



**HAL**  
open science

# ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées

Dimitri Hapiuk

► **To cite this version:**

Dimitri Hapiuk. ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées. Physique Générale [physics.gen-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10255 . tel-01062915v2

**HAL Id: tel-01062915**

**<https://theses.hal.science/tel-01062915v2>**

Submitted on 23 Sep 2014

**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.

# ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE PHAST (Physique et Astrophysique)

Spécialité : Physique de la matière condensée

## DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 06 décembre 2013

par

**Dimitri Hapiuk**

<b><u>JURY:</u></b> Mme Andreazza Caroline	(Rapporteur)
M. Delerue Christophe	(Rapporteur)
M. Dujardin Christophe	(Président du jury)
M. Masenelli Bruno	(Co-encadrant de thèse)
M. Lopes Marques Miguel Alexandre	(Invité)
M. Mélinon Patrice	(Directeur de thèse)
M. Sallet Vincent	(Examineur)

---



## **ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées**

**Résumé :** Cette thèse avait pour premier objectif de comprendre les mécanismes d'auto-organisation entre nanoparticules de ZnO. Synthétisées via une technique physique combinant ablation laser et détente supersonique (la LECBD), les nanoparticules obtenues sont stœchiométriques, cristallisées et sans ligand. Grâce à la DRX et HRTEM, nous avons pu identifier la nature du mécanisme régissant le collage orienté des nanoparticules. Son impact sur la luminescence de couches minces de ZnO est de première importance pour des applications opto-électroniques. La microscopie confocale nous a permis de caractériser finement les spectres optiques de films nanostructurés. Une méthode originale combinant STEM et cathodoluminescence a permis de révéler une hétérogénéité nanométrique de la luminescence issue du collage orienté. Par ailleurs, des phénomènes fondamentaux tels que le blinking, ou bleaching pour une nanoparticule unique de ZnO ne sont pas connus. La LECBD permet d'obtenir des nanoparticules isolées et triées en masse. Nous avons ainsi pu observer la luminescence d'une collection de 50 nanoparticules sous faisceau (état de l'art), donnant accès aux paramètres intrinsèques de la luminescence d'une particule unique. A ce jour, le dopage de type p par substitution reste un verrou technologique dans ZnO freinant le développement d'applications opto-électroniques. Un dernier objectif a donc été d'explorer numériquement les possibilités d'un autre type de dopage dans ZnO à savoir le dopage endohédral. Nous avons montré que le dopage de type p était possible dans la sodalite, une structure cage hypothétique pour ZnO, ce qui ouvre la voie à de nouveaux champs d'investigation dans ce domaine.

**Mots clés :** ZnO, nanoparticules, synthèse, LECBD, tri en masse, matrice, couches minces, collage orienté, auto-organisation, interactions dipolaires, DRX, HRTEM, photoluminescence, exciton, confinement quantique, microscopie confocale, STEM, HAADF, cathodoluminescence, DFT, dopage endohédral, sodalite, dimérisation.

---

### **Nanostructured ZnO : experimental study of the self-organization of nanoparticles and numerical simulations of the doping in expanded phases.**

**Abstract:** The understanding of the self-organization mechanisms between ZnO nanoparticles was a first objective of this thesis. Synthesized via a physical technique combining a laser ablation and a supersonic expansion (LECBD), nanoparticles are stoichiometric, crystallized and ligand-free. Thanks to XRD and HRTEM, we could identify the nature of the mechanism governing the oriented attachment between nanoparticles, still under debate in the literature. Its impact on the luminescence of ZnO thin films is of primary importance for opto-electronic applications. Confocal microscopy allowed us to characterize accurately the optical spectra of nanostructured films. A novel method combining STEM and cathodoluminescence revealed a nanometer scaled heterogeneity of luminescence from oriented attached structures. Moreover, fundamental phenomena such as blinking or bleaching for a single ZnO nanoparticle are not yet known. Thanks to LECBD it is possible to synthesize isolated and weight selected nanoparticles. We were able to observe the luminescence of a collection of 50 nanoparticles under the beam (state of the art), giving us access to the intrinsic parameters of the luminescence of a single particle. On the other hand and up to date, the p-type doping by substitution remains a technological barrier in ZnO constraining the development of opto-electronic applications. Thus, as a final objective we explored numerically the possibilities of another scheme of doping in ZnO namely the endohedral doping. We have shown that the p-type doping was possible in the sodalite, a hypothetical cage structure for ZnO, which opens the way to new fields of investigation in this area.

**Key words:** ZnO, nanoparticles, synthesis, LECBD, weight selection, matrix, thin films, oriented attachment, self-organization, dipolar interactions, XRD, HRTEM, photoluminescence, exciton, quantum confinement, confocal microscopy, STEM, HAADF, cathodoluminescence, DFT, endohedral doping, sodalite, dimerization

---

### **Intitulé et adresse de l'U.F.R ou du laboratoire**

Institut Lumière Matière (ILM), UMR5306 CNRS  
Université Claude Bernard Lyon 1, Domaine Scientifique de La Doua  
Rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, France

---





## Remerciements

Me voilà donc arrivé au terme de ce marathon et expérience humaine que constitue une thèse. Mon maigre recul sur ce travail est plus que suffisant pour comprendre que le résultat est avant tout le fruit d'innombrables rencontres et interactions. Ces trois années ont été une expérience incroyablement riche et épanouissante et la liste des personnes que je voudrais remercier est longue. Le faire pour chacun d'entre vous tel que je le souhaiterais m'est malheureusement impossible ici mais je veux que vous sachiez que tel le sommaire d'un livre, vous avez été la trame de mes quelques années de vie sur Lyon.

Merci donc à mon directeur de thèse Patrice Mélinon. Ton savoir et ton esprit visionnaire m'épateront toujours. Je garderai en mémoire nos nombreuses conversations d'où sortaient au choix une nouvelle brillante idée ou une anecdote mémorable sur des sujets aussi amusants que variés. Qui plus est, merci à toi pour tes qualités humaines au jour le jour qui ont contribué à rendre cette expérience unique.

Merci à Bruno Masenelli, mon co-encadrant qui a été constant dans son excellence. J'espère un jour devenir le brillant scientifique et pédagogue que tu es. Ton optimisme et ton enthousiasme ont clairement pavé ces trois années riches en émotions et anecdotes. Merci à toi et à Patrice d'avoir été des encadrants hors norme.

Merci à Miguel Marques et Silvana Botti de m'avoir eux aussi encadré. Si cette thèse m'a permis d'acquérir des compétences en DFT, c'est à vous que je le dois. Je n'aurais pas pu espérer mieux comme spécialistes! Merci pour vos qualités humaines, ces trois années à vos côtés ont été un réel plaisir.

Merci à Karine Masenelli-Varlot pour son aide précieuse au TEM. Grâce à toi et à ton savoir-faire, une belle étude sur le collage orienté a pu aboutir. Merci pour ces moments passés ensemble avec toi et Bruno. Je dois toujours récupérer ma recette de pâtes !

Merci à Christophe Dujardin, Gilles Ledoux et David Amans. Plus qu'une collaboration, vous m'avez encadré comme vous le feriez pour vos propres doctorants et n'avez pas hésité à prendre sur votre temps pour m'aider sur le banc de microscopie confocale ou pour discuter de nouvelles idées de manip. D'une gentillesse égale à vos qualités scientifiques, vous laissez votre empreinte sur une grande partie de mon travail.

Merci à vous Laura Bocher et Mathieu Kociak pour notre collaboration sur l'étude de nos échantillons en STEM et cathodoluminescence. Merci pour votre disponibilité ainsi que vos observations et idées toujours plus intéressantes et stimulantes.

Merci à Alexandra Apostoluk pour notre collaboration sur les cellules photovoltaïques. Merci de tes qualités humaines, de ta bonne humeur constante et de m'avoir légué ton savoir-faire sur la micro photoluminescence. Nul doute que Yao doit être très contente de toi !

Merci à Denis Machon...Voilà je n'ai rien de plus à dire sur lui. Non ce n'est pas vrai, merci pour tous les bons moments qu'on a eus. Je te fais grâce de tous les fondants au chocolat que Lucas me faisait et que tu volais sournoisement en profitant de ta position de directeur de thèse. Merci à toi pour notre collaboration....épique! Merci pour tes qualités scientifiques indiscutables, tes raisonnements solides à l'épreuve des balles et ton sens de l'humour toujours présent.

Merci à Nicholas Blanchard pour m'avoir appris à me servir d'un TEM. C'est aussi grâce à toi qu'aujourd'hui je fais un post doc en microscopie électronique. Merci de ta

---

gentillesse et de ta disponibilité. Merci d'avoir toujours répondu de façon claire à mes questions sur le fonctionnement du microscope.

Merci à Agnès Piednoir pour m'avoir formé à l'AFM, d'une manière experte et pédagogique. Je garderai en mémoire ton humour et ta bonne humeur.

Merci à Olivier Boisron et Clément Albin d'avoir été mes sauveurs à mainte reprise lors des synthèses. Je m'excuse encore de mes petites gaffes à répétition. Merci pour votre efficacité, votre savoir-faire scientifique et votre implication inestimables. Mention spéciale à Binbin pour les pauses passerelles, les apéros et tous les moments que l'on a passés ensemble.

Merci à Juliette Tuillon-Combes et Olivier pour votre savoir-faire sur l'XPS complété par votre disponibilité et votre pédagogie.

Merci à Jean Claude Plénet pour m'avoir autorisé et appris à me servir de tes fours. Grâce à eux j'ai pu cuisiner des cibles à loisir ! Merci pour ta sympathie et ton humour.

Merci à Guillaume Suteau pour tes compétences précieuses en mécanique qui nous ont toujours permis d'avancer nos travaux de recherche. Je n'oublie pas non plus ton talent passionné au Magic ! Merci à toi et Alex pour ces excellents moments à la pause midi.

Merci à Ruben Mascart et à toute l'équipe gérant le parc informatique pour votre incroyable efficacité et dévouement. Merci à toi Ruben pour ton humour et ta bonne humeur constante.

Merci au personnel administratif Christelle Macheboeuf, Anella Naizot, Delphine Kervella, Dominique Farjot. La recherche avance aussi grâce à votre irréprochable travail et dévouement. Merci pour votre gentillesse et disponibilité, je garde un très bon souvenir de nos moments passés ensemble. N'oublions pas Sylvie Flores, dont le travail est précieux au bien être des doctorants et au fonctionnement de l'école doctoral.

Merci à Alfonso San Miguel et Marie-France Joubert pour avoir dirigé le laboratoire et pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions.

Merci à Sonia Fleck, Christophe Pirat, Charlotte Rivière, Imad Laktineh, Christophe Bonnet, Emmanuel Bénichou, Clémentine Symonds, Franck Rabilloud, Jean-Claude Plénet dans le cadre de mes expériences d'enseignement.

Merci à mes rapporteurs Christophe Delerue et Caroline Andreazza pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit et merci à Christophe Dujardin, Vincent Sallet et Miguel Marques d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je m'excuse auprès de ceux avec qui j'ai travaillé, mais que j'aurais oubliés par inadvertance. Ne m'en voulez pas, il y'a fort à parier que je m'en rende compte au moment de la publication de mon manuscrit.

Que dire de mes amis ? (dont certains déjà cités en font partie). Vous avez contribué à faire de mon passage sur Lyon une expérience incroyable, vous êtes des rencontres inoubliables, chacune est unique et savoureuse à sa façon. C'est le cœur lourd que je quitte cette superbe ville. J'espère vous revoir très bientôt. Une mention spéciale à toi José pour m'avoir patiemment appris à me servir de VASP et ABINIT. Je te suis redevable d'une grande partie de mon travail de simulation. Mention spéciale aussi à toi Loukass, pour ces nombreux fous rires et cette collaboration épique comme je l'ai dit plus haut. Commencer à faire des mentions spéciales est dangereux puisque j'ai maintenant clairement envie d'en faire une vingtaine. Bon j'arrête là, même si je vous ai et vous aurai toujours tous en tête. Merci aussi à mes amis de longue date qui ne sont pas de Lyon et qui ont toujours été là. Malgré la distance et le temps, rien ne change. C'est le plus important. Merci à ceux d'entre vous qui ont pu venir me voir, j'ai été très touché. J'espère vous revoir très bientôt.

---

On finit par le meilleur. Merci à mon âme sœur, ma fouifoui, et à ma famille. Vous m'êtes les personnes les plus importantes au monde. Merci de m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours été là. Je vous dois à 100% ce travail. Une pensée aussi à mon tonton, qui est parti bien trop vite.

---



# Sommaire général

Introduction générale .....	1
Etat de l'art des propriétés de ZnO .....	9
Outils expérimentaux .....	61
Synthèse et auto-organisation de nanoparticules de ZnO.....	89
Propriétés de luminescence .....	139
Dopage de type p dans des nouvelles phases expansées de ZnO ..	189
Conclusion générale et perspectives .....	225
Annexes .....	229

---





**Introduction générale**







## Introduction générale

---

En opto-électronique et en photonique, la communauté de longue date s'est intéressée aux potentialités offertes par les nanostructures de semi-conducteurs II-VI. De nouvelles méthodes de fabrication sur les chalcogénures (type CdSe/CdTe..) ont permis l'obtention de structures de quelques centaines à quelques milliers d'atomes et donc l'apparition de boîtes quantiques avec un très haut rendement. Cette avancée technologique doit cependant en grande partie à l'ingénierie de surface de ces nanoparticules qui a permis de passiver leur surface et augmenter ainsi leurs performances. La luminescence de ces structures couvre aujourd'hui la totalité du spectre visible et proche infra-rouge. Les nanocristaux de chalcogénures sont ainsi largement utilisés pour le marquage de protéines au sein de cellules et présentent un grand intérêt pour les applications opto-électroniques (DEL, cellules photovoltaïques). Le très grand essor des chalcogénures dans les technologies d'aujourd'hui doit néanmoins en grande partie à la maîtrise de leurs propriétés électroniques. La maîtrise des procédés de dopage des deux types (type n et p) est essentielle pour l'intégration d'un semi-conducteur dans les dispositifs opto-électroniques et CdSe jouit des fruits d'une longue et intense activité de recherche dans ce domaine.

La maîtrise de ces systèmes est telle que plusieurs systèmes à photon unique ont été démontrés. Cependant, ceux-ci concernent essentiellement une luminescence dans le visible. Dans l'optique d'une quête de la miniaturisation, le développement de sources nanométriques UV est au cœur de nombreux travaux scientifiques. Ces longueurs d'ondes permettent en effet de stocker le maximum d'informations sur le minimum d'espace possible. Jusqu'en 1993, les seules diodes électroluminescentes (LED) émettant dans le bleu étaient à base de carbure de silicium, un matériau nécessitant d'être dopé pour avoir de bonnes propriétés de semi-conducteur. Mais ce dopage affaiblit le pouvoir d'émission et rend ces dispositifs commercialement inexploitable. Le nitrure de gallium fut alors proposé comme une excellente alternative, après plusieurs décennies de recherche pour obtenir un dopage p efficace. Grâce aux différents alliages à base de GaN, tout le spectre du visible a pu ainsi être couvert jusqu'à l'ultra-violet pour le bon développement des applications industrielles comme les écrans à LED, les diodes blanches ou encore les lasers bleus. Les diodes laser bleues sont utilisées dans la technologie des disques Blu-ray remplaçant les DVD. Ce matériau est cependant toxique pour l'environnement et d'un coût important. Dans un contexte où les industriels cherchent à réduire les coûts de fabrication de leurs produits et se doivent d'être attentifs à leur impact sur l'environnement, ZnO est apparu comme un sérieux concurrent avec un intéressant potentiel.

L'utilisation de ZnO dans les nanotechnologies est relativement récente. Depuis une quinzaine d'années, le nombre de publications sur ce cristal iono-covalent n'a cessé d'augmenter. Les chercheurs se sont, entre autre, intéressés à ses propriétés optiques et électroniques. ZnO est un semi-conducteur à large gap (3.4 eV à température ambiante) émettant à ce titre dans l'UV autour de 380 nm à température ambiante (RT). La nature de cette luminescence est essentiellement excitonique, tout comme pour le nitrure de gallium (GaN). ZnO, cependant, s'impose comme son concurrent direct, du fait de sa plus faible toxicité et de son faible coût. D'autre part, l'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV) en fait théoriquement un meilleur émetteur UV à RT. Cependant, bien que la littérature soit nombreuse, aucune étude ne concerne la spectroscopie de la particule unique. Des données aussi importantes que la largeur intrinsèque des transitions excitoniques dans les boîtes quantiques de ZnO, leur éventuel clignotement ou extinction, ne sont pas connues, ce qui justifie *in fine* la synthèse et l'étude

## Introduction générale

---

optique de l'émission d'un nano émetteur unique de ZnO. Cependant pour des études spectroscopiques de précision, la condition *sine qua none* est de disposer d'objets modèles, bien définis. Ceci implique un contrôle de leur taille, de leurs défauts ainsi qu'une forte luminescence UV. De ce point de vue, les méthodes physiques respectent pour partie le cahier des charges. L'environnement est contrôlé (synthèse en vide poussé), la sélection en masse et en taille sont possibles, et les nanoparticules synthétisées présentent moins de défauts ce qui induit une meilleure luminescence UV. Mon prédécesseur, Dimitri Tainoff a consacré une partie de sa thèse à comprendre comment produire par voie physique (la LECBD) des nanoparticules de ZnO stœchiométriques et d'excellente qualité cristalline. En s'appuyant sur ses résultats, un des premiers objectifs de cette thèse a été de synthétiser des nanoparticules triées en masse et d'étudier leur morphologie dans l'optique de disposer d'objets modèles. Un tri en masse est-il équivalent à un tri en taille pour ZnO?

Ces objets peuvent interagir lorsque les quantités déposées sont assez importantes pour passer de la nanoparticule isolée aux films minces. Dans ces structures à deux dimensions, les nanoparticules déposées sont régies par un procédé d'auto-organisation : à l'image de « briques élémentaires », elles peuvent former de gros domaines cristallins par collage orienté. Ce processus a déjà été remarqué pour d'autres matériaux comme TiO<sub>2</sub>, ZnS, PbS, PbSe, le YAG ou la phase alpha de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les perspectives technologiques sous-jacentes sont la synthèse de cristaux homogènes ou d'assemblées de nanoparticule de très bonne qualité cristallographique à une échelle entre le nanomètre et le micromètre dans une approche « bottom-up ». La compréhension des phénomènes impliqués dans la croissance de ces films constitue un deuxième objectif de cette thèse.

Une fois ce phénomène analysé, nous nous sommes focalisés sur les conséquences directes du collage orienté sur les propriétés de luminescence des nanoparticules. L'étude des propriétés des structures issues du collage orienté a été entreprise en collaboration d'une part avec les Dr. Laura Bocher et Mathieu Kociak du laboratoire LPS à Orsay et d'autre part avec l'équipe du professeur Christophe Dujardin au centre Nanoptec de l'ILM. Cela nous a permis d'utiliser à la fois une technique originale combinant STEM/HAADF et cathodoluminescence et la microscopie d'épifluorescence en mode confocal pour étudier les propriétés de luminescence à l'échelle nanométrique et micrométrique. La microscopie en mode confocal s'est aussi avérée précieuse pour observer des collections de particules indépendantes triées en masse et ainsi s'approcher au mieux des données intrinsèques de particules uniques.

Afin d'envisager une future intégration de ZnO, dans des dispositifs optoélectroniques telles que les diodes laser UV, l'étude des propriétés électroniques et notamment la problématique du dopage compte tout autant que les propriétés optiques. Le dopage de type n est relativement bien maîtrisé ; il s'agit d'ailleurs une propriété quasi intrinsèque à ZnO. Le type p est quant à lui beaucoup plus délicat puisqu'aucune étude unanimement approuvée ne démontre de dopage de type p suffisamment stable et intense pour permettre la construction de lasers dans le proche UV. Le dopage par substitution reste à ce jour la voie la plus usitée dans ZnO avec une difficulté majeure qui est la compensation du dopage de type n quasi naturel dans ZnO. Désireux de me former aux techniques de calcul *ab initio*, et dans une optique d'ouverture de ce travail de thèse, j'ai choisi de m'intéresser à ce problème dans ZnO en développant une approche originale. Grâce à une collaboration avec les Dr. Miguel A. L. Marques et Dr. Silvana Botti de l'ILM, nous nous sommes concentrés sur la possibilité du dopage de type p dans ZnO non pas par substitution mais

## Introduction générale

---

endohédrique (insertion en cage). Celui-ci est d'ailleurs bien connu dans les matériaux de type cage comme les clathrates de silicium, induisant des propriétés très intéressantes comme la supraconductivité. Un dernier volet de ce travail a donc été consacré au dopage de type p d'une structure cage hypothétique de ZnO, la sodalite. Le choix de ce travail est appuyé par certaines données expérimentales de la littérature qui tendent à prouver son existence dans des nanostructures de ZnO.

Ce manuscrit de thèse s'articule donc autour de plusieurs axes. Outre le premier chapitre état de l'art sur les propriétés de ZnO particulièrement pertinentes pour notre étude, un deuxième chapitre exposera les dispositifs expérimentaux utilisés pour la synthèse avec notamment le principe de la LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) disponible grâce à la plateforme du PLYRA à l'université de Lyon1. Seront aussi détaillés les bancs de microscopie confocale, de cathodoluminescence et de microscopie électronique utilisés dans cette thèse. L'analyse des phénomènes impliqués dans le mécanisme de collage orienté dans la synthèse de films nanostructurés de ZnO feront l'objet d'un troisième chapitre. Le quatrième chapitre sera consacré aux principaux résultats obtenus sur la luminescence de films nanostructurés et de nano émetteurs individuels. Enfin, un dernier chapitre, plus calculatoire, illustrera nos travaux sur le dopage de type p sur une hypothétique structure cage de ZnO, la sodalite.





## **Chapitre 1 :**

### **Etat de l'art des propriétés de ZnO**





## Sommaire

<b>I. Les propriétés de ZnO massif .....</b>	<b>11</b>
A. La structure cristalline .....	11
B. La structure de bande électronique.....	14
C. Les modes de vibration du réseau .....	16
D. Les propriétés optiques.....	18
1. La luminescence intrinsèque.....	18
2. La luminescence extrinsèque .....	20
3. Répliques phonons .....	26
4. Dépendance en température .....	29
5. Le dopage dans ZnO .....	32
<b>II. Vers les nanostructures .....</b>	<b>34</b>
A. Formation des nanoparticules.....	34
1. Nucléation .....	34
2. Croissance classique VS non-classique .....	35
3. Le collage orienté.....	36
B. Evolution des propriétés optiques à l'échelle nanométrique .....	42
1. Luminescence excitonique.....	42
2. La luminescence visible .....	45
3. Le blinking, le bleaching et l'effet Auger.....	48
<b>III. Bibliographie .....</b>	<b>52</b>





L'oxyde de zinc à l'état nanométrique suscite un fort intérêt depuis une quinzaine d'années. Le nombre de publications et de brevets à son sujet connaît d'ailleurs une croissance exponentielle. Ses propriétés optiques, électroniques, magnétiques, piézoélectriques, mécaniques, chimiques, biologiques justifient cet intérêt, tant du point de vue fondamental qu'applicatif. Cet intérêt peut en outre s'expliquer par le grand nombre de morphologies des nanostructures connues de ZnO. Ce chapitre a pour but de faire un état de l'art non exhaustif des propriétés connues sur ZnO à l'état massif et nanométrique afin de faciliter la compréhension des résultats exposés dans les chapitres suivants.

## I. Les propriétés de ZnO massif

### A. La structure cristalline

La plupart des composés binaires tels que GaN, AlN,  $\alpha$ -SiC, CdSe, CdS, CdTe cristallisent généralement dans une structure wurtzite illustrée en figure 1.1.

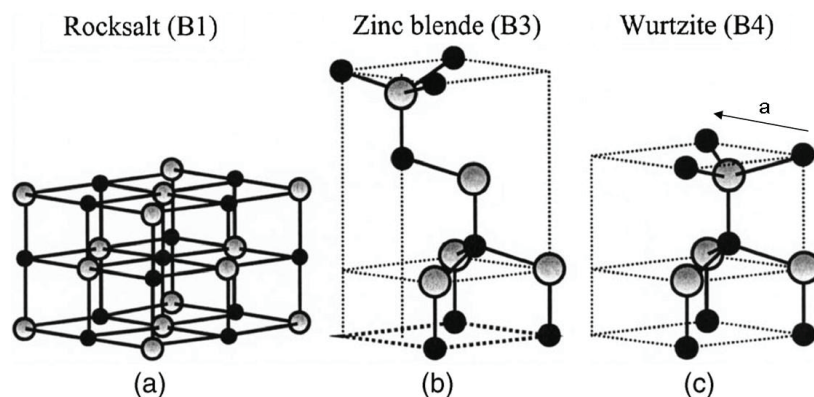


Figure 1.1 : Représentation des phases rocksalt, zinc blende et wurtzite<sup>1</sup>

Cette dernière correspond au groupe d'espace  $P6_3mc$  (226). Elle est construite autour d'une maille hexagonale constituée de 4 atomes de zinc et d'oxygène (cf. figure 1.1) et dont les paramètres sont reportés dans le tableau 1.1.

a(Å)	c(Å)	c/a	$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}$
3.249	5.204	1.602	$0.382^2$
3.286	5.241	1.595	$0.383^3$
3.247	5.2075	1.603	$nc^4$

Tableau 1.1 Paramètres de maille et grandeurs caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale compacte décalés parallèlement à la direction [0001], appelée axe c, d'une quantité  $u = 0.375 \times c$  dans une structure wurtzite idéale. Les paramètres c et a sont aussi liés, le ratio c/a valant 1.633 dans une structure elle aussi idéale. Chaque anion est ainsi entouré de 4 cations (et vice versa) placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette coordination  $sp^3$  est typique de liaisons covalentes. Les valeurs expérimentales du ratio c/a et de u s'écartent cependant légèrement des valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs corrélées par l'équation suivante :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1.1)$$

Ces écarts aux valeurs idéales s'expliquent notamment par la différence d'électronégativité entre les atomes de zinc et d'oxygène<sup>5</sup> et indiquent que la liaison Zn-O possède aussi un caractère ionique. L'ionicté peut se quantifier et est estimée à 0,616 sur l'échelle de Phillips<sup>6</sup>. Cette liaison est donc qualifiée de iono-covalente. La figure 1.2 indique les degrés d'ionicté de différents isolants et semi-conducteurs. ZnO est à la frontière usuellement admise entre matériaux principalement covalents et ceux principalement ioniques.

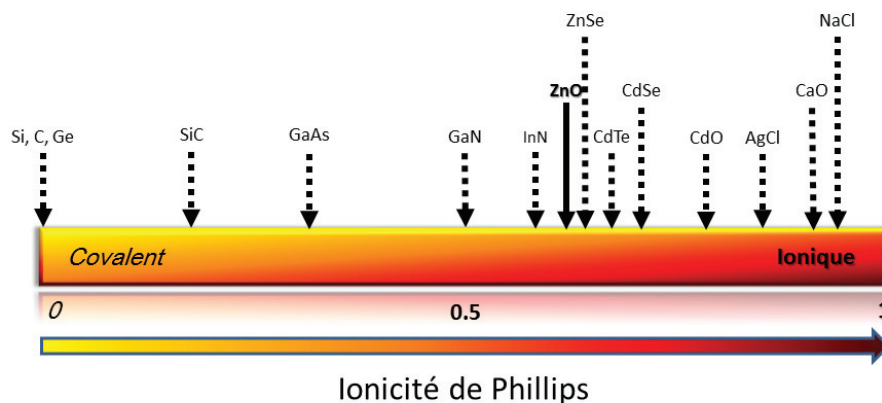


Figure 1.2 : Ionicté de Phillips pour plusieurs semi-conducteurs et isolants<sup>7</sup>

L'oxyde de zinc est clairement une structure anisotrope. Du fait de cette caractéristique, ZnO présente aussi un caractère piézoélectrique dû à la présence de plans de charge selon les directions [0001] et [000 $\bar{1}$ ]. Ces derniers sont respectivement chargés positivement et négativement puisqu'ils correspondent à des plans d'atomes de zinc et d'oxygène. La symétrie de la structure wurtzite induit ainsi une polarisation spontanée le long de l'axe c. Le moment dipolaire associé est estimé à  $0.057 \text{ C/m}^2$ <sup>8,9</sup>, soit 11,4 fois celui de CdSe et 5.21 celui de CdS<sup>10,11</sup>. De ce fait, ZnO possède l'un des plus importants tenseurs piézoélectriques<sup>12</sup>.

La wurtzite n'est pas la seule structure possible de ZnO. Lors d'une montée en pression, ZnO cristallise dans une phase cubique type NaCl (B1), aux alentours de  $9 \text{ GPa}$ <sup>4</sup>. Cette structure est illustrée en figure 1.1. A cause des fortes contraintes appliquées, les

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

dimensions du réseau diminuent. Les interactions électrostatiques répulsives donnent ainsi une meilleure stabilité à une structure purement ionique. Cette transformation est cependant réversible<sup>2</sup>. Son caractère métastable illustre bien le caractère ionique partiel de la liaison Zn-O. Dans cette phase, Bates et al. affirment que le volume de la maille élémentaire est ainsi réduit de 17%<sup>13</sup>. La constante de réseau est évaluée entre 4,058 Å et 4,294 Å<sup>1</sup>. De récents travaux ont cependant montré que l'on pouvait obtenir cette structure cubique à pression et température ambiante à l'aide d'un traitement thermique à 550 K dans la phase haute pression<sup>14</sup>.

La dernière structure connue à l'état massif de ZnO est la zinc-blende (B3), qui présente quelques intérêts notamment pour le dopage p ou l'intégration de ZnO dans des technologies basées sur le substrat 3C-SiC<sup>15</sup>. Elle cristallise suivant une maille cubique à faces centrées avec un ion dans la moitié des sites tétraédriques (cf figure 1.1). Cette structure est assez proche du diamant avec un paramètre de maille évalué entre 4,37 Å et 4,60 Å<sup>1</sup>. Il est possible de la synthétiser grâce à des techniques telles que l'épitaxie, l'oxydation thermique ou la synthèse chimique. Notons cependant que pour obtenir ZnO zinc blende, il est essentiel d'utiliser des substrats de zinc blende ZnS<sup>16</sup>. De plus, il y aura toujours une quantité non négligeable de wurtzite dans le produit final. En effet, bien que les deux phases aient une structure très proche, la phase Zinc-Blende reste métastable (cf. Figure 1.3) et très proche énergétiquement de la phase wurtzite.

La figure 1.3 illustre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour les trois principales structures connues de ZnO. Ces données proviennent de calculs Hartree-Fock en utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO)<sup>17</sup>. Nous constatons premièrement que la phase wurtzite est la plus stable à pression ambiante avec une énergie de cohésion de -5.658 eV/ZnO très proche de la phase zinc blende (52 meV/ZnO d'écart). Cette dernière est métastable, puisque que sa courbe ne croise jamais celle de la phase wurtzite. Il apparaît aussi clairement que la phase rocksalt devient stable pour des petits volumes de maille ou similairement, lorsqu'elle est soumise à de hautes pressions. Notons toutefois que l'énergie de cohésion calculée est assez éloignée de la valeur expérimentale donnée à -7.52 eV/ZnO. La DFT (Density Functionnal Theory) est plus précise puisqu'elle prédit une énergie de cohésion de -7.692 eV/ZnO pour la phase wurtzite avec une fonctionnelle GGA (ou Generalized Gradient Approximation) contre -7.679 eV/ZnO pour la phase zinc blende et -7.455/ZnO eV pour la phase rocksalt<sup>1</sup>.

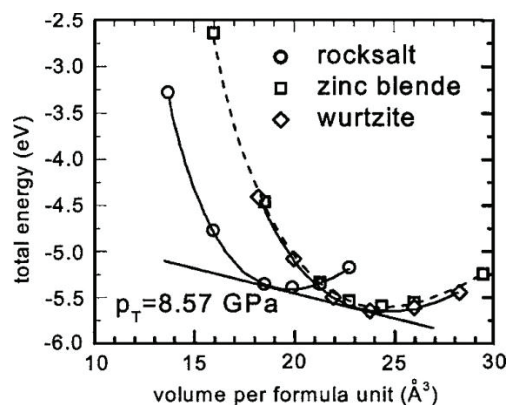


Figure 1.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de maille par unité de ZnO pour les phases rocksalt, zinc blende et wurtzite<sup>1</sup>

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Enfin, afin de comprendre précisément les propriétés électroniques et dynamiques des matériaux, il est nécessaire de connaître la zone de Brillouin associée à leur maille cristalline. La zone de Brillouin associée à la structure wurtzite de ZnO avec plusieurs points de haute symétrie est illustrée en figure 1.4. La direction  $\Gamma$ -A coïncide avec l'axe z dans l'espace réel.

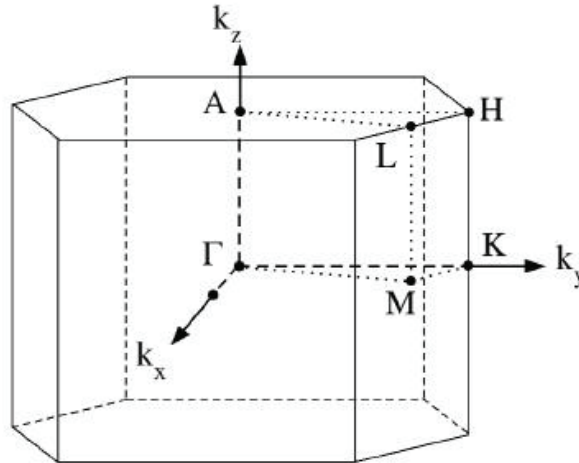


Figure 1.4 première zone de Brillouin de la structure wurtzite

## B. La structure de bande électronique

La structure de bande électronique est bien sûr essentielle pour prédire les propriétés des matériaux. Celle de ZnO a été largement étudiée par des techniques *ab initio*<sup>18-23</sup>. Mesurée par des techniques telles que l'ARPES<sup>24</sup> (Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy), elle fait apparaître un gap direct en  $\Gamma$  de 3,37 eV à température ambiante particulièrement intéressant pour des applications opto-électroniques dans l'ultra-violet proche. Parallèlement, la DFT utilisée avec une fonctionnelle LDA (Local Density Approximation) est employée pour sa simplicité pour prédire la structure électronique. Cette approximation conduit cependant à des résultats approximatifs sur le gap de ZnO, qu'elle sous-estime largement. Ainsi la plus petite valeur prédite est de 0,23 eV<sup>23</sup>. Cette déficience chronique de la DFT se traduit concrètement dans le cas de ZnO, par une mauvaise estimation du positionnement et du taux d'occupation des niveaux 3d du Zinc. Notons cependant que cette erreur disparaît avec l'utilisation de pseudopotentiels plus précis, à savoir les SIC-PP (self interaction corrected pseudopotentials). Ces derniers prennent en compte correctement les électrons 3d comme le montre la figure 1.5. Le gap calculé est alors de 3.7 eV, soit bien plus proche du gap expérimental. Les 6 premières bandes (de 0 à -5 eV) sont données par les états liants  $O_{2p}$ . Le groupement de 10 bandes autour de -9 eV est lui principalement donné par les électrons 3d du Zinc. Enfin, les bandes issues des niveaux  $O_{2s}$ , sont considérées comme niveaux de cœur et situées autour de -20 eV. Les deux premières bandes d'énergie de la bande de conduction, quant à elles, sont fortement localisées sur les atomes de Zinc et possèdent donc un caractère  $Zn_{4s}$ . Les autres bandes, plus haut dans la bande de conduction, décrivent des électrons libres.

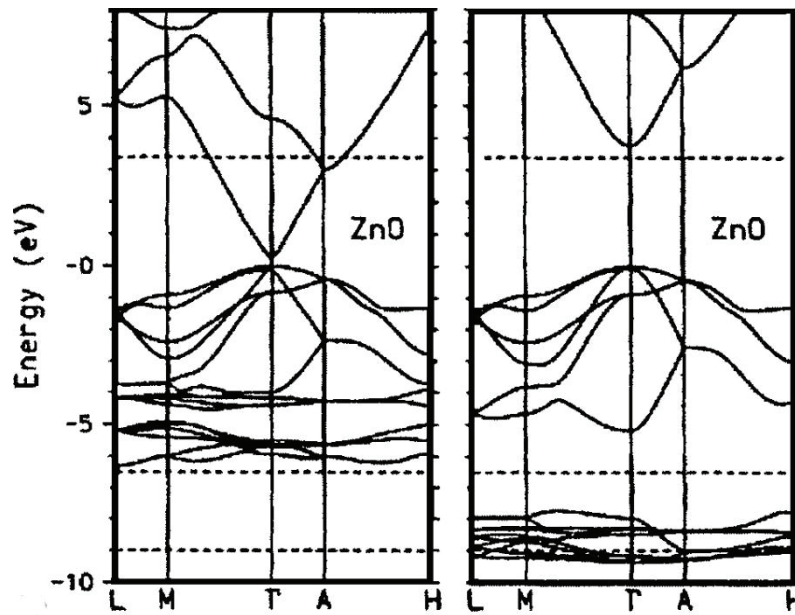


Figure 1.5 : Structures de bandes électroniques de ZnO wurtzite calculées en LDA ( gauche) et SIC-PP (droite)<sup>23</sup>

Le gap de ZnO étant direct, ses propriétés optiques vont intimement dépendre de la forme de la structure de bande électronique en  $\Gamma$ . Il est utile de noter que près du gap, la bande de valence est éclatée en trois sous bandes A, B, C (cf. figure 1.6).

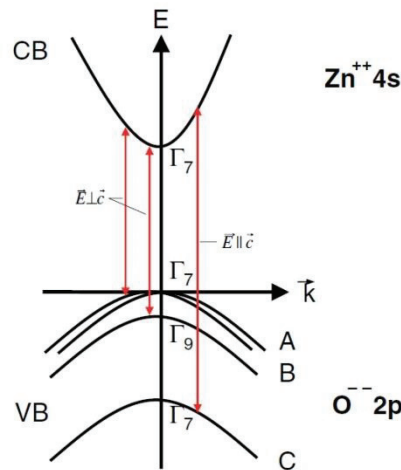


Figure 1.6 : Bandes de valence et de conduction de ZnO au voisinage du centre de la zone de Brillouin<sup>25</sup>

Cette levée de dégénérescence des états 2p de l'Oxygène est due à une action combinée du champ cristallin et des interactions spin-orbite<sup>26</sup>. Nous retrouvons d'ailleurs ce phénomène dans la plupart des semi-conducteurs de structure wurtzite du groupe II-VI ainsi que dans GaN. Le décalage entre A et B étant très faible (de l'ordre de 10 meV), les règles de sélection sont essentiellement les mêmes.

## C. Les modes de vibration du réseau

La structure de bande des phonons est elle aussi très importante pour comprendre le transport thermique ou électrique. Nous verrons aussi que les phonons ont une contribution non négligeable dans le spectre optique par l'intermédiaire de mécanismes de couplage électron-phonon. Dans le cadre de matériaux dopés, ces mécanismes de couplage sont aussi très importants pour comprendre la stabilité d'un dopant ainsi que ses propriétés de diffusion.

La maille de ZnO comporte 4 ions  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$ , ce qui donne 12 branches phonons dans la zone de Brillouin dont 3 acoustiques et 9 optiques. Il s'agit de distinguer parmi ceux-ci les modes dits longitudinaux (i.e. la direction d'oscillation est parallèle à la propagation) des modes transverses (la direction d'oscillation est perpendiculaire à la direction de propagation). ZnO ayant une structure de type wurtzite, la théorie des groupes indique que ces modes phonon ont une symétrie particulière. Par conséquent, il est possible de les classer en 6 groupes (cf. tableau 1.2 et figure 1.7)<sup>25,27</sup>.

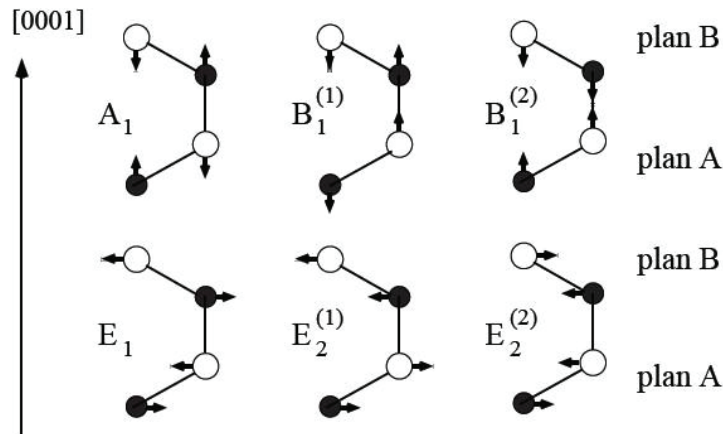


Figure 1.7 : Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO<sup>27</sup>

Mode	$E_2^{(1)}$	$B_1^{(1)}$	$E_2^{(2)}$	$B_1^{(2)}$	$E_1(TO)$	$E_1(LO)$	$A_1(TO)$	$A_1(LO)$
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	101 <sup>6,28</sup>	240 <sup>1</sup>	437 ; 444 <sup>6,28</sup>	540 <sup>1</sup>	410 ; 413 <sup>1,28</sup>	591 <sup>6,28</sup>	380 <sup>6,28</sup>	574 ; 579 <sup>6,28</sup>

Tableau 1.2 : Valeurs expérimentales et théoriques des fréquences Raman accessibles en  $\Gamma$

Certains modes de vibration sont polaires. En effet, il est clair que pour les modes  $A_1$  et  $E_1$  (cf. figure 1.7), le barycentre des charges positives et négatives oscillent en opposition de phase contrairement au cas de  $E_2^{(2)}$ ,  $E_2^{(1)}$ ,  $B_1^{(2)}$ ,  $B_1^{(1)}$ . Seuls les premiers seront donc actifs en spectroscopie infra rouge. Savoir si des modes sont actifs Raman ou non dans le cas présent s'avère être une analyse un peu plus délicate, d'autant plus que ZnO ne possède pas



# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

de centre d'inversion. Autrement dit, les modes actifs IR peuvent aussi être actifs Raman. Ainsi, seule la théorie des groupes permet de prédire le caractère Raman actif d'un mode. D'une façon générale, une vibration fondamentale sera active en Raman si elle a les mêmes propriétés de symétrie que l'un des éléments du tenseur de polarisabilité. Ce qui se traduit par  $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_{q=q_0} \neq 0$ ,  $q$  étant une coordonnée indiquant le déplacement des atomes les uns par rapport autres pendant une vibration,  $q_0$  la valeur de cette coordonnée à l'équilibre et  $\alpha$  la polarisabilité. Notons que parmi tous les modes phonons en  $\Gamma$ , seuls les modes B1 seront inactifs.

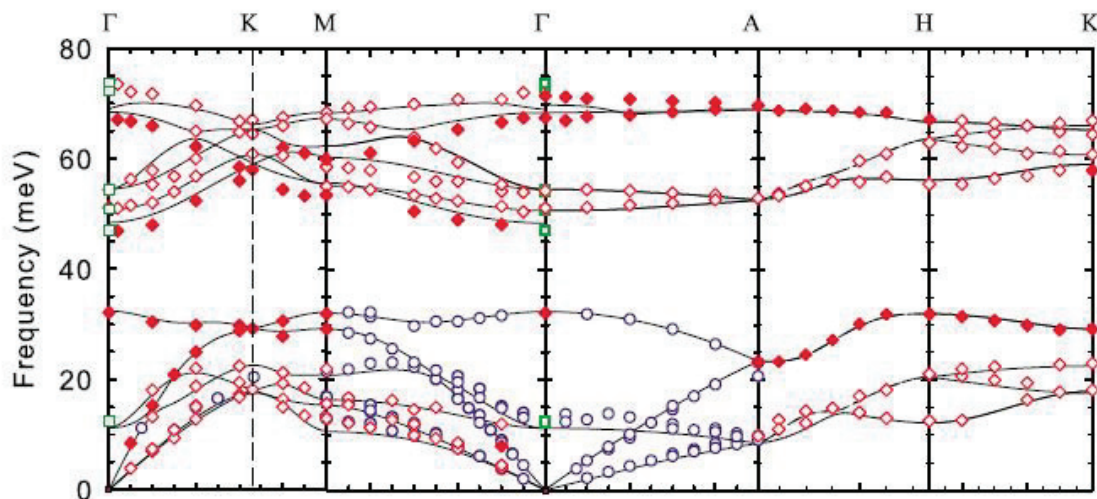


Figure 1.8 : Relations de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de la Zone de Brillouin de ZnO<sup>29</sup>. Les losanges solides et creux illustrent des données INS pour des modes polarisés le long de l'axe  $c$  ou perpendiculairement à cet axe respectivement. Les cercles ouverts correspondent à des données INS parues dans la littérature. Les carrés verts correspondent à des données Raman expérimentales à 7K. Les courbes solides sont le résultat de calculs *ab initio*. L'axe des abscisses est donné en unités du réseau réciproque.

La figure 1.8 présente la structure de bande des phonons calculée et mesurée par des techniques telles que l'INS (Inelastic Neutron Scattering) ou la spectroscopie Raman<sup>29</sup>. Remarquons en  $\Gamma$ , l'écart entre les fréquences calculées des modes polaires  $E_1$  et  $A_1$  et les valeurs expérimentales. Ceci est imputable à la précision de la DFT et pourrait être amélioré en utilisant une structure de bande électronique avec des corrections de self-energy<sup>30,31</sup>. Nous pouvons aussi remarquer la discontinuité des bandes en  $\Gamma$ . Ce phénomène bien connu dans les semi-conducteurs n'est autre que le « splitting » (ou éclatement) LO-TO. Pour comprendre ce phénomène, observons les oscillations des modes polaires  $E_1$  et  $A_1$ . Le mouvement oscillant des barycentres de charge positifs et négatifs va créer un champ électrique. Dans le cas des phonons longitudinaux, ce champ va perturber le mouvement des ions par le biais d'une force de rappel artificielle. Pour les phonons transverses, cette influence est négligeable. Cette asymétrie LO/TO entraîne donc un « splitting » en énergie de l'ordre de  $200 \text{ cm}^{-1}$ <sup>32</sup>.



## D. Les propriétés optiques

Les caractéristiques optiques de ZnO ont été étudiées grâce à de nombreuses techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoréflexion, l'ellipsométrie, la photoluminescence, la cathodoluminescence. L'oxyde de zinc présente deux luminescences distinctes : la première est excitonique, due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'un quantum d'énergie supérieure au gap en  $\Gamma$ . L'énergie libérée sous forme de photon UV correspond à l'énergie du gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton estimée à 60 meV dans ZnO<sup>33</sup>. La longueur d'onde mesurée se situe donc environ à 380 nm à température ambiante. L'énergie de liaison de l'exciton est très supérieure à  $kT$  à température ambiante, promettant ainsi une forte luminescence UV. La deuxième luminescence est quant à elle corrélée à la présence de défauts structuraux, impuretés, dopants, lesquels vont créer des niveaux d'énergie dans le gap plus ou moins proches des bandes de valence et conduction. Nous ferons ainsi la distinction entre défauts profonds et défauts peu profonds. Les premiers donneront une luminescence dans le visible entre 400 et 800 nm, tandis que les seconds créeront les excitons dits liés.

### 1. La luminescence intrinsèque

#### a) L'exciton libre

D'une façon générale, il existe plusieurs types d'excitons : l'exciton de Frenkel pour les cristaux moléculaires, l'exciton à transfert de charge dans les cristaux ioniques et enfin l'exciton de Wannier pour les semi-conducteurs. Le rayon de l'exciton est essentiellement la grandeur qui les distingue. Ainsi, si l'exciton de Frenkel et l'exciton à transfert de charge sont localisés sur une ou plusieurs mailles cristallines, l'exciton de Wannier est délocalisé, ce qui est le cas pour ZnO, son rayon de Bohr valant  $2,34 \text{ nm}^{34}$ . Cet exciton particulier peut être conceptualisé à la manière d'un atome hydrogénoïde avec une charge positive (le trou) et négative (l'électron). Le modèle de Bohr peut donc s'appliquer à ce système, à condition bien sûr de substituer les masses libres des charges et la constante diélectrique du vide par leur masse effective et la constante diélectrique dans ZnO respectivement. Un exciton est donc caractérisé par un rayon de Bohr et une énergie de liaison de la forme

$$r_n = \frac{\varepsilon}{(m_r/m_0)} a_{Bn} = \frac{\varepsilon}{(m_r/m_0)} n^2 a_B \quad (1.2)$$

et

$$E_{X(n)} = \frac{(m_r/m_0)}{\varepsilon^2} \frac{1}{n^2} Ry(H) \quad (1.3)$$

avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique de ZnO,  $a_B$  le rayon de Bohr de l'hydrogène,  $m_r$  la masse réduite de l'électron et du trou,  $Ry(H)=13,6 \text{ eV}$  et  $n$  un entier naturel. Les niveaux énergétiques obtenus ont donc une allure similaire à ceux de l'atome d'hydrogène (cf. figure 1.9). Cependant le rayon de Bohr de l'exciton doit être suffisamment grand par rapport au

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

paramètre de maille pour que l'approximation des masses effectives et de la constante diélectrique aient un sens.

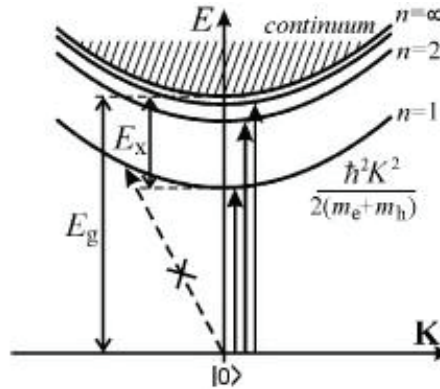


Figure 1.9 : Relations de dispersion excitonique (les flèches indiquent les transitions optiques possibles)<sup>35</sup>

Les excitons libres peuvent de se mouvoir sur de grandes distances cristallines, à condition bien sûr que la pureté cristalline le permette. Son énergie totale peut alors s'écrire

$$E_{(n)}(\vec{K}) = E_g - E_{X(n)} + E_{cin} = E_g - \frac{(m_r / m_0) Ry(H)}{\epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} \quad (1.4)$$

Le dernier terme représente l'énergie cinétique de l'exciton libre. Ce terme s'annule pour les excitons dits liés, dont nous détaillerons ultérieurement la physique. Cette équation décrit à elle seule la relation de dispersion d'un exciton libre. Celle-ci est illustrée en figure 1.9 et est très similaire aux structures de bandes obtenues dans un cristal. Il est cependant utile de rappeler que  $\vec{K} = \vec{0}$  ne correspond pas à  $\Gamma$ . En effet, la structure de bande d'un cristal est calculée dans l'approximation à un électron se déplaçant dans un potentiel effectif créé par les électrons environnants et les atomes du réseau. L'exciton, constitué d'un électron et d'un trou ne peut prétendre à cette hypothèse. Si le point  $\vec{K} = \vec{0}$  ne correspond pas au maximum de la bande de valence de ZnO, il représente quand même l'état fondamental du cristal où tous les moments électroniques (angulaires et spin) s'annulent.

Nous avons pu constater que la bande de valence de ZnO était éclatée en trois sous bandes (cf. figure 1.6) qui donneront trois excitons d'énergies différentes, bien que très proches. La figure 1.10 illustre la structure excitonique de ZnO à 10 K par photoluminescence.  $FX_A$  et  $FX_B$ , respectivement situés à  $E_A=3,3771$  eV et  $E_B=3,3898$  eV font ainsi référence aux excitons A et B. Suivant la polarisation parallèle ou perpendiculaire à l'axe c, on sondera les excitons A et B d'une part ou C d'autre part.

Leur énergie à 10 K est supérieure à celle du gap à température ambiante. En effet le gap des semi-conducteurs évolue en fonction de la température, ce que nous détaillerons dans le paragraphe sur la dépendance en température des propriétés optiques. L'énergie du photon issu de la recombinaison d'un exciton est donc bien égale au gap de ZnO moins l'énergie de liaison de l'exciton quelle que soit la température. La différence d'énergie entre les excitons A et B est de 12 meV, ce qui est concordant avec de précédentes mesures<sup>36,37</sup>.

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Notons par ailleurs la présence du premier niveau excité des excitons A et B ( $FX_A^{n=2}$  et  $FX_B^{n=2}$ ) correspondant au niveau  $n=2$  du modèle hydrogénoïde de l'exciton. Etant donné que

$$E(FX)_{n=2} - E(FX)_{n=1} = \frac{3E_x}{4} \quad (1.5)$$

il est alors aisé d'accéder à l'énergie de liaison de l'exciton (60 meV approximativement<sup>33</sup>)

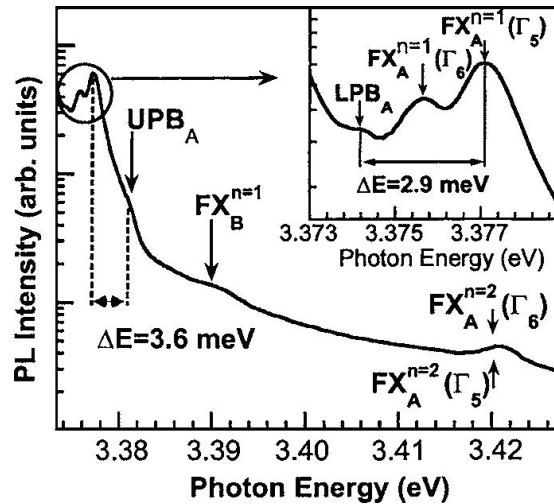


Figure 1.10 : Structure fine des excitons libres à 10K par PL (photoluminescence) d'un substrat de ZnO<sup>33</sup>

## b) Les recombinaisons bande à bande

Dans un matériau semi-conducteur parfait, les électrons et les trous se thermalisent et s'accumulent aux extrema de la bande de conduction et de valence. Si le matériau possède un gap direct et que les transitions de dipôle électrique sont possibles, alors la paire électron/trou aura une forte probabilité de se recombiner radiativement. Dans le cas d'un matériau à gap indirect, une recombinaison radiative ne pourra se faire que via l'émission conjointe de phonon(s), dont la probabilité est faible comparée à celle des recombinaisons non radiatives. L'émission bande à bande correspond à la recombinaison d'électrons libres et de trous libres depuis leur bande respective<sup>38</sup>. Ce type d'émission n'est pas observable dans ZnO (l'énergie de l'exciton est si intense que la formation de l'exciton est privilégiée au détriment de cette recombinaison) à basse température. A plus haute température (i.e. 300 K), cette luminescence n'est donc pas observable.

## 2. La luminescence extrinsèque

### a) Les excitons liés

Cette deuxième catégorie d'excitons est une propriété extrinsèque de ZnO. La présence d'impuretés ou de dopants dans le matériau crée une interaction électrostatique

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

avec l'exciton. Piégé dans un puits de potentiel, l'énergie cinétique de l'exciton est alors modifiée. Bien souvent, l'efficacité radiative des excitons liés est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des excitons libres et leurs temps de vie radiatifs sont étonnamment courts\*, de l'ordre de la centaine de picoseconde<sup>40-43</sup>.

Suivant la nature du défaut (à savoir donneur ou accepteur d'électron), on parlera de DBE (Donor Bound Excitons) ou ABE (Acceptor Bound Excitons). Les DBE sont cependant majoritaires du fait de la présence quasi naturelle de dopants de type n dans ZnO. Ce point fera l'objet d'explications supplémentaires dans le paragraphe sur le dopage de ZnO. L'exciton ainsi lié va restituer par recombinaison l'énergie du gap diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton mais aussi de l'énergie d'interaction entre l'exciton et le défaut, appelée aussi énergie de localisation. Il est donc logique que l'énergie des photons libérés par ces DBE/ABE soit plus faible que ceux issus des excitons libres. Cette différence est de l'ordre de 10 à 20 meV et est caractéristique de chaque défaut (cf. tableau 1.3). L'énergie de localisation étant propre à la nature chimique de l'impureté, le nombre d'excitons liés différents peut donc être très grand (cf. tableau 1.3). Différencier les excitons DBE des excitons ABE est une tâche délicate et de nombreuses publications se contredisent dans la littérature<sup>44-51</sup>.

Comment peut-on différencier un exciton lié d'un exciton libre dans un spectre de luminescence ? Premièrement, leur émission est décalée vers les basses énergies comme nous venons de l'expliquer. Deuxièmement, le rayon de l'exciton lié est très grand ce qui induit une zone d'excitation de taille conséquente dans le cristal. Le spectre sera ainsi constitué de raies très fines (largeur de l'ordre de 0.1 meV, cf. figure 1.11) à condition bien sûr que la cristallinité soit suffisamment bonne pour permettre à l'exciton lié d'être cohérent sur un si grand volume. Par ailleurs, ces raies d'émission ne s'élargissent pas avec la température, puisque l'exciton lié a déjà perdu son énergie cinétique. Enfin une étude en puissance permet facilement de les caractériser, puisqu'on obtient une saturation de l'intensité lumineuse en fonction de la puissance pour des hautes densités de puissance. Ceci est compréhensible si l'on considère un nombre fini d'impuretés disponibles pour attirer un exciton.

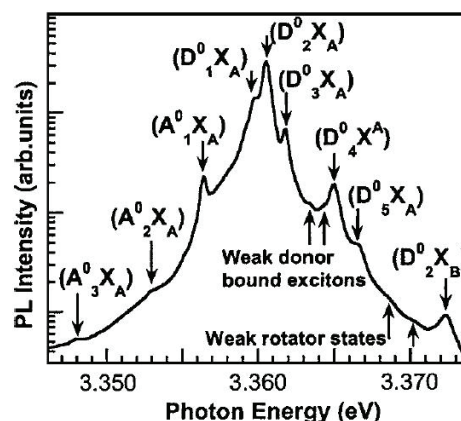


Figure 1.11 : Structure de la région BE (bound excitonic) à 10K pour un monocristal de ZnO.<sup>33</sup>

\* Ceci peut être expliqué par la théorie de la « force d'oscillateur géante » formalisée par Rashba et Gurgenshili<sup>39</sup>, on pourra aussi se référer à la thèse de Dimitri Tainoff<sup>40</sup>

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Il est possible de classer les excitons liés dans ZnO. Les plus observés sont les complexes exciton-impureté neutre. Cette impureté peut être un accepteur ou un donneur. L'énergie libérée par l'exciton correspond alors à

$$h\nu_{BE} = (E_g - E_X) - E_{loc} \quad (1.6)$$

$E_X$  est l'énergie correspondant au niveau  $n=1$  pour un exciton libre,  $E_g$  la valeur du gap et  $E_{loc}$ , l'énergie d'interaction entre l'exciton et l'impureté. Celle-ci est dépendante de la nature de l'impureté, ce qu'explique la règle de Haynes<sup>1</sup>. Ainsi

$$E_{loc} = a + b \times E_d \quad (1.7)$$

$a$  et  $b$  étant deux constantes dépendant du matériau et  $E_d$ , l'énergie de liaison de l'impureté. Cette quantité est de l'ordre de quelques dizaines de meV<sup>45</sup>. Vu l'ordre de grandeur de cette énergie d'interaction, nous comprenons donc qu'à température ambiante ( $kT=25$  meV), l'exciton se « dépiège thermiquement » pour redevenir un exciton libre. Une analyse spectroscopique peut ainsi révéler de précieuses informations sur la nature des dopants et impuretés présents dans ZnO. (cf. tableau 1.3). Notons aussi que les intensités relatives des excitons liés peuvent varier énormément d'un échantillon à un autre puisque les concentrations et la nature des défauts peuvent être très différentes.

line	$\lambda$ [nm]	$E$ (eV)	$E_{loc}$ (meV)	TES spacing (meV)	$E_D$ (meV)	$E_{loc}/E_D$	exciton complex	chemical identity
$I_{0a}$	367.42	3.3745	1.4		49.0	0.029	$D^+X$	
$I_{0b}$	367.46	3.3741	1.8		50.0	0.036	$D^+X$	
$I_0$	367.61	3.3727	3.4		53.0	0.064	$D^+X$	Al
$I_1$	367.71	3.3718	4.1		54.6	0.075	$D^+X$	Ga
$I_{1a}$	368.13	3.3679	8.0		62.3	0.128	$D^+X$	
$I_2$	368.19	3.3674	8.5		63.2	0.134	$D^+X$	In
$I_3^*$	368.29	3.3665	9.4		63.2	0.134	$D^+X$	In
$I_{3a}$	368.34	3.3660	9.9		38.0	0.261	$D^0X$	Zn <sub>i</sub> ?
$I_4$	368.69	3.3628	13.1	34.1	46.1	0.284	$D^0X$	H
$I_{4a}$	368.69	3.3621	13.8		48.1	0.287	$D^0X$	
$I_{5a}$	368.80	3.3618	14.1		49.0	0.288	$D^0X$	
$I_5$	368.84	3.3615	14.4		50.0	0.288	$D^0X$	
$I_6$	368.92	3.3608	15.1	38.8	51.6	0.292	$D^0X$	Al
$I_{6a}$	368.96	3.3604	15.5	40.4	53.0	0.292	$D^0X$	
$I_7$	369.01	3.3600	15.9		54.1	0.294	$D^0X$	
$I_8$	369.03	3.3598	16.1	42.1	54.6	0.294	$D^0X$	Ga
$I_{8a}$	369.08	3.3593	16.6		55.9	0.297	$D^0X$	
$I_9$	369.37	3.3567	19.2	50.6	63.2	0.303	$D^0X$	In
$I_{10}$	369.76	3.3531	22.8	60.2	72.6	0.314	$D^0X$	
$I_{11}$	370.28	3.3484	27.5					

Tableau 1.3 : Energies de recombinaison, énergies de localisation, espacement TES (différence énergétique entre l'état fondamental  $1S$  et l'état excité  $2P_{xy}$ ), énergies de liaison des défauts associées aux différents excitons liés connus dans ZnO.<sup>52</sup>

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Les excitons peuvent se lier à des impuretés ionisées de type donneur (notées  $D^+X$  dans le tableau 1.3) mais leur existence est controversée et peut aussi être attribuée à des défauts accepteurs. Les excitons piégés peuvent aussi donner lieu à des TES (Two Electron Satellite). Ici l'exciton se recombine en laissant le défaut donneur dans un état excité. La comparaison des énergies du TES et du DBE/ABE correspondant donne ainsi accès à l'énergie de liaison de l'impureté.<sup>53,54</sup>

## b) Les recombinaisons « bande-niveau »

Il s'agit de la recombinaison entre un porteur libre et un porteur localisé sur une impureté. Si le porteur libre est un électron, on parlera alors de  $e-A^\circ$  (e désignant l'électron libre et  $A^\circ$  le trou sur un site accepteur non ionisé) ; dans le cas d'un trou libre on parlera de  $D^\circ-h$  ( $D^\circ$  désignant l'électron localisé sur un site donneur neutre et h le trou libre). Du fait de la localisation de porteur sur une impureté, ce genre de transition n'est visible qu'à basse température avant que l'impureté ne soit ionisée (et donc le porteur délocalisé). L'énergie d'une telle transition est donnée par

$$E_{eA^\circ(hD^\circ)} = E_g - E_{A(D)} + \alpha k_B T \quad (1.8)$$

Avec  $E_{A(D)}$  l'énergie d'ionisation de l'accepteur (respectivement du donneur) et  $\alpha$  un coefficient compris entre  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ <sup>55</sup>.

## c) Les DAP

Enfin, les spectres optiques montrent parfois la présence de DAP (Donor Acceptor Pair). Dans ce procédé, les électrons et trous générés sont capturés par des donneurs et accepteurs ionisés respectivement. Les charges localisées sur des donneurs et accepteurs neutres peuvent alors se recombinaison radiativement. L'énergie d'une telle transition est donnée par

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}} \quad (1.9)$$

Avec  $E_g$  l'énergie de bande interdite du matériau,  $E_{D(A)}$  l'énergie d'ionisation du donneur (respectivement de l'accepteur),  $r_{DA}$  la distance entre le donneur et l'accepteur. Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}}$  correspond à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

La figure 1.12 ci-dessous présente un bref aperçu des transitions radiatives évoquées dans ZnO.

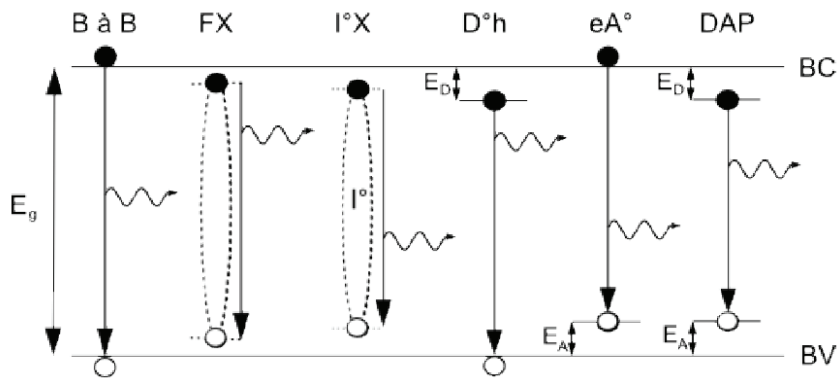


Figure 1.12 : Représentation schématisée des différentes transitions radiatives observables

## d) La luminescence visible

Cette luminescence tire son existence même de la présence de défauts cristallins de ZnO et d'impuretés. Contrairement aux DBE et ABE qui donnent des états peu profonds dans le gap, les défauts responsables de la luminescence visible induisent des états profonds, donc éloignés des bandes de valence et de conduction. L'émission la plus connue reste la luminescence verte mais certains défauts peuvent aussi faire émettre dans le jaune ou dans le rouge.

De nombreuses sortes de défauts sont possibles dans ZnO ce qui peut d'ailleurs expliquer la largeur de la bande visible. Celle-ci s'étend en effet de 450 nm à 650 nm avec, généralement, un maximum dans le vert dont la position peut énormément varier d'un échantillon à un autre, ou au sein d'un même échantillon (cf. figure 1.13).

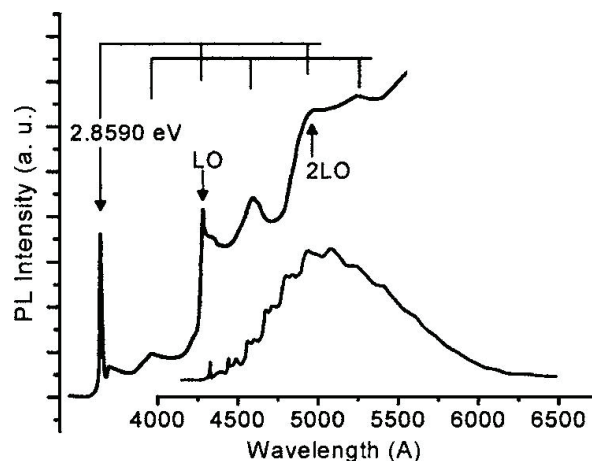


Figure 1.13 : Luminescence visible dans ZnO à 1.6 K. Un zoom permet d'illustrer la structure fine à haute énergie<sup>56</sup>

Sans décrire tous les cas possibles, signalons les plus courants. Les lacunes d'atomes, les atomes interstitiels (la structure wurtzite présente des sites tétraédriques et octaédriques), et les anti-sites de Zn et O sont le plus souvent évoqués. Ces derniers



# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

correspondent à une inversion dans le réseau d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène. Afin de remonter aux défauts responsables de la luminescence visible, la théorie et la simulation semblent être incontournables. Certains chercheurs ont en effet calculé en DFT (LDA), l'énergie de formation de défauts ponctuels dans ZnO et leur positionnement énergétique dans le gap.

Les figures 1.14 et 1.15 illustrent ainsi les énergies de formation de certains défauts ponctuels dans ZnO et leur positionnement énergétique dans le gap de ZnO. D'après les énergies de formation, les lacunes d'oxygène et de zinc seraient les défauts les plus nombreux dans ZnO. Les lacunes de zinc semblent avoir l'enthalpie de formation la plus faible et seraient donc les plus observées lors de synthèse riche en oxygène. Concernant les environnements riches en zinc, les calculs prédisent les lacunes d'oxygène comme défaut majeur alors que d'autres publications donnent la formation des défauts de zinc interstitiels comme plus favorable<sup>57</sup>. Si certains travaux expérimentaux tendent à montrer que les lacunes d'oxygène sont dominantes sur les atomes de zinc interstitiels<sup>58</sup>, d'autres publications tendent à prouver le contraire<sup>59</sup>.

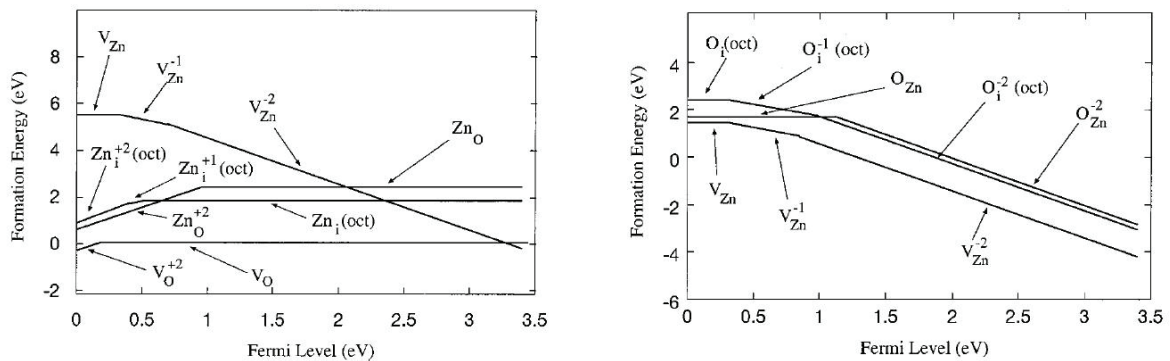


Figure 1.14 : Energies de formation calculées en DFT (LDA) de certains défauts ponctuels dans ZnO<sup>60</sup> dans un environnement riche en Zn (gauche) et riche en O (droite)

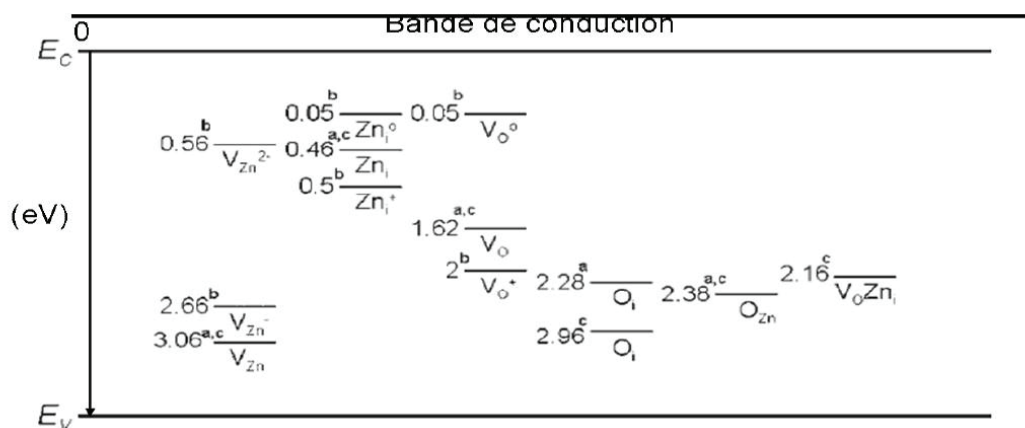


Figure 1.15 : Répartition des niveaux d'énergie profonds dus aux défauts



# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

---

La figure 1-15 montre la position énergétique dans le gap de ZnO des défauts potentiellement impliqués dans la luminescence visible. A dire vrai, l'origine de cette luminescence est un peu floue, d'une part parce qu'il y a une quantité assez conséquente de causes possibles (ce qui expliquerait la largeur de la bande verte), d'autre part parce que beaucoup de ces causes sont au cœur de nombreux débats. Pendant un temps, certains chercheurs ont cru que des impuretés de cuivre étaient responsables de cette luminescence<sup>61</sup>. Néanmoins, de récents travaux ont prouvé d'une part que les impuretés de cuivre n'étaient pas les seules responsables de la luminescence verte, et d'autre part qu'il était possible de s'en affranchir notamment grâce à la technique de synthèse développée au PLYRA à Lyon<sup>40</sup>. Certaines publications tendent à montrer que la partie la plus énergétique de cette luminescence (proche du bleu) est due à la recombinaison d'électrons piégés sur des niveaux proches de la bande de conduction avec des trous sur les lacunes  $V_O^{++}$ . Les atomes de zinc interstitiels semblent écartés du fait de leur haute enthalpie de formation dans ZnO dopé n<sup>62</sup>. L'autre extrémité du spectre (rouge) proviendrait de la recombinaison d'électrons piégés sur des défauts profonds ( $V_O^+$ ) avec des trous libres de la bande de valence ou piégés sur des défauts de surface<sup>63-67</sup>.

