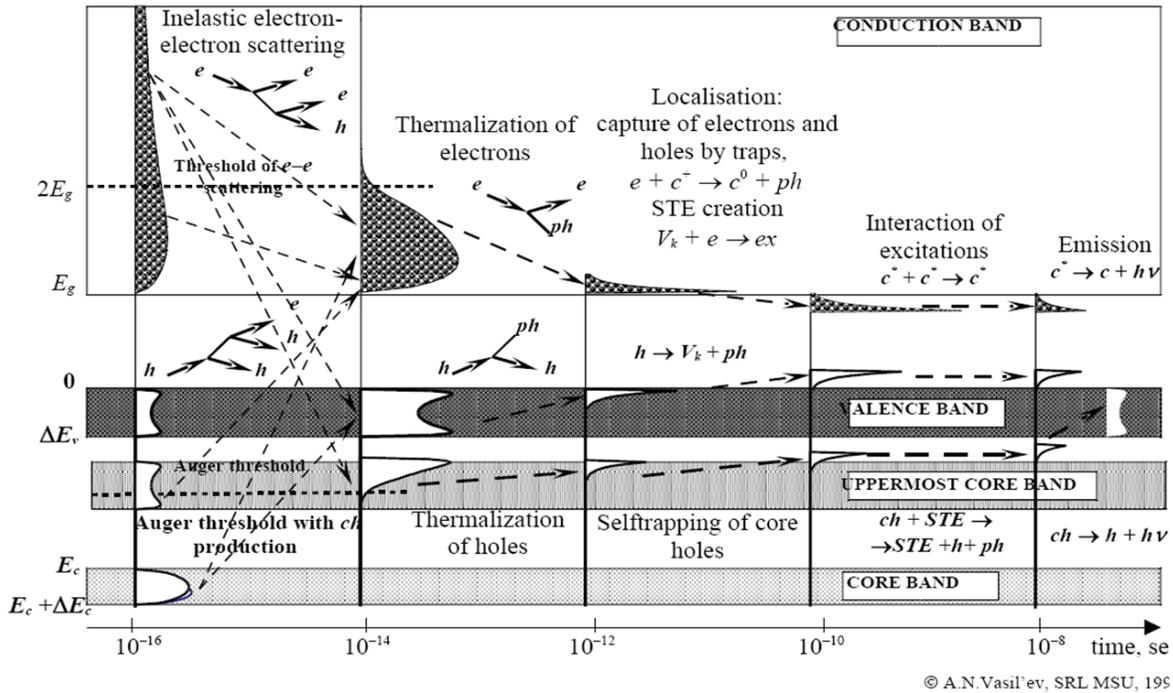


FIGURE 4.9 – Représentation schématique de la relaxation électronique après l’absorption d’un photon VUV. D’après A Vasiliev.

mesuré avec l’énergie des photons incidents. Ceci n’est pas une surprise car ZnO est un composé déjà largement utilisé comme scintillateur par exemple dans les microscopes électronique à balayage.

Les structures présentes sur les spectres d’excitation peuvent être le reflet de la structure électronique ou des artefacts de mesure. En effet, bien que le rendement du salicylate soit supposé être linéaire en fonction de l’intensité d’excitation, il n’est pas exclu qu’il présente de petites non linéarités dans les zones de fort gradient d’intensité. Si ces non linéarités ne sont pas exactement semblables à celles du matériau sondé, des petites structures vont apparaître sur le spectre d’excitation. Ces structures peuvent alors être confondues avec la structure réelle correspondant aux variations de la densité d’états du matériau sondé. En effet, selon l’énergie d’excitation, les électrons de la bande de valence excités peuvent provenir de différents états. En augmentant l’énergie d’excitation on se donne ainsi la possibilité d’exciter des états plus profonds de la bande de valence. Si la densité de ces états est importante et que les transitions avec les états disponibles dans la bande de conduction sont permises, l’absorption sera privilégiée et le rendement augmentera. Ces transitions dites intrabandes peuvent alors être indexées grâce à la comparaison avec la densité d’état de ZnO.

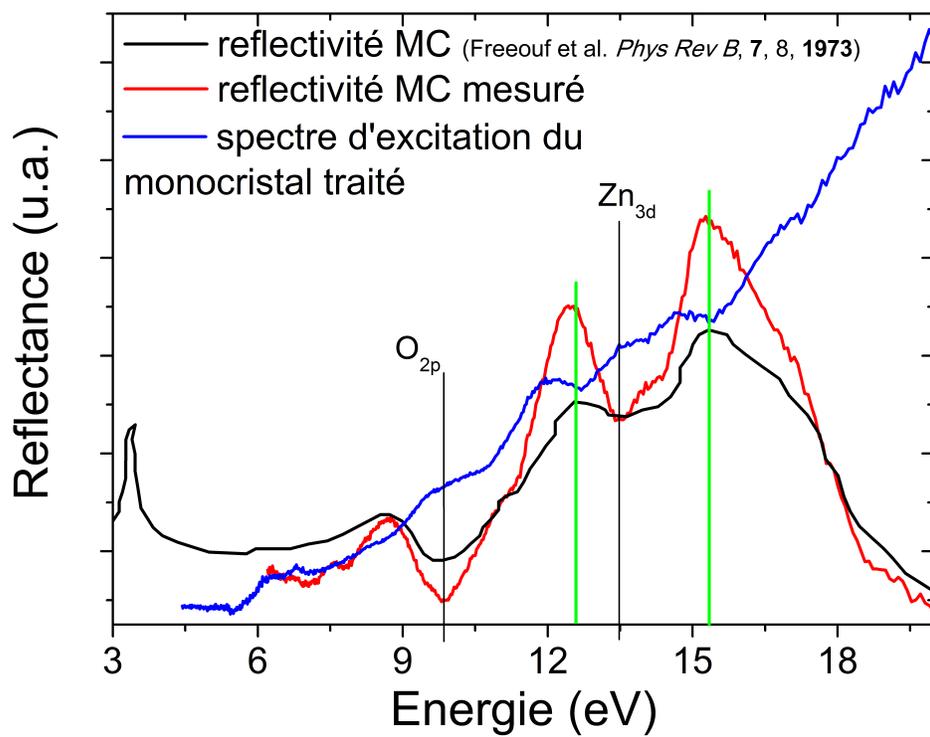


FIGURE 4.10 – Spectre de réflectivité du monocristal mesuré à 10K comparé au spectre mesuré par Freeouf [Freeouf \(1973\)](#). Dans les deux cas la polarisation du faisceau incident est perpendiculaire à l'axe cristallographique (0001).

Afin de distinguer les artefacts de la structure réelle du spectre d'excitation, il est donc nécessaire de comparer les spectres d'excitation avec des spectres de réflectivité. A ce titre le spectre de réflectance du monocristal a été mesuré conjointement au spectre d'excitation. Notons que la réflectance mesurée dépend de la polarisation du rayonnement incident. Notre monocristal étant orienté selon l'axe c et la polarisation du rayonnement disponible à DESY étant circulaire dans un plan perpendiculaire à c , nous sommes dans une configuration $E||c$. Ceci nous permet de comparer la réflectance mesurée avec celle mesurée dans la même configuration sur d'autres monocristaux, et de vérifier la bonne corrélation entre nos mesures et celles de Freeouf et al. [Freeouf \(1973\)](#) sur la figure 4.10. Ce dernier point montre que le traitement des spectres de réflectivités mesurés n'introduit pas d'artefact. La comparaison entre les structures visibles sur les spectres de réflectance et les spectres d'excitation du monocristal montre que les structures présentes sur les spectres d'excitation sont dans une certaine mesure inversement corrélées au spectre de réflectance. Ainsi les maximums principaux du spectre de réflectivité correspondent à des minima locaux de rendement et inversement, ce qui est bien ce à quoi l'on s'attend. Certaines de ses structures ont été indexées dans la littérature [Wang et al. \(2005\)](#) et reportées sur la figure 4.10, comme par exemple les transitions intrabandes impliquant les états p de l'oxygène (9,5 eV) et les états d du zinc (13,5 eV et 15,2 eV) et les pics de plasmons (autour de 19 eV). L'origine de la structure présente à 12 eV n'est elle toujours pas claire actuellement.

4.4.1.2 Discussion : influence de la taille sur la multiplication des excitons faiblement liés DX

Les spectres d'excitation de la transition DX mesurés à 10 K et normés à 4 eV sont présentés sur la figure 4.11 pour des nanoparticules de 12 et 18 nm et un monocristal. On remarque que la plupart des structures présentes sur le spectre d'excitation du monocristal sont absentes du spectre des NPs et que le processus de multiplication excitonique à haute énergie, extrêmement efficace dans le monocristal, est largement diminué dans le cas des nanoparticules. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette baisse de rendement. La première d'entre elles implique la diffusion des excitons et leur piégeage à la surface des NPs, et la seconde, plus complexe, implique quant à elle l'interaction des excitons liés dans les nanoparticules.

Cette dernière hypothèse repose sur l'augmentation du volume de cohérence de la fonction d'onde des excitons faiblement liés dans les nanoparticules. Cette augmentation décrit la diminution des temps de déclin des excitons faiblement liés dans le cadre du modèle de GOS introduit au début de ce chapitre. La présence de plusieurs excitons dans une nanoparticule détruirait ce domaine de cohérence et

impliquerait une diminution du rendement. Une telle destruction du domaine de cohérence devrait cependant donner des résultats différents selon la taille des NPs. Or les résultats présentés sur la figure 4.11 montrent que les spectres d'excitation des NPs de 12 et 18 nm sont très semblables. De plus, cette diminution devrait également se faire sentir dans le monocristal, ce qui n'est pas du tout le cas. Ainsi, bien que les résultats obtenus ne permettent malheureusement pas de conclure définitivement sur cette hypothèse, elle semble peut réaliste.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'hypothèse d'une désexcitation non radiative des excitons via la surface des NPs. Considérons une densité de défauts donneur de l'ordre de quelques 10^{18}cm^{-3} , ce qui est courant dans ZnO, et que l'on ramène cette densité de défauts à un nombre d'impuretés par nm^{-3} , on obtient alors une impureté pour un volume d'environ $10nm^{-3}$. Ces impuretés étant à l'origine de l'émission des excitons faiblement liés DX, on peut en première approche considérer qu'il existe environ une impureté par NPs. Ainsi, lorsqu'un photon VUV est absorbé dans une NPs, un exciton serait piégé par les défauts DXs disponibles et les autres excitons créés diffuseraient vers la surface et se recombineraient de manière non radiative. Dans ce cadre, il semble logique d'observer un rendement quasi constant avec l'énergie d'excitation.

Bien que ces différents facteurs inconnus empêchent le dessin de conclusions définitives sur les mécanismes responsables de la baisse du rendement lorsque les NPs sont excités en VUV, l'analyse des spectres d'excitation contiennent quelques informations très pertinentes. Ainsi, on peut observer que le rendement du monocristal commence à augmenter autour de 7 eV, ce qui correspond au seuil de création de deux excitons. Cette multiplication est clairement moins efficace dans les nanoparticules. Cette baisse du rendement semble liée à une augmentation du transfert d'énergie non radiatif vers la surface. Nous allons maintenant effectuer des mesures de temps de déclin en excitant les échantillons avec des photons VUV et modéliser cette expérience en considérant un transfert d'énergie entre excitons pour essayer d'arriver à une conclusion définitive quant à la multiplication des excitons faiblement liés dans les NPs et leur interaction éventuelle.

4.4.2 Relaxation des excitations en VUV

Grâce à la génération d'harmoniques d'ordre élevé par un laser femtoseconde, il est possible de disposer d'une source de rayonnement VUV femtoseconde. L'installation existante sur le laser Aurore du CELIA offre ainsi la possibilité de disposer de rayonnement VUV femtoseconde à une cadence de 1 kHz comprenant un nombre élevé de photons. L'énergie des harmoniques utilisées pour les mesures de

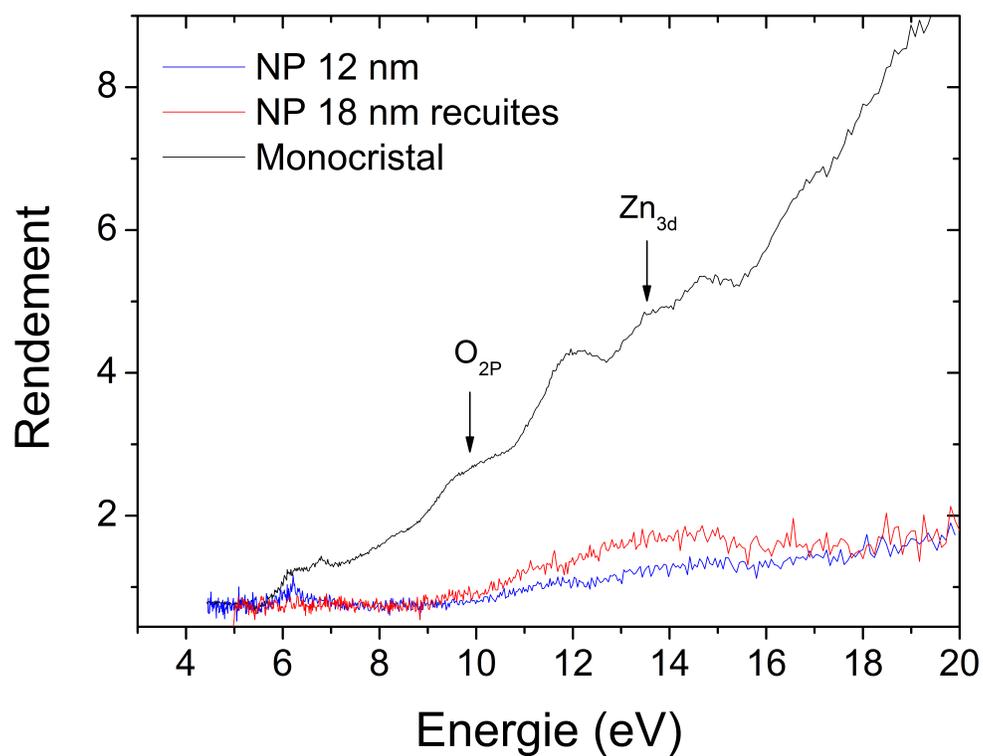


FIGURE 4.11 – Spectres d'excitation de nanoparticules de ZnO de 12 et 18 nm comparés au spectre du monocristal. Les spectres sont tous normés à 5 eV. Les perturbations observées sur les spectres autour de 22 eV sont des artefacts dus aux non linéarités du salicylate et à la baisse du ratio signal/bruit dans cette zone. On remarque que l'efficacité du processus luminescent est quasi constante dans les nanoparticules.

déclins discutées ici est de 39 eV (27ème harmonique générée dans l'argon). La résolution temporelle est limitée par le système de détection utilisé dans nos expériences, soit environ 25 ps. Cette source de photons VUV est complémentaire au rayonnement synchrotron car l'excitation qu'elle produit n'est pas continue. D'autre part, la génération d'harmonique de rang élevé à partir d'un laser femtoseconde reste un processus non-linéaire et donc instable comparé au rayonnement synchrotron.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, le transfert d'énergie vers les défauts extincteurs présents en surface et en volume des échantillons conduit à une accélération des cinétiques de déclin aux temps courts. Afin de pouvoir différencier ces processus de l'interaction entre les excitons il est nécessaire d'effectuer les mesures de déclin sur des échantillons présentant un transfert non radiatif faible sous excitation IR i.e. les nanoparticules de 18 nm et le monocristal.

4.4.2.1 Résultats expérimentaux

Les cinétiques de l'exciton DX excité à 39 eV en VUV sont présentées sur la figure 4.12 pour le monocristal. Le profil de déclin excité en VUV n'est plus exponentiel contrairement au profil excité en IR. On constate une forte diminution du rendement de luminescence dans les premières centaines de picosecondes, la courbe de déclin tendant ensuite vers la même asymptote qu'en excitation IR. La mesure de temps de déclin en VUV a également été effectuée pour les NPs de 18 nm. On observe alors également un déclin non exponentiel dans les premières centaines de picosecondes. Cette variation est cependant difficile à interpréter car la résolution du PM utilisé (25 ps) est alors trop faible pour obtenir une mesure fiable. Pour obtenir une mesure exploitable il faut alors utiliser le système de mesure par décalage de fréquence, ce qui n'a pas été réalisé lors de ce travail de thèse. La baisse de rendement mesurée dans le monocristal et observée dans les NPs peut être due à deux phénomènes : soit une désexcitation par la surface, soit une interaction destructive entre excitons. Afin de différencier ces deux phénomènes nous avons cherché à modéliser l'influence de l'interaction entre excitons sur les temps de déclin.