Certains échantillons de ZnO peuvent aussi présenter une luminescence dans le jaune. Celle-ci semble corrélée à des impuretés de Lithium induisant des transitions optiques de type DAP entre le lithium et un donneur de ZnO<sup>68</sup>.

La luminescence visible est donc une bonne sonde de la qualité structurale des échantillons de ZnO. En effet, une forte intensité lumineuse dans cette gamme de longueurs d'onde sera corrélée avec une forte concentration de défauts cristallins. D'autre part, il est important de noter que les luminescences dans le visible et dans l'UV sont liées. En effet, les défauts peuvent séparer les paires électron-trou par le champ électrique qu'ils induisent avec pour conséquence une baisse de l'efficacité quantique de la luminescence UV au profit de l'émission dans le visible.<sup>69</sup>

### 3. Répliques phonons

L'étude des phonons est particulièrement importante pour comprendre un spectre de luminescence de ZnO. Un exciton peut en effet se recombinaison en émettant à la fois un photon et un phonon. L'interaction de Frölich en est le mécanisme sous-jacent, commun à tous les semi-conducteurs polaires. Ce phénomène couple des excitons et des phonons de type LO exclusivement\*.

---

\* Les origines de ce mécanisme sont détaillées dans l'annexe A

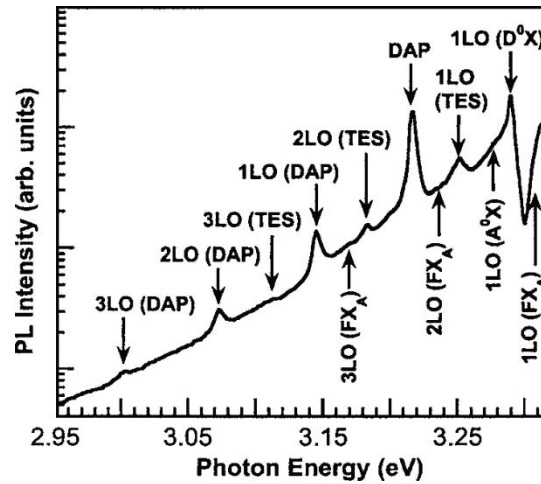


Figure 1.16 : Spectre de photoluminescence à 10K de ZnO dans la région des transitions DAP et des répliques phonon

Le spectre optique de ZnO présenté en figure 1.16 montre certains pics régulièrement espacés de 72 meV soit l'énergie d'un phonon de type  $E_1(LO)$  dans ZnO. Nous pouvons par exemple citer la raie à 3,306 eV, qui est la position attendue de la réplique 1LO de l'exciton libre de type A. L'influence des phonons est clairement visible dans le spectre optique de ZnO. Le photon émis concède une partie de son énergie à la création d'un phonon  $E_1(LO)$  dans le cristal de ZnO. Le pic de luminescence obtenu ou « réplique phonon » est donc nécessairement décalé vers les basses énergies. Ce décalage est quantifiable et est donné par

$$E_n = (E_g - E_{ex}) - n\hbar\omega \quad (1.10)$$

Cette relation traduit simplement la conservation d'énergie.  $\hbar\omega$  vaut 72 meV et correspond au mode  $E_1(LO)$  présent dans ZnO. Ce procédé peut être généralisé à  $n$  répliques phonons, avec un décalage d'autant plus grand. Bien que faibles, les deuxième et troisième répliques peuvent être observées sur le spectre de la figure 1.16. Il est tout de même contre intuitif d'imaginer pouvoir observer une réplique à 1 ou 2 phonons étant donné la probabilité moindre d'un processus à trois ou quatre corps. Il y a au moins deux explications à ce paradoxe. Premièrement, l'exciton recombiné donne lieu à un photon, lequel en se propageant dans le cristal peut être absorbé à nouveau de façon résonante pour créer un exciton. Cette vue simplifiée du polariton exciton-photon dans ZnO permet de comprendre que plus l'énergie du photon est faible et s'éloigne de la résonance, moins sa probabilité d'absorption est grande. Plus rigoureusement, le phonon permet au photon de s'échapper de la zone d'étranglement du polariton (figure 1.17). Statistiquement, les répliques phonons peuvent donc avoir une intensité relative importante. Deuxièmement, la distribution de l'énergie cinétique des excitons libres dans ZnO suit une distribution de Maxwell-Boltzmann (proportionnelle à  $K_{exc}^2$ ). Seule une faible proportion de la population d'excitons avec un  $\vec{K}$  proche de 0 pourra se recombiner sans l'aide de phonons. Ceci est bien sûr déduit de la conservation du moment. A l'inverse, un processus avec un ou plusieurs phonons permet théoriquement à tous les excitons de se recombiner.

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Les répliques phonons ne proviennent pas seulement d'excitons libres comme nous pouvons le constater sur la figure 1.16. Les excitons liés à un donneur/accepteur, les DAP ou les TES peuvent aussi les générer. Notons cependant, que dans le cas des excitons liés, ces répliques, sont en intensité relative, beaucoup plus faibles. Ceci est essentiellement dû au fait que le volume de cohérence des excitons liés est beaucoup plus grand. L'incertitude sur leur vecteur d'onde  $\Delta \mathbf{k}$  est donc très petite et une faible fraction de phonon peuvent participer au processus de couplage<sup>70</sup>.

Un exciton a donc une énergie cinétique et un vecteur d'onde  $\vec{K}_{exc}$  associé. Celui-ci reste cependant faible au regard de l'ordre de grandeur de la zone de Brillouin (BZ). Les phonons associés par le mécanisme de la figure 1.17 sont par conséquent tels que  $\vec{q} \ll BZ$  i.e. au voisinage de gamma. Près de ce point, les modes acoustiques ont une énergie proche de zéro. Pour éloigner efficacement le photon émis de la zone d'étranglement, il faudrait un grand nombre de phonons acoustiques avec une probabilité moindre. Nous comprenons ainsi que seuls les phonons optiques peuvent jouer un rôle.

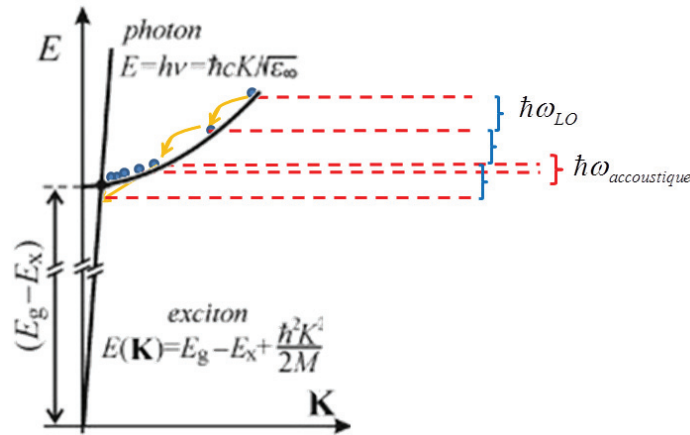


Figure 1.17 : Courbes de dispersion d'un photon et d'un exciton. Illustration de la thermalisation des excitons par émission de phonons conduisant à une agglomération d'excitons dans la zone dite d'étranglement

Il est intéressant de quantifier les intensités relatives des répliques phonons. Celles-ci dérivent de la statistique de Boltzmann.

$$I_{sp}^{(m)}(h\nu) \approx (h\nu - E_n)^{1/2} \times \exp\left[-\frac{h\nu - E_n}{k_B T}\right] \times W^{(m)}(m\vec{q}_{phonon} \approx \vec{K}_{exc}) \quad (1.11)$$

Le facteur  $W^{(m)}$  reflète la probabilité de créer  $m$  phonons. Pour une émission à un seul phonon, ce facteur varie comme

$$W^{(1)}(\vec{q}_{phonon} \approx \vec{K}_{exc}) \approx K_{exc}^2 \quad (1.12)$$

d'après des considérations théoriques<sup>71</sup>. Donc

$$W^{(1)} \propto (h\nu - [(E_g - E_X) - \hbar\omega_0]) \quad (1.13)$$

et

$$I_{sp}^{(1)}(h\nu) \approx (h\nu - [(E_g - E_X) - \hbar\omega_0])^{3/2} \times \exp\left[-\frac{h\nu - [(E_g - E_X) - \hbar\omega_0]}{k_B T}\right] \quad (1.14)$$

Pour un procédé à 2 phonons, leur vecteur d'onde importe peu puisqu'un grand nombre de combinaisons de  $\vec{q}_{phonon}$  peut satisfaire la conservation du moment. Le facteur W se réduit alors à une constante et l'équation résultante est quasi identique à celle de l'exciton libre (la seule différence provient du décalage en énergie).

$$I_{sp}^{(2)}(h\nu) \approx (h\nu - [(E_g - E_X) - \hbar\omega_0])^{1/2} \times \exp\left[-\frac{h\nu - [(E_g - E_X) - 2\hbar\omega_0]}{k_B T}\right] \quad (1.15)$$

Les répliques phonon diffèrent donc de la raie à 0 phonon par leur intensité mais aussi par leur forme. En effet, d'après les équations précédentes, ces répliques sont clairement asymétriques, ce qui peut être utile à basse température pour pouvoir les identifier. Cette différence de comportement a d'ailleurs été démontrée dans CdSe<sup>72,73</sup>.

Pour finir, ajoutons que les intensités des répliques phonon à basse température sont liées par le facteur dit de Huang-Rhys S. Ce paramètre est intéressant pour quantifier l'importance du mécanisme de Frölich\*. L'intensité  $I_n$  de la n ème réplique phonon est donnée par

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad n = 0,1,2,3 \dots \quad (1.16)$$

avec  $I_0$  l'intensité de la raie 0 phonon.

## 4. Dépendance en température

L'évolution en température du spectre optique peut donner de précieuses informations sur la nature des contributions le composant. Il existe une probabilité non nulle que l'électron se désexcite de façon non radiative. Moyennant une contribution énergétique suffisante, l'électron pourra explorer d'autres paysages énergétiques menant éventuellement vers des transitions non radiatives. Conséquence statistique, plus la température du milieu est élevée, plus les transitions non radiatives seront nombreuses. Il existe une barrière d'énergie, aussi appelée énergie d'activation que les électrons doivent franchir pour conduire à des transitions non radiatives. La probabilité de passer cette barrière s'écrit

---

\* Pour plus d'informations on pourra se reporter à l'annexe A.

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

$$p = p_0 \times \exp(-E_A/k_B T) \quad (1.17)$$

avec  $p_0$  une constante. Par suite, le rendement quantique de luminescence s'écrit comme<sup>74</sup>

$$\eta = \frac{\tau_r}{\tau_{nr} + \tau_r} = \frac{1}{1 + \varepsilon \exp(-E_A/k_T)} \quad (1.18)$$

avec  $\tau_r$  et  $\tau_{nr}$ , les taux de transition radiative et non radiative et  $\varepsilon = \tau_r p_0$ . Le rendement quantique chute ainsi avec la température.

La figure 1.18 illustre l'évolution du spectre optique de la luminescence excitonique de ZnO avec la température. L'insert montre cette évolution pour des températures jusqu'à 160 K et pour T ambiante. Nous pouvons constater la présence des excitons libres A et B à 3,3771 eV et 3,3898 eV. Leur intensité augmente de 10 à 40K (10 à 80K respectivement) puis chute ensuite à mesure que la température augmente. Les intensités des excitons liés provenant de la bande de valence A (le plus intense à 3,3564 eV) ne montrent pas cette même tendance puisque leur intensité diminue de façon monotone avec la température. L'intensité luminescence de l'exciton libre, quant à elle, croît dans un premier temps avant de s'effondrer à haute température. Ceci peut être expliqué en utilisant l'approche de Viswanath *et al.*<sup>74</sup>. Ces derniers ont suggéré qu'à haute température les excitons liés se dissocient pour donner un exciton libre et un donneur indépendants. L'énergie thermique devient en effet du même ordre de grandeur que les interactions entre l'exciton et le donneur. L'intensité des excitons libres augmente donc logiquement avec la température jusqu'à un certain niveau (80K) où les transitions non radiatives commencent à être thermiquement activées<sup>1</sup>.

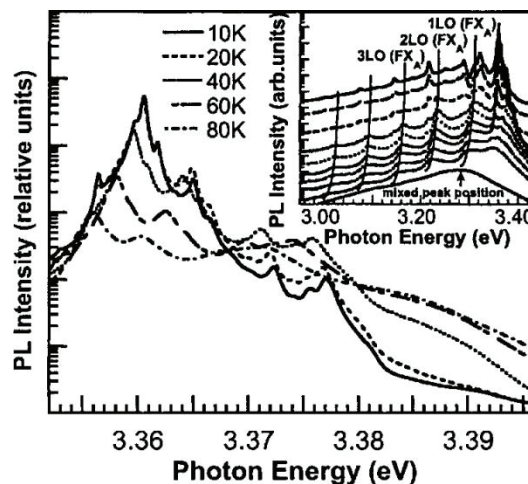


Figure 1.18 : Spectre de photoluminescence de ZnO pour plusieurs températures. L'insert montre la photoluminescence (PL) des régions DAP et des répliques phonon jusqu'à 160 K ainsi que la PL à température ambiante de cette même région

Si l'intensité des radiations lumineuses varie avec la température, leur position aussi. Ceci est assez bien décrit par l'équation empirique de Varshni<sup>75</sup>

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (1.19)$$

Cette équation décrit l'évolution du gap avec la température corrélée à la variation du paramètre de maille avec la température. Cette expression décrivant une expansion thermique de la structure,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres caractéristiques d'un matériau donné avec  $\beta$  relié théoriquement à la température de Debye. L'évolution quadratique à basse température du band gap est cependant discutable<sup>76</sup>. En outre, il s'agit d'une expression semi-empirique, développée pour les matériaux à structure cubique. Un autre modèle largement utilisé repose sur la statistique de Bose-Einstein pour l'absorption et l'émission de phonons<sup>77</sup>. Par l'intermédiaire du couplage-électron phonon, ces derniers peuvent influencer sur l'évolution du gap. Ainsi

$$E = a - b \left( 1 + \frac{2}{e^{\theta/T} - 1} \right) = a - b \coth(\theta/2T) \quad (1.20)$$

Le terme cotangente hyperbolique décrit les interactions électrons-phonons avec  $\theta$  la température caractéristique d'Einstein du matériau.  $a$  et  $b$  sont des constantes dépendantes du matériau.

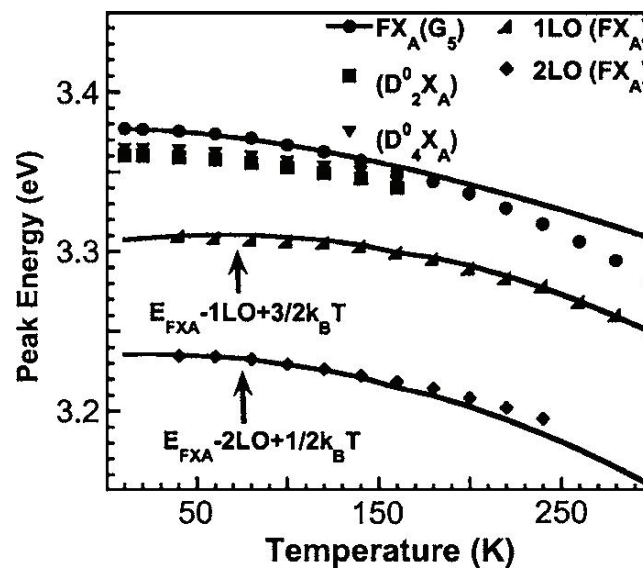


Fig 1.19 : Position du pic associé à FX<sub>A</sub> et à ses répliques 1 LO et 2 LO ainsi que de deux pics DBE majeurs

La figure 1.19 illustre la dépendance en température des excitons FX<sub>A</sub> suivis de leurs répliques 1LO et 2LO. Les points expérimentaux sont ajustés par l'équation de Varshni. On peut noter le décalage non négligeable à haute température. Ceci peut provenir bien sûr de l'incertitude expérimentale à suivre en spectroscopie des raies lumineuses qui s'élargissent (en particulier les répliques phonons) combinée au fait que les excitons FX<sub>A</sub> et FX<sub>B</sub> deviennent indiscernables (insert figure 1.18). L'équation de Varshni peut aussi être imprécise à haute température. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'espacement entre les répliques phonons varie avec la température. L'intensité des répliques 1 LO et 2 LO

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

---

a déjà été explicitée dans les équations 1.14 et 1.15. Ces expressions permettent de faire 3 prédictions<sup>78</sup> :

-Premièrement, l'énergie des transitions dépend de la température. Celle-ci va donc varier d'une quantité  $\Delta = \frac{3}{2}kT$  pour la réplique 1LO et  $\Delta = \frac{1}{2}kT$  pour la réplique 2LO.

-Deuxièmement, ces énergies de transition s'élargissent avec la température, à raison de 3kT pour 1LO et 2 kT pour 2LO.

-Troisièmement, le ratio des répliques 1LO et 2 LO (impliqué dans le facteur de Huang-Rhys) dépend lui aussi de la température.

## 5. Le dopage dans ZnO

Afin de l'intégrer dans des dispositifs opto-électroniques, les propriétés électroniques de ZnO représentent un axe prioritaire d'étude. Les jonctions p-n sont d'un intérêt évident par exemple pour imaginer des applications telles que des diodes lasers. Si le dopage de type n est aisément réalisable dans ZnO<sup>79</sup>, le type p reste un verrou technologique. Cette difficulté à obtenir à la fois un dopage de type p et de type n est un problème rencontré dans d'autres semi-conducteurs II-VI<sup>79-84</sup>.

### a) Dopage de type n

Le dopage de type n est une propriété quasi-naturelle de ZnO. Des échantillons non intentionnellement dopés de ZnO peuvent ainsi montrer des densités de porteur de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ <sup>53</sup>. Un maximum de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  a même été atteint<sup>79</sup>. Ceci n'est pas une conséquence des défauts de structure dans ZnO puisque l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène et des atomes de zinc interstitiels semble trop élevée pour permettre un tel dopage, bien que ceci ne fasse pas encore consensus<sup>85</sup>.

De surcroit, les lacunes d'oxygène créent des défauts profonds dans le gap, peu propices au transport électronique<sup>86</sup>. Les impuretés semblent être ainsi les principaux responsables de ce dopage, comme l'hydrogène<sup>60,87</sup> ou tous les éléments du groupe III<sup>88-91</sup>. Ces impuretés sont généralement involontaires et imputables aux méthodes de synthèse. Il est cependant possible de maîtriser ce procédé et d'atteindre de fortes concentrations de dopants. Les atomes du groupe III comme Al, Ga, In peuvent ainsi remplacer Zn et ceux du groupe VII peuvent substituer l'oxygène. Les films de ZnO obtenus peuvent être de très bonne qualité avec une forte conductivité de type n stable.



## *b) Le dopage de type p*

Le dopage de type p est quant à lui compliqué. En effet, il doit compenser le dopage n naturellement présent<sup>92</sup>, ce qui induit des problèmes de solubilité<sup>93</sup>. L'azote a été pendant longtemps considéré comme le meilleur candidat. Ainsi, une littérature fournie fait état de l'utilisation de  $\text{NH}_3$  en CVD<sup>94</sup> et d'une source atomique d'azote en MBE<sup>95</sup>. La MOCVD est elle aussi utilisée avec  $\text{NO}$  et  $\text{NH}_3$ <sup>96,97</sup> comme source d'azote alors que certaines équipes insistent sur l'intérêt de la MBE assistée par plasma en utilisant du  $\text{NO}$  ou un mélange de  $\text{N}_2/\text{O}_2$ <sup>98,99</sup>. L'oxydation de films de  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  déposés par bombardement ionique d'une cible est aussi utilisée pour obtenir un dopage de type p, tout comme l'implantation d'azote dans des films de ZnO synthétisés eux aussi par bombardement ionique<sup>100,101</sup>. Par ailleurs, afin de résoudre les problèmes de solubilité inhérentes au dopage de type p, certaines études théoriques recommandent le co-dépôt avec des espèces comme Mg ou Be pour stabiliser les accepteurs<sup>102,103</sup>. Le rôle de l'azote n'est cependant pas clair puisque des travaux montrent des échantillons avec de fortes concentrations en azote mais avec une forte conductivité de type n<sup>104</sup>. Des travaux théoriques et expérimentaux tendent aussi à montrer que l'azote existe sous deux formes dans ZnO : en tant qu'accepteur atomique N, mais aussi sous forme de molécules de diazote situées sur les lacunes d'oxygène<sup>105</sup>. Ces dernières se comporteraient alors en doubles donneurs, ce qui compense le dopage de type p<sup>106,107</sup>. La preuve d'une conductivité de type p due à l'azote n'est donc pas concluante pour le moment.

D'autres éléments ont alors été testés. Certains chercheurs ont obtenu une conductivité de type p en utilisant une technique de croissance MBE avec des dopants comme le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine<sup>108</sup>. Ceci est plutôt étonnant puisque des calculs *ab initio* prédisent que ces dopants donnent des niveaux profonds, en partie dû à leur large rayon comparé à l'oxygène<sup>109,110</sup>. La PLD (pulsed laser deposition) fut aussi utilisée avec le phosphore, mais conduisit à des échantillons semi-isolants, en accord donc avec le fait que P agit comme un donneur profond<sup>111</sup>. Concernant l'arsenic, là encore les expériences se contredisent. Là où certains groupes obtiennent un dopage de type p efficace<sup>112,113</sup>, d'autres affirment que la majorité des atomes d'arsenic se positionnent sur les lacunes de zinc, rendant le dopage inefficace<sup>114</sup>.

Les atomes du groupe I (Li, Na) pourraient eux aussi être des candidats potentiels. Se substituant à un atome de zinc, ils se comportent en accepteur créant un trou, lequel va se placer sur les atomes d'oxygène<sup>115</sup>. Ce comportement est cependant compensé par les atomes de lithium ou de sodium interstitiels, lesquels se comportent en donneurs<sup>116-118</sup>. Une conductivité de type p avec ces éléments semble donc pour le moment compromise. Enfin, une dernière voie possible pour le dopage de type p consiste à utiliser les complexes formés par des liaisons N-H.

Se pose aussi le problème de la stabilité et de la reproductibilité. Des films de ZnO dopés avec de l'azote ont montré une perte du dopage de type p après quelques jours<sup>119</sup>. D'autres échantillons ont montré le passage d'une conductivité de type p à n après exposition au soleil<sup>120</sup>. En conclusion, le dopage de type p reste encore un verrou technologique majeur en vue de l'insertion de ZnO dans des dispositifs opto-électroniques



## II. Vers les nanostructures

ZnO présente de très nombreuses et intéressantes propriétés que l'on pourrait résumer dans le tableau suivant (tableau 1.4). ZnO est considéré à juste titre comme un matériau semi-conducteur très important avec un champ d'applications des plus larges dans l'optique, l'optoélectronique, les capteurs, les actionneurs, l'énergie, les sciences biomédicales et la spintronique\*. Il présente la plus abondante des familles de nanostructures qu'un matériau peut former. On peut citer à titre non exhaustif les nanopylons, nanohélices, nanoressorts, nanocintres, nanofils ou encore nanocages. Ces morphologies dépendent énormément de la synthèse utilisée\*. Il est utile de rappeler les modèles actuellement utilisés pour comprendre les mécanismes de croissance des nanoparticules conduisant à un tel panel de formes. Enfin, les évolutions des propriétés optiques aux échelles nanométriques justifiant l'attrait pour ZnO feront l'objet d'un développement.

<b>Optics &amp; optoelectronics:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Wide bandgap (~3.37 eV), UV lasing</li><li>- Visible light transparent</li><li>- Room temperature and high temperature luminescent material (e-h binding energy ~ 60 meV)</li></ul>	<b>Biomedical:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Biocompatible</li><li>- Biodegradable</li><li>- Non-toxic</li></ul>	<b>Spintronics:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Mn doped ZnO: p-type ferromagnetic semiconductor</li><li>- Charge ejector</li></ul>
<b>Sensors and actuators:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Piezoelectricity (especially for high frequency)</li><li>- Pyroelectricity</li></ul>	<b>Processibility:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Structural and property controllability</li><li>- Easy to synthesis (chemical approach ~ 70°C; VLS or VS at ~500°C)</li><li>- Easy to integrate with Si based microelectronics</li><li>- Clean-room compatible</li></ul>	
<b>Energy:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Photocatalysis for producing H<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>O</li><li>- Conversion of mechanical energy</li></ul>		

Tableau 1.4 : Les propriétés de ZnO motivant des applications<sup>121</sup>

### A. Formation des nanoparticules

#### 1. Nucléation

La formation de nanoparticules résulte de plusieurs mécanismes distincts, certains communs à toutes les techniques de synthèse. La nucléation est le premier de ces mécanismes. On peut distinguer la nucléation hétérogène (le processus débute sur des impuretés) de la nucléation homogène (nul besoin de corps étranger). Cette dernière est d'ailleurs très similaire au passage de la phase vapeur à la phase liquide. Prenons un système constitué d'une solution sursaturée en soluté (synthèse chimique). Ce soluté, aussi appelé

\* On pourra trouver des exemples détaillés d'applications en annexe B.

\* Différentes techniques de synthèse sont exposées en annexe C.

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

monomère, est issu des précurseurs dans les solutions colloïdales et servira de brique élémentaire. Insistons sur le fait que sa sursaturation dans la solution est un élément essentiel à l'initiation du processus. La nucléation conduit à l'apparition d'un germe dans cette solution. La grandeur clé pour décrire cette transformation est l'énergie libre de Gibbs laquelle peut s'exprimer comme la variation entre l'énergie libre d'une petite particule solide de soluté et l'énergie libre du soluté en solution:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3 \Delta g_v}{3} \quad (1.21)$$

$\Delta G_S$  est la variation d'énergie libre due à la tension de surface  $\gamma$  entre le germe et la solution sursaturée. C'est une quantité positive.  $\Delta G_V$  représente la variation d'énergie libre volumique, une quantité négative proportionnelle au volume du germe. La nucléation est donc une compétition entre deux phénomènes antagonistes. Un germe n'est donc stable qu'à partir d'un certain rayon critique.

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (1.22)$$

Notons que l'apparition d'un germe au-delà de ce rayon critique est possible grâce aux fluctuations de l'énergie du système en considérant une distribution statistique des vitesses des molécules en solution.

## 2. Croissance classique VS non-classique

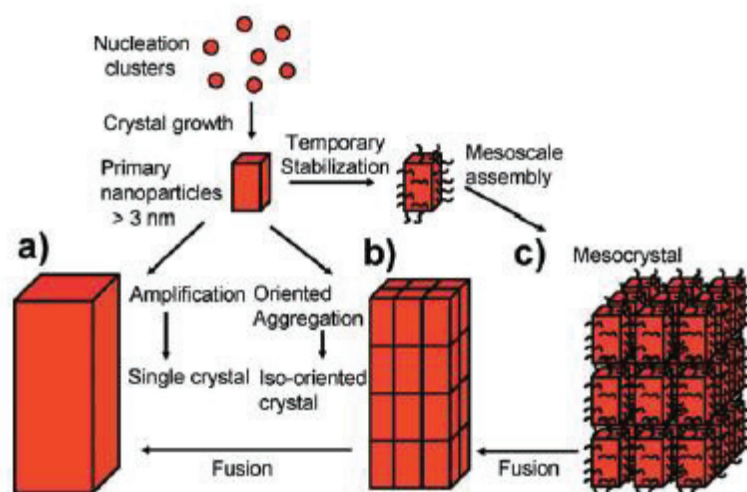


Figure 1.20 : Représentation schématique d'une cristallisation classique et non classique: a) Chemin classique, b) collage orienté de nanoparticules « primaires » formant un cristal iso-orienté par fusion, c) Formation d'un mesocristal formé par des nanoparticules colloïdales<sup>122</sup>

La figure 1.20 illustre une représentation schématique de cristallisation classique ou non classique. Le modèle de cristallisation classique débute grâce aux « briques élémentaires » issues de la nucléation. Ces nanoparticules primaires grossissent ensuite par attachement « ion à ion » et par réplication d'unité cellulaire. Ceci est fait par transport de masse et par diffusion atomique, les grosses particules augmentant en taille aux dépens des plus petites : c'est la maturation d'Ostwald. Bien que la forme des cristaux inorganiques soit fortement dépendante des propriétés de la maille élémentaire, le même matériau, et en particulier ZnO, peut présenter beaucoup de morphologies différentes. Ce comportement est imputable d'une part aux énergies de surface des facettes des nanoparticules et d'autre part à l'environnement extérieur. Ainsi la vitesse de croissance d'une particule perpendiculairement à une facette est directement liée à l'énergie de surface de cette dernière, si tant est que le mécanisme de croissance soit le même pour chaque facette. Les facettes aux énergies de surface les plus grandes (et donc les plus instables) conduiront aux vitesses de croissance les plus grandes pour limiter leur proportion dans la forme finale de la nanoparticule et, de ce point de vue, la règle de Wulff peut être utile pour la prédire. Cette règle suggère que la forme d'une nanoparticule est conditionnée par les énergies de surface. La morphologie finale est donnée par la configuration de plus basse énergie libre avec une faible énergie de surface et peut donc être obtenue par la construction de Wulff\*. Ce modèle est cependant limité puisqu'il ne permet pas de prévoir une quelconque évolution de forme. Il ne pourra pas non plus s'appliquer aux situations où la cinétique joue un rôle prépondérant.

A l'opposé de la « cristallisation classique » et de sa croissance « ion à ion », la cristallisation non-classique se fait toujours par attachement de particules et utilise des mécanismes mesoscopiques<sup>123</sup>. La partie b de la figure 1.20 illustre l'arrangement de nanoparticules primaires en un cristal iso-orienté puis unique par collage orienté puis fusion. Ce mécanisme a été observé pour des nanoparticules « nues » (i.e. sans ligand), mais certaines expériences récentes montrent que la présence de ligands n'empêche pas nécessairement le collage orienté. En solution colloïdale, les nanoparticules peuvent former une assemblée mesoscopique, pour ensuite fusionner en donnant un cristal unique<sup>124</sup>. Dans les deux cas, les mécanismes ne sont pas bien, voire pas du tout, connus. Les perspectives sous-jacentes sont la synthèse de cristaux homogènes ou d'assemblées de nanoparticule de très bonne qualité cristallographique dans une approche « bottom-up » avec des intérêts technologiques évidents. Certains scientifiques ont ainsi déjà réussi à synthétiser des mésostructures<sup>125,126</sup> ou des nanofils<sup>127-129</sup> à partir de nanoparticules individuelles. Certains travaux montrent même un contrôle de quelques propriétés des mésostructures obtenues<sup>130,131</sup>

### 3. Le collage orienté

Classiquement, la croissance des nanocristaux est expliquée par la maturation d'Ostwald : les grosses particules augmentent leur taille aux dépens des plus petites. La force mise en jeu découle de la réduction de l'énergie de surface. Plusieurs études montrent cependant l'existence d'un autre mécanisme de croissance : le collage orienté. Ce dernier

---

\* On pourra se référer à l'annexe D

## Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

décrit l'auto-organisation spontanée de particules adjacentes lesquelles vont s'aligner le long d'un plan cristallin commun, puis fusionner. Ce mécanisme est différent de la coalescence pour des nanoparticules métalliques, par exemple. Pour ces dernières, la fusion naît du grossissement d'un « goulot » entre les nanoparticules<sup>132</sup>. Pour le collage orienté, la fusion s'effectue par le biais de surfaces planaires.

La figure 1.21 illustre ce cas de figure. Partant de nanoparticules sphériques de ZnO de 3 nm en solution colloïdale, les chercheurs ont montré que celles-ci pouvaient former des nano-colonnes de plusieurs centaines de nm après chauffage. Si l'on peut concevoir ce mécanisme pour des particules « nues » (i.e. sans ligands), le mécanisme est moins intuitif pour les nanoparticules colloïdales. Le collage nécessite la mise en commun d'un plan cristallin entre 2 nanoparticules et il est indispensable que ces surfaces soient dégagées de tous ligands. Un chauffage approprié (quelques centaines de °C) permet de les évaporer.

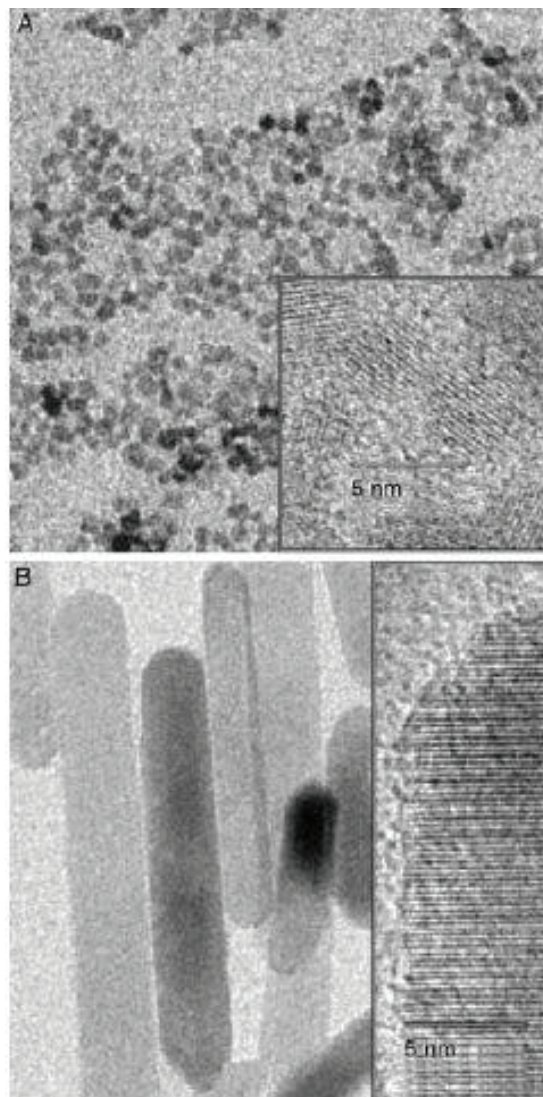


Figure 1.21 : Images TEM de nanoparticules de ZnO colloïdales a) initialement b) après un reflux de 1 jour<sup>127</sup>

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Avant d'envisager toute application technologique, il est nécessaire de bien comprendre les fondements de ce mécanisme. La nature des forces responsables du collage orienté fait encore débat et laisse place à deux hypothèses principales : les interactions dipolaires ou l'annihilation des surfaces instables.

## a) Les interactions dipolaires

La première hypothèse repose sur l'interaction dipôle-dipôle des nanoparticules. Ceci est cohérent avec le fait que le collage orienté a principalement été observé dans des matériaux iono-covalents du type ZnO<sup>125,128,129,133</sup>, ZnS<sup>134,135</sup>, PbS<sup>136</sup>, PbSe<sup>137,138</sup>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>139</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>140</sup>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>141</sup>, même si certains travaux montrent son existence pour des particules d'argent métalliques<sup>10,142</sup>. Le dipôle de la nanoparticule peut avoir trois causes distinctes. Premièrement, comme nous l'avons présenté plus haut, ZnO a une structure wurtzite avec un ratio u/a non idéal, ce qui induit un dipôle de maille important orienté le long de l'axe c. Ce dipôle évolue comme le volume de la nanoparticule<sup>11,143</sup> et explique ses propriétés piézoélectriques. Avec une polarisation piézoélectrique estimée à 0,057 C/m<sup>2</sup><sup>144,145</sup>, le dipôle vaut 1900 Debye pour une particule de 6 nm de diamètre.

L'anisotropie de la forme de la nanoparticule peut être une deuxième cause possible. En effet une nanoparticule avec une maille centro-symétrique peut présenter un dipôle si sa forme est anisotrope (et si le matériau est polaire), comme l'illustre la figure 1.22.

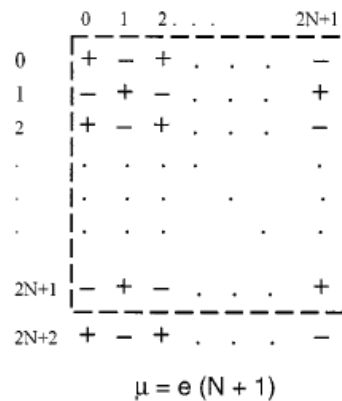


Figure 1.22 : Apparition de dipôles dans des réseaux carrés avec des faces non polaires du fait de l'anisotropie des nanoparticules.<sup>146</sup>

La figure 1.22 présente un réseau carré alternant périodiquement des charges opposées. Les facettes obtenues sont ainsi non polaires. Ce carré peut être allongé par l'addition d'une couche atomique dans une direction, la structure perd alors son anisotropie. Il en résulte un dipôle permanent perpendiculaire à la direction d'élongation si le carré initial avait des dimensions impaires (2N+1 charges) et parallèle à la direction d'élongation si ses dimensions étaient paires (2N charges). Ce dipôle évolue comme la taille de la nanoparticule.

## Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Cette évolution linéaire en fonction de la taille n'est pas généralisable aux facettes polaires (les plans [111] pour la phase rocksalt de ZnO ou [0001] pour la phase wurtzite). La figure 1.23 illustre d'ailleurs cette situation avec un réseau carré initial composé de 4 facettes polaires avec un dipôle nul. L'ajout d'une couche atomique supplémentaire détruit l'isotropie de la structure créant un dipôle qui n'évolue plus linéairement avec la taille de la nanoparticule. En effet, dans ce dernier cas, la charge varie avec la surface de la facette et donc en première approximation comme le carré du rayon de la nanoparticule. Le dipôle ( $\vec{d} = q\vec{r}$ ) varie donc comme le cube du rayon ou comme le volume de la nanoparticule. Ce type de dipôle est néanmoins statistiquement défavorisé par rapport aux surfaces non polaires puisque les nanoparticules cherchent à minimiser leurs surfaces polaires instables lors de leur croissance.

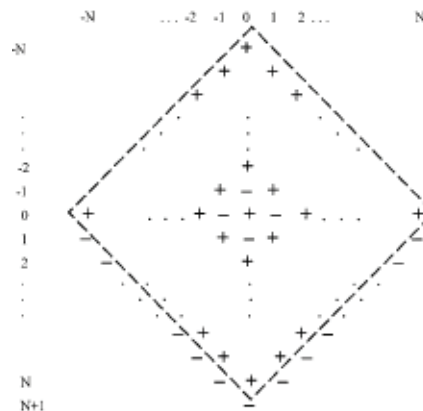


Figure 1.23 : Lorsque les faces sont polaires (4 faces chargées positivement), l'ajout d'une couche atomique crée un dipôle qui n'évolue plus comme la taille de la nanoparticule. En deux dimensions, il évolue comme le carré du rayon de la nanoparticule et en 3D comme le volume de la nanoparticule.<sup>146</sup>

La présence de charges sur les faces des nanoparticules en raison de la disparition d'un ou plusieurs ions peut être une autre cause du dipôle des nanoparticules. Dans le cas de CdSe notamment, certaines lacunes atomiques donnent des liaisons pendantes avec création de niveaux électroniques dans le gap. Ces niveaux peuvent piéger des charges à la surface des nanoparticules avec création d'un moment dipolaire. Ce dipôle évolue comme  $\sqrt{N}r$  avec N le nombre de pièges accueillant une charge et r le rayon de la particule. Ce nombre de pièges évolue comme la surface des facettes, mais étant donné la taille des nanoparticules (de l'ordre du nm), on peut estimer que la répulsion coulombienne empêche de mettre autant de charges que de sites disponibles sur une facette. Dans une première approximation, N varie donc comme le nombre de facettes pour des tailles nanométriques. Le dipôle résultant varie donc comme le rayon de la nanoparticule. Son amplitude est de l'ordre de la centaine de Debye dans le cas de CdSe pour des lacunes de Sélénium (les lacunes de Cadmium sont stabilisées par des ligands).<sup>146</sup>



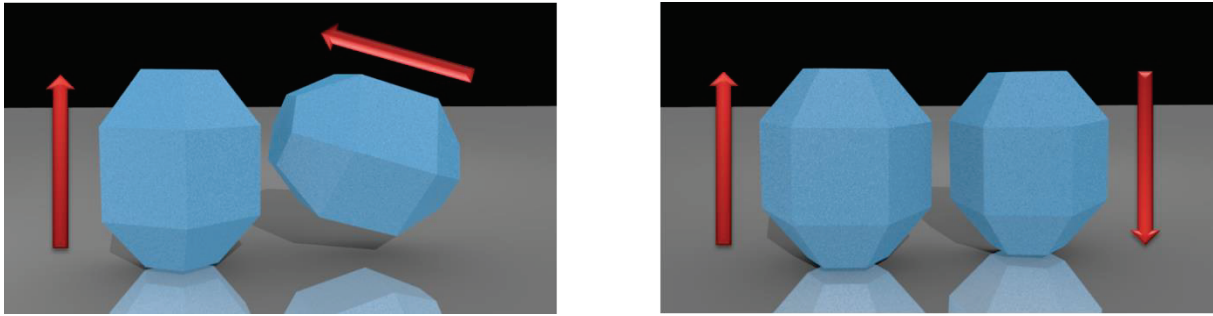


Figure 1.24 : Illustration des interactions dipolaires. Afin de minimiser leur énergie, les nanoparticules cherchent à aligner leur dipôle de maille.

Le collage orienté par le biais des interactions dipolaires peut être résumé par la figure 1.24. La configuration la plus favorable correspond à l'alignement des dipôles des nanoparticules. Si ce dipôle est relié à la structure cristallographique des nanoparticules, il permet en outre d'aligner leurs plans cristallographiques, et favorise ainsi le collage orienté des particules. Parmi tous les dipôles cités précédemment, seul le dipôle de maille semble à même d'expliquer des interactions dipolaires conduisant un collage orienté. En effet, premièrement son amplitude (1900 D pour des particules de 6 nm de ZnO) est bien plus élevée que les autres (les autres dipôles évoluent de manière linéaire avec la taille et non le volume de la nanoparticule). D'autre part, les autres dipôles ne sont pas corrélés à la structure cristallographique des nanoparticules. La probabilité que leur alignement (aussi bien pour des dipôles de même nature ou un alignement de dipôles différents) oriente convenablement les plans cristallins est donc très faible.

### *b) L'annihilation des surfaces instables*

De récentes observations sur des nanoparticules de PbSe mettent en évidence l'importance des réductions de surface<sup>137</sup>. Les nanoparticules colloïdales de diamètre 10 nm sont dans un premier temps chauffées. Ceci permettrait d'évaporer les ligands à leur surface, lesquels réduisent les énergies de surface et donc l'efficacité du collage orienté. Dans un deuxième temps, les nanoparticules, alors « nues », effectuent des rotations sur elles-mêmes pour aligner leurs facettes (111) qui correspondent à des surfaces polaires et instables. Les chercheurs ont observé la formation et la disparition des défauts d'interface lors de ces rotations. Les nanoparticules alignent leurs plans cristallins avec une vitesse variable. Plus les surfaces à aligner sont petites et meilleur est l'alignement initial des nanoparticules, plus la vitesse de l'alignement sera grande. Les nanoparticules fusionnent ensuite pour former un nanocristal unique. La figure 1.25 résume ainsi les étapes essentielles de ce mécanisme.

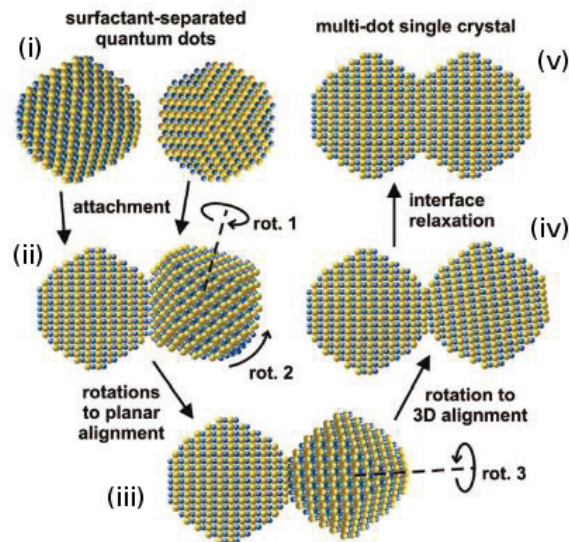


Figure 1.25 : Représentation schématique du procédé de fusion: (i) collage dû à l'évaporation des ligands, (ii) rotations pour aligner les plans cristallins, (iii) rotations successives pour un alignement 3D complet, (iv) relaxations pour faire disparaître les défauts d'interface<sup>137</sup>

Le mécanisme sous-jacent mis en évidence est la réduction des énergies de surface en minimisant les surfaces instables (111). D'autres travaux appuient cette hypothèse, en se basant sur des simulations en dynamique moléculaire sur des nanoparticules de PbSe<sup>138</sup>. Les chercheurs ont premièrement prouvé que les ligands pouvaient être évaporés avec une température de recuit adéquate (450 K) en quelques nanosecondes. Une fois ces ligands disparus, les nanoparticules montrent une certaine reconstruction de surface, notamment pour minimiser les faces (111) mécaniquement instables. Ces surfaces disparaissent complètement à l'issue des simulations ce qui appuie l'étude précédente qui tendait à montrer un collage orienté préférentiel pour minimiser ces surfaces instables. Le dipôle des nanoparticules calculé est faible (50 Debye) et complètement variable au fil des reconstructions de surface. Ce dernier point tend donc à écarter l'hypothèse des interactions dipolaires pour PbSe. Dans les simulations, deux nanoparticules de 3,4 nm furent placées côte à côte avec un alignement quelconque. Tous les calculs montrent la rotation des particules mais seulement certains illustrent leur fusion étant donné le faible temps de simulation permis par la dynamique moléculaire. La figure 1.26 illustre ainsi 2 particules avec leurs faces (100) alignées (partie haute). Les faces (100) correspondent à des surfaces non polaires (il n'existe plus de face (111)) et pourtant les nanoparticules vont fusionner pour ne former qu'un seul nanocrystal. Les mêmes nanoparticules désalignées conduisent aussi au même résultat (partie basse).

Sur certaines simulations<sup>138</sup>, les auteurs ont même remarqué la présence de « ponts atomiques » entre les nanoparticules et par lesquels s'effectuent un transfert atomique d'une nanoparticule vers l'autre. Cette observation a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement en microscopie électronique. Aucun collage orienté n'a été constaté avec la présence de ligands dans les simulations, mais ceci est expliqué en termes de cinétique. Quelques nanosecondes ne sont certainement pas suffisantes pour rendre compte d'une évaporation progressive des ligands et du collage orienté.



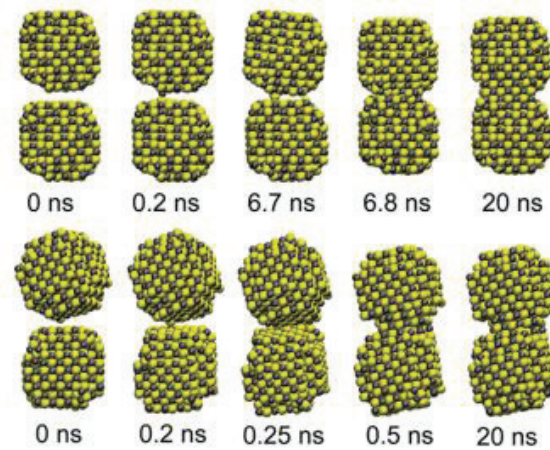


Figure 1.26 : Fusion de nanoparticules de PbSe « nues » simulée par dynamique moléculaire. La partie du haut correspond à des nanoparticules alignées sur un plan (100). La partie du bas correspond à la même simulation mais pour des particules désalignées<sup>138</sup>.

## B. Evolution des propriétés optiques à l'échelle nanométrique

Les propriétés optiques peuvent être largement influencées par la nanostructuration. Si le confinement quantique peut être observé, nous verrons qu'il ne peut expliquer seul la large dispersion des spectres de luminescence excitonique obtenus. La luminescence visible est aussi affectée. En effet, certains défauts cristallins présents dans un cristal massif ne peuvent être stables dans les nanoparticules du fait de leur large étendue. A l'inverse, le large ratio surface/volume dans les nanoparticules permet l'existence de défauts de surface, alors négligeables dans la phase massive. Les dopants et impuretés ont naturellement eux aussi un rôle important dans la luminescence visible.

### 1. Luminescence excitonique

#### a) Exciton confiné

Si on assimile une nanoparticule à une sphère de rayon  $r$ , trois cas de figures peuvent se présenter. Premièrement, considérons le cas où  $r \ll a_B$ , avec  $a_B$  le rayon de Bohr de l'exciton (2,3 nm pour ZnO<sup>34</sup>). On est alors en régime de couplage fort : l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou peut être négligée face au confinement quantique. Les fonctions d'onde solution de ce problème sont les fonctions de Bessel indexées par les nombres quantiques  $n$  et  $l$ . On peut alors exprimer l'énergie du gap comme

$$E_{nl} = E_g + \frac{\pi^2 \chi_{nl}^2}{2m_r r^2} \quad (1.23)$$

avec  $\chi_{nl}$  la nième racine de la fonction de Bessel d'ordre  $l$  et  $m_r$  la masse réduite de l'exciton. Pour la plus petite transition optique, cette énergie devient :

# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

$$E_{nl} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_r r^2} \quad (1.24)$$

Cette simplification est toutefois trop réductrice. Par un calcul variationnel, il est possible d'obtenir l'expression suivante, plus précise:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_r r^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^4 m_r}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \quad (1.25)$$

L'avant dernier terme représente la contribution coulombienne. Le dernier, quant à lui, illustre des contributions dues aux corrélations électroniques et aux polarisations de surface (conséquence directe de la différence de constante diélectrique entre la nanoparticule et son milieu). Ces deux termes sont cependant considérés comme des perturbations.

Le cas où  $r \gg a_B$  correspond au régime de confinement faible. Le modèle hydrogénoïde s'applique alors bien à l'exciton en tant que particule intègre avec certains termes perturbatifs issus du confinement quantique. L'énergie de l'état fondamental est alors :

$$E_{nl} = E_g - \frac{E_X}{n^2} + \frac{\pi \hbar^2}{2(m_h + m_e)r^2} \quad (1.26)$$

L'émission d'un nanocristal est donc décalée vers les hautes énergies (blue-shift) comme l'illustre la figure 1.27, extraite d'une expérience de photoluminescence sur des nano colonnes de 1.1 nm de diamètre (confinement quantique fort). L'absorption et l'émission de l'exciton sont décalées de 230 meV ( $\sim 3,30$  eV pour le bulk).

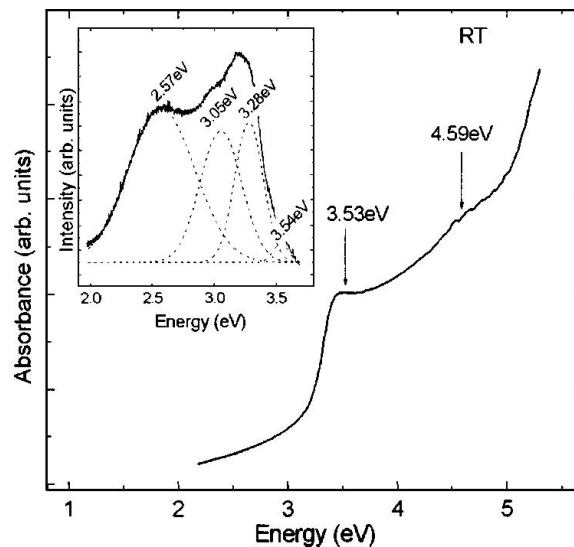


Figure 1.27 : Spectre d'absorption à température ambiante de nano colonnes de ZnO dispersées dans une solution d'hexane. Les flèches indiquent le premier et deuxième état excité des excitons 1D. L'insert montre le spectre de PL à température ambiante de cet échantillon<sup>34</sup>

## Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Etant donné la faible valeur du rayon de Bohr (2,3 nm environ), il est cependant difficile d'obtenir un régime de fort confinement. La figure 1.28 tirée d'une étude expérimentale et théorique sur des nanoparticules de ZnO illustre le blue-shift pour différentes tailles. L'effet reste faible. L'accord avec un calcul de type liaisons fortes dans le cadre de l'approximation de la masse effective est en outre médiocre.

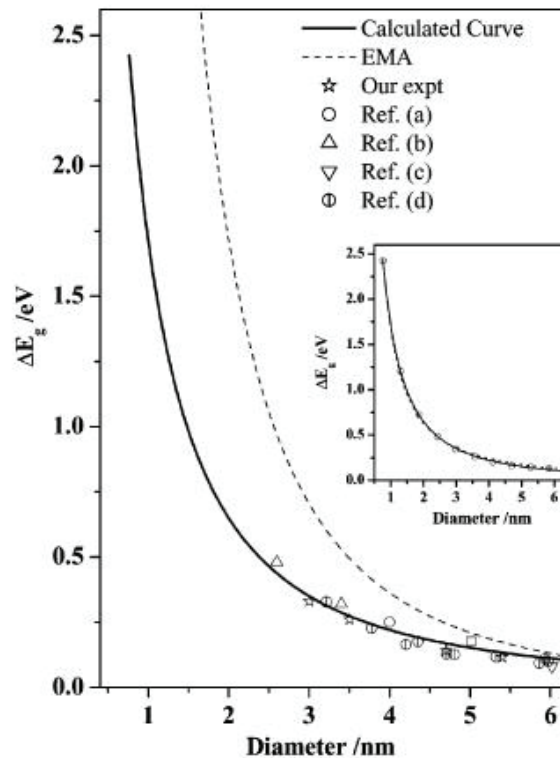


Figure 1.28 : Variation du gap de nanocristaux de ZnO obtenue par des calculs de liaisons fortes (tight binding EMA) et comparaison avec des données expérimentales<sup>147</sup>

### b) Influence de la nanostructuration

Djurisic *et al.*<sup>61</sup> ont étudié en photoluminescence plusieurs nanostructures de ZnO de morphologies très différentes. La position du pic excitonique à température ambiante varie énormément en fonction des morphologies comme l'illustre la figure 1.29. Cette dispersion est d'ailleurs clairement visible dans d'autres publications. D'ailleurs, pour une même structure (nano ceintures), la position de l'émission peut varier de 384 à 391 nm. Ces différences importantes sont obtenues dans des nanostructures qui sont suffisamment larges pour rejeter l'hypothèse du confinement quantique. En outre, les variations d'énergie d'émission excitonique sont vers les basses énergies et non vers les hautes énergies, comme attendu pour le confinement quantique.

Une possible hypothèse repose sur la différence de concentration en défauts natifs dans ces structures. Cette hypothèse est corroborée par le fait que les temps de déclin en photoluminescence résolue en temps sur des nano colonnes varient en fonction de leur

taille<sup>148</sup>. La différence de concentration de défauts peut s'expliquer par des ratio surface/volume différents mais aussi par des techniques de synthèses différentes<sup>61</sup>.

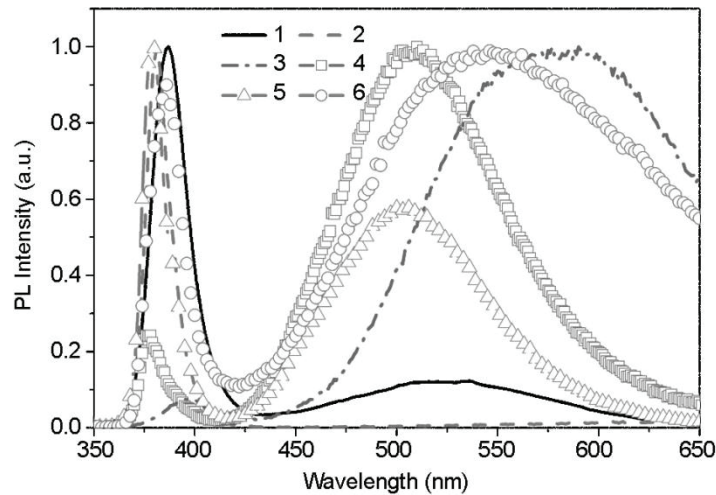


Figure 1.29 : Photoluminescence à température ambiante de différentes nanostructures : 1) tétrapodes, 2) aiguilles, 3) nano colonnes, 4) coques, 5) colonnes hautement facettées, 6) ruban<sup>61</sup>

## 2. La luminescence visible

Si l'on considère des nanostructures dont la taille caractéristique est supérieure à une dizaine de nanomètre, 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<sup>149</sup>. 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<sup>150</sup> ou à une surface mal définie<sup>151</sup>. Selon le type de nanostructure et la méthode de synthèse employée, on aura donc des propriétés optiques différentes, comme l'illustre la figure 1.29 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 1.30 que des nanoparticules de 5 nm, synthétisées par voie chimique<sup>152</sup>, présentent des propriétés d'émission visible différentes de celles synthétisées par voie physique<sup>153</sup>. 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.

L'évolution de la luminescence visible est importante pour les nanoparticules. La surface est en effet le siège de nombreux défauts (lacunes, liaisons pendantes, ligands...) pouvant potentiellement augmenter le rapport de la luminescence visible sur la luminescence ultra-violette. Ceci est particulièrement critique dans le cas des nanoparticules puisque le ratio surface/volume est important. Certains chercheurs ont ainsi montré une transition de la luminescence visible de nanoparticules en fonction de leur taille et de leur

forme<sup>154</sup>. D'autre part, il a été prouvé qu'à mesure que la taille des nanoparticules augmente, le rapport de la luminescence UV sur visible augmente, ce qui prouve que les défauts de surface jouent un rôle de premier plan pour la luminescence visible<sup>154</sup>.

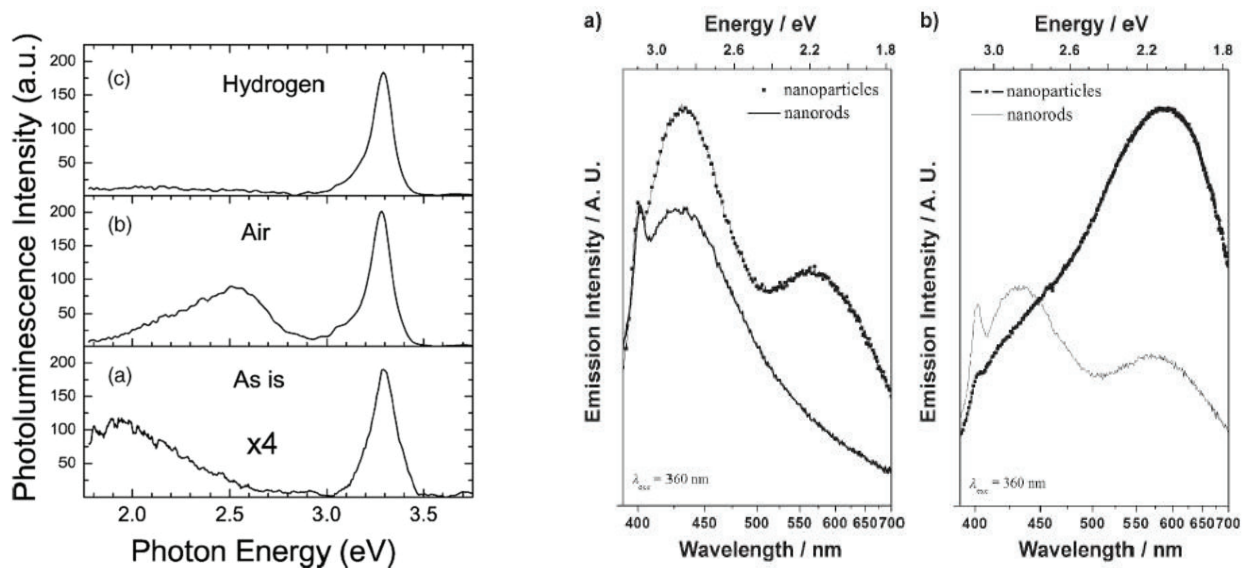


Figure 1.30 : A gauche : Luminescence de nanoparticules de 5nm synthétisées par ablation laser après différents traitements : sans traitement, recuit à l'air, ou recuit sous hydrogène. A droite : luminescence de nanoparticules et nano piliers synthétisées en chimie organométallique avec différents solvants<sup>152</sup>

La luminescence visible peut aussi être affectée par la « zone de déplétion » créée à la surface des nanoparticules. En effet, certains travaux ont montré que des nanoparticules naturellement dopées n, transfèrent des électrons à leur environnement, créant ainsi une zone de déplétion à la surface des nanoparticules de l'ordre de 5 à 10 nm<sup>154</sup>. Cette zone de déplétion peut courber les bandes de façon drastique et changer la position du niveau de Fermi. Certains défauts peuvent alors être stabilisés induisant une nouvelle luminescence dans le visible. Des chercheurs ont ainsi comparé la luminescence visible de petites nanoparticules sphériques caractérisées par un potentiel zeta élevé (surface chargée positivement due à une zone de déplétion) avec des nanocolonnes de taille plus importante mais présentant une petite zone de déplétion (faible potentiel zeta). La luminescence visible est clairement différente comme l'illustre la figure 1.31.

Certains travaux mettent aussi en évidence la luminescence visible associée à des nanoparticules colloïdales et individuelles de 5 nm de diamètre<sup>155</sup>. Afin d'y arriver, les auteurs ont excité les nanoparticules à l'aide d'un laser à 488 nm pour peupler sélectivement les défauts. L'intérêt de ne pas exciter dans l'UV est de s'affranchir de toute sorte de luminescence parasite. Le ratio signal sur bruit est alors bien meilleur. D'un point de vue technique, il est aussi bien plus simple de travailler avec des longueurs d'onde du visible que dans l'ultra-violet (problèmes de focalisation, optiques adaptées, faibles ouvertures numériques des objectifs). D'autre part, à ce jour, aucune publication ne fait état de l'observation de l'exciton d'une particule unique avec l'étude de phénomènes comme le blinking ou le bleaching. Etudier une particule unique par ses propriétés optiques dans le visible est déjà un état de l'art.

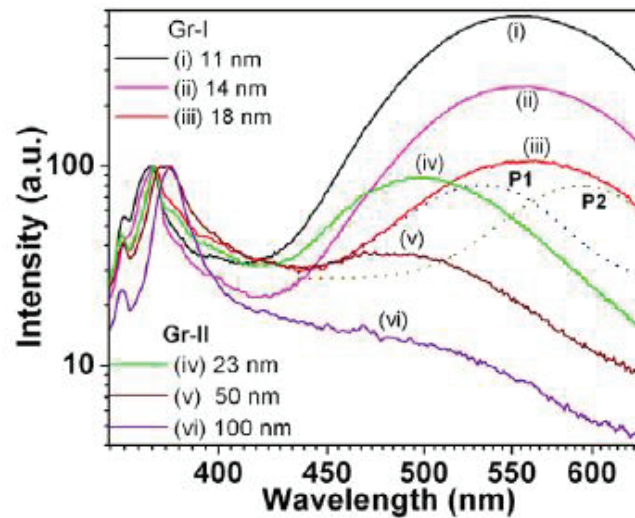


Figure 1.31 : Evolution de la luminescence visible de nanoparticules en fonction de leur taille et de leur forme (groupe 1, particules sphériques de taille inférieure à 20 nm ; groupe 2, nanocolonnes, de taille supérieure à 20 nm). La contribution P2 disparaît à la transition<sup>154</sup>

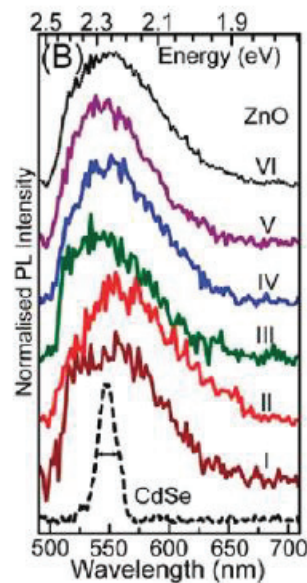


Figure 1.32 : Luminescence visible associée à des nanoparticules individuelles de ZnO<sup>155</sup>

La figure 1.32 illustre l'hétérogénéité de cette luminescence pour des nanoparticules individuelles. La bande visible est large avec un maximum situé entre 540 et 570 nm. Les auteurs avancent l'hypothèse que ce décalage est corrélé à la distribution en taille de leur nanoparticule (entre 4,4 et 5,8 nm) et donc à des confinements quantiques différents pour chaque particule. Les auteurs n'excluent cependant pas un décalage dû à des inhomogénéités dans l'environnement proche des nanoparticules pouvant influencer sur leur luminescence comme cela a été remarqué pour CdSe<sup>156,157</sup>.



# Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

Par ailleurs, la luminescence visible est un bon outil pour sonder l'état de surface des nanoparticules. La figure 1.33 illustre la modification de cette luminescence lors de la mise à l'air d'échantillons nanométriques de ZnO, auparavant placés sous vide. Ces nanoparticules ont été synthétisées par LECBD (Low Energy Cluster Deposition). Cette modification est réversible ce qui corrobore la physisorption de molécules de l'atmosphère à la surface des nanoparticules.

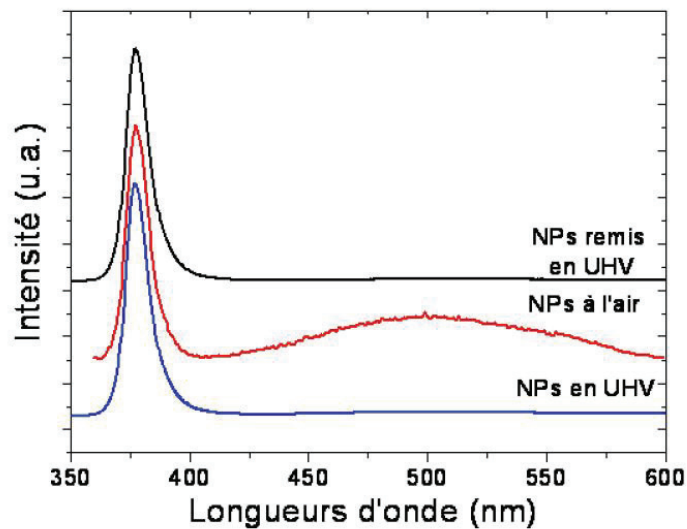


Figure 1.33 : Luminescence d'une assemblée de nanoparticules de ZnO de 18 nm de diamètre moyen stœchiométriques et cristallisées excitée par cathodoluminescence (en bas en bleu) en ultra haut vide. Les mêmes nanoparticules sont ensuite observées à l'air par photoluminescence (en rouge) puis réintroduites en UHV et à nouveau observées en cathodoluminescence (en noir)<sup>40</sup>.

### 3. Le blinking, le bleaching et l'effet Auger

La luminescence temporelle des nanoparticules est caractérisée par des propriétés bien particulières, à savoir le clignotement (« blinking ») et l'extinction ou blanchiment (« bleaching »).

Le clignotement est observé sur des nanoparticules très dispersées voir individuelles. La première mention remonte à 1996 pour des nanoparticules de CdSe<sup>158</sup>. Ce comportement se caractérise par un passage intermittent de la luminescence d'un état lumineux (« on ») à un état obscur (« off »). La figure 1.34 illustre ce phénomène pour un nanocristal unique de CdSe recouvert d'une coque de Zns et excité de manière continue.

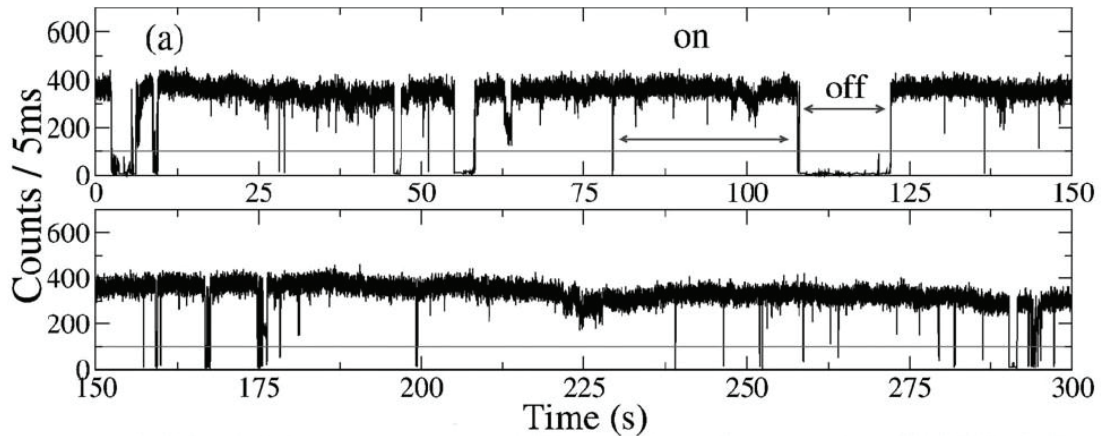


Figure 1.34 : Photoluminescence en fonction du temps d'un seul nanocrystal CdSe enrobé d'une couche de ZnS<sup>159</sup>

Sa dynamique en fonction du temps est décrite par une loi en puissance avec une distribution de probabilité d'émission du type

$$P(t) = At^{-m} \quad (1.27)$$

La moyenne des temps « on » ou « off » est cependant mal définie et dépendra du temps d'observation. L'absence de temps caractéristique prouve que le clignotement n'est pas décrit par des processus avec un seul temps de déclin. Si tel était le cas, les distributions des temps « on » et « off » seraient exponentielles. Chaque clignotement est indépendant ; par conséquent, pour une assemblée de nanoparticules en nombre suffisant, le signal se moyenne, et il est difficile d'observer un clignotement. Observer ce phénomène est donc généralement une garantie que l'on observe une particule unique ou en tout cas un petit nombre.

Plusieurs modèles sont avancés pour expliquer ce phénomène mais reposent sur le même principe à savoir l'effet Auger. Lors de la photoexcitation, le nanocrystal peut se retrouver dans un état chargé, avec un électron piégé à la surface du nanocrystal ou dans la matrice environnante. La recombinaison d'un exciton va donner lieu à un transfert d'énergie vers l'électron excité au lieu de l'émission d'un photon (cf. figure 1.35).

Tant que le nanocrystal ne récupère pas sa neutralité, il reste dans un état « off ». Varier l'environnement des nanoparticules conduit à modifier la loi en puissance de manière significative<sup>159</sup>, ce qui montre que l'environnement diélectrique est d'une importance essentielle. En effet, un environnement avec une constante diélectrique différente peut par exemple stabiliser un état chargé et augmenter la proportion des temps où la nanoparticule n'émet plus. Cela a conduit au développement de l'ingénierie de surface des nanoparticules avec des ligands adaptés dans le cas de CdSe par exemple, ou des systèmes cœur-coquille qui peuvent conduire à la disparition complète du clignotement. Ce phénomène est en effet contraignant pour d'éventuelles applications (notamment en marqueur biologique de fluorescence).



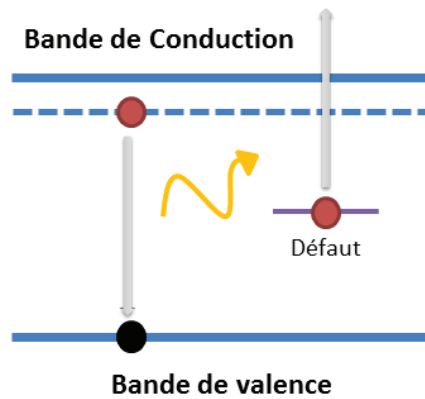


Figure 1.35 : Illustration de l'effet Auger dans les nanoparticules.

A ce jour, aucune étude ne fait état de clignotement pour des nanoparticules de ZnO individuelles. Exciter dans l'ultraviolet est en effet très contraignant, puisque le spectre est rapidement pollué par la luminescence d'impuretés ou du système de collection. Une étude, mentionnée plus haut, a cependant mis en évidence le clignotement de la luminescence visible de nanoparticules individuelles de ZnO de 5 nm de diamètre. Avec un laser à 488 nm, les chercheurs ont excité les niveaux énergétiques associés aux défauts dans le gap. L'évolution des intensités lumineuses est représentée en figure 1.36. Les nanoparticules passent successivement entre des états de luminescence « on » et « off », ceci pouvant être expliqué par la création d'états multi chargés dans les nanoparticules<sup>160,161</sup>. Le graphique 7 de la figure 1.36 illustre l'évolution temporelle d'impuretés ou de gros agrégats laquelle traduit une baisse graduelle de l'efficacité lumineuse. Le comportement est donc clairement différent et prouve que les 6 premiers graphiques sont associés à des nanoparticules individuelles.

Lors d'étude en photoluminescence, la surface des nanoparticules peut aussi subir des transformations chimiques du fait des fortes énergies mises en jeu. Réagissant avec l'atmosphère ou la matrice environnante, ces surfaces peuvent créer des centres de recombinaison non radiatifs, tuant ainsi littéralement la luminescence. La luminescence collectée par une assemblée de nanoparticules décroît alors progressivement au cours du temps. C'est le phénomène d'extinction, aussi improprement appelé blanchiment (il s'agit en réalité de noircissement), observé par ailleurs dans les nanoparticules de CdSe<sup>162</sup>. La figure 1.37 illustre le blanchiment observé pour une nanoparticule unique de CdSe en structure core-shell CdSe/ZnS (diamètre de cœur 5nm/ 4 à 7 couches atomiques de ZnS). Les puissances laser mises en jeu dans cette expérience sont typiquement de  $20\text{kW}/\text{cm}^2$  pour un laser continu émettant à 468 nm. Ce phénomène est expliqué par l'oxydation de CdSe pour former un complexe CdSe oxydé. Le cœur de CdSe diminue donc au fur et à mesure de la photoxydation, ce qui se traduit par un décalage de la luminescence vers les petites longueurs d'onde<sup>162</sup>. Cette photoxydation crée en plus des défauts de surface, lesquels sont autant de pièges non radiatifs. Le blanchiment est donc un phénomène rédhibitoire pour des applications industrielles. Afin de diminuer de cet effet, il est possible d'enrober le cœur de CdSe par une couche de ZnS. Plus la couche de ZnS est épaisse et plus le processus de blanchiment sera lent. Il est donc intéressant de développer l'ingénierie de surface des nanoparticules afin de pallier ce problème, ce qui justifie l'encapsulation de nanoparticules

## Chapitre 1 : Etat de l'art des propriétés de ZnO

de ZnO dans une matrice adaptée. ZnO est aussi connu pour sa photoxydation, notamment sous UV. Le phénomène de blanchiment est ainsi observable sur ZnO comme le montre la courbe 7 de la figure 1.36.

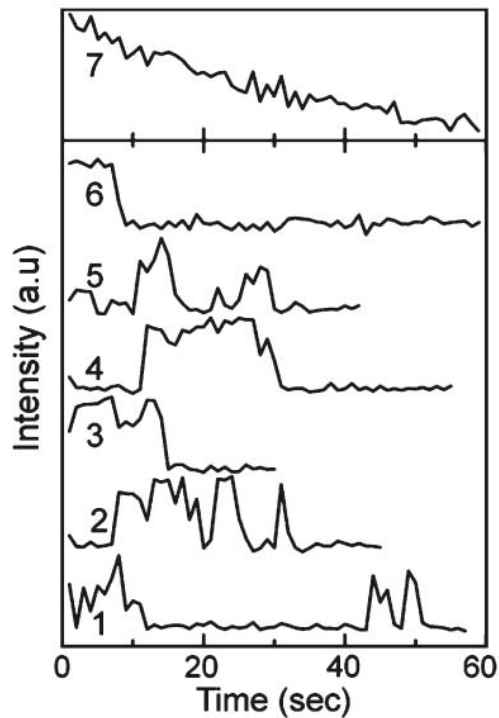


Figure 1.36 : Evolution temporelle des intensités PL sur des nanocristaux de 5nm à 6 endroits différents. Des agrégats de ZnO contenant des dizaines de nanocristaux montrent des comportements similaires ainsi que du blanchiment comme illustré sur la courbe 7<sup>159</sup>

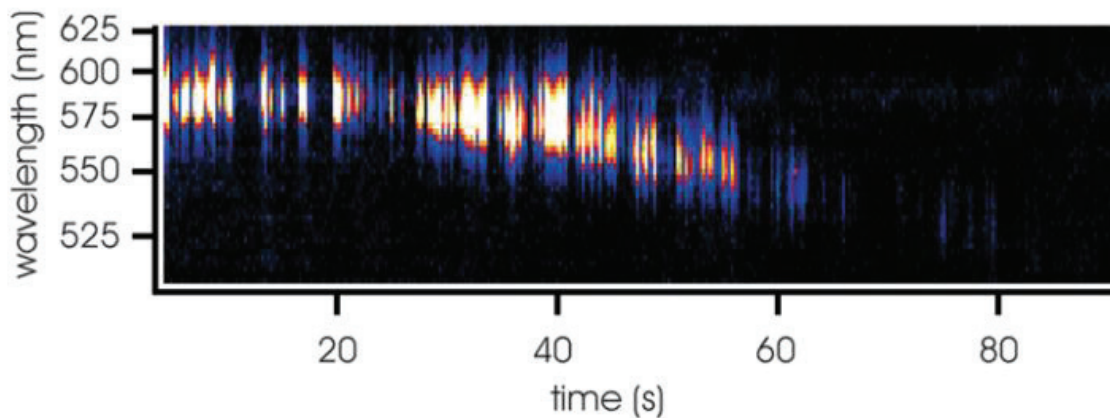


Figure 1.37 : Illustration du blanchiment d'une nanoparticule de CdSe enrobée par une couche de ZnS<sup>162</sup>

## III. Bibliographie

1. Özgür, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. Karzel, H. *et al.* Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B* **53**, 11425–11438 (1996).
3. Catti, M., Noel, Y. & Dovesi, R. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2183–2190 (2003).
4. Desgreniers, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* **58**, 14102–14105 (1998).
5. Kisi, E. H. & Elcombe, M. M. *et al.* Parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 1867–1870 (1989).
6. Jagadish, C. & Pearton, S. J. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications.* (Elsevier Science, 2011).
7. Catlow, C. R. A. & Stoneham, A. M. Ionicity in solids. *J. Phys. C Solid State Phys.* **16**, 4321 (1983).
8. Bernardini, F., Fiorentini, V. & Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev. B* **56**, R10024–R10027 (1997).
9. Noel, Y., Zicovich-Wilson, C. M., Civalieri, B., D'Arco, P. & Dovesi, R. Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Phys. Rev. B* **65**, 014111 (2001).
10. Yang, S., Cai, W., Liu, G. & Zeng, H. From Nanoparticles to Nanoplates: Preferential Oriented Connection of Ag Colloids during Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. C* **113**, 7692–7696 (2009).
11. Li, L. & Alivisatos, A. P. Origin and Scaling of the Permanent Dipole Moment in CdSe Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 097402 (2003).
12. Dal Corso, A., Posternak, M., Resta, R. & Baldereschi, A. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Phys. Rev. B* **50**, 10715–10721 (1994).
13. Bates, C. H., White, W. B. & Roy, R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* **137**, 993–993 (1962).
14. Decremps, F. *et al.* Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4820–4822 (2002).
15. Ashrafi, A. & Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102**, 071101–071101–12 (2007).
16. Ashrafi, A. & Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102**, 071101–071101–12 (2007).
17. Jaffe, J. E. & Hess, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Phys. Rev. B* **48**, 7903–7909 (1993).
18. Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z. & Hess, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Phys. Rev. B* **62**, 1660–1665 (2000).
19. Chelikowsky, J. R. An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO. *Solid State Commun.* **22**, 351–354 (1977).
20. Rössler, U. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors. *Phys. Rev.* **184**, 733–738 (1969).
21. Usuda, M., Hamada, N., Kotani, T. & van Schilfgaarde, M. All-electron GW calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **66**, 125101 (2002).
22. Ivanov, I. & Pollmann, J. Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties. *Phys. Rev. B* **24**, 7275–7296 (1981).
23. Vogel, D., Krüger, P. & Pollmann, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **52**, R14316–R14319 (1995).

24. Himpsel, F. J. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Adv. Phys.* **32**, 1–51 (1983).
25. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi B* **244**, 3027–3073 (2007).
26. Mang, A., Reimann, K. & Rübenacke, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.* **94**, 251–254 (1995).
27. Chassaing, P.-M. Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. (2009). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00406581/>>
28. Arguello, C. A., Rousseau, D. L. & Porto, S. P. S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. *Phys. Rev.* **181**, 1351–1363 (1969).
29. Serrano, J. *et al.* Phonon dispersion relations of zinc oxide: Inelastic neutron scattering and ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **81**, (2010).
30. Oshikiri, M. & Aryasetiawan, F. Band gaps and quasiparticle energy calculations on ZnO, ZnS, and ZnSe in the zinc-blende structure by the GW approximation. *Phys. Rev. B* **60**, 10754–10757 (1999).
31. Oshikiri, M. & Aryasetiawan, F. Quasiparticle Energy Calculations on II(Zn)-VI(O, S, Se) and III(Al,Ga)-V(N) Semiconductors in the Wurtzite Structure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2113–2120 (2000).
32. Yu, P. Y. & Cardona, M. |d. *Fundamentals of Semiconductors: Physics And Materials Properties.* (Springer, 2005).
33. Teke, A. *et al.* Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
34. Gu, Y., Kuskovsky, I. L., Yin, M., O'Brien, S. & Neumark, G. F. Quantum confinement in ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3833–3835 (2004).
35. Pelant, I. *Luminescence spectroscopy of semiconductors.* (Oxford University Press, 2012).
36. Thomas, D. G. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86–96 (1960).
37. Reynolds, D. C. *et al.* Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B* **60**, 2340–2344 (1999).
38. Klingshirn, C. F. *Semiconductor Optics.* (Springer, 2007).
39. Rashba, E. & Gurgenishvili, G. Edge Absorption Theory in Semiconductors. *Sov. Phys.-Solid State* **4**, 759–760 (1962).
40. Tainoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. (2012). at <[http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009\\_Tainoff\\_Dimitri.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009_Tainoff_Dimitri.pdf)>
41. Matsumoto, T. *et al.* Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1231–1233 (2002).
42. Hirai, T., Harada, Y., Hashimoto, S., Itoh, T. & Ohno, N. Luminescence of excitons in mesoscopic ZnO particles. *J. Lumin.* **112**, 196–199 (2005).
43. Gil, B. & Kavokin, A. V. Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 748 (2002).
44. Meyer, B. K. *et al.* Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **241**, 231–260 (2004).
45. Meyer, B. K., Sann, J., Lautenschläger, S., Wagner, M. R. & Hoffmann, A. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B* **76**, 184120 (2007).
46. Gutowski, J., Presser, N. & Broser, I. Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magnetooptics and excitation spectroscopy. *Phys. Rev. B* **38**, 9746–9758 (1988).
47. Rodina, A. V. *et al.* Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B* **69**, 125206 (2004).
48. Wagner, M. R. *et al.*  $\Gamma_7$  valence band symmetry related hole fine splitting of bound excitons in ZnO observed in magneto-optical studies. *Phys. Rev. B* **80**, 205203 (2009).

49. Blattner, G., Klingshirn, C., Helbig, R. & Meinel, R. The influence of a magnetic field on the ground and excited states of bound exciton complexes in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **107**, 105–115 (1981).
50. Loose, P., Rosenzweig, M. & Wöhlecke, M. Zeeman Effect of Bound Exciton Complexes in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **75**, 137–144 (1976).
51. Strassburg, M. *et al.* Identification of bound exciton complexes in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **241**, 607–611 (2004).
52. Wagner, M. R. Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields. (2010). at <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2010/2876/>
53. Thonke, K. *et al.* Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Phys. B Condens. Matter* **308**, 945–948 (2001).
54. Alves, H. *et al.* Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO. *Opt. Mater.* **23**, 33–37 (2003).
55. Bouley, J. C. *et al.* Luminescence in highly conductive n-type ZnSe. *J. Appl. Phys.* **46**, 3549–3555 (1975).
56. Dingle, R. Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 579–581 (1969).
57. Liu, M., Kitai, A. H. & Mascher, P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J. Lumin.* **54**, 35–42 (1992).
58. Ziegler, E., Heinrich, A., Oppermann, H. & Stöver, G. Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals. *Phys. Status Solidi* **66**, 635–648 (1981).
59. Hagemark, K. I. Defect structure of Zn-doped ZnO. *J. Solid State Chem.* **16**, 293–299 (1976).
60. Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D. & Van de Walle, C. G. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
61. Djurišić, A. B. & Leung, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006).
62. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
63. Djurišić, A. B. *et al.* Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103107–103107–3 (2006).
64. Van Dijken, A., Meulenkaamp, E. A., Vanmaekelbergh, D. & Meijerink, A. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. *J. Lumin.* **90**, 123–128 (2000).
65. Rakshit, S. & Vasudevan, S. Trap-State Dynamics in Visible-Light-Emitting ZnO:MgO Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4531–4537 (2008).
66. Chakrabarti, S., Ganguli, D. & Chaudhuri, S. Excitonic and defect related transitions in ZnO–SiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by sol-gel technique. *Phys. Status Solidi* **201**, 2134–2142 (2004).
67. Irimpan, L., Nampoore, V. P. N., Radhakrishnan, P., Deepthy, A. & Krishnan, B. Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO. *J. Appl. Phys.* **102**, 063524–063524–6 (2007).
68. Cox, R. T. *et al.* Exchange broadened, optically detected ESR spectra for luminescent donor-acceptor pairs in Li doped ZnO. *Solid State Commun.* **25**, 77–80 (1978).
69. Dierre, B., Yuan, X. L., Ohashi, N. & Sekiguchi, T. Effects of specimen preparation on the cathodoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **103**, 083551–083551–5 (2008).
70. Korona, K. P. *et al.* Luminescence Of A New Material: GaN Grown On NdGaO<sub>3</sub>. *MRS Online Proc. Libr.* **482**, null–null (1997).
71. Segall, B. & Mahan, G. D. Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors. *Phys. Rev.* **171**, 935–948 (1968).
72. Gross, E., Permogorov, S. & Razbirin, B. Free exciton motion in crystals and exciton-phonon interaction. *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1647–1651 (1966).
73. Gross, E. F., Permogorov, S. A. & Razbirin, B. S. Annihilation of excitons and exciton-phonon interaction. *Sov. Phys. Uspekhi* **14**, 104 (1971).



74. Viswanath, A. K. *et al.* Photoluminescence studies of excitonic transitions in GaN epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **84**, 3848–3859 (1998).
75. Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* **34**, 149–154 (1967).
76. Manoogian, A. & Leclerc, A. Determination of the dilation and vibrational contributions to the energy band gaps in germanium and silicon. *Phys. Status Solidi B* **92**, K23–K27 (1979).
77. Viña, L., Logothetidis, S. & Cardona, M. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Phys. Rev. B* **30**, 1979–1991 (1984).
78. Zhang, X. B., Taliercio, T., Kolliakos, S. & Lefebvre, P. Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 7053 (2001).
79. Minami, T., Sato, H., Nanto, H. & Takata, S. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L781–L784 (1985).
80. Neumark, G. F. Achievement of well conducting wide band-gap semiconductors: Role of solubility and of nonequilibrium impurity incorporation. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1800–1803 (1989).
81. Chadi, D. J. Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe wide-band-gap semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 534–537 (1994).
82. Zhang, S. B., Wei, S.-H. & Zunger, A. Microscopic Origin of the Phenomenological Equilibrium ‘Doping Limit Rule’ in n-Type III-V Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1232–1235 (2000).
83. Zhang, S. B., Wei, S.-H. & Zunger, A. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI<sub>2</sub> compounds. *J. Appl. Phys.* **83**, 3192–3196 (1998).
84. Laks, D. B., Van de Walle, C. G., Neumark, G. F. & Pantelides, S. T. Acceptor doping in ZnSe versus ZnTe. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1375–1377 (1993).
85. Lany, S. & Zunger, A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045501 (2007).
86. McCluskey, M. D. & Jokela, S. J. Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **106**, 071101 (2009).
87. Van de Walle, C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. *Phys. B Condens. Matter* **308–310**, 899–903 (2001).
88. Myong, S. Y., Baik, S. J., Lee, C. H., Cho, W. Y. & Lim, K. S. Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) as New Doping Material. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1078–L1081 (1997).
89. Ataev, B. M., Bagamadova, A. M., Djabrailov, A. M., Mamedov, V. V. & Rabadanov, R. A. Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD. *Thin Solid Films* **260**, 19–20 (1995).
90. Ko, H. J. *et al.* Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3761–3763 (2000).
91. Sernelius, B. E., Berggren, K.-F., Jin, Z.-C., Hamberg, I. & Granqvist, C. G. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B* **37**, 10244–10248 (1988).
92. Walukiewicz, W. Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors. *Phys. Rev. B* **50**, 5221–5225 (1994).
93. Van de Walle, C. G., Laks, D. B., Neumark, G. F. & Pantelides, S. T. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe. *Phys. Rev. B* **47**, 9425–9434 (1993).
94. Minegishi, K. *et al.* Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1453–L1455 (1997).
95. Look, D. C. *et al.* Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830–1832 (2002).
96. Li, X. *et al.* Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. in *Pap. 49th Int. Symp. Am. Vac. Soc.* **21**, 1342–1346 (AVS, 2003).
97. Wang, J. *et al.* Epitaxial growth of NH<sub>3</sub>-doped ZnO thin films on  $\langle 0\ 2\ 2\ 4 \rangle$  oriented sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **255**, 293–297 (2003).

98. Liang, H. W. *et al.* P-type ZnO thin films prepared by plasma molecular beam epitaxy using radical NO. *Phys. Status Solidi* **202**, 1060–1065 (2005).
99. Wei, Z. P. *et al.* Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042113–042113–3 (2007).
100. Wang, C., Ji, Z., Liu, K., Xiang, Y. & Ye, Z. p-Type ZnO thin films prepared by oxidation of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> thin films deposited by DC magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth* **259**, 279–281 (2003).
101. Lin, C.-C., Chen, S.-Y., Cheng, S.-Y. & Lee, H.-Y. Properties of nitrogen-implanted p-type ZnO films grown on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5040–5042 (2004).
102. Yamamoto, T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin Solid Films* **420–421**, 100–106 (2002).
103. Tsukazaki, A. *et al.* Systematic examination of carrier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 235–237 (2002).
104. Iwata, K., Fons, P., Yamada, A., Matsubara, K. & Niki, S. Nitrogen-induced defects in ZnO : N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *J. Cryst. Growth* **209**, 526–531 (2000).
105. Perkins, C. L., Lee, S.-H., Li, X., Asher, S. E. & Coutts, T. J. Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **97**, 034907–034907–7 (2005).
106. Lee, E.-C., Kim, Y.-S., Jin, Y.-G. & Chang, K. J. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Phys. Rev. B* **64**, 085120 (2001).
107. Limpijumnong, S., Li, X., Wei, S.-H. & Zhang, S. B. Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>: Their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 211910–211910–3 (2005).
108. Xiu, F. X. *et al.* High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152101–152101–3 (2005).
109. Park, C. H., Zhang, S. B. & Wei, S.-H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Phys. Rev. B* **66**, 073202 (2002).
110. Lee, W.-J., Kang, J. & Chang, K. J. Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO. *Phys. Rev. B* **73**, 024117 (2006).
111. Heo, Y. W., Park, S. J., Ip, K., Pearton, S. J. & Norton, D. P. Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1128–1130 (2003).
112. Ryu, Y. *et al.* Synthesis of p-type ZnO films. *J. Cryst. Growth* **216**, 330–334 (2000).
113. Ryu, Y. R., Lee, T. S. & White, H. W. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 87–89 (2003).
114. ISOLDE Collaboration *et al.* Direct Evidence for As as a Zn-Site Impurity in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 215503 (2005).
115. Meyer, B. K., Hofstaetter, A. & Laguta, V. V. Tunneling phenomena of trapped holes in ZnO: Li. *Phys. B Condens. Matter* **376–377**, 682–685 (2006).
116. Meyer, B. K., Sann, J., Hofmann, D. M., Neumann, C. & Zeuner, A. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S62 (2005).
117. Wardle, M. G., Goss, J. P. & Briddon, P. R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping. *Phys. Rev. B* **71**, 155205 (2005).
118. Lee, E.-C. & Chang, K. J. Possible p-type doping with group-I elements in ZnO. *Phys. Rev. B* **70**, 115210 (2004).
119. Barnes, T. M., Olson, K. & Wolden, C. A. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112112–112112–3 (2005).
120. Yao, B. *et al.* Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **99**, 123510–123510–5 (2006).
121. Wang, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **64**, 33–71 (2009).

122. Niederberger, M. & Cölfen, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3271 (2006).
123. Cölfen, H. & Mann, S. Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2350–2365 (2003).
124. Cölfen, H. & Antonietti, M. Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5576–5591 (2005).
125. Liu, Y., Shi, J., Peng, Q. & Li, Y. Self-assembly of ZnO nanocrystals into nanoporous pyramids: high selective adsorption and photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.* **22**, 6539–6541 (2012).
126. Liu, Y. *et al.* Directly Assembling Ligand-Free ZnO Nanocrystals into Three-Dimensional Mesoporous Structures by Oriented Attachment. *Inorg. Chem.* **50**, 5841–5847 (2011).
127. Pacholski, C., Kornowski, A. & Weller, H. Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1188–1191 (2002).
128. Liu, X., Jin, Z., Liu, Z., Yu, K. & Bu, S. Nanostructured ZnO films obtained by a basic erosion method. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8668–8672 (2006).
129. Dong-Feng Zhang, L.-D. S. Attachment-driven morphology evolution of rectangular ZnO nanowires. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8786–90 (2005).
130. Li, D. *et al.* Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science* **336**, 1014–1018 (2012).
131. Yang, M., Pang, G., Li, J., Jiang, L. & Feng, S. Preparation of ZnO Nanowires in a Neutral Aqueous System: Concentration Effect on the Orientation Attachment Process. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3818–3822 (2006).
132. Lim, T. H. *et al.* Real-Time TEM and Kinetic Monte Carlo Studies of the Coalescence of Decahedral Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **3**, 3809–3813 (2009).
134. Huang, F., Gilbert, B., Zhang, H. & Banfield, J. F. Reversible, Surface-Controlled Structure Transformation in Nanoparticles Induced by an Aggregation State. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155501 (2004).
135. Fang, X. *et al.* ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 175–287 (2011).
136. Schliehe, C. *et al.* Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment. *Science* **329**, 550–553 (2010).
137. Van Huis, M. A. *et al.* Low-Temperature Nanocrystal Unification through Rotations and Relaxations Probed by in *in situ* Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* **8**, 3959–3963 (2008).
138. Schapotschnikow, P., van Huis, M. A., Zandbergen, H. W., Vanmaekelbergh, D. & Vlugt, T. J. H. Morphological Transformations and Fusion of PbSe Nanocrystals Studied Using Atomistic Simulations. *Nano Lett.* **10**, 3966–3971 (2010).
139. Frandsen, C. *et al.* Oriented attachment and exchange coupling of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Phys. Rev. B* **72**, 214406 (2005).
140. Penn, R. L. & Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* **281**, 969–971 (1998).
141. Lu, Q., Zeng, H., Wang, Z., Cao, X. & Zhang, L. Design of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod-bundles: imperfect oriented attachment. *Nanotechnology* **17**, 2098–2104 (2006).
142. Halder, A. & Ravishankar, N. Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Adv. Mater.* **19**, 1854–1858 (2007).
143. Ryan, K. M., Mastroianni, A., Stancil, K. A., Liu, H. & Alivisatos, A. P. Electric-Field-Assisted Assembly of Perpendicularly Oriented Nanorod Superlattices. *Nano Lett.* **6**, 1479–1482 (2006).
144. Noel, Y., Zicovich-Wilson, C. M., Civalieri, B., D'Arco, P. & Dovesi, R. Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Phys. Rev. B* **65**, 014111 (2001).



145. Bernardini, F., Fiorentini, V. & Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev. B* **56**, R10024–R10027 (1997).
146. Shim, M. & Guyot-Sionnest, P. Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **111**, 6955 (1999).
147. Viswanatha, R. *et al.* Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **14**, 661 (2004).
148. Hong, S., Joo, T., Park, W. I., Jun, Y. H. & Yi, G.-C. Time-resolved photoluminescence of the size-controlled ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4157–4159 (2003).
149. Børseth, T. M. *et al.* Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262112–262112–3 (2006).
150. Garces, N. Y. *et al.* Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 622–624 (2002).
151. Li, D. *et al.* Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1601–1603 (2004).
152. Kahn, M. L. *et al.* Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **7**, 2392–2397 (2006).
153. I Ozerov, M. A. Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.* 242–248 (2003).
154. Ghosh, M. & Raychaudhuri, A. K. Shape transition in ZnO nanostructures and its effect on blue-green photoluminescence. *Nanotechnology* **19**, 445704 (2008).
155. Layek, A., De, S., Thorat, R. & Chowdhury, A. Spectrally Resolved Photoluminescence Imaging of ZnO Nanocrystals at Single-Particle Levels. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1241–1247 (2011).
156. Empedocles, S. & Bawendi, M. Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallites. *Accounts Chem. Res.* **32**, 389–396 (1999).
157. Dias, E. A., Grimes, A. F., English, D. S. & Kambhampati, P. Single Dot Spectroscopy of Two-Color Quantum Dot/Quantum Shell Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14229–14232 (2008).
158. Nirmal, M. *et al.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **383**, 802–804 (1996).
159. Gomez, D. E., Califano, M. & Mulvaney, P. Optical properties of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4989 (2006).
160. Wang, S. *et al.* Blinking Statistics Correlated with Nanoparticle Number. *Nano Lett.* **8**, 4020–4026 (2008).
161. Crouch, C. H. *et al.* Facts and Artifacts in the Blinking Statistics of Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.* **10**, 1692–1698 (2010).
162. Van Sark, W. G. J. H. M. *et al.* Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8281–8284 (2001).



## Chapitre 2 :

## Outils expérimentaux





### Sommaire

<b>I. Synthèse des nanoparticules par LECBD .....</b>	<b>63</b>
A. Présentation de la technique .....	63
B. Thermodynamique du jet supersonique .....	65
C. La phase de germination .....	67
1. Initiation de la germination .....	67
2. Synthèse hors équilibre .....	69
3. La phase d'accrétion .....	71
D. Distribution en taille .....	72
E. Tri en taille .....	73
F. Enrobage en matrice .....	75
<b>II. La microscopie électronique à transmission .....</b>	<b>76</b>
A. Principe.....	76
B. Le mode image .....	78
C. Le mode diffraction.....	79
D. Le mode haute résolution (HRTEM) .....	80
E. Le mode à balayage (STEM).....	80
F. Analyse chimique par EDS .....	81
<b>III. La cathodoluminescence .....</b>	<b>82</b>
<b>IV. La microscopie confocale .....</b>	<b>83</b>
<b>V. Bibliographie .....</b>	<b>86</b>



Nous détaillons dans cette partie les différents moyens d'étude utilisés dans ce travail en précisant leur principe, limites et domaine de validité. Nous parlerons aussi bien des techniques de synthèse des nanoparticules, que des méthodes d'observation, tels que la photoluminescence par illumination confocale, la cathodoluminescence, la microscopie à balayage.

### I. Synthèse des nanoparticules par LECBD

#### A. Présentation de la technique

La plateforme lyonnaise de recherche sur les agrégats (PLYRA) s'est dotée de trois chambres de synthèse d'agrégats, fonctionnant chacune sur le même principe. L'une d'entre elles permet en outre d'effectuer un tri en masse des agrégats. La LECBD se caractérise par une double spécificité : elle permet premièrement de synthétiser des nanoparticules par voie physique, donc en s'affranchissant des impuretés et ligands fixés sur les agrégats, fait inhérent aux méthodes chimiques. L'autre spécificité principale est « l'effet mémoire ». En effet, avec cette méthode, les agrégats sont déposés sur un substrat avec une énergie cinétique bien inférieure à l'énergie de liaisons entre les atomes composant l'agrégat. La nanoparticule conserve donc la forme et les propriétés immédiatement acquises après sa formation.

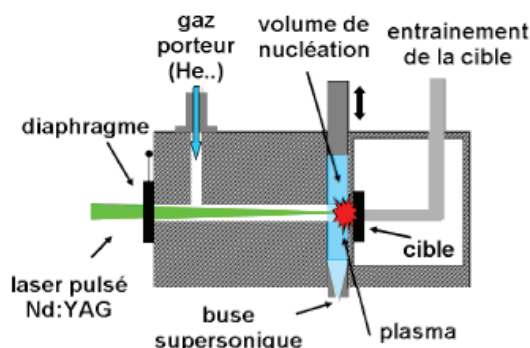


Figure 2.1 : Schéma illustrant la chambre source où se déroulent la germination et l'accrétion

Le principe de synthèse est le suivant. Une cible\* de ZnO pur (à 99.999%) est vaporisée dans la chambre source (Figure 2.1) par une source laser Nd : YAG fonctionnant à 532 nm sur des impulsions de 10 ns à 200 mW avec un taux de répétition de 20Hz. Le plasma d'atomes formé par cette pulvérisation laser est ensuite refroidi par le biais d'un gaz porteur inerte, l'hélium (ou l'argon). Les atomes chauds composant le plasma se condensent et forment alors des gouttelettes de matière de la même façon que des gouttes d'eau dans un cumulo nimbus. Ce processus appelé germination est décrit par la théorie de la nucléation homogène. Une fois les germes stabilisés, ils subissent une détente adiabatique au travers d'une buse (cf. Figure 2.1) frontière entre la chambre source pressurisée à quelques dizaines

\* La cible est obtenue par frittage à haute pression suivi d'un recuit à 800°C pendant 8h sous air

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

de millibars et une autre chambre qui la contient (nommée « génératrice de particules » sur la figure 2.2) placée sous un vide poussé (quelques  $10^{-6}$  mbar) puis une chambre de dépôt placée elle aussi sous un vide poussé (quelques  $10^{-7}$  mbar). Ce phénomène est décrit par la thermodynamique des jets moléculaires supersoniques. Lors de cette détente, des atomes se collent aux germes pour former des agrégats de plus en plus gros : c'est la phase d'accrétion. La synthèse s'accompagne donc d'un refroidissement brutal assuré par le fort gradient de pression à la sortie de la buse d'une part et la présence du gaz porteur d'autre part. Les vitesses de trempe sont alors très élevées, estimées de l'ordre de  $10^8$  K/s. Grâce à de telles vitesses, la synthèse se déroule hors équilibre thermodynamique.

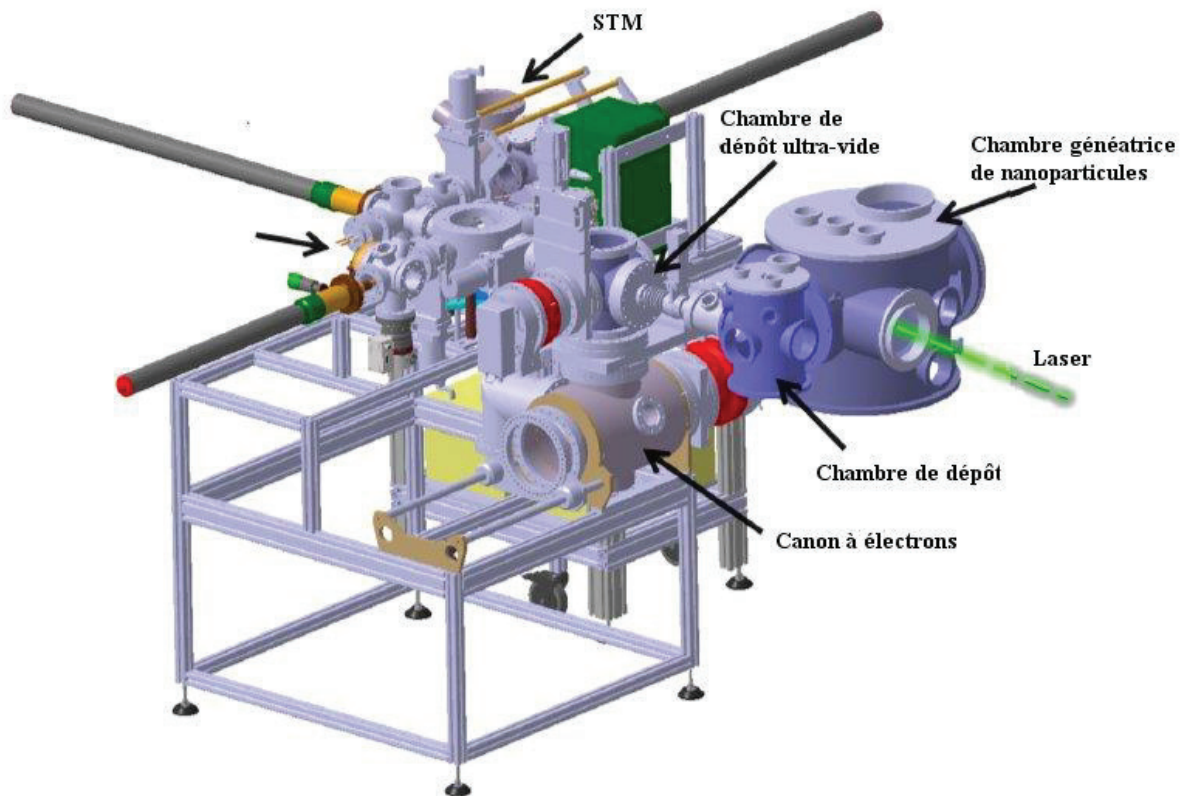


Figure 2.2: Illustration d'une des sources du PLYRA dans son ensemble<sup>1</sup>. Le bloc source décrit en figure 2.1 est placé à l'intérieur de la chambre génératrice de nanoparticules

Le gaz inerte injecté dans la chambre source (cf. figure 2.1) va subir une détente adiabatique ce qui a pour conséquence la formation d'un jet supersonique. L'intérêt est d'assurer un refroidissement brutal du système, ingrédient indispensable à la synthèse de nanoparticules en phase gazeuse que nous discuterons plus en détail dans le prochain paragraphe. Le fait de travailler hors équilibre thermodynamique va permettre aussi à ZnO d'obtenir une meilleure stoechiométrie, et ce résultat sera aussi discuté par la suite.

### B. Thermodynamique du jet supersonique

La thermodynamique permet de décrire rigoureusement la physique des jets moléculaires supersoniques. Le problème peut cependant rapidement devenir très complexe. Nous nous appuyerons donc sur un modèle simple pour en tirer des conclusions qualitatives. Nous supposons donc un flux stationnaire s'écoulant à travers un diaphragme (la buse) placé en  $z=0$  (cf. figure 2.3) zone frontière entre la chambre source (figure 2.1) et l'intérieur de la chambre « génératrice de particule » (cf. figure 2.2). Un fort gradient de pression existe entre ces deux zones. La buse est assimilée à une tuyère de Laval (d'où son nom de buse de Laval). Typiquement, la pression  $P_0$  dans la chambre source loin de la buse est de l'ordre de la dizaine de mbar et la pression résiduelle dans la chambre « Génératrice de particules » (cf. figure 2.2) se situe autour de  $10^{-6}$  mbar. Par simplicité, le système est modélisé par une tuyère convergente-divergente. On considère un flux continu de gaz au niveau de la buse avec un libre parcours moyen  $\lambda_z \ll D(z)$ ,  $D(z)$  étant le diamètre de la tuyère en fonction de  $z$  (cf. figure 2.3). La thermalisation est donc assurée. En tout point, il est possible de définir une température, une densité, une pression et une vitesse grâce à l'hypothèse de l'équilibre local. On considérera ensuite que les quantités hydrodynamiques sont les mêmes en tout point d'une surface perpendiculaire aux lignes de courant, lesquelles épousent la forme de la tuyère. Ces grandeurs hydrodynamiques ne dépendent donc que de la composante  $z$ . De plus, étant donné la rapidité de la détente, cette dernière est isentropique. Enfin, la viscosité du gaz est négligée.

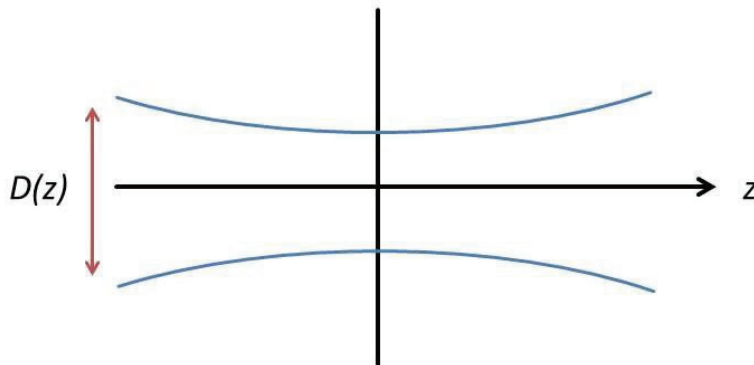


Figure 2.3: Vue schématique d'une tuyère de Laval pour modéliser une buse

Le nombre de Mach s'écrit alors

$$m(z) = \frac{v(z)}{c(z)} = \frac{v(z)}{\sqrt{\frac{\gamma k_B T(z)}{M}}} \quad (2.1)$$

avec  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ,  $v(z)$  la vitesse d'écoulement et  $c(z)$  la vitesse du son à la coordonnée  $z$ . Lors de la détente du gaz, la densité  $n(z)$ , la pression  $P(z)$  et la température  $T(z)$  diminuent fortement, permettant ainsi au jet d'être supersonique ( $v(z) > c(z)$ ). On peut montrer grâce aux hypothèses formulées en préliminaire que les principales grandeurs thermodynamiques s'écrivent comme



## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

---

$$T(z) = T_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} m(z)^2 \right]^{-1} \quad (2.2)$$

$$n(z) = n_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} m(z)^2 \right]^{-\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (2.3)$$

$$P(z) = P_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} m(z)^2 \right]^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.4)$$

$$v(z) = \sqrt{\frac{\gamma k_B T_0}{M} \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} m(z)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}} \quad (2.5)$$

avec  $T_0, n_0, P_0$  correspondant à la température, la densité de particules et la pression dans la chambre source suffisamment loin de la buse.

Si l'on fait tendre  $m(z) \rightarrow \infty$  alors  $n(z), T(z)$  et  $P(z)$  tendent vers 0 et  $v(z)$  tend vers une vitesse limite  $v_{max}$  avec

$$v_{max} = \sqrt{\frac{\gamma k_B T_0}{M} \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)^{-\frac{1}{2}}} = c_0 \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

avec  $c_0$  la vitesse du son dans la chambre source. Dans ce cas idéal, l'énergie cinétique du gaz est alors concentrée sur un seul degré de liberté. Ce cas limite est cependant inatteignable, puisqu'il existera toujours un vide résiduel non nul lié aux pompes. La viscosité non nulle du gaz est aussi un paramètre limitant. Une question intéressante serait de déterminer à quel moment la détente se termine. En effet,  $z \rightarrow \infty$  est une approximation qui n'a pas beaucoup de sens puisqu'alors l'hypothèse de départ  $\lambda_z \ll D(z)$  ne serait plus valable. Le régime serait alors moléculaire sans collision et donc sans refroidissement. On peut donc considérer la détente comme finie lorsque  $\lambda_z \approx D(z)$ . On peut montrer dans ce cas que le nombre de Mach final s'écrit comme

$$m_F \propto [n_0 D(0)]^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (2.7)$$

avec  $n_0$  la densité de particules dans la chambre source loin de la buse et  $D(0)$  le diamètre de la buse en  $z=0$  (en ce point, le diamètre est minimal, cf. figure 2.3). Cette équation est intéressante car d'une manière générale, la quantité  $n_0 D(0)^2$  est proportionnelle au flux de particules et est donnée par la capacité de pompage de l'expérience. Ainsi

$$n_0 D(0)^2 = cste \quad (2.8)$$

Donc

$$n_0 D(0) = \frac{cste}{D(0)} \quad (2.9)$$

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

Plus le diamètre de la buse est petit et plus le nombre de mach sera grand à capacité de pompage donné. Ceci est intéressant car d'après l'équation (2.2), la température finale sera alors d'autant plus basse. Il s'agit donc d'utiliser un petit diamètre de buse et une densité  $n_0$  (ou similairement une pression  $P_0$ ) dans la chambre source la plus grande possible. Typiquement, le diamètre est compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et  $P_0$  correspond à quelques dizaines de mbar.

Grâce à l'équation 2.2, on déduit la température

$$T_f = T_0 \left[ 1 + \frac{\gamma - 1}{2} m_F^2 \right]^{-1} \quad (2.10)$$

Avec un gaz tel que l'Hélium,  $T_f < 1 \text{ K}$ . Comme dit précédemment, la pression à l'extérieur de la buse dans la chambre « Génératrice de particules » n'est pas nulle. Il existe un vide résiduel qui, à l'image d'un avion de chasse dépassant le mur du son, va entraîner l'apparition d'une onde de choc. Ceci peut donc compromettre la stabilité du jet supersonique, par l'apparition de turbulences avec comme conséquence le réchauffement du jet. Pour pallier ce problème, un écorceur fait office de frontière entre la chambre « Génératrice de particules » et la chambre de dépôt (cf. figure 2.2) placée dans un vide poussé. L'écorceur va alors filtrer le flux laminaire central du jet (cf. figure 2.4). Sa forme est cependant critique et doit former une exponentielle pour ne pas perturber l'hydrodynamique du jet. Typiquement, l'écorceur doit être placé à quelques centimètres de la sortie de la buse.

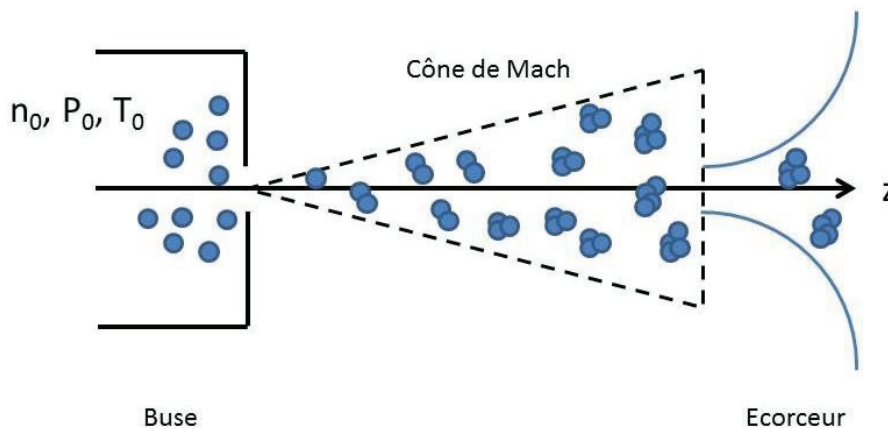


Figure 2.4: Un écorceur est placé en sortie de la buse pour recueillir le flux laminaire au centre du cône de Mach

### C. La phase de germination

#### 1. Initiation de la germination

La détente supersonique que nous venons de décrire a une influence primordiale sur la phase de germination. Il est important d'explicitier un paramètre clé lors de la synthèse de nanoparticules, évoqué au chapitre 1, à savoir la sursaturation. Pour des synthèses en voie

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

chimique, en solution, la sursaturation décrit le ratio entre la concentration en précurseurs (les entités chimiques qui vont former les germes lors de la nucléation) et leur concentration à l'équilibre thermodynamique. Si cette quantité devient supérieure à 1, le milieu n'est plus à l'équilibre thermodynamique et la nucléation peut commencer. Pour une condensation en phase gazeuse, comme tel est le cas de la LECBD, la sursaturation s'écrit comme

$$S = \frac{p}{p^\infty} \quad (2.11)$$

avec  $p$ , la pression du gaz lors de la détente supersonique et  $p^\infty$  la pression de saturation du gaz à l'équilibre. En modélisant la condensation comme une suite de transformations thermodynamiques virtuelles, il est possible d'obtenir l'évolution de  $S$  avec la température dans le gaz.

$$\ln S = \ln \left( \frac{p}{p^\infty} \right) = \frac{2\gamma \cdot V_m}{k_B \cdot T \cdot r} \quad (2.12)$$

$V_m$  est le volume molaire,  $T$  la température dans le jet et  $r$  le rayon de Kelvin ou encore le rayon critique pour lequel la gouttelette ne grossira pas ou ne s'évaporer pas. Plus la température est basse et meilleure est la sursaturation. Ceci est bien illustré sur la figure 2.5. Ce graphique illustre l'évolution en fonction de la température de la pression de saturation donnée par l'équation de Clapeyron ainsi que l'évolution de la pression du gaz lors de sa détente isentropique. Le rapide refroidissement de la détente isentropique permet ainsi au ratio  $S$  d'être supérieur à 1, ce qui physiquement signifie que la nucléation peut s'initier.

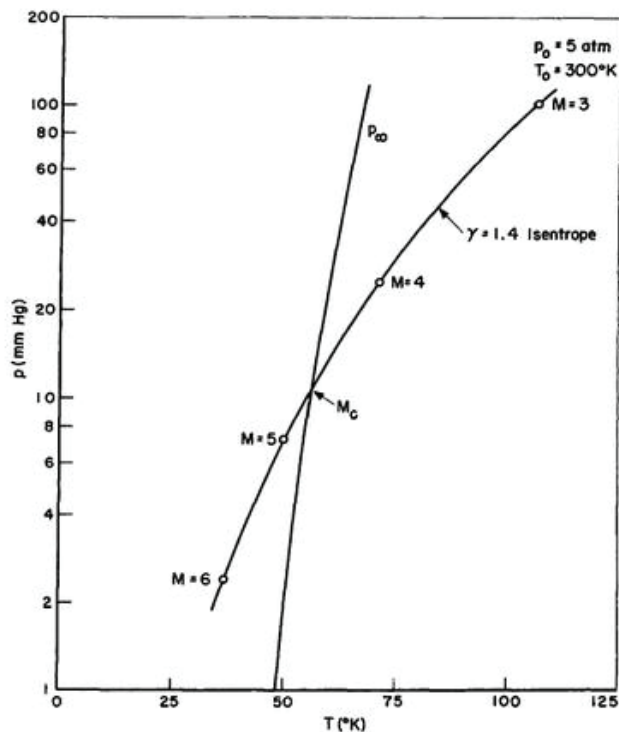


Figure 2.5: Evolution de la pression d'un gaz parfait lors d'une détente isentropique avec la température dans le jet. Cette évolution est comparée à la pression de saturation donnée par l'équation de Clapeyron.  $M$  représente le nombre de Mach

### 2. Synthèse hors équilibre

Les principales conséquences d'une synthèse hors équilibre interviennent lors des premières étapes de la nucléation, à savoir la phase 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 y'a donc une compétition entre stabilisation et dissociation, comme l'illustre l'équation (2.13) pour deux atomes quelconques A et B.



où  $(AB)^*$  est le complexe dans son état excité. Supposons l'état énergétique  $(AB)$  défini par le minimum d'un puits de potentiel et  $E_b$  l'énergie de barrière à fournir au complexe pour le dissocier. Cette énergie de barrière est d'autant plus faible que le complexe  $(AB)^*$  est excité, ce qui augmente ainsi sa probabilité de dissociation. La stabilisation des complexes est donc un paramètre clé pour augmenter leur durée de vie et engendrer une nucléation. Cette stabilisation peut se faire le biais de collisions avec un gaz porteur. A chaque collision, les atomes du gaz porteur repartiront avec une part d'énergie prise aux complexes excités leur permettant de se stabiliser. 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. Ainsi, l'utilisation d'un gaz porteur lourd entraînera la création de nombreux germes et par suite de grosses nanoparticules. De même, plus un gaz est froid (détente adiabatique) et plus le complexe excité sera stabilisé. La température du gaz est donc un autre paramètre clé ce qui justifie une nouvelle fois l'intérêt d'une détente adiabatique.

Il est bien connu que lors de la synthèse de matériaux oxydes covalents comme ZnO, la stœchiométrie nominale n'est que rarement respectée. Pour illustrer ce phénomène, considérons la première étape de la croissance des nanoparticules. Nous avons alors



Notons la présence double de la réaction de formation de ZnO. Les réactions de ce type sont en effet deux fois plus nombreuses dans le milieu réactionnel comparé aux formations de  $O_2$  et  $Zn_2$ .

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

---

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  correspondent ici aux taux de création des dimères formés qui pourront être dissociés en fonction des coefficients  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $d_0$  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 ( $d = 1$  ;  $d_0 = 0$ ) et sera pompée hors de la réaction, tandis que la molécule  $Zn_2$ , faiblement liée, possède un temps de vie très court et se dissociera ( $a = 0$  ;  $a_0 = 1$ ), introduisant un excès de Zn dans la suite de la réaction.

Les énergies de liaison de ces deux complexes sont trop petite ( $Zn_2$ ) et trop grande ( $O_2$ ) pour que leur stabilisation soit notablement modifiée grâce aux collisions avec un gaz porteur. Le fait de se placer hors équilibre thermodynamique n'aura aucune influence sur ces réactions. 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  $b_0 = c_0 = 0,5$ , ce qui n'est pas le cas de la LECBD où  $b_0 = c_0 = 0$ . 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. La dissociation de la molécule de ZnO à l'équilibre réintroduit un atome d'oxygène lequel va se recombinaison 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 stœchiométrie de ce type d'échantillon en sera alors logiquement améliorée.

Par itération, il est possible de calculer approximativement la stœchiométrie 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 stœchiométrie de  $Zn_4O$ . Des calculs plus poussés ont été réalisés en tenant compte des sections efficaces de collisions, de la taille des atomes etc... Les résultats de ces calculs<sup>2</sup> donnent  $Zn_{3,85}O$  ce qui n'est pas très éloigné des résultats du modèle simplifié. Nous allons maintenant déterminer la stœchiométrie dans le cas d'une synthèse hors équilibre. Le collage des molécules de ZnO étant irréversible dans ce cas, il n'y a pas de perte d'atome d'oxygène. En prenant en compte les sections efficaces, la stœchiométrie est proche  $ZnO_{0,46}$ , ce qui est très proche de celle 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 nanoparticules 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 stœchiométrie  $ZnO_x$  de particules synthétisées à l'équilibre thermodynamique ( $x = 0,26$ ) et hors équilibre thermodynamique ( $x = 0,5$ ). Ces résultats nous indiquent qu'il est possible d'améliorer la stœchiométrie lors d'une synthèse hors équilibre, même si celle-ci est loin d'être optimale.

Afin d'optimiser cette stœchiométrie, il est possible d'injecter du dioxygène lors de cette phase de nucléation. De précédents travaux de Dimitri Tainoff<sup>2</sup> ont conclu qu'un mélange de dioxygène et d'un gaz inerte comme l'Hélium avec une proportion 1 :4 était suffisant pour obtenir la stœchiométrie optimale pour ZnO. Il est néanmoins possible de

modifier celle-ci en modifiant les pressions partielles en dioxygène et hélium.

### 3. La phase d'accrétion

Une fois la germination assurée, les particules vont pouvoir grossir grâce au processus d'accrétion. Par collision les germes vont se coller entre eux. On peut ainsi exprimer le nombre de noyaux à N atomes par unité de temps comme

$$\frac{dX_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{i,j} X_i X_j - X_n \sum_i a_{i,j} X_i \quad (2.18)$$

avec  $X_i$  le nombre de noyaux à i atomes et  $a_{i,j}$  un coefficient relié à l'efficacité de collision entre les noyaux. Cette accrétion est cependant concurrencée par un autre mécanisme, la coalescence. Ceci est illustré en figure 2.6.

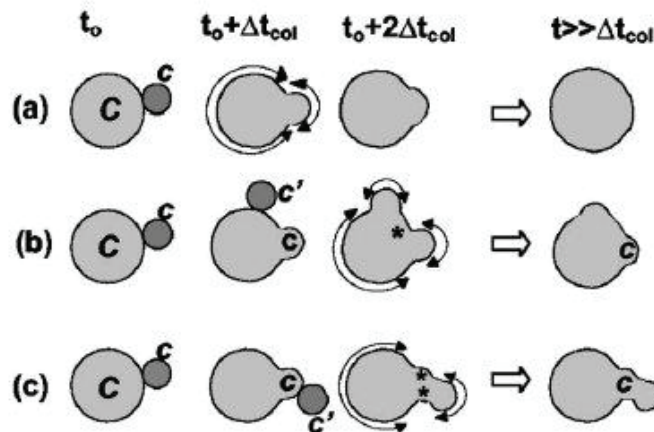


Figure 2.6: Différentes situations de collisions et leur influence sur la coalescence des particules

Les deux particules s'arrangent alors pour n'en former qu'une seule. Plusieurs procédés sont impliqués durant la coalescence mais la diffusion atomique à la surface des nanoparticules en est probablement un acteur majeur<sup>3</sup>. C'est la maturation d'Ostwald, mécanisme détaillé dans le chapitre 1 et qui conduit à la formation de nanoparticules sphériques.

La figure 2.6 illustre plusieurs cas de figure en fonction de la position des collisions. L'efficacité de la coalescence peut en effet largement diminuer si deux particules collisionnent une troisième particule au même endroit et dans un laps de temps très court devant le temps caractéristique de coalescence. La forme finale de la nanoparticule sera donc conditionnée par la statistique de ces collisions et du rapport entre le temps moyen entre 2 collisions  $\Delta t_{col}$  et le temps caractéristique associé à la coalescence  $t_s$ . Si  $\Delta t_{col} \ll t_s$ , la coalescence ne joue aucun rôle et l'agrégat sera constitué de chapelets de nanoparticules primaires (cas c de la figure 2.6). A l'inverse si  $\Delta t_{col} \gg t_s$ , la nanoparticule sera sphérique (cas a de la figure 2.6). Dans des conditions normales de croissance avec  $\Delta t_{col} \approx t_s$ , il y aura compétition entre les deux mécanismes (cas b de la figure 2.6). Entre deux collisions

successives, la nanoparticule garde une forme sphérique jusqu'à une certaine taille où le murissement d'Ostwald n'est plus assez efficace. Le temps  $t_s$  sera donc d'autant plus long que le rayon de la particule est grand. Ceci sous-entend que les grosses nanoparticules auront tendance à être ramifiées.

L'efficacité de la coalescence est aussi liée au point de fusion du matériau. Les agrégats métalliques par exemple forment très facilement des agrégats sphériques du fait de leur bas point de fusion et de la forte mobilité des atomes de surface. ZnO est au contraire un élément très réfractaire, ce qui conduit logiquement à des structures ramifiées. Certaines faces de la nanoparticule peuvent cependant être plus propices que d'autres à la croissance notamment en fonction de leur stabilité. Les formes peuvent être ainsi fortement anisotropes et orientées selon des directions privilégiées.

### D. Distribution en taille

Pour observer et caractériser les tailles et formes des agrégats, la MET (Microscopie électronique à transmission) est particulièrement adaptée. Une petite grille de cuivre recouverte de carbone amorphe ou de silicium est placée dans l'axe du faisceau dans la chambre de dépôt pour recueillir les nanoparticules dans une enceinte pressurisée à  $10^{-7}$  mbar. Une microbalance à quartz peut s'insérer dans l'alignement du flux d'agrégats et mesurer la masse déposée. Connaissant la densité volumique de ZnO ( $5.61 \text{ g/cm}^3$ ), et la surface calibrée de la balance à quartz, l'épaisseur équivalente est obtenue immédiatement, et est généralement de l'ordre de la dizaine de nm. On parle d'épaisseur équivalente car les films nanostructurés de ZnO sont très poreux (à 70%), et par commodité, leur épaisseur réelle est ramenée à celle d'un matériau « compact ».

La taille des nanoparticules ainsi synthétisées peut varier entre une dizaine et quelques milliers d'atomes, en fonction des différents paramètres expérimentaux tels que le volume de la chambre de nucléation, la nature du gaz porteur, ou la forme de la buse. En effet, les nanoparticules resteront d'autant plus longtemps dans la chambre que son volume est grand. La germination durera plus longtemps et les nanoparticules formées seront ainsi plus grosses. Le gaz porteur peut aussi influencer la taille des nanoparticules dans la mesure où sa masse molaire va influencer l'efficacité des chocs. Comme nous l'avons indiqué précédemment, plus il est lourd, plus il arrache de l'énergie aux germes excités qui vont alors se stabiliser. Plus il y a de germes stables, plus les nanoparticules seront grosses à l'issue de la phase de germination. Par ailleurs, la forme de la buse peut aussi influencer la taille et la forme des nanoparticules en favorisant plus ou moins les collisions entre les germes. Parmi les plus utilisées, nous pouvons citer la buse sonique pour des agrégats de petite taille (10 à 100 atomes), la buse de Laval pour des agrégats de grosse taille (1000 à 10000 atomes) ou encore la buse conique cylindrique pour des tailles intermédiaires.

La distribution de taille théorique associée à ce type de synthèse est bien connue expérimentalement et est caractérisée par une distribution lognormale typique des phénomènes d'accrétion. Elle peut être retrouvée par l'équation de Von Schmolukowsky<sup>4,5</sup>.



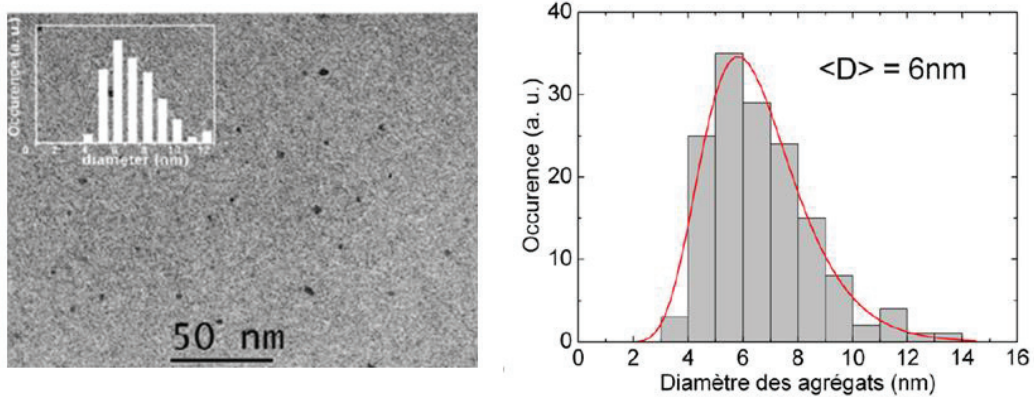


Figure 2.7: A gauche : image MET en champ clair d'un ensemble de nanoparticules de ZnO produites par LECBD. A droite : statistique lognormale sur les tailles des nanoparticules de ZnO (par ailleurs présenté en insert de l'image de gauche)

La figure 2.7 présente un histogramme basé sur une étude MET (microscopie à transmission électronique) du diamètre apparent de nanoparticules de ZnO<sup>2</sup>. L'asymétrie de la courbe en faveur des grandes tailles est compréhensible si l'on considère que la section efficace de collision augmente avec la taille. Les plus « grosses » particules auront ainsi une plus grosse probabilité de collision et donc de croissance.

### E. Tri en taille

Une petite partie des agrégats en sortie de la chambre source est obtenue sous forme ionique (3 à 5%). Cette propriété intéressante nous permet de réduire la dispersion en taille initiale à l'aide d'un dispositif quadripolaire placé dans la chambre de dépôt primaire et orientant les nanoparticules triées vers la chambre de dépôt ultra-vide (vide statique de quelques 10<sup>-10</sup> mbar) (cf. figures 2.2 et 2.8). Le principe est équivalent à celui d'un spectromètre de masse. L'énergie fournie par le quadripôle permet de dévier les particules avec un angle lié à la masse de l'agrégat. On obtient ainsi l'équation

$$\frac{1}{2} mv^2 = qU \quad (2.19)$$

$v$  étant la vitesse dans la direction de déviation,  $q$  la charge de l'agrégat et  $U$  la tension de déviation. Dans le jet, les agrégats acquièrent une vitesse à peu près égale soit  $570 \pm 30$  m/s<sup>6</sup>. Cette incertitude est due d'une part à une dispersion statistique des vitesses autour d'une valeur moyenne, d'autre part à un décalage des vitesses ( $v$  varie comme  $M^{-1/7}$ )<sup>6</sup>. En première approximation, on peut considérer cette vitesse constante. Une échelle d'énergie cinétique est donc similaire à une échelle de masse (équivalente à un nombre d'atomes). Un diaphragme placé en sortie de ce déviateur permettra donc de « filtrer » une catégorie d'agrégats de masses quasi identiques. En effet, en contrôlant la tension, on contrôle la masse des agrégats qui traversent le diaphragme de sélection, puisque la vitesse est constante en première approximation (cf. figure 2.9).

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

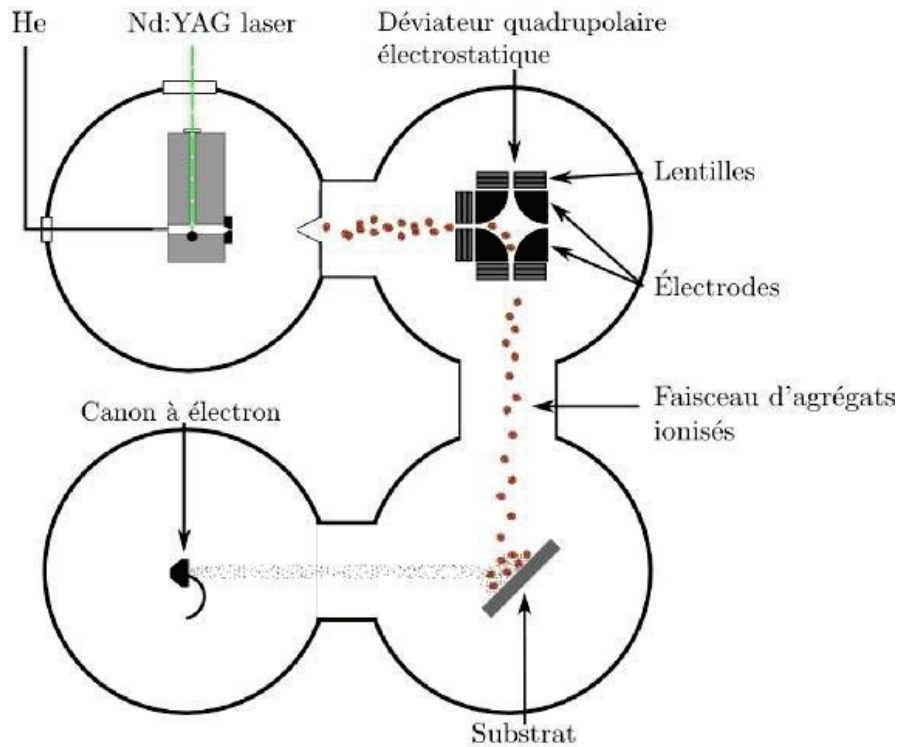


Figure 2.8: dispositif de tri en taille des nanoparticules

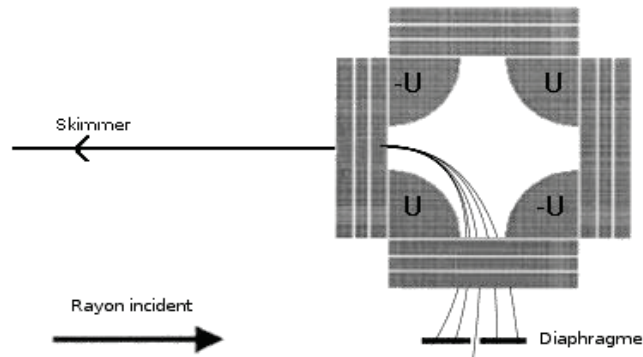


Figure 2.9: Schéma représentant un déviateur en sortie de la chambre source. L'angle de déviation dépend de la masse de l'agrégat considéré

Pour mesurer ce flux de nanoparticules chargées, le système comprend des cages de Faraday. Ces dernières ne sont autres que des électrodes polarisées sur lesquelles vont venir frapper les agrégats ionisés. On mesure ainsi un courant dont on déduit un flux. Dans notre cas, le courant total dans le jet est d'une cinquantaine de pico ampère typiquement, et, si l'on suppose que chaque agrégat n'est ionisé qu'une fois, on obtient ainsi un flux de  $3 \cdot 10^8$  agrégats ionisés par seconde.

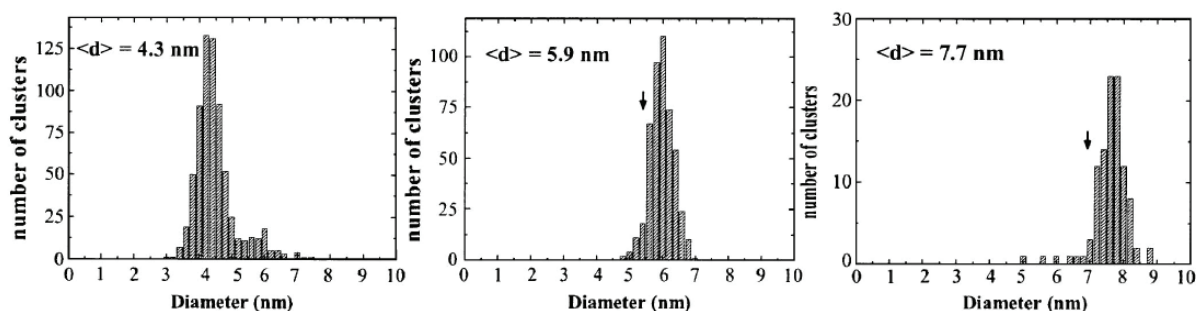


Figure 2.10 Résultats expérimentaux sur la synthèse de nanoparticules de Platine triées en masse<sup>3</sup>

L'efficacité de la sélection en taille a été démontrée par une étude par MET d'agrégats métalliques. Un des trois dispositifs au PLYRA permet de faire un dépôt de ces agrégats triés en masse en Ultra Haut Vide ( $10^{-10}$  mbar). Il a été montré que les agrégats de Platine synthétisés par l'équipe de M. Pellarin (cf. Figure 2.10) étaient sphériques, d'où une correspondance aisée entre la masse et la taille. L'allure des histogrammes n'est plus similaire à une distribution lognormale mais plutôt gaussienne, ce qui est compréhensible si on considère une distribution statistique gaussienne des vitesses autour d'une valeur moyenne. Les diamètres moyens et leur dispersion sont respectivement de 4,3 nm (19%), 5,9 nm (14%), et 7,7 nm (11%). On constate que la dispersion en taille est fortement réduite par rapport à la dispersion native typique qui est de l'ordre de 50% (figure 2.7). Ce gain de précision est un atout majeur pour des études d'effets physiques dépendant de manière sensible de la taille.

### F. Enrobage en matrice

Un canon à électron placé dans la chambre de dépôt permet de faire du co-dépôt (cf. figure 2.8). La matrice est évaporée par impact électronique et peut recouvrir ainsi les nanoparticules formées. L'intérêt pour notre étude est bien sûr de passiver la surface des nanoparticules pour limiter les défauts de surface non radiatifs qui diminuent l'efficacité de la luminescence. L'autre intérêt est d'isoler ces nanoparticules afin d'obtenir des informations sur des entités individuelles. Cet intérêt est particulièrement intéressant pour des études en microscopie électronique comme détaillées dans le chapitre 3 « Synthèse et auto-organisation de nanoparticules ». Il est néanmoins important d'adapter le choix de la matrice au paramètre de maille de ZnO pour minimiser les contraintes et création de défauts aux interfaces. AlN, étant donné sa structure wurtzite et ses paramètres de maille proche de ZnO ( $a=3,1 \text{ \AA}$  et  $c=5 \text{ \AA}$ ), serait un choix intéressant. Malheureusement, il n'a pas été possible de travailler avec ce matériau compte-tenu de contraintes techniques. MgO est un bon choix de substitution malgré sa structure cubique. On le retrouve fréquemment utilisé dans la littérature pour passiver des nanofils de ZnO notamment. Nous avons donc utilisé ce matériau pour isoler les nanoparticules de ZnO afin de les étudier en microscopie.

L'oxygène de magnésium, synthétisé via le canon à électrons, n'est néanmoins pas stœchiométrique. Cet aspect est important dans nos études de luminescence de particules uniques. Ainsi, l'influence de la matrice sur la luminescence des nanoparticules est discutée plus en détail dans le chapitre 4 « Propriétés de luminescence » dans la partie II « Luminescence de nanoparticules uniques et triées en masse ».

### II. La microscopie électronique à transmission

#### A. Principe

La microscopie électronique est un outil incontournable pour la caractérisation de nos matériaux. Cette technique permet de déterminer la distribution en taille de nanoparticules, leur forme, ou encore leur structure. Elle est aussi utile pour étudier les défauts d'empilement présents dans les nanoparticules comme les macles ou les joints de grains. Selon l'échelle et la nature de l'information souhaitée (topographique, morphologique, structurale et/ou chimique), il est possible d'utiliser la microscopie électronique à balayage et/ou à transmission.

Selon la théorie d'Abbe, la limite de résolution d'un microscope optique dépend de la longueur d'onde utilisée et est donnée par la relation

$$d_{res} = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (2.20)$$

La longueur d'onde relativement élevée du rayonnement visible limite la résolution à quelques centaines de nm (au mieux, il faut en effet prendre en compte toutes les aberrations possibles). Dans le microscope électronique, les photons sont remplacés par des électrons. D'après la relation de De Broglie, on peut associer une longueur d'onde à tout corpuscule

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.21)$$

Pour un électron de masse  $m_0$  au repos, soumis à une tension  $U$ , on obtient la relation :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \times eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 \times c^2}\right)}} \quad (2.22)$$

Pour des tensions de l'ordre de la centaine voir de milliers de kV,  $\lambda$  n'est que de quelques pm et permet donc d'atteindre des résolutions inégalables.

Ce faisceau d'électrons est produit par l'intermédiaire d'un canon à électrons. Deux types sont employés, l'un basé sur l'effet thermoïonique (pointe en LaB6 chauffée à haute température), l'autre sur l'effet de champ (arrachement des électrons sous champ intense). Ces électrons focalisent en un point qui sera considéré comme la source à électrons, appelé « cross over », typiquement de l'ordre du nm pour un canon à émission de champ et du micromètre pour un thermoïonique. La brillance ou densité de courant par unité d'angle solide est très importante pour caractériser un canon à électron puisque l'image sera d'autant plus lumineuse que la brillance est grande. Pour un canon à émission de champ, elle peut atteindre  $10^8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$  contre  $10^5$  pour un thermoïonique.

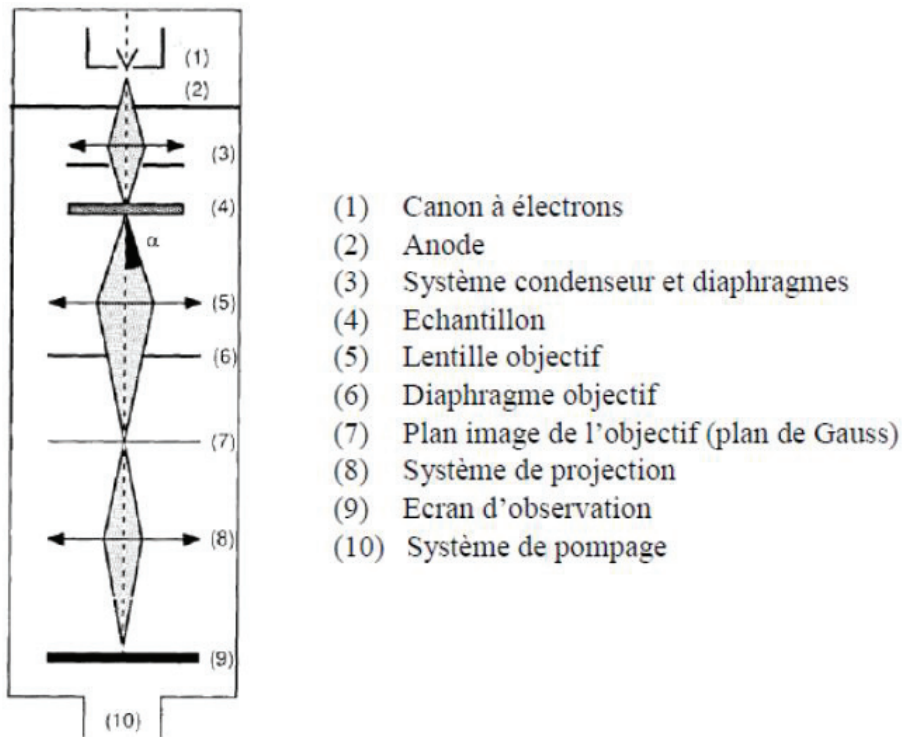


Figure 2.11: Structure d'un MET

Ce faisceau à électrons est ensuite accéléré par une haute tension (centaine de kilovolts à l'anode sur le schéma 2.11) puis focalisé. Ceci peut être fait grâce à une succession de bobines parcourues par un courant qui vont agir comme des lentilles électromagnétiques sur les électrons (3 sur le schéma 2.11). Ce point précis de focalisation du faisceau aussi appelé sonde, peut varier entre quelques nm et quelques micromètres pour un canon à LaB<sub>6</sub>, suivant la tension appliquée sur les lentilles, la distance de travail, et la tension d'accélération des électrons.... Pour définir le diamètre réel de la sonde, il faut aussi prendre en compte les aberrations sphériques, chromatiques, axiales, et quantifier les effets de la diffraction et des répulsions électroniques.