4.4.2.2 Modélisation de l'interaction entre plusieurs excitons

L'interaction entre les excitons résultant de la thermalisation des électrons chauds est bien modélisée dans le cas d'excitons ponctuels [A.Vasiliev \(2008\)](#). Si l'on considère qu'il y a transfert d'énergie d'un

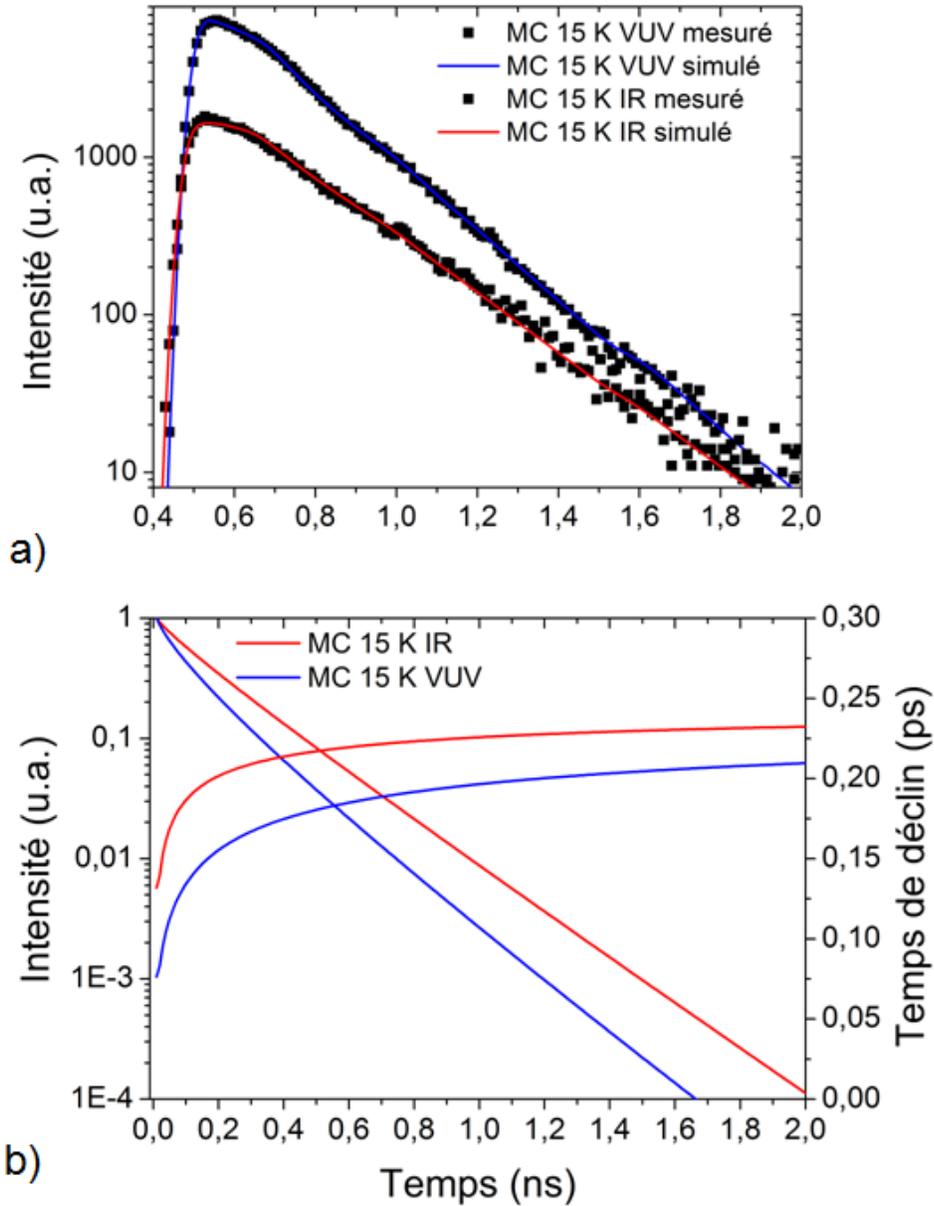


FIGURE 4.12 – a) Temps de déclin de l’exciton DX d’un monocristal de ZnO excité en Infrarouge et VUV à 15 K. Le résultat de l’ajustement par le modèle d’interaction dans la zone locale de grande densité est présenté en trait plein rouge pour l’excitation IR et en bleu pour l’excitation VUV. b) Reconstruction à partir des courbes d’ajustements de la réponse des échantillons sans la contribution de la fonction de l’instrument (axe de gauche) et du temps de déclin instantané (axe de droite)

exciton à l'autre s'ils sont à une distance R_{d-d} , l'équation décrivant le déclin est alors assez similaire au cas de transfert d'énergie vers des défauts extincteurs 4.2, mis à part le fait que ici $n_t(r) = c_t(r)$, soit :

$$n(r, t) = \eta_r \cdot n_0(r) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \cdot \left[1 + q \cdot \eta_r \cdot n_0(r) \cdot \frac{\pi^{1/2}}{4} \cdot R_{d-d}^3 \cdot \text{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)\right]^{-1} \quad (4.13)$$

où $\eta_r \cdot n_0(r) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)$ est la concentration d'excitons au point r. Cette équation peut être résolue et le résultat est tracé sur la figure 4.13 pour différentes énergies d'excitation en unités E_{gap} . On constate sur cette figure une importante accélération du déclin accompagnée d'une baisse du rendement lors d'une excitation par un photon VUV de haute énergie. Notons que les courbes sont normalisées à leurs maxima qui est le rendement d'une excitation égale à E_{gap} . Le rendement total de la luminescence augmente évidemment avec l'énergie des photons excitateurs. Dans le cas de ZnO, l'énergie des photons VUV utilisés au CELIA est de 39 eV, ce qui permet la création d'une dizaine de paires électrons-trous. Notons que le modèle proposé ici est dérivé du modèle exposé au début de ce chapitre et est donc établie dans le cadre d'excitons ponctuels, ce qui très limitatif dans le cas des NPs.

On peut constater sur le figure 4.12 que ce modèle permet un bon ajustement des données expérimentales. Ainsi, dans le cas du monocristal où l'on peut a priori négliger la surface, l'interaction entre les excitons créés est bien réelle. Il est cependant difficile d'être catégorique sur les rôles respectifs de la surface et de l'interaction entre excitons dans le cas des NPs car notre résolution ne nous a pas permis de modéliser les courbes expérimentales comme il se doit. Nos efforts fournis afin de sonder l'influence de la nanostucturation sur le domaine de cohérence des excitons faiblement lié ne mènent donc pas à une conclusion claire. Parmi les deux hypothèses proposés pour expliquer la diminution du rendement dans les NPs, il semble cependant que l'hypothèse la plus simple, qui implique un transfert non radiatif des excitons vers la surface des NPs, soit la plus plausible.

4.4.3 Conclusion

Dans cette partie nous nous sommes interrogés sur une éventuelle influence du phénomène de GOS sur l'interaction entre les excitons. En effet, ce mécanisme suppose la présence d'un seul exciton lié dans un volume d'une dizaine de nm^3 et devrait donc être plus particulièrement sensible à la présence de plusieurs excitons dans l'environnement proche de DX. Afin de créer plusieurs excitons dans un petit volume nous avons utilisé des photons VUV pour exciter nos échantillons. Les spectres d'excitations mesurés à DESY ont alors montrés que l'augmentation du rendement attendue lors d'une excitation VUV

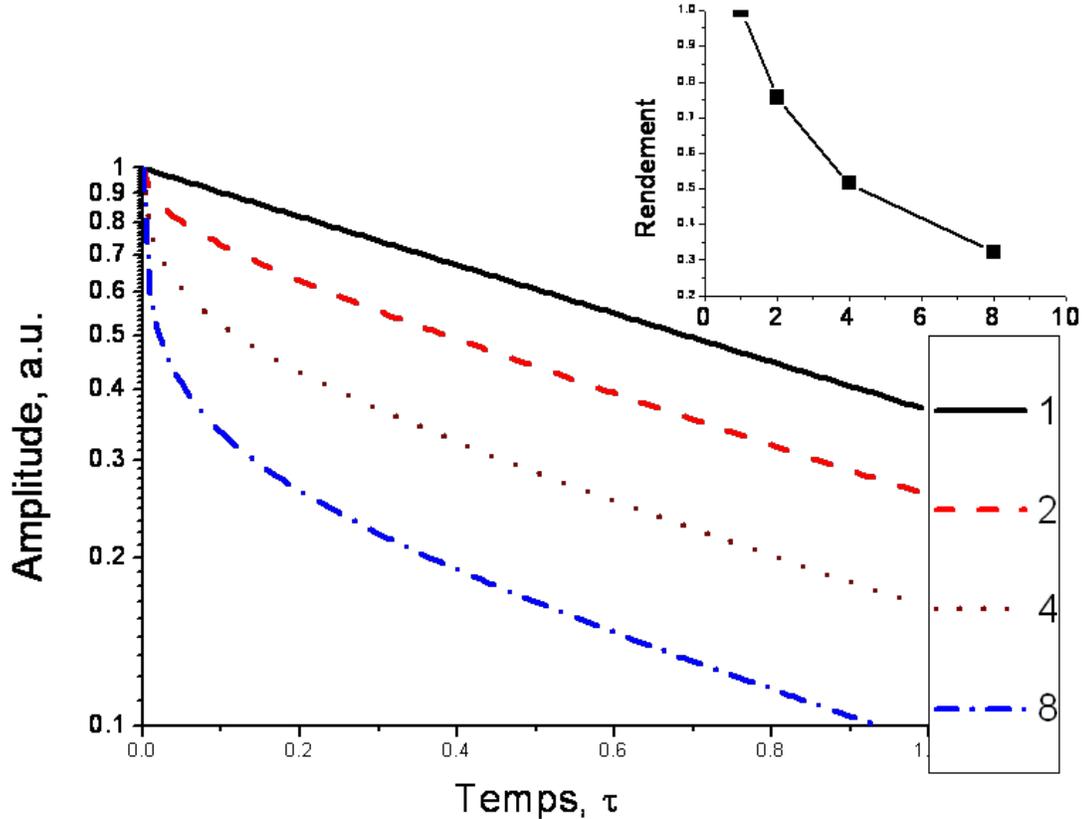


FIGURE 4.13 – Modèle simplifié de la cinétique de déclin des excitons en fonction du nombre de paires électron-trou formées par un photon VUV dans la zone de grande densité locale. En insert, évolution du rendement en fonction du nombre de paires électron-trou créées. D'après N. Fedorov [Fedorov \(2008\)](#).

n'avait pas lieu dans les NPs. Deux hypothèses sont alors avancées pour expliquer ce phénomène, une désexcitation non radiative via la surface et l'interaction destructive de plusieurs excitons confinés dans une NPs. La spectroscopie d'excitation n'apportant de réponse claire, nous avons mesuré le temps de déclin des excitons DXs dans les NPs et le monocristal en excitation VUV. Un modèle a été mis au point afin de prendre en compte l'interaction destructive entre excitons dans nos mesures. Ce modèle donne des résultats satisfaisants pour le monocristal mais le manque de résolution du système utilisé ne permet pas de l'appliquer aux NPs. Des mesures sont programmées pour obtenir des spectres de déclin avec une résolution suffisante pour permettre l'application des modèles de transfert non radiatif et d'interaction entre excitons. L'application de ces modèles aux nanoparticules ne mènera cependant peut-être pas à des conclusions définitives car les effets de l'interaction entre excitons et d'une désexcitation via la surface

donne des résultats assez semblables. L'hypothèse impliquant une désexcitation radiative via la surface, plus simple, a cependant notre préférence.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mesurés les temps de recombinaison radiative des l'exciton lié DX de nanoparticules de ZnO cristallisées et stoechiométriques excitées à trois photons grâce à un laser Ti :Sa (800 nm). Cette excitation relativement faible nous a permis de mesurer les temps de déclin sans qu'il y ait d'interaction entre les excitons. Les déclinés mesurés ont ensuite été ajustés grâce à une procédure permettant de déconvoluer les cinétiques mesurées en une contribution non radiative due au transfert d'énergie et une contribution radiative. Les temps caractéristiques de la recombinaison radiative de l'exciton DX sont de l'ordre de la centaine de picoseconde. Ces temps de recombinaisons très courts sont expliqués par le modèle de Giant Oscillator Streght ou GOS introduit par Rashba dans les années 1960 et ont déjà été mesurés dans la littérature, mais sans prendre en compte le transfert d'énergie vers la surface. Les résultats de nos mesures sont discutés en fonction des résultats préalablement obtenus et démontrent l'importance du transfert non radiatif vers la surface dans les mesures de temps de vie dans les nanosystèmes. Les valeurs du temps de recombinaison radiative évoluent en fonction de la taille des nanoparticules, les temps mesurés sur les nanoparticules plus petites étant plus longs. Cette variation en fonction de la taille suit les prévisions théoriques établies pour les temps de vie des excitons libres dans des nanoparticules de ZnO, ce qui est très surprenant.

Afin de sonder l'existence d'un domaine de cohérence nous avons cherché à faire interagir des excitons en excitant les échantillons grâce à des photons VUV. Pour cela nous avons effectué des mesures de spectres d'excitation de photoluminescence au synchrotron DESY, à Hambourg. Bien que difficilement exploitables, ces mesures montrent que dès lors que l'énergie d'excitation dépasse celle du seuil de multiplication, les excitons faiblement liés DX confinés au sein d'une nanoparticule présentent un rendement bien plus faible que dans monocristal. Les temps de déclinés sont ensuite mesurés sous excitation VUV afin d'étudier l'influence de l'interaction entre les excitons faiblement liés confinés dans une nanoparticule. Les résultats de l'ajustement des mesures montrent que les excitons interagissent de manière destructives et que cette interaction est plus marquée dans les nanoparticules. Compte tenu des modèles existant, il est malheureusement difficile de séparer les contributions destructives dues à l'interaction entre excitons et à l'augmentation du rapport surface/volume dans le cas des NPs.

Chapitre 5

Détermination expérimentale des propriétés de transport électronique dans les films nanostructurés de ZnO

5.1 Cadre de l'étude

Dans ce chapitre, nous allons déterminer les propriétés de transport électronique des films nanostructurés composés d'agrégats de ZnO. Cette caractérisation a un double objectif : premièrement sonder la densité des défauts présents dans nos couches, et deuxièmement, étudier les propriétés de transport électronique de nos films nanostructurés en tant que telles pour évaluer l'apport de la LECBD pour la réalisation de films nanostructurés semi-conducteurs à base de ZnO. Les états présents au sein du gap ont déjà été sondés grâce à la luminescence, mais les défauts influençant le transport ne sont pas nécessairement actifs optiquement, alors que l'inverse est vrai. La présence d'une importante luminescence excitonique due aux excitons faiblement liés DX suggère que les NPs aient un caractère donneur. D'autre part, l'apparition de la luminescence visible dans les NPs exposées à l'air montre que les états de surface peuvent aussi également influencer les propriétés électroniques. Parmi les facteurs déterminants les propriétés de transport électronique des films nanostructurés interviennent non seulement les propriétés intrinsèques du matériau mais aussi les propriétés morphologiques de l'échantillon considéré. Dans notre cas, les couches minces formées par une assemblée de nanoparticules sont fortement nanostructurées, et l'on s'attend donc à voir une influence importante des joints de grains sur le transport électronique. Cette influence peut être bénéfique ou non selon l'application envisagée puisque ce type de morphologie peut conduire à une augmentation aussi bien qu'à une baisse de la conductivité. Nous allons étudier l'ensemble de ces possibilités grâce à des expériences de transport réalisées au LPMCN avec Stéphane

Vignoli et au LGEP avec Christophe Longeaud. Nous commencerons par discuter de la résistivité de nos films à température ambiante et du rôle des états de surface en réalisant des expériences I(V) à 300 K et dans différents environnements. Nous étudierons ensuite la variation de la conductivité en fonction de la température que nous discuterons à la lumière des principaux modes de conduction possibles dans les couches minces semi-conductrices nanostructurées

5.2 Premiers résultats

Dans cette partie sont décrits les premiers résultats obtenus concernant les mesures de transport dans les couches minces d'agrégats de ZnO de 18 nm synthétisées par LECBD. Les mesures de conductivité des microcristaux et du monocristal n'ont pas été réalisées. En effet, nous n'avons pas déposé de contacts ohmiques sur le monocristal afin de le garder le plus intègre possible pour les études optiques. D'autre part, compte tenu de sa forme il est difficile de mesurer le transport dans la poudre microstructurée. Nous avons donc concentré notre effort sur les nanoparticules de 18 nm et comparer les résultats obtenus avec les résultats présentés dans la littérature.

Dans un premier temps, l'ohmicité des contacts est vérifiée grâce à des expériences I(V) dans les conditions normales de température et de pression. Ensuite, l'influence prépondérante des propriétés physico-chimiques sur le transport électronique dans les films nanostructurés de ZnO, et plus précisément des molécules adsorbées à la surface des NPs, est mise en évidence. Finalement une procédure expérimentale permettant de diminuer autant que faire se peut l'influence de l'adsorption pour réaliser des mesures de transport intrinsèque aux NPs est discutée.