Une dernière lentille joue le rôle d'objectif (5). Un diaphragme final placé au niveau de l'objectif (6), permet de réduire la divergence du faisceau, de minimiser les aberrations des lentilles et d'éliminer les électrons diffusés avec un grand angle. Des lentilles de projection (8) compléteront le dispositif pour observer l'image sur un écran phosphorescent émettant de la lumière sous l'impact des électrons. Les grossissements du système formé varient ainsi entre x80 et x1 000 000. Bien entendu un vide poussé est indispensable pour ne pas perturber le faisceau électronique ( $10^{-9}$ mbar).

La résolution limite d'un microscope électronique correspond à la plus petite distance entre deux détails que l'on peut séparer dans l'image. Cette quantité est limitée par les aberrations sphériques des lentilles et est donnée par

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

---

$$R_p = 0,65(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (2.23)$$

où  $C_s$  est le coefficient d'aberration sphérique, caractéristique de la lentille objectif et  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons. Pour un microscope en transmission de 200 keV, une valeur de  $C_s$  de 2,2 mm correspond à une résolution limite de 0,27 nm.

D'après l'équation (2.22), plus la tension d'accélération est grande, plus la longueur d'onde des électrons diminue et meilleure est la résolution. On peut donc obtenir les meilleurs grossissements avec les plus grosses tensions d'accélération (proche de  $10^6$  V). Si la tension est assez grande, il est même possible d'observer les interférences constructives et destructives résultant de la diffraction du faisceau par les plans réticulaires (mode haute résolution).

La résolution spatiale correspond elle, à la dimension de la zone d'émission du signal détecté. Celle-ci dépend bien sûr de l'appareil utilisé, de l'échantillon et de la nature du signal recueilli, mais équivaut en première approximation au diamètre de sonde.

La préparation des échantillons est bien entendue critique et délicate. Les échantillons doivent être suffisamment minces pour que les électrons transmis y subissent un nombre réduit d'interactions. Ainsi, le faisceau transmis conserve un degré satisfaisant de collimation et une dispersion énergétique réduite afin de produire sur l'écran ou le détecteur une image finale de bonne qualité. Il n'existe pas de critère simple de définition d'une épaisseur critique, celle-ci dépendant de l'information et de la résolution recherchée. En général, on admet que cette épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres pour des électrons d'énergie primaire 100 ou 200 keV. Pour des électrons de plus haute énergie, la pénétration est accrue et on peut obtenir des images nettes avec des échantillons d'épaisseur micrométrique. De plus, les échantillons de microscopie à transmission doivent être compatibles avec l'irradiation des électrons et leur séjour sous vide : pas de dégazage ou sublimation sous vide, absence d'hydrocarbures sous le faisceau qui puissent conduire à une « contamination » sous le faisceau.

### **B. Le mode image**

Dans un microscope conventionnel, la formation d'images est assurée par la recombinaison des faisceaux diffractés issus de l'objet, à travers la lentille objectif. L'image est formée dans le plan image de la lentille comme le montre la figure 2.12.

Parmi les différentes interactions possibles des électrons avec la matière, seule la diffusion élastique des électrons va nous intéresser pour obtenir une image. Ce processus est tout simplement une diffusion de Rutherford ; les électrons passant à proximité des noyaux seront les plus déviés. Plusieurs modes d'observation sont alors possibles. Ainsi, en champ clair, seul le faisceau transmis à travers l'échantillon traverse un diaphragme d'objectif placé au plan focal de l'objectif (ce dernier filtre les faisceaux diffusés près de l'axe). Les zones de l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. En champ



## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

sombre, au contraire, seul les faisceaux diffractés traversent le diaphragme d'objectif décalé de l'axe optique. L'intensité de l'image est égale à l'intensité diffractée dans la direction du diaphragme. Les particules apparaîtront donc avec des nuances claires. Il est aisé de passer de champ clair à champ sombre en déplaçant le diaphragme d'objectif sur une tache de diffraction ou en inclinant l'illumination pour décaler le diagramme de diffraction. Ce mode permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.

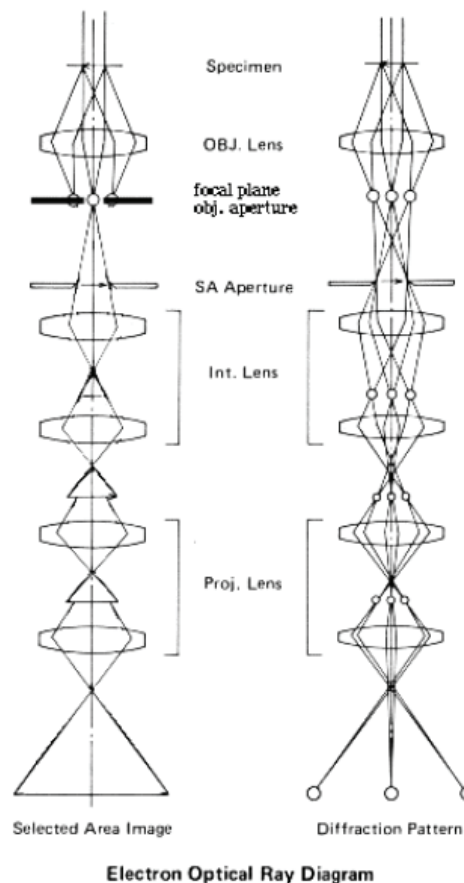


Figure 2.12 : Tracé des rayons électroniques dans le cas d'un mode image en champ clair (à gauche) et en mode diffraction (à droite)

### C. Le mode diffraction

L'une des particularités du microscope à transmission est de pouvoir utiliser les lentilles d'agrandissement situées après la lentille objectif pour passer simplement du mode image au mode diffraction. Cette commutation correspond à des courants différents de l'ensemble des lentilles d'agrandissement pour permettre de former une image du plan focal de l'objectif dans lequel se trouve la figure de diffraction. Cependant, seuls les plans cristallins de l'échantillon satisfaisant à la relation de Bragg participeront à la formation de l'image. Cette dernière est ainsi semblable aux clichés de Laue en diffraction de rayons X. Ce mode est donc très utile pour caractériser les plans cristallins de cristaux. Un diaphragme d'aire situé dans le plan image de l'objectif permet d'isoler une portion de l'objet et donc



d'obtenir la figure de diffraction de la plage sélectionnée. Notons cependant que le mode HRTEM permet lui aussi d'avoir accès à ces informations d'une grande importance pour la caractérisation des agrégats synthétisés.

### **D. Le mode haute résolution (HRTEM)**

Le champ clair en mode image consiste à placer un diaphragme pour s'affranchir des électrons s'écartant de l'axe optique par la diffraction. Si au lieu de filtrer ces derniers, on dispose d'un diaphragme suffisamment grand pour laisser passer la tâche centrale ainsi que les spots diffractés les plus proches, l'image formée sur l'écran d'observation sera le résultat d'interférences constructives et destructives entre tous ces faisceaux. L'image, suffisamment agrandie, présente alors toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant à l'ensemble du cliché de diffraction sélectionné. Elle est constituée d'une juxtaposition de points blancs et noirs alignés, avec des distances entre ces alignements égales aux distances réticulaires dans le cristal réel. Le contraste utilisé est alors un contraste de phase contrairement au contraste d'amplitude utilisé dans le mode image. Il est donc possible d'interpréter une telle micrographie comme une image agrandie de la projection de colonnes atomiques parallèlement au faisceau incident. L'image obtenue est particulièrement sensible à la défocalisation et à la taille de l'échantillon. Une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue et dire si les colonnes atomiques sont situées sur les points blancs, noirs ou entre les deux. Il est aussi nécessaire de faire attention à la fonction de transfert du microscope : la réponse est particulièrement sensible aux hautes fréquences spatiales (donc aux petites périodes) et peut induire des erreurs d'interprétation en brouillant le contraste. Les performances du microscope utilisé conditionnent ainsi la limite minimale des distances réticulaires observables.

Ce mode d'imagerie est donc extrêmement intéressant puisqu'il permet d'obtenir à la fois une image des nanoparticules et leurs plans cristallins tant que la relation de Bragg est satisfaite. Un logiciel de traitement d'images tel que Digital Micrograph permet d'effectuer la transformée de Fourier de l'image obtenue, faisant apparaître une figure de diffraction (semblable à celle que l'on obtiendrait en fonctionnant en mode diffraction du microscope). Il est ainsi possible d'indexer les plans cristallins obtenus grâce au logiciel Carine Crystallography en connaissant la structure des nanoparticules. Des masques peuvent d'ailleurs être appliqués sur la figure de diffraction pour isoler certains plans cristallins afin de les corrélés avec l'image obtenue par le microscope grâce une transformée de Fourier inverse. Ce type d'études fut rendue possible grâce à l'aimable collaboration et savoir-faire de Karine Masenelli du laboratoire « MATEIS » à l'INSA de Lyon.

### **E. Le mode à balayage (STEM)**

Pour opérer dans ce mode, les microscopes doivent être équipés d'un canon FEG pour obtenir un faisceau le plus fin et brillant possible pour balayer l'échantillon comme dans un microscope à balayage. L'imagerie STEM utilise uniquement les signaux transmis. Les pointes émettrices associées à ce type de canon sont les seules à permettre l'analyse à

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

l'échelle de la colonne atomique. Ce mode a plusieurs avantages. On constate en effet une réduction des effets des aberrations, car il n'y a pas de formation d'image, mais une reconstruction point par point de l'image de l'intensité transmise. En outre, il est possible de faire de la haute résolution en champ sombre avec un détecteur annulaire (HAADF). De plus, la très bonne résolution du microscope permet d'effectuer des cartographies très précises des propriétés chimiques (EDS) ou physiques (cathodoluminescence) de l'échantillon. Ce type d'études fut rendue possible grâce à l'aimable collaboration et savoir-faire des Dr. Matthieu Kociak et Dr. Laura Bocher du laboratoire « Physique des solides » à l'université d'Orsay.

La figure 2.13 illustre le principe d'un système combinant STEM et cathodoluminescence comme celui utilisé à l'université d'Orsay cette technique. Un faisceau d'électrons d'environ 1 nm de diamètre pénètre dans l'échantillon avec des courants typiques entre 0,1 pA et 1 nA. Les électrons sont accélérés pour des tensions allant de 40 à 100 keV. L'échantillon peut être maintenu à une température de 150 K durant les observations. La lumière émise par cathodoluminescence est collectée via un système fait-maison.

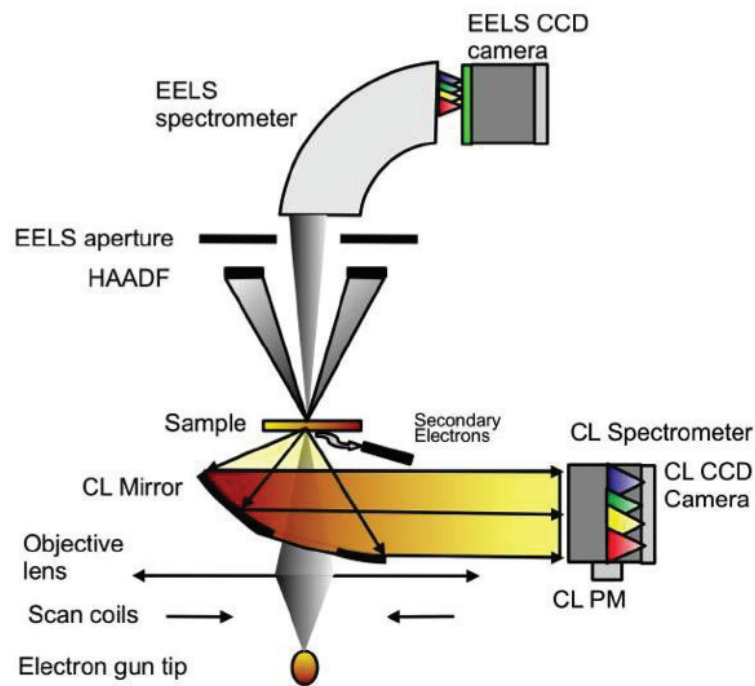


Figure 2.13 : schéma du système STEM/cathodoluminescence utilisé à l'université d'Orsay

### F. Analyse chimique par EDS

L'imagerie chimique dans un microscope peut être effectuée à partir des photons X émis par la cible et des électrons transmis inélastiques qui ont subi des pertes d'énergie. Ces radiations sont caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon et correspondent au signal de relaxation des électrons des couches internes, induite par l'interaction des électrons incidents. Comme le rendement des photons X émis augmente avec le numéro atomique Z, le contraste chimique des éléments légers sera plus difficile à obtenir. Un détecteur de photons X (diode composée de silicium ou germanium) couplé à un

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

spectromètre permet alors d'acquérir simultanément tout le spectre d'analyse des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Alors que l'analyse quantitative donne des résultats corrects pour les atomes lourds, l'analyse quantitative des atomes légers n'est pas aussi précise (5% pour les atomes légers contre 0,1 % pour les éléments lourds) sans compter une éventuelle pollution présente sur la grille de microscopie.

Plusieurs dispositifs ont été utilisés au cours de cette thèse, dans le cadre de plusieurs collaborations. Le CLYM est une plateforme de l'université Lyon 1 proposant l'utilisation d'un microscope électronique TOPCON thermoïonique à filament en tungstène travaillant à 200 kV ainsi qu'un microscope JEOL 2010F FEG à émission Shottky travaillant lui aussi à 200 kV (collaboration avec Karine Masenelli-Varlot). Enfin une collaboration avec Laura Bocher et Mathieu Kociak du laboratoire Physique des solides de l'université d'Orsay a permis une étude sur un STEM VG Cold équipé d'un canon à émission de champ froid (CFEG).

### III. La cathodoluminescence

La cathodoluminescence est une technique utilisant des électrons pour exciter un échantillon afin d'analyser les propriétés luminescentes de ce dernier. Cette technique est donc adaptable en théorie aussi bien sur un TEM que sur un MEB. Le dispositif illustré en figure 2.14 est constitué d'un canon à électron (effet de champ ou LaB6), d'un miroir parabolique recueillant les photons émis et les focalisant sur un monochromateur couplé à un détecteur (photomultiplicateur ou CCD).

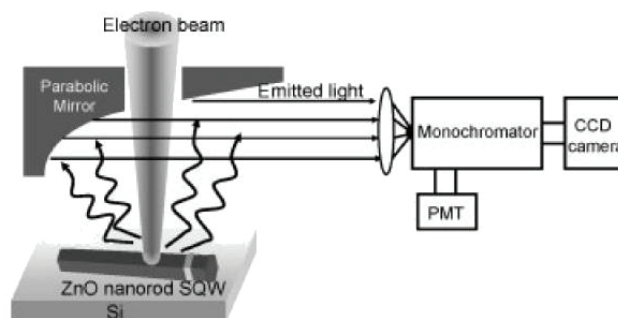


Figure 2.14: Montage type utilisé pour mener des études en cathodoluminescence. Celui-ci est constitué d'un canon à électron, d'un miroir parabolique et d'un système de détection des photons émis (monochromateur couplé à une caméra CCD ou un photomultiplicateur) <sup>7</sup>

Dans ces conditions d'excitation, il importe de préserver l'échantillon d'éventuelles altérations causées par l'irradiation. En effet, à température ambiante, certaines études<sup>8</sup> ont montré que la cathodoluminescence pouvait induire des défauts dans l'échantillon et altérer ses propriétés. L'énergie incidente donnée aux électrons n'est généralement pas aussi importante que sur le TEM puisque les tensions utilisées s'échelonnent entre 1 et 50kV. Par

ailleurs, un système de refroidissement est quelques fois utilisé et son intérêt est double : il permet d'une part d'étudier les propriétés optiques de l'échantillon à basse température, et d'autre part de limiter les dommages causés par l'irradiation des électrons en « gelant » les défauts créés. On peut ainsi descendre jusqu'à des températures de 4K.

Puisque l'on s'intéresse au spectre de luminescence issu des collisions des électrons avec l'échantillon, il est important de bien comprendre les interactions mises en jeu et de connaître précisément le volume de l'échantillon excité. Plusieurs simulations ont été menées pour définir ce type de caractéristiques et en particulier le volume dans lequel les électrons primaires créent des paires électrons-trous responsables de la luminescence excitonique. La taille de ce volume est fortement dépendante de l'énergie des électrons. Cette variation peut s'expliquer à la fois par le biais des collisions élastiques et inélastiques. La section efficace des collisions élastiques (peu de perte d'énergie cinétique) est en  $\frac{1}{E^2}$ , avec E, l'énergie des électrons primaires. La perte d'énergie est plutôt imputable à la diffusion inélastique des électrons et est donnée par la formule de Bethe. Ces diffusions inélastiques vont fortement nous intéresser puisque ce sont les vraies responsables de la luminescence. La vitesse de perte d'énergie est alors proportionnelle à  $\frac{1}{E}$ .

Nous pouvons constater que plus les électrons perdent de l'énergie en traversant la matière, plus les sections efficaces augmentent d'où la forme en poire du volume d'interaction. La dimension transverse de ce dernier ainsi que la diffusion des excitons créés dans le matériau vont conditionner la résolution de la cathodoluminescence qui est de l'ordre de 40 nm pour un film continu et pour des énergies incidentes de 2kV. La profondeur de pénétration est estimée à 13 nm toujours pour cette énergie incidente<sup>9,\*</sup>.

Dans le cadre de cette thèse plusieurs modules de cathodoluminescence ont été utilisés. L'INSA de Lyon est ainsi équipé d'un MEB à FEG couplé à un module de cathodoluminescence Gatan CL3, équipé d'un monochromateur à 1200 traits /mm et d'un tube photomultiplicateur Si. Notre collaboration avec l'université d'Orsay a permis aussi une étude conjointe en STEM et cathodoluminescence. Ce STEM VG est équipé d'une platine porte-échantillon refroidie à l'azote liquide. Le dispositif de CL est « fait-maison »<sup>10</sup> avec un monochromateur à 300 traits par mm blazé à 300 nm.

#### IV. La microscopie confocale

Pour notre étude, l'objectif de cette technique est d'observer la luminescence émise par des films nanostructurés de ZnO sous excitation UV avec une résolution latérale maximale. Il s'agit ici de photoluminescence. Si la technique utilisée permet de sonder très localement l'échantillon, les spectres fourniront des données sur l'évolution spatiale de ce spectre. Ceci est possible grâce à la microscopie confocale. L'avantage par rapport à son homologue classique est qu'elle peut « illuminer » une zone très restreinte de l'échantillon

---

\* On pourra se référer à l'annexe E proposant des simulations de volumes d'interaction dans des films minces de ZnO

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

placée au point focal d'un objectif (taille typiquement inférieure au micron) et recueillir uniquement la luminescence issue de ce point focal.

Le laser traverse premièrement un diaphragme de quelques microns de diamètre, aussi appelé « pinhole », et placé au foyer objet d'une lentille objectif (microscope sur la figure 2.15). Le faisceau est réfléchi par une lame dichroïque choisie de manière à ne transmettre uniquement que les radiations lumineuses de longueurs d'onde supérieures à celle du laser. Par le biais de miroirs, ce dernier est focalisé sur l'échantillon placé dans le plan focal image d'un objectif (microscope sur la figure 2.15). Les faisceaux issus de la luminescence de l'échantillon font le chemin inverse, traversent la lame dichroïque et passent à travers un autre « pinhole » placé dans le plan focal objet de l'objectif. Ce faisant, les « pinhole » d'entrée et de sortie ainsi que le domaine de l'échantillon localisé au point focal objet de l'objectif sont confocaux. D'où l'appellation de ce type de microscope. Ainsi, seuls les rayons issus du point focal de l'objectif passent à travers le diaphragme de sortie comme l'illustre le schéma sur la figure 2.16 :

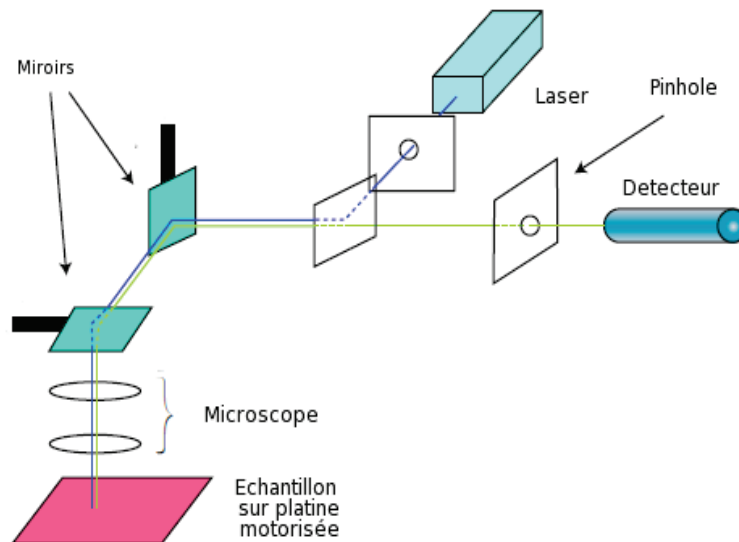


Figure 2.15: Schéma d'un microscope confocal

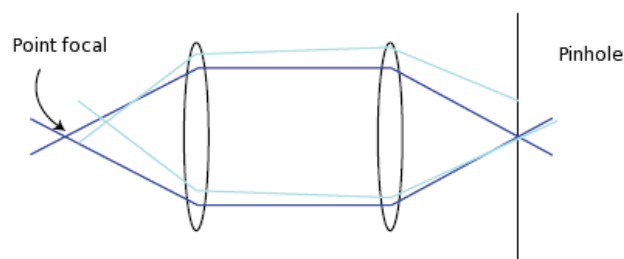


Figure 2.16: Illustration de l'intérêt des pinholes en microscopie confocale. Seuls les rayons issus du point focal passent à travers le diaphragme

## Chapitre 2 : Outils expérimentaux

Ce point focal correspond à une très petite zone de l'échantillon (diamètre évalué à un micromètre environ). La résolution théorique est encore meilleure que cette dernière grandeur grâce au « pinhole » de sortie et peut être calculée à l'aide de la fonction d'étalement du point, qui n'est autre que le motif de diffraction du « pinhole » et de l'objectif (Point Spread Fonction en anglais). La PSF totale est donnée par le produit de la PSF d'illumination et de détection, ce qui amène une résolution latérale de quelques centaines de nm, et une résolution en profondeur d'un micron. En sortie, un monochromateur de 300 traits par mm blasé à 500 nm couplé à un photomultiplicateur analyse la luminescence reçue et trace le spectre de la surface observée. En outre, une platine motorisée permet de cartographier une large partie de l'échantillon avec une excellente résolution. Cette technique a l'avantage de ne pas dégrader l'échantillon, ce qui est moins évident pour la cathodoluminescence, laquelle utilise des électrons comme particules incidentes. En revanche, la résolution spatiale de cette dernière est meilleure que celle de la microscopie confocale. Les mesures de photoluminescence en mode confocal présentés dans la suite de ce manuscrit ont été obtenues sur le banc développé par l'équipe du Pr. C. Dujardin (LPCML) au sein du centre commun Nanoptec. Plus précisément, en utilisant 2 cristaux doubleurs de fréquence (BBO) à partir d'un laser en mode pulsé femtoseconde Titane-Saphir à 82 MHz et à 880 nm, on produit un rayonnement exciteur UV. La longueur d'onde ainsi obtenue (220 nm) est suffisante pour créer des excitons (on rappelle que le gap de ZnO est de 3.37 eV à température ambiante, ce qui correspond à une longueur d'onde de 368 nm). De plus, ce dispositif nous permet de travailler avec une puissance s'échelonnant entre 10 microwatt et 1,2 milliwatt pour un diamètre de faisceau focalisé d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ . Pour l'étude de nanoparticules uniques et de films minces, nous avons aussi utilisé une diode laser continue Nd-YAG triplé à 355 nm avec une puissance de sortie bien plus importante de l'ordre de 5 mW et un même diamètre de faisceau focalisé. Les photons émis sont collectés par le biais d'un objectif Cassegrain. Ce dernier est constitué d'un miroir convexe répartissant la lumière incidente sur un miroir concave moins courbé lui faisant face. Ce dernier concentre la lumière réfléchie au point focal de l'objectif, donc sur l'échantillon (cf. figure 2.17).

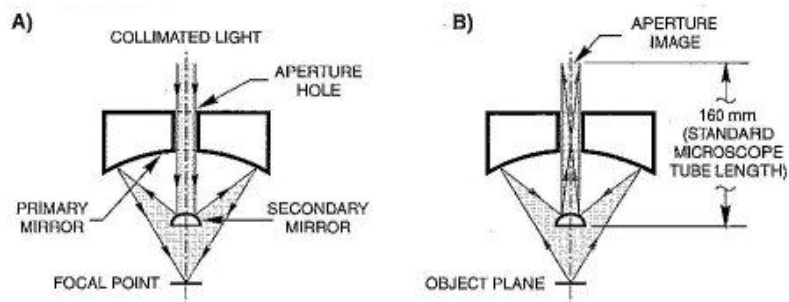


Figure 2-17: Principe d'un objectif Cassegrain

Cet objectif a l'avantage d'être achromatique et de n'émettre aucune luminescence parasite sous irradiation à 220 nm. Son grossissement vaut 36x et son ouverture numérique 0,52. Cette valeur n'est pas très élevée et est imputable à la grande distance de travail de l'objectif de 14 mm. Son principal défaut provient du fait qu'une grande partie de la luminescence est perdue à cause de sa géométrie. La taille du faisceau laser focalisé sur l'échantillon est de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$  en mode confocal contre quelques centaines de

nanomètres avec un objectif réfractif. La largeur de spot de l'objectif Cassegrain est importante et diminue la résolution du microscope. Néanmoins, pour l'étude de nanoparticules individuelles, cela ne sera pas rédhibitoire à condition qu'elles soient suffisamment dispersées. Des objectifs réfractifs à immersion dans un bain d'huile ont aussi utilisés. Ces derniers ont des ouvertures numériques bien plus importantes de l'ordre de 1,3 contre 0,52 pour l'objectif Cassegrain, permettant d'améliorer la résolution. Les objectifs réfractifs présentent cependant une luminescence parasite trop importante sous irradiation UV (objectif + bain d'huile), en plus de contaminer les échantillons.

Un deuxième système de photoluminescence fut utilisé lors de cette thèse, à savoir le banc de microphotoluminescence de l'INL. Ce système est équipé d'une diode laser continue à 266 nm avec une puissance de sortie maximale de 5 mW (réellement 10 mW mais le faisceau est partagé entre deux expériences) et un diamètre de faisceau d'environ 20  $\mu\text{m}$ . L'objectif est de type Cassegrain et similaire à celui décrit précédemment. Le système de collection est constitué d'une caméra CCD couplée à un monochromateur présentant plusieurs réseaux : 1800 traits par mm pour un réseau blasé à 250 nm, 1200 traits par mm pour un réseau blasé à 350 nm ou encore un réseau constitué de 600 traits par mm et blasé à 500 nm.

## V. Bibliographie

1. Hillion, A. Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu. (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00757131>>
2. Tainoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. (2012). at <[http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009\\_Tainoff\\_Dimitri.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009_Tainoff_Dimitri.pdf)>
3. Alayan, R. *et al.* Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: A transition from spherical to ramified structures. *Phys. Rev. B* **73**, 125444 (2006).
4. Perez, A. *et al.* Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *J. Phys. Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
5. Melinon, P. *et al.* From free clusters to cluster-assembled materials *Int. J. Mod. Phys. B* **09**, 339–397 (1995).
6. Alayan, R. *et al.* Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2461–2470 (2004).
7. Yoo, J., Yi, G.-C. & Dang, L. S. Probing Exciton Diffusion in Semiconductors Using Semiconductor-Nanorod Quantum Structures. *Small* **4**, 467–470 (2008).
8. Scheel, H., Frank, G. & Strunk, H. P. Electron radiation damage in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> analysed in-situ by cathodoluminescence in a transmission electron microscope. *Phys. Status Solidi* **202**, 2336–2343 (2005).
9. Schirra, M. *et al.* Cathodoluminescence study of single zinc oxide nanopillars with high spatial and spectral resolution. *J. Appl. Phys.* **101**, 113509–113509–7 (2007).
10. Zagonel, L. F. *et al.* Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure. *Nano Lett.* **11**, 568–573 (2011).





## Chapitre 3 :

# Synthèse et auto-organisation de nanoparticules





## Sommaire

<b>I. Synthèse.....</b>	<b>91</b>
A. Nanoparticules non triées en taille .....	91
B. Synthèse de nanoparticules triées en taille .....	93
<b>II. Auto-organisation des nanoparticules .....</b>	<b>100</b>
A. Forte interaction entre les nanoparticules.....	100
B. Indices d'un processus de collage orienté .....	103
1. Etude en DRX .....	103
2. Etude en HRMET .....	108
C. Test des interactions dipolaires .....	114
1. Dispositif.....	114
2. Orientation des dipôles de maille des nanoparticules .....	118
3. Mesure de l'efficacité du collage orienté.....	126
D. Mécanisme proposé.....	127
E. Dynamique du collage orienté sous le faisceau .....	129
F. Influence du substrat .....	130
<b>III. Conclusion .....</b>	<b>133</b>
<b>IV. Bibliographie .....</b>	<b>135</b>



### I. Synthèse

Grâce à la technique de synthèse LECBD, plusieurs échelles sont possibles : des films nanostructurés aux particules individuelles nues ou enrobées en matrice, en passant par des régimes intermédiaires avec des quantités de matière permettant aux nanoparticules d'interagir. Un des objectifs de cette thèse est l'étude d'objets individuels uniques. Il est donc important d'en maîtriser la synthèse et leurs propriétés.

#### A. Nanoparticules non triées en taille

La LECBD permet de synthétiser des nanoparticules non triées en taille. L'intérêt de cette configuration est le taux de dépôt relativement important. Il est en effet possible d'atteindre 3 nm par minute d'épaisseur équivalente pour une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Cette technique est donc intéressante pour synthétiser dans un temps raisonnable des films nanostructurés de plusieurs centaines de nm équivalent. Cette technique est cependant mal adaptée pour faire de la spectroscopie de nanoparticules isolées pour deux raisons. Premièrement, il est impossible de contrôler leur concentration sur le substrat. Il est donc difficile d'estimer l'ordre de grandeur sur la densité de particules par unité de surface, ce qui est problématique pour une étude en photoluminescence d'entités individuelles. D'autre part, les objets synthétisés ne sont pas bien définis, dans la mesure où ils ne sont pas triés en masse. Il est ainsi possible d'obtenir des structures ayant des tailles et des morphologies très différentes comme nous le verrons par la suite.

La figure 3.1 présente des images en microscopie électronique de particules de ZnO non triées en masse, produites en condition stœchiométriques (cf. chapitre 2) et diluées sur un substrat tel qu'une grille de microscopie MET en carbone amorphe. La distribution en taille de nanoparticules de ZnO non triées en masse a déjà été mesurée par Dimitri Taïnoff<sup>1</sup>. L'encart dans la partie en haut à gauche illustre la distribution de taille associée à des nanoparticules isolées laquelle peut être identifiée à une distribution lognormale, ce qui est typique des phénomènes d'accrétion comme rappelé dans le chapitre 2. Cette distribution réalisée avec plusieurs centaines de particules est centrée sur 6 nm de diamètre avec une vaste majorité de particules dont la taille est comprise entre 4 nm et 10 nm. Par ailleurs, la présence d'une anomalie à 12 nm est associée à la présence de structures composées de 2 nanoparticules. Il n'est en effet pas rare de trouver des « chapelets » de nanoparticules sur les substrats et témoignant d'une certaine interaction entre les nanoparticules (cf. figure 3.2). L'image en haut à droite de la figure 3.1 est tirée d'une étude en microscopie à haute résolution d'une nanoparticule. Les plans cristallins apparaissent nettement et sont reproduits dans la transformée de Fourier associée. Ces plans (10-10), (0002), (01-10) sont caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO.

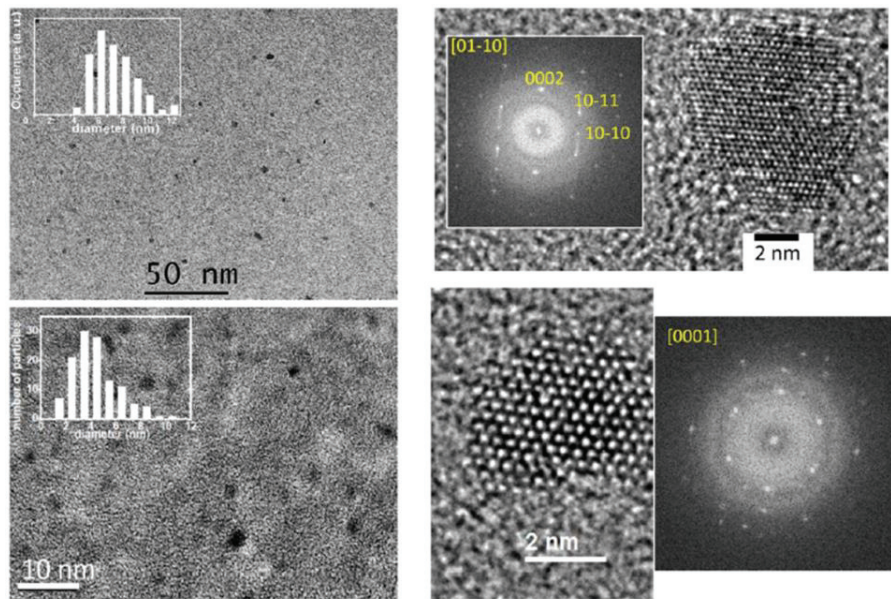


Figure 3.1 : Nanoparticules de ZnO dispersées, non triées (en haut à gauche), image haute résolution d'une nanoparticule avec la transformée de Fourier associée (en haut à droite), nanoparticules de ZnO encapsulées dans une matrice de MgO (en bas à gauche), image haute résolution d'une nanoparticule en matrice de MgO avec la transformée de Fourier associée.

La LECBD permet aussi d'encapsuler des nanoparticules isolées dans une matrice appropriée. L'intérêt est double puisque cela permet premièrement de passiver les défauts de surface des nanoparticules comme évoqué dans le chapitre 1. Dans la quête d'un signal de luminescence d'une nanoparticule unique, cela peut être très bénéfique. Deuxièmement cette encapsulation permet d'isoler les nanoparticules pour éviter une quelconque interaction entre elles. Ceci est intéressant justement pour mettre en évidence une interaction ou pour remonter aux propriétés intrinsèques de nanoparticules isolées. Enfin, l'encapsulation permet de protéger les nanoparticules de l'atmosphère. Ceci est particulièrement critique pour les agrégats métalliques (sensibles à l'oxydation) mais l'est moins pour les oxydes. La distribution en taille de nanoparticules de ZnO enrobées dans une matrice de MgO est illustrée dans la partie en bas à gauche de la figure 3.1. La distribution de taille est toujours caractérisée par une distribution lognormale mais la moyenne se situe cette fois-ci autour de 4.5 nm. Ceci est compréhensible vu que le contraste entre MgO et ZnO est mauvais en microscopie électronique. Il est donc probable que la précision de la mesure soit moindre. Par ailleurs, il est possible que des nanoparticules synthétisées sans matrice se déposent sur ou à proximité d'une nanoparticule déjà présente sur le substrat conduisant à une agrégation et à un grossissement des tailles observées. Enfin, le cliché de haute résolution (en bas à droite de la figure 3.1) illustre la très bonne cristallinité d'une nanoparticule en matrice. Les particules obtenues sont aussi stœchiométriques comme le révèlent des études menées en spectroscopie Auger<sup>1</sup> par Dimitri Tainoff grâce à l'introduction de dioxygène durant la synthèse comme évoqué dans le chapitre 2.

En conclusion, la LECBD nous permet d'obtenir des nanoparticules hautement cristallisées, stœchiométriques, avec des taux de dépôts relativement importants. Ceci est donc très intéressant pour la synthèse de films nanostructurés de très bonne qualité. Le

canon à électron monté sur les sources permet en outre d'enrober les nanoparticules obtenues dans une matrice avec un intérêt certain.

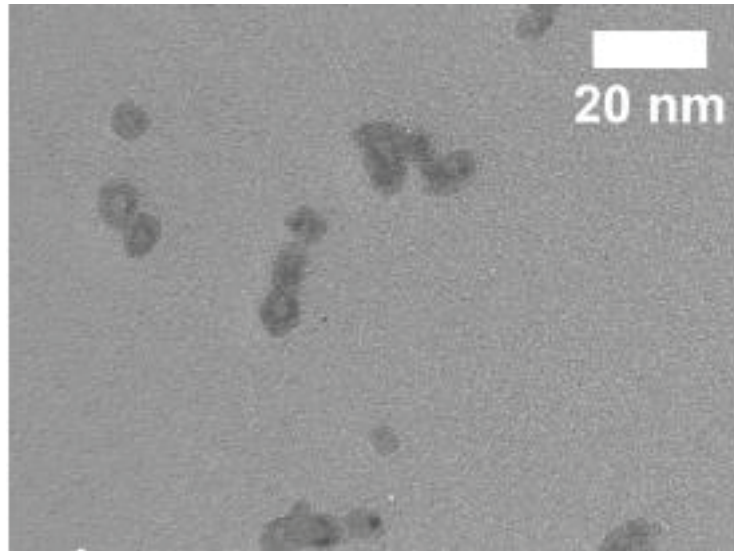


Figure 3.2 : Illustration en microscopie électronique de chapelets de nanoparticules<sup>1</sup>

### B. Synthèse de nanoparticules triées en taille

Afin de mener des études spectroscopiques d'entités individuelles, il est nécessaire d'avoir à disposition des objets de taille et morphologie connues. C'est tout l'intérêt du tri en taille. Le but est donc de caractériser la dispersion en taille de nanoparticules triées en masse par LECBD. Ces informations seront aussi capitales dans l'optique de l'observation d'une nanoparticule unique.

Comme nous l'avons exposé au chapitre 2, une partie du faisceau d'agrégats est naturellement ionisée. Un champ électrique via un quadripôle couplé à un diaphragme<sup>2</sup> permet ainsi de sélectionner en énergie cinétique des nanoparticules. La vitesse des agrégats étant quasiment constante, une échelle d'énergie cinétique est équivalente à un tri en masse comme rappelé dans le chapitre 2. Si cette méthode est efficace pour les agrégats métalliques<sup>3</sup> avec une correspondance aisée entre tri en taille et tri en masse en raison de leur sphéricité, la question se pose pour ZnO.

Plusieurs échantillons ont été synthétisés dans des conditions stœchiométriques sur des grilles de microscopie en carbone amorphe avec des tensions de déviation ( $V_D$ ) croissantes. Les masses sélectionnées sont ainsi de plus en plus grandes. Les échantillons ont ensuite été observés en microscopie électronique à transmission en mode image à champ clair comme l'illustre la figure 3.3. Les formes d'agrégats obtenues sont assez variées et deviennent de plus en plus ramifiées à mesure que les tensions de déviation augmentent. Nous en donnerons les raisons plus loin dans ce chapitre.



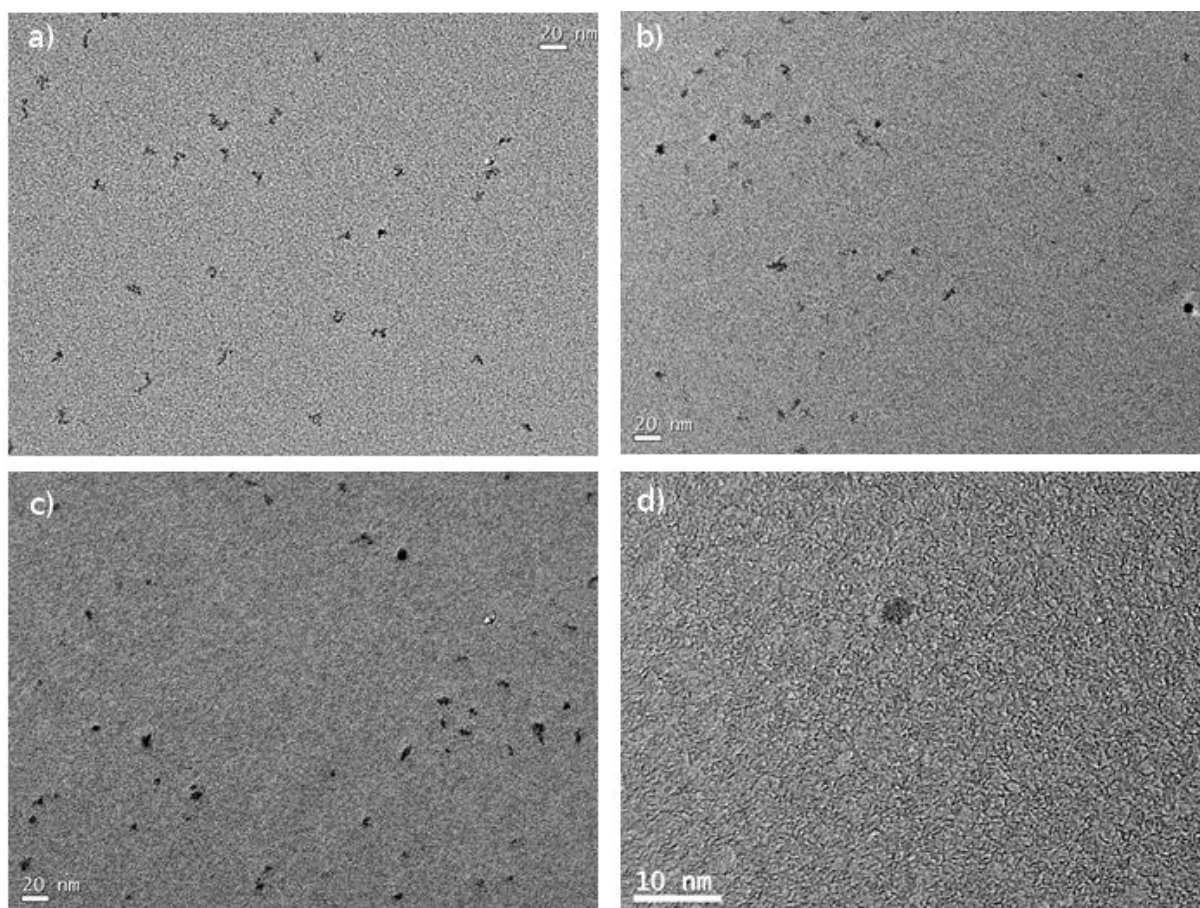


Figure 3.3 : Images MET pour des nanoparticules triées en masse à des tension de déviation  $V_D=1000V$  (a) ,  $V_D=800V$  (b),  $V_D=600V$ (c),  $V_D=150V$  (d)

Afin d'obtenir la distribution de taille associée à chaque tension de déviation, un seuillage des images fut appliqué afin de pouvoir isoler le plus précisément possible les nanoparticules observées. Une « macro » créée sous ImageJ (logiciel de visualisation d'images), a permis d'automatiser en partie le traitement et d'obtenir un seuillage de bonne qualité. Bien entendu, la différence de contraste d'une tension à une autre empêche l'automatisation totale du traitement des images.

Une calibration préalable, nous a permis de faire la correspondance entre la taille donnée par un pixel sur l'image et le grossissement du microscope utilisé. La surface apparente des nanoparticules peut alors être mesurée en  $nm^2$ . On parle, en effet, de surface apparente car seule une surface projetée d'un volume en trois dimensions nous est accessible. Les clichés étant assez nombreux, il a été possible de faire une statistique pour chaque tension de déviation.

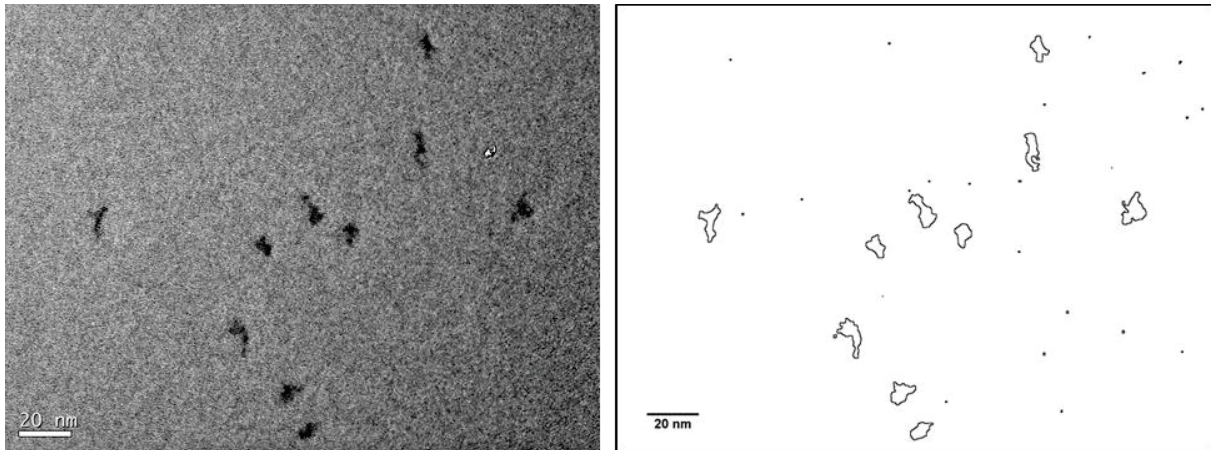


Figure 3.4 : Illustration du seuillage effectué sur Image J ( $V_0=1000V$ )

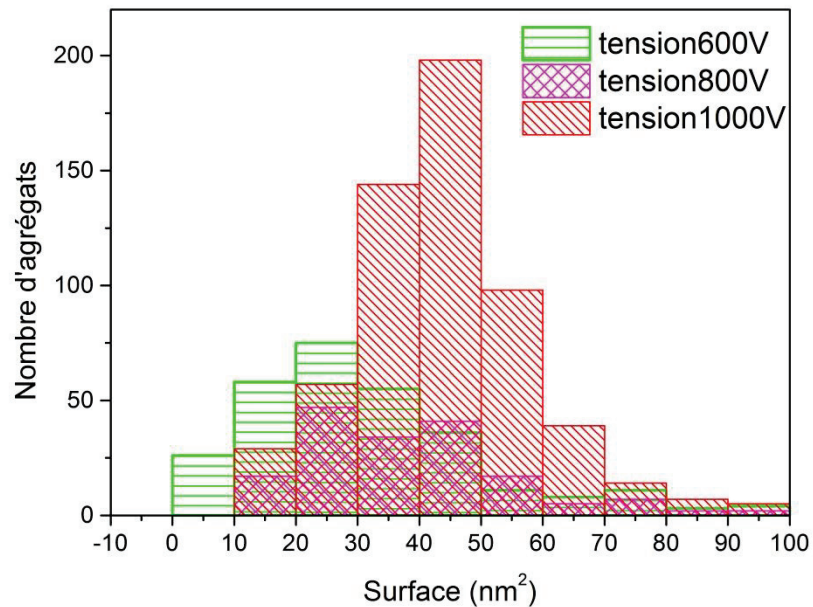


Figure 3.5 : Histogrammes de la surface projetée des nanoparticules obtenues avec trois tensions de déviation différentes

L'histogramme rouge présente une distribution en taille de 597 agrégats pour une tension de déviation de 1000V. Rappelons que

$$\frac{1}{2}mv^2 = qV_D \quad (3.1)$$

avec  $V_D$  la tension de déviation, m la masse de la nanoparticule déviée telle que

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

$$m = n_{maille} \times 2 \times \left( \frac{M_{Zn} + M_O}{N_A} \right) \quad (3.2)$$

avec  $n_{maille}$  le nombre de mailles élémentaires de ZnO constituée de 2 atomes de zinc 2 d'oxygène dans la nanoparticule,  $M_{Zn}$  et  $M_O$  les masses molaires du zinc et de l'oxygène et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Pour  $V_D = 1000 V$ , on obtient  $n_{maille} = 3642$  ce qui fait en tout 14568 atomes dans la nanoparticule déviée. Toujours dans l'optique de fixer des ordres de grandeurs, on peut estimer le diamètre de la nanoparticule qu'on assimile en grossière approximation à une sphère. Compte tenu du nombre d'atomes, celui-ci est de 7,3 nm pour  $V_D = 1000 V$ . L'histogramme vert correspond à  $V_D=600 V$  avec  $N=379$  nanoparticules. Pour cette tension de déviation, une nanoparticule déviée contient 8740 atomes pour un diamètre de sphère virtuelle de 6,1 nm. Ces deux représentations graphiques montrent clairement une distribution gaussienne. Pour la tension  $V_D = 800 V$  ( $n_{atomes} = 11654$  et  $d_{sphère} = 6,7 nm$ ), on observe une courbe en « dos de chameau ». La distribution est tout de même symétrique mais la faible statistique (155 agrégats) peut expliquer cette allure. Les valeurs moyennes des trois courbes concordent avec les valeurs médianes (cf. tableau 3.1) ce qui est un bon argument en faveur de la symétrie de la statistique obtenue. Rappelons que la valeur médiane est la valeur à laquelle 50% des valeurs observées sont inférieures.

	Valeur moyenne (nm <sup>2</sup> )	Valeur médiane (nm <sup>2</sup> )	Dispersion (nm <sup>2</sup> )	Nombre atomes	Diamètre sphère virtuelle (nm)
Courbe rouge (V <sub>D</sub> =1000V)	42,8	42,7	+ - 11,2	14568	7,3
Courbe violette (V <sub>D</sub> =800V)	35,1	33,4	+ -12,1	11654	6,7
Courbe verte (V <sub>D</sub> =600V)	27,9	28	+ -13,2	8740	6,1
Non triées	28	28	+ -17	8100	6

Tableau 3.1: Tableau récapitulatif des distributions obtenues précédemment

Il est intéressant de tracer l'évolution de la surface apparente moyenne en fonction de la tension de déviation. Cette évolution est tracée pour 600 V, 800 V et 1000 V en figure 3.6. Ces valeurs peuvent être ajustées par une droite passant par le point (0,0), d'équation « Surface moyenne=(0,043±0,002)× V<sub>D</sub> ». Cette droite est intéressante car elle permet de discriminer deux situations possibles: la première décrit un cas de figure où les agrégats déposés ont une forme sphérique. La surface apparente tout autant que la hauteur, augmente donc avec la tension de déviation. La variation de la surface apparente est facilement calculable. En combinant l'équation 2.1, et l'expression de la masse suivant

$$m = \frac{4}{3} \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^3 \quad (3.3)$$

on obtient la surface apparente



$$S = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \left[ \frac{3e}{2\rho\pi v^2} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot V_D^{\frac{2}{3}} \quad (3.4)$$

La surface apparente varie donc en  $V_D^{\frac{2}{3}}$  (courbe verte sur la figure 3.6). La deuxième situation impose que la hauteur reste constante et que seule la surface apparente croît avec la tension de déviation, d'où une relation de proportionnalité entre ces dernières. La courbe obtenue correspond plutôt au deuxième cas de figure, les agrégats semblent donc croître en structure ramifiée avec une épaisseur constante.

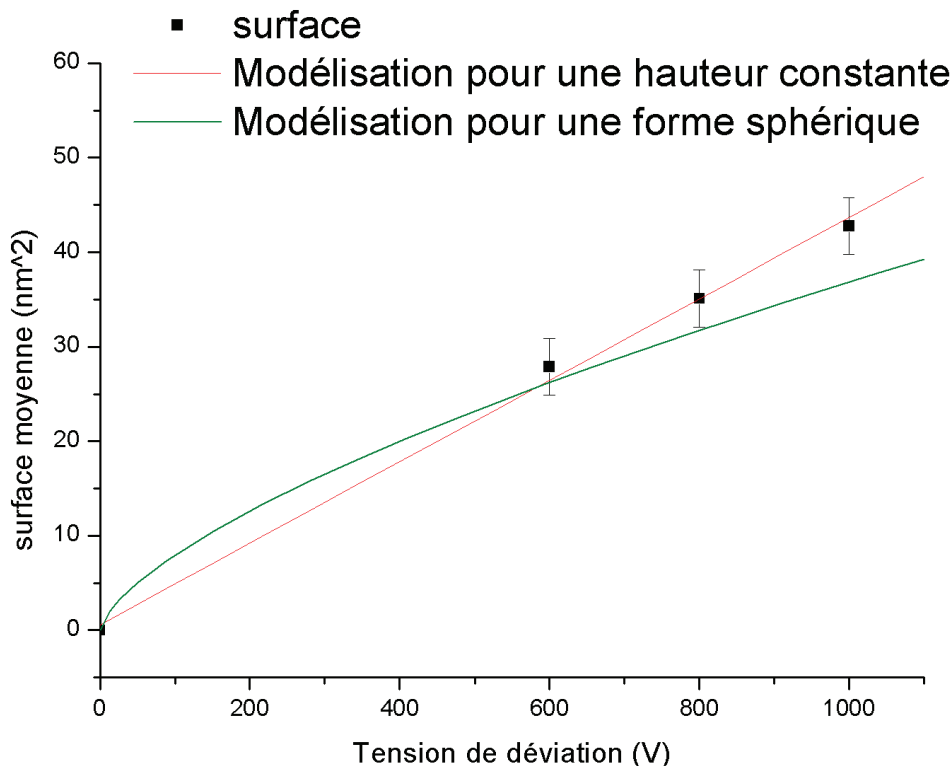


Figure 3.6 : Evolution des tailles moyennes des nanoparticules en fonction des tensions de déviation

Ceci est d'ailleurs confirmé par l'observation des clichés de MET où la majeure partie des nanoparticules n'ont pas de morphologie sphérique (cf. figure 3.3). Cette droite démontre qu'avec la technique de synthèse des agrégats développée au PLYRA, il est possible de contrôler la surface moyenne des nanoparticules (cf tableau 3.1). Les agrégats sont déposés avec une énergie cinétique égale à  $e V_D$  (une seule ionisation). En appelant  $h$  la hauteur constante de nos agrégats,

$$m = \rho \cdot S \cdot h \quad (3.5)$$

En combinant les équations (3.3) et (3.6), on obtient

$$S = \frac{2e}{\rho h v^2} V \quad (3.6)$$

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

Le coefficient directeur peut ainsi nous donner la hauteur des agrégats (perpendiculaire au substrat) sachant que  $\rho_{\text{ZnO}}=5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Nous obtenons  $h=4 \text{ nm}$ .

Contrairement aux agrégats métalliques<sup>3</sup>, ZnO est un matériau très réfractaire (haut point de fusion, environ 2000°C). Lors de la phase d'accrétion, deux phénomènes sont en compétition. En effet, dans un premier temps, les atomes viennent se « coller » à la surface du germe, induisant ainsi un élargissement progressif, et une ramification de la structure. A l'inverse, la diffusion des atomes sur la surface conduit à une homogénéisation de la forme, c'est la coalescence. La morphologie finale résulte d'un subtil équilibre entre ces deux mécanismes. Plus le point de fusion du matériau est bas, plus la coalescence va jouer un rôle déterminant donnant des formes sphériques. Si au contraire, l'échantillon est réfractaire (ce qui est le cas de ZnO), la diffusion des atomes ne va pas être assez efficace pour empêcher la ramification des clusters. (cf. figure 3.7)

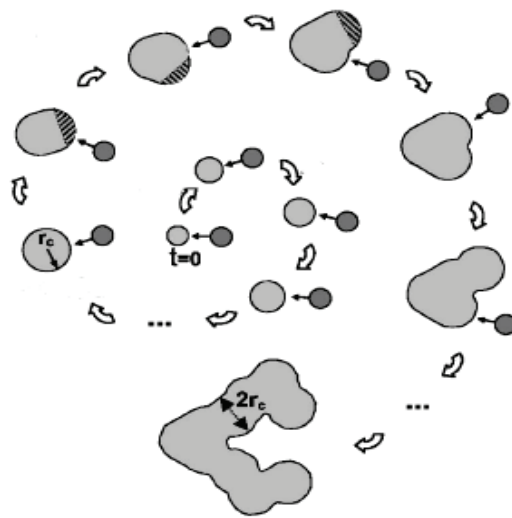


Figure 3.7 : Schéma de la croissance d'agrégats ramifiés<sup>3</sup> avec une largeur de branche égale à  $2 r_c$ .

$d_c = 2 r_c$  (cf. figure 3.7) semble être une distance caractéristique, traduisant un équilibre trouvé entre la coalescence et l'accrétion. Nous pouvons aussi vérifier si cette quantité se retrouve sur les images obtenues en MET. Les quelques mesures effectuées sur les agrégats de ZnO synthétisés à 1000 V montrent que  $d_c$  varie principalement entre 3 et 4 nm (cf. figure 3.8). Les ordres de grandeur concordent aux incertitudes près. De telles structures ramifiées peuvent aussi se refermer sur elles-mêmes, avec une morphologie plus sphérique (image d figure 3.8) ou des structures circulaires (image c de la figure 3.8).

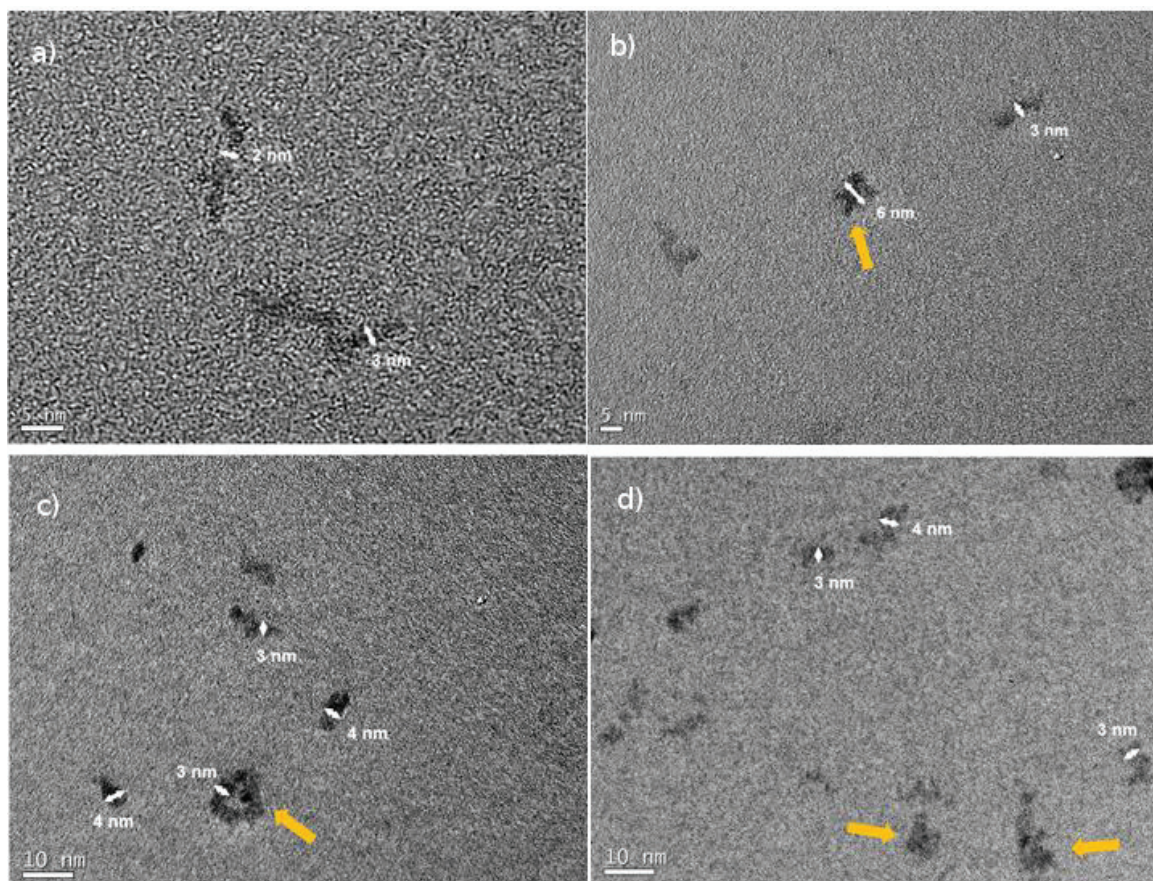


Figure 3.8 : Images MET de nanoparticules triées en masse. Une distance critique  $d_c$  apparaît fréquemment entre 3 et 4 nm. Certaines structures ramifiées semblent refermées sur elles-mêmes (indiquées par des flèches jaunes)

Le tri en masse induit une répartition gaussienne du fait de la distribution gaussienne naturelle des vitesses des agrégats dans le jet (que l'on a considéré comme constante en première approximation). La dispersion est calculée par rapport à la largeur à mi-hauteur, et les valeurs mesurées sont plutôt importantes (cf. tableau 3.1). En effet, le ratio de la largeur à mi-hauteur n'excédait pas 35% pour des agrégats de platine<sup>3</sup> alors qu'il est égal à 52% pour ZnO avec  $V_D=1000$  V. La statistique assez fournie ne semble pas être la cause de cet élargissement, du moins pour les courbes correspondant à  $V_D = 600$ V et  $V_D = 1000$ V. La ramification des particules observées en est probablement la cause principale. En effet, les mesures effectuées portent sur des surfaces projetées, valeurs plus difficilement exploitables pour des structures ramifiées que sphériques. Il est aussi possible que le seuillage ajoute une imprécision aux erreurs de mesure de surface.

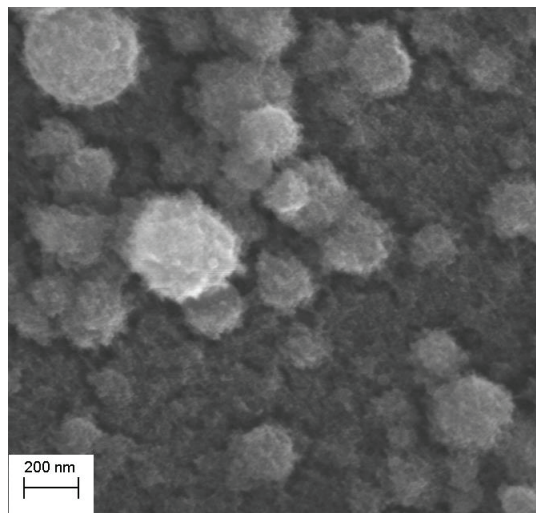
En conclusion, la sélection en masse nous permet d'obtenir des agrégats à nombre d'atomes constants. Ceci n'est pas à remettre en doute étant donné que la déviation des nanoparticules et leur sélection par un diaphragme ne dépend que de leur masse. L'équivalence tri en masse-tri en taille n'est pas aussi évidente même si la tension de déviation permet néanmoins de sélectionner une taille moyenne de nanoparticules. La morphologie des nanoparticules est un paramètre difficilement contrôlable, ce qui explique la forte dispersion autour de cette taille moyenne. Cette étude en microscopie électronique

à transmission a donc été particulièrement utile pour étudier précisément la morphologie des nanoparticules. Cela constitue donc une bonne base en vue d'étudier des phénomènes tels que le confinement quantique ou la détection d'une particule unique.

### II. Auto-organisation des nanoparticules

#### A. Forte interaction entre les nanoparticules

Partant d'objets individuels que l'on connaît (trié ou non trié), l'étude des propriétés de films nanostructurés en est un prolongement logique. La topologie de tels films est facilement étudiable en MEB (cf. figure 3.9)

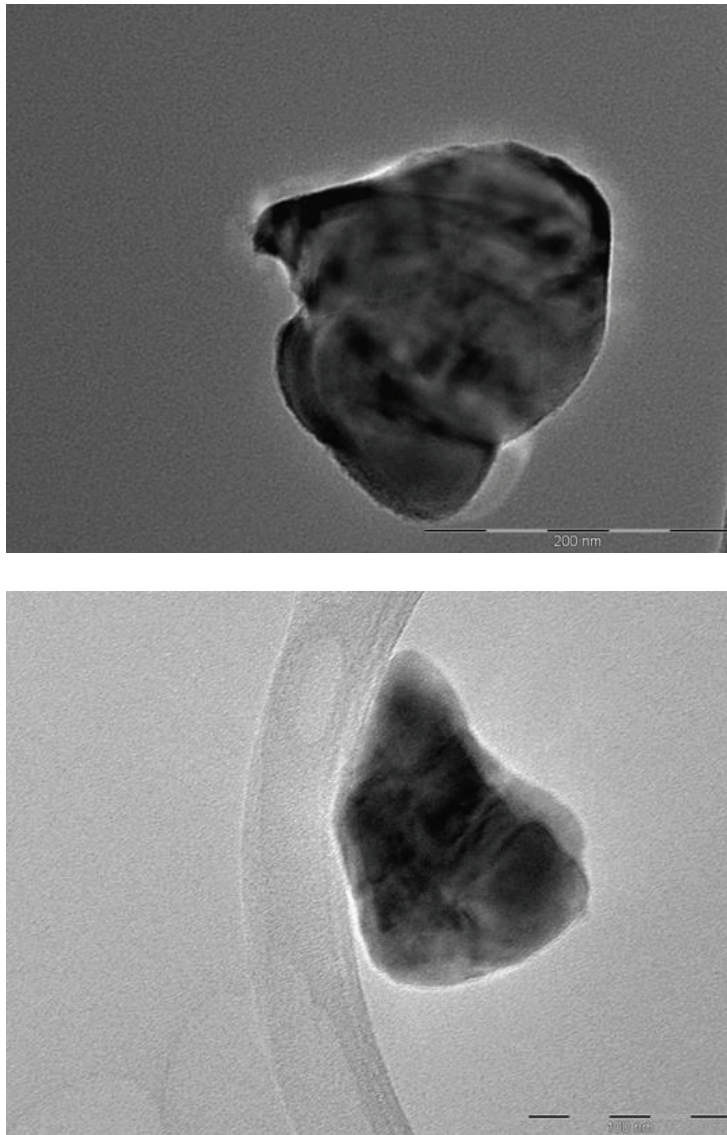


*Figure 3.9 : Images MEB de films minces de ZnO nanostructurés stœchiométriques de 80 nm d'épaisseur équivalente déposés sur un substrat de silicium. La tension d'accélération est de 30 kV.*

La figure 3.9 illustre la surface d'un film mince de ZnO stœchiométrique sur un substrat de silicium à partir de nanoparticules non triées en masse. L'observation effectuée via un MEB met en évidence la forte rugosité de la surface avec la présence de superstructures allant jusqu'à 200 nm de diamètre. Ce type de superstructures ne s'explique absolument pas par la distribution en taille centrée sur 6 nm.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce type de structures. Pour commencer, il est en effet bien connu que les techniques de synthèse telles que la PLD ont un inconvénient majeur. L'ablation laser de la cible produit aussi des particules micrométriques beaucoup plus grosses que les nanoparticules produites majoritairement et de façon incontrôlée (cf. chapitre 1). Le nombre de ces structures est cependant statistiquement faible, ce qui n'est visiblement pas le cas dans nos échantillons. D'autant plus que nous retrouvons effectivement, similairement à la PLD, de grosses particules aisément reconnaissables lors des dépôts mais avec une statistique très faible (cf figure 3.10).





*Figure 3.10 : Observation MET de grosses structures, se décrochant probablement de la cible lors d'un impact laser.*

La deuxième hypothèse implique un phénomène d'auto-organisation des nanoparticules. Cette hypothèse est d'autant plus intéressante puisque pour des densités intermédiaires entre les particules isolées et le film mince, des amas apparaissent constitué d'un enchevêtrement de nanoparticules (cf. figure 3.11). Dès lors que la distance moyenne entre les particules sur le substrat devient faible, leur nombre devient très important (images b et c figure 3.11). Cette évolution ne peut pas s'expliquer si l'on considère ces amas comme des morceaux de cibles. Il est donc peu probable que ces amas soient issues de la cible et témoignent plutôt d'une très forte interaction entre les nanoparticules. Par ailleurs, étant donné que le substrat est ici une grille de carbone amorphe, la diffusion des nanoparticules à sa surface est peu probable. Le carbone amorphe est en effet constitué d'un mélange d'hybridation  $sp_2$ - $sp_3$  conduisant à l'apparition de liaisons pendantes interagissant fortement avec les entités présentes à la surface du substrat. Ces dernières sont piégées avec peu de degré libre de rotation/translation. Les amas que nous constatons sur le substrat, certainement dus à l'interaction entre nanoparticules, doivent donc se

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

former lorsque des nanoparticules dans le jet d'agrégats viennent percuter des nanoparticules déjà présentes sur le substrat.

Notons que cette auto-organisation des nanoparticules peut être un biais à l'étude de la distribution en taille nanoparticules isolées. Par besoin de statistiques, il est nécessaire d'en produire suffisamment sur le substrat. Elles peuvent s'assembler par collision lors de leur dépôt sur le substrat (nanoparticules dans le jet « tombant » sur des nanoparticules déjà déposées sur le substrat).

Ces images constituent dès lors un faisceau d'indices d'une forte influence entre les nanoparticules induisant une organisation des nanoparticules.

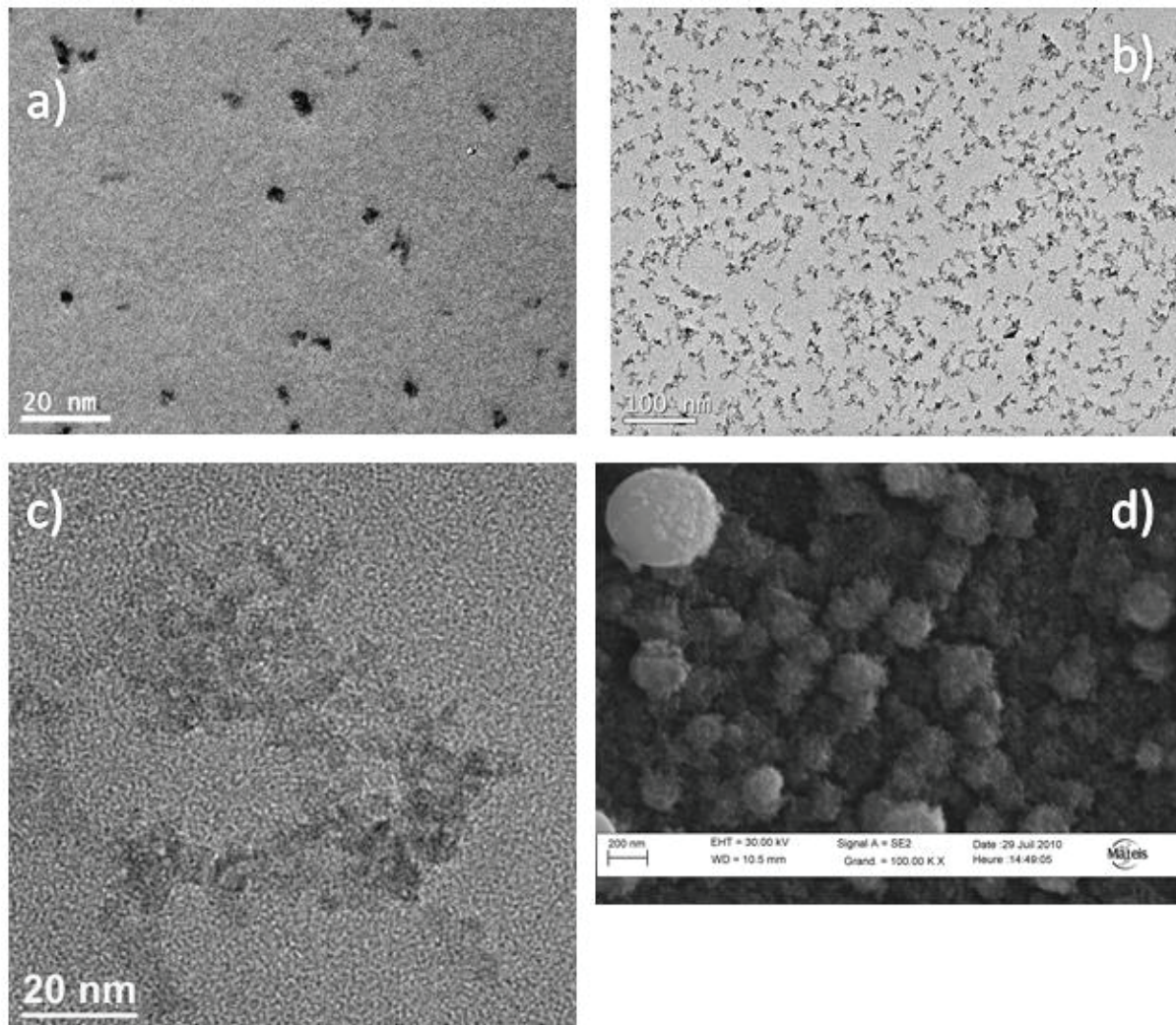


Figure 3.11 : Illustration MET de l'influence de la quantité de nanoparticules déposée sur l'auto-organisation des nanoparticules de ZnO a) particules diluées, b) et c) régimes intermédiaires, d) film nanostructuré

### B. Indices d'un processus de collage orienté

#### 1. Etude en DRX

La forte interaction entre les nanoparticules peut conduire à l'apparition de plus grosses structures. Pour étudier les propriétés cristallographiques de ces dernières, plusieurs études en DRX ont été menées. La diffraction des rayons X (DRX) 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 :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.7)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans cristallins d'indices de Miller (hkl),  $\theta$  l'angle que fait le faisceau incident avec les plans (hkl),  $\lambda$  la longueur d'onde 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 cristallisé le matériau. Les expériences de diffraction utilisées dans ce travail ont été menées sur un diffractomètre D8 advance de Brucker en collaboration avec Ruben Vera du centre de diffractométrie Henri Longchambon. La source d'excitation (lampe utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre à 0,15406 nm) 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  $D$  des cristallites est ensuite déduite par la formule de Scherrer soit :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.8)$$

où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic considéré situé à un angle et  $k$  une constante égale à 0.9. 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. D'autre part, cette formule est strictement valable pour une particule sphérique. Voilà pourquoi, l'estimation de la taille des nanoparticules ne peut qu'être approximative.

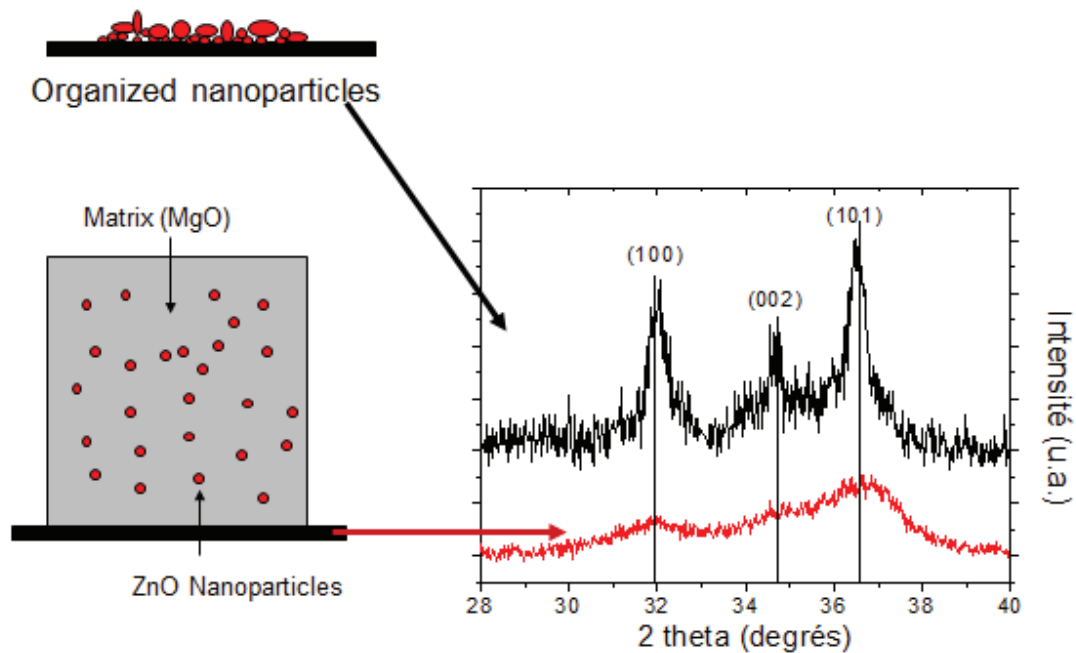


Figure 3.12 : Etudes DRX menées sur deux types d'échantillon : le premier est constitué de nanoparticules de ZnO stœchiométriques diluées en matrice de MgO (courbe rouge) et le deuxième présente la même quantité de nanoparticules sans matrice (courbe noire).

Un premier échantillon constitué de nanoparticules de ZnO stœchiométriques diluées dans une matrice de MgO fut étudié et correspond à la courbe rouge de la figure 3.12. La distribution de taille des nanoparticules est illustrée dans l'insert de la figure 3.1. C'est une distribution lognormale centrée sur 4.5 nm et non 6 nm ce qui peut être expliqué par un mauvais contraste MgO/ZnO. Un deuxième échantillon obtenu par dépôt de la même quantité de nanoparticules de ZnO sans matrice. Dans le premier cas, les nanoparticules ne sont donc pas en interaction et inversement dans le deuxième cas. Pour les deux échantillons, trois pics apparaissent à 32°, 34,7° et 36,5° associés à la structure wurtzite de ZnO. Ils correspondent respectivement aux plans (10-10), (0002) et (10-11). Ceci est confirmé par une simulation DRX grâce au logiciel Carine dans la figure 3.13. Le léger décalage obtenu de 0,3°, associé à une différence d'environ 0,02 Å sur les distances réticulaires, est systématique et probablement associé à une légère erreur de calibration.



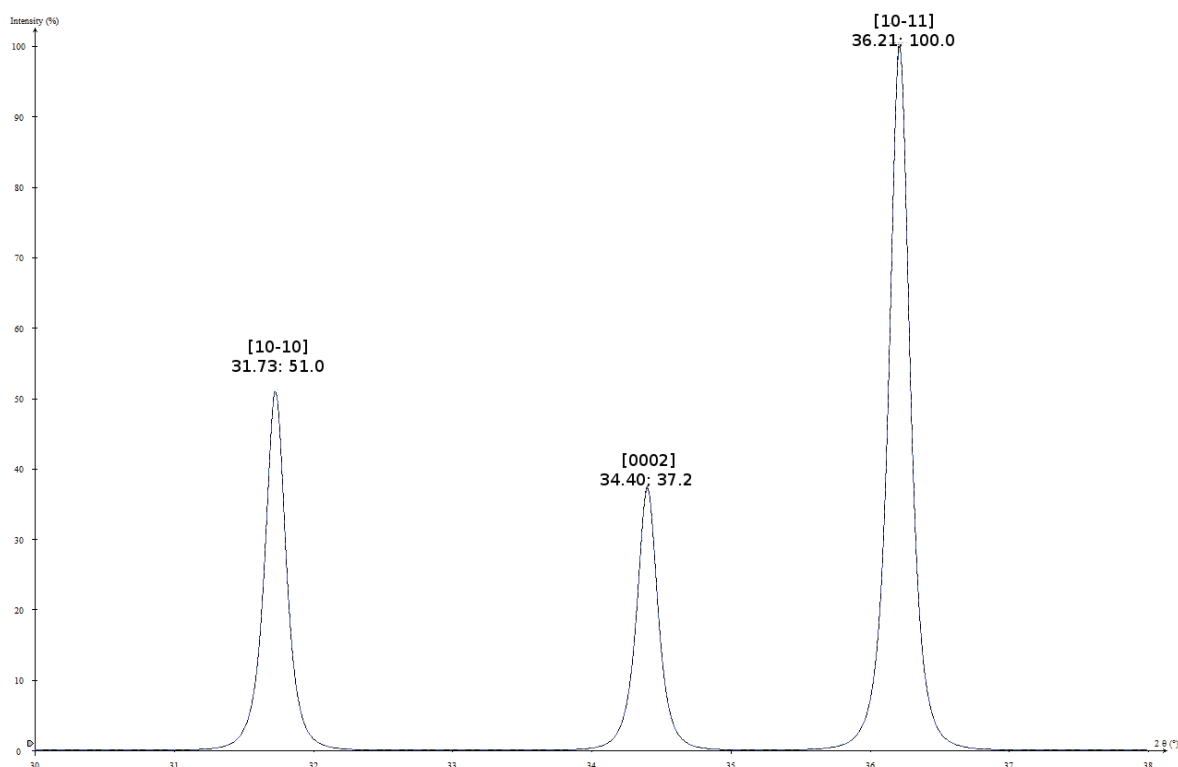


Figure 3.13 : Simulation du spectre DRX de la phase wurtzite de ZnO calculé par le logiciel Carine et obtenu avec une lampe utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre à 0,15406 nm. Les libellés associés à chaque pic indiquent la nature des plans cristallins diffractant, la position des pics en  $2\theta$  et l'intensité relative de chacun des pics (la référence est prise à 100 pour le pic du plan (10-11)).

Par déconvolution, il est possible d'obtenir la largeur à mi-hauteur des contributions composant le spectre associé aux nanoparticules diluées en matrice. Des fonctions de type Voigt sont utilisées. La figure 3.14 présente le résultat de cette déconvolution (courbe rouge de la figure 3.12). Les largeurs à mi-hauteur peuvent être modélisées avec des tailles de nanoparticules de l'ordre de  $5 \pm 1$  nm, ce qui est cohérent avec nos précédentes observations en MET.

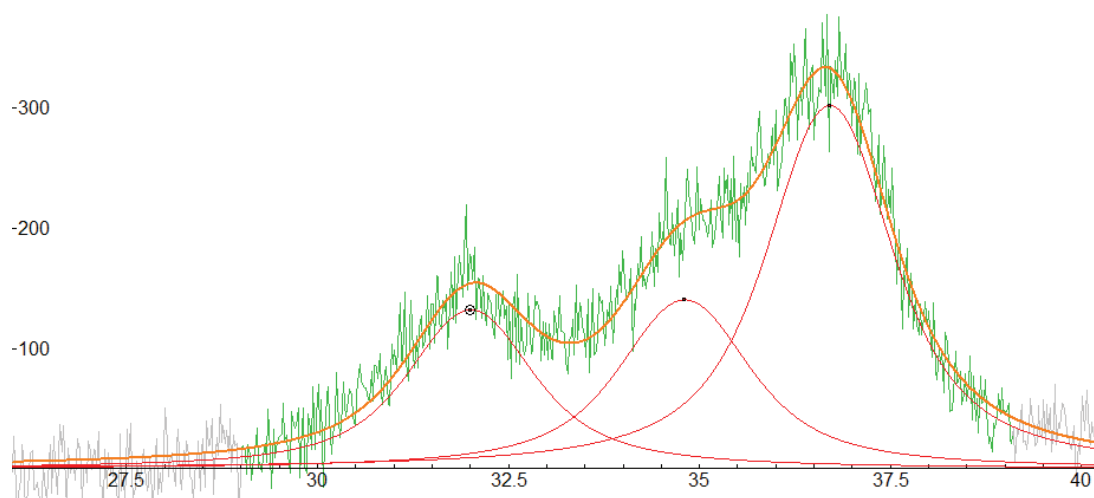


Figure 3.14 : déconvolution du spectre DRX des agrégats déposés en matrice de MgO (courbe rouge figure 3.12)

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

La même déconvolution appliquée aux nanoparticules déposées sans matrice (courbe noire figure 3.12) donne des largeurs à mi-hauteur nettement différentes comme l'illustre la figure 3.15. La taille typique associée à ces largeurs à mi-hauteur est de  $(14\pm 2)$  nm.

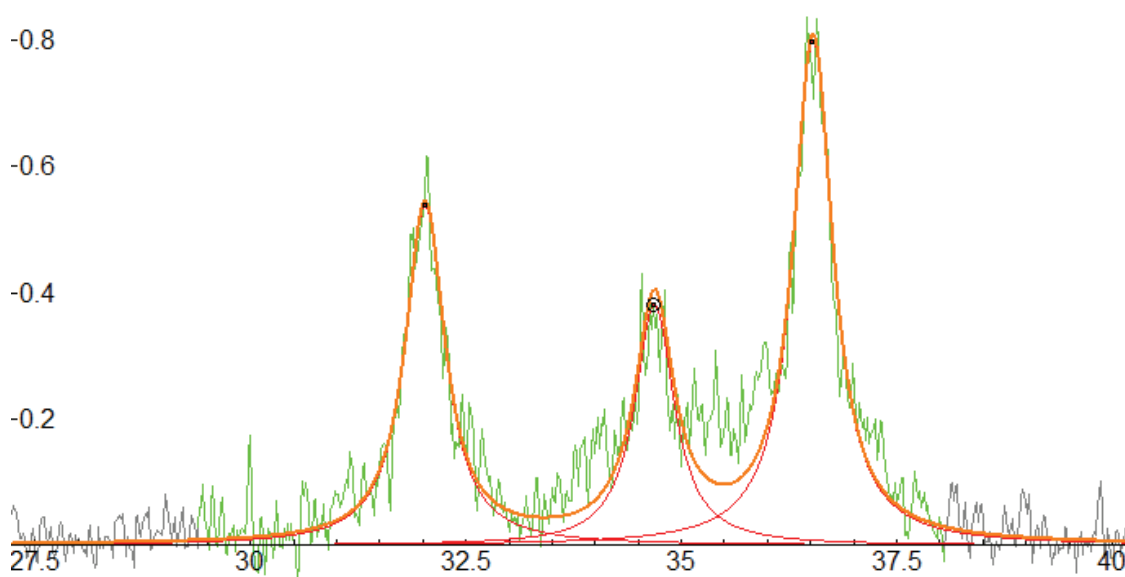


Figure 3.15 : Modélisation du spectre DRX des agrégats déposés sans matrice (courbe noire figure 3.12)

Les courbes associées aux deux échantillons montrent des largeurs à mi-hauteur très différentes. D'après la formule de Scherrer, les nanoparticules ont donc des tailles très différentes alors que les conditions de dépôt étaient en tout point identiques à l'exception de la matrice. L'interaction entre les nanoparticules, permise ou non par la présence de matrice est donc responsable de cette double distribution de taille. Les nanoparticules peuvent s'auto-organiser pour former des domaines cristallins avec des tailles bien plus grandes que les nanoparticules originelles. Ceci peut indiquer un possible mécanisme de coalescence des petites nanoparticules. Ce mécanisme est néanmoins activé au niveau du substrat et non dans le jet d'agrégats car le dépôt de la matrice se fait au niveau du substrat.

On peut alors penser qu'au sein des échantillons sans matrice coexistent deux populations : les nanoparticules originelles et les domaines cristallins plus gros issus de celles-ci. Il est en effet peu probable que toutes les nanoparticules coalescent au sein de l'échantillon. Cette double distribution peut d'ailleurs se deviner sur la courbe noire de la figure 3.12 qui présente des pics fins avec une base beaucoup plus large associée probablement aux nanoparticules de 6 nm (courbe rouge). Cette hypothèse est d'autant plus valable que Dimitri Tainoff a observé la disparition de cette base large lors du recuit des échantillons.<sup>1</sup> Nous avons donc tenté d'ajuster la courbe noire de la figure 3.12 avec cette fois une double distribution de taille en utilisant les paramètres obtenus pour l'échantillon en matrice. Ceci est illustré en figure 3.16. Le spectre est mieux ajusté, avec deux distributions de taille :  $(5\pm 1)$  nm et  $(20\pm 4)$  nm.

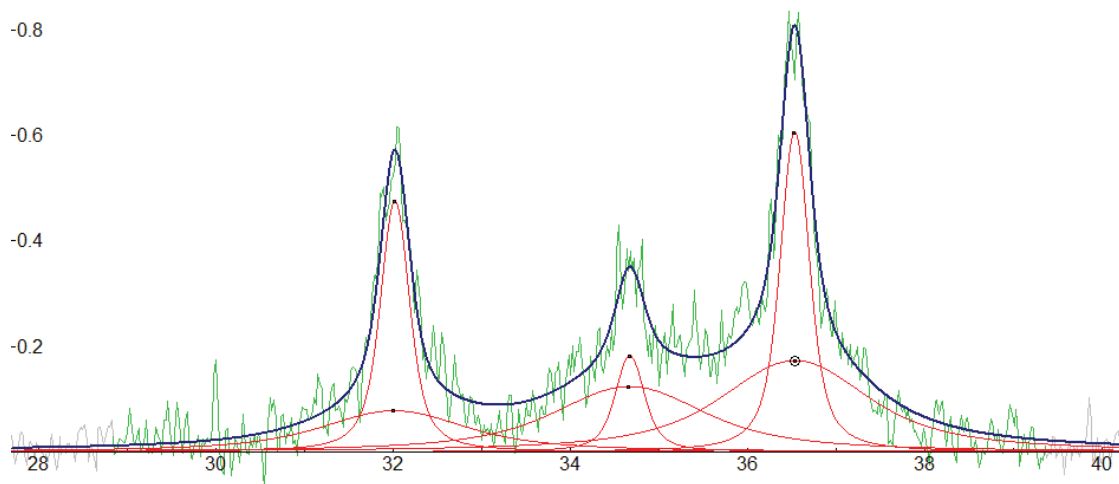


Figure 3.16 : Modélisation du signal de diffraction issu de la courbe noire de la figure 3.12 en prenant l'hypothèse d'une double distribution de taille au sein de l'échantillon

Il est d'ailleurs intéressant d'évaluer le rapport des aires de chacune des contributions pour chacun des pics. Nous obtenons ainsi

$$\left( \frac{Aire_{pic\_gros\ domaines}}{Aire_{pic\_gros\ domaines} + Aire_{pic\_NP\ 6\ nm}} \right)_{pic\ à\ 32^\circ} = 54\%$$

$$\left( \frac{Aire_{pic\_gros\ domaines}}{Aire_{pic\_gros\ domaines} + Aire_{pic\_NP\ 6\ nm}} \right)_{pic\ à\ 34,7^\circ} = 21\%$$

$$\left( \frac{Aire_{pic\_gros\ domaines}}{Aire_{pic\_gros\ domaines} + Aire_{pic\_NP\ 6\ nm}} \right)_{pic\ à\ 36,5^\circ} = 40\%$$

NP est une abréviation pour nanoparticules. Le pic autour de 34,7° est difficile à modéliser du fait d'un important niveau de bruit. Nous notons aussi pour l'ensemble du spectre plusieurs possibilités de modélisation. Cette analyse est donc sujette à caution. Si l'on ne considère pas les contributions à 34,7°, on peut estimer qu'en moyenne 47% du signal de diffraction provient des gros domaines cristallins au sein de nos échantillons. Le ratio moyen des aires sous les pics vaut donc

$$\frac{Aire_{pics\_gros\ domaines}}{Aire_{pics\_gros\ domaines} + Aire_{pics\_NP\ 6\ nm}} \sim 0,47$$

donc

$$\frac{Aire_{pics\_gros\ domaines}}{Aire_{pics\_NP\ 6\ nm}} \sim 0,9$$



## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

Par ailleurs, le ratio des intensités intégrées  $\frac{Aire_{pics\_gros\ domaines}}{Aire_{pics\_NP\ 6nm}}$  s'exprime comme :

$$\frac{Aire_{pics\_gros\ domaines}}{Aire_{pics\_NP\ 6nm}} \propto \left| \frac{F_{gros\ domaines}^X}{F_{NP\ 6nm}^X} \right|^2 \frac{V_{gros\ domaines}}{V_{NP\ 6nm}} \quad (3.9)$$

$F^X$  étant le facteur de structure de la nanoparticule lequel est identique pour une nanoparticule de 6 nm ou un domaine cristallin de 20 nm. On peut donc déduire le rapport des volumes diffractant à partir du rapport des intensités intégrées ou encore des aires sous les courbes de DRX associées.

$$\frac{Aire_{pics\_gros\ domaines}}{Aire_{pics\_NP\ 6nm}} \sim 0,9$$

Soit

$$\frac{V_{gros\ domaines}}{V_{NP\ 6nm}} \sim 0,9$$

Le volume des gros domaines cristallins représenterait donc 47% du volume total. Néanmoins, comme évoqué précédemment, l'incertitude est grande puisque plusieurs modélisations différentes peuvent rendre compte des spectres. Afin d'améliorer la précision de cette analyse DRX, il serait intéressant d'étudier des échantillons d'épaisseur différente pour rechercher le meilleur ratio signal/bruit pour une meilleure déconvolution des intensités diffractées et de leurs rapports relatifs.

Cette étude en DRX permet donc de mettre en évidence deux distributions de taille cristalline au sein de l'échantillon sans matrice. Les spectres obtenus ne permettent cependant pas d'étude quantitative suffisamment robuste pour comprendre les phénomènes sous-jacents à l'auto-organisation des nanoparticules. Il existe vraisemblablement un mécanisme faisant grossir les nanoparticules originelles. Est-ce un mécanisme de coalescence similaire au cas des clusters métalliques ? Pour l'instant nous ne pouvons pas tirer de conclusions. Remarquons tout de même que les intensités relatives des pics de diffractions des deux échantillons sont relativement proches de celles obtenues dans la simulation de la phase massive par le logiciel Carine en figure 3.13. Cela signifie donc que ce mécanisme de « grossissement » des nanoparticules ne s'opère pas dans des directions privilégiées. Remarquons par ailleurs que la taille des domaines cristallins issus de cette organisation est de l'ordre de 20 nm, loin des 200 nm des superstructures observées dans les films épais. Nous pouvons donc supposer que ces superstructures de 200 nm ne sont pas des domaines cristallins cohérents, mais plutôt une assemblée incohérente de nanoparticules de 6 nm et de gros domaines cristallins.

### 2. Etude en HRMET

Afin d'étudier plus finement qu'en DRX l'auto-organisation des nanoparticules, nous avons synthétisé en ultra-haut vide des échantillons stœchiométriques, d'une épaisseur

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

---

équivalente entre 8 et 12 Å, non triés en taille sur des grilles de microscopie MET constituées de carbone amorphe. Cette épaisseur est idéale pour obtenir une densité de nanoparticules intermédiaire entre des nanoparticules isolées et le film mince (cf. partie b et c figure 3.11). Dans cette optique, ces échantillons furent ensuite étudiés en HRMET (cf. figure 3.17).

La partie a) de la figure 3.17 illustre un large domaine cristallin de 15 nm environ entre les flèches numérotées de 1 à 4. Ce type de structure se retrouve fréquemment dans les clichés obtenus et sa grande taille n'est pas décrite par la distribution de tailles de nanoparticules centrée autour de 6 nm. De plus, il est possible d'observer un « trou » au centre de ce domaine cristallin semblant indiquer une organisation de nanoparticules autour d'un défaut sur la grille. Il est donc possible que des nanoparticules d'une taille approximative de 6 nm se soient orientées d'une façon cohérente pour former un large domaine cristallin autour de ce défaut.

La partie d) de l'image 3.17 illustre aussi un large domaine cristallin de 15 nm, hexagonal avec des facettes bien prononcées. Ce type de structure est plutôt rare, et nous n'expliquons pas cette morphologie hautement symétrique, contrastant avec celles généralement observées. Il est possible que ce type de structure se soit formé initialement dans le jet d'agrégats. On peut aussi distinguer en haut à gauche une nanoparticule de 6 nm attachée de manière orientée à cet ensemble cristallin, ce qui illustre une certaine organisation des agrégats.

La partie b) présente un domaine cristallin résultant du collage orienté de deux nanoparticules. La direction [0001] est indiquée par la flèche. Les deux nanoparticules ont ainsi correctement orienté un plan cristallin commun pour ensuite fusionner. Un léger décalage de plans réticulaires peut être observé et témoigne de l'imperfection du collage orienté obtenu.

Un autre ensemble cristallin cohérent de plusieurs nanoparticules est aussi mis en évidence dans la partie h), entouré par un contour jaune. La particule 3 n'est d'ailleurs pas parfaitement alignée avec la particule 2. La partie e) montre aussi 3 nanoparticules dont deux collées orientées et entourées par un contour jaune. Une troisième nanoparticule est attachée à cet ensemble cristallin mais de manière incohérente. Une autre preuve de collage orienté imparfait est apportée dans la partie f) où sont visibles des joints de grains entre plusieurs domaines cristallins.

Enfin l'image j) montre plusieurs domaines cristallins résultant d'un collage orienté. Un large domaine s'étend du point au point 2 et du point 3 au point 4. Le phénomène de collage orienté est particulièrement observable par les légères variations d'intensité le long de la ligne jaune du point 3 au point 4. Ceci est aussi observable pour un autre domaine cristallin entre les points 5 et 6. Le point 7 indique possiblement une dislocation coin due à un collage orienté imparfait.

Ces images illustrent donc un mécanisme d'attachement planaire des nanoparticules. Celles-ci cherchent à s'orienter pour mettre en commun certains de leurs plans cristallins avant de fusionner. Ce mécanisme de collage orienté bien connu dans les semi-conducteurs est donc différent de la coalescence des clusters métalliques. Pour ces derniers, la fusion naît

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

du grossissement d'un « goulot » entre les nanoparticules corrélé à un transport de matière. Dans certains cas, ce collage orienté est imparfait et conduit à l'apparition de défauts structuraux comme des dislocations, des macles, des joints de grains. Ce phénomène a déjà été constaté dans d'autres systèmes et est effectivement un mécanisme générateur de défauts cristallins<sup>4</sup>.

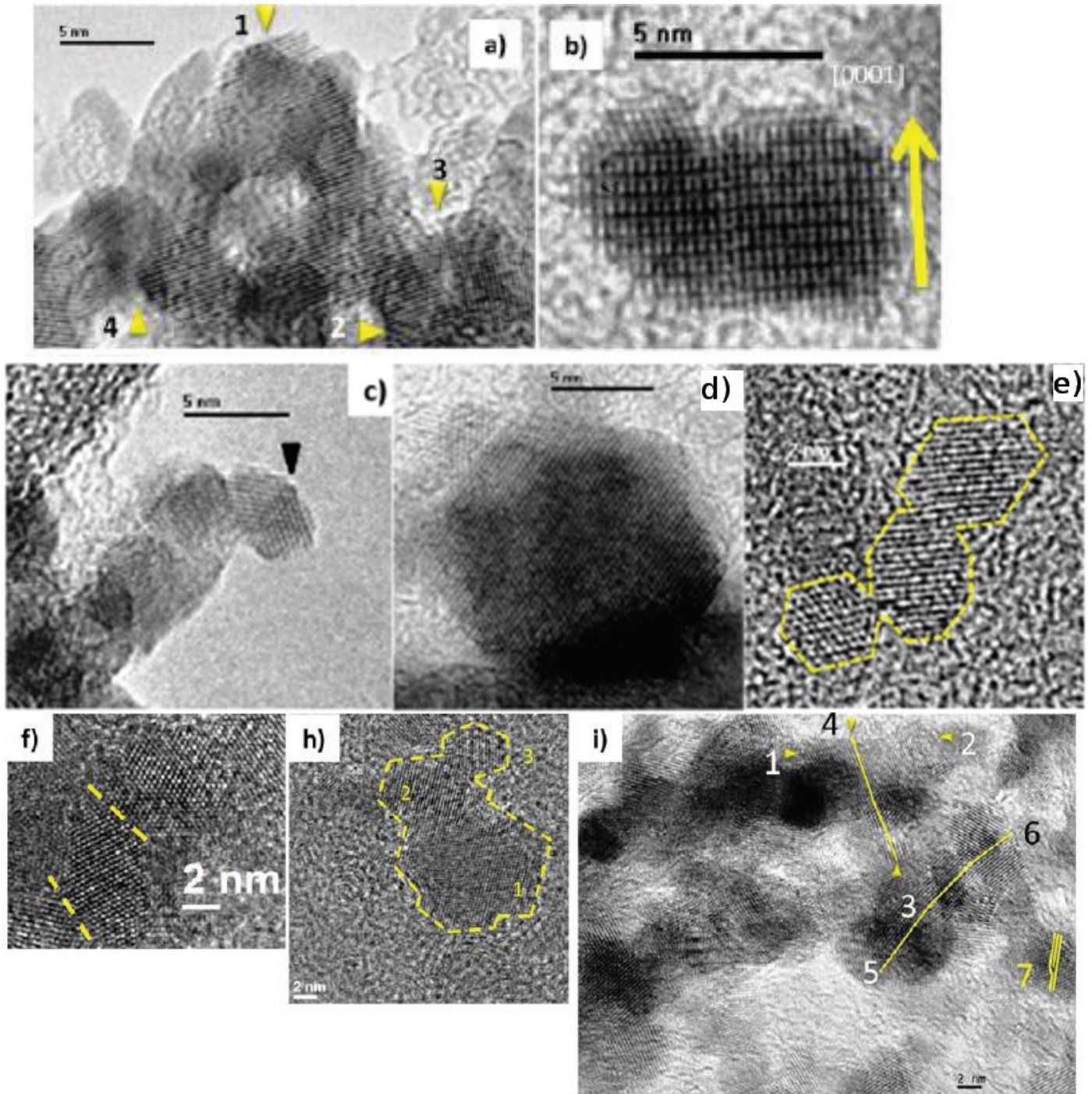


Figure 3.17 : Illustrations en HRMET d'amas de nanoparticules de ZnO stœchiométriques en ultra-haut vide non triées en taille.



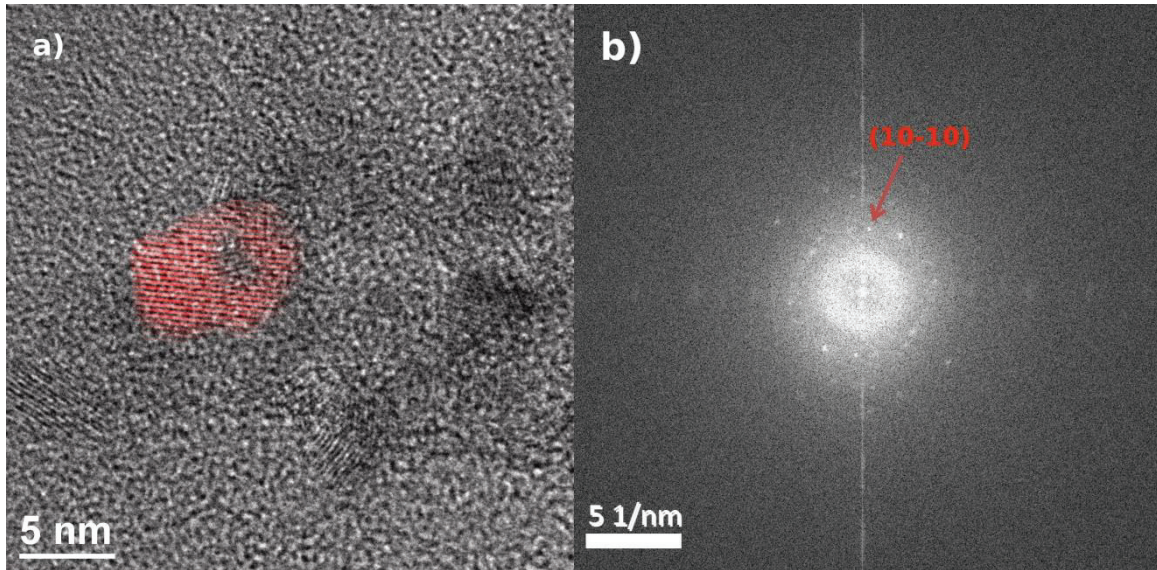


Figure 3.18 : Transformée de Fourier (partie b) associée à l'image obtenue en HRMET (partie a). L'utilisation d'un masque sur la transformée de Fourier permet de sélectionner un plan cristallin particulier et de le superposer à l'image initiale par transformée de Fourier inverse (sélection rouge en partie a). Cette méthode permet de révéler des structures difficilement détectables.

Il est possible de connaître les plans cristallins impliqués dans le collage orienté. La figure 3.18 illustre ainsi les étapes permettant d'isoler certains plans cristallins d'une image donnée. La transformée de Fourier de cette image est réalisée par le logiciel Digital Micrograph. Plusieurs points lumineux apparaissent alors associés à des plans cristallins, ce qui est illustré dans la partie b. La norme du vecteur  $\mathbf{T}$  reliant le point de coordonnées (0,0) dans l'espace réciproque au point lumineux associé à un plan cristallin conduit directement à la distance réticulaire. En effet,

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{T}|} \quad (3.10)$$

A partir de la distance réticulaire obtenue, il est facile de remonter aux indices de Miller du plan cristallin puisque pour la structure wurtzite :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.11)$$

avec  $a$  et  $c$  les paramètres de maille de la phase wurtzite dans ZnO et  $(h,k,l)$  les indices de Miller du plan cristallin. Toutes les combinaisons  $(h,k,l)$  ne sont pas possibles. En effet, pour un cristal, l'amplitude de l'onde diffractée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal. Mathématiquement, cela se traduit par une amplitude de l'onde diffractée  $A$  égale à

$$A = \left( \iiint f \exp[2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i] dV \right) \left( \sum_{u=0}^{u_n} \sum_{v=0}^{v_n} \sum_{w=0}^{w_n} \exp[2\pi \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n] \right) \quad (3.12)$$

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

L'intégrale est effectuée sur le volume de la maille,  $f$  est le facteur de diffusion atomique,  $\Delta\mathbf{k}$  est le vecteur  $\mathbf{G} = ha^* + kb^* + lc^*$  du réseau réciproque,  $\mathbf{r}_i$  est la position de chaque atome dans une maille cristalline et  $\mathbf{r}_n = u_n a + v_n b + w_n c$  un vecteur de translation de la maille. La première partie de cette équation décrit simplement le facteur de structure et la deuxième partie le facteur de forme. Ainsi

$$A = F(\Delta\mathbf{k})L(\Delta\mathbf{k}) \quad (3.13)$$

Le facteur de structure est donc conditionné par la maille du cristal et peut s'exprimer par

$$F(hkl) = \iiint f \exp[hx_i + ky_i + lz_i] \quad (3.14)$$

Ce facteur dépend donc de la symétrie de la maille et peut s'annuler pour certaines combinaison (h,k,l). Dans le cas de la phase wurtzite pour ZnO, les seuls plans cristallins pouvant donner un signal de diffraction sont indiqués dans le tableau 3.2. (Seuls sont indiqués les plans cristallins correspondant aux distances réticulaires les plus grandes).

Indices de Miller (h,k,l)	Correspondance plan cristallin	Distance réticulaire (Å)
(1,0,0)	(10-10)	2,815
(0,0,2)	(0002)	2,605
(1,0,1)	(10-11)	2,476
(1,0,2)	(10-12)	1,912
(2,-1,0)	(2-1-10)	1,625
(1,0,3)	(10-13)	1,478
(2,0,0)	(20-20)	1,407
(2,-1,2)	(2-1-12)	1,379

*Tableau 3.2 : Distances réticulaires associées aux principaux plans cristallins dans ZnO*

Les distances réticulaires obtenues à l'aide du logiciel Digital Micrograph sont donc comparées aux distances réticulaires tabulées ce qui nous permet ainsi d'identifier les plans cristallins présents dans nos images. L'utilisation d'un masque permet ensuite de sélectionner un plan cristallin en particulier de la transformée de Fourier. Par transformée de Fourier inverse, on fait apparaître le ou les domaines cristallins associés. Cette image est ensuite superposée à l'image initiale, ce qui est mis en évidence en rouge dans la partie a de la figure 3.18. L'intérêt de cette méthode est de révéler des structures difficilement discernables par un simple examen visuel de l'image originale.

Lorsque les quantités de nanoparticules déposées sont assez importantes, de nombreux domaines coexistent comme ceci est illustré en partie a) de la figure 3.19. Une fois la transformée de Fourier obtenue avec Digital Micrograph, il est possible d'isoler chacun des plans cristallins en appliquant un filtre de manière à ne conserver que le signal correspondant à la famille de plan retenue. Ces domaines d'une taille bien supérieure aux nanoparticules de 6 nm, sont issus d'un collage orienté et ont des directions d'extension

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

bien différentes. Prenons par exemple le domaine (10-10) en image b) et c). Les directions d'élongation sont respectivement parallèles et perpendiculaires au plan cristallin. Il est donc très probable que le collage orienté se fasse par les plans (10-10) dans le cas de l'image c) et via d'autres plans cristallins dans le cas de l'image b). D'autre part, la forme générale des domaines cristallins ne montre pas d'anisotropie régulière le long d'une direction privilégiée. Ceci rejoint une des conclusions de l'étude en DRX à savoir que le collage orienté ne se fait pas suivant des directions privilégiées. Ceci est en effet à première vue surprenant puisque la littérature fait souvent état d'une croissance le long de l'axe [0002] pour former des nanofils. Etant donné que le collage orienté a essentiellement été constaté en milieu colloïdal, on peut s'interroger sur le rôle des surfactants lors de ce processus. Nous évoquerons ceci plus tard dans le chapitre lorsque nous proposerons un scénario possible pour expliquer le collage orienté dans nos nanoparticules.

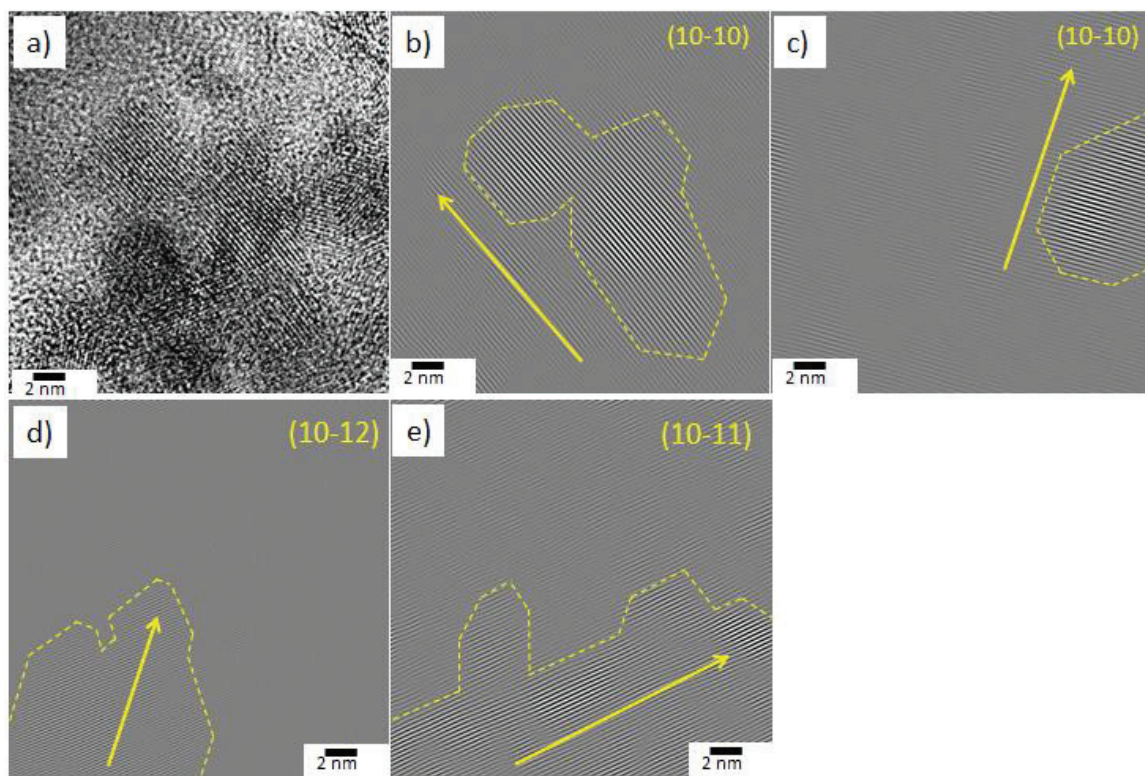


Figure 3.19 : Partie a) Plusieurs domaines cristallins coexistent au sein d'échantillons de nanoparticules de stoechiométriques non triées en taille. La partie b) illustre la transformée de Fourier de cette image et les parties c) à f) illustrent quelques plans cristallins détectés par filtrage de la transformée de Fourier. Les flèches jaunes indiquent la direction d'extension des domaines.

La figure 3.20 illustre à nouveau la coexistence de domaines cristallins au sein des échantillons. Trois plans différents apparaissent (10-10), (0002) et (10-11) lesquels correspondent d'ailleurs aux principaux plans diffractant. On peut remarquer encore une fois l'absence d'anisotropie régulière le long d'un axe.

Toutes ces images HRMET nous ont donc renseignées sur la nature du phénomène de grossissement des nanoparticules constaté en DRX : il s'agit du collage orienté. De



## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

nombreuses questions restent cependant en suspens sur les mécanismes sous-jacents, ce qui fait l'objet du cœur même de notre étude dans les prochains paragraphes.

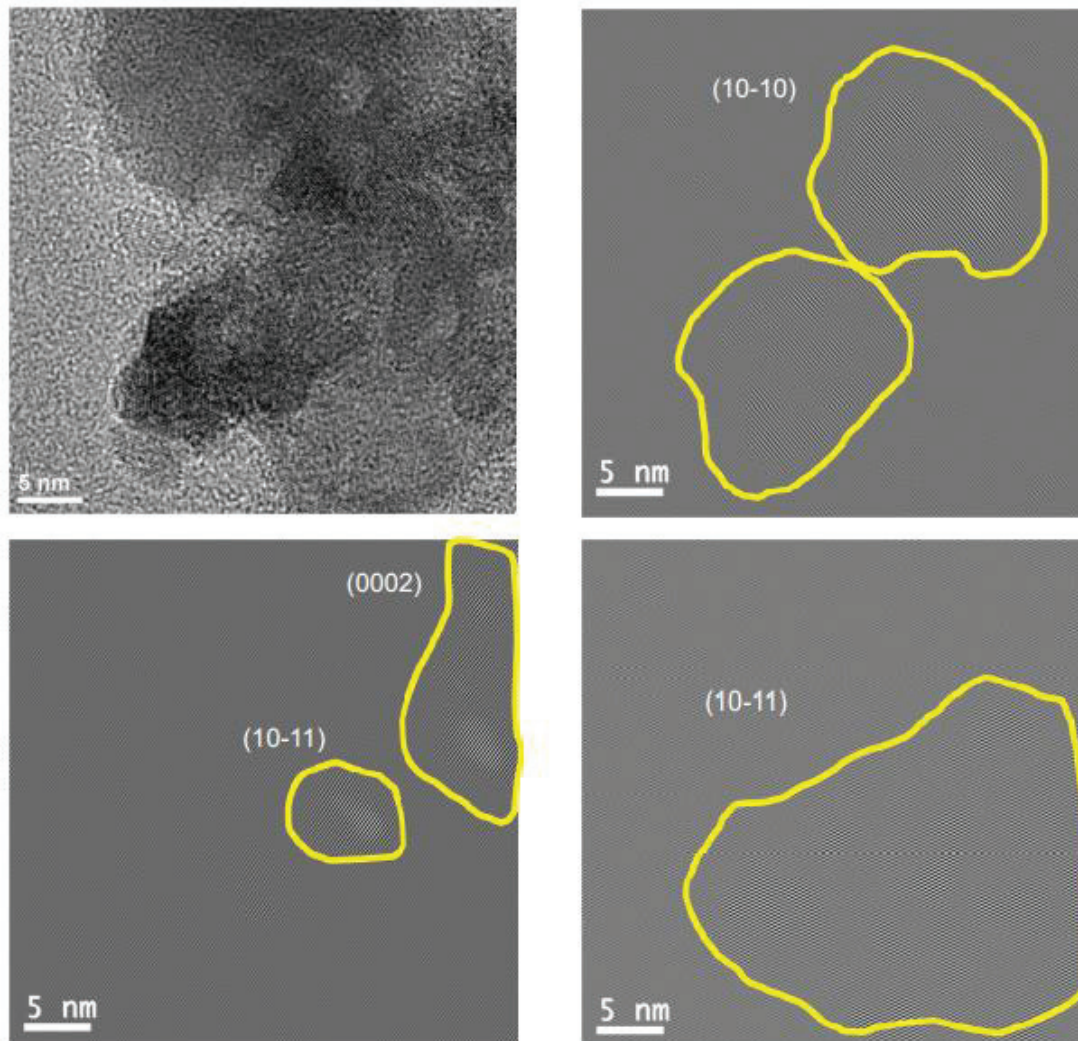


Figure 3.20 : autres exemples de domaines cristallins coexistant au sein d'amas de nanoparticules de ZnO stœchiométriques non triées en taille et auto-organisées.

### C. Test des interactions dipolaires

#### 1. Dispositif

Il est donc établi que les agrégats de ZnO préformés en phase gazeuse tendent à s'organiser grâce au mécanisme de collage orienté durant le dépôt sur le substrat et ceci sans indiquer de plans préférentiels de collage orienté. Le fait de travailler en ultra haut vide permet de s'affranchir de l'influence de ligands, comme tel est le cas en synthèse colloïdale, ou d'impuretés atmosphériques. Dans ce cas de figure, il ne reste donc que deux hypothèses pour expliquer le collage orienté, comme détaillé dans le chapitre 1 : les interactions dipolaires dues au dipôle de maille ou la minimisation des surfaces.



## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

---

Afin de tester l'influence des interactions dipolaires, nous avons conçu un dispositif permettant d'appliquer un champ électrique aux nanoparticules pendant leur dépôt sur un substrat. L'idée est d'aligner les moments dipolaires de maille des nanoparticules les uns avec les autres grâce à un champ électrique. Ce dernier doit donc être suffisamment intense par rapport à l'agitation thermique. Dans l'hypothèse où les interactions dipolaires sont les mécanismes dominants dans le collage orienté, les dipôles de maille sont particulièrement intéressants puisqu'ils sont bien plus importants en norme que toute autre forme de dipôle. De ce fait, ils seraient d'une importance capitale pour le collage orienté. Ainsi, une situation dans laquelle les dipôles de maille sont alignés devrait améliorer l'orientation préalable des nanoparticules et par suite l'efficacité du collage orienté.

La première étape est donc de concevoir un dispositif capable de produire un champ intense sur le substrat. Un tel système est illustré en figure 3.21. Deux lames métalliques sont mises en regard avec une distance les séparant de 1 mm. Ces lames sont disposées sur une couche isolante (en PEEK ou Polyether ether ketone) d'une épaisseur de 0,8 mm elle-même placée au-dessus du substrat (grille de microscopie MET de carbone amorphe). Le substrat est posé sur une électrode métallique. Pour un champ électrique perpendiculaire au substrat, les deux lames sont reliées à une alimentation HT de 5kV. L'électrode métallique supportant le substrat est-elle mise à la masse. Le champ électrique obtenu entre les lames et le substrat est ainsi théoriquement de l'ordre de

$$|\vec{E}| = \frac{5000}{8 \cdot 10^{-4}} = 6,25 \text{ MV/m}$$

Ce champ électrique a été calculé grâce à Quickfield, un logiciel de simulations par éléments finis. Le résultat est illustré en figure 3.22. Le champ électrique est donc bien vertical de l'ordre de 5MV/m avec une bonne homogénéité.

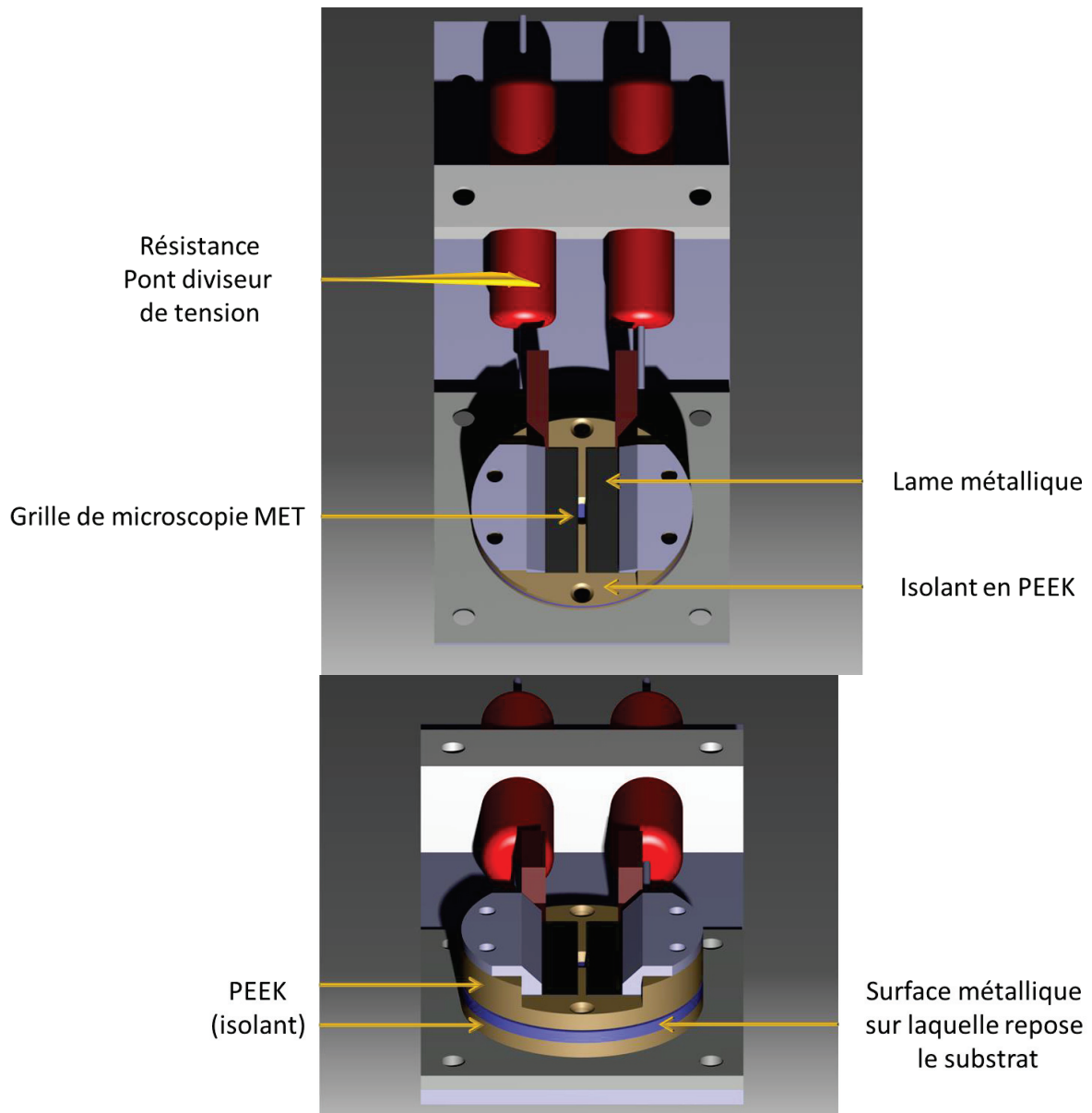


Figure 3.21 : Schémas réalisés sous CATIA par Clément Albin du dispositif permettant d'appliquer un champ électrique aux nanoparticules au niveau du substrat durant le dépôt. Il est possible par une simple modification d'appliquer un champ électrique parallèle ou perpendiculaire au substrat.

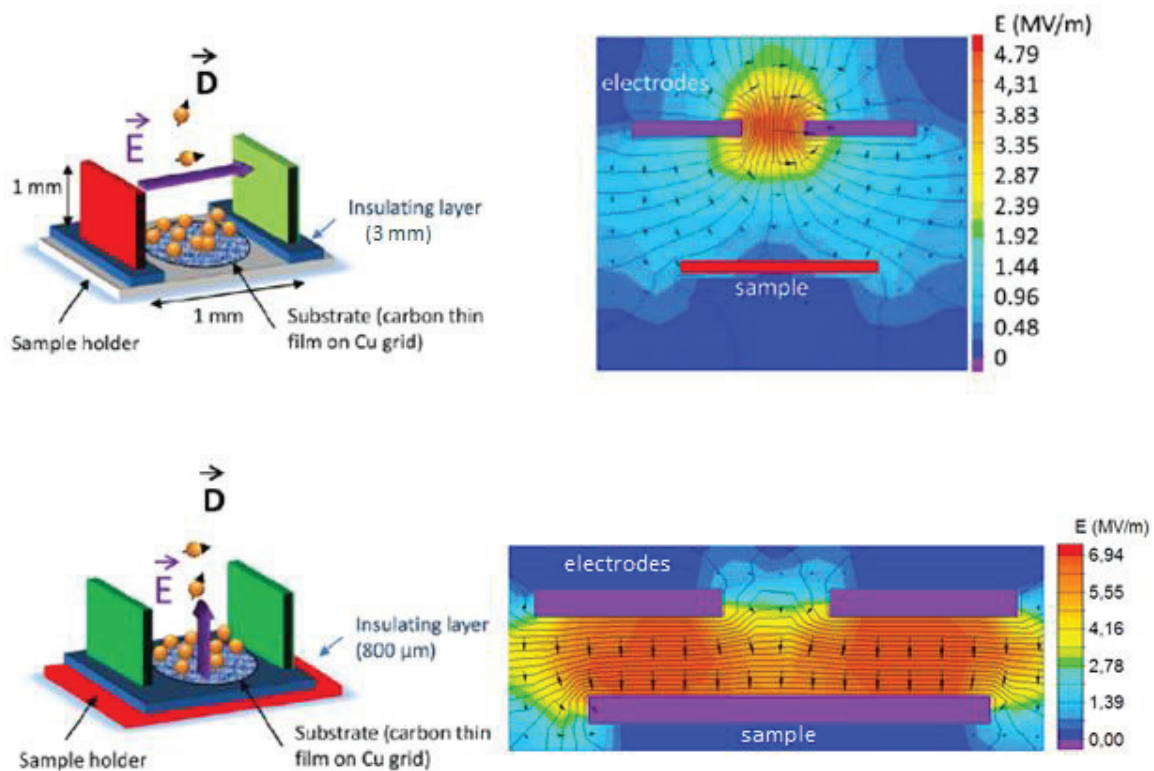


Figure 3.22 : Dispositif en champ parallèle (en haut) et perpendiculaire (en bas) avec les simulations du champ électrique associé et calculé avec Quickfield

Le dipôle de maille des nanoparticules est de l'ordre de  $0,057 \text{ C/m}^2$ <sup>5,6</sup>. Pour des particules de 6 nm, le moment dipolaire  $\vec{D}$  est donc de 1900 Debye. L'énergie d'interaction entre le dipôle et le champ électrique est définie par :

$$E_{interaction} = \vec{D} \cdot \vec{E} \tag{3.15}$$

Cette énergie d'interaction est estimée à 250 meV, donc très supérieure à kT (25 meV). D'un autre côté, les autres dipôles possiblement présents dans les nanoparticules (cf. chapitre 1) sont bien moins importants que le dipôle de maille. Leur contribution est donc tout au plus de quelques dizaines de meV et peut être négligée en première approximation. L'amplitude du champ électrique est donc suffisamment importante pour permettre un alignement des dipôles de maille des nanoparticules.

Il est aussi possible d'appliquer un champ électrique parallèle au substrat. Les lames métalliques restent mises en regard avec une distance les séparant de 1 mm sur une couche isolante (en PEEK) d'une épaisseur cette fois-ci de 3 mm elle-même placée au-dessus du substrat (grille de microscopie MET de carbone amorphe). Le substrat reste posé sur une électrode métallique. Pour un champ électrique parallèle au substrat, l'une des deux lames est reliée à une alimentation HT de 5kV. L'autre lame est placée à la masse. Le champ électrique est donc parallèle entre les deux électrodes et son amplitude est conditionnée par l'écart entre les deux lames. De plus, grâce à un pont diviseur de tension, la tension appliquée sur l'électrode au niveau du substrat est 2500 V, ce qui permet d'aplanir les lignes

de champ. Le champ électrique obtenu entre les lames et le substrat est ainsi théoriquement de l'ordre de

$$|\vec{E}| = \frac{5000}{1.10^{-3}} = 5 \text{ MV/m}$$

La simulation du champ électrique obtenue avec ce dispositif et calculée avec Quickfield est illustrée en figure 3.22 (partie du haut). Pour cette disposition, l'énergie d'interaction est évaluée à 200 meV, toujours bien supérieure à  $kT$ . Les lignes de champ sont parallèles entre les deux électrodes mais perdent cette caractéristique à mesure que l'on s'approche du substrat. Le champ électrique n'est donc pas homogène à l'échelle du dispositif. Néanmoins à l'échelle nanométrique, les dipôles de maille des nanoparticules suivent les lignes de champ et sont donc alignées localement. Pour finir, le champ électrique s'annule au niveau du substrat posé sur une électrode métallique (ce qui est cohérent avec les équations de Maxwell). Ce dernier point est plus critique. En effet, le substrat est constitué d'une grille de carbone amorphe empêchant théoriquement toute diffusion des nanoparticules à la surface du substrat. Néanmoins, au moment de l'impact sur le substrat, rien n'empêche la nanoparticule d'évacuer son énergie cinétique par « rebond » sur le substrat. Si le champ électrique est nul à ce niveau, l'alignement des nanoparticules est ainsi possiblement compromis.

### 2. Orientation des dipôles de maille des nanoparticules

Nous avons déposé des nanoparticules de ZnO stœchiométriques sur des grilles MET de carbone amorphe en présence et en l'absence d'un champ électrique parallèle ou perpendiculaire. La quantité déposée est la même entre les différents échantillons, à savoir 8 Å d'épaisseur équivalente. Cette quantité est optimale pour obtenir beaucoup de zones d'observation avec une densité de nanoparticules telle que l'exploitation des images HRMET soit aisée. Un champ électrique parallèle ou perpendiculaire fut donc appliqué sur certains échantillons durant le dépôt et maintenu durant 20 minutes après son terme.

L'expérience proposée permet de vérifier l'importance des interactions dipolaires pour le collage orienté en appliquant ou non un champ électrique durant le dépôt. Il est donc maintenant important de définir une méthode pour quantifier l'efficacité du collage orienté au sein des échantillons. Nous avons vu précédemment que la technique HRMET est suffisamment précise pour observer finement le collage orienté, c'est donc avec celle-ci que nous avons choisi de poursuivre l'étude.

Un nombre important d'images furent donc étudiées avec soin avec la méthode décrite dans la figure 3.18. La transformée de Fourier (b) à partir d'une image (a) permet d'identifier et d'indexer les plans cristallins. Une transformée de Fourier inverse révèle un domaine cristallin particulier après application d'un filtre fréquentiel dans l'espace de Fourier pour ne retenir que la contribution de la famille de plan retenue. La surface de ce domaine est ensuite mesurée grâce au logiciel ImageJ. Le travail a donc consisté pour toutes les images collectées, à indexer chaque plan cristallin, à mesurer la surface du domaine associé et à définir si ce domaine est issu du collage orienté. Ce dernier point est parfois délicat. Certains indices permettent de trancher dans la plupart des cas. Ainsi, des domaines

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

de l'ordre de 6 nm approximativement ou moins sont considérés comme des nanoparticules « primaires ». Pour des domaines plus gros, la présence de macles ou de défauts structuraux permet de mettre en évidence un collage orienté imparfait (cf. figure 3.23).

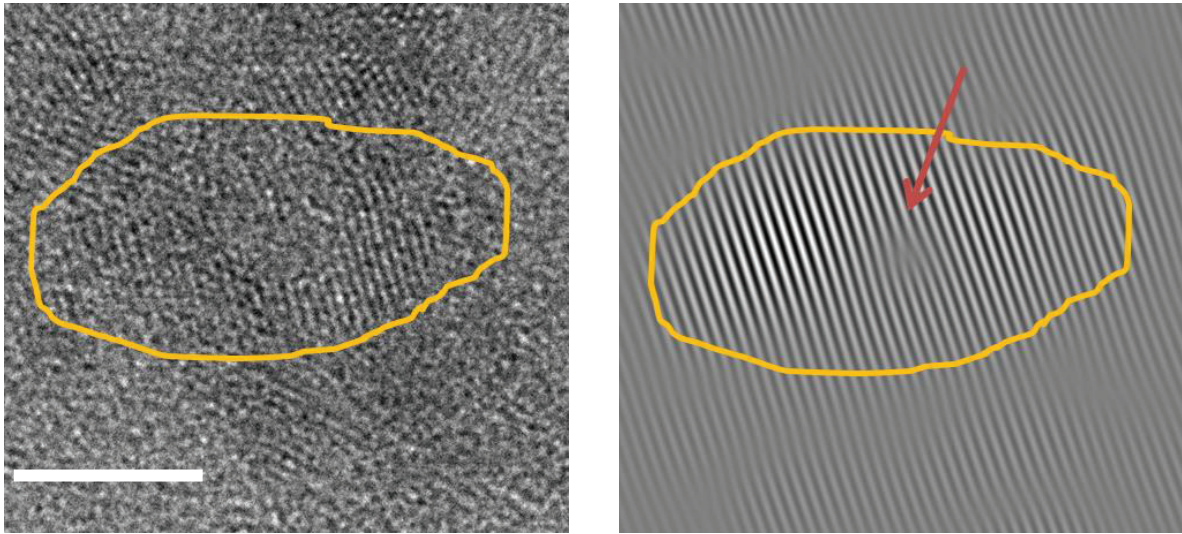
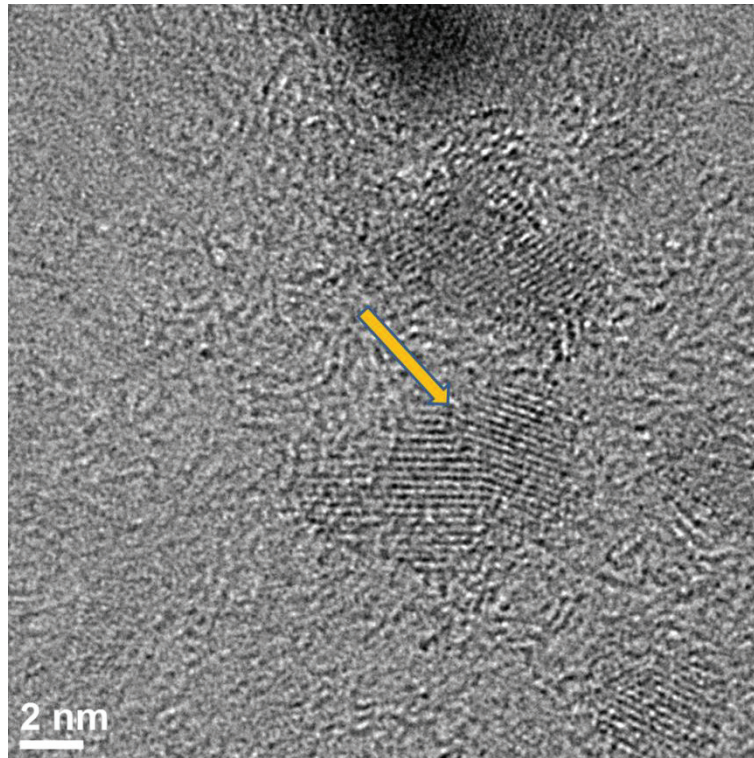


Figure 3.23 : Illustration d'une dislocation au sein d'un domaine cristallin de grande taille confirmant l'hypothèse d'un collage orienté. La barre d'échelle indique 5 nm

Les défauts peuvent cependant être trop importants et nuisibles au collage orienté. Une mauvaise inclinaison des plans cristallins conduit à des joints de grains illustrés en figure 3.24. Ce domaine n'est pas compté comme collé orienté. La différence d'orientation des plans cristallins ne doit pas dépasser une valeur arbitraire de  $5^\circ$  pour que nous puissions considérer deux domaines cristallins comme collé orienté. Il est tout de même étonnant de constater une mise en commun des plans cristallins mise en évidence par une rupture de pente au niveau de l'interface des nanoparticules (cf. figure 3.24) et ce malgré une mauvaise orientation des domaines cristallins. Les nanoparticules sont déposées sur des grilles de microscopie en carbone amorphe lesquelles diminuent fortement leurs degrés de rotation. Il est donc possible qu'avec un substrat permettant une meilleure diffusion, le collage orienté soit plus efficace.





*Figure 3.24 : Présence d'un joint de grain issu d'un mauvais collage orienté. Les directions des plans cristallins sont trop différentes pour permettre un réarrangement des plans atomiques.*

Le collage orienté peut aussi se deviner entre deux nanoparticules présentant des plans de diffraction différents mais avec une orientation similaire à celle observée dans un monocristal. Comme illustré dans la figure 3.25, deux nanoparticules présentent un plan de diffraction commun de type (0002) et seule une nanoparticule présente un plan de type (10-10). L'angle mesuré entre les directions de ces 2 plans est de  $88^\circ$  (cf. figure 3.25) Une simulation par le logiciel Carine dans un monocristal nous indique que l'angle entre les plans (10-10) et (0002) est précisément de  $90^\circ$ . L'orientation entre les plans cristallins reproduit donc celle observée dans un monocristal. Ceci montre donc le collage orienté entre deux nanoparticules par le biais d'un plan cristallin commun sans pour autant que tous les plans cristallins ne soient partagés.



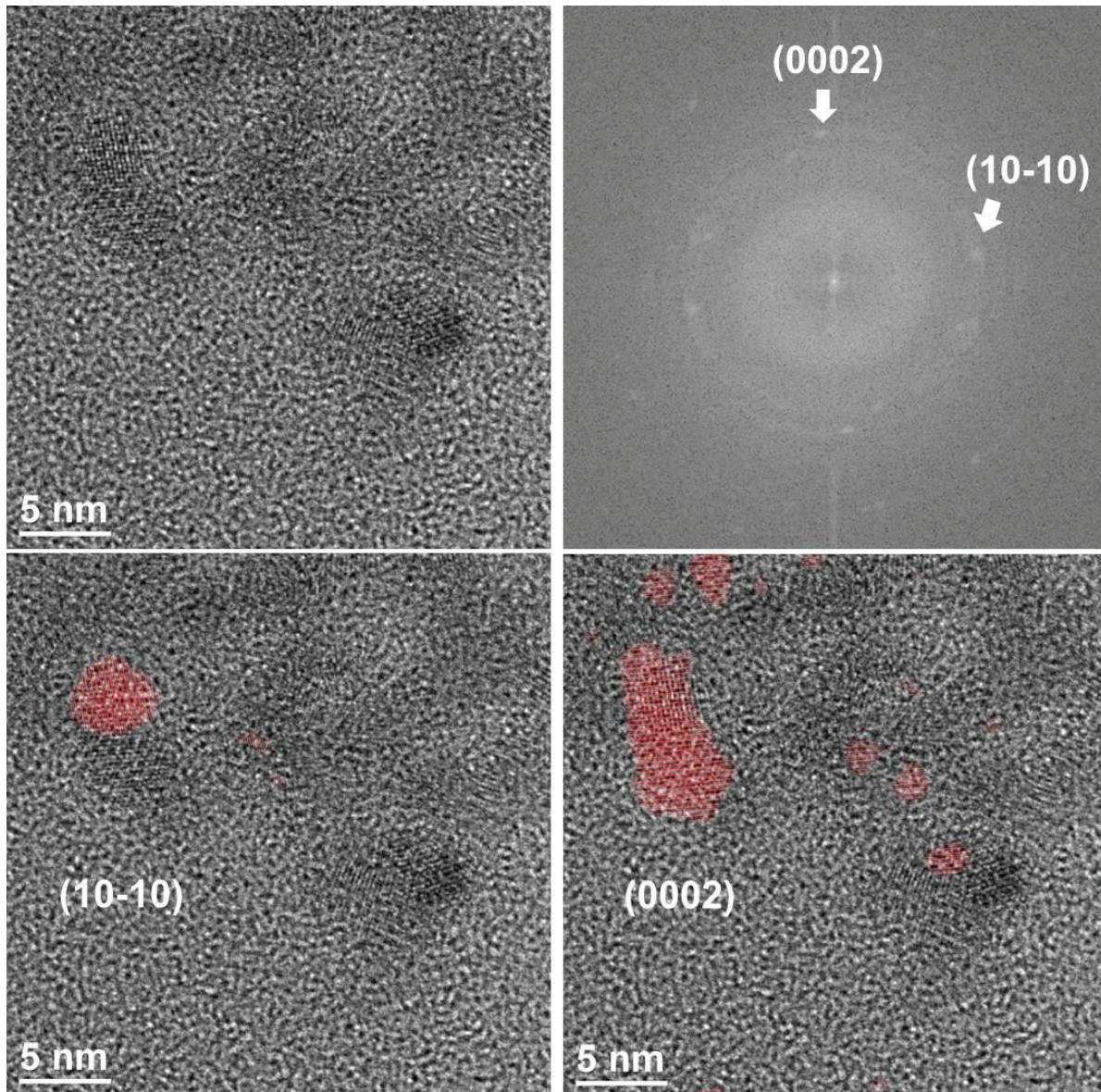


Figure 3.25 : Image HRMET (en haut à gauche) illustrant le collage orienté de deux nanoparticules via deux plans cristallins différents (10-10) et (0002). L'image en haut à droite montre la transformée de Fourier associée à cette image. Les deux images en bas présentent la transformée de Fourier inverse de chacun des plans. Les directions des plans cristallins diffèrent de  $88^\circ$

L'un des objectifs de cette étude en HRMET fut de vérifier que le champ électrique appliqué permet effectivement d'orienter les dipôles de maille. Pour chacune des situations (champ perpendiculaire, champ parallèle, sans champ) nous avons donc classé tous les domaines diffractant (qu'ils proviennent de nanoparticules isolées ou du collage orienté) suivant leurs indices de Miller. Le nombre de domaines diffractant pour chaque famille de plan réticulaire  $\{hkl\}$  fut ensuite normalisé par le nombre total de plans diffractant. Ces différentes fractions sont représentées en figure 3.26.

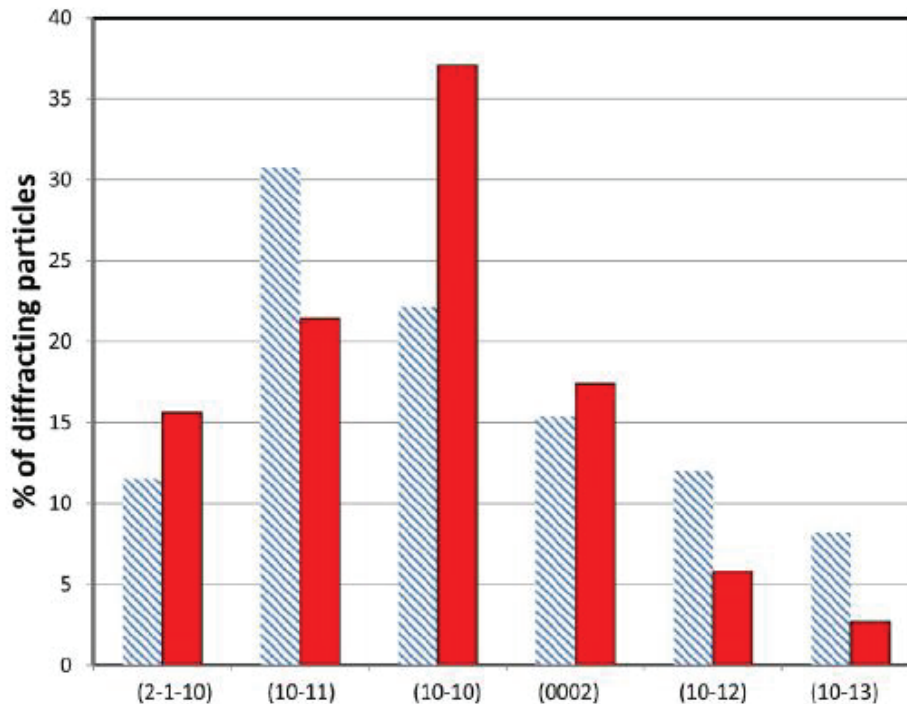


Figure 3.26 : Effet du champ électrique sur l'orientation des particules: représentation de la fraction des particules diffractantes issues ou non du collage orienté pour lesquelles nous pouvons observer une famille de plan réticulaire {hkl} dans les conditions de diffraction. Les pleines barres correspondent au cas du champ perpendiculaire, les barres rayées au champ parallèle.