5.2.1 Géométrie et nature des contacts électriques

Les contacts utilisés dans ce travail de thèse pour les mesures électriques ont été réalisés en argent par évaporation thermique en utilisant des motifs lithographiés par G. Micouin. L'argent a été choisi car les contacts Ag/ZnO sont ohmiques [Reddy *et al.* \(2007\)](#), bien que cette ohmicité ait été remise en cause par certains auteurs [Jagadish et Pearton \(2006\)](#). Les électrodes ont été réalisées dans un dispositif coplanaire. L'autre configuration envisageable, la configuration sandwich, a été écartée pour limiter les problèmes de charge d'espace et parce qu'elle rendait impossible la protection des échantillons in situ. Les électrodes utilisées font 200 +/- 10 nm d'épaisseur et l'espace inter-électrodes est de 500 microns. Les substrats, en quartz, sont suffisamment isolants pour empêcher toute fuite de charge. Un film de 100

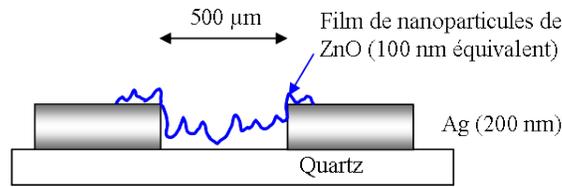


FIGURE 5.1 – Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de transport électronique.

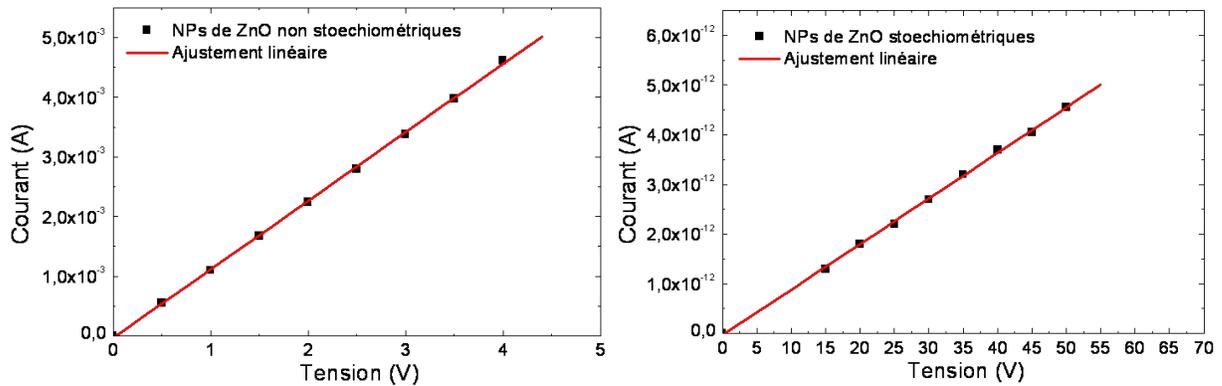


FIGURE 5.2 – Courant à température ambiante en fonction de la tension appliquée pour un échantillon non stoechiométrique (à gauche) et stoechiométrique (à droite). La précision des ajustements linéaires montre que les contacts sont bien ohmiques.

+/- 20 nm d'épaisseur équivalente d'agrégats de 18 nm de diamètre est déposé entre les électrodes en UHV. Le courant est mesuré ex-situ grâce à un électromètre Keithley en appliquant une tension sur l'une des électrodes. Un schéma du dispositif est présenté sur la figure 5.1.

Les premières mesures de courant en fonction de la tension $I(V)$ ont été réalisées à l'air et sont présentées sur la figure 1.2 pour des couches minces synthétisées avec ou sans oxygène (respectivement stoechiométrique et non stoechiométrique). La précision de l'ajustement linéaire montre que les contacts sont bien ohmiques quelle que soit la stoechiométrie des couches de nanoparticules¹. Les valeurs de résistivité obtenues pour chacun des échantillons sont respectivement $9.10^{-2} \Omega.cm$ pour l'échantillon non stoechiométrique et $1.10^8 \Omega.cm$ pour l'échantillon stoechiométrique. Les incertitudes liées à l'épaisseur relative du film ainsi qu'à l'épaisseur des électrodes entraînent une forte incertitude sur les valeurs de résistivités mesurées qui peuvent varier du simple au double. En effet, compte tenu de la porosité importante du film, le nombre de particules en contact avec les électrodes est susceptible de varier fortement d'une électrode à l'autre. Cette erreur, qui peut paraître importante, est cependant à relativiser compte

1. Comme les mesures ont été réalisées ex-situ, la surface des NPs non stoechiométriques est oxydée, ce qui explique pourquoi les contacts sont ohmiques pour les deux échantillons.

TABLE 5.1 – Conductivité au CNTP obtenues dans différentes études sur ZnO.

Echantillon	Synthèse	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	Conditions	Référence
Couches minces	Pyrolise laser	$10^{-4}10^{-8}$	300 K avant recuit	Studenikin <i>et al.</i> (2000)
Couches minces	Pyrolise laser	$6,610^{-3}$	300 K après recuit	Studenikin <i>et al.</i> (2000)
Nano-barres	Transport phase vapeur	$10^{-5}10^{-3}$	300 K	Schlenker <i>et al.</i> (2008)
Couches minces	Pyrolise laser	$10^{-2}10^1$	300 K	Roth et Williams (1981)
Monocristal	Hydrothermal	1, 5	300 K	Lin <i>et al.</i> (2009)

tenu de la littérature. Ainsi, Meulenkamp Meulenkamp (1999) a aussi observé des variations d'un facteur 2 dans ses mesures électriques réalisées sur des nanoparticules par C(V) électrochimique.

La forte différence de résistivité entre les échantillons stoechiométriques ou non est à relier à la forte proportion de Zn excédentaire dans l'échantillon non stoechiométrique. Ainsi, comme il a été vu dans les chapitres deux et trois, il existe une phase ZnO au coeur des nanoparticules composant les échantillons non stoechiométriques. Il est cependant clair que cette phase ne participe pas majoritairement au transport électrique puisque les valeurs de résistivité sont plus caractéristiques d'un métal que d'un semi-conducteur à grand gap comme ZnO².

La valeur de résistivité trouvée pour l'échantillon stoechiométrique est elle caractéristique d'un échantillon de ZnO de très bonne qualité et comportant peu de donneurs peu profonds. En effet, la comparaison des valeurs mesurées pour un film d'agrégats stoechiométriques avec celles issues de différentes études menées sur des couches minces, des nanofils ou encore un monocristal et récapitulés sur le tableau 5.1 montrent que nos NPs sont plus isolantes que la majorité de ces matériaux. Cette dernière caractéristique est pour le moins surprenante et en contradiction avec la luminescence excitonique qui présente une importante contribution des défauts donneurs peu profonds. Nous devons donc nous interroger sur la pertinence de cette valeur. En effet, ZnO est un composé bien connu pour ses applications physico-chimiques en tant que capteur de différents gaz présents dans l'air ambiant tels O₂ Studenikin *et al.* (2000), H₂O Schlenker *et al.* (2008), N₂O Fan et Lu (2005) ou encore CO Ryu *et al.* (2003). Or, ces applications reposent sur la variation de la conductivité en fonction de l'absorption de molécule à la surface de l'oxyde de zinc. Dans le cas des nanoparticules, on peut donc s'attendre à ce que la surface, par ailleurs optiquement active à l'air, influence fortement le transport électronique.

2. Les mesures de conductivité en fonction de la température des couches non stoechiométriques sont bien caractéristiques d'un semi-conducteur.

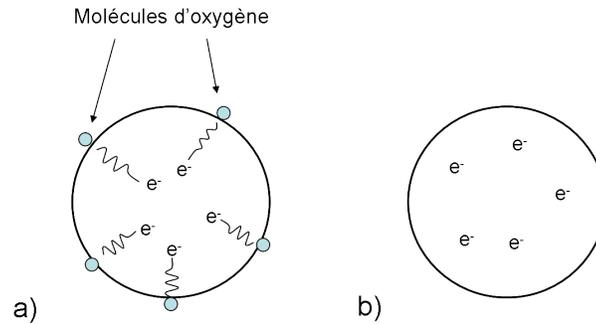


FIGURE 5.3 – Modification physico chimique des propriétés de conductivité des nanoparticules de ZnO. a) les molécules d’oxygène adsorbées (en bleu) retiennent les dopants n présents dans les nanoparticules. b) Une fois sous vide les molécules d’oxygène sont désorbées et les porteurs en excès peuvent de nouveau participer au transport électronique.

5.2.2 Influence de la surface

Afin d’étudier l’influence de la surface, nous avons comparé les mesures de conductivité des NPs à l’air et sous vide après les avoir fait dégazer en les chauffant 2h à 673 K. Il est important de noter ici que le chauffage va modifier aussi la morphologie des films via la coalescence des petites particules. La dispersion de taille des particules composant le film va ainsi être réduite à une seule distribution centrée autour d’une valeur de 18 nm, ce qui correspond aux grosses particules formées dans la couche et décrites au chapitre 2. On peut constater sur la figure 5.4 que dans ce cas la conductivité augmente fortement. D’autre part la reproductibilité des mesures vérifiée sur six cycles de mise sous vide/chauffage indique que ce n’est pas la coalescence des petites NPs mais bien leur environnement qui influe si fortement sur la conductivité.

Ainsi, lors du chauffage des échantillons, les molécules adsorbées à la surface des NPs sont désorbées et la conductivité mesurée devient celle de la couche intrinsèque. La valeur de conductivité obtenue, à savoir $1.10^{-4} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ est alors de l’ordre de grandeur des valeurs publiées pour films minces nanostructurés naturellement dopés n Gupta et Mansingh (1994). Les valeurs mesurés sont également en accord qualitatif avec les valeurs publiées par Studenikin Studenikin *et al.* (2000) pour des couches minces nanostructurées après recuit. Les molécules adsorbées en surface des NPs naturellement dopées n participent donc au transport de manière résistive. Un modèle existant dans la littérature et illustré sur la figure 5.3 explique ce phénomène qui met en jeu les molécules d’oxygène de l’air adsorbées à la surface des NPs de ZnO Oh *et al.* (2007), Roth et Williams (1981). Ces molécules d’O₂ attirent les charges issues du dopage n résiduel des NPs et les piègent à la surface, entraînant ainsi une augmentation de la résistivité de la couche. Ce processus, vraisemblable dans le cas de nos NPs, est complètement réversible

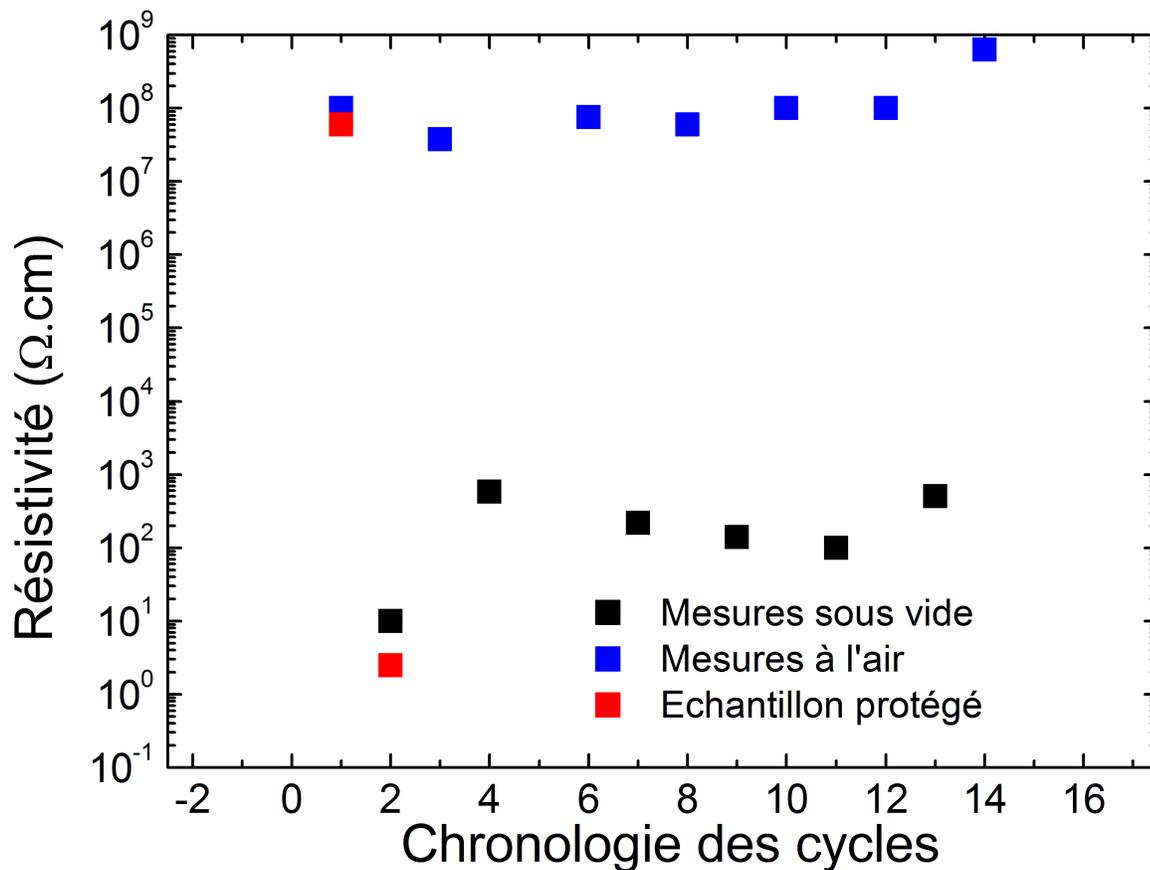


FIGURE 5.4 – Résistance à température ambiante d'un film mince d'agrégats de ZnO stoechiométriques soumis à un cycle de passage à l'air, puis de mise sous vide et de chauffage à 673 K pour des films a) non recouvert de MgO (à l'air triangle rouge et sous vide carré bleu) et recouvert de MgO (triangle inversé noir et carré noir). La protection n'induit pas de différence dans la réactivité des films.

comme le montre la figure 5.4 où la conductivité à température ambiante a été mesurée plusieurs fois à l'air et sous vide après chauffage à 673 K. L'importante variation de la conductivité selon l'environnement des NPs témoigne ici du rôle important joué par la surface dans les propriétés de transport électronique ainsi que de la possibilité d'utiliser nos NPs comme capteur.

La réactivité de la surface des nanoparticules stoechiométriques est donc responsable de l'augmentation de la résistivité des films ainsi que de l'apparition d'une bande de luminescence verte étudiée au chapitre deux. Cependant la comparaison entre luminescence verte s'arrête là car les molécules adsorbées dans les deux cas ne sont pas les mêmes. Ainsi il est bien connu que c'est l'adsorption d'oxygène qui influence la conductivité [Oh et al. \(2007\)](#), [Roth et Williams \(1981\)](#). Or nous avons vu au chapitre deux qu'exposer un film d'agrégats stoechiométrique à de l'oxygène n'impliquait pas l'apparition de lumines-

cence verte. Cette luminescence verte a en effet été attribuée à l'adsorption de groupe OH [Norberg et Gamelin \(2005\)](#).

Si la forte dépendance de la conductivité avec les états de surface peut être intéressante en vue de la réalisation de capteurs, elle complique la détermination du transport électronique dans nos films nanostructurés. En effet, il nous faut maintenant résoudre un problème comportant une inconnue physico-chimique qui est l'état de surface des NPs composant les films minces. Afin de simplifier ce problème, le préchauffage des échantillons est une voie intéressante qui permet à la fois d'affiner la distribution de taille et de faire dégazer le film pour remonter à sa conductivité intrinsèque. Il existe cependant une autre possibilité offerte par notre dispositif de synthèse qui est particulièrement adaptée à cette étude. Nous avons ainsi évaporé in situ une couche de protection grâce à un canon à électrons monté sur l'enceinte de dépôt d'agrégats décrite au chapitre 2. Nous avons donc protégé nos couches minces en les recouvrant d'une couche de 100 nm de MgO qui a un "gap" bien plus important que ZnO et qui ne devrait donc pas intervenir dans les mesures électriques tout en protégeant les échantillons de l'air. De plus, le composé MgZnO, dont on pourrait penser qu'il apparaît à l'interface entre la couche d'agrégats et la couche protectrice, est relativement isolant comparé à ZnO qui sera donc le seul composé à participer au transport électronique [Hsu et al. \(2006\)](#).

Les résultats des mesures de conductivités effectuées à l'air et sous vide après chauffage sont présentés sur la figure 5.4 et montrent que les films nanostructurés recouverts de MgO présentent également une influence importante de la surface. Il nous faut donc remettre en question la qualité de la protection du film de NPs. Une des causes possibles de cette perméabilité est la rugosité du film de NPs. En effet, bien que l'épaisseur de la couche de MgO soit la même que celle de la couche mince, soit 100 nm, il est très possible que la porosité du film de NP ait provoqué un phénomène d'ombrage ayant conduit à l'ouverture de nombreuses brèches dans la couche de MgO. La pollution due à l'air ambiant a donc pu s'introduire dans ces brèches et diffuser via les pores de la couche mince pour aboutir à sa contamination.