La statistique sur l'expérience avec un champ perpendiculaire au substrat rassemble ainsi 224 plans {hkl}. Pour l'étude avec un champ parallèle au substrat, 208 plans {hkl} furent analysés. Enfin l'expérience sans champ rassemble 80 plans, ce qui sera suffisant pour mesurer l'efficacité du collage orienté par la suite, mais trop peu pour tirer des conclusions sur la statistique associée à chaque plan {hkl}. La figure 3.27 illustre ainsi la fiabilité statistique associée aux données collectées.

Considérons tous les domaines cristallins présents sur nos grilles d'observations comme une population d'individus. Sa taille est trop importante et il est nécessaire premièrement d'étudier un échantillon (domaines présents sur les grilles et observés par le MET) puis d'extrapoler à la population. Nous testons l'indépendance de deux caractères de ces individus, à savoir l'orientation des domaines cristallins et l'application d'un champ électrique. Pour ceci, deux variables aléatoires sont prises en compte : soit X prenant pour valeur l'orientation des domaines cristallins, et Y pouvant prendre 3 valeurs possibles pour rendre compte de l'état du champ appliqué (parallèle, perpendiculaire, pas de champ). Le test statistique utilisé est un test d'indépendance des 2 caractères X et Y pour lequel l'hypothèse H0 est « Les deux caractères sont indépendants » et l'hypothèse alternative H1 « Les deux caractères sont dépendants ». Le risque  $\alpha$  est fixé à 1% (test hautement significatif). On obtient alors le tableau de contingence illustré dans la figure 3.27 (tableau du haut).

Dans ce tableau, on peut ainsi lire que nous avons comptabilisé 13 domaines cristallins de type (2-1-10) sur l'échantillon sans champ appliqué. Nous pouvons calculer le



## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

tableau des effectifs théoriques dans l'hypothèse où H0 est vraie. En effet, si X et Y sont indépendants, on a :

$$P((X = x_i) \cap (Y = y_j)) = P(X = x_i) \cdot P(Y = y_j) = \frac{n_{i\bullet}}{n} \cdot \frac{n_{\bullet j}}{n} \quad (3.16)$$

Avec  $n_i$  le nombre d'individus ayant le caractère  $x_i$  ;  $n_j$  le nombre d'individus ayant le caractère  $y_j$  et  $n$  le nombre total d'individus. D'où l'effectif théorique correspondant égal à

$$\frac{n_i}{n} \cdot \frac{n_j}{n} \cdot n = \frac{n_i \cdot n_j}{n} \quad (3.17)$$

Les effectifs théoriques sont illustrés dans le tableau du milieu de la figure 3.27.

number of diffracting planes							
Orientation	2-10	101	100	002	102	103	sum
without E	13	23	17	18	7	2	80
E perpendicular	35	48	83	39	13	6	224
E parallel	24	64	46	32	25	17	208
sum	72	135	146	89	45	25	512

table of theoretical contingency							
Orientation	2-10	101	100	002	102	103	sum
without E	11.250	21.094	22.813	13.906	7.031	3.906	80
E perpendicular	31.500	59.063	63.875	38.938	19.688	10.938	224
E parallel	29.250	54.844	59.313	36.156	18.281	10.156	208
sum	72	135	146	89	45	25	512

deviation						
Orientation	2-10	101	100	002	102	103
without E	0.2722	0.1723	1.4810	1.2051	0.0001	0.9303
E perpendicular	0.3889	2.0720	5.7263	0.0001	2.2716	2.2289
E parallel	0.9423	1.5287	2.9879	0.4778	2.4693	4.6116

the values in red are significant; the others are not statistically relevant (not accurate enough)

**Khi<sup>2</sup> observed**                    29.766                    **H0 rejected : the plane orientation depends on the field**  
**alpha**                                    0.01  
**Khi<sup>2</sup> critic**                            23.209

H0, hypothesis checked : the plane orientation is independent on the field orientation

Figure 3.27 : Test d'indépendance des 2 caractères pour les plans {hkl} tracés en figure 3.27. Les valeurs en rouge illustrent les conditions (plans, champ) pour lesquels de grands écarts entre valeurs observées et théoriques sont observés.

On peut démontrer que le Khi-deux observé, obtenu par

$$\chi_{obs}^2 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \frac{(\text{effectif théorique} - \text{effectif observé})^2}{\text{effectif théorique}} \quad (3.18)$$

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

suit la loi du Khi-deux à  $\nu = (k - 1) \cdot (l - 1)$  degrés de liberté. Dans notre cas,  $k=6$  (6 orientations possibles) et  $l=3$  (sans champ, avec champ parallèle, avec champ perpendiculaire) soit  $\nu = 10$ . Le Khi-deux tabulé correspondant au risque  $\alpha$  et à ce nombre de degrés de liberté vaut 23,209. Le Khi-deux obtenu dans notre étude étant supérieur à cette valeur critique, nous pouvons rejeter l'hypothèse  $H_0$  et conclure que l'orientation des plans  $\{hkl\}$  dépend de l'orientation du champ. Le risque associé à notre décision est dans ce cas égal à  $\alpha$  : il y a donc seulement 1% de chances de conclure qu'il y a effectivement dépendance alors qu'il n'a pas en réalité. Ce risque étant faible, nous pouvons donc très raisonnablement garder l'hypothèse de dépendance.

L'étude spécifique des contributions au Khi-deux pour chaque orientation dans chaque situation (tableau du bas figure 3.27) indique une dépendance toute particulière entre le champ appliqué et les plans (10-11), (10-10), (10-12), (10-13) en champ parallèle et perpendiculaire. Les contributions au Khi-deux sont moins importantes pour les autres configurations. Cela ne veut pas dire pour autant que le champ n'a pas d'influence sur les autres orientations. Néanmoins, nous pouvons garder le fait qu'au moins pour les plans (10-11), (10-10), (10-12) et (10-13), les expériences avec un champ perpendiculaire ou parallèle au substrat mettent en évidence une influence du champ électrique.

Pour un champ perpendiculaire au substrat, les dipôles de maille devraient s'aligner avec ce dernier pour être eux aussi perpendiculaires au substrat. En effet, la figure 3.26 montre clairement que dans le cas d'un champ perpendiculaire au substrat, les plans (10-10) et (2-1-10) qui sont parallèles à l'axe  $c$  des nanoparticules (cf. figure 3.28), sont clairement favorisés aux dépens des plans avec une composante perpendiculaire à l'axe  $c$  (10-11), (10-12) et (10-13).

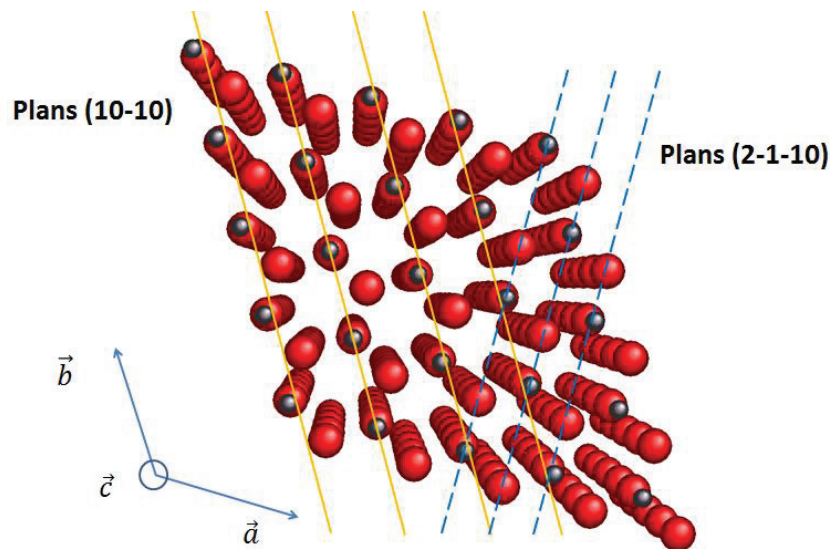


Figure 3.28 : Orientation perpendiculaire par rapport au substrat de l'axe  $c$  de la nanoparticule. Seuls les plans (10-10) et (2-1-10) sont visibles

Lorsque le champ électrique est parallèle au substrat, les plans avec une composante perpendiculaire à l'axe  $c$  (à savoir (0002), (10-11), (10-12), (10-13)) sont logiquement plus présents (cf. figure 3.29) par comparaison au cas précédent. Remarquons cependant que les plans (10-10) et (2-1-10) qui n'ont pas de composante perpendiculaire à l'axe  $c$  sont aussi visibles dans cette configuration. Le plan (0002) devrait lui aussi voir sa fraction augmenter

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

avec un champ parallèle au substrat, ce qui n'est pas le cas étant donné qu'elle reste constante entre les deux expériences. La statistique n'est cependant pas suffisamment fournie pour tirer des conclusions définitives sur ce plan en particulier. D'autre part, la distance réticulaire associée aux plans (0002) est proche de celle des plans (10-11) (cf. tableau 3.2). Ceci peut rendre difficile le repérage du plan (0002) lorsque le plan (10-11) est aussi présent dans la transformée de Fourier. Enfin, nous avons vu précédemment que dans le cas d'un champ électrique parallèle au substrat, les lignes de champ ne restent pas parallèles au substrat. Il suffit donc que l'axe  $c$  des particules, aligné avec les lignes de champ, soit légèrement incliné sur le substrat pour que les plans (0002) ne répondent plus aux conditions de Bragg. Ceci est d'autant plus plausible que ces plans n'ont aucun composante parallèle à l'axe  $c$  (cf. figure 3.30).

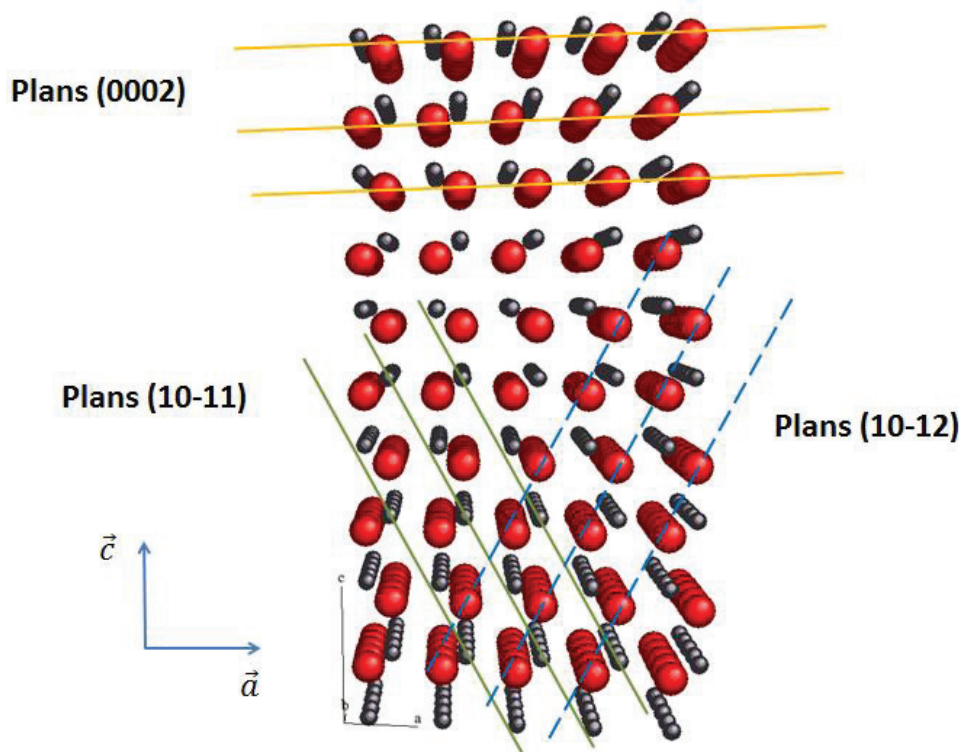


Figure 3.29 : Orientation parallèle par rapport au substrat de l'axe  $c$  de la nanoparticule. Les plans (0002), (10-11), (10-12) sont présents. Sont aussi visibles (mais non représentés par souci de clarté) les plans (10-10) (parallèle à l'axe  $c$ ), (10-13) et (2-1-10).

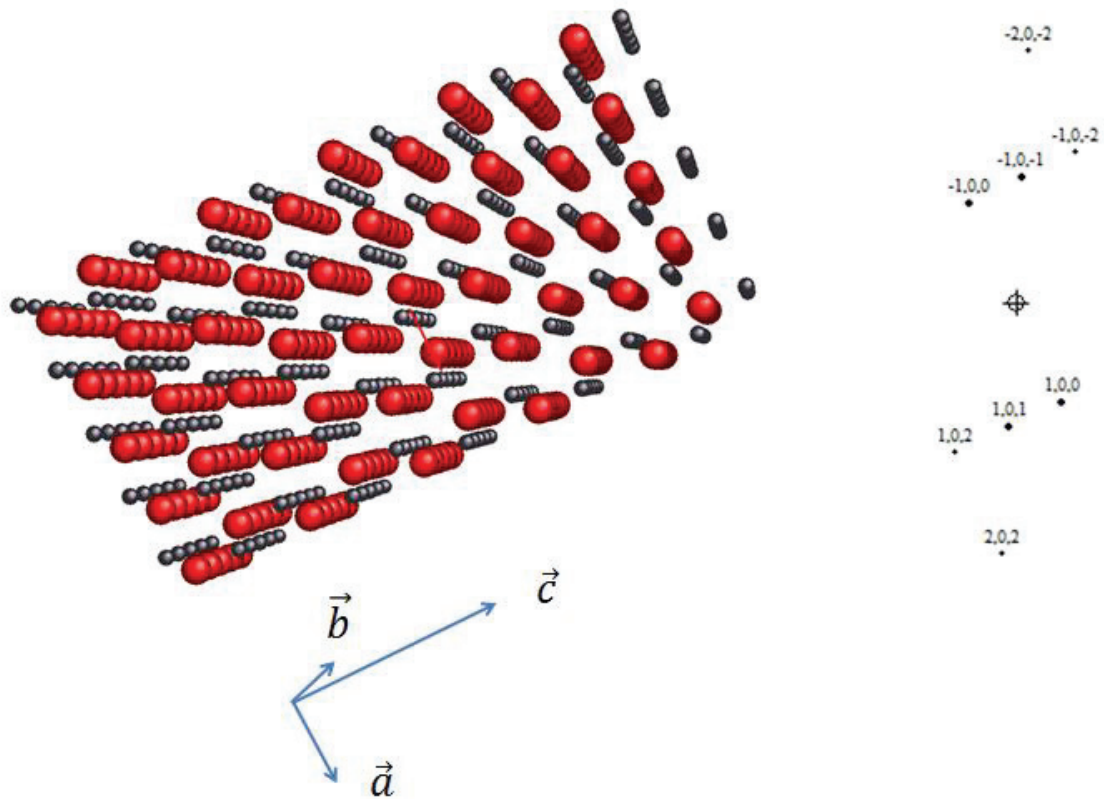


Figure 3.30 : L'axe  $c$  de la nanoparticule n'est plus parallèle au substrat avec un léger désalignement. Les plans cristallins visibles en axe de zone sont illustrés à droite. La transformée de Fourier ne fait pas apparaître les plans (0002).

### 3. Mesure de l'efficacité du collage orienté

Maintenant que nous sommes assurés de l'influence du champ électrique sur l'orientation du dipôle de maille des nanoparticules, nous pouvons évaluer l'efficacité du collage orienté pour chacune des situations expérimentales. Pour cela, nous définissons une grandeur d'efficacité comme :

$$eff = \frac{\text{Surface domaines cristallins dus au collage orienté}}{\text{Surface totale des domaines cristallins}} \quad (3.19)$$

Echantillon	Sans champ	Champ parallèle	Champ perpendiculaire
Efficacité du CO	54 %	55 %	55 %

Tableau 3.3 : efficacité du collage orienté mesurée pour chacune des situations expérimentales.



Pour le calcul de cette efficacité, la surface des domaines cristallins plutôt que leur nombre a été jugée comme grandeur pertinente. En effet le résultat final du collage orienté est la formation de meso-domaines cristallins. Si ce collage est très efficace, il ne produit qu'un seul domaine de très grande taille. Le nombre de domaine n'est donc pas pertinent pour évaluer l'efficacité du collage.

L'efficacité du collage orienté est estimée à 54, 55, et 55% pour les échantillons sans champ électrique appliqué, avec un champ parallèle et perpendiculaire au substrat respectivement. Ces grandeurs sont sensiblement les mêmes et sont en relativement bon accord avec les mesures réalisées en DRX. Nous pouvons en conséquence écarter l'hypothèse des interactions dipolaires comme mécanisme sous-jacent du collage orienté pour ZnO pour privilégier celle basée sur la réduction de surfaces. Cette conclusion est en bon accord avec de récentes expériences et simulations comme précisé dans le chapitre 1. En particulier, le travail issu d'une publication de Li et al.<sup>7</sup> met en avant la prévalence des phénomènes de réduction de surface sur les interactions dipolaires en phase liquide grâce à une analyse MET in situ. De même, rappelons des résultats de simulation obtenus par Schapotschnikow et al.<sup>8</sup> sur des nanocristaux de PbSe ou encore de Zhang et Banfield<sup>9</sup> sur plusieurs types de nanocristaux tendant à montrer que les réductions de surfaces sont bel et bien le mécanisme prééminent dans le collage orienté.

### D. Mécanisme proposé

En résumé, nous avons montré un mécanisme de collage orienté opérant sur le substrat durant le dépôt de nanoparticules de ZnO sans ligands et préformées dans le jet d'agrégats en haut vide. Ce mécanisme est très important dans nos échantillons puisqu'en moyenne 55% des surfaces cristallisées sont issues d'un collage orienté. De plus, nous avons constaté l'absence de direction privilégiée pour ce mécanisme, en particulier le long de la direction [0001], pourtant prédite dans des conditions standard en phase liquide. Ce constat est intéressant et permet de mettre en lumière un éventuel effet des ligands dans ce processus. L'influence de ces derniers est encore mal comprise ; néanmoins les ligands jouent certainement un rôle dans l'auto-organisation des nanoparticules, ne serait-ce que par leur effet de passivation de certaines surfaces, ce qui inhiberait le collage orienté selon ces surfaces.

Nous avons aussi montré que l'alignement des nanoparticules sous un champ électrique n'améliore pas l'efficacité du collage orienté. Les interactions dipolaires ne sont donc pas le mécanisme prédominant dans le collage orienté.

Par ailleurs, une récente étude sur des nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer<sup>7</sup> en phase liquide montre l'importance des degrés de rotation dans le collage orienté. Les nanoparticules orientent en effet leurs plans cristallins grâce à des rotations continues puis par une rotation rapide et discontinue juste avant le collage des deux nanoparticules. Ceci met en évidence que le collage orienté s'effectue par le biais d'une force de très courte portée et fortement orientée, privilégiant de ce fait l'hypothèse d'une réduction des surfaces. Pour que le collage orienté soit efficace, il est donc essentiel que les nanoparticules

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

puissent explorer le maximum de configurations possibles pour aligner correctement leurs plans cristallins. Les interactions dipolaires peuvent éventuellement jouer un rôle à ce niveau. Comme l'a montré notre étude, il n'est pas nécessaire que les nanoparticules soient orientées mutuellement pour permettre un collage orienté, ce qui permet d'écarter les interactions dipolaires comme mécanisme responsable du collage orienté. Néanmoins ces interactions (entre particules mais aussi avec l'environnement dans une phase liquide) tout comme le mouvement brownien vont permettre aux nanoparticules d'explorer plusieurs configurations favorables durant leur rotation jusqu'à que les forces à courte portée régissant le collage orienté soient efficaces.

Nos expériences ne se déroulent pas en phase liquide ce qui réduit fortement les degrés de rotation et de translation. Néanmoins, le collage orienté est constaté avec une bonne efficacité dans nos échantillons. Nous proposons donc un mécanisme probable en figure 3.31.

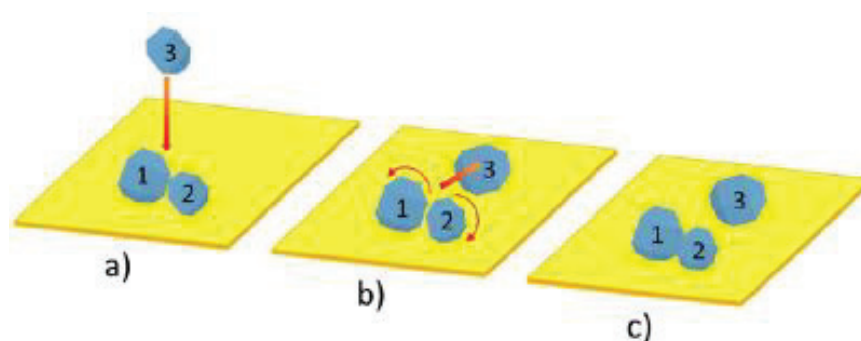


Figure 3.31 : Mécanisme proposé pour le collage orienté a) Une nanoparticule (3) dans le jet d'agrégat tombe sur deux nanoparticules en contact déposées sur le substrat mais mal orientées b) L'énergie cinétique de la particule incidente permet aux deux nanoparticules d'orienter correctement leurs plans cristallins c) Les particules 1 et 2 sont maintenant collées et orientées.

Supposons donc deux nanoparticules déposées sur la grille de carbone amorphe. Celles-ci ne sont pas dans une configuration correcte, avec des plans cristallins mal orientés. Les mouvements de diffusion et rotation sont limités sur le substrat, ce qui empêche tout collage orienté. Une troisième nanoparticule provenant du jet d'agrégat tombe sur les deux premières particules, en leur communiquant son énergie cinétique. Ce surplus d'énergie va leur permettre de s'affranchir de l'influence du substrat et d'explorer plusieurs configurations d'orientation durant un court laps de temps. Si durant cette période, les nanoparticules trouvent une orientation propice à un collage et menant à une réduction de surface, alors le collage orienté est possible. Ainsi les nanoparticules incidentes, tout comme les molécules du gaz porteur ont certainement un rôle important dans nos échantillons, pour permettre aux nanoparticules déposées d'avoir les degrés de liberté de rotation et translation nécessaires au collage orienté.

### E. Dynamique du collage orienté sous le faisceau

S'il nous est impossible d'observer in situ le mécanisme décrit ci-dessus, il est en revanche possible de constater l'influence du faisceau d'électrons en MET sur le collage orienté. La figure 3.32 illustre ainsi l'évolution de l'orientation de nanoparticules de ZnO d'un des précédents échantillons observée en HRMET. Les particules 2 et 4 semblent déjà collées orientées, contrairement à la particule 3 qui, bien que au contact de la particule 2, semble avoir une mauvaise orientation. Après une minute et 26 secondes (image b), la particule 3 semble avoir bougé vers le haut en direction de la particule 1. L'interface entre les nanoparticules 2 et 4 est mieux définie montrant l'absence de dislocation. La particule 5 est quant à elle maintenant en condition de diffraction, ce qui n'était pas le cas précédemment. Le faisceau d'électrons semble donc permettre à ces nanoparticules des translations (particule 3), des rotations (particule 5) pouvant créer ou améliorer un collage orienté (particule 2 et 4). A partir de 2 min et 10s (image c), la nanoparticule 1 est en épitaxie avec la particule 3 et collée orientée aux particules 2 et 5. On note la présence de défauts d'interfaces entre les nanoparticules comme la présence d'une dislocation indiquée par deux flèches. Les particules 4 et 5 sont aussi en épitaxie. Ainsi, l'énergie fournie par le faisceau d'électrons a permis la formation d'un large domaine cristallin par le biais du collage orienté. Ceci a d'ailleurs été observé précédemment dans la littérature<sup>10</sup>. Ce type de dynamique est cependant plutôt rare. La majeure partie du temps, on peut constater simplement une rotation des nanoparticules sous le faisceau avec généralement une perte des conditions de Bragg et donc des plans cristallins observés. Pour éviter ce cas de figure, les images sont prises le plus rapidement possible avant de passer à une autre zone de l'échantillon tout en gardant le même grossissement.

Ceci conforte l'hypothèse du mécanisme que nous avons proposé dans le paragraphe précédent. Les nanoparticules incidentes communiquent l'énergie nécessaire aux nanoparticules sur le substrat pour effectuer des translations/rotations menant au collage orienté.

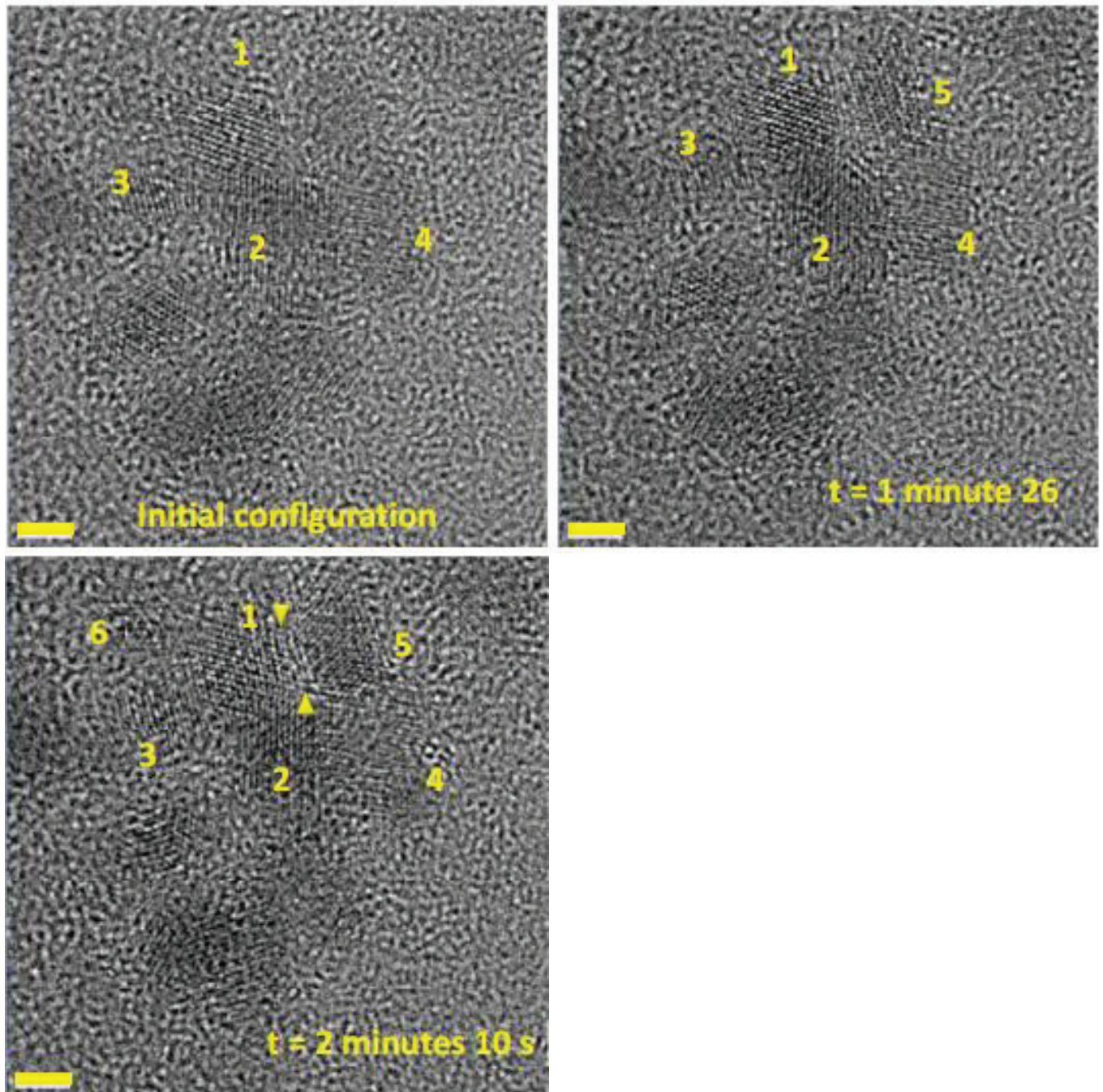


Figure 3.32 : Evolution d'un groupe de nanoparticules de ZnO sous le faisceau électronique du MET. La barre d'échelle représente 5 nm.

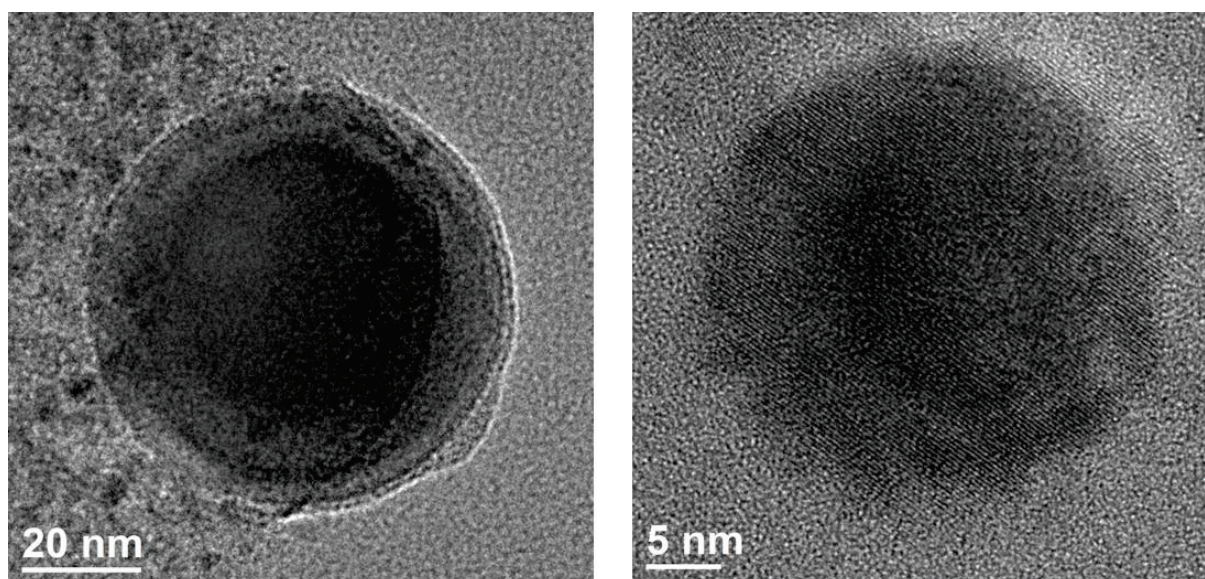
### F. Influence du substrat

Si les degrés de rotation sont importants pour permettre aux nanoparticules d'explorer un maximum de configurations pour trouver celles menant à un collage orienté, alors les propriétés du substrat doivent être critiques. En effet, le carbone amorphe est un substrat particulier dans le sens où il piège de manière efficace les nanoparticules. Malgré ce fait, le collage orienté se fait de manière efficace dans nos échantillons grâce à l'énergie



## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

cinétique des nanoparticules incidentes et des molécules de gaz. Nous avons donc déposé des nanoparticules sur un type de substrat permettant une meilleure diffusion des nanoparticules. Il s'agit de grilles de microscopie de graphène synthétisées par GRAPHENE SUPERMARKET et déposées sur une fine couche de carbone amorphe trouée. Les dépôts furent réalisés le même jour, avec la même cible de ZnO, dans les mêmes conditions expérimentales (conditions stœchiométriques, pression du gaz porteur, puissance laser, qualité du vide dans les chambres de dépôt, même quantité de ZnO déposée, sans champ électrique) sur une grille de carbone amorphe, et une grille de GRAPHENE SUPERMARKET. Nous avons pu constater sur la grille de graphène des structures cristallisées gigantesques de manière assez fréquente et qui ne sont que rarement présentes sur les grilles de carbone amorphe comme illustré en figure 3.33.



*Figure 3.33 : images HRMET de très gros domaines cristallins existant au sein de l'échantillon déposé sur graphène avec un champ électrique perpendiculaire.*

De même, le nombre de domaines cristallins issus d'un collage orienté ainsi que leurs surfaces se sont révélés qualitativement plus important dans le cas d'un dépôt sur graphène comme illustré en figure 3.34 et 3.35. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de mener des études quantitatives, mais qualitativement, le dépôt sur graphène semble avoir augmenté de façon significative l'efficacité du collage orienté. Le dépôt sur des grilles de graphène (ou du moins quelques couches de graphène empilées) permet une meilleure diffusion des nanoparticules. Ceci est permis notamment grâce aux liaisons sp<sup>2</sup> du graphène et à l'absence de liaisons pendantes, contrairement au cas du carbone amorphe. Grâce au mouvement brownien, les nanoparticules peuvent orienter plus facilement leurs plans cristallins. Le collage orienté est donc plus efficace. Le mouvement brownien constitue ainsi plus un outil à sa réalisation qu'un mécanisme sous-jacent.



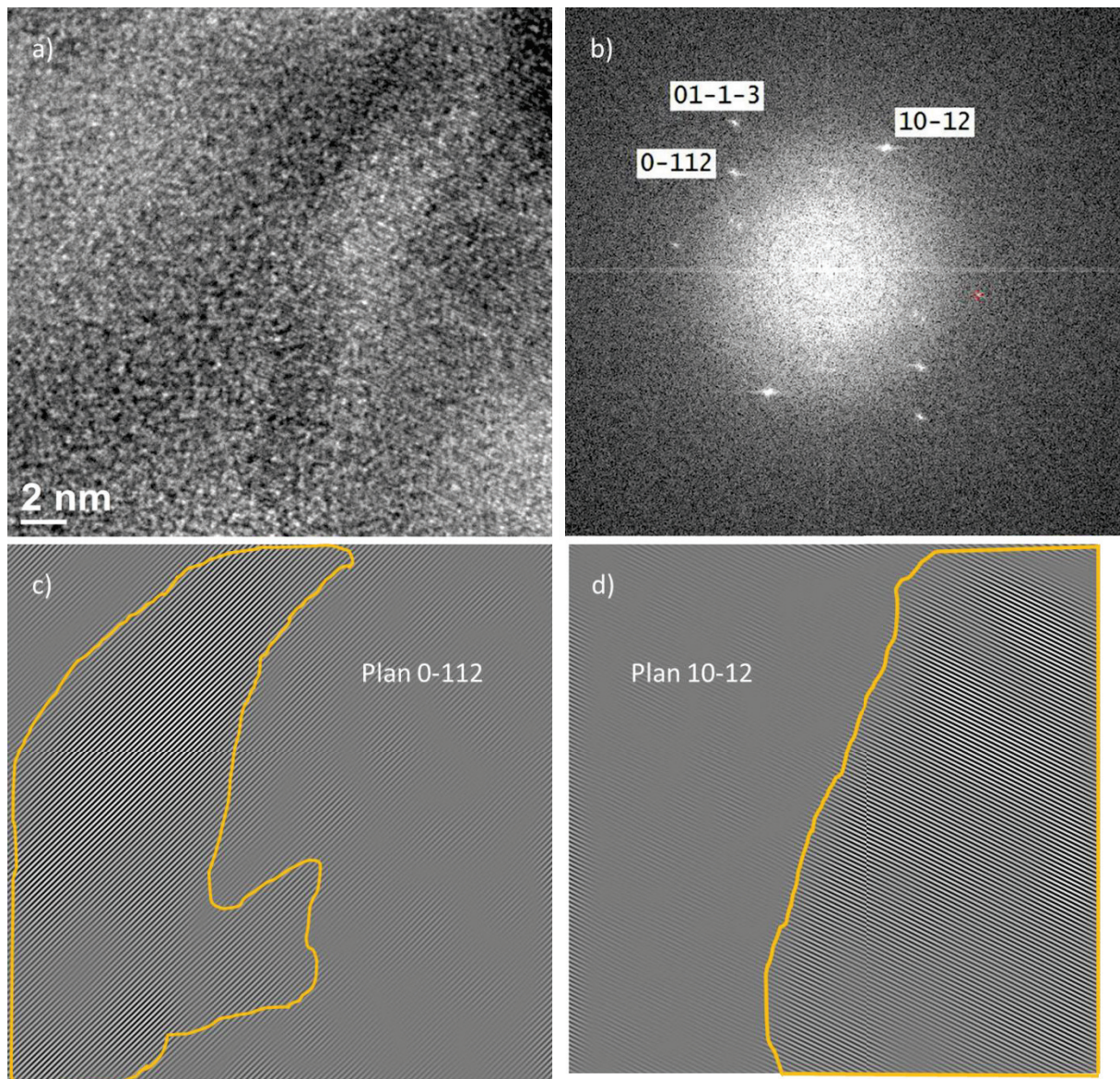


Figure 3.34 : Illustration de plusieurs larges domaines cristallins présents dans l'image a). La FFT de cette dernière indique deux gros domaines cristallins représentés en c) et d).



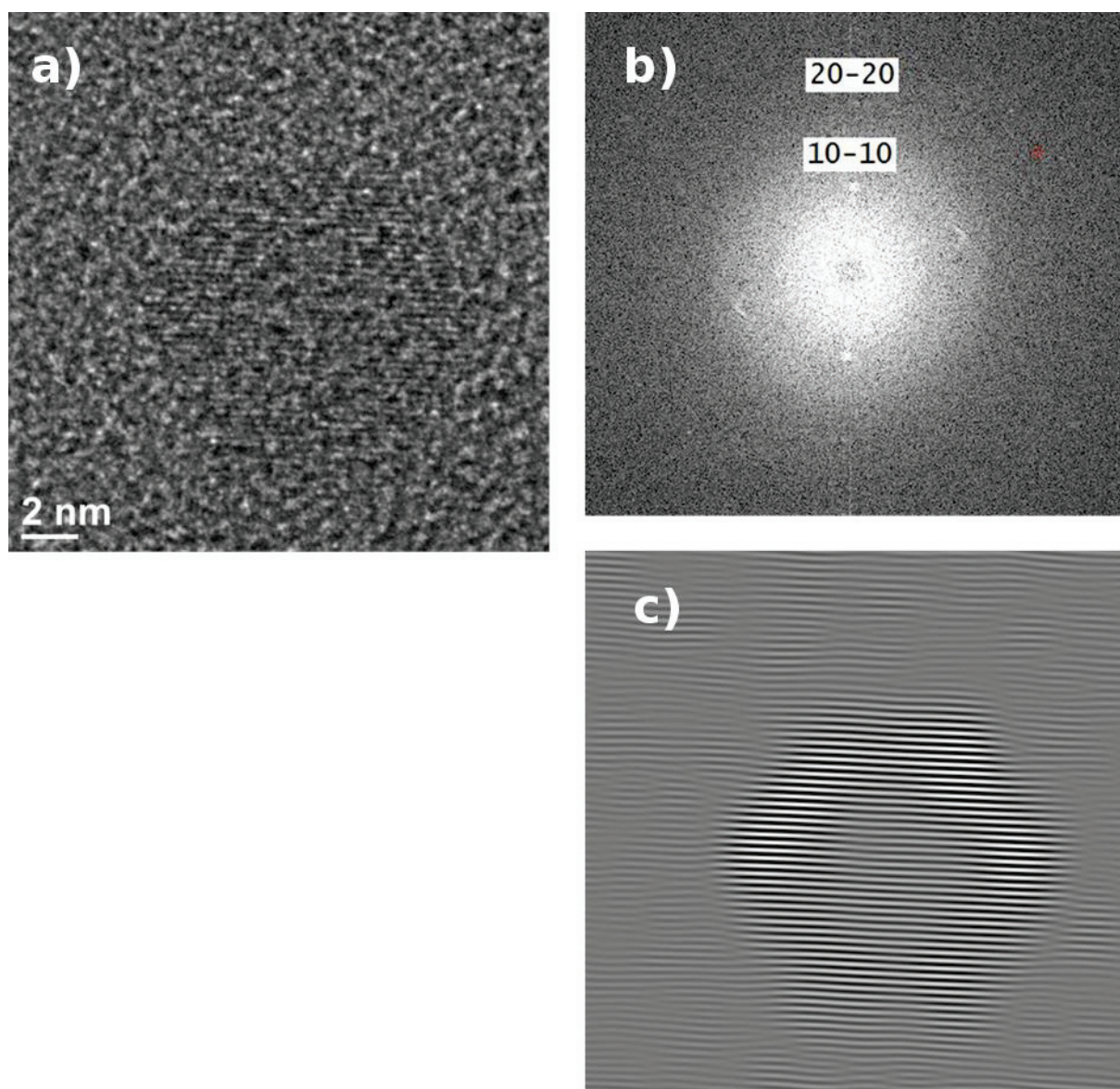


Figure 3.35 : image HRMET d'un domaine collé orienté hexagonal et facetté en a) et de sa FFT en b) illustrant deux domaines (10-10) (représenté en c) ) et (20-20).

### III. Conclusion

La LECBD est une technique intéressante pour produire des nanoparticules de ZnO sans ligands, stœchiométriques et bien cristallisées. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir des nanoparticules isolées avec une distribution en taille lognormale centrée sur 6 nm. Dans l'optique d'observations spectroscopiques de précision poussée, comme le nécessite l'observation d'une particule individuelle, nous avons pu évaluer l'efficacité du tri en taille sur ces nanoparticules. Si la sélection en masse nous permet d'obtenir des agrégats à nombre d'atomes constant, il est en revanche plus délicat d'établir une équivalence entre tri en masse et tri en taille. Bien que nous ayons pu montrer une bonne correspondance

## Chapitre 3 : Synthèse et auto-organisation de nanoparticules

---

entre taille moyenne sélectionnée et tension de déviation, la ramification des nanoparticules de ZnO empêche l'obtention d'une collection de particules homogènes en forme, en particulier pour les grandes tensions de déviation.

Par ailleurs, nous avons pu constater un procédé d'auto-organisation marqué au sein des films minces de ZnO que nous synthétisons. L'approche complémentaire des études en DRX et en HRMET a permis d'établir la formation de grandes structures cristallines au sein des films minces par collage orienté à partir des nanoparticules « briques » initialement produites par la LECBD. Grâce à ces deux techniques, nous avons pu évaluer l'efficacité du collage orienté puisqu'on estime qu'environ 50% des surfaces cristallines observées proviennent de ce mécanisme. Au-delà de ce constat, nous avons proposé une expérience permettant d'écarter définitivement l'hypothèse des interactions dipolaires comme mécanisme sous-jacent au collage orienté. Cette conclusion appuie donc sur l'importance des réductions de surface en accord avec de précédents résultats de la littérature pour d'autres systèmes comme PbSe. De même, notre étude insiste sur l'importance des interactions entre ligands et nanoparticules en milieu colloïdal. Dans ce dernier cas, la littérature rapporte la formation de larges structures anisotropiques issues d'un collage orienté préférentiellement orienté le long de l'axe *c* de la wurzite, suggérant une influence majeure des interactions dipolaires. Nous n'observons pas d'anisotropie particulière le long de cet axe lors du collage orienté de nos nanoparticules ce qui suggère la forte influence des ligands sur ce phénomène. Intrinsèquement, le collage orienté ne donne pas de structures anisotropes. Un contrôle sélectif des surfaces passivée par des ligands peut permettre un contrôle spatial de l'auto-organisation par collage orienté. Cela ouvre des perspectives fascinantes mais qui seront très difficilement exploitables par LECBD. En revanche, l'amélioration des techniques actuelles de synthèse colloïdale laissent entrevoir des progrès significatifs dans cette voie.

Nous avons aussi montré que les degrés de liberté des nanoparticules sont importants pour améliorer l'efficacité du collage orienté. En déposant des nanoparticules sur du graphène, nous avons ainsi observé qualitativement des structures issues du collage orienté en plus grande quantité et de taille plus importante. Une ouverture intéressante à ce travail consiste donc à synthétiser de manière contrôlée et reproductible une surface de graphène sur des grilles de microscopie pour ensuite mesurer l'efficacité du collage orienté grâce à la méthode statistique précédemment détaillée. D'autres substrats pourraient aussi être étudiés comme SiN<sub>x</sub> ou SiO<sub>2</sub>, afin de lier de manière plus précise l'efficacité du collage orienté et la diffusivité du substrat. L'effet de la température sur l'efficacité du collage orienté pourrait aussi être étudié. Enfin, cette étude pourrait éventuellement être généralisée à d'autres semi-conducteurs.

### IV. Bibliographie

1. Tainoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. (2012). at <[http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009\\_Tainoff\\_Dimitri.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009_Tainoff_Dimitri.pdf)>
2. Alayan, R. et al. Application of a static quadrupole deviator to the deposition of size-selected cluster ions from a laser vaporization source. *Rev. Sci. Instrum.* 75, 2461–2470 (2004).
3. Alayan, R. et al. Morphology and growth of metal clusters in the gas phase: A transition from spherical to ramified structures. *Phys. Rev. B* 73, 125444 (2006).
4. Penn, R. L. & Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* 281, 969–971 (1998).
5. Ryan, K. M., Mastroianni, A., Stancil, K. A., Liu, H. & Alivisatos, A. P. Electric-Field-Assisted Assembly of Perpendicularly Oriented Nanorod Superlattices. *Nano Lett.* 6, 1479–1482 (2006).
6. Bernardini, F., Fiorentini, V. & Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev. B* 56, R10024–R10027 (1997).
7. Li, D. et al. Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science* 336, 1014–1018 (2012).
8. Schapotschnikow, P., van Huis, M. A., Zandbergen, H. W., Vanmaekelbergh, D. & Vlugt, T. J. H. Morphological Transformations and Fusion of PbSe Nanocrystals Studied Using Atomistic Simulations. *Nano Lett.* 10, 3966–3971 (2010).
9. Zhang, H. & Banfield, J. F. Energy Calculations Predict Nanoparticle Attachment Orientations and Asymmetric Crystal Formation. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 2882–2886 (2012).
10. Van Huis, M. A. et al. Low-Temperature Nanocrystal Unification through Rotations and Relaxations Probed by in Situ Transmission Electron Microscopy. *Nano Lett.* 8, 3959–3963 (2008).





**Chapitre 4 :**

**Propriétés de luminescence**







## Sommaire

<b>I. Luminescence de films minces .....</b>	<b>141</b>
A. Caractéristiques du spectre.....	141
1. Structure excitonique.....	141
2. Luminescence visible .....	147
B. Etude en température.....	148
1. Echantillon stœchiométrique .....	148
2. Echantillon non stœchiométrique .....	155
C. Hétérogénéité des spectres de luminescence .....	158
1. Dispersion en énergie .....	158
2. Dispersion en intensité .....	163
D. Etude locale en STEM/cathodoluminescence.....	166
E. Conclusion .....	175
<b>II. Luminescence de particules uniques et triées en masse.....</b>	<b>175</b>
A. Nanoparticules triées en masse .....	176
B. Nanoparticules isolées en matrice .....	181
C. Conclusion .....	183
<b>III. Bibliographie .....</b>	<b>184</b>



# Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

---

Dans ce chapitre, nous étudions en première partie la luminescence des films nanostructurés de ZnO synthétisés par LECBD puis celle de nanoparticules isolées et triées en masse dans une deuxième partie. Nous avons déjà dressé un aperçu des composantes du spectre optique de ZnO dans le chapitre 1. 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. Néanmoins, l'intérêt de la communauté sur ce matériau est à la hauteur des nombreuses questions que soulève ZnO à l'échelle nanométrique. Ce chapitre a pour objectif de comprendre la luminescence des films nanostructurés et de nanoparticules isolées que nous synthétisons en s'appuyant sur les observations du chapitre précédent.

## I. Luminescence de films minces

Une première partie de ce chapitre exposera nos investigations spectroscopiques préliminaires sur des films nanostructurés stœchiométriques et non stœchiométriques dans l'UV et dans le visible. Une étude en température sur ces mêmes échantillons fera l'objet d'une deuxième partie. Dans une troisième partie, nous nous intéresserons à l'hétérogénéité spatiale micrométrique des spectres obtenus à température ambiante. Des observations grâce à une technique combinant STEM et cathodoluminescence à 150 K, seront d'une grande utilité pour comprendre localement l'hétérogénéité de nos spectres liée à la présence d'une contribution excitonique dominante à l'échelle nanométrique

### A. Caractéristiques du spectre

#### 1. Structure excitonique

ZnO est un matériau avec deux luminescences bien particulières : l'une est excitonique (autour de 380 nm à température ambiante) et l'autre est liée à la présence d'impuretés et de défauts structuraux dans le matériau (cf. chapitre 1). La figure 4.1 présente un spectre à 15K de la contribution excitonique d'un film mince nanostructuré stœchiométrique d'épaisseur équivalente de 90 nm synthétisé en condition stœchiométrique. La photoluminescence de cet échantillon a été obtenue sur le banc de micro photoluminescence de l'INL (INSA) avec un réseau comportant 1800 traits par mm et blasé à 250 nm. La puissance de sortie est fixée à 4mW. Compte tenu du diamètre du spot laser (environ 20  $\mu\text{m}$  de diamètre), les densités de puissance sont de l'ordre de 5  $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un laser continu. L'échelle de la figure 4.1 est logarithmique, ce qui nous permet de noter la présence de plusieurs contributions faibles en intensité.

Le pic le plus énergétique est vraisemblablement lié à l'exciton libre dans ZnO. Sa valeur (3,376 eV) est très proche de l'émission d'un exciton libre dans la phase massive à cette température, ce qui laisse donc penser à une absence de confinement quantique<sup>1</sup>. Pour des nanoparticules de 5-6 nm, le spectre devrait montrer un décalage vers les hautes énergies d'une quantité comprise entre 50 et 100  $\text{meV}^2$ . La contribution à 3,376 eV provient

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

donc de particules plus grosses que 6 nm, ce qui est possible étant donné que nous avons montré l'importance du collage orienté au sein de nos échantillons. La faible intensité de ce pic est aussi compréhensible étant donné qu'à basse température les excitons sont majoritairement piégés sur des défauts (donneurs ou accepteurs) dans ZnO. Ces derniers sont d'ailleurs visibles à 3,364 eV et 3,360 eV pour DX<sub>1</sub> et DX<sub>2</sub> respectivement.

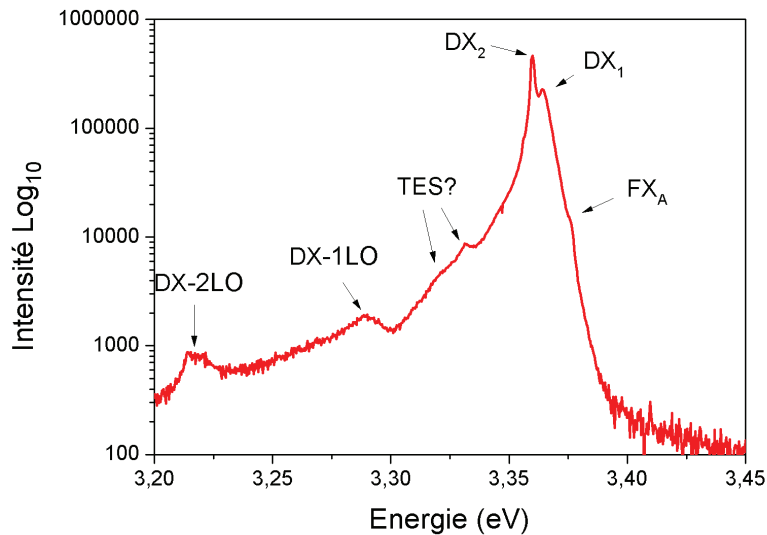


Figure 4.1 : Spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré de 90 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à 15K

La seule spectroscopie optique ne permet pas de conclure sur la nature des donneurs. Des mesures par effet Zeeman sont nécessaires. Néanmoins leur correspondance énergétique avec la littérature tendrait à identifier DX<sub>1</sub> comme un exciton lié à des impuretés hydrogène (dénomination I<sub>4</sub>) et DX<sub>2</sub> comme un exciton lié soit à des impuretés d'aluminium (I<sub>6</sub>) soit de type inconnu (I<sub>6a</sub> I<sub>7</sub>, on pourra se référer au chapitre 1). Cependant, I<sub>6</sub> est parmi ces 3 donneurs le donneur le plus commun et le plus intense dans ZnO. Certaines publications attribuent plutôt DX<sub>1</sub> à un exciton lié à des défauts de surface (SX), typique des nanoparticules où le ratio  $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$  est grand<sup>3-10</sup>. Ces publications font état d'un pic large et asymétrique. La littérature<sup>3</sup> explique cette asymétrie en considérant qu'il est constitué de plusieurs défauts localisés à des distances variable de la surface. De tels centres de localisation peuvent être des impuretés près de la surface ou encore des défauts structuraux. Il est aussi possible d'envisager la surface en elle-même comme un défaut. Chaque surface pourrait différer suivant le nombre de faces (2D), d'arêtes (1D), ou de coins (0D)<sup>11</sup>. Pour chaque taille et chaque structure, la surface diffère ce qui peut donner un « défaut de surface » différent.

Dans nos spectres, les positions énergétiques des excitons liés coïncident avec celles dans ZnO massif, ce qui confirme que le spectre obtenu provient en très grande majorité de structures issues du collage orienté et d'une taille supérieure à 6 nm. Le donneur DX<sub>2</sub> domine le spectre avec un ratio 28 :13 :1 en intensité pour DX<sub>2</sub>, DX<sub>1</sub> et FX<sub>A</sub> respectivement. Le maximum du pic FX<sub>A</sub> est estimé à 16500 coups environ.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

Les contributions phonons de ces émissions sont placées à 3,289 et 3,218 eV pour les raies DX-1LO et DX-2LO respectivement. L'écart énergétique entre DX et DX-1LO est d'environ 71-75 meV (suivant le donneur observé), ce qui correspond parfaitement à l'énergie d'un phonon de type  $A_{LO}^1$  dans ZnO (72 meV). On peut deviner une double contribution dans la raie DX-2LO, néanmoins faiblement résolues et provenant certainement de chacun des deux donneurs. L'écart entre cette raie et le pic des excitons lié aux donneurs vaut 142-146 meV (suivant le donneur observé) soit l'énergie de 2 phonons de type  $A_{LO}^1$ .

	FX <sub>A</sub> (eV)	DX <sub>1</sub> (eV)	DX <sub>2</sub> (eV)	TES <sub>1</sub> (eV)	TES <sub>2</sub> (eV)	Ecart DX <sub>1</sub> -TES <sub>1</sub> (meV)	Ecart DX <sub>2</sub> -TES <sub>2</sub> (meV)
Notre expérience (15 K)	3,376	3,364	3,360	3,331	3,322	33	38
Wagner <sup>12</sup> (4.5 K)	3,3755	3,3628 (I <sub>4</sub> , H)	3,3608 (I <sub>6</sub> , Al) ou 3,3604 (I <sub>6a</sub> )	3,3287 (I <sub>4</sub> , H)	3,3220 (I <sub>6</sub> , Al) ou 3,3164 (I <sub>6a</sub> )	34,1 (I <sub>4</sub> , H)	38,8 (I <sub>6</sub> , Al) ou 40,4 (I <sub>6a</sub> )

*Tableau 4.1 : Position de l'exciton libre, de deux excitons liés DX<sub>1</sub> et DX<sub>2</sub> et de leurs TES dans notre échantillon stœchiométrique à 15 K. Ces valeurs sont comparées à la littérature.*

D'autres pics, très faibles apparaissent à 3,331 eV et 3,322 eV. Cette région énergétique est typiquement associée aux TES dans ZnO ainsi qu'à la « Y-line ». Cette dernière est corrélée à la présence de défauts structuraux étendus<sup>13-15</sup>. Dans l'hypothèse de TES, il est intéressant de mesurer leur écart énergétique avec les pics des excitons liés DX<sub>1</sub> et DX<sub>2</sub>. Ceux-ci sont résumés dans le tableau 4.1. Bien que nos spectres soient pris à 15 K, ces écarts coïncident très bien avec ceux constatés par Wagner<sup>12</sup> à 4,5K et résumés dans le tableau 4.1. Les écarts énergétiques entre TES<sub>1</sub> et DX<sub>1</sub> semblent correspondre à ceux affichés dans la littérature pour des excitons liés à des défauts donneurs de type hydrogène. Il est plus difficile de se prononcer pour TES<sub>2</sub> et DX<sub>2</sub> qui peuvent avoir deux origines possibles<sup>14</sup> parmi les trois origines initiales à savoir I<sub>6</sub> et I<sub>6a</sub>. En effet, la littérature n'indique pas de TES associé à I<sub>7</sub>. Une autre hypothèse développée par Meyer *et al.*<sup>14</sup> et étudiée par Dimitri Tainoff dans sa thèse<sup>16</sup> assigne ce pic à une « Y-line » corrélée à des excitons liés piégés sur des défauts structuraux étendus dans ZnO. Meyer *et al.* ont ainsi montré qu'un cristal sous recuit montrait une « Y-line » beaucoup plus importante que le même cristal sans traitement thermique d'où cette hypothèse de défauts structuraux. Enfin, ce pic peut être assigné à une réplique phonon de l'exciton libre et de type  $A_{TO}^1$  d'énergie 47 meV. La littérature fait en effet état de cette identification<sup>17</sup>. Bien que l'écart énergétique entre ce pic et FX<sub>A</sub> soit de 45 meV, il est très étonnant d'observer ce phonon. En effet, le couplage de Frölich n'est efficace qu'avec des phonons de type LO. Un phonon de type TO est plutôt associé à un couplage « déformation-potentiel » avec une efficacité moindre comparé au couplage de Frölich. Etant donné le couplage électron-phonon associé, il est très étonnant d'observer une telle réplique phonon d'un exciton libre à 15K.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

Afin d'étudier l'influence des défauts structuraux induits par les lacunes d'oxygène sur les raies précédemment observées, un échantillon de ZnO non stœchiométrique d'une épaisseur équivalente de 150 nm a été observé dans les mêmes conditions. L'échantillon a été synthétisé sans apport d'oxygène, ce qui donne une stœchiométrie estimée à  $\text{ZnO}_{0.6}$ <sup>16</sup>. D'après la figure 4.2, nous retrouvons les contributions de l'exciton libre et des donneurs  $\text{DX}_1$  et  $\text{DX}_2$  aux mêmes positions que précédemment. Remarquons que les intensités des pics  $\text{DX}_1$  et  $\text{DX}_2$  sont similaires, contrairement au cas précédent avec un ratio 57 :59 :1 pour  $\text{DX}_2$ ,  $\text{DX}_1$  et  $\text{FX}_A$  respectivement. Le maximum du pic  $\text{FX}_A$  est estimé à 5900 coups environ, bien qu'il soit difficile de le déconvoluer du pic  $\text{DX}_1$ . La contribution de l'exciton libre a donc clairement chuté entre l'étude de ZnO stœchiométrique et non stœchiométrique. Ceci est compréhensible étant donné que le nombre de défauts structuraux est plus grand dans le dernier cas. L'exciton libre a donc plus de probabilités de se recombiner via d'autres canaux radiatifs (si ces défauts structuraux peuvent piéger un exciton) ou non radiatifs.

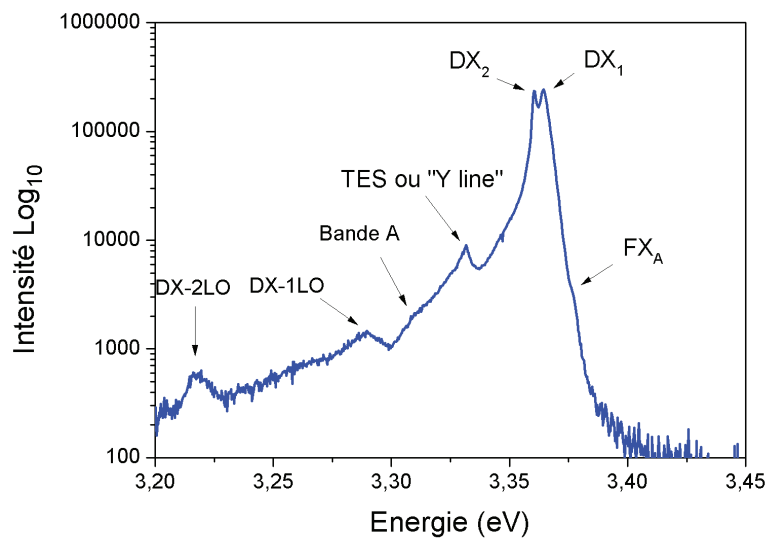


Figure 4.2 : Spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré non stœchiométrique de 150 nm d'épaisseur équivalente à 15K

La proportion de  $\text{DX}_2$  a augmenté dans le spectre de l'échantillon non stœchiométrique, tout comme  $\text{DX}_1$  dont la proportion croît considérablement, ce qui en fait la contribution majoritaire. Ces observations sont rassemblées dans le tableau 4.2.

	$\text{FX}_A$	$\text{DX}_1$	$\text{DX}_2$	TES/Y-line
Maximum (cas stoechiométrique)	16506	225773	462277	8682
Ratio normalisé	1	13	28	0.5
Maximum (cas non stoechiométrique)	5911	347519	337526	12788
Ratio normalisé	1	59	57	2

Tableau 4.2 : Maximum des pics associés à l'exciton libre  $\text{FX}_A$ , et aux deux excitons liés  $\text{DX}_1$  et  $\text{DX}_2$  dans nos échantillons stœchiométrique et non stœchiométrique à 15 K.



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

L'efficacité lumineuse des excitons liés semble donc favorisée dans le cas non stœchiométrique et à plus forte raison pour l'exciton lié  $DX_1$ . Comme nous l'avons écrit précédemment, les deux principales hypothèses sur sa nature sont un exciton lié à la surface ou bien à des impuretés d'hydrogène (dans le volume). L'augmentation de la proportion du pic  $DX_1$  pour un échantillon non stœchiométrique plaide en faveur d'un exciton lié à des défauts de surface. En effet, parmi les nombreuses lacunes d'oxygène, certaines peuvent être localisées proche de la surface. Par ailleurs, les lacunes d'oxygène conduisent à la présence plus importante de liaisons pendantes sur les surfaces. Ces défauts électroniques peuvent être autant de pièges radiatifs et non radiatifs pour les excitons.

Peut-on expliquer malgré tout cette augmentation d'intensité dans le cas d'un exciton lié à des impuretés d'hydrogène? Certaines publications<sup>18,19</sup> ont en effet montré que les impuretés hydrogène se répartissent en deux catégories,  $H_i$  les atomes d'hydrogène interstitiels et les atomes d'hydrogène de substitution  $H_o$ , occupant l'espace laissé par les lacunes d'oxygène. Ce type particulier d'impuretés hydrogène se lie aux 4 plus proches voisins de zinc via une configuration de liaison multicentre (« hydrogen multicenter bond »<sup>19</sup>), l'ensemble devenant un donneur de surface participant au caractère type n de ZnO. Son enthalpie de formation, illustrée en figure 4.3, est seulement supérieure de 0,1 eV à celle des hydrogènes interstitiels dans un environnement pauvre en oxygène. L'hydrogène substitutionnel apparaît donc comme un stabilisateur des lacunes d'oxygène dans ZnO, hypothèse appuyée par des travaux expérimentaux<sup>18</sup> et qui pourrait expliquer une plus forte concentration en impuretés hydrogène contaminant l'échantillon lors de sa mise à l'air, et donc une forte luminescence d'excitons liés à ces donneurs. Une analyse SIMS pour mesurer la concentration en impuretés d'hydrogène dans nos échantillons pourrait être intéressante pour corroborer ou infirmer cette hypothèse.

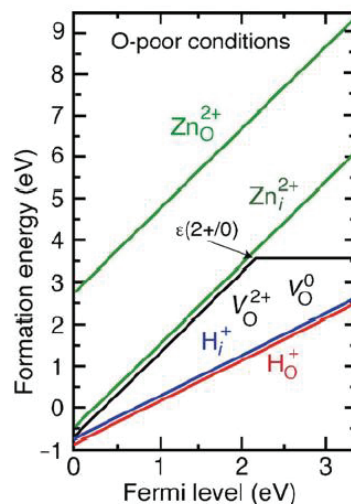


Figure 4.3 : Enthalpie de formation dans ZnO pour différents défauts dans un environnement pauvre en oxygène: hydrogène interstitiel  $H_i^+$ , hydrogène de substitution  $H_o^+$ , lacunes d'oxygène  $V_O^+$ ,  $V_O^{2+}$ , zinc interstitiel  $Zn_i^{2+}$ , zinc en substitution d'oxygène  $Zn_o^{2+}$ <sup>19</sup>

Dans notre cas, seule une modélisation du pic associé à cet exciton lié peut nous permettre de trancher. Une première modélisation du spectre de l'échantillon non stœchiométrique à 15 K est présentée en figure 4.4. Des distributions lorentziennes sont utilisées compte tenu de la basse température de mesure.

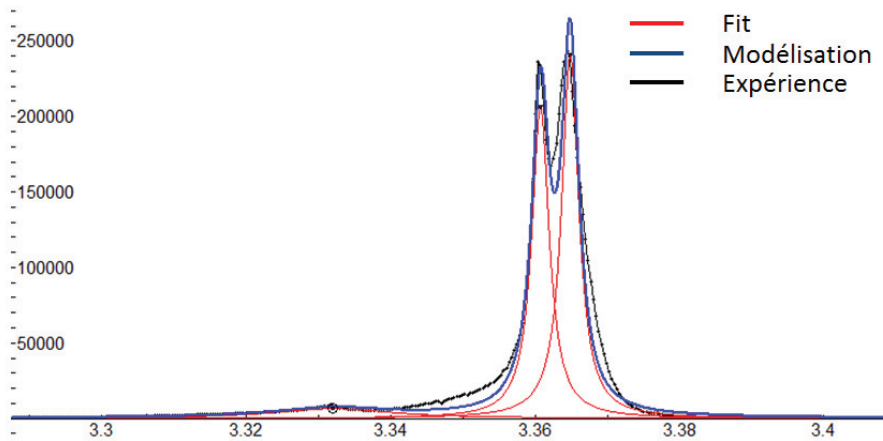


Figure 4.4 : Modélisation à l'aide de distributions lorentziennes des excitons liés à 15 K dans l'échantillon non stœchiométrique de 150 nm d'épaisseur équivalente

Bien que globalement correcte, la modélisation est clairement insatisfaisante autour de 3,35 eV ainsi qu'à haute énergie. Nous réitérons la procédure en remplaçant cette fois-ci la distribution lorentzienne du pic  $DX_1$  par une distribution lorentzienne asymétrique. Le résultat est donné en figure 4.5. La modélisation est à présent très satisfaisante et en particulier nettement meilleure autour de 3,35 eV grâce à l'asymétrie du pic  $DX_1$ . L'asymétrie de cette contribution et sa largeur remarquable sont donc avérées et correspondent parfaitement à celles des excitons de surface SX.

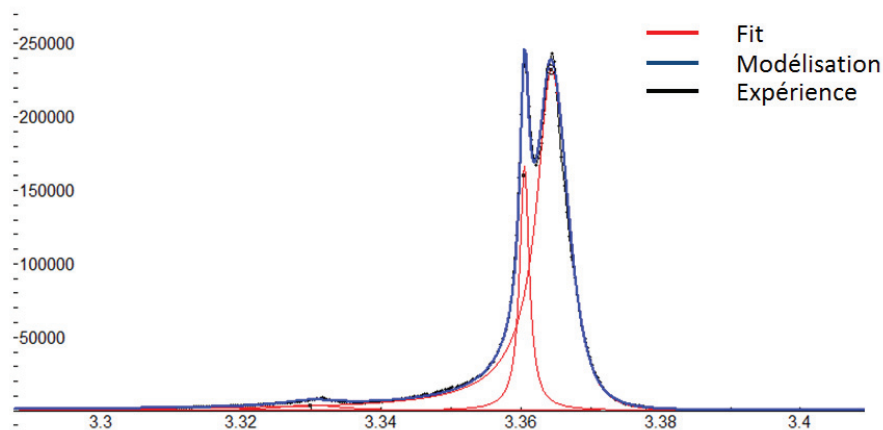


Figure 4.5 : Modélisation à l'aide de distributions lorentziennes symétriques et asymétriques des excitons liés à 15 K dans l'échantillon non stœchiométrique de 150 nm d'épaisseur équivalente

L'échantillon non stœchiométrique montre lui aussi une contribution à 3,331 eV (cf. figure 4.2). Sa proportion dans le spectre de l'échantillon non stœchiométrique augmente comparé à l'échantillon stœchiométrique. Cette augmentation plaide en faveur d'une « Y-line » compte-tenu de la dégradation de la cristallinité dans l'échantillon non stœchiométrique. De plus, dans le paragraphe précédent, nous avons écarté l'hypothèse d'un exciton lié à des impuretés d'hydrogène. Il est donc improbable qu'un TES puisse exister sans que ce soit le cas de l'exciton lié associé. Par ailleurs, cette augmentation en proportion par rapport à l'exciton libre permet d'écarter l'hypothèse d'une réplique phonon TO. En effet, il était déjà étonnant d'observer une réplique phonon de l'exciton libre par

couplage « déformation potentiel » à 15 K dans l'échantillon stœchiométrique, son intensité relative par rapport à l'exciton libre a maintenant été multipliée par 4. Cette observation décrédibilise donc l'hypothèse d'une réplique phonon. Remarquons aussi que la réplique identifiée comme  $TES_2$  dans l'échantillon stœchiométrique n'est désormais plus visible, ce qui est explicable par la forte intensité de la Y-line et la présence d'une bande voisine nommée « A ».

Le spectre de l'échantillon non stœchiométrique fait en effet apparaître une faible contribution à 3,310 eV non présente dans l'échantillon stœchiométrique. Cette « bande A »<sup>20</sup> a trois origines possibles d'après la littérature. Certaines publications l'attribuent à un état de la surface des nanoparticules<sup>21</sup>. Néanmoins, Dimitri Taïnoff a prouvé que cette hypothèse était infondée dans le cas de notre synthèse<sup>16</sup>. D'autres auteurs montrent que cette luminescence semble corrélée à la présence de défauts accepteurs (azote, phosphore)<sup>22</sup>. Les deux hypothèses sont peut être liées puisqu'il est possible que le dopage de type p de ZnO crée des défauts structuraux dans ZnO étant donné la faible solubilité des accepteurs dans ce matériau. Nos deux échantillons ayant été faits dans les mêmes conditions (même cible, synthèse sous vide), il est improbable que des impuretés dopantes de type p soient présentes dans le film non stœchiométrique, et non dans le film stœchiométrique. Enfin, une dernière hypothèse identifie cette raie à une réplique phonon de l'exciton libre<sup>23</sup>. Elle est en effet séparée du pic de l'exciton libre d'une quantité de 66 meV, à rapprocher de la valeur 72 meV caractéristique du phonon  $A_{LO}^1$ . Cette hypothèse est intéressante puisqu'il est avéré que les répliques phonon sont d'autant plus importantes que la qualité cristalline est mauvaise<sup>24-26</sup>, ce qui expliquerait son absence dans l'échantillon stœchiométrique. Cette réplique est très faible et inférieure à l'intensité du pic de l'exciton libre. Il est donc tout à fait possible que ce soit une réplique LO (qui présente un couplage électron-phonon nettement plus efficace que celui d'un phonon TO).

### 2. Luminescence visible

La luminescence visible est une bonne sonde de la qualité cristalline des échantillons et de leur pureté. Notre synthèse diffère en effet des méthodes chimiques de par l'absence de ligands ainsi que la forte réduction des défauts structuraux liés à la luminescence visible. La figure 4.6 illustre ainsi la photoluminescence d'un échantillon stœchiométrique d'épaisseur équivalente 90 nm et d'un échantillon non stœchiométrique d'épaisseur équivalente 150 nm.

Ce spectre en échelle logarithmique présente une émission excitonique intense et asymétrique à 3,286 eV comportant probablement plusieurs contributions. On distingue un épaulement lié aux répliques phonon. La luminescence visible est quant à elle quasi inexistante. L'échantillon non stœchiométrique exhibe quant à lui une large luminescence visible corrélée à la plus forte concentration de défauts cristallins.