Il semble donc que la procédure consistant à mesurer $\sigma(T)$ après un dégazage à 573 K soit le meilleur moyen que nous ayons pour nous affranchir des effets de surface liés à l'adsorption de molécules en surface. En effet, les films recouverts de MgO présentent eux aussi des propriétés de transports électroniques dépendantes de la surface qui imposent un dégazage préalable des couches. Dans ce cas le fait de travailler avec des échantillons recouverts complique l'expérience sans pour autant supprimer la contribution de la surface. Bien qu'à terme la protection des films nanostructurés par une couche de MgO soit le meilleur moyen d'obtenir des mesures de transports fiables, ce procédé n'apporte pour l'instant au-

cune valeur ajoutée à l'étude des propriétés de transport électronique. Nous ne considérerons donc dans la suite de cette étude que l'échantillon non recouvert de MgO.

5.3 Modes de conduction électronique

Selon leur repartition et leur densité, les défauts présents au sein du gap peuvent conduire à différents modes de transports. Ces modes de transports peuvent être déterminés grâce à des mesures de conductivité en fonction de la température. Nous avons donc mesuré la conductivité d'une couche de 100 nm d'épaisseur équivalente de NPs de 18 nm de diamètre moyen en fonction de la température. Afin de nous affranchir autant que possible de l'influence de la surface, cette couche de nanoparticules a été dégazée pendant une heure sous vide à 573 K. Comme cela a été vu au chapitre deux, ce type de recuit diminue la distribution de taille des domaines cristallins présents au sein de la couche sans pour autant faire grossir les NPs. Les valeurs de conductivités obtenues ont ensuite été tracées selon deux types d'échelles prenant en compte les trois principaux modes de transport pertinents dans le cas de nos couches nanostructurées.

Ces trois modes de transport sont la conduction par les états dit "étendus", la conduction impliquant des états présents dans la queue des bandes de conduction et de valence, appelée usuellement "band tail hopping", et enfin la conduction par saut ou "hopping" impliquant des états fortement localisés près du niveau de Fermi. Les distributions de densités d'états correspondant à ces trois cas sont représentées sur la figure 5.5. Ces trois modes de transports sont associés à des représentations graphiques différentes. Ainsi les modes de transport de type "états étendus et band tail hopping" sont associés à un tracé de type Arrhénius alors que le transport par "variable range hopping" est associé au tracé de $\ln(\sigma(T) \cdot T^{-1/2}) = f(T^{-1/4})$. Ces deux types de tracé sont présentés pour nos couches nanostructurées sur les figures 5.7 pour une conduction par les états étendus/"band tail hopping" et sur la figure 5.8 pour une conduction par "variable range hopping". Sur ces figures on peut constater que ces courbes ne sont pas linéaires sur l'ensemble de la gamme de température. Ceci indique qu'en fonction de la température, différents modes de transports doivent être envisagés pour décrire les variations des conductivités mesurées. Nous allons d'abord discuter des différents modèles de transport pertinents et de leur vraisemblance indépendamment sur chaque plage de température avant d'envisager un modèle cohérent sur l'ensemble de la plage de température.

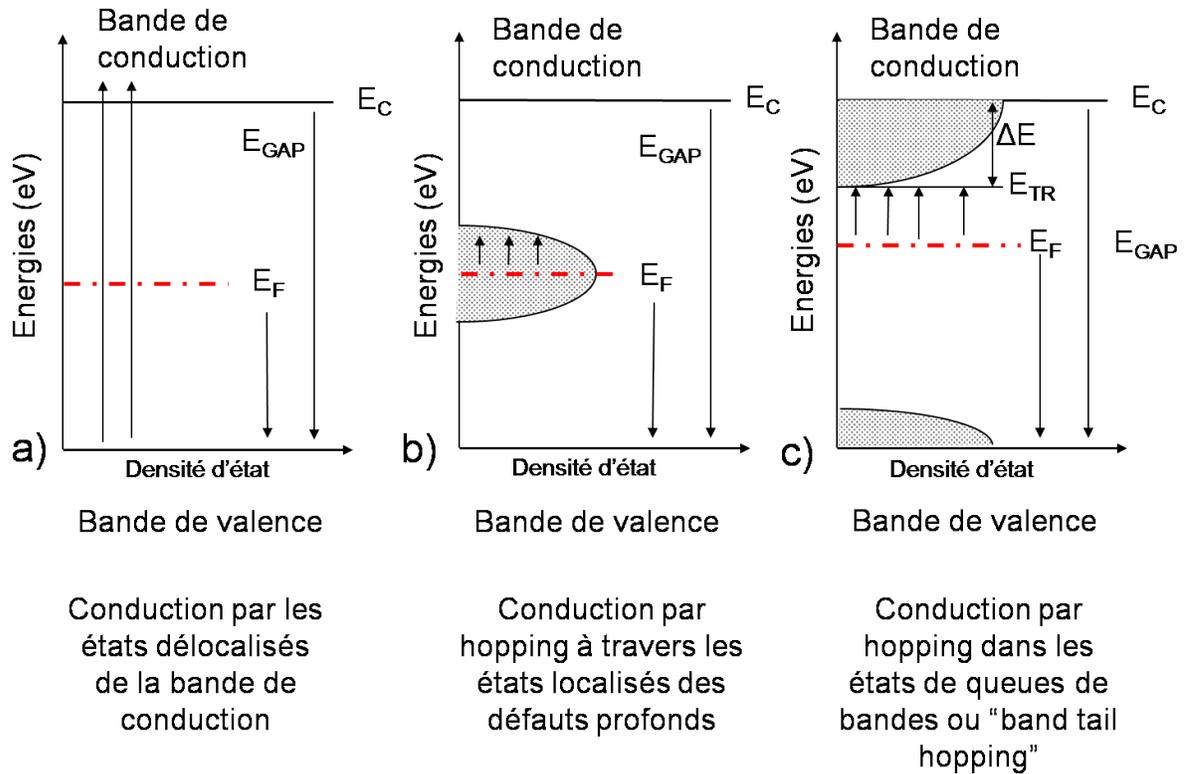


FIGURE 5.5 – Représentation schématique des principaux modes de transports possibles dans les matériaux désordonnés. a) transport par les états étendus de la bande de conduction, b) transport par hopping dans les états de défauts profonds localisés près du niveau de Fermi et c) transport par hopping dans les états de queue de bande situés sous la bande de conduction.

5.3.1 Conduction électronique dans les états étendus

Ce cas correspond à la densité d'états dans le gap décrite sur la figure 5.5 a), c'est à dire au cas d'une densité d'états profond négligeable. Pour un matériau purement intrinsèque le transport est assuré par les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence suite à l'agitation thermique. Dans notre cas le matériau présente naturellement une conduction de type n. En supposant que le niveau de Fermi soit suffisamment éloigné de la bande de conduction on peut alors approximer la statistique de Fermi-Dirac par la statistique de Boltzmann. La conductivité peut alors s'écrire :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-(E_C - E_F)/kT) \quad (5.1)$$

$$\sigma_0 = e \cdot N_C \cdot \mu \quad (5.2)$$

$$N_C = 2,5 \cdot 10^{19} \cdot (m_{eff})^{3/2} \cdot \frac{T}{300} \quad (5.3)$$

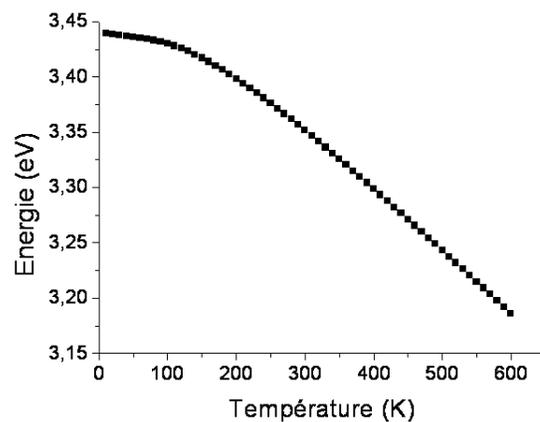


FIGURE 5.6 – Dépendance énergétique du "gap" avec la température déduite par la loi de Manoojian vu au chapitre trois.

où e est la charge élémentaire, N_C la densité effective d'états dans la bande de conduction en cm^{-3} et μ la mobilité des porteurs de charge en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette mobilité caractérise l'aptitude des porteurs à se déplacer au sein du réseau cristallin sous l'action d'un champ électrique. Enfin, la conductivité dépend de $E_C - E_F = E_A$ qui est l'énergie d'activation des porteurs comparée à celle de l'agitation thermique kT . Cette quantité représente l'énergie nécessaire aux porteurs pour franchir la barrière qui les sépare de la bande de conduction, et dépend donc de la différence du niveau de ces deux bandes.

On pourrait penser qu'un ajustement linéaire de $\ln(\sigma)$ tracé en fonction de $1/T$ permettrait de remonter à la grandeur $(E_C - E_F)$ et à σ_0 mais ceci est trop simpliste car les niveaux E_C et E_F dépendent de la température. En effet il est bien connu que le "gap" dépend de la température d'une part et que d'autre part le niveau de Fermi évolue avec la température dans le cas d'une densité d'états non symétrique. Cette dernière variation est couramment appelée déplacement statistique du niveau de Fermi. Elle est rendue nécessaire afin de conserver la neutralité dans le matériau. Ce déplacement peut se faire dans un sens ou dans l'autre et dépend fortement de la densité d'états dans le "gap". Par exemple s'il existe de nombreux états accepteurs proches de la bande de conduction (états formant la queue de la bande de conduction), et que la densité d'états profonds n'est pas trop importante, alors E_F se décalera vers le bas lorsque la température augmentera, au fur et à mesure que les états accepteurs proches de E_C se rempliront. Il apparaît donc intuitivement que le déplacement de E_F est très difficile à connaître sans une connaissance un peu fine de la densité d'états dans le "gap". Les états accepteurs de queue de bande étant plus difficile à remplir dans un matériau à grand "gap", le déplacement de E_F avec la température peut être négligé en première approximation Elliott (1983). Par contre le déplacement de E_C avec la

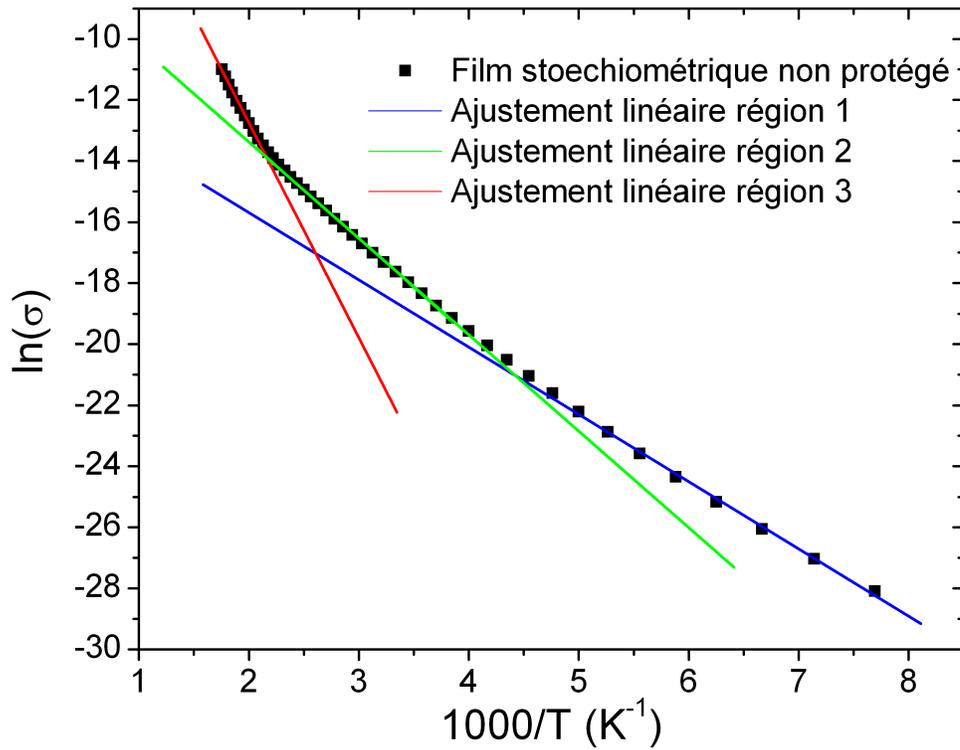


FIGURE 5.7 – Conductivité en fonction de la température pour des couches minces d'agrégats de ZnO stoechiométriques dans le cas d'un transport électronique par les états étendus. Selon les plages de température on trouve différentes composantes linéaires dont l'ajustement est présenté en traits pleins colorés selon la plage de température

température peut lui être estimé à partir de la variation de l'énergie du "gap" avec la température. Cette variation est déduite de la loi de Manoogian évoquée au chapitre trois. La dépendance énergétique du "gap" avec la température est décrite sur la figure 5.6. Cette dépendance peut être facilement linéarisée dès lors que la température est de l'ordre d'une centaine de Kelvins et que la linearisation n'a pas lieu sur une plage de température trop importante. Si l'on suppose que la variation de E_C est égale à la moitié de celle de E_G , on peut alors écrire :

TABLE 5.2 – Paramètres obtenus par les ajustement linéaires de types états étendus des différentes régions présentes sur la figure 5.7.

Températures (K)	$\sigma_0^* \Omega^{-1}.cm^{-1}$	$E_a(eV)$	$\exp(\gamma/k)$	$N_C (cm^{-3})$	$\mu (cm^2V^{-1}s^{-1})$	
$T \in [130; 210]$	2	0,21	8,1	$1, 2.10^{18}$	1,3	cette étude
$T \in [220; 440]$	81	0,32	21,6	$3, 5.10^{18}$	6,7	cette étude
$T \in [440; 570]$	400312	0,61	25,7	7.10^{18}	13907	cette étude

$$\left\{ \begin{array}{l} E_G(T) = E_C(0) - \gamma_G.T \\ E_C(T) = E_C(0) - \gamma_C.T \text{ avec : } \gamma_C = \gamma_G/2 \\ E_F(T) = E_F(0) - \gamma_F.T \approx E_F(0) \\ (E_C(T) - E_F(T)) = (E_C - E_F)_0 - \gamma.T \text{ avec : } \gamma = \gamma_C - \gamma_F \approx E_C \\ \sigma(T) = \sigma_0.exp(\gamma/k).exp(-(E_C - E_F)_0/kT) \approx \sigma_0.exp(\gamma_C/k).exp(-(E_C - E_F)_0/kT) \end{array} \right. \quad (5.4)$$

Ainsi, sur un intervalle où $\ln(\sigma)$ varie linéairement avec $\frac{1}{T}$, l'ordonnée à l'origine et la pente sont alors respectivement $\sigma_0^* = \sigma_0.exp(\gamma_C/k)$ et $-(E_C - E_F)_0/k$. Un diagramme d'Arrhénius des valeurs de conductivité mesurées en fonction de la température est présenté sur la figure 5.7. On peut voir qu'il est nécessaire de considérer trois contributions pour ajuster correctement les valeurs expérimentales. Les paramètres déduits de l'ajustement de chacune de ces contributions sont récapitulés sur le tableau 5.2 et vont maintenant être discutés.

Les valeurs de μ déduites des valeurs de conductivités mesurées sont compatibles avec un transport électronique par les états étendus pour les températures telles que $T \in [130K; 210K]$ et $T \in [220K; 440K]$. La valeur de μ trouvée à haute température est elle irréaliste. Les énergies d'activation mises en jeu sur ces plages de température sont respectivement de 0,21 eV pour $T \in [130K; 210K]$ et 0,32 eV pour $T \in [220K; 440K]$. Ces valeurs sont cohérentes et ont déjà été relevées dans la littérature [Natsume et al. \(1992\)](#). Elles sont cependant élevées si on les compare aux énergies des niveaux donneurs observés en luminescence à basse température au chapitre 4 et dans certaines études de transport électronique [Lin et al. \(2009\)](#), [Chang et Lu \(2008\)](#), à savoir entre 40 et 60 meV. Les valeurs de mobilité obtenues semblent elles élevées pour un film nanostructuré, la valeur de mobilité obtenue à haute température étant elle fantaisiste. Afin de trouver une valeur réaliste de μ il faudrait introduire un fort décalage de E_F . Un tel décalage est possible mais nous ne pouvons pas conclure à ce niveau de l'étude car nous ne connaissons pas la distribution des états dans le "gap". Si l'on suppose ce mode de transport inadapté

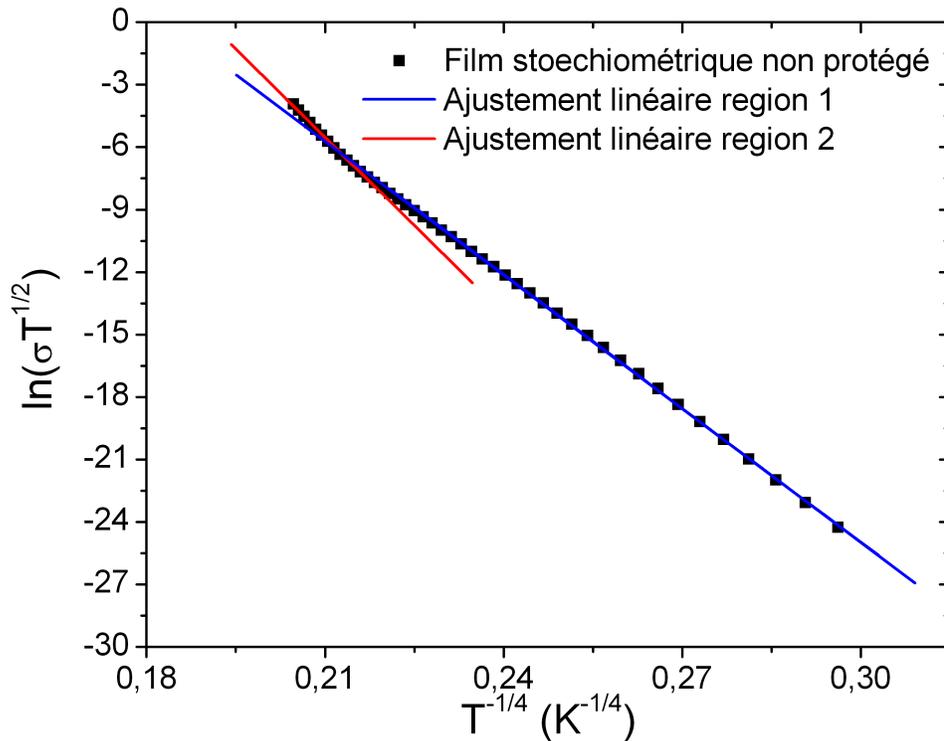


FIGURE 5.8 – Conductivité en fonction de la température pour un transport de type "hopping VRH" dans des couches minces d'agrégats de ZnO stoechiométriques. Selon les plages de températures on trouve différentes composantes linéaires dont l'ajustement est présenté en traits pleins colorés.

à hautes températures, nous pouvons dès lors éliminer la possibilité d'un transport par les états étendus à température plus basse.

5.3.2 Conduction par saut ou "hopping" dans les états localisés près du niveau de Fermi.

Ce mode de transport peut avoir lieu si la densité d'états au niveau de Fermi est importante comme illustré dans la figure 5.5 b). Sur cette figure, nous avons schématisé une densité d'états profonds dont l'origine, dans notre cas, peut être associée à des défauts structuraux (par exemple des liaisons pendantes aux interfaces ou des impuretés). Pour ce mode de conduction les porteurs se déplacent d'un site à un autre par un processus tunnel assisté par phonons. A des températures faibles le saut de porteurs se fera alors entre des sites énergétiquement favorables plutôt qu'entre des sites voisins : c'est ce qu'on appelle

la conduction par saut de longueur variable (ou VRH pour variable range hopping). La conductivité a alors pour expression :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-(T_0/T)^{1/4}) \quad (5.5)$$

Dans ce cas, la détermination de T_0 permet de remonter à la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_f)$, à la distance moyenne de saut des électrons R et à l'énergie moyenne par saut W via les équations suivantes :

$$T_0 = \left(16 \cdot \frac{\alpha^3}{k \cdot N(E_f)}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.6)$$

$$R = \left(\frac{9}{8 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot N(E_f) \cdot kT}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.7)$$

$$W = \frac{3}{(4 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot N(E_f))} \quad (5.8)$$

$$\sigma_0 = \frac{3 \cdot e \cdot \nu_{ph}}{(8 \cdot \pi \cdot k)^{1/2}} \cdot \left(\frac{N(E_f)}{\alpha \cdot T}\right)^{1/2} \quad (5.9)$$

où α^{-1} représente l'extension spatiale des états localisés, typiquement égale à 1 nm, k la constante de Boltzmann et ν_{ph} la fréquence typique des phonons. Le paramètre σ_0 dépend de la température en $T^{-1/2}$ et donc on s'attend à une variation linéaire de $\ln(\sigma \cdot T^{1/2})$ en fonction de $T^{-1/4}$ si ce mode de transport prévaut. On pourrait également évoquer d'autres modèles de transfert par saut mettant en jeu diverses formes de la densité d'états profonds, ou encore des modèles de percolation, mais la loi de variation de la conductivité reste alors très proche de celle donnée par l'équation 5.5 Paillard *et al.* (1995). Notons également que le modèle décrit brièvement ci-dessus reste le plus communément admis.

Les résultats obtenus pour une conduction de type VRH sont présentés sur la figure 5.8. Les ajustements des plages linéaires sont réalisés en prenant en compte deux plages de températures, la température de transition se situant autour de 450 K. Les résultats déduits des ajustements sont présentés sur le tableau 5.3. En ce qui concerne la plage de température $T \in [130K; 450K]$ la distance de saut trouvée est de l'ordre de cinq nanomètres, ce qui est l'ordre de grandeur des distances caractéristiques de la morphologie du film. La densité d'états au niveau de Fermi déduite de l'équation 5.5 vaut $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour $T \in [130K; 450K]$. La valeur de $N(E_F)$ trouvée sur cette plage de température est très pertinente, à la fois vis-à-vis d'autres études sur ZnO et vis-à-vis des valeurs déjà mesurées pour les films minces d'agrégats synthétisés par LECBD Paillard *et al.* (1995). Notons que ce mode de transport est régulière-

TABLE 5.3 – Paramètres obtenus par les ajustement linéaires de type "hopping VRH" des différentes régions présentes sur la figure 5.8.

Températures (K)	$N(E_f) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	R (nm)	W (eV)
$T \in [130; 450]$	710^{18}	$4,4 \cdot 10^7$	$R^{moy} = 5$	0,25
$T \in [450; 570]$	110^{30}	$5 \cdot 10^{11}$	$R^{moy} = 12$	0,009

ment observé pour des température de l'ordre de 100 ou 200 K dans ZnO [Chang et Lu \(2008\)](#), [Natsume et Sakata \(2000\)](#), [Heluani et al. \(2006\)](#), une température de l'ordre de 450 K pouvant donc paraître élevée a priori. Gupta et al. [Gupta et Mansingh \(1994\)](#) trouve également du VRH jusqu'à 450 K sur des couches minces dont la résistivité mesurée à l'air, égale à $\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, est comparable à la notre.

L'énergie moyenne par saut trouvée pour des températures entre 130 et 450 K vaut 250 meV. Cette valeur peut sembler élevée mais elle vérifie bien le critère de Mott [Mott et Davis \(1979\)](#) nécessaire à la présence de VRH, à savoir $W \gg kT$. A l'inverse les valeurs de distance moyenne de saut, de densité d'états au niveau de Fermi et d'énergie moyenne de saut déduites sur la plage $T \in [450\text{K}; 570\text{K}]$ sont irréalistes. Les paramètres déduits de l'ajustement des mesures de conductivité par un modèle de VRH sont donc pertinents pour des températures s'étalant de 130 à 450 K.

5.3.3 Conduction par saut dans les queues de bande

Ce mode de conduction est décrit sur la figure 5.5 c) et implique des états accepteurs présents dans la queue de la bande de conduction. Ces états sont dus à la présence de désordre au sein du matériau générant des liaisons faibles et par conséquent des états faiblement localisés. Le transport se fait par saut autour d'un niveau E_{TR} au sein de cette queue de bande, les porteurs impliqués étant activés thermiquement à partir de E_F . L'énergie nécessaire au "hopping" entre deux sites d'énergies voisines étant faible, c'est l'activation thermique des porteurs dans les états proches de la queue de la bande de conduction qui va principalement limiter ce mécanisme. On attend donc une dépendance linéaire de $\sigma(T)$ en $1000/T$ du même type que pour la conduction par les états étendus [Mott et Davis \(1979\)](#) soit :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-[E_{TR} - E_F + W]/kT) \quad (5.10)$$

où W représente l'énergie d'activation du saut pour un porteur proche de la bande de conduction, E_{TR} et E_F ayant leur signification habituelle. Si l'on considère une densité d'états linéaire autour de E_{TR} , l'énergie et la distance moyenne du saut sont décrits par la formule suivante [Mott et Davis \(1979\)](#) :

$$R = \left(\frac{9 \cdot (\Delta E)}{8 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot N(E_C) \cdot (kT)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.11)$$

$$W = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{8}{9} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left[\frac{(kT)^2 \cdot (\Delta E) \cdot \alpha^3}{\pi \cdot N(E_C)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (5.12)$$

où ΔE est la différence entre l'énergie où a lieu le transport et celui de la bande de conduction $\Delta E = E_C - E_{TR}$, $N(E_C)$ la densité d'état de la bande de conduction de l'ordre de $10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. Ce régime a un caractère intermédiaire entre un régime de pure "hopping" et un régime de conduction par les états étendus. Ainsi si l'agitation thermique est trop faible pour promouvoir les porteurs dans la queue de la bande de conduction, le transport a lieu par "hopping" entre le niveau de Fermi et les niveaux de défauts localisés dans la queue de la bande de conduction et est donc décrit par l'équation 5.5. A l'inverse, si l'agitation thermique est suffisante pour promouvoir les porteurs directement dans les états étendus de la bande de conduction, le transport se fait par les états délocalisés de la bande de conduction et est décrit par l'équation 5.3.

Les valeurs des différents paramètres que l'on peut extraire de l'ajustement des données expérimentales sont récapitulées sur le tableau 5.3. Les valeurs de R et de W sont déduites en prenant un ΔE égale à 0,5 eV. Cette valeur est suggérée par Mott [Mott et Davis \(1979\)](#) comme typique de ce mode de transport mais elle est quelque peu arbitraire. Cependant, comme nous ne connaissons pas les états présents dans la bande interdite, nous ne pouvons pas attribuer à ΔE une valeur plus réaliste. La sensibilité des facteurs R et W vis-à-vis de la valeur de ΔE reste cependant limitée. Ainsi si l'on prend par exemple un ΔE égale à 0,2 on divise R et W par un facteur 1,25. Ainsi, si une petite erreur sur R et W est possible, l'ordre de grandeur des valeurs calculées est fiables. Ces valeurs sont tout à fait plausibles et aucune d'entre elles ne peut nous permettre de discriminer une plage de température. La comparaison avec des valeurs présentes dans la littérature est difficile car ce mode de transport n'a pas été très étudié dans ZnO. Ce régime, qui est un intermédiaire entre un régime de "hopping" et un régime de conduction par les états étendus, ne peut cependant avoir lieu sur toute la plage de température considérée même si les valeurs d'énergie de saut et de distance de saut sont cohérentes. Pour valider ce modèle sur une plage de température donnée, il faut donc regarder les modes de transports ayant lieu à d'autres températures. Ainsi, le transport par les états étendus ayant été écarté à haute température, il en est de même de la possibilité d'une conduction de type "band tail hopping" pour $T \in [240K; 440K]$ et $T \in [130K; 240K]$. La seule plage restante pour le transport par "band tail hopping" est donc $T \in [440K; 570K]$.

TABLE 5.4 – Paramètres obtenus par les ajustement linéaires de type "band tail hopping" sur les différentes plages de température présentées sur la figure 5.7.

Températures (K)	Distance moyenne de saut (nm)	W (eV)	$E_{TR} - E_F$ (eV)
$T \in [130; 240]$	$1,21933E - 07$	0,074	0,15
$T \in [240; 440]$	$1,43589E - 07$	0,074	0,25
$T \in [440; 570]$	$1,45004E - 07$	0,088	0,52

TABLE 5.5 – Récapitulatif des différentes possibilités existantes pour le transport dans les couches de nanoparticules de ZnO.

Températures (K)	Transport par états étendus	"Hopping"	"band tail hopping"
$T \in [440; 570]$	Non	Non	Oui
$T \in [240; 440]$	Non	Oui	Non
$T \in [130; 240]$	Non	Oui	Possible

5.3.4 Conclusion

Après avoir étudié différents modes de transport dans les couches d'agrégats de ZnO et sur différentes plages de température, nous allons maintenant récapituler ces possibilités afin d'établir un scénario pour l'ensemble de la plage de température sondée. Les autres modes de transport envisageables ayant été écartés précédemment, le seul mode de conduction possible implique une conduction par "band tail hopping" à haute température et du VRH à température plus basse, comme on peut le voir sur le tableau 5.5.

La possibilité d'un mode de transport par les "états étendus", que l'on attend à haute température, est irréaliste compte tenu des valeurs de la mobilité qu'il implique. Cependant, une faible variation du niveau de Fermi lorsque la température augmente rendrait ce mode de transport possible. Une meilleure connaissance des états présents au sein du gap est donc nécessaire pour écarter définitivement cette approche. Des expériences de photoconductivité modulée sont prévues pour sonder ces états. Enfin des modèles mettant distinctement en jeu des barrières de potentiel aux joints de grains avec un transport de type thermo-ionique existent mais n'ont pas été étudié à l'heure actuelle.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié le transport électronique dans les films nanostructurés de ZnO. Cette étude révèle le rôle prépondérant de la surface, via les molécules adsorbées, dans le transport électronique de ce type de couches. En dehors de cela, le seul modèle plausible pour expliquer le transport électronique implique un transport par "hopping" à basse température et un transport par "band tail hopping" lorsque la température dépasse 450 K. Cependant, afin de pouvoir confirmer que le modèle

proposé est le seul qui puisse avoir lieu dans nos couches de nanoparticules, une meilleure connaissance des états présents dans la bande interdite est indispensable.

Conclusion générale et perspectives

5.5 Conclusion générale

Nous avons indiqué dans l'introduction de ce travail de thèse que les défauts jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques et électroniques de l'oxyde de zinc, tant dans le cristal massif que dans les nanostructures. Ce travail de thèse a consisté à synthétiser des nanoparticules modèles afin d'étudier le rôle des défauts en relation avec la taille nanométrique de ces systèmes. Inversement, une bonne compréhension des propriétés optiques et électroniques de ces systèmes peut nous permettre, par comparaison, de mieux comprendre les propriétés de la structure massive.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la production de nanoparticules de ZnO de qualité optimale. Nous avons montré qu'une synthèse fortement hors équilibre thermodynamique, comme c'est le cas pour la LECBD, est un atout pour améliorer la stoechiométrie de nanoparticules. Cependant, cela reste insuffisant et un ajout d'oxygène est nécessaire. Un ajout post-dépôt se révèle peu efficace, contrairement à un ajout durant la synthèse. Dans ce dernier cas, il en résulte des nanoparticules modèles, contrôlées en terme de stoechiométrie, de cristallinité et de qualité de surface, et pouvant donc être assimilées à des nanomonocristaux. Un accroissement des domaines cristallins a été observé dans le cas des assemblées de nanoparticules par rapport à la taille initiale des agrégats individuels. Différentes hypothèses pouvant expliquer cet auto-assemblage ont été avancées. L'accroissement de ces domaines cristallins a pu être suffisamment maîtrisé pour pouvoir produire des nanoparticules sur une gamme de taille de 6 à 18 nm de diamètre.

Ce travail a ensuite été consacré à l'étude des propriétés optiques et électroniques de ces assemblées de nanoparticules. Nous avons tout d'abord caractérisé les propriétés de luminescence de ces films nanostructurés. Celles-ci se sont révélées être excellentes. En effet, la luminescence visible associée aux défauts profonds, souvent observée dans tout type d'échantillons de ZnO, massifs ou nanostructurés, est très faible dans les films nanostructurés synthétisés par LECBD. D'autre part, l'émission excitonique,

qui présente elle aussi une signature optique des défauts, est très proche de celle du monocristal. Ainsi, les nanocristaux de ZnO synthétisés par LECBD présentent les avantages de la structure massive, c'est-à-dire une bonne cristallinité et une surface bien définie, et les avantages de la nanostructuration, à savoir un volume trop faible pour stabiliser des défauts "étendus".

En modifiant les conditions de synthèse, nous avons détérioré la stoechiométrie et la cristallinité de nos agrégats afin de mieux comprendre l'origine de la luminescence associée aux défauts. Cette étude a confirmé que la luminescence visible est essentiellement due au désordre cristallin.

Concernant la luminescence excitonique, nous avons plus particulièrement étudié la luminescence à 3,31 eV dont l'explication reste controversée. Il a été montré que les deux hypothèses communément avancées dans la littérature, à savoir la réplique phonon de l'exciton libre et la transition d'un électron libre vers des défauts accepteurs, sont valides. La proportion de l'une et de l'autre de ces transitions est plus dépendante de la qualité des échantillons que de la nanostructuration.

Nous avons par la suite utilisé ces nanoparticules modèles pour étudier les effets de couplage entre la luminescence excitonique et le réseau cristallin à travers les effets de force d'oscillateur géante. Pour ce faire, nous avons étudié les temps de déclin des excitons liés mesurés par mélange de fréquences au CELIA en collaboration avec Andreï Belsky, Nikita Fedorov et Patrick Martin. Les résultats de ces expériences montrent une accélération du temps de déclin lorsque la taille des nanoparticules augmente de 12 à 18 nm. Ces temps de déclin, déjà très rapides, s'accroissent encore si l'on excite les nanoparticules en VUV. Cette tendance est confirmée par l'étude des spectres d'excitation mesurés au synchrotron DESY à Hambourg. Différents modèles mettant en jeu la désexcitation via la surface ainsi que l'interaction entre paires électron-trou au sein d'une nanoparticule sont discutés pour expliquer ce phénomène.