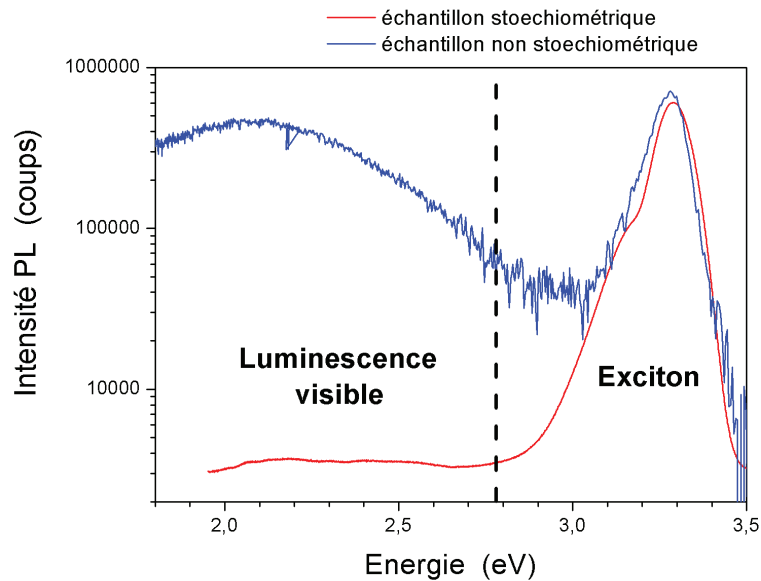


Figure 4.6 : Spectres de photoluminescence d'un film nanostructuré de 90 nm d'épaisseur équivalente, stœchiométrique, et d'un film nanostructuré de 150 nm d'épaisseur équivalente, non stœchiométrique, à température ambiante

### B. Etude en température

#### 1. Echantillon stœchiométrique

Afin d'étudier plus finement la composition des spectres de luminescence, une étude en fonction de la température est nécessaire. La figure 4.7 illustre l'évolution en température du spectre de luminescence d'un film nanostructuré stœchiométrique de ZnO. Plusieurs contributions sont identifiables à savoir celle de l'exciton libre dans ZnO massif (FX), des excitons liés (DX), des répliques phonons de l'exciton libres (FX-1LO, FX-2LO). De même, un épaulement à haute énergie se devine juste à côté de l'exciton libre. Nous n'avons pas tracé de guide visuel pour cette dernière contribution par souci d'esthétisme mais l'écart énergétique avec l'exciton libre est estimé à 5 meV. Par ailleurs, nous avons discuté dans la partie 1 d'une contribution à 3.331 eV assignable à une Y-line (nous avons écarté l'hypothèse d'un TES et d'une réplique phonon TO). Son évolution n'est pas non plus indiquée par un guide vu qu'elle est très faible et disparaît au-delà de 40 K, ce qui témoigne d'une bonne qualité cristalline de notre échantillon. Les répliques DX-1LO et DX-2LO (pas de guide) peuvent aussi être suivies en échelle logarithmique jusqu'à 70 K.

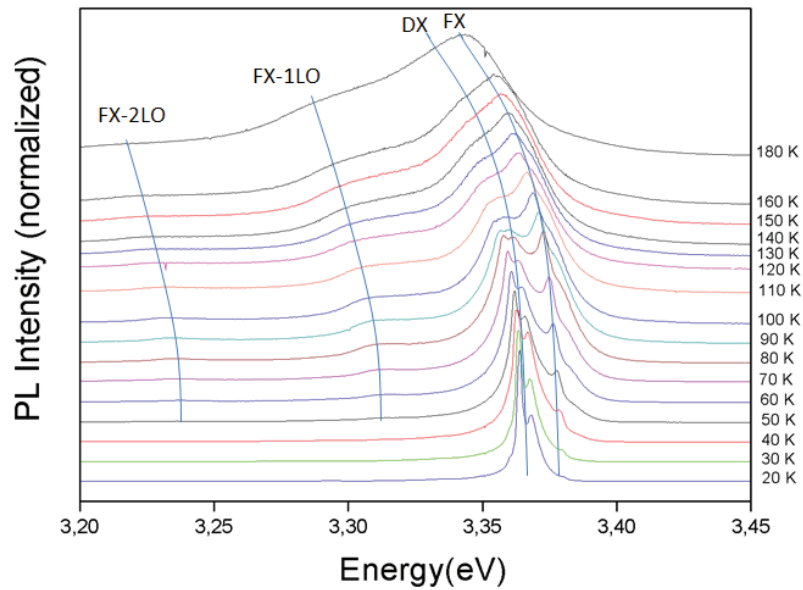


Figure 4.7 : Evolution en température du spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré de 90 nm d'épaisseur équivalente, stœchiométrique

Enfin, cette même échelle logarithmique permet aussi de visualiser à partir de 80 Kelvin une contribution décalée vers les hautes énergies d'environ 50 meV (cf. figure 4.8). Ce décalage est probablement dû au confinement quantique des excitons dans les petites nanoparticules de 6 nm qui n'ont pas fusionné par collage orienté. L'ordre de grandeur est en effet celui attendu pour des particules de cette taille<sup>2</sup>.

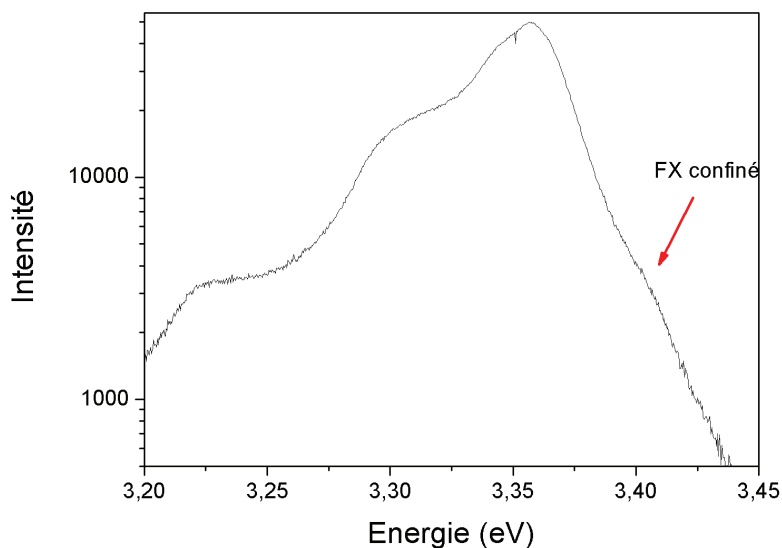


Figure 4.8 : Spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré de 90 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à 150 K

Les positions de toutes les contributions listées en fonction de la température sont tracées en figure 4.9. La fonction de Varshni fut utilisée dans un premier temps pour modéliser l'évolution des positions des pics en fonction de la température. Les résultats furent aberrants puisqu'il était possible de reproduire les tendances observées avec de

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

températures de Debye entre 400 et 10000 K. Les évolutions des excitons libres et excitons liés sont donc modélisées par le modèle d'Einstein (cf. chapitre 1) avec des fonctions du type

$$E = E_0 - \frac{A}{\left(\exp\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right) - 1\right)} \quad (4.1)$$

avec  $A$ ,  $\theta_0$  et  $E_0$  des constantes.  $\theta_0$  représente la température d'Einstein du matériau et  $E_0$  l'énergie de l'émission lumineuse considérée à 0 K. Les répliques à 1 phonon sont modélisées quant à elle par des fonctions du type :

$$E = E_0 - \frac{A}{\left(\exp\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right) - 1\right)} + \frac{3}{2}k_B T \quad (4.2)$$

Quant aux répliques à 2 phonons, les fonctions utilisées sont du type

$$E = E_0 - \frac{A}{\left(\exp\left(\frac{\theta_0}{\theta}\right) - 1\right)} + \frac{1}{2}k_B T \quad (4.3)$$

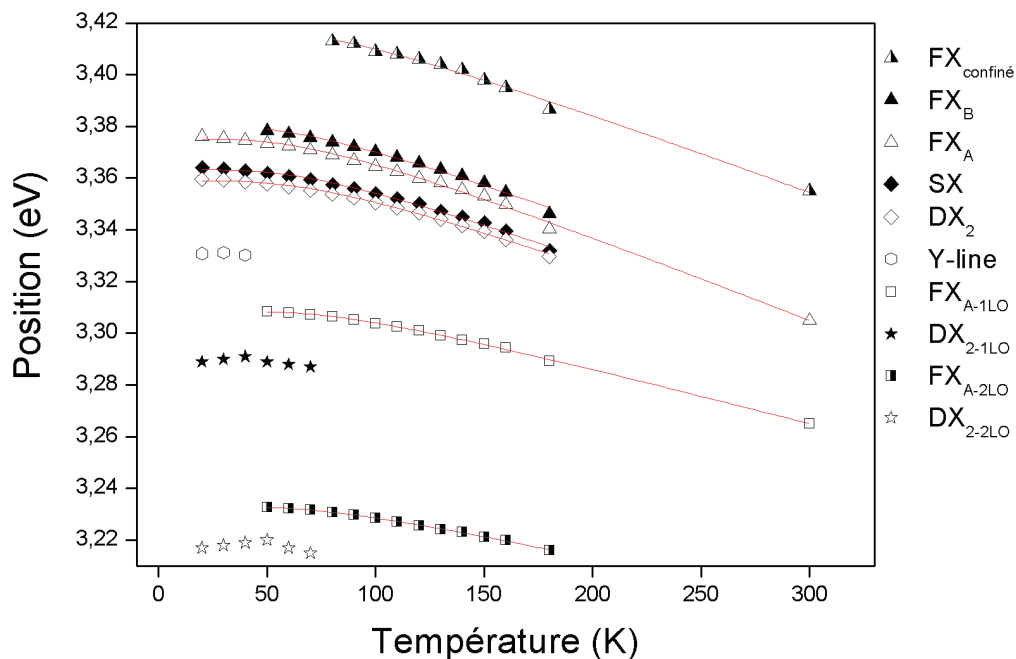


Figure 4.9 : Evolution des positions énergétiques avec la température des contributions du spectre de photoluminescence de l'échantillon stœchiométrique d'épaisseur 90 nm

Les différentes modélisations donnent en figure 4.9 des températures d'Einstein entre 180 K et 220 K, ce qui est concordant avec la littérature<sup>27</sup>. L'épaule que nous avons constaté à haute énergie à côté de l'exciton libre garde un écart énergétique constant de 5 meV et suit la même évolution que FX<sub>A</sub>. Nous pouvons donc supposer qu'il s'agit de FX<sub>B</sub> même si la littérature indique un écart énergétique plus élevé, entre 6 K et 12 K<sup>1</sup>. L'évolution de l'intensité des pics en fonction de la température tracée en figure 4.10 montre que l'intensité de FX<sub>A</sub> augmente jusqu'à T=50K pour décroître ensuite. Ceci est conforme à



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

l'évolution suivie par  $FX_A$  dans la littérature (cf. chapitre 1). L'intensité de  $FX_B$  augmente jusqu'à 80 K, ce qui est aussi confirmé par la littérature<sup>1</sup> et justifie ainsi son identification.

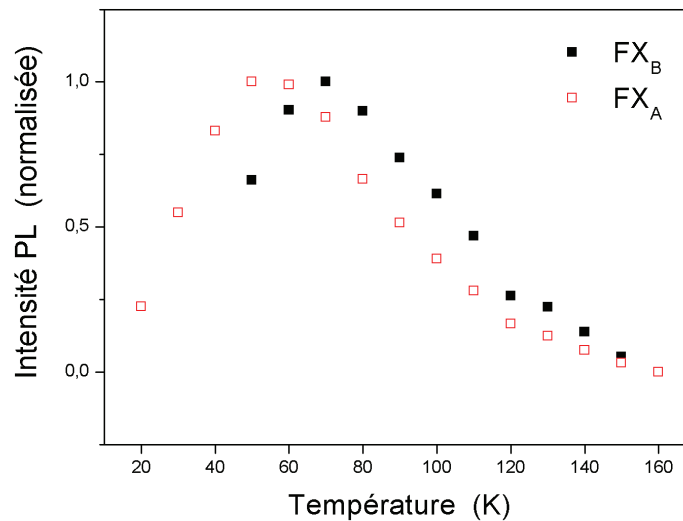


Figure 4.10 : Evolution de l'intensité des excitons libres A et B avec la température pour l'échantillon stœchiométrique d'épaisseur 90 nm

La contribution la plus énergétique du spectre illustrée en figure 4.8 garde elle aussi un écart énergétique constant autour de 45 meV avec  $FX_A$ . Son évolution est donc celle d'un exciton libre et peut être attribuée à un exciton libre confiné dans des petites nanoparticules de 6 nm. L'exciton libre de type massif serait lui associé à de plus grosses structures issues du collage orienté des petites nanoparticules.

Les excitons liés suivent la même évolution en température que les excitons libres et sont visibles jusqu'à 180 K (cf. figure 4.7). Le suivi de leur intensité en fonction de la température exposée en figure 4.11 montre une décroissance continue, caractéristique des excitons liés<sup>1</sup>. Cette décroissance peut être modélisée par une fonction d'Arrhénius du type

$$I_0 = \frac{A}{1 + B \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (4.4)$$

avec A et B des constantes et  $E_A$ , l'énergie d'activation du défaut ou encore l'énergie nécessaire pour dépiéger l'exciton. La modélisation donne ainsi une énergie d'activation de 13,6 meV pour SX, associé aux défauts de surface et 14,5 meV pour  $DX_2$  (identifié à  $I_6$  ou  $I_{6a}$ ). Ces valeurs sont cohérentes avec celles indiquées dans la littérature<sup>8,14</sup>. Ces énergies sont très proches ce qui justifie leur présence conjointe à haute température. La décroissance des deux courbes avec la température prouve leur nature d'excitons liés.

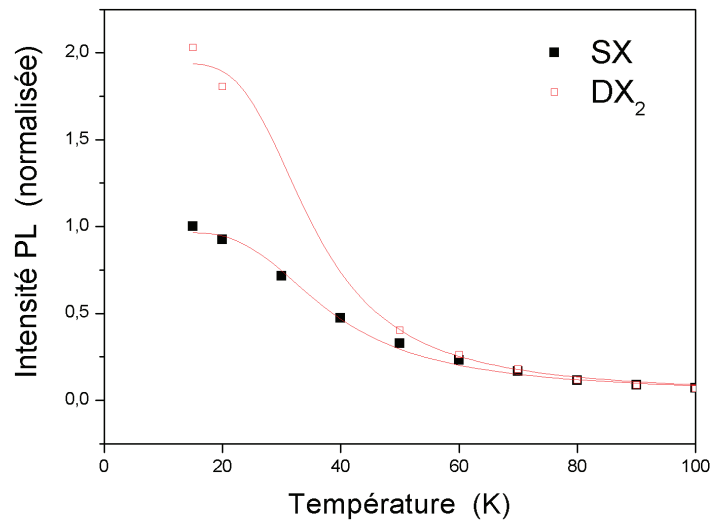


Figure 4.11 : Evolution de l'intensité des excitons liés avec la température pour l'échantillon stœchiométrique d'épaisseur 90 nm

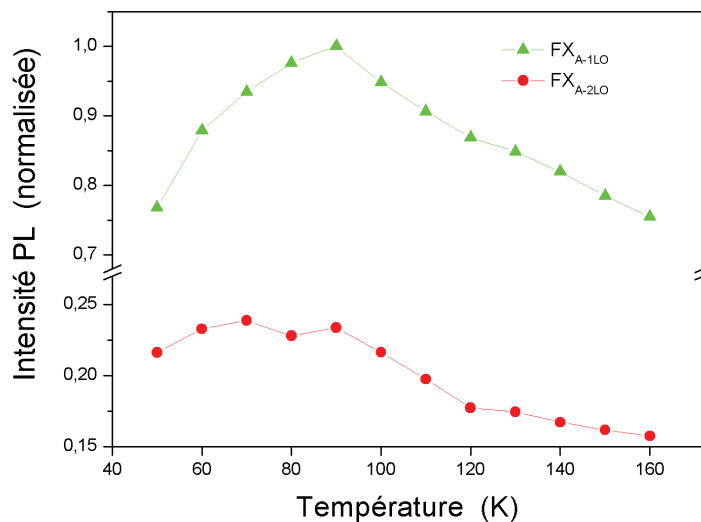


Figure 4.12 : Evolution de l'intensité des répliques phonon de FX<sub>A</sub> avec la température pour l'échantillon stœchiométrique d'épaisseur 90 nm

La position de la réplique FX-1LO illustrée en figure 4.9 suit l'évolution prédite par l'équation 4.2. La modélisation donne  $E_0 = 3,303 \text{ eV}$  soit l'énergie de l'exciton libre FX<sub>A</sub> décalée d'une valeur identique à celle d'un phonon de type  $A_{LO}^1$  ce qui justifie donc son attribution comme la réplique à 1 LO de FX<sub>A</sub>. Enfin la réplique FX-2LO est elle aussi visible et son évolution est bien modélisée par une équation du type 4.3. La figure 4.12 représente l'évolution en température des répliques phonon de l'exciton libre non confiné 1LO et 2LO. L'intensité de celles-ci augmente avec la température dans un premier temps puis chute ensuite. Ces comportements sont donc similaires à ceux des excitons libres. La température où l'intensité est maximale est de 90K pour la réplique 1LO et de 80K pour la réplique 2LO.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

L'étude du ratio  $\frac{I_{LO}}{I_{FX}}$  illustré en figure 4.13 montre une augmentation linéaire en fonction de la température témoignant de l'importance croissante des répliques phonons avec la température.

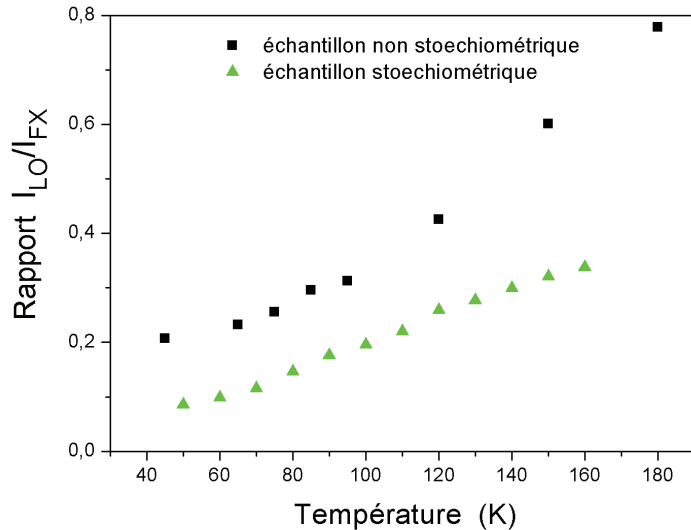


Figure 4.13 : Evolution du ratio de la réplique  $FX_A-1LO$  sur l'intensité de  $FX_A$  avec la température pour l'échantillon stœchiométrique d'épaisseur 90 nm (triangle) et l'échantillon non stœchiométrique d'épaisseur 150 nm (carré)

A basse température (jusqu'à 40 K maximum), il est possible de suivre une contribution autour de 3,330 eV, dont nous avons discuté l'origine dans la partie 1, l'attribuant à une « Y-line » (exciton lié à des défauts structuraux). La décroissance de son intensité avec la température (non illustrée ici) confirme sa nature d'exciton lié et non de réplique phonon TO de l'exciton libre. Sa disparition rapide ne permet cependant pas d'extraire son énergie d'activation estimée à environ 10 meV dans la littérature<sup>14</sup>.

Par ailleurs, l'étude spectrale de l'échantillon en fonction de la température permet d'accéder au rendement quantique absolu de l'échantillon.  $\eta_{abs}$  est ainsi défini comme

$$\eta_{abs} = \frac{\phi_{lum}}{\alpha \phi_{exc}} \quad (4.5)$$

avec  $\phi_{lum}$  le flux de photons émis par l'échantillon et  $\alpha$  la fraction absorbée du flux de photon incident  $\phi_{exc}$ . La mesure de cette quantité est possible grâce à une sphère intégratrice (sphère d'Ulbricht). La surface de la sphère est recouverte d'un revêtement Spectraflon lequel ne donne pas de luminescence parasite sous excitation UV ainsi qu'une bonne réflectance lambertienne entre 250 nm et 2500 nm. L'échantillon est déposé sur un substrat de silicium lequel n'émet pas dans l'UV. La source excitatrice est constituée d'un laser continu à 266 nm avec une puissance de 1 mW pour un diamètre de faisceau approximativement de l'ordre du mm<sup>2</sup>. La calibration est réalisée à l'aide d'une source blanche de calibration. Pour chaque énergie du spectre de la source de calibration, le flux de photons reçu dans le spectromètre est comparé au flux de photons incident connu. Le ratio de ces deux quantités donne la fonction de calibration  $Cal(E)$ . Après focalisation du laser

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

sur l'échantillon, le spectre est constitué de la photoluminescence de ZnO ainsi que des photons incidents à la longueur d'onde du laser réfléchis et diffusés par la surface de l'échantillon. Cette dernière contribution est utilisée pour calculer  $\alpha$ . Le spectre  $S(E)$  obtenu est utilisé pour calculer le rendement quantique spectral  $\frac{d\eta(E)}{dE}$  défini par

$$\frac{d\eta(E)}{dE} = S(E) \frac{Cal(E)}{\alpha \cdot \phi_{exc}} \quad (4.6)$$

Par intégration sur la gamme spectrale désirée, nous obtenons le rendement quantique absolu pour cette même gamme. Nous obtenons ainsi un rendement quantique entre 2,1% et 2,9% à température ambiante pour l'échantillon. Il n'est malheureusement pas possible d'étudier l'évolution en température de ce rendement quantique absolu avec ce système, car la sphère n'est pas équipée d'un cryostat. Néanmoins, grâce à l'étude en température précédemment réalisée en photoluminescence, il est possible d'intégrer les spectres obtenus dans l'UV, ce qui donne le nombre de photons émis par l'échantillon étant donné que le flux incident reste constant. Sa variation en fonction de la température est la même que celle du rendement quantique. Etant donné que nous disposons d'une référence à température ambiante, nous obtenons immédiatement l'évolution du rendement quantique absolu en fonction de la température. Celle-ci est illustrée en figure 4.14.

Le rendement quantique est donc multiplié par 10 entre 15K et 300K, ce qui est conforme à la littérature<sup>28</sup>. Il atteint une valeur approximative de 25% à 15K, ce qui représente une valeur élevée (autour de 20% pour des nanofils<sup>29,30</sup>). Ceci témoigne de la très bonne qualité cristalline de nos nanoparticules.

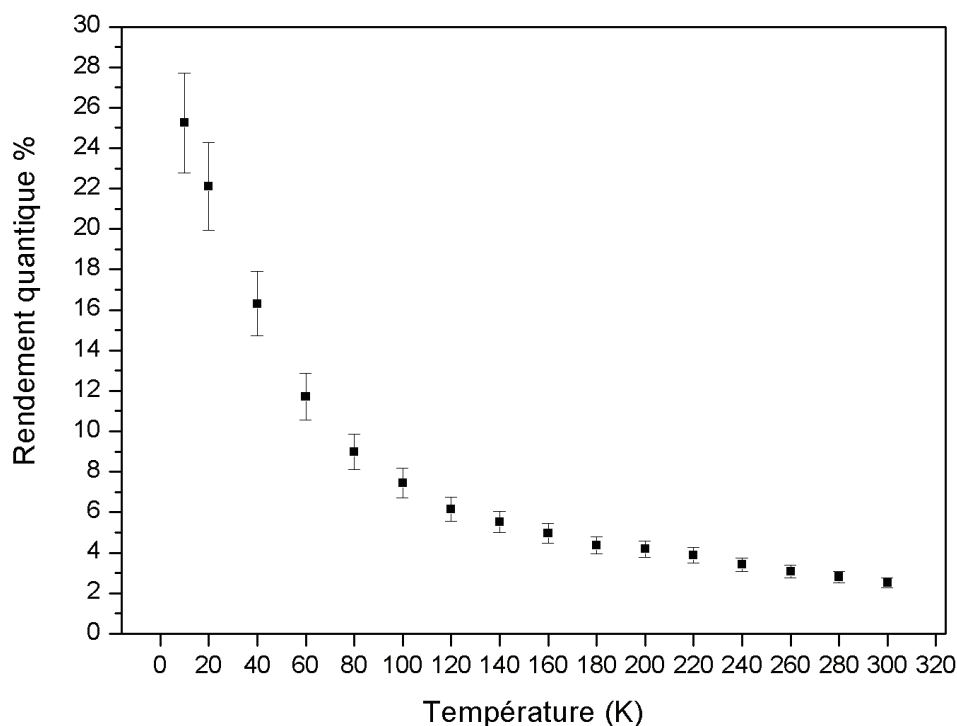


Figure 4.14 : Evolution du rendement quantique en fonction de la température pour l'échantillon stœchiométrique de 90 nm d'épaisseur

## 2. Echantillon non stœchiométrique

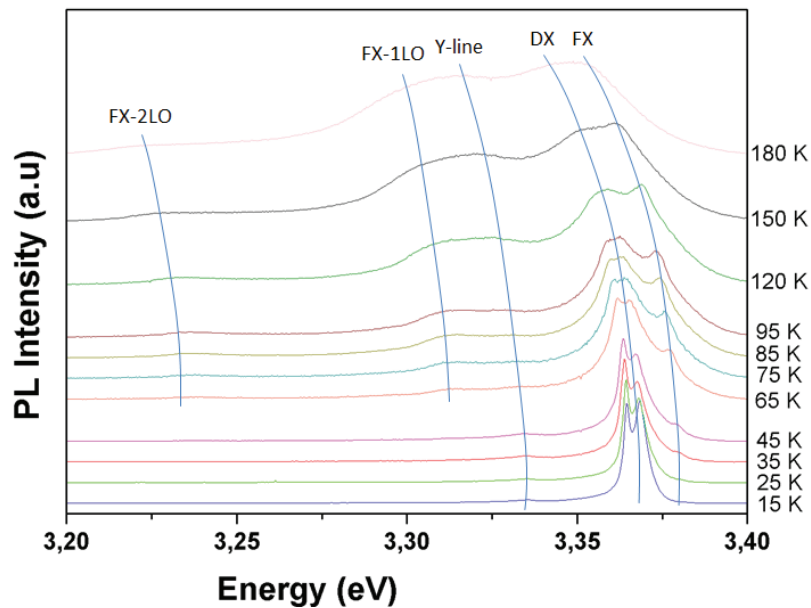


Figure 4.15 : Evolution en température du spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré de 150 nm d'épaisseur équivalente non stœchiométrique

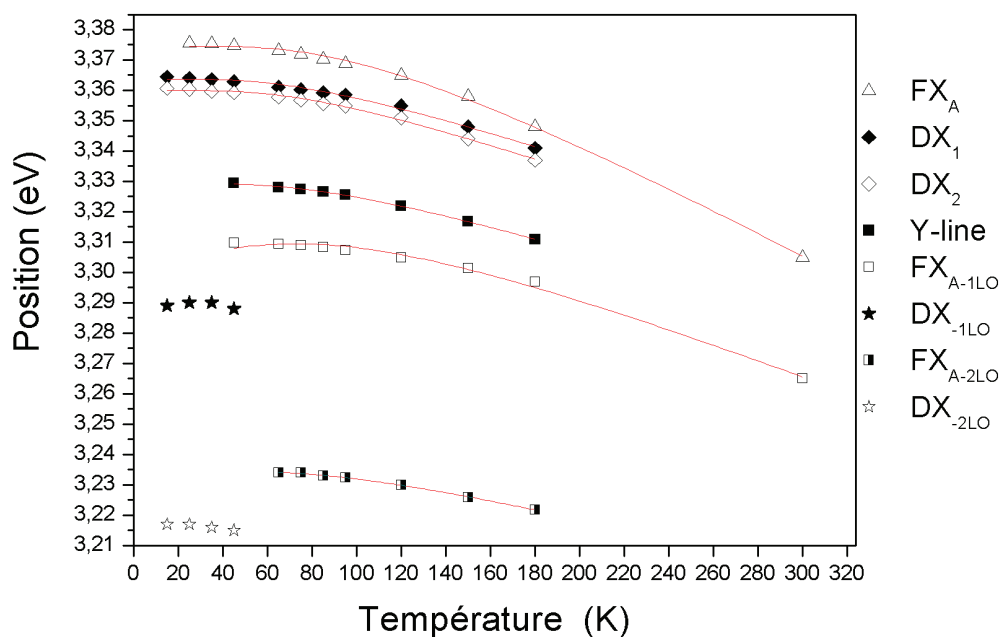


Figure 4.16 : Evolution des positions énergétiques avec la température des contributions du spectre de photoluminescence d'un film nanostructuré de 150 nm d'épaisseur équivalente non stœchiométrique

Nous avons aussi réalisé l'étude en température d'un échantillon non stœchiométrique afin d'étudier l'évolution des composantes précédemment étudiées dans un échantillon riche en lacune d'oxygène avec donc une qualité cristalline moindre. Nous retrouvons aux mêmes positions les contributions précédemment citées excepté  $FX_B$  (cf.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

figure 4.15). Le signal de l'exciton libre étant plus faible, il est probable que  $FX_B$  devienne indétectable. L'exciton libre confiné est lui aussi désormais absent, sans doute trop faible pour être distingué. L'évolution des positions des contributions en fonction de la température illustrée en figure 4.16 reste conforme à celle constatée dans le cas d'un film stœchiométrique avec néanmoins des températures d'Einstein comprises entre 240 et 320K. L'augmentation de ces températures caractéristiques par rapport au cas de films stœchiométriques illustre l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés dynamiques (phonons) du matériau<sup>31</sup>.

Les contributions des donneurs (SX et  $DX_2$  sur la figure 4.15) sont beaucoup plus prononcées que dans le cas stœchiométrique. On constate qu'elles subsistent nettement à 180 K, avec une amplitude comparable à celle de l'exciton libre. Ceci corrobore les observations de la partie précédente sur l'échantillon non stœchiométrique à 15K, à savoir la forte diminution de l'exciton libre au profit des excitons liés. L'évolution de leurs intensités en fonction de la température (figure 4.17) donne des énergies d'activation de 12 meV pour SX (proche des 13,6 meV dans le cas stœchiométrique) et 13,8 meV pour  $DX_2$  (contre 14,5 meV pour l'échantillon stœchiométrique).

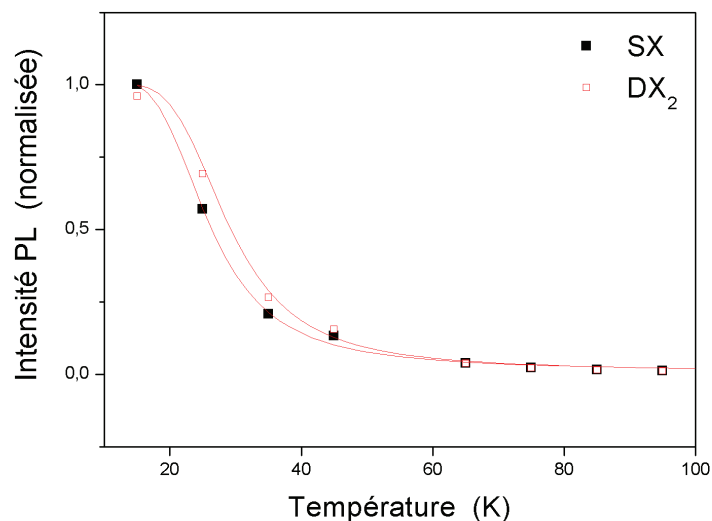


Figure 4.17 : Evolution de l'intensité des excitons liés avec la température pour l'échantillon non stœchiométrique d'épaisseur 150 nm

La réplique 1LO de l'exciton libre semble quant à elle bien plus prononcée. Les répliques phonons étant corrélées aux défauts structuraux, cette observation est cohérente. La figure 4.13 montre la comparaison du ratio  $\frac{I_{LO}}{I_{FX}}$  entre les deux échantillons. Les deux échantillons montrent une croissance monotone témoignant l'importance croissante des répliques phonons avec la température.

On note sur la figure 4.15, la présence marquée d'une contribution entre la réplique  $FX_{-1LO}$  et les raies DX. La position de ce pic est identique à l'échantillon précédent que nous avons attribué à une Y-line. L'évolution de sa position en fonction de la température varie d'ailleurs comme celle d'un exciton lié, modélisée par l'équation 4.1 et illustrée en figure 4.16. Cette contribution est présente jusqu'à 180 K dans l'échantillon non stœchiométrique,



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

ce qui écarte définitivement l'hypothèse d'un TES puisque la littérature ne parvient plus à l'observer au-dessus de 30 K<sup>32</sup>. Le suivi en intensité de cette raie représenté en figure 4.18 montre une décroissance caractéristique d'un exciton lié avec une énergie d'activation d'environ 9 meV, proche de celle ce qui est rapportée par la littérature<sup>8</sup>.

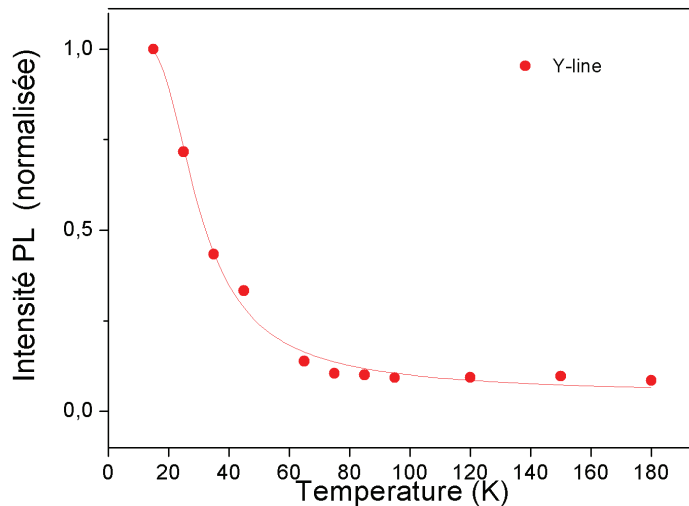


Figure 4.18 : Evolution de l'intensité de la Y-line avec la température pour l'échantillon non stœchiométrique d'épaisseur 150 nm

Cette étude en température a donc été utile pour identifier chaque contribution du spectre. Nous avons de fortes présomptions sur l'identité des pics SX et « Y-line ». Y line est attribuée à des défauts structuraux étendus (une publication suggère des dislocations bouclées sur elles-mêmes pour expliquer la largeur inhabituelle pour un pic d'un exciton lié<sup>15</sup>) avec un diamètre d'environ 5 nm. Un diamètre de cette envergure est néanmoins problématique pour des particules de 6 nm. Il est donc probable que ce type de structures n'existe que dans les particules plus grosses issues du collage orienté. Ceci est d'ailleurs corroboré par le fait que la « Y-line » ne présente pas de décalage dû à un confinement de l'exciton. La raie SX présente elle aussi une grande largeur et une certaine asymétrie. Une publication avance l'hypothèse que ce pic SX est constitué d'un agglomérat de défauts de surface expliquant ainsi ses caractéristiques<sup>3</sup>. Le raisonnement des auteurs de l'étude est appuyé par des mesures de temps de déclin réalisées pour plusieurs énergies différentes au sein de ce pic. Les temps de déclin sont différents, ce qui laisse supposer l'existence de défauts de nature différente en son sein. Cette étude nous a permis par ailleurs de constater l'importance des défauts de stœchiométrie sur la forme du spectre de luminescence, notamment sur la proportion des excitons liés et des répliques phonon par rapport à l'exciton libre de 15 K jusqu'à haute température. Un exciton libre, donc délocalisé, aura en effet plus de probabilités de se recombiner de manière non radiative sur un centre extincteur qu'un exciton lié, localisé. Ceci est d'autant plus vrai que le temps de déclin de l'exciton libre est plus important que celui de l'exciton lié. Dans un environnement sous-stœchiométrique et donc probablement riche en centres extincteurs, il est donc compréhensible que la proportion des excitons libres dans le spectre optique diminue au profit des excitons liés.

## C. Hétérogénéité des spectres de luminescence

Cette partie illustre la grande hétérogénéité spatiale des spectres optiques obtenus au sein d'un même échantillon. Afin de réaliser des cartographies, nous avons utilisé le banc optique du centre Nanoptec avec une diode laser continue à 356 nm avec une puissance de sortie de 5 mW environ et une taille de faisceau d'approximativement  $1,5 \mu\text{m}$ . On trouvera les détails techniques dans le chapitre 2 et une description bien plus exhaustive et précise pourra être obtenue dans la thèse de Cédric Mancini<sup>33</sup>. Les mesures sont faites avec un dispositif confocal, la résolution latérale est donc d'environ  $1,5 \mu\text{m}$ . Le premier échantillon observé est un film mince de 207 nm synthétisé dans des conditions stœchiométriques. Les spectres obtenus pour un même échantillon peuvent être très différents bien qu'enregistrés strictement dans les mêmes conditions. Ils illustrent une grande hétérogénéité aussi bien pour la luminescence de l'exciton libre (vers 3,3 eV) que pour celle des répliques phonons (bande à plus basse énergie).

### 1. Dispersion en énergie

#### a) Pic de l'exciton libre

La partie à haute énergie (vers 3,31 eV) montre des disparités au sein de l'échantillon tant en position qu'en intensité. Le spectre de la figure 4.19 montre ainsi une forte émission associée à l'exciton libre à 3,306 eV. Cette valeur est similaire à celle de ZnO en phase massive et témoigne d'une absence de confinement quantique.

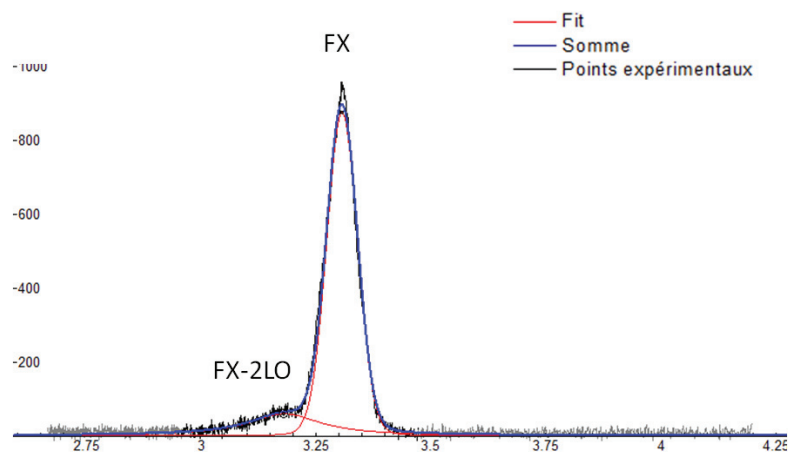


Figure 4.19 : Spectre de photoluminescence en mode confocal à température ambiante d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente.

La réplique FX-1LO est à priori très faible, et semble noyée dans le pic de l'exciton libre. La réplique FX -2LO est quant à elle présente à 3,180 eV soit à 126 meV de FX. Notons que cet écart est inférieur à 144 meV (deux fois l'énergie d'un phonon  $A_{LO}^1$ ), ce qui est compréhensible étant donné qu'il varie avec la température (cf. chapitre 1). A température ambiante, les écarts théoriques des répliques phonon valent ainsi

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

$$\begin{aligned}
 \Delta_{FX \text{ et } FX-1LO} &= 72 - 1,5.k_B T \approx 35 \text{ meV} \\
 \Delta_{FX \text{ et } FX-2LO} &= 144 - 0,5.k_B T \approx 131 \text{ meV} \\
 \Delta_{FX-1LO \text{ et } FX-2LO} &= 72 + k_B T \approx 97 \text{ meV}
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

La littérature montre néanmoins que  $\Delta_{FX \text{ et } FX-1LO}$  est plutôt de l'ordre de  $(42 \pm 5)$  meV à température ambiante<sup>27</sup>. Nous pouvons cependant remarquer que l'ajustement n'est pas optimal notamment au niveau du maximum du pic de l'exciton libre. Cet ajustement minimaliste n'est d'ailleurs plus applicable sur une autre zone de l'échantillon (cf. figure 4.20)

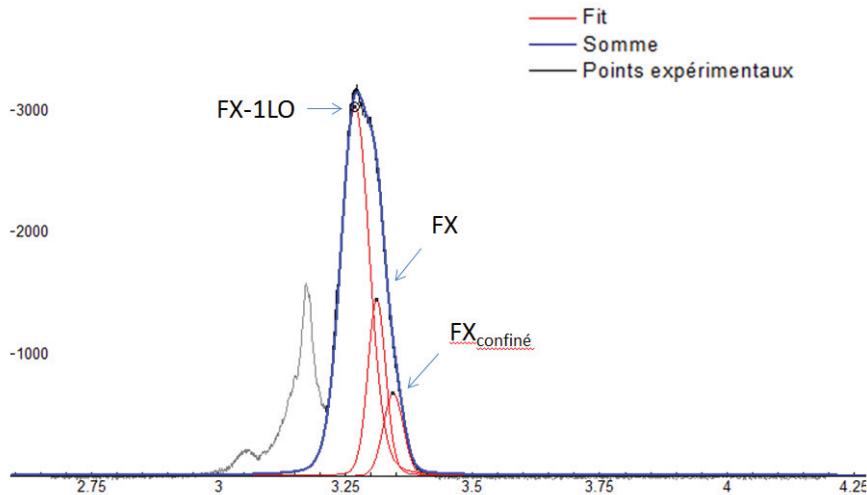


Figure 4.20 : Spectre de photoluminescence en mode confocal à température ambiante d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente. Trois contributions sont prises en compte : FX confiné, FX et FX-1LO. Le spectre à basse énergie fait apparaître les répliques phonons d'ordre  $n \geq 2$

Il est désormais nécessaire d'inclure 3 contributions pour rendre compte correctement du spectre (la partie basse énergie du spectre correspondant à des répliques phonons d'ordre 2 ou plus a été ignorée dans l'ajustement). Celles-ci sont situées à 3,306 eV (FX), 3,351 eV et 3,263 eV. Nous reconnaissons la contribution de l'exciton libre à 3,306 eV. Le pic à 3,263 eV est décalé de 43 meV vers les basses énergies par rapport à l'exciton libre et semble donc indiquer la réplique FX-1LO. Son intensité est à peu près deux fois supérieure à celle de l'exciton libre, ce qui est corroboré par l'intensité des répliques FX-2LO et FX-3LO. La dernière raie est décalée de l'exciton libre de 45 meV vers les hautes énergies. Il s'agit là probablement d'une manifestation de l'exciton libre dans des particules de 6 nm observée dans la partie précédente. Un décalage entre 50 et 100 meV est en effet attendu pour des nanoparticules de l'ordre de 6 nm. La présence de ce pic est d'autant plus visible en échelle logarithmique. (cf. figure 4.21)

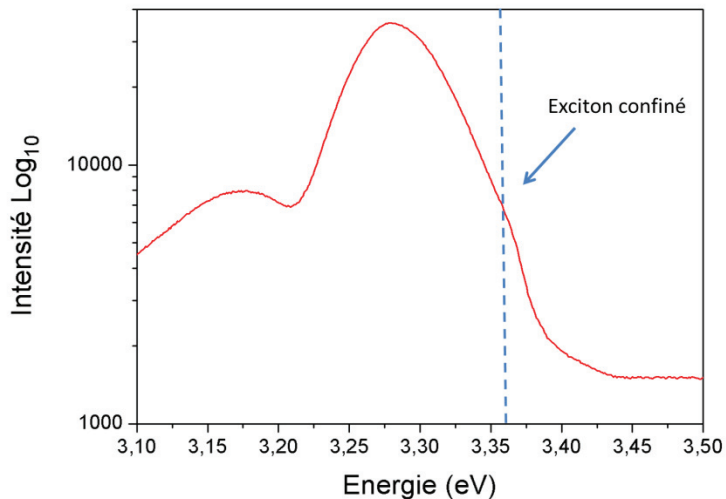


Figure 4.21 : Spectre de photoluminescence en mode confocal en échelle logarithmique à température ambiante d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente.

Les spectres présentés illustrent donc des comportements excitoniques très différents au sein du même échantillon. L'hétérogénéité des répliques phonon est probablement imputable à des hétérogénéités de qualité cristalline ou de défauts structuraux (joints de grains, macles, stœchiométrie). Nous avons en effet vu dans le chapitre 3, l'importance du collage orienté dans nos échantillons, lequel peut bien sûr être imparfait et mener à des défauts cristallographiques. Il est aussi possible que les nanoparticules ne soient pas toutes égales concernant leur qualité cristalline ou leur stœchiométrie. Des analyses XPS et Auger révèlent que nos films sont stœchiométriques en moyenne sur une surface millimétrique. Ces techniques ne sont pas assez sensibles pour révéler des variations locales de stœchiométrie. Par ailleurs, il est aussi possible qu'une nanoparticule soit stœchiométrique, mais présente des défauts structuraux n'altérant pas cette propriété (inversions, dislocations, défauts de Schottky, défauts de Frenkel).

Basés sur ces observations, la modélisation des spectres suit donc quelques critères. Premièrement, les positions de l'exciton libre confiné, de l'exciton libre non confiné et de sa réplique 1LO sont fixés à  $(3,355 \pm 0.005)$  eV,  $(3,305 \pm 0.005)$  eV et  $(3,265 \pm 0.005)$  eV respectivement. L'écart entre FX non confiné et FX-1LO doit être dans l'intervalle (40-45) meV. Ces critères permettent ainsi de limiter le nombre de paramètres libres lors des modélisations.

Enfin sur d'autres zones, les modélisations précédentes ne suffisent pas, comme cela est illustré en figures 4.22 et 4.23. En gardant les mêmes raies que précédemment, le résultat n'est pas optimal.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

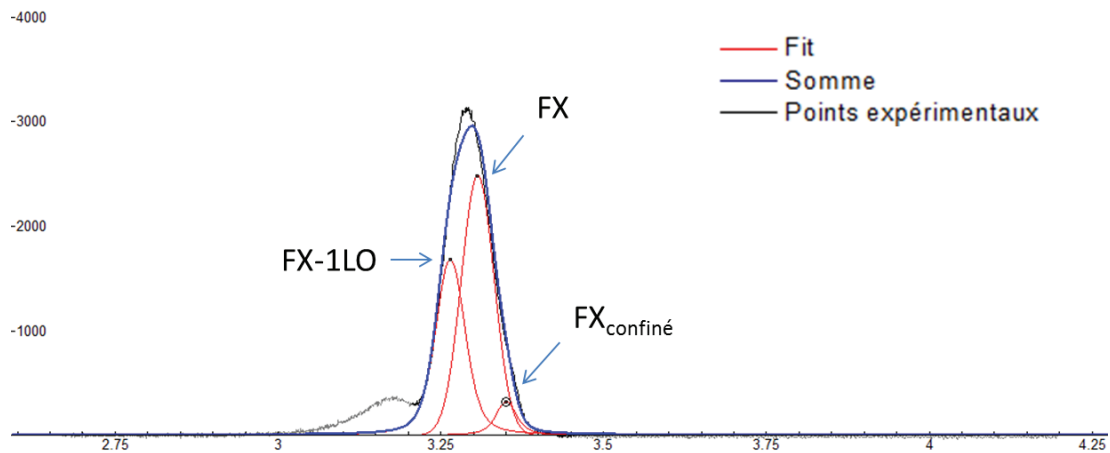


Figure 4.22 : Même spectre de photoluminescence en mode confocal à température ambiante d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente ajusté par trois contributions.

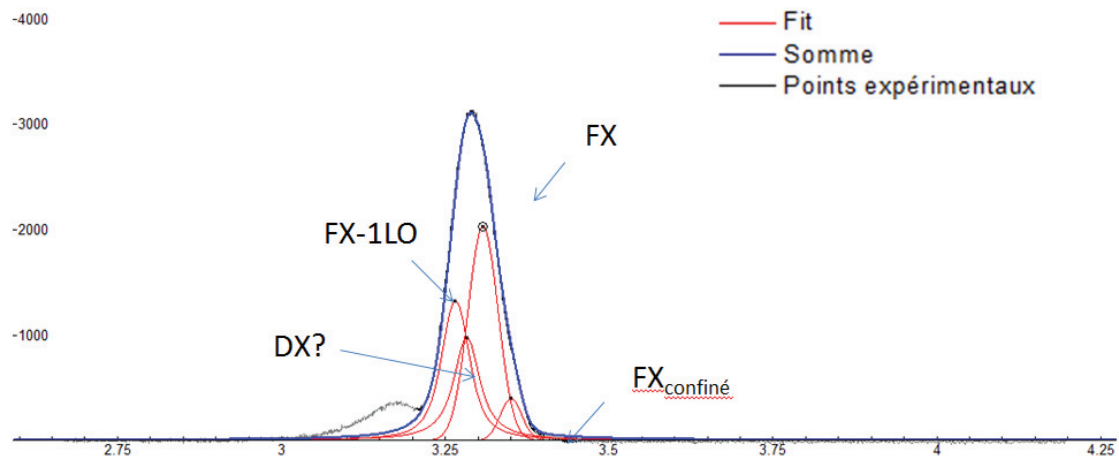


Figure 4.23 : Même spectre de photoluminescence à température ambiante d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente ajusté par quatre contributions.

La figure 4.23 illustre la nécessité d'une quatrième contribution. Cette dernière se situe autour de 3,29 eV soit 15 meV en dessous de l'exciton libre. La figure 4.24 montre elle aussi sa présence. Il est difficile de se prononcer sur la nature de cette contribution à température ambiante. Ce faible écart est proche des différences d'énergie entre excitons libres et excitons liés à basse température. Cependant, la présence d'un défaut donneur à température ambiante est très surprenante même si la littérature a déjà fait état de son existence<sup>6</sup>. Cette différence d'énergie peut aussi trouver son origine dans l'existence du phonon  $A_{TO}^1$ . Son énergie est de 47 meV contre 72 meV pour  $A_{LO}^1$ . Si l'évolution de l'énergie de ce phonon en fonction de la température est similaire à celle de  $A_{LO}^1$ , alors la différence énergétique entre FX et FX-1TO à température ambiante devrait être approximativement de 20 meV.

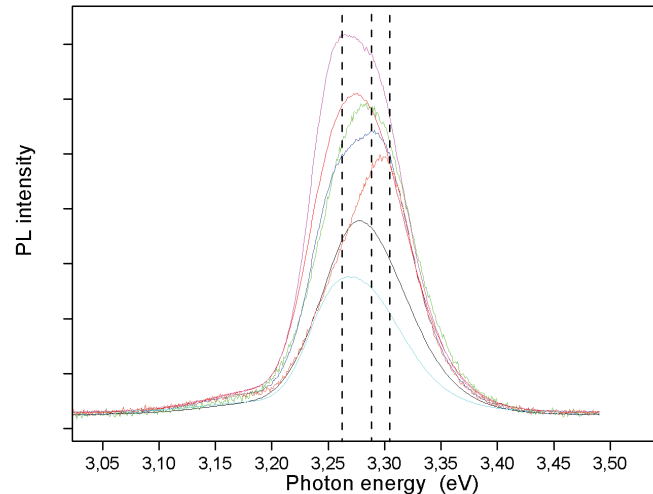


Figure 4.24 : Spectres de photoluminescence en mode confocal à température ambiante de différentes zones d'un échantillon stœchiométrique de 207 nm d'épaisseur équivalente. Sont représentées les contributions du FX non confiné (la plus énergétique), FX-1LO (la moins énergétique) et d'une autre contribution encore non identifiée (position intermédiaire).

### b) Répliques phonon d'ordre supérieur

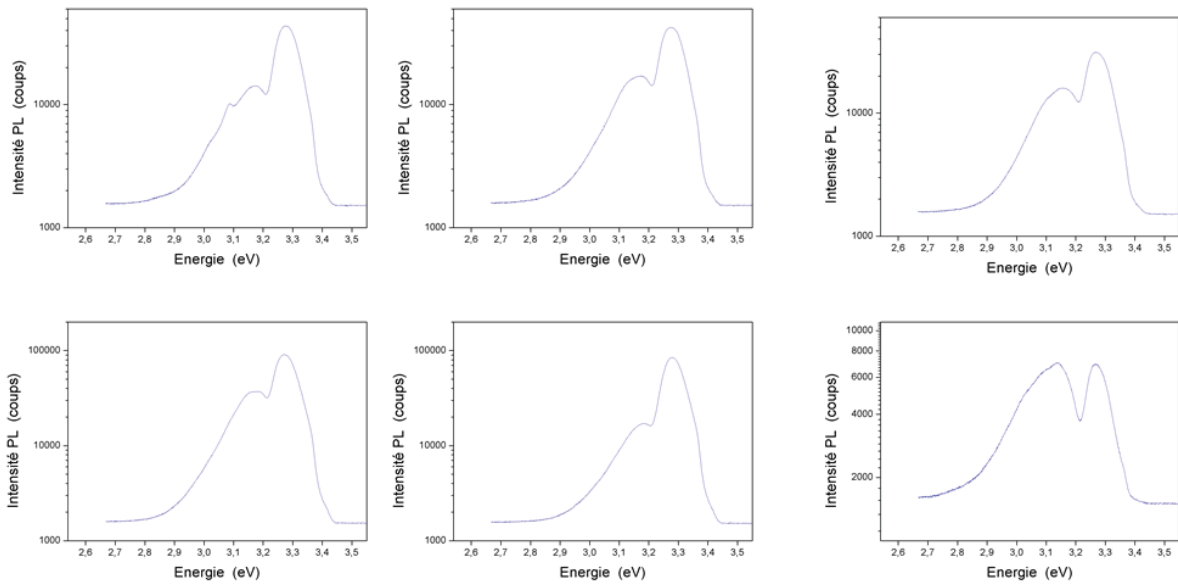
Les répliques phonons à basse énergie sont très diverses tant en position qu'en intensité. Les spectres représentés en échelle logarithmique en figure 4.25 ne sont qu'un petit panel choisi parmi plusieurs centaines de spectres réalisés sur un échantillon stœchiométrique d'épaisseur équivalente 207 nm.

De cette importante statistique, il ressort plusieurs contributions récurrentes apparaissant de manière distincte sur certains spectres de la figure ci-dessous et dont les positions approximatives sont résumées dans le tableau 4.3.

Position (eV)	3,02	3,06	3,09	3,12	3,13	3,16	3,180
Ecart (meV)	40	30	30	10	30	20	

Tableau 4.3 : Position de plusieurs répliques phonons constatées d'un film nanostructuré de 207 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à température ambiante. L'écart entre ces contributions est aussi indiqué





*Figure 4.25 : Spectres de photoluminescence d'un film nanostructuré de 207 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à température ambiante. Les échelles sont logarithmiques.*

Cette énumération ne constitue pas cependant une liste exhaustive. Un ajustement systématique des spectres à basse énergie n'aurait pas beaucoup de sens étant donné le nombre de contributions différentes. Ces répliques phonons sont éloignées de l'exciton libre (vers 3,31 eV) et correspondent donc à des répliques à  $n$  phonons avec  $n \geq 2$ . Pour exemple, la plus basse contribution (vers 3,02 eV) est éloignée de près de 290 meV de l'exciton libre. L'écart entre les différentes contributions phonons est variable et difficilement corrélable. Ceci suggère l'existence de plusieurs raies à 0 phonon dans le pic correspondant à l'exciton libre. Ces différentes raies pourraient par exemple correspondre à l'exciton libre non confiné, à l'exciton libre confiné dans des nanoparticules de 6 nm et éventuellement celle associée à un exciton lié à température ambiante. Une explication alternative (voire complémentaire) suppose aussi l'implication de plusieurs phonons de nature différente ( $A_{LO}^1$  et  $A_{TO}^1$ ). Quoiqu'il en soit, ces observations démontrent la grande richesse de répliques phonon au sein de l'échantillon et les propriétés très hétérogènes du film.

### 2. Dispersion en intensité

Après cette étude sur les disparités énergétiques des différentes contributions du spectre lumineux, il est intéressant de savoir dans quelle mesure ces dernières varient en intensité absolue mais aussi relative, (i.e. l'évolution des facteurs de Huang-Rhys). La cartographie s'avère alors un outil judicieux. Les régions balayées sur cet échantillon sont des carrés de 20  $\mu\text{m}$  de côté avec un pas de 2  $\mu\text{m}$ . La résolution latérale du système confocal avec un objectif de type Cassegrain est en effet estimée entre 1 et 1.5  $\mu\text{m}$ .

La figure 4.26 illustre ainsi l'évolution spatiale de l'aire totale du spectre lumineux, corrélée au nombre de photons émis (luminescence UV), en deux endroits différents. Elle évolue de manière très inhomogène avec des amplitudes variant du simple (couleur rouge) au quintuple (couleur violette).

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

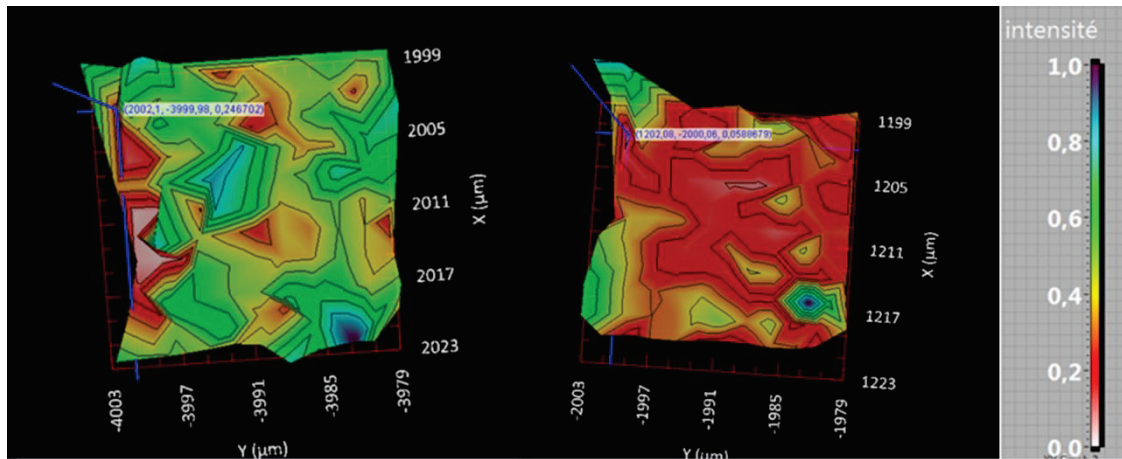


Figure 4.26 : Cartographies de la luminescence UV issues de deux zones de 20  $\mu\text{m}$  de côté d'un film nanostructuré de 207 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à température ambiante.

L'évolution du facteur de Huang-Rhys pour la cartographie de droite sur la figure 4.26 est illustrée dans la partie a) de la figure 4.27. Ce facteur de Huang Rhys est défini comme le rapport de l'aire du pic FX-1LO sur celle du pic FX. Les modélisations des 121 spectres nécessaires à la cartographie de ce facteur reposent sur les critères précédemment explicités. La contribution inconnue n'est cependant pas prise en compte, par manque d'informations et pour limiter le nombre de paramètres de modélisation.

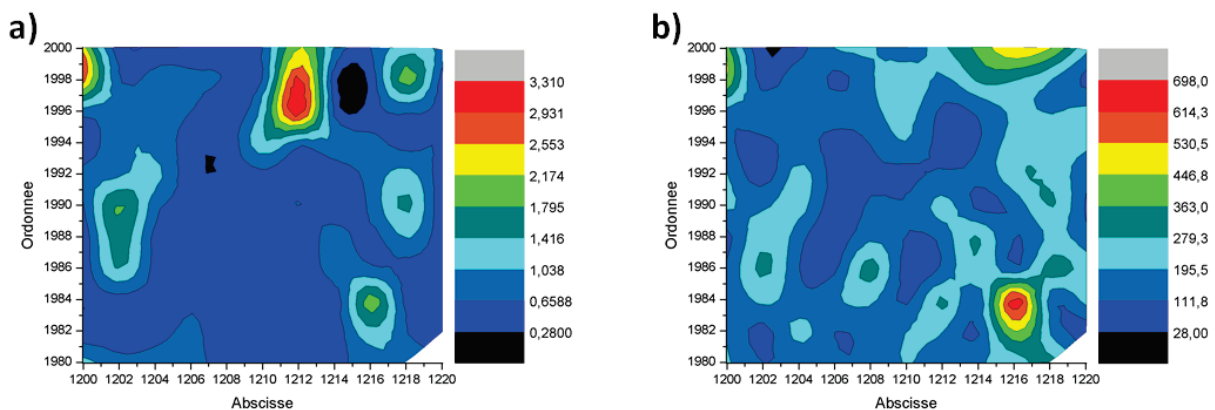


Figure 4.27 : Cartographies du facteur de Huang-Rhys (partie a) et de la luminescence UV (partie b) sur une même zone de 20  $\mu\text{m}$  d'un film nanostructuré de 207 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à température ambiante.

L'évolution du facteur de Huang-Rhys n'est pas corrélée à celles de l'intensité totale de la luminescence UV. D'autre part, ces cartographies témoignent de l'hétérogénéité de l'échantillon quant au facteur de Huang-Rhys (variant de 0 à 3,31) et quant à l'efficacité lumineuse (pouvant varier d'un facteur 1 à 25). Nos échantillons présentent une topologie rugueuse et des différences de quantité de matière sous le faisceau pourraient expliquer ces variations d'intensité lumineuse. Néanmoins, cela n'explique pas les variations du facteur de Huang-Rhys. Par ailleurs, nous avons réalisé des cartographies en cathodoluminescence de

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

nos échantillons pour pouvoir corréler la luminescence obtenue à la topologie. Ceci est illustré en figure 4.28.

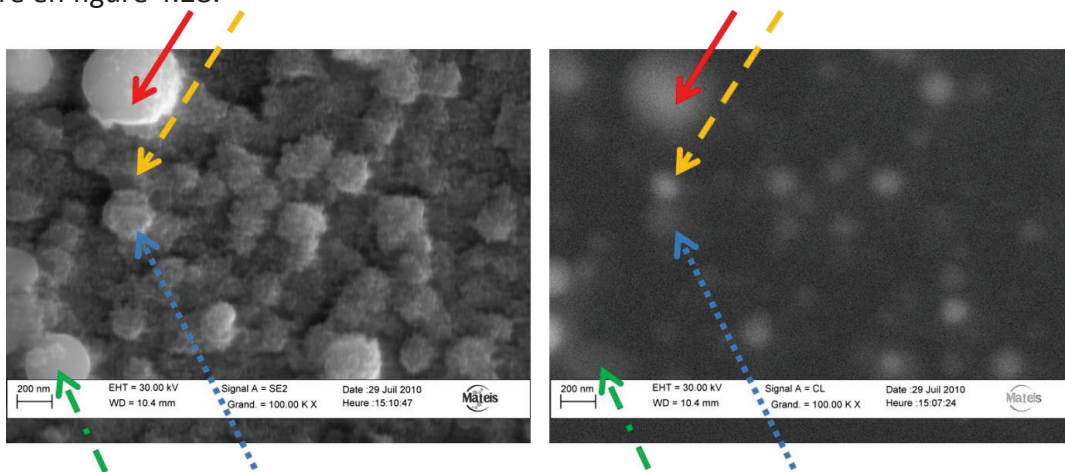


Figure 4.28 : Image MEB (à gauche) et cartographie en cathodoluminescence à 380 nm (à droite) d'une même zone de  $2,5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  d'un film nanostructuré de 207 nm d'épaisseur équivalente stœchiométrique à température ambiante.

Cette cartographie illustre la topologie d'une zone de l'échantillon et la cathodoluminescence autour de 380 nm à température ambiante et à 30 kV de cette même zone. La résolution en cathodoluminescence est alors d'environ 50 nm. Certaines grosses structures sont reconnaissables entre les deux images. Néanmoins, la quantité de lumière émise varie énormément d'une structure à l'autre. Ainsi, la flèche orange (tirets) pointe une zone avec peu de quantité de matière émettant pourtant de manière assez forte. Son émission est ainsi plus élevée que la zone voisine fléchée en bleu (pointillés) qui montre pourtant une structure de 200 nm de diamètre. Elle est aussi plus importante que l'émission de l'agglomérat indiqué par la flèche rouge (trait plein) d'un diamètre au moins égal à 400 nm. Une particule de 300 nm environ (alternance tiret/pointillé) ne présente elle que très peu de luminescence. Enfin, ces images peuvent intriguer quant au fait que le signal recueilli sur cette zone d'environ  $5 \mu\text{m}^2$  ne semble venir que d'un nombre restreint de centres émetteurs, au sein du film nanostructuré. La quantité de matière est donc un mauvais argument pour expliquer les variations d'intensité lumineuse ainsi que celles du facteur de Huang-Rhys au sein de nos échantillons.

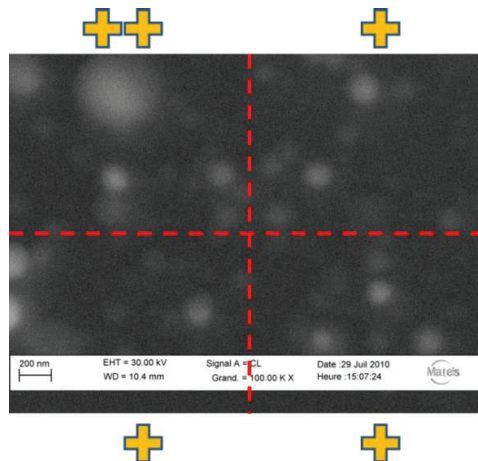


Figure 4.29 : La partie droite de l'image 4.27 est reprise et partagée en 4 zones égales de  $1,2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Qualitativement, la quantité de luminescence recueillie dans chacune de ces zones est différente.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

---

La partie droite de la figure 4.28 est reprise ci-dessus en figure 4.29 et découpée en 4 domaines d'environ  $1,2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , soit approximativement la résolution du banc confocal. Le carré en haut à gauche présente une luminescence nettement supérieure aux autres zones. Entre ces dernières, les différences sont plus ténues. Cette image en cathodoluminescence illustre donc l'hétérogénéité micrométrique de la luminescence UV observée en photoluminescence confocale.

En conclusion, les films synthétisés montrent une grande hétérogénéité de la luminescence excitonique à température ambiante. Celle-ci est composée de multiples contributions à savoir celles de l'exciton libre de ZnO massif et de ses multiples répliques LO ainsi que celle de l'exciton libre confiné dans des nanoparticules de 6 nm de diamètre. Certains spectres semblent montrer la présence d'une autre contribution dont la nature reste inconnue. Nous avons aussi mis en évidence une forte évolution du facteur de Huang-Rhys et une forte disparité des intensités lumineuses à l'échelle micrométrique qui ne sont pas imputables à des variations de quantité de matière. Une étude plus locale est nécessaire pour étudier l'hétérogénéité du signal, mais aussi pour identifier la nature de la contribution supplémentaire dans nos spectres à température ambiante.

### D. Etude locale en STEM/cathodoluminescence

Afin d'étudier l'évolution du spectre de luminescence à une résolution latérale plus fine et de cerner plus précisément la nature et l'évolution spatiale des contributions le constituant, nous avons mené une étude en STEM et cathodoluminescence en collaboration avec les Dr. M. Kociak et L. Bocher du laboratoire Physique des solides à l'université d'Orsay. Les spectres de cathodoluminescence furent mesurés à une tension d'accélération de 40 keV. La résolution latérale typique de leur système est de 5 à 10 nm<sup>34</sup>. Néanmoins, cette résolution est atteinte sur des objets modèles dans lesquels la diffusion des porteurs de charges est très limitée. La luminescence est collectée par un miroir parabolique et dispersée par un monochromateur équipé d'un réseau à 300 traits par mm et blasé à 300 nm.

Les quantités de matière déposées sont suffisamment faibles pour permettre une observation en TEM. Les échantillons synthétisés en condition stœchiométrique sont donc comparables à ceux observés dans le chapitre 3 avec une épaisseur équivalente autour de 1 nm, réalisés en condition stœchiométrique. Avec de telles épaisseurs, il est bien sûr intéressant de travailler avec la plus grande tension d'accélération possible en cathodoluminescence pour améliorer la résolution. L'intérêt de ce système, en plus d'associer l'imagerie STEM à celle de la cathodoluminescence, est de pouvoir travailler à 150 Kelvin pour accroître la luminescence des structures observées (cf. figure 4.14 pour l'évolution du rendement quantique en fonction de la température). Afin d'obtenir des signaux exploitables, nous nous sommes concentrés sur quelques structures de taille importante ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) résultant de l'agglomération de nanoparticules en jet ou lors du dépôt. Par cette technique, il n'a pas été possible d'imager les particules individuelles.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

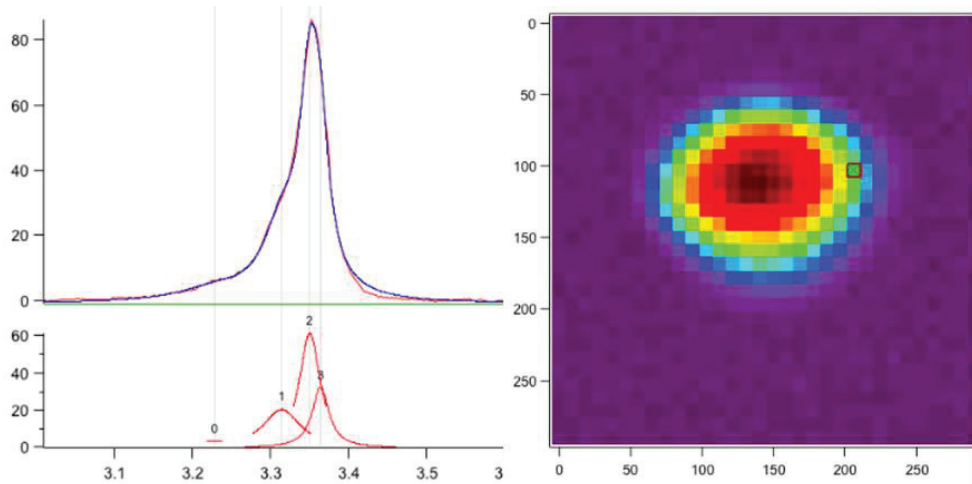


Figure 4.30 : Cartographie en cathodoluminescence d'une particule de ZnO synthétisée en conditions stœchiométriques d'environ 150 nm de diamètre (à droite). Les intensités augmentent du violet vers le rouge. Un spectre de cathodoluminescence (à gauche) correspond à la zone encadrée de la particule

L'image ci-dessus illustre une structure d'environ 200 nanomètres de diamètre et dont le signal en cathodoluminescence est représenté à gauche. Ce spectre montre clairement 4 contributions modélisées par des distributions lorentziennes (basse température). Trois d'entre elles sont associées à l'exciton libre sans confinement à 3,36 eV, et de ses répliques phonons 1 et 2 LO à 3,31 eV et 3,23 eV. La luminescence recueillie provient donc essentiellement de grosses particules issues du collage orienté de nanoparticules « brique ». L'exciton libre observé dans cette expérience contient probablement les contributions  $FX_A$  et  $FX_B$ , non résolues ici, ce qui décale légèrement sa position vers les hautes énergies. La position de la quatrième contribution à 3,35 eV coïncide avec celle d'un ou des deux excitons liés observés en photoluminescence aux incertitudes près et que nous nommerons DX ( $SX$  ou  $DX_2$ ). L'intensité de ce pic est ici très importante et domine le spectre malgré la température élevée (150 K), ce qui est surprenant. Ceci conforte nos suppositions concernant sa présence à température ambiante. Par ailleurs, nous n'observons pas de réplique de type TO attendu 30 à 40 meV en dessous de FX à cette température (d'après l'équation 4.7), ce qui nous permet d'écarter définitivement sa présence que nous avons suggérée à température ambiante. Le code de couleur utilisé à droite met en valeur les variations de l'intensité de cathodoluminescence (violet pour intensité minimale et rouge foncé pour la valeur maximale). L'intensité est maximale au centre, ce qui pourrait être expliqué par une plus grande quantité de matière sondée au centre. La prédominance de l'exciton lié est à rapprocher de l'étude en température d'un échantillon non stœchiométrique dans la partie B. Nous avons en effet remarqué, que l'intensité de l'exciton libre diminuait fortement en proportion aux profits des excitons liés. Il est donc probable que le volume sondé ici comporte une part importante de particules sous-stœchiométriques ou de mauvaise qualité cristalline. Il se peut aussi que la structuration par collage orienté soit moins efficace et conduise à plus de défauts structuraux. Le spectre est néanmoins spatialement hétérogène comme l'illustre la figure 4.31, puisqu'au sein de la même particule (à comparer avec figure 4.30), le spectre peut varier drastiquement de forme. Dans le cas présent, la proportion de l'exciton libre a fortement augmenté aux dépens de l'exciton lié.