Enfin, une étude des propriétés de transport électronique est présentée pour une assemblée de nanoparticules. Les résultats montrent un transport électronique par "hopping", ce qui est typique des systèmes fortement désordonnés comme nos assemblées de nanoparticules. Le rôle de la surface en tant que canal de conduction privilégié est aussi mis en évidence, conférant à ces films nanostructurés un fort potentiel en tant que capteur.

5.6 Perspective : Vers le dopage p des nanostructures ?

La maîtrise acquise au cours de cette thèse concernant la réalisation de nanoparticules de ZnO modèles permet d'aborder un problème essentiel de ZnO, à savoir la difficulté de le doper p. Comme nous

l'avons mentionné au cours de ce manuscrit, l'impossibilité de disposer de structures de ZnO dopées p limite fortement son utilisation en opto-électronique. Bien qu'une étude ait démontrée l'obtention d'une telle structure Tsukazaki *et al.* (2005), le dopage p est loin d'être maîtrisé et pose encore de nombreuses questions fondamentales de physique du solide. Cette difficulté provient de deux faits : tout d'abord et comme nous l'avons vu au chapitre trois, ZnO en tant que matériau est naturellement dopé n. L'hydrogène, toujours présent dans les dispositifs de synthèse via les groupes OH, a un comportement donneur inédit dans ZnO alors qu'il est amphotère dans les autres semi-conducteurs. Cette particularité complique singulièrement le dopage p qui doit être d'autant plus important qu'il doit compenser la densité naturelle de dopants n présents dans le matériau. Or, il est très compliqué d'introduire des quantités importantes de dopants p dans ZnO car la plupart des dopants habituellement utilisés pour les semi-conducteurs II-IV ne sont thermodynamiquement pas stables dans ZnO Wang et Zunger (2003).

Nous avons vu au chapitre deux que l'introduction d'oxygène dans le gaz porteur lors de la synthèse de NPs de ZnO améliorerait largement la stoechiométrie. De manière analogue, nous pouvons envisager de réaliser les mêmes NPs mais avec un mélange N_2 , O_2 , He ou encore avec un autre gaz azoté type NO ou NO_2 , l'azote étant un dopant p possible de ZnO. D'autre part, l'introduction d'azote dans le plasma peut aussi se faire via la cible que l'on peut fritter à partir d'un mélange de poudre ZnO et Zn_3N_2 . Plusieurs solutions techniques existent donc pour introduire de l'azote dans notre système.

Une fois l'azote introduit dans le plasma atomique, le fait de travailler hors équilibre va être d'un grand secours pour forcer l'introduction de l'azote dans les NPs. En effet comme les Nps sont formées hors équilibre thermodynamique par accréation d'atomes refroidis, la non miscibilité de l'azote dans ZnO devrait être surmontée et les nanoparticules ainsi synthétisées devraient contenir de l'azote. Cette stratégie peut par ailleurs être étendue à tout type d'atomes dopants p. En effet, la LECBD est une méthode de synthèse polyvalente et changer de dopant peut se faire assez facilement via la cible ou le gaz porteur. Différents types de dopants comme le phosphore ou l'indium pourraient être testés et ainsi ouvrir la voie à d'autres moyens de synthèse, comme la chimie organométallique, pour synthétiser massivement des NPs dopées p. Cette approche ambitieuse, mais plausible, pourrait nous conduire au dopage p de nos nanoparticules. Ce dopage serait très intéressant pour des études fondamentales mais aussi pour valider la possibilité de dopé p ZnO avec différents éléments. Les résultats acquis au cours de cette thèse, tant au sujet de la caractérisation optique que du transport électronique, permettront le cas échéant de valider l'incorporation de dopants p et d'étudier leur comportement opto-électronique.

Enfin, le fait de disposer de nanoparticules modèles de ZnO ouvre la voie à leur utilisation individuelle dans le but de concevoir des sources à photon unique UV. La possibilité offerte au sein du PLYRA de trier les particules en taille et de les organiser sur un substrat est un atout pour ce projet.

Bibliographie

- Alayan, R., Arnaud, L., Broyer, M., Cottancin, E., Lerme, J., Vialle, J. L., et Pellarin, M., *Morphology and growth of metal clusters in the gas phase : A transition from spherical to ramified structures*, Physical Review B, **73(12)**, pp. 125444–14, 2006.
- Ashrafi, A. et Jagadish, C., *Review of zincblende ZnO : stability of metastable ZnO phases*, Journal of Applied Physics, **102(7)**, pp. 071101–12, 2007.
- A.Vasiliev, Nuclear Science, IEEE Transactions,, **55**, p. 1054 – 1061., 2008.
- Bates, C. H., White, W. B., et Roy, R., *New High-Pressure polymorph of zinc oxide*, Science, **137(3534)**, p. 993, 1962.
- Borseth, T. M., Svensson, B. G., Kuznetsov, A. Y., Klason, P., Zhao, Q. X., et Willander, M., *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO*, Applied Physics Letters, **89(26)**, pp. 262112–3, 2006.
- Cabrera, N. et Mott, N. F., *Theory of the oxidation of metals*, Reports on Progress in Physics, **12(1)**, pp. 163–184, 1949.
- Catti, M., Noel, Y., et Dovesi, R., *Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **64(11)**, pp. 2183–2190, 2003.
- Chang, P. et Lu, J. G., *Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires*, Applied Physics Letters, **92(21)**, p. 212113, 2008.
- Chassaing, P.-M., *Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO.*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse), 2009.
- Cheng, H., Lin, K., Hsu, H., et Hsieh, W., *Size dependence of photoluminescence and resonant raman scattering from ZnO quantum dots*, Applied Physics Letters, **88(26)**, pp. 261909–3, 2006.
- Colbow, K., *Free-to-Bound and Bound-to-Bound transitions in CdS*, Physical Review, **141(2)**, p. 742, 1966.
- Cox, S. F. J., Davis, E. A., Cottrell, S. P., King, P. J. C., Lord, J. S., Gil, J. M., Alberto, H. V., Vilić, R. C., Duarte, J. P., de Campos, N. A., Weidinger, A., Lichti, R. L., et Irvine, S. J. C., *Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide*, Physical Review Letters, **86(12)**, p. 2601, 2001.
- Cui, J. B., Soo, Y. C., Thomas, A., Kandel, H., Chen, T. P., et Daghljan, C. P., *Variable temperature photoluminescence of pulsed laser deposited ZnO thin films*, Journal of Applied Physics, **104(4)**, p. 043521, 2008.

- Cusco, R., Alarcon-Llado, E., Ibanez, J., Artus, L., Jimenez, J., Wang, B., et Callahan, M. J., *Temperature dependence of raman scattering in ZnO*, Physical Review B, **75(16)**, pp. 165202–11, 2007.
- Davidovits, P. et Faist, M. B., *On the condensation sticking coefficient : A quantitative discussion*, The Journal of Chemical Physics, **74(1)**, pp. 637–643, 1981.
- de Walle, C. G. V., *Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide*, Physical Review Letters, **85(5)**, pp. 1012–1015, 2000.
- Demangeot, F., Paillard, V., Chassaing, P. M., Pages, C., Kahn, M. L., Maisonnat, A., et Chaudret, B., *Experimental study of LO phonons and excitons in ZnO nanoparticles produced by room-temperature organometallic synthesis*, Applied Physics Letters, **88(7)**, pp. 071921–3, 2006.
- Desgreniers, S., *High-density phases of ZnO : structural and compressive parameters*, Physical Review B, **58(21)**, p. 14102, 1998.
- Djurisic et Leung, Y. H., *Optical properties of ZnO nanostructures*, Small, **2(8-9)**, pp. 944–961, 2006.
- Dulub, O., Diebold, U., et Kresse, G., *Novel stabilization mechanism on polar surfaces : ZnO(0001)-Zn*, Physical Review Letters, **90(1)**, p. 016102, 2003.
- Elliott, S. R., *Physics of amorphous materials*, (London, New York), 1983.
- Fallert, J., Hauschild, R., Stelzl, F., Urban, A., Wissinger, M., Zhou, H., Klingshirn, C., et Kalt, H., *Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals*, Journal of Applied Physics, **101(7)**, pp. 073506–4, 2007.
- Fan, Z. et Lu, J. G., *Gate-refreshable nanowire chemical sensors*, Applied Physics Letters, **86(12)**, pp. 123510–3, 2005.
- Fedorov, N., *Luminescence résolue en temps de solides cristallins et de nanoparticules excitées par des impulsions IR, UV et VUV femtosecondes d'intensité variable.*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux-I, 2008.
- Fonoberov, V. A., Alim, K. A., Balandin, A. A., Xiu, F., et Liu, J., *Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals*, Physical Review B, **73(16)**, pp. 165317–9, 2006.
- Foreman, J. V., Li, J., Peng, H., Choi, S., Everitt, H. O., et Liu, J., *Time-Resolved investigation of bright visible wavelength luminescence from Sulfur-Doped ZnO nanowires and micropowders*, Nano Letters, **6(6)**, pp. 1126–1130, 2006.
- Freeouf, J. L., *Far-Ultraviolet reflectance of II-VI compounds and correlation with the PennâPhillips gap*, Physical Review B, **7(8)**, p. 3810, 1973.
- Garces, N. Y., Wang, L., Bai, L., Giles, N. C., Halliburton, L. E., et Cantwell, G., *Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals*, Applied Physics Letters, **81(4)**, pp. 622–624, 2002.
- Gil, B. et Kavokin, A. V., *Giant exciton-light coupling in zno quantum dots*, Applied Physics Letters, **81(4)**, pp. 748–750, 2002.
- Grabowska, J., Meaney, A., Nanda, K. K., Mosnier, J., Henry, M. O., Duclire, J., et McGlynn, E., *Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems : Limiting effects on device potential*, Physical Review B, **71(11)**, p. 115439, 2005.

- Gu, B., He, J., Ji, W., et Wang, H., *Three-photon absorption saturation in ZnO and ZnS crystals*, Journal of Applied Physics, **103(7)**, p. 073105, 2008.
- Guo, L., Ji, Y. L., Xu, H., Simon, P., et Wu, Z., *Regularly shaped, Single-Crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure*, Journal of the American Chemical Society, **124(50)**, pp. 14864–14865, 2002.
- Gupta, V. et Mansingh, A., *Hopping conduction in insulating rf-sputtered zinc oxide films*, Physical Review B, **49(3)**, p. 1989, 1994.
- Hamby, D. W., Lucca, D. A., Klopstein, M. J., et Cantwell, G., *Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO*, Journal of Applied Physics, **93(6)**, pp. 3214–3217, 2003.
- Heluani, S., Braunstein, G., Villafuerte, M., Simonelli, G., et Duhalde, S., *Electrical conductivity mechanisms in zinc oxide thin films deposited by pulsed laser deposition using different growth environments*, Thin Solid Films, **515(4)**, pp. 2379–2386, 2006.
- Henry, C. H. et Nassau, K., *Lifetimes of bound excitons in cds*, Phys. Rev. B, **1(4)**, pp. 1628–1634, 1970.
- Heo, Y. W., Tien, L. C., Norton, D. P., Kang, B. S., Ren, F., Gila, B. P., et Pearton, S. J., *Electrical transport properties of single ZnO nanorods*, Applied Physics Letters, **85(11)**, pp. 2002–2004, 2004.
- Hirai, T., Harada, Y., Hashimoto, S., Itoh, T., et Ohno, N., *Luminescence of excitons in mesoscopic znO particles*, Journal of Luminescence, **112(1-4)**, pp. 196 – 199, 2005, 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON '04).
- Hsu, H., Wu, C., Cheng, H., et Hsieh, W., *Band gap engineering and stimulated emission of ZnMgO nanowires*, Applied Physics Letters, **89(1)**, pp. 013101–3, 2006.
- Jagadish, C. et Pearton, S. J., *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications*, Elsevier, 2006.
- Janotti, A. et de Walle, C. G. V., *Hydrogen multicentre bonds*, Nat Mater, **6(1)**, pp. 44–47, 2007.
- Kahn, M. L., Cardinal, T., Bousquet, B., Monge, M., Jubera, V., et Chaudret, B., *Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method*, ChemPhysChem, **7(11)**, pp. 2392–2397, 2006.
- Kahn, M. L., Monge, M., Colli-Áire, V., Senocq, F., Maisonnat, A., et Chaudret, B., *Size- and Shape-Control of crystalline zinc oxide nanoparticles : A new organometallic synthetic method*, Advanced Functional Materials, **15(3)**, pp. 458–468, 2005.
- Karzel, H., Potzel, W., Kiefferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G. M., Mitchell, D. W., Das, T. P., Blaha, P., Schwarz, K., et Pasternak, M. P., *Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures*, Physical Review B, **53(17)**, p. 11425, 1996.
- Koida, T., Chichibu, S. F., Uedono, A., Tsukazaki, A., Kawasaki, M., Sota, T., Segawa, Y., et Koinuma, H., *Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO*, Applied Physics Letters, **82(4)**, pp. 532–534, 2003.
- Lavrov, E. V., Herklotz, F., et Weber, J., *Identification of hydrogen molecules in ZnO*, Physical Review Letters, **102(18)**, pp. 185502–4, 2009.
- Li, D., Leung, Y. H., Djuricic, A. B., Liu, Z. T., Xie, M. H., Shi, S. L., Xu, S. J., et Chan, W. K., *Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods*, Applied Physics Letters, **85(9)**, pp. 1601–1603, 2004.

- Lin, K., Cheng, H., Hsu, H., et Hsieh, W., *Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots*, Applied Physics Letters, **88(26)**, pp. 263117–3, 2006.
- Lin, W., Chen, D., Zhang, J., Lin, Z., Huang, J., Li, W., Wang, Y., et Huang, F., *Hydrothermal growth of ZnO single crystals with high carrier mobility*, Crystal Growth & Design, **9(10)**, pp. 4378–4383, 2009.
- Liu, B. et Zeng, H. C., *Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm*, Journal of the American Chemical Society, **125(15)**, pp. 4430–4431, 2003.
- Look, D. C. et Claflin, B., *P-type doping and devices based on ZnO*, physica status solidi (b), **241(3)**, pp. 624–630, 2004.
- Makino, T., Segawa, Y., et Kawasaki, M., *Analytical study on exciton-longitudinal-optical-phonon coupling and comparison with experiment for ZnO quantum wells*, Journal of Applied Physics, **97(10)**, pp. 106111–3, 2005.
- Masenelli, B., Mélinon, P., Nicolas, D., Bernstein, E., Prével, B., Kapsa, J., Boisron, O., Perez, A., Ledoux, G., Mercier, B., Dujardin, C., Pellarin, M., et Broyer, M., *Rare earth based clusters for nanoscale light source*, The European Physical Journal D, **34(1-3)**, p. 5 pages, 2005.
- Matsumoto, T., Kato, H., Miyamoto, K., Sano, M., Zhukov, E. A., et Yao, T., *Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films*, Applied Physics Letters, **81(7)**, pp. 1231–1233, 2002.
- Melinon, P., Paillard, V., Dupuis, V., Perez, A., Jensen, P., Hoareau, A., Perez, J. P., Tuailon, J., Broyer, M., Vialle, J. L., Pellarin, M., Baguenard, B., et Lerme, J., *From free clusters to Cluster-Assembled materials*, International Journal of Modern Physics B, **9**, pp. 339–397, 1995.
- Meulenkamp, E. A., *Electron transport in nanoparticulate ZnO films*, The Journal of Physical Chemistry B, **103(37)**, pp. 7831–7838, 1999.
- Meyer, B. K., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Strassburg, M., Dworzak, M., Habocek, U., et Rodina, A. V., *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*, physica status solidi (b), **241(2)**, pp. 231–260, 2004.
- Milani, P. et deHeer, W. A., *Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters*, Review of Scientific Instruments, **61(7)**, pp. 1835–1838, 1990.
- Mott, N. et Davis, E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, USA, 2 édn., 1979.
- Natsume, Y. et Sakata, H., *Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating*, Thin Solid Films, **372(1-2)**, pp. 30–36, 2000.
- Natsume, Y., Sakata, H., Hirayama, T., et Yanagida, H., *Low-temperature conductivity of ZnO films prepared by chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, **72(9)**, pp. 4203–4207, 1992.
- Nickel, N. H., *Hydrogen migration in single crystal and polycrystalline zinc oxide*, Physical Review B, **73(19)**, pp. 195204–9, 2006.
- Norberg, N. S. et Gamelin, D. R., *Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals*, The Journal of Physical Chemistry B, **109(44)**, pp. 20810–20816, 2005.

- Oba, F., Togo, A., Tanaka, I., Paier, J., et Kresse, G., *Defect energetics in ZnO : a hybrid Hartree-Fock density functional study*, Physical Review B, **77(24)**, pp. 245202–6, 2008.
- Oh, Y. M., Lee, K. M., Park, K. H., Kim, Y., Ahn, Y. H., Park, J., et Lee, S., *Correlating luminescence from individual ZnO nanostructures with electronic transport characteristics*, Nano Letters, **7(12)**, pp. 3681–3685, 2007.
- Ozerov, I., Arab, M., Safarov, V. I., Marine, W., Giorgio, S., Sentis, M., et Nanai, L., *Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing*, Applied Surface Science, **226(1-3)**, pp. 242–248, 2004.
- Ozerov, I., Bulgakov, A., Nelson, D., Castell, R., et Marine, W., *Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation*, Applied Surface Science, **247(1-4)**, pp. 1–7, 2005.
- Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S., et Morkoc, H., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, **98(4)**, pp. 041301–103, 2005.
- Paillard, V., Meaudre, M., Melinon, P., Dupuis, V., Perez, J., Meaudre, R., Perez, A., et S.Vignoli, *DC conduction in diamond-like carbon films obtained by low-energy cluster beam deposition*, Journal of Non-Crystalline Solids, **191**, pp. 174–183, 1995.
- Pauporté, T., Jouanno, E., Pellé, F., Viana, B., et Aschehoug, P., *Key growth parameters for the electrodeposition of ZnO films with an intense UV-Light emission at room temperature*, The Journal of Physical Chemistry C, **113(24)**, pp. 10422–10431, 2009.
- Perez, A., Melinon, P., Dupuis, V., Jensen, P., Prevel, B., Tuaille, J., Bardotti, L., Martet, C., Treilleux, M., Broyer, M., Pellarin, M., Vaille, J. L., Palpant, B., et Lerme, J., *Cluster assembled materials : a novel class of nanostructured solids with original structures and properties*, Journal of Physics D : Applied Physics, **30(5)**, pp. 709–721, 1997.
- Permogorov, *Excitons*, EI Rashba and MD Sturge, 1982.
- PHILLIPS, J. C., *Ionicity of the chemical bond in crystals*, Reviews of Modern Physics, **42(3)**, p. 317, 1970.
- Preston, A. R. H., Ruck, B. J., Piper, L. F. J., DeMasi, A., Smith, K. E., Schleife, A., Fuchs, F., Bechstedt, F., Chai, J., et Durbin, S. M., *Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy*, Physical Review B, **78(15)**, pp. 155114–4, 2008.
- Rashba, E. I. et Gurgenishvili, G. E., Fiz. Tverd. Tela, **4**, p. 1029, 1962.
- Reddy, N. K., Ahsanulhaq, Q., Kim, J. H., Devika, M., et Hahn, Y. B., *Selection of non-alloyed ohmic contacts for ZnO nanostructure based devices*, Nanotechnology, **18(44)**, p. 445710, 2007.
- Roest, A. L., Kelly, J. J., Vanmaekelbergh, D., et Meulenkaamp, E. A., *Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling*, Physical Review Letters, **89(3)**, p. 036801, 2002.
- Roth, A. P. et Williams, D. F., *Properties of zinc oxide films prepared by the oxidation of diethyl zinc*, Journal of Applied Physics, **52(11)**, pp. 6685–6692, 1981.
- Ryu, H., Park, B., Akbar, S. A., Lee, W., Hong, K., Seo, Y., Shin, D., Park, J., et Choi, G., *ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing*, Sensors and Actuators B : Chemical, **96(3)**, pp. 717–722, 2003.

- Savikhin, Journal of experimental and theoretical physics, **50**, p. 122, 1989.
- Schirra, M., Schneider, R., Reiser, A., Prinz, G. M., Feneberg, M., Biskupek, J., Kaiser, U., Krill, C. E., Thonke, K., et Sauer, R., *Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide*, Physical Review B, **77(12)**, pp. 125215–10, 2008.
- Schlenker, E., Bakin, A., Weimann, T., Hinze, P., Weber, D. H., Golzhauser, A., Wehmann, H., et Waag, A., *On the difficulties in characterizing ZnO nanowires*, Nanotechnology, **19(36)**, p. 365707, 2008.
- Schmidt, O., Geis, A., Kiesel, P., de Walle, C. G. V., Johnson, N. M., Bakin, A., Waag, A., et DÄhler, G. H., *Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface*, Superlattices and Microstructures, **39(1-4)**, pp. 8–16, 2005.
- Schroer, P., Krueger, P., et Pollmann, J., *First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS*, Physical Review B, **47(12)**, p. 6971, 1993.
- Segall, B. et Mahan, G. D., *Phonon-Assisted recombination of free excitons in compound semiconductors*, Physical Review, **171(3)**, p. 935, 1968.
- Selim, F. A., Weber, M. H., Solodovnikov, D., et Lynn, K. G., *Nature of native defects in ZnO*, Physical Review Letters, **99(8)**, pp. 085502–4, 2007.
- Son, D. I., You, C. H., Kim, W. T., et Kim, T. W., *White light-emitting diodes fabricated utilizing hybrid polymer-Åcolloidal ZnO quantum dots*, Nanotechnology, **20(36)**, p. 365206, 2009.
- Staemmler, V., Fink, K., Meyer, B., Marx, D., Kunat, M., Girol, S. G., Burghaus, U., et Wiell, C., *Stabilization of polar ZnO surfaces : Validating microscopic models by using CO as a probe molecule*, Physical Review Letters, **90(10)**, p. 106102, 2003.
- Studenikin, S. A. et Cocivera, M., *Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline zno films*, Journal of Applied Physics, **91(8)**, p. 5060, 2002.
- Studenikin, S. A., Golego, N., et Cocivera, M., *Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films*, Journal of Applied Physics, **87(5)**, pp. 2413–2421, 2000.
- Tainoff, D., Masenelli, B., Boisron, O., Guiraud, G., et Melinon, P., *Crystallinity, stoichiometry, and luminescence of high quality ZnO nanoclusters*, The Journal of Physical Chemistry C, **112(33)**, pp. 12623–12627, 2008.
- Tolbert, S. H. et Alivisatos, A. P., *Size dependence of a first order Solid-Solid phase transition : The wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals*, Science, **265(5170)**, pp. 373–376, 1994.
- Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Onuma, T., Ohtani, M., Makino, T., Sumiya, M., Ohtani, K., Chichibu, S. F., Fuke, S., Segawa, Y., Ohno, H., Koinuma, H., et Kawasaki, M., *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, Nat Mater, **4(1)**, pp. 42–46, 2005.
- Wander, A., Schedin, F., Steadman, P., Norris, A., McGrath, R., Turner, T. S., Thornton, G., et Harrison, N. M., *Stability of polar oxide surfaces*, Physical Review Letters, **86(17)**, p. 3811, 2001.
- Wang, J., An, X., Li, Q., et Egerton, R. F., *Size-dependent electronic structures of ZnO nanowires*, Applied Physics Letters, **86(20)**, p. 201911, 2005.

- Wang, L. G. et Zunger, A., *Cluster-Doping approach for Wide-Gap semiconductors : The case of p-Type ZnO*, Physical Review Letters, **90(25)**, 2003.
- Wang, N., Cai, Y., et Zhang, R., *Growth of nanowires*, Materials Science and Engineering : R : Reports, **60(1-6)**, pp. 1–51, 2008.
- Wang, Z. L., Kong, X., Ding, Y., Gao, P., Hughes, W., Yang, R., et Zhang, Y., *Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces*, Advanced Functional Materials, **14(10)**, pp. 943–956, 2004.
- Wardle, M. G., Goss, J. P., et Briddon, P. R., *First-Principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO*, Physical Review Letters, **96(20)**, pp. 205504–4, 2006.
- Wilkinson, J., Ucer, K. B., et Williams, R. T., *Picosecond excitonic luminescence in zno and other wide-gap semiconductors*, Radiation Measurements, **38(4-6)**, pp. 501 – 505, 2004, proceedings of the 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2003).
- Wischmeier, L., Voss, T., Ruckmann, I., Gutowski, J., Mofor, A. C., Bakin, A., et Waag, A., *Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), **74(19)**, pp. 195333–9, 2006.
- Xiang, B., Wang, P., Zhang, X., Dayeh, S. A., Aplin, D. P. R., Soci, C., Yu, D., et Wang, D., *Rational synthesis of p-Type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition*, Nano Letters, **7(2)**, pp. 323–328, 2007.
- Xiong, G., Wilkinson, J., Ucer, K., et Williams, R., *Giant oscillator strength of excitons in bulk and nanostructured systems*, Journal of Luminescence, **112(1-4)**, pp. 1 – 6, 2005, 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON '04).
- Xiu, F. X., Yang, Z., Mandalapu, L. J., et Liu, J. L., *Donor and acceptor competitions in phosphorus-doped ZnO*, Applied Physics Letters, **88(15)**, pp. 152116–3, 2006.
- Yu, D., Wang, C., Wehrenberg, B. L., et Guyot-Sionnest, P., *Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids*, Physical Review Letters, **92(21)**, p. 216802, 2004.

Annexes

Annexe A

Description des expériences de spectroscopie de photoélectrons X et de spectroscopie Auger

L’XPS ou X-ray photoelectron spectroscopy est une technique utilisée pour connaître la composition chimique des échantillons ainsi que l’état d’oxydation des espèces présentes. Cette technique est une technique dite de surface car les photoélectrons collectés proviennent d’une épaisseur qui est de l’ordre de leur libre parcours moyen, soit quelques nanomètres. Compte tenu de la taille de nos agrégats, l’XPS nous permet de sonder la composition d’environ 80% des nanoparticules. Les résultats de cette analyse sont donc bien représentatifs de la composition de nos couches nanostructurées. Pour cette étude, la composition chimique des échantillons a été étudiée avec un analyseur XPS CLAM 4 VG d’une résolution de 0,2 eV en collaboration avec O. Boisson.

Le principe de l’XPS, est illustré sur la figure A.1. Un atome est excité par un photon X dont l’énergie, connue, est suffisante pour exciter les niveaux de coeur de l’atome sondé. Un électron de coeur va alors être éjecté avec une énergie cinétique qui est mesurée grâce à un channeltron. Cette énergie est reliée à l’énergie de liaison de l’électron au sein de l’atome par la relation :

$$E_b = \hbar \cdot \omega - E_C - \Phi_A \quad (\text{A.1})$$

où E_b est l’énergie de liaison caractéristique de l’orbitale sondée, E_C l’énergie cinétique du photoélectron et Φ_A la fonction de travail de l’analyseur. Comme Φ_A est connue, la mesure de E_C permet de remonter à E_b . Les valeurs de E_b sont caractéristiques de chaque élément mais aussi de l’état d’oxydation dans lequel se trouve cet élément au sein de l’échantillon. En effet, selon l’état d’oxydation de l’atome, ses électrons vont être partiellement délocalisés, ce qui va perturber leur effet d’écrantage. Il en résulte une modification de l’énergie de liaison des électrons de coeur qui se répercute sur l’énergie cinétique des photoélectrons mesurés.

En plus de la détermination des espèces présentes et de leur état d’oxydation, l’XPS peut nous renseigner sur les rapports de concentration des différents éléments chimiques présents dans la couche grâce

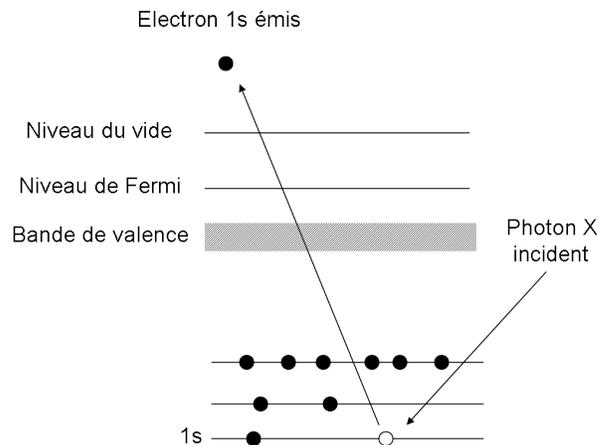


FIGURE A.1 – Principe de l’XPS : Le photon X incident d’énergie connue excite un électron de coeur, ici dans un état 1s, au delà du niveau du vide. C’est l’énergie de ce photoélectron qui est mesurée.

une analyse semi-quantitative de l’aire des pics mesurés. Pour une couche composée de deux éléments A et B, la rapport des concentrations entre ces deux éléments est donné par l’équation A.2 :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot T_B \cdot \lambda_B}{I_B \cdot \sigma_A \cdot T_A \cdot \lambda_A} \quad (\text{A.2})$$

où N_A et N_B sont les concentrations respectives des éléments A et B, I_A et I_B l’aire des pics leurs étant associés et σ_A (σ_B) la section efficace de photoionisation de l’orbitale considérée. Cette équation est généralement simplifiée en considérant que les contributions de T_A et T_B , les facteurs de transmission de l’analyseur associé à des photoélectrons d’énergie cinétique E_{k_A} et E_{k_B} , et celles de λ_A et λ_B , le libre parcours moyen des photoélectrons d’énergie cinétique E_{k_A} et E_{k_B} dans l’échantillon, se simplifient. En effet T varie approximativement en $E_C^{0,5}$ alors que λ varie en $E_C^{-0,5}$. Le rapport de concentration des espèces chimiques peut alors être calculé facilement à l’aide des sections efficaces tabulées pour chaque éléments. La précision de la mesure peut être considérée comme égale à 10%.

Lors de l’excitation de l’échantillon avec des rayons X, des électrons Auger vont être émis conjointement aux photoélectrons. Cette émission est issue de la relaxation de l’ion qui est dans un état excité après l’émission du photoélectron, comme on peut le voir sur la figure A.2. Afin de remplir le niveau de coeur vacant, un électron des couches externes va descendre sur l’orbitale de coeur vacante. Le surplus d’énergie entre ces deux orbitales est alors transféré à un second électron qui est émis simultanément. L’énergie de l’électron est caractéristique de son orbitale et comporte lui aussi une information sur l’environnement de l’atome émetteur, comme on peut le voir dans le cas des transitions LMM du zinc. L’appellation des transitions Auger est codifiée comme suit : La première lettre décrit le niveau de coeur vacant, la deuxième le niveau qui va remplir ce niveau de coeur et la troisième le niveau émetteur. Enfin, notons que la spectroscopie Auger est également une spectroscopie de surface, qui, contrairement à l’XPS, reste purement qualitative, sauf dans quelques cas très spécifiques.

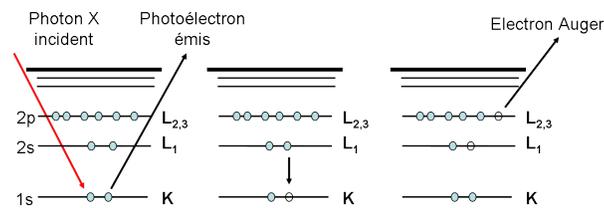


FIGURE A.2 – Principe de la spectroscopie Auger : Le photon X incident d'énergie connue excite un électron de coeur. L'atome est alors ionisé et un électron d'une couche moins profonde descend sur l'orbitale de coeur vacante. La différence d'énergie entre ces deux orbitales est alors transmise à un autre électron qui sera alors émis afin de respecter la conservation de l'énergie et de l'impulsion au sein de l'atome concerné. L'énergie cinétique de l'électron émis est alors mesurée et permet de remonter à la différence d'énergie entre ces deux orbitales.

Annexe B

Expériences de diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X permet de remonter aux distances interatomiques. Cette expérience est basée sur la loi de Bragg qui donne les conditions d'interférences constructives en fonction des distances interatomiques et de l'angle auquel l'intensité mesurée est maximum :

$$2.d_{(hkl)}.sin(\theta) = n.\lambda. \quad (\text{B.1})$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller (hkl), θ l'angle que fait le faisceau incident avec les plans (hkl), λ l'énergie des rayons X, et n l'ordre des interférences. La connaissance de l'ensemble des distances interatomiques permet alors la détermination univoque de la phase dans laquelle est cristallisée le matériau. Les expériences de diffraction utilisées dans ce travail ont été menées sur un diffractomètre D8 advance de Bruker en collaboration avec Ruben Vera du centre de diffractométrie Henri Longchambon. La source d'excitation était fixée à un angle d'incidence de 2 degrés afin de maximiser la contribution de la surface, ce qui constitue la limite de l'appareil. La taille des cristallites est ensuite déduite par la formule de Scherrer soit :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{\beta.\cos(\theta)} \quad (\text{B.2})$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré situé à un angle θ . Dans notre cas, compte tenu de la faiblesse du signal et de la résolution de l'appareil, il est assez difficile d'être formel sur des petites différences de tailles en utilisant la formule de Scherrer. En effet, dès lors que la taille des cristallites atteint 20 nm, l'incertitude liée à la taille extrapolée par la formule de Scherrer devient (importante 10% d'incertitude). Ici aussi, des investigations plus poussées pourraient être menées à condition de disposer d'une meilleure résolution expérimentale et d'un dispositif permettant de travailler en configuration rasante.

Ce manque de précision des spectres est notamment pénalisant pour développer l'approche introduite à la fin du chapitre deux et qui consiste à considérer qu'au sein des films minces non recuits, les nanoparticules suivent plusieurs distributions de tailles. En effet, il a été vu au chapitre deux que lors qu'elles étaient recuites, la distribution de taille des NPs s'affinait de manière importante. Or, les NPs les plus sensibles au recuit devraient être les NPs les plus petites. On peut donc se demander si les films nanostructurés non recuits ne contiennent pas en plus d'une distribution de taille centrée sur 18 nm, une distribution de taille centrée sur 6 nm qui correspondrait à des NPs individuelles ce qui semble très probable. Les images de microscopie présentées au chapitre deux pour un échantillon de l'épaisseur d'une

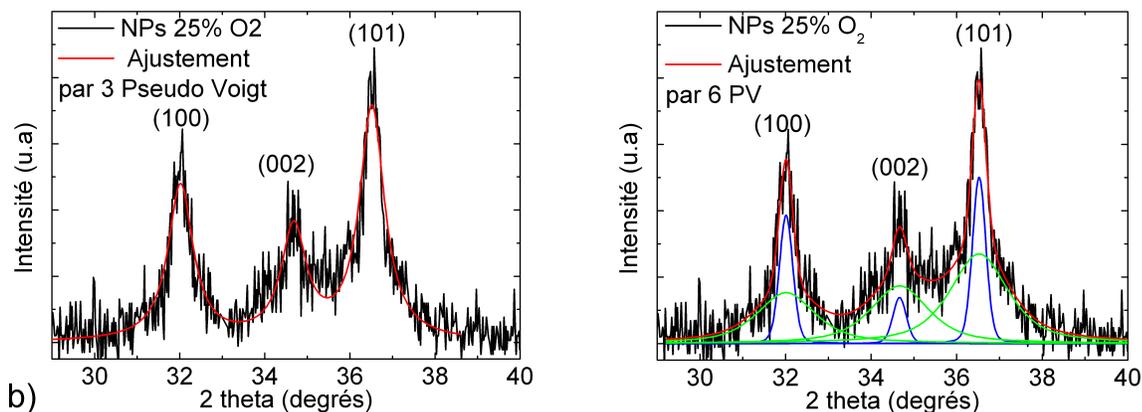


FIGURE B.1 – Spectres DRX de NPs de ZnO réalisés avec 25% d oxygene et fittés par a) 3 pseudo voigt b) 6 pseudo voigt representant deux distributions de tailles distinctes.

monocouche ne montrent que très peu de domaines cristallins de 18 nm. Bien que le nombre de gros domaines cristallins puisse varier avec l'épaisseur il semble donc que la probabilité d'assemblage des domaines ne soit pas égale à 1. Dans ces conditions, il semble logique de considérer la présence de NPs individuelles, et donc d'une composante de taille égale à 6 nm. Expérimentalement, cette hypothèse se traduirait par un ajustement de meilleur qualité en considérant 2 pseudo voigt pour chaque pic de diffraction. Ce point est bien vérifié sur la figure B.1, mais compte tenu de notre précision cela ne prouve pas la justesse de cette dernière approche. En effet, la multiplication des paramètres ajustables va conduire à un meilleur ajustement. Nous allons cependant discuter brièvement des résultats de cette approche qui semble pertinente.

Si l'on considère la présence d'une distribution de domaine de 6 nm, la seconde distribution, toujours inexpliquée à ce stade de l'étude, serait centrée sur 25 nm. La présence d'un μ tendant vers 1 dans le cas des petits domaines, tend à confirmer cette hypothèse car cela correspond à des pics de diffractions Lorentziens. Or, la partie Lorentzienne de la distribution PV rend compte de la dispersion en taille mais surtout des différences d'intensités diffractées au sein de cette distribution de taille. Or, si V_{max} et V_{min} représentent respectivement les volumes les plus gros et les plus petits présents au sein de la distribution, le rapport V_{max}/V_{min} est beaucoup plus important dans le cas de petites NPs. Différentes modélisations ont été réalisées en prenant en compte une éventuelle anisotropie de la distribution en taille des domaines cristallins mais le bruit important présent sur les spectres ne nous permet pas de sonder

TABLE B.1 – Résultats de la procédure d'ajustement des pics de DRX des couches minces réalisées avec 25% d'oxygène. Les μ et les tailles de chacune des distributions sont fixés égaux pour les trois pics. On peut voir que les petits domaines occupent une aire bien plus importante que les gros.

(hkl)	Position ($2.\theta$)	Taille	Aire	μ
(101)	36,52	25 nm +/- 7 nm	0,22	0,266
(101)	36,52	6 nm +/- 1nm	0,58	0,75 +/- 0,3
(002)	34,704	25 nm +/- 7 nm	0,06	0,266
(002)	34,704	5 nm +/- 1 nm	0,46	0,75 +/- 0,3
(100)	32	25 nm +/- 7 nm	0,15	0,266
(100)	32	5 nm +/- 1 nm	0,32	0,75 +/- 0,3

l'influence de ces paramètres efficacement car l'ajustement obtenu est toujours de bonne qualité. Notons toutefois que si le ratio entre les pics (100), (002) et (101) correspondant aux grosses particules est assez similaire à celui de la poudre, le ratio entre les pics de la distribution centrée sur 6 nm est lui très similaire au ratio observé sur les NPs de 6 nm noyées dans une matrice de MgO au chapitre deux (c.f. figure 2.12). Enfin, les rapports d'aires entre ces différents pics indiquent que les petites nanoparticules sont beaucoup plus présentes que les gros domaines. En effet, on déduit du rapport des aires des pics ajustés sur la figure B.1 et présentés sur le tableau B.1 que le signal de diffraction provenant des NPs est environ deux fois plus important que celui des gros domaines. En réalité, cette tendance est encore amplifiée puisque l'efficacité de la diffraction est bien meilleure dans les gros objets. Ce dernier point permettrait d'expliquer pourquoi nous ne voyons que peu de grosses NPs en TEM. Cette approche est intéressante mais semble difficile à vérifier avec nos spectres de DRX. Une étude plus avancée de ces distributions de taille demanderait en effet un dispositif expérimental dédié à la DRX de petits objets.

Annexe C

Spectroscopie de luminescence

Le principe de la spectroscopie d'émission est très simple. Il consiste à exciter un électron de la bande valence dans la bande de conduction à l'aide d'un photon d'énergie approprié. La lumière collectée est celle émise par l'échantillon. Cette lumière est ensuite dispersée par un réseau puis mesurée grâce à une caméra CCD ou un photomultiplicateur. Les différentes caractéristiques des dispositifs de mesure de luminescence utilisés dans ce travail sont récapitulés sur le tableau C.1. Tous les spectres de luminescence mesurés sont ensuite traités en soustrayant le bruit de la mesure puis en divisant le spectre expérimental par l'efficacité du réseau utilisé.

Lors de la discussion sur la luminescence visible présente dans les NPs nous avons comparé des spectres de cathodoluminescence (CL) et de photoluminescence (PL). Cette comparaison, qui n'est généralement pas possible, a pu ici être faite car le fort coefficient d'absorption de ZnO à 300 nm permet de sonder la même épaisseur en photoluminescence qu'en cathodoluminescence soit environ 50 nm. Cette possibilité est confirmée par l'étude de Studenikin et al. [Studenikin et Cocivera \(2002\)](#) qui ont comparé des spectres de PL et de CL enregistrés dans le même environnement dans des conditions (intensité et énergie d'excitation) proches de celles utilisées dans ce travail de thèse. Cette mesure est présentée sur la figure C.1 sur laquelle on peut constater que l'utilisation d'une source d'excitation continue en CL ou PL favorise la luminescence visible. Ce dernier point montre que l'absence de luminescence visible dans les NPs n'est pas due à l'excitation.

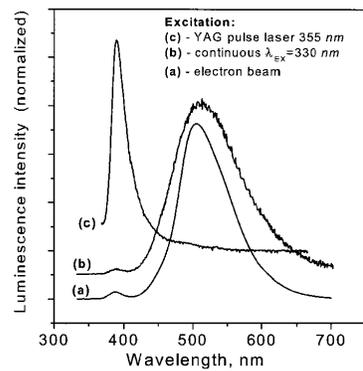


FIGURE C.1 – Comparaison de mesure de cathodoluminescence et de photoluminescence sur une couche mince nanostructurée de ZnO effectuées dans le même environnement. Les conditions expérimentales des sources excitatrices sont très proches de celles utilisées dans ce travail de thèse pour étudier la luminescence visible. On remarque par ailleurs qu'une excitation continue semble favoriser la luminescence visible au détriment de la luminescence excitonique.

TABLE C.1 – Caractéristiques des dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail de thèse.

Excitation	E_{exc}	Durée d'impulsion/ cadence	Détecteur	Réseau (traits/mm)	Résolution (meV)	Température d'utilisation	Puissance
Lampe Xénon	4,1 eV	continue	CCD/PM	300	10 meV	RT	$50 \mu W.cm^{-2}$
Cathodoluminescence Xe	5,4 eV	continue	CCD	300	10 meV	300 K	$1 \mu A$
Lampe Xénon	4,1 eV	continue	CCD/PM	1200	2 meV	10 K - 300 K	$50 \mu W.cm^{-2}$
Laser HeCd	3,8 eV	continue	CCD	3600	0,06 meV	80 K - 573 K	$100 \mu W.cm^{-2}$
Laser Ti :Sa	1,55 eV	30 fs/1kHz	CCD/PM	1200	4 meV	10 K - 300 K	$0,3 \mu J.cm^{-2}$
Synchrotron DESY	de 3,8 eV à 50 eV	130ps/5MHz	CCD/PM	1200	4 meV	10 K - 300 K	$10 \mu W.cm^{-2}$

Annexe D

Spectroscopie Raman

Dans ce travail nous avons également mesuré les spectres Raman de différents types d'échantillons de ZnO. Les spectres Raman ont été mesurés au centre commun microscopie de l'université Lyon 1 (CECOMO) sur le spectromètre Raman HORIBA ARAMIS. Le laser d'excitation utilisé est un laser HE-Ne émettant à 633 nm et la collection du signal Raman se fait au sein d'un microscope confocal. Différents objectifs sont alors disponibles selon les besoins de la mesure. Dans ce travail, les mesures Raman ont principalement été utilisées au chapitre 3 afin de valider l'énergie des phonons optiques déduites de la modélisation de Permogorov sur le monocristal à différentes température

Pour ce type de mesures en températures les échantillons sont refroidis à l'azote liquide au sein d'une petite enceinte disposé sous l'objectif du microscope. Compte tenu de l'encombrement de cette enceinte on ne peut utiliser l'objectif x100 qui a une focale trop courte. Le choix se fait alors entre un objectif x10 et un objectif x40. Dans notre cas nous avons cherché à résoudre la variation de l'énergie d'un phonon optique en fonction de la température. Ce type d'étude a déjà été mené dans la littérature [Cusco et al. \(2007\)](#) et les déplacements mesurés ont alors été très faible. Nous avons donc utilisé un réseau de dispersion à 1800 traits qui assure une précision sur le décalage Raman d'un demi cm^{-1} . Afin d'obtenir suffisamment de signal nous avons alors utilisé l'objectif x40. Un spectre Raman typique obtenu pour le monocristal est présenté sur la figure [D.1](#). Le décalage Raman obtenu pour le pic correspondant aux phonons optiques se situe à 584 cm^{-1} selon la température. Cette mesure en cm^{-1} est alors convertie en énergie ce qui nous donne l'énergie d'un phonon optique que l'on peut comparer au résultat de la modélisation de Permogorov

Des mesures Raman ont également été faites sur les NPs de ZnO synthétisées par LECBD et un spectre typique est présenté sur la figure [D.1](#). Les pics présents ont été indexés avec succès. Une étude détaillée de la spectroscopie Raman de nanoparticules de ZnO synthétisées par voie chimique a été menée récemment [Chassaing \(2009\)](#). Une telle étude sur les NPs synthétisées par LECBD pourrait se révéler intéressante mais dépasse le cadre de ce travail de thèse.

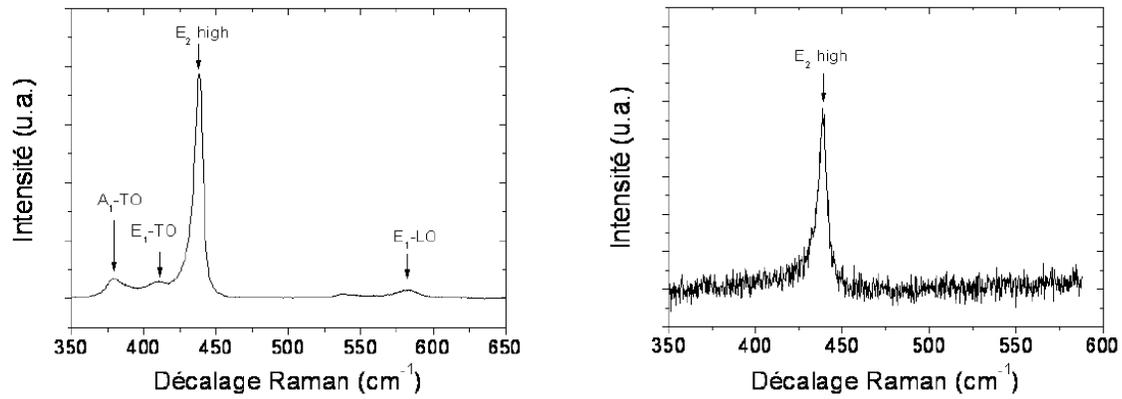


FIGURE D.1 – Spectres Raman typique obtenus pour le monocristal et les NPs de ZnO à RT. Les différents pics sont attribués en fonction de l'étude de Cusco et al. [Cusco et al. \(2007\)](#).

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD-LYON 1

DISCIPLINE : PHYSIQUE

Nom : Dimitri Taïnoff	Numéro d'ordre : 259-2009
Directeurs de thèse : B. Masenelli et P. Mélinon	Date de soutenance : 07 Décembre 2009

Titre : **Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules**

Résumé : L'objectif de cette étude est de mieux comprendre le rôle joué par les défauts dans les propriétés optiques et électroniques des nanostructures d'oxyde de zinc. Pour ce faire, nous avons synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc de 6 à 18 nm de diamètres pouvant être considérées comme modèle en terme de stoechiométrie, de cristallinité et de qualité de surface par une méthode physique originale : la Low Energy Cluster Beam Deposition.

La caractérisation optique des défauts présents dans les nanoparticules de ZnO a été faite grâce à l'analyse des spectres d'émission visible et UV à différentes températures [10K-300K]. En particulier la luminescence excitonique à 3,31 eV, qui est un sujet controversé, a été étudiée en comparant la luminescence excitonique d'échantillons structurés à différentes échelles (nanoparticules, microcristaux et monocristal). Les temps de déclin très rapides des défauts donneurs ont été étudiés par spectroscopie à décalage de fréquence au CELIA à Bordeaux révélant une dépendance en fonction de la taille des NPs du type Giant Oscillator Strenght.

Les propriétés de transport électronique des couches minces de NPs, naturellement dopées n, ont été caractérisées grâce à des expériences $\sigma(T)$. Différents scénarios sont proposés pour expliquer les résultats des expériences de conductivité, et discutés en fonction des propriétés optiques des couches et de leur morphologie. En particulier, il est montré que la surface des NPs, très réactive, influence fortement le transport, ce qui laisse entrevoir la possibilité d'utiliser ces films nanostructurés comme capteurs de gaz.

Mots clés : Nanoparticules, ZnO, photoluminescence, defect, exciton-phonon coupling, TEM, electronic transport, VUV.

Title: **Influence of defects on optics and electronics properties of ZnO nanoparticles**

Abstract: This study deals with the influence of defects on the electronic properties of ZnO nanoparticles (NPs). In order to perform this study we have synthesized ZnO NPs using an original physical way : the Low Energy Cluster Beam Deposition. The NPs size can be adjusted between 6 and 18 nm depending the synthesis parameters and their analysis shows that the NPs have a good stoichiometry, cristallinity and surface quality.

The photoluminescence properties of different ZnO samples structured at different scales (i.e. nanoparticle, microcrystal and monocystal) have been analyzed at different temperature (10K-300K). The good cristallinity of the NPs is confirmed by the lack of visible luminescence. The comparison of the 3,31 eV excitonic emission of ZnO samples structured at different scales shows that this band is due to extended defect and/or exciton-phonon coupling rather than a surface luminescence. Moreover the lack of the 3.31 eV in the NPs luminescence shows that these defect does not occurs in ZnO NPs. At last, the time resolved study of the donor bounded exciton emission shows a variation of the decay time with the size of NPs suggesting a Giant Oscillator Strenght phenomenon.

The transport properties of ZnO NPs assembled thin film are determined by conductivity measurements at variable temperatures. Different possibilities are considered in order to explain the temperature dependence of the conductivity and correlated with the optical properties of the NPs, showing a hopping type conductivity. The huge reactivity of the nanostructured film strongly influences the conductivity showing a possibility to use ZnO NPs as a gas sensor.

Keywords: Nanoparticles, ZnO, photoluminescence, defect, exciton-phonon coupling, TEM, electronic transport, VUV.

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
Université de Lyon, F-69000, France ; Univ. Lyon 1, Laboratoire PMCN ;
CNRS, UMR 5586 ; F-69622 Villeurbanne Cedex