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

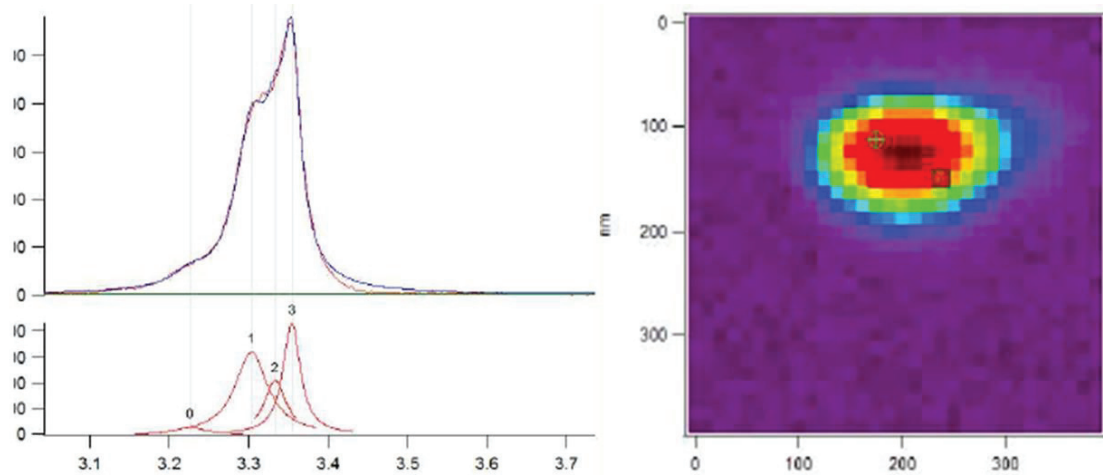


Figure 4.31 : Cartographie en cathodoluminescence de la particule de ZnO d'environ 150 nm de diamètre (à droite) étudiée sur la figure 4.30. Les intensités augmentent du violet vers le rouge. Un spectre de cathodoluminescence (à droite) correspond à la zone encadrée de la particule

La figure 4.32 illustre 2 spectres obtenus pour des positions du faisceau d'électrons proches de 10 nm. Les signaux sont différents, ce qui prouve que la résolution du système pour nos échantillons se situe entre 10 et 20 nm.

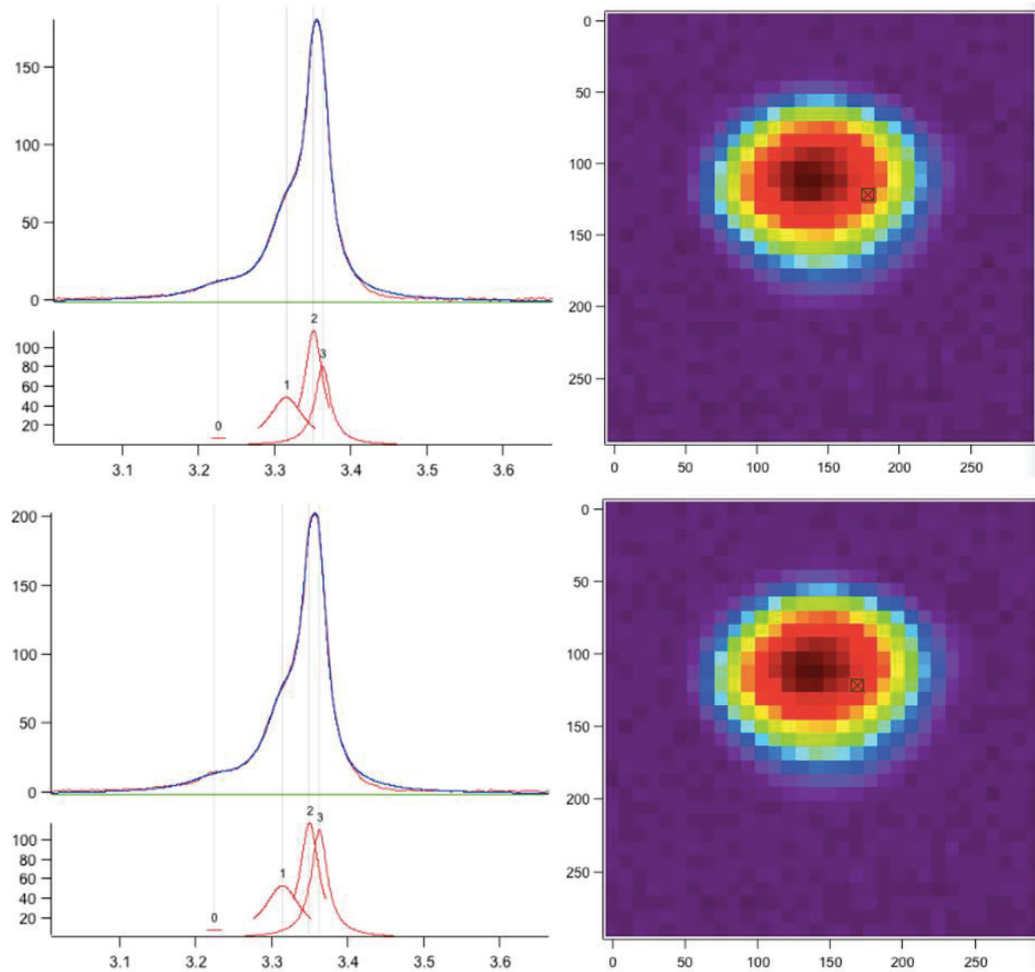


Figure 4.32 : deux spectres de cathodoluminescence pour deux positions voisines de 10 nm sur le même amas. Les signaux sont différents comme l'illustre la modélisation des différentes contributions



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

La figure 4.33 illustre une image en STEM-HAADF (en haut à gauche) et BF-STEM (STEM en champ clair en haut à droite) d'une particule de 150 nm de diamètre toujours à 150 K. Plusieurs spectres de cathodoluminescence issus d'endroits différents de la particule sont présentés. Le spectre B, pourtant proche des bords avec une faible quantité de matière sondée montre un spectre légèrement plus intense que le spectre A, pris dans la zone centrale de la particule. Enfin, le spectre C, décalé des deux autres et proche du bord de la particule montre un signal multiplié par trois par rapport à A. Ainsi pour certaines zones particulières, l'intensité de luminescence peut varier indépendamment de la quantité de matière. Par ailleurs, les spectres A et C sont relativement similaires en forme, malgré des intensités très différentes. Il est aisé de repérer les contributions FX, FX-1LO et FX-2LO. A l'inverse, le spectre B montre une forme très différente avec une contribution DX très prononcée, témoignant d'une certaine hétérogénéité à l'échelle nanométrique au sein d'un même amas.

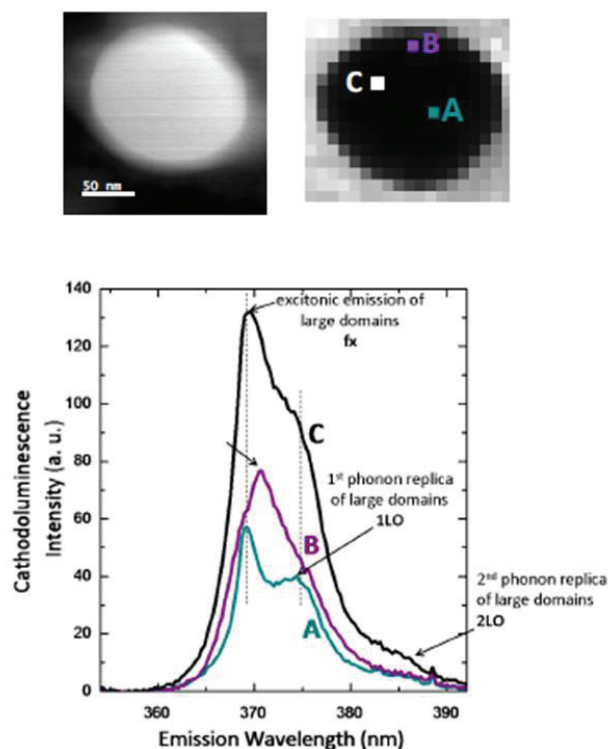


Figure 4.33 : Images en HAADF-STEM (en haut à gauche), et BF-STEM d'une particule d'environ 150 nm de diamètre. Plusieurs endroits indiqués en haut à droite ont été sondés en cathodoluminescence (en bas)

Quelles sont les causes possibles de cette hétérogénéité si la quantité de matière n'est pas un bon argument ? Dans un premier temps, nous pouvons faire l'hypothèse d'une hétérogénéité de concentration en défauts donneurs. En effet, la cible de ZnO utilisée est pure à 99,999 %. Les concentrations en impuretés sont de l'ordre de 10 ppm. Etant donné la densité de ZnO ( $5,61 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et sa masse molaire ( $81,4 \text{ g.mol}^{-1}$ ), on peut en déduire la densité d'atomes de l'ordre de  $4.10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Une concentration en impuretés de 10 ppm donne une densité d'impuretés approximativement égale à  $4.10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>. Considérons donc qu'il y'a environ  $10^{17}$  impuretés/cm<sup>3</sup> qui peuvent piéger des excitons libres. La résolution du système est comprise entre 10 et 20 nm latéralement et le faisceau d'électrons traverse entièrement la hauteur de l'amas étant donné sa tension d'accélération (40 keV).

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

---

Nous approximations cette hauteur à environ 100 nm. Le volume étudié vaut ainsi à peu près  $3.10^5 \text{ nm}^3$  et compte une trentaine d'impuretés pouvant piéger un exciton libre. Ce nombre est faible et donc sensible aux fluctuations de composition, ce qui pourrait expliquer les variations brutales de l'intensité de l'exciton lié. Néanmoins, cette hypothèse n'explique pas les variations en intensité de l'exciton libre et de ses répliques phonons.

La stœchiométrie, la qualité cristalline des structures et leur structuration via le collage orienté peuvent être aussi des pistes intéressantes, comme l'illustre très simplement la figure 4.34. Supposons 3 nanoparticules de 6 nm de qualité cristalline inégale. Les défauts extincteurs sont d'autant plus nombreux que la qualité cristalline de la nanoparticule est mauvaise ou que le collage orienté des nanoparticules « brique » est de mauvaise qualité. Par simplicité, on les distinguera suivant un système binaire (particules sans défaut ou avec un nombre constant de défauts extincteurs). Ces défauts extincteurs peuvent être par exemple des lacunes d'oxygène comme nous l'avons observé dans les parties précédentes ou des liaisons pendantes issues de cette sous-stœchiométrie, des inversions, des dislocations, des défauts de Schottky, des défauts de Frenkel ou des défauts structuraux issus d'un collage orienté imparfait. La particule résultante pourra donc présenter un nombre croissant de centres extincteurs suivant la qualité des nanoparticules « brique » ou la qualité du processus de collage orienté diminuant d'autant la luminescence de l'exciton libre et modifiant le rapport d'intensité entre excitons liés et excitons libres comme nous l'avons constaté en photoluminescence dans la partie A entre des films stœchiométriques et non stœchiométriques. Avec ce modèle simplifié, on peut comprendre qu'une seule nanoparticule « brique » avec une mauvaise cristallinité peut dégrader les propriétés optiques de l'ensemble de l'amas issu du collage orienté de cette nanoparticule avec d'autres nanoparticules. De la même façon, un collage orienté imparfait entre des nanoparticules de bonne qualité cristalline peut aussi dégrader le spectre optique de l'amas formé. Un amas de très bonne qualité cristalline dominera le spectre de luminescence mais aura peu de probabilités de se former. Cette probabilité chute si la qualité des nanoparticules « brique » est dégradée comme nous l'avons constaté sur des films minces non stœchiométriques. Par ailleurs, les variations du spectre de luminescence sont d'autant plus importantes que le nombre de combinaisons possibles est grand. Ce modèle est très simplifié. Pour augmenter le nombre de combinaisons possibles, on peut donc imaginer un nombre de défauts non constant entre les nanoparticules « brique » ainsi qu'une qualité du collage orienté variable en fonction de la qualité cristalline initiale des nanoparticules mais aussi de l'efficacité des chocs entre nanoparticules lors du dépôt. Plus les combinaisons seront nombreuses et plus les distances caractéristiques de variation des propriétés optiques des échantillons seront grandes.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

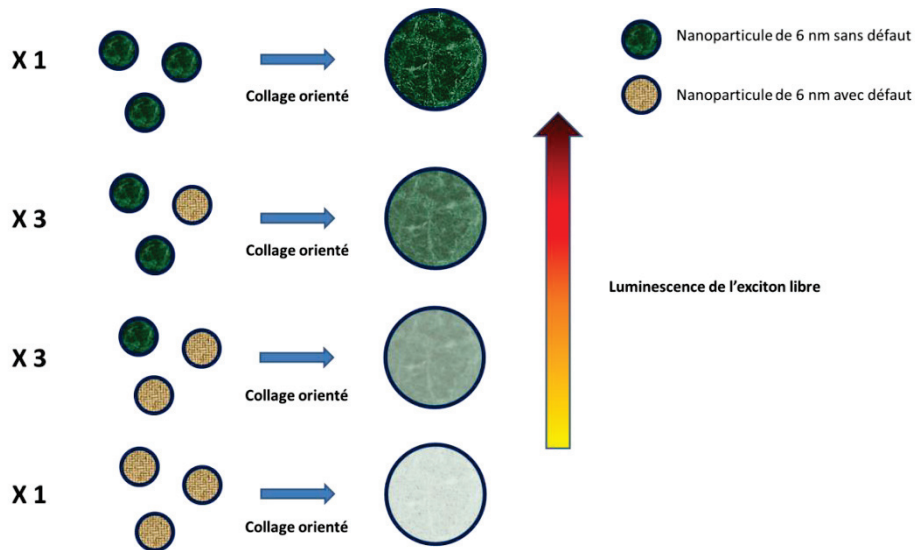


Figure 4.34 : Schéma illustrant l'influence de la stœchiométrie des nanoparticules élémentaires sur la luminescence de structures issues de leur collage orienté

Afin de confronter ces deux hypothèses, nous avons évalué le facteur de Huang-Rhys (défini par le ratio  $Aire_{FX-1LO}/Aire_{FX}$ ) et le ratio  $Aire_{DX}/Aire_{FX}$  pour 12 positions différentes sur l'amas considéré en figures 4.30, 4.31, 4.32.

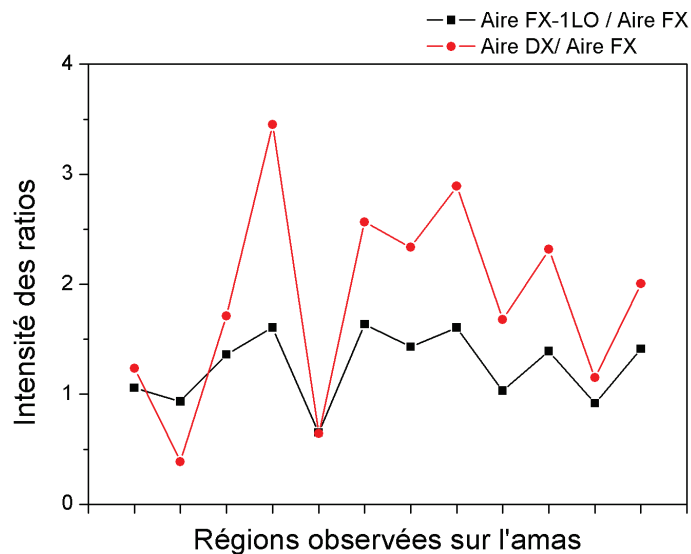


Figure 4.35 : estimation du facteur de Huang-Rhys et du ratio  $Aire_{DX}/Aire_{FX}$  sur 12 zones distinctes d'un même amas

Le facteur de Huang-Rhys et le ratio  $Aire_{DX}/Aire_{FX}$  montrent une certaine corrélation en particulier pour les dernières positions observées. Plus le pic des excitons liés est marqué, et plus le facteur de Huang-Rhys est important. Etant donné que ce dernier est d'autant plus grand que les défauts cristallins ou structuraux sont présents, ces observations corroborent qualitativement l'importance de la qualité cristalline des nanoparticules « brique » et de leur structuration sur les propriétés de luminescence des amas issus d'un processus de collage orienté. Toutefois, les écarts constatés, particulièrement pour les

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

premières positions, peuvent être imputables à des fluctuations de composition en impuretés.

Afin d'éliminer tout soupçon d'une éventuelle dégradation de luminescence due aux fortes tensions d'accélération du faisceau d'électrons, nous avons réalisé deux cartographies successives d'une autre particule afin de les comparer

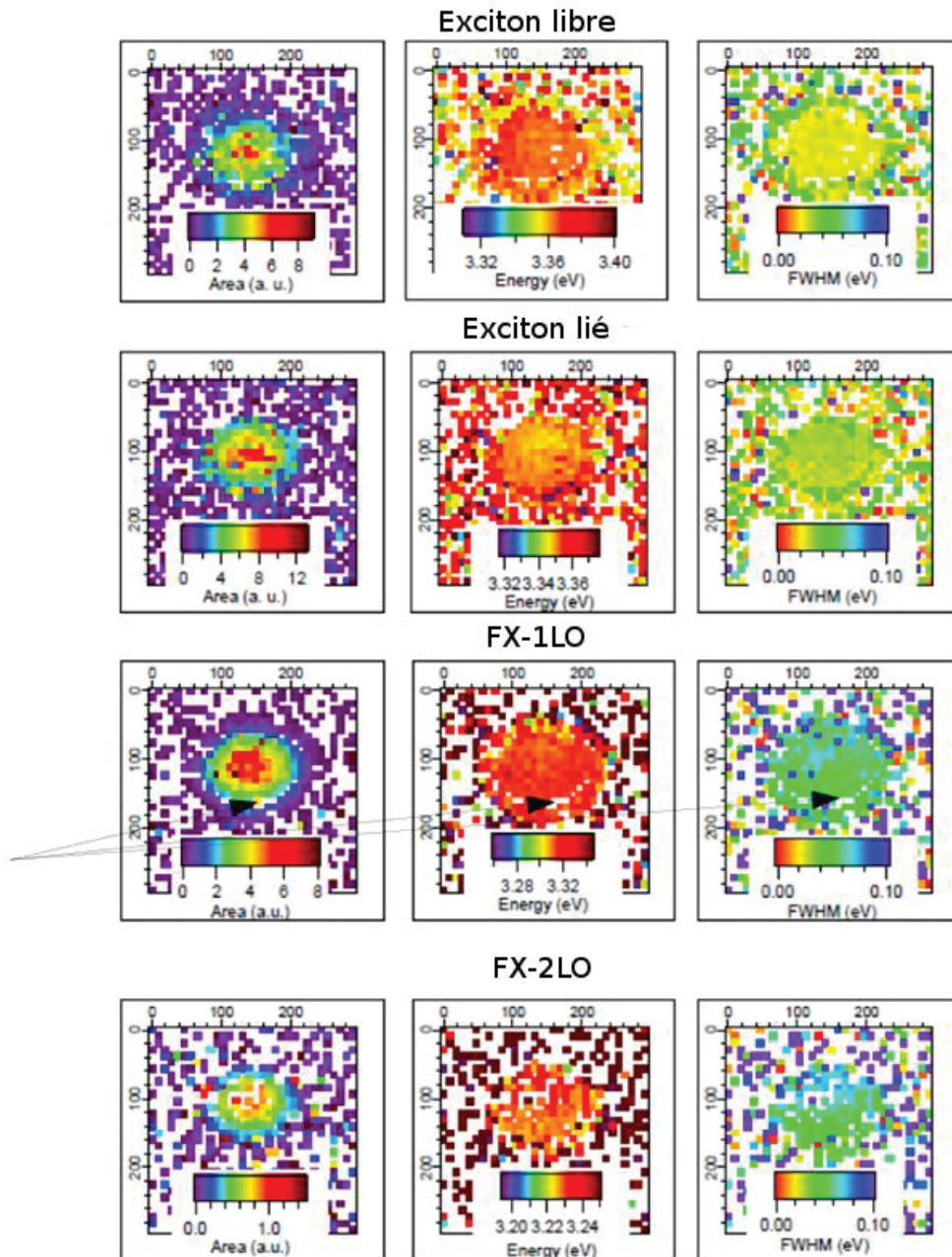


Figure 4.36 : Cartographie d'une particule de ZnO d'environ 150 nm de diamètre pour chacune des 4 contributions (FX, DX,FX-1LO, FX-2LO) que nous avons relevées dans les figures précédentes. La colonne la plus à gauche correspond à des cartographies de l'intensité de chacune des contributions. La colonne du milieu illustre les cartographies des positions énergétiques de chaque contribution. Enfin la colonne de droite indique les cartographies des largeurs à mi-hauteur de chacune des contributions.



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

La cartographie ci-dessus illustre la répartition de l'aire (gauche), de la position énergétique (milieu) et de la largeur à mi-hauteur (droite) de chacune des 4 contributions. Il apparaît que la contribution correspondant à l'exciton lié est dominante sur l'ensemble de la particule. Toutes les contributions semblent être localisées au centre la particule. Les positions énergétiques et l'élargissement à mi-hauteur des 4 pics semblent homogènes. Les flèches indiquent un artefact de mesure (pixels blancs) pour la réplique 1LO néanmoins largement minoritaire. La même particule est observée une deuxième fois.

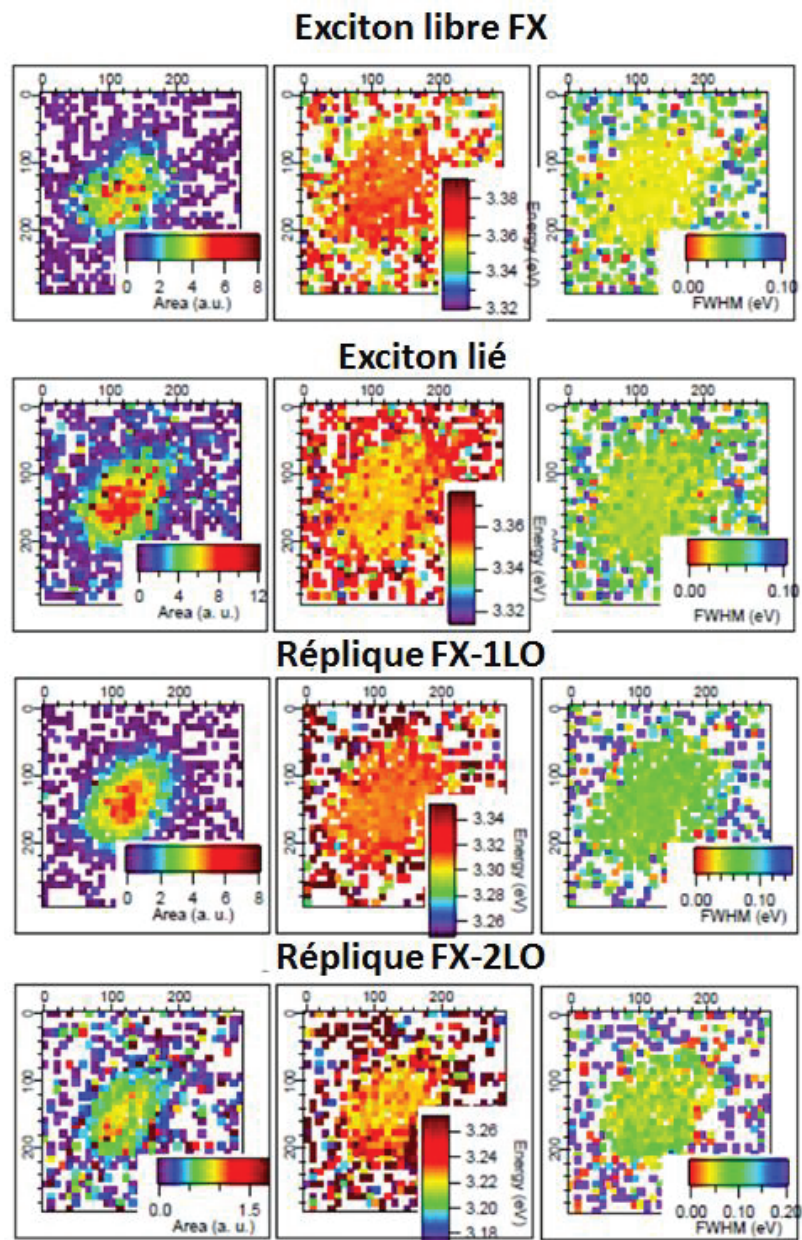


Figure 4.37 : Cartographies de la même particule de ZnO qu'en figure 4.36.

La particule semble légèrement déformée, ce qui est probablement dû à une dérive lors de la cartographie. Les différentes cartographies restent néanmoins similaires aux précédentes ce qui témoigne de l'excellente stabilité du signal en cathodoluminescence.

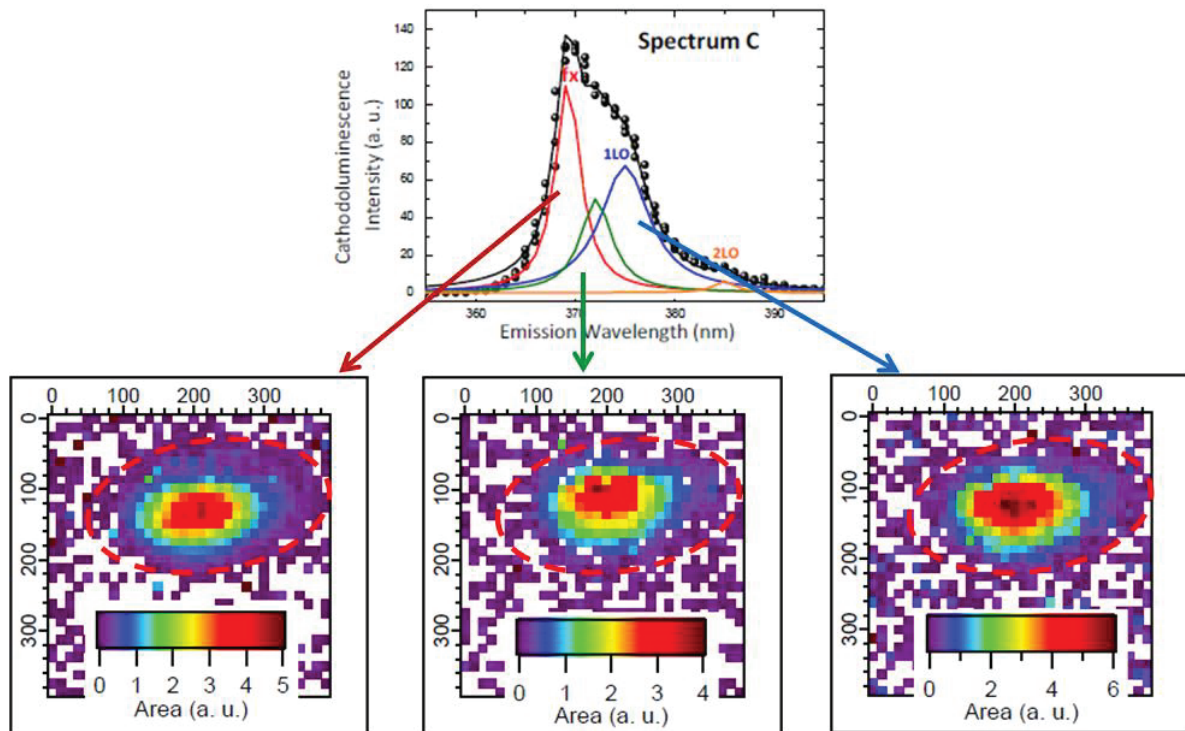


Figure 4.38 : Cartographies en aire des contributions FX (gauche), DX (milieu), FX-1LO (droite) d'une autre particule d'environ 200 nm.

L'étude d'une autre particule, en figure 4.38, complète les observations faites sur les particules précédentes. Les différents pics ont des localisations légèrement différentes témoignant d'une hétérogénéité du spectre comme observé précédemment. Cela confirme que la quantité de matière n'est pas un argument suffisant pour expliquer ces variations. Par ailleurs, l'exciton lié n'est maintenant plus la contribution prédominante du spectre contrairement aux particules précédente. Il est probable que les concentrations en défauts donneurs soient légèrement inférieures à celles dans les précédents amas. Nous pouvons aussi supposer que la qualité cristalline des nanoparticules et la qualité de leur collage orienté sont meilleures au centre de l'amas que dans son hémisphère supérieur. On peut en effet constater que la localisation de la réplique FX-1LO est décalée du centre, à une position intermédiaire entre celles de l'exciton libre et des excitons liés.

En conclusion, cette étude STEM corrélée à la cathodoluminescence a permis de préciser les observations de microscopie confocale UV et de révéler une hétérogénéité des spectres à l'échelle nanométrique. Ces hétérogénéités ne peuvent être expliquées uniquement par des différences de quantité de matière, ce qui met en évidence l'importance probable de la stœchiométrie et de la qualité cristalline des nanoparticules « brique » mais aussi du processus de collage orienté pouvant induire des défauts structuraux et des mauvaises reconstructions de surface. Le ratio  $\frac{I_{DX}}{I_{FX}}$  à une température donnée peut donc être un bon indicateur de la stœchiométrie et de la qualité cristalline des nanoparticules, en dépit des fluctuations possibles de concentrations en défauts donneurs. Cette étude met en évidence l'importance de la qualité cristalline et de la stœchiométrie des



nanoparticules « brique » sur les propriétés de luminescence dans les processus d'auto-organisation.

### E. Conclusion

Les travaux réalisés dans cette première partie ont permis de caractériser précisément le spectre de photoluminescence des films nanostructurés de ZnO. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence de deux excitons liés dont un lié à la surface des nanoparticules. La luminescence ne montre pas de décalage due à un confinement quantique ce qui indique la contribution majeure de grosses structures issues du collage orienté des nanoparticules « brique ». Cette étude nous a permis par ailleurs de constater l'importance des défauts de stœchiométrie et de qualité cristalline sur la forme du spectre de luminescence et en particulier sur la proportion entre excitons libres et liés. Dans un environnement sous-stœchiométrique et de mauvaise qualité cristalline et donc probablement riche en centres extincteurs, il est compréhensible que la proportion des excitons libres dans le spectre optique diminue au profit des excitons liés. Par ailleurs, la microscopie confocale et une étude combinant STEM et cathodoluminescence a permis d'observer la présence de ces excitons liés à haute température. Ces outils ont aussi révélé une forte hétérogénéité à l'échelle micrométrique et nanométrique. En se basant sur nos précédentes observations d'un film mince non stœchiométrique, nous avançons l'hypothèse que cette hétérogénéité provient de variations locales de la stœchiométrie et de la qualité cristalline des nanoparticules « briques » ainsi que de la structuration des amas de nanoparticules par le biais d'un collage orienté imparfait. Dans un futur proche, nous projetons de mener une étude combinant STEM, cathodoluminescence et analyse EDX pour confirmer cette hypothèse. Une étude de HRMET et cathodoluminescence permettrait aussi de sonder finement l'impact de la qualité du collage orienté sur les propriétés optiques des films minces nanostructurés.

## II. Luminescence de particules uniques et triées en masse

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la luminescence de nanoparticules isolées et triées en masse. Nous connaissons les propriétés d'auto-organisation des nanoparticules au sein des films nanostructurés synthétisés ainsi que l'importance de ce mécanisme sur les propriétés optiques des films nanostructurés. L'objectif est maintenant de pouvoir étudier des nanoparticules isolées, et donc sans phénomène d'auto-organisation et de remonter à leurs propriétés optiques intrinsèques. Obtenir des nanoparticules isolées peut s'effectuer de deux manières : il est premièrement possible d'en déposer une quantité suffisamment faible sur la surface d'un substrat de sorte que les nanoparticules soient suffisamment loin les unes des autres pour interdire toute interaction. Une autre méthode consiste à faire un co-dépôt en matrice avec un matériau à grand gap tel que le LiF (transparent à l'UV) pour pouvoir étudier leurs propriétés optiques.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

Les observations de ces échantillons ont été réalisées sur le banc confocal du centre Nanoptec, couplé à un photomultiplicateur pour la détection de signaux faibles. Le laser utilisé fut un laser femtoseconde dont on trouvera les détails techniques dans le chapitre 2. Cette partie se décompose en deux sous-parties, à savoir une première étude sur des nanoparticules triées en masse et déposées en concentration contrôlée sur la surface d'un substrat de silicium sans utilisation de matrice, et enfin l'étude de nanoparticules isolées, non triées en masse, diluées en matrice.

### A. Nanoparticules triées en masse

Comme vu dans le chapitre 2, le PLYRA offre la possibilité de déposer des nanoparticules triées en masse grâce à un quadripôle, dont la tension de déviation est ajustable. Sachant que l'efficacité de luminescence des nanoparticules se détériore avec la réduction de taille, nous avons choisi, afin de maximiser les signaux de photoluminescence, d'étudier des nanoparticules parmi les plus grosses de la distribution native de notre source. Nous avons ainsi étudié des nanoparticules triées en masse avec une tension de 1000 V (maximum disponible). La figure 4.39 illustre la distribution lognormale des nanoparticules non triées. La partie colorée indique les particules déviées à cette tension de déviation.

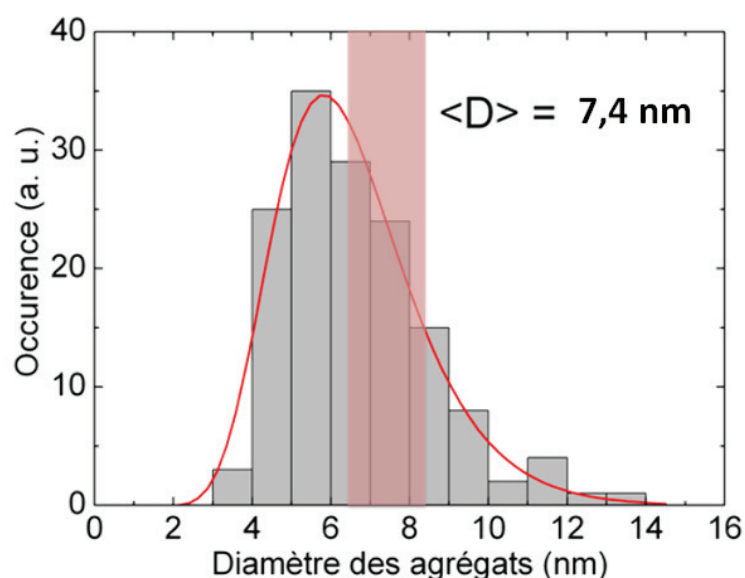


Figure 4.39 : Distribution en taille des nanoparticules non triées en taille. La partie colorée indique quelles sont les nanoparticules déviées à 1000 V.

L'équivalence tension, masse et taille a déjà été discutée dans le chapitre 3. Les agrégats obtenus sont alors de forme ramifiée et d'une surface projetée d'environ  $(43 \pm 11) \text{ nm}^2$ . Ramenés à une forme virtuellement sphérique, ils auraient alors un rayon d'environ 7,4 nm. Néanmoins leur forme ramifiée tend plutôt à donner des structures « spaghetti » d'environ 10 nm de long sur 4 nm de large. Le premier échantillon étudié est un dépôt d'environ 300 agrégats stœchiométriques par  $\mu\text{m}^2$  sur un substrat de silicium. Nous avons simulé la répartition des agrégats sur le substrat à ces concentrations en utilisant une loi statistique de Poisson. Pour cette concentration d'agrégats, la simulation donne une

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

distance moyenne entre particules de 29 nm. Compte-tenu de la résolution typique du microscope confocal le nombre de particules observées sous le faisceau est estimé à 500 nanoparticules en moyenne. Néanmoins, le jet d'agrégats a une forme gaussienne. Les concentrations varient donc spatialement sur un diamètre d'environ 1 cm à la surface du substrat. L'outil de mesure de la quantité d'agrégats déposés, à savoir la cage de Faraday (cf. chapitre 2) est positionnée au centre du jet pour mesurer un courant maximum. La concentration calculée correspond donc à la concentration maximale sur l'échantillon. Sa calibration est d'ailleurs vérifiée régulièrement. Néanmoins, l'erreur expérimentale est possible, nous prendrons donc une incertitude sur la concentration déposée de 50%. Le nombre de particules observées sous le faisceau est donc d'environ  $(500 \pm 250)$ .

La photoluminescence de l'échantillon à 300 agrégats/  $\mu\text{m}^2$  est illustrée en figure 4.40. Le temps d'acquisition est de 1000 s (1s x 1000 acquisitions). La photoluminescence obtenue sur les différents spectres obtenus dans les mêmes conditions montre un très large pic excitonique d'environ 250 meV de largeur à mi-hauteur et centré autour de 3,425 eV. Le pic est asymétrique vers les hautes énergies.

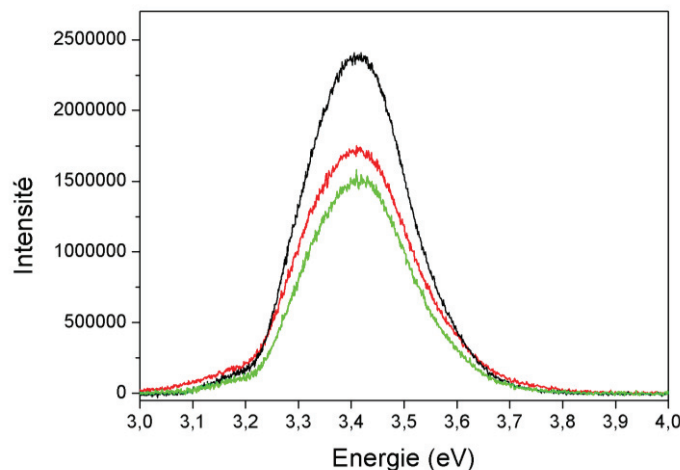


Figure 4.40 : Spectres de photoluminescence pris à différents endroits et à température ambiante d'environ 500 nanoparticules isolées et triées en masse à 1000 V. Les paramètres d'acquisition sont les mêmes pour les 3 courbes. La variation d'intensité illustre la variation statistique spatiale de la quantité de nanoparticules à divers endroits de l'échantillon.

Cette asymétrie et sa largeur indiquent certainement l'existence d'un grand nombre de contributions différentes à haute énergie. Il est probable que la population de nanoparticules, majoritairement en forme de « spaghettis » présente des dimensions latérales conduisant à un confinement de l'exciton très variable. Le décalage en énergie dû au confinement quantique connaît une accélération à mesure que la taille diminue (cf. figure 1.28 chapitre 1). Une petite variation de diamètre de nanoparticule aux petites tailles entraîne un décalage en énergie bien plus important que la même variation de diamètre pour des tailles de nanoparticules plus importantes. Ceci conduit à une asymétrisation de la courbe de photoluminescence, comme illustrée en figure 4.41 pour des nanoparticules de CdS.

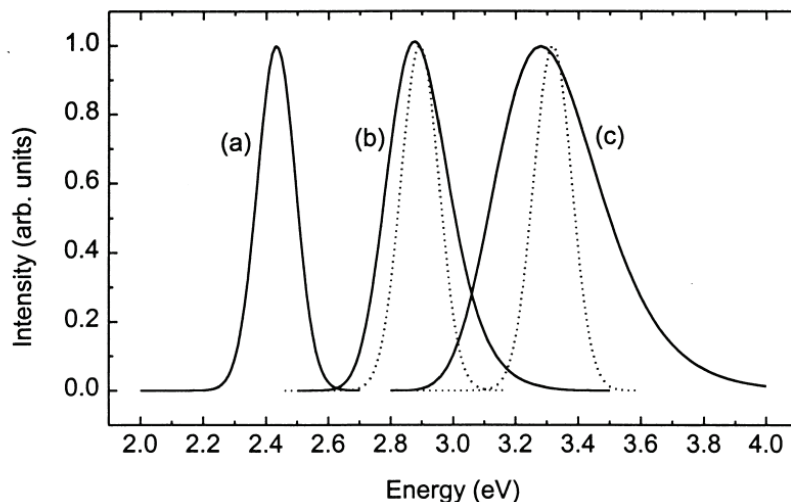


Figure 4.41: Photoluminescence calculée de CdS à l'état massif (a), de nanoparticules de CdS de 2,0 nm (b) et de 1,5 nm (c). Les courbes en traits pleins sont calculées pour des nanoparticules présentant une dispersion en taille de 14% (rapport largeur à mi-hauteur sur rayon moyen) et les courbes en pointillés sont calculées pour des nanoparticules de taille identiques. Les pics montrent un décalage vers les hautes énergies de 0,46 et 0,89 eV pour des nanoparticules de rayon 2,0 nm et 1,5 nm respectivement. La dispersion en taille conduit à un élargissement asymétrique et à un décalage marginal du maximum du pic de photoluminescence.<sup>35</sup>

Aux petites tailles, une petite variation des dimensions latérales conduit à de larges écarts sur la position de l'exciton libre. L'exciton libre massif se situant autour de 3,305 eV, le confinement dans les spectres de la figure 4.40 introduit un décalage énergétique estimé entre 120 et 220 meV, ce qui est attendu pour des dimensions de 3 à 5 nm environ. Nous avons par ailleurs constaté dans le chapitre 3, la forme ramifiée des nanoparticules à 1000 V, lesquelles présentent des dimensions latérales de l'ordre de 3 à 4 nm. L'ordre de grandeur du confinement est donc cohérent avec nos observations. Les temps d'acquisition et le nombre de particules sont trop importants pour pouvoir observer le phénomène de clignotement. De même la figure 4.40 illustre une certaine disparité spatiale en intensité pour des spectres pris en plusieurs endroits différents dans des conditions d'acquisition identiques. Ceci peut être expliqué par la forme gaussienne du jet d'agrégats comme expliqué précédemment mais aussi sans doute par la qualité cristalline variable des nanoparticules synthétisées.

La figure 4.42 illustre d'autres spectres obtenus sur ce même échantillon. Sur cette dernière figure, les intensités des spectres ne peuvent pas être comparés car correspondant à des paramètres d'acquisition différents (largeur de fente, gain du photomultiplicateur, gain du préampli, bining). La position du maximum et la largeur spectrale peuvent néanmoins être étudiées. Les spectres montrent des largeurs à mi-hauteur environ égale à 250 meV. Les maximums varient entre 3,390 meV et 3,430 meV et montrent une grande largeur à mi-hauteur et un confinement excitonique prononcé. La faible résolution nécessaire à l'acquisition de ce type de signaux, ne permet cependant pas de discriminer les différentes contributions au sein de ces spectres.

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

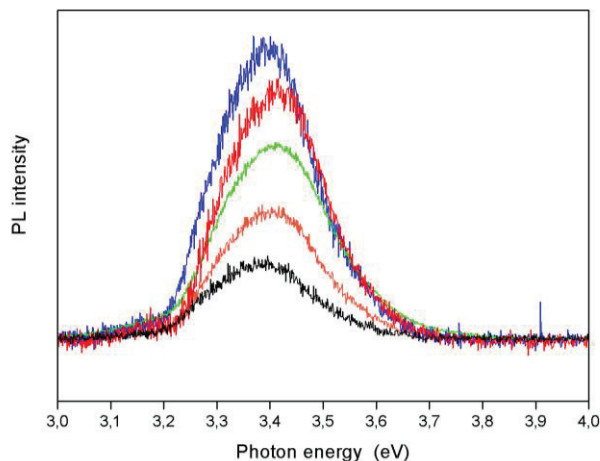


Figure 4.42 : Spectres de photoluminescence pris à différents endroits et à température ambiante d'environ 500 nanoparticules isolées et triées en masse à 1000 V. Les paramètres d'acquisition ne sont pas les mêmes pour les courbes. Leurs amplitudes ont été modifiées pour pouvoir être comparées.

Un échantillon avec une concentration de 70 agrégats/  $\mu\text{m}^2$  stœchiométriques sur substrat de silicium fut ensuite étudié avec le même système confocal. Les simulations indiquent une distance entre particules d'environ 59 nm. Le nombre de particules observées est donc d'environ  $110 \pm 50$ . Les spectres obtenus sont illustrés en figure 4.43. Ce signal correspond au signal constaté dans l'échantillon à 300 agrégats/  $\mu\text{m}^2$  avec une position et une largeur équivalente. De plus, ce signal disparaît en se déplaçant vers les bords de l'échantillon où la concentration déposée devient nulle (courbe rouge), ce qui prouve qu'il est bel et bien attribué à des nanoparticules isolées de ZnO.

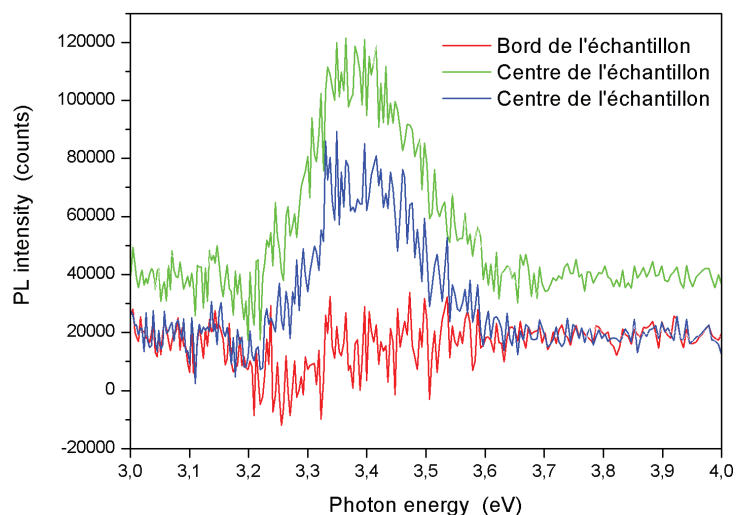


Figure 4.43: Spectres de photoluminescence pris à différents endroits et à température ambiante d'environ 110 nanoparticules isolées et triées en masse à 1000 V. Les paramètres d'acquisition sont les mêmes pour les 3 courbes.

La figure 4.44 montre le signal d'un échantillon à 35 agrégats/  $\mu\text{m}^2$  soit ( $50 \pm 25$ ) nanoparticules observées sous le faisceau. Le bruit de fond (non représenté ici) est très important et il est très difficile de déconvoluer les contributions « physiques ». Le spectre

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

présenté semble similaire à ceux observés précédemment. Le fort binning (l'information de plusieurs pixels est condensée en un seul pixel) utilisé lors de cette mesure nous empêche néanmoins d'être plus concluant. La quantité de nanoparticules est intéressante pour commencer à étudier le phénomène de clignotement. Toutefois, les temps d'acquisition sont trop longs pour envisager cette étude.

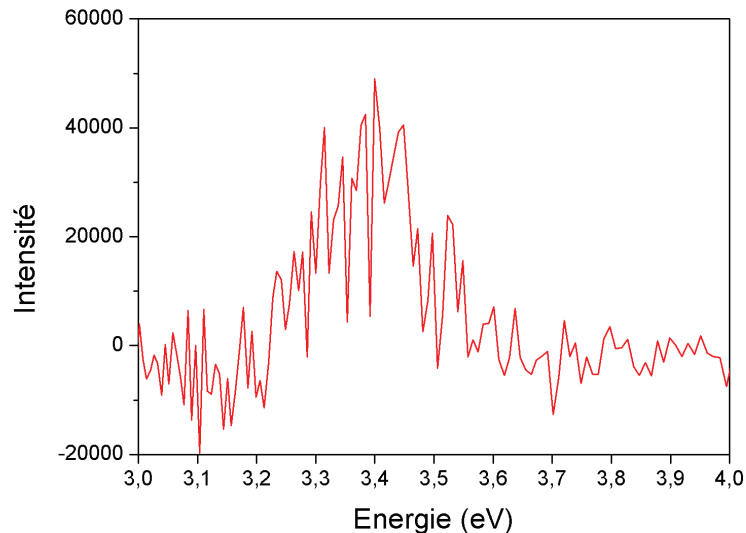


Figure 4.44 : Spectre de photoluminescence à température ambiante d'environ 50 nanoparticules isolées et triées en masse à 1000 V.

Nous avons tenté l'expérience avec d'autres concentrations plus basses encore, mais sans succès. Il est tout de même encourageant d'obtenir le signal d'environ 50 nanoparticules à température ambiante. Nous avons en effet constaté précédemment l'augmentation de l'efficacité quantique avec la température. Le nombre de photons (donc l'aire des contributions) peut ainsi être multiplié par 10. Les raies s'affinant d'autant plus que la température diminue, l'intensité des pics n'est pas multipliée par 10 mais par un facteur 100 (observation constatée sur l'évolution en température de la photoluminescence des films nanostructurés). Il y a donc potentiellement 2 ordres de grandeur à gagner en rapport signal/bruit en combinant l'efficacité du système optique du centre Nanoptec avec un cryostat tel que celui utilisé sur le système optique de l'INL. Par ailleurs, l'objectif utilisé sur ces deux bancs optiques (INL et Nanoptec) est de type Cassegrain, donc avec une grande distance de travail, totalement compatible avec un cryostat. Nous avons manqué de temps pour envisager sérieusement cette solution, ce qui constitue donc une perspective de travail. Nous avons néanmoins tenté d'observer ces échantillons à 15 K, sur le banc de microphotoluminescence de l'INL. Malheureusement, l'efficacité de détection n'est pas aussi optimisée que celle du centre Nanoptec.

Nous avons essayé de changer d'objectif, en passant à un objectif de type réfractif avec une meilleure ouverture numérique et donc une meilleure collection de lumière. Les seuls que nous avons à disposition avec une bonne transparence dans l'UV et avec des ouvertures numériques intéressantes étaient des objectifs à bain d'huile. Cela s'avéra être une catastrophe pour la luminescence. Nous savions en effet que l'huile contaminerait nos échantillons mais nous ignorions qu'elle émettrait de la lumière sous irradiation UV aux mêmes longueurs d'onde que ZnO.



## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

---

Cette première partie nous a donc permis d'obtenir la luminescence de plusieurs collections de nanoparticules jusqu'à un minimum de  $(50 \pm 25)$  nanoparticules isolées et triées en masse. Ceci constitue déjà en soi l'état de l'art de l'observation de nanoparticules de ZnO isolées. La forme des spectres est homogène spatialement, à la différence des films nanostructurés. Leur forme diffère aussi fortement par leur largeur, leur asymétrie et la position du maximum du spectre. La position du maximum du spectre indique un confinement quantique de l'exciton libre en accord avec nos observations TEM dans le chapitre 3. L'asymétrie et la forte largeur plaident en faveur d'un confinement quantique variable dû aux dimensions latérales variables des nanoparticules ramifiées. Il est malheureusement impossible de résoudre les spectres et de remonter à l'importance des répliques phonon à température ambiante. De même les temps d'acquisition sont trop longs pour étudier les phénomènes de clignotement sur des nanoparticules isolées. L'étude de nanoparticules triées avec d'autres tensions de déviations est une perspective de travail, tout comme l'installation d'un cryostat sur la plateforme Nanoptec.

### **B. Nanoparticules isolées en matrice**

L'enrobage en matrice des nanoparticules peut être d'un grand intérêt pour passiver leur surface et certains défauts non radiatifs avec à la clé une meilleure luminescence. Néanmoins, ces matrices peuvent aussi créer des défauts de surface à cause d'une différence de paramètre de maille, ou de structure. Certaines publications ont constaté la forte augmentation de l'exciton lié à des défauts de surface dans des nanoparticules enrobées<sup>4,36</sup> ainsi qu'une augmentation de la luminescence UV aux dépens de la luminescence visible<sup>4,37</sup>. Elles avancent l'importance des constantes diélectriques des matrices sur la passivation des centres extincteurs. Une autre étude sur des nanoparticules de ZnO dans une matrice de PMMA (polymère) montre que la luminescence à température ambiante provient d'excitons liés<sup>38</sup>. L'enrobage en matrice apparaît donc comme une stratégie de premier choix pour optimiser la luminescence issue de nanoparticules uniques.

Une matrice peut passiver les défauts de surface de la nanoparticule, mais peut aussi en créer. Il faut donc adapter le choix de la matrice au paramètre de maille de ZnO. Le gap de la matrice doit aussi être supérieur à celui de ZnO et à l'énergie des photons du laser excitateur, pour constituer un milieu totalement transparent. Cette problématique est résumée sur la figure 4.45.

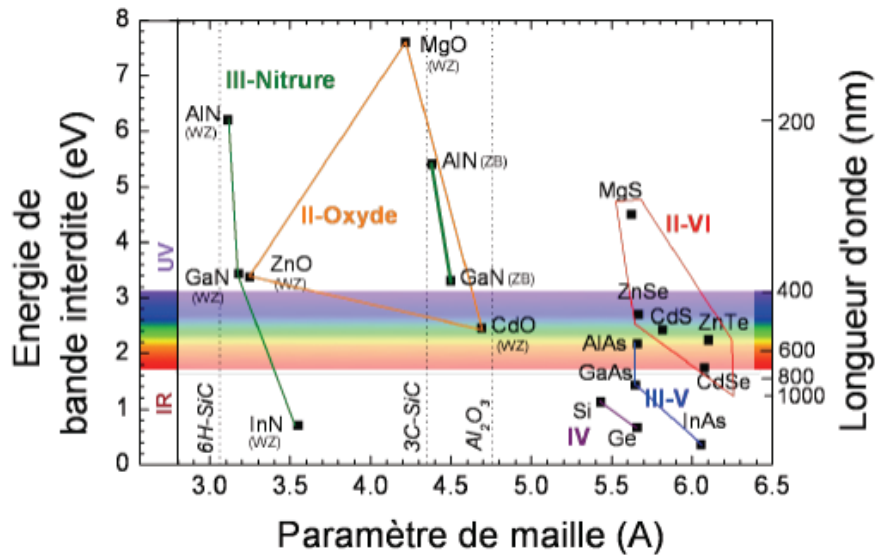


Figure 4.45: Schéma illustrant l'évolution du paramètre de maille en fonction du gap pour plusieurs matériaux

Le matériau idéal serait donc AlN en phase wurtzite, qui a une structure analogue à ZnO tout en ayant un plus grand gap. Malheureusement, il n'a pas été possible de travailler avec ce matériau compte-tenu de contraintes techniques. MgO pourrait être un bon choix de substitution. On le retrouve fréquemment utilisé dans la littérature pour passiver des nanofils de ZnO notamment. Malheureusement, ce dernier est déficitaire en oxygène lors de sa formation au canon à électrons sur nos bâtis. Il est donc très probable, que l'effet de la matrice soit contraire à nos attentes puisqu'elle conduit à l'introduction de nouveaux défauts\*. Nous avons opté pour un matériau, non listé ci-dessus, à savoir le LiF. Présentant un gap élevé à 14,2 eV, il sera totalement transparent au laser et à la luminescence de ZnO. Son paramètre de maille élevé de 6 Å et sa structure cubique peuvent néanmoins conduire à un désaccord de maille à la surface des nanoparticules de ZnO. Le mouillage de la surface des particules, responsable de la passivation des liaisons pendantes, par la matrice ne seront peut-être pas complets.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nanoparticules de ZnO stœchiométriques non triées en masse et enrobées dans une matrice de LiF. L'épaisseur équivalente de ZnO déposé est de 3 nm pour 107 nm de LiF. Les simulations grâce au logiciel précédemment utilisé indiquent une distance entre nanoparticules d'environ 10,5 nm. Les nanoparticules sont donc considérées sans interaction mutuelle. Leur luminescence est illustré en figure 4.46.

\* Les lacunes d'oxygène de MgO ont tendance à engendrer des lacunes d'oxygènes dans ZnO car l'oxygène est plus stable dans MgO. En outre il peut se créer des alliages ZnMgO

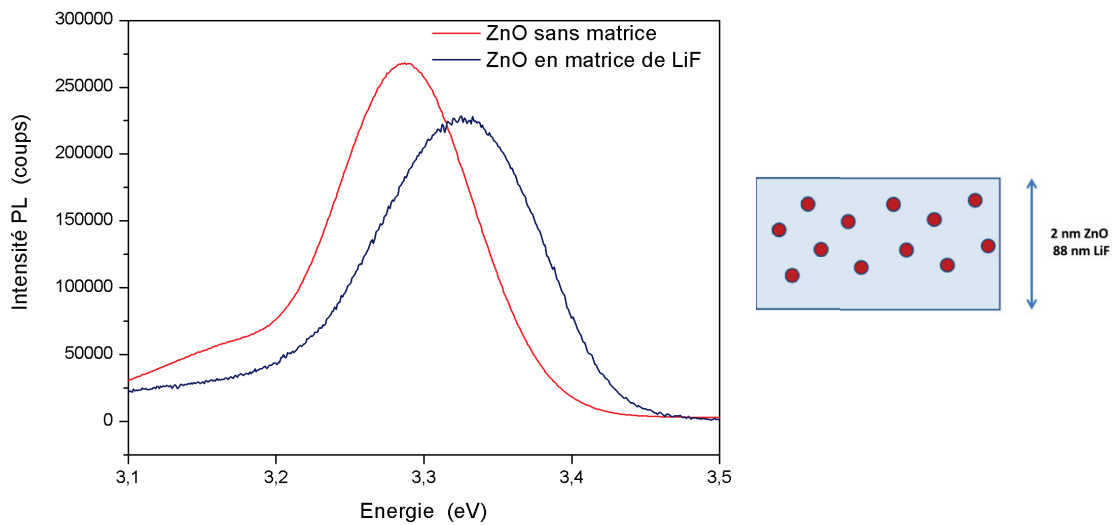


Figure 4.46 : Spectres de photoluminescence d'un échantillon composé d'une épaisseur équivalente de 3 nm de nanoparticules stœchiométriques ZnO non triées et diluées dans 107 nm de LiF et d'un échantillon et d'un film nanostructuré stœchiométrique de 270 nm d'épaisseur équivalente.

Le spectre des nanoparticules stœchiométriques isolées en matrice est comparé à celui issu d'un film nanostructuré stœchiométrique de 270 nm d'épaisseur équivalente. Le premier est décalé vers les hautes énergies d'environ 45 meV. Le spectre est néanmoins plus large que celui des films nanostructurés puisque les largeurs à mi-hauteur sont estimées à 135 meV contre 110 meV. Contrairement aux spectres de nanoparticules isolées triées en masse sans matrice, la courbe n'est pas asymétrique. Par ailleurs, il n'est pas possible de modéliser la partie à haute énergie (vers 3,4 eV) en utilisant les caractéristiques du spectre des nanoparticules triées en masse à 1000V. Nous avons en effet constaté une largeur à mi-hauteur de 250 meV qu'il est impossible d'incorporer dans ce spectre. La matrice doit certainement influencer les propriétés optiques des nanoparticules, il est donc difficile d'en tirer des conclusions claires.

### C. Conclusion

La microscopie confocale s'est révélée très utile pour étudier des nanoparticules isolées triées en masse. Nous avons pu observer jusqu'à 50 nanoparticules isolées et triées en masse grâce à cette technique. Comme vu précédemment, le tri en masse n'est pas équivalent au tri en taille. Les nanoparticules présentent ainsi des structures ramifiées dont les dimensions latérales variables conduisent à des confinements quantiques variables. Le spectre de luminescence obtenu montre donc une asymétrie du spectre vers les hautes énergies. Le tri en taille pourrait probablement être amélioré en sélectionnant les plus petites nanoparticules et d'ailleurs constitue une perspective en supposant bien sûr qu'il reste possible d'obtenir un signal de photoluminescence aux petites tailles.

Nous avons ainsi tenté d'améliorer leur rendement en les passivant en matrice. Néanmoins l'influence de la matrice sur leurs propriétés de photoluminescence reste une

inconnue et nous empêche toute interprétation claire des spectres obtenus. Grâce aux observations menées sur des films épais, nous avons toutefois montré qu'il est possible de multiplier l'intensité des signaux par 100 en travaillant à basse température. Le développement d'un banc de microscopie confocale fonctionnant à basse température est donc une ouverture très intéressante de ce travail dans la quête du signal d'une particule unique. Bien que la particule unique n'ait pas été atteinte, cette étude a permis la comparaison des propriétés de luminescence entre des nanoparticules isolées, triées en masses et des films minces nanostructurés et marque une étape importante vers l'obtention de paramètres intrinsèques des particules uniques de ZnO.

### III. Bibliographie

1. Özgür, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. Viswanatha, R. *et al.* Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **14**, 661 (2004).
3. Wischmeier, L. *et al.* Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B* **74**, (2006).
4. Richters, J.-P., Voss, T., Kim, D. S., Scholz, R. & Zacharias, M. Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires. *Nanotechnology* **19**, 305202 (2008).
5. Chang, P.-C., Chien, C.-J., Stichtenoth, D., Ronning, C. & Lu, J. G. Finite size effect in ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113101 (2007).
6. Fonoberov, V., Alim, K., Balandin, A., Xiu, F. & Liu, J. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals. *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
7. Richters, J.-P., Voss, T., Wischmeier, L., Rückmann, I. & Gutowski, J. Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011103 (2008).
8. Grabowska, J. *et al.* Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems: Limiting effects on device potential. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
9. Travnikov, V. V., Freiberg, A. & Savikhin, S. F. Surface excitons in ZnO crystals. *J. Lumin.* **47**, 107–112 (1990).
10. Hsu, H.-C., Huang, H.-Y., Eriksson, M. O., Dai, T.-F. & Holtz, P.-O. Surface related and intrinsic exciton recombination dynamics in ZnO nanoparticles synthesized by a sol-gel method. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 013109 (2013).
11. Van Hardeveld, R. & Hartog, F. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. *Surf. Sci.* **15**, 189–230 (1969).
12. Wagner, M. R. Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields. (2010). at <<http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2010/2876/>>
13. Alves, H. *et al.* Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO. *Opt. Mater.* **23**, 33–37 (2003).
14. Meyer, B. K. *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi B* **241**, 231–260 (2004).

15. Dean, P. J. Comparison of MOCVD-Grown with Conventional II-VI Materials Parameters for EL Thin Films). *Phys. Status Solidi* **81**, 625–646 (1984).
16. Tainoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO. (2012). at [http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009\\_Tainoff\\_Dimitri.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/69/59/55/PDF/TH2009_Tainoff_Dimitri.pdf)
17. Zhang, Y., Lin, B., Sun, X. & Fu, Z. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131910 (2005).
18. Lavrov, E., Herklotz, F. & Weber, J. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Phys. Rev. B* **79**, (2009).
19. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat. Mater.* **6**, 44–47 (2006).
20. Tainoff, D. *et al.* Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO. *Phys. Rev. B* **81**, 115304 (2010).
21. Fallert, J. *et al.* Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **101**, 073506 (2007).
22. Schirra, M. *et al.* Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide. *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
23. Hamby, D. W., Lucca, D. A., Klopstein, M. J. & Cantwell, G. Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO. *J. Appl. Phys.* **93**, 3214 (2003).
24. Exarhos, G. J. & Sharma, S. K. Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films. *Thin Solid Films* **270**, 27–32 (1995).
25. Ashkenov, N. *et al.* Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *J. Appl. Phys.* **93**, 126 (2003).
26. Xu, X. ., Lau, S. ., Chen, J. ., Chen, G. . & Tay, B. . Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Cryst. Growth* **223**, 201–205 (2001).
27. Wang, L. & Giles, N. C. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **94**, 973 (2003).
28. Hauser, M. *et al.* Absolute external luminescence quantum efficiency of zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211105 (2008).
29. Gargas, D. J., Gao, H., Wang, H. & Yang, P. High Quantum Efficiency of Band-Edge Emission from ZnO Nanowires. *Nano Lett.* **11**, 3792–3796 (2011).
30. Greene, L. E. *et al.* General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* **5**, 1231–1236 (2005).
31. Al Asmar, R. *et al.* Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films fabricated by reactive electron beam evaporation technique. *J. Cryst. Growth* **279**, 394–402 (2005).
32. Wang, X. H. & Xu, S. J. Two-electron-satellite transition of donor bound exciton in ZnO: Radiative Auger effect. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 181909 (2013).
33. Mancini, C. Mise en place d'un microscope confocal achromatique. (2010). at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00595340>
34. Zagonel, L. F. *et al.* Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure. *Nano Lett.* **11**, 568–573 (2011).

## Chapitre 4 : Propriétés de luminescence

---

35. Ravindran, T. ., Arora, A. K., Balamurugan, B. & Mehta, B. . Inhomogeneous broadening in the photoluminescence spectrum of CdS nanoparticles. *Nanostructured Mater.* **11**, 603–609 (1999).
36. Richters, J.-P., Voss, T., Wischmeier, L., Rückmann, I. & Gutowski, J. Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011103 (2008).
37. Mahamuni, S. *et al.* ZnO nanoparticles embedded in polymeric matrices. *Nanostructured Mater.* **7**, 659–666 (1996).
38. Kulyk, B., Kapustianyk, V., Tsybul'skyy, V., Krupka, O. & Sahraoui, B. Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *J. Alloys Compd.* **502**, 24–27 (2010).





## Chapitre 5 :

**Dopage de type p dans des nouvelles phases expansées de ZnO**





### Sommaire

<b>I. Contexte autour du dopage de type endohédrique .....</b>	<b>191</b>
<b>II. La DFT .....</b>	<b>192</b>
A. Principe.....	192
B. La théorie de Kohn-Sham .....	194
C. Energie d'échange-corrélation .....	195
D. En pratique .....	196
E. Au-delà de la DFT, l'approche GW .....	199
<b>III. Etude de plusieurs structures de ZnO .....</b>	<b>201</b>
A. Etude de la phase wurtzite : simulation vs expérience.....	201
B. Etude de la stabilité de structures cage de ZnO .....	203
<b>IV. Une structure cage intéressante : la sodalite.....</b>	<b>206</b>
A. Caractéristiques structurales et électroniques.....	206
B. Calculs avec la méthode GW .....	208
C. Propriétés dynamiques de la sodalite .....	209
<b>V. Le dopage de la structure ZnO-sodalite.....</b>	<b>212</b>
A. Influence du dopage .....	212
B. La dimérisation : une menace pour le dopage.....	216
C. Critères d'un dopage stable pour la structure sodalite de ZnO .....	218
<b>VI. Conclusion générale.....</b>	<b>219</b>
<b>VII. Bibliographie .....</b>	<b>220</b>



### I. Contexte autour du dopage de type endohédrique

Le chapitre 1 donne un aperçu des problèmes de dopage dans ZnO. Ce matériau montre facilement un dopage de type n, de manière quasi-naturelle. Son dopage de type p est une importante problématique récurrente depuis une quinzaine d'années dans ce matériau. Rappelons que ZnO est un oxyde prometteur pour de futures applications opto-électroniques comme les traceurs biologiques<sup>1</sup>, les diodes laser UV<sup>2</sup>, les lasers à polaritons ou encore pour optimiser l'efficacité des cellules solaires<sup>3</sup>. ZnO pourrait aussi s'imposer comme un concurrent direct de GaN, comme matériau moins coûteux et moins polluant. Néanmoins, sans dopage de type p reproductible, il est impossible d'envisager ne serait-ce qu'une diode PN, élément basique de tout composant électronique.

Le chapitre 1 dresse une revue non exhaustive des tentatives de dopage de ce matériau à l'échelle massive et nanométrique. Bien que certaines récentes publications annoncent un dopage de type p stable<sup>2</sup>, leur reproductibilité reste un point critique, alors que le nombre de tentatives ne cesse de grossir. Cette difficulté de dopage provient de causes variées, incluant l'influence des défauts cristallins natifs ou la solubilité des espèces dopantes dans le matériau<sup>4</sup>. Nous proposons dans ce chapitre une étude originale du dopage de type p en explorant sa faisabilité dans d'autres structures que la phase wurtzite. La littérature rapporte déjà la prédiction ou l'observation de nouvelles phases métastables pour ZnO en dehors des phases wurtzite, rocksalt ou zinc-blende<sup>5-8</sup>. Certaines de ces nouvelles formes s'inspirent de la géométrie de structures-cages déjà connues dans la famille des zéolites. Cette catégorie particulière est très intéressante et nous pouvons citer l'exemple des clathrates de silicium à ce titre. Ces derniers sont des assemblages cristallins d'unités élémentaires de type fullerènes partageant des faces communes. On distingue deux types de clathrate : les types I et II suivant la géométrie des cages composant le solide, comme indiqué sur la figure 5.1<sup>9</sup>. Du fait de leur structure-cage ces matériaux peuvent incorporer de très fortes concentrations de dopants, ce qui est une première justification de notre intérêt concernant ce type de structures pour ZnO. Par ailleurs, les clathrates dopés, principalement connus pour les éléments du groupe IV, attirent énormément l'attention du fait de propriétés intéressantes telles que la supraconductivité<sup>10</sup>, la thermoélectricité<sup>11</sup>, le magnétisme<sup>12</sup> ou les larges bandes interdites<sup>13</sup> pour les applications opto-électroniques. Le graal des chercheurs serait d'obtenir des clathrates de carbone, pour toutes les propriétés précédemment citées, en plus de donner des matériaux extrêmement durs<sup>14,15</sup>. Les structures cages possèdent en effet une faible compressibilité et d'importants modules d'élasticité. Des structures de type cage ont déjà été étudiées dans la littérature. La sodalite (SOD conformément à la nomenclature de l'IZA, International Zeolite Association) fut proposée comme structure théorique pour la synthèse de membranes purificatrices d'hydrogène<sup>16</sup>. La sodalite n'a pas encore été synthétisée expérimentalement mais des publications expérimentales et théoriques tendent à montrer que l'unité élémentaire de la sodalite (ZnO)<sub>12</sub> (à savoir la cage élémentaire et non la maille élémentaire) est stable et énergétiquement favorable<sup>17,18</sup>. Cette unité que nous nommerons M<sub>12</sub>N<sub>12</sub> serait aussi stable dans les nanostructures et la formation de clusters des éléments du groupe III (M=Al et Ga) d'après des travaux théoriques<sup>19</sup>. Ceci la rendrait extrêmement prometteuse pour des applications telles que le stockage de gaz, le transport atomique, les systèmes de purification. Une structure de type cage co-substituée à 25% (la phase ATN conformément à

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

la nomenclature de l'IZA) a aussi été obtenue expérimentalement par une réaction en phase solide<sup>20</sup>.

Dans ce contexte, nous avons donc envisagé la possibilité d'un dopage endohédrique de phases expansées pour les semi-conducteurs de type II-VI et en particulier pour ZnO.

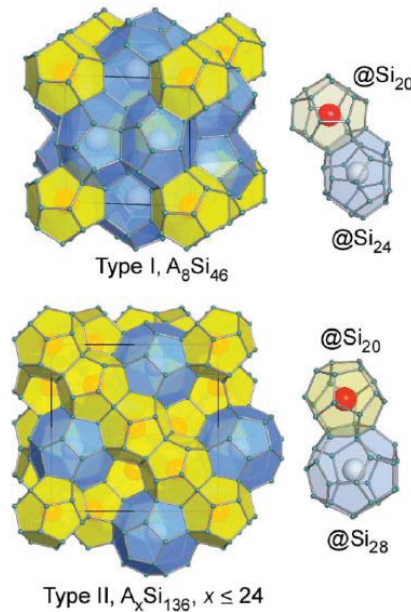


Figure 5.1 : Les clathrates de silicium sont des arrangements tridimensionnels cubiques d'unités tétraédriques  $sp^3$ . On distingue deux types de clathrates : en haut, l'assemblage de cages de type  $Si_{20}$  et  $Si_{24}$  donne des clathrates de type I notés  $Si_{46}$ . En bas, l'assemblage de cages de type  $Si_{20}$  et  $Si_{28}$  produit des clathrates de type II  $Si_{34}$  (ou  $Si_{136}$ ). Leurs topologies permettent l'introduction d'impuretés M au sein des cages (par exemple  $M_xSi_{46}$ )

## II. La DFT

La modélisation d'un matériau de l'atome au solide revient à résoudre un problème à N corps en interaction, problème d'une complexité infinie. Pour un simple atome, la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est tout simplement pas possible et de grandes approximations sont nécessaires. Apparue dans les années 60 grâce à Walter Kohn et Pierre Hohenberg, la DFT (Density Functional Theory) s'est rapidement avérée être un puissant outil permettant d'obtenir des résultats en bon accord avec les observations expérimentales en un temps de calcul relativement court compte tenu de la complexité du problème. La DFT a déjà fait l'objet de nombreux ouvrages<sup>21</sup> et ne sera donc pas décrite de façon exhaustive. Les fondements de cette théorie seront rappelés et une ouverture vers une autre méthode, l'approximation GW que nous utiliserons, sera brièvement décrite.

### A. Principe

L'hamiltonien d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction est donné par l'équation générale



$$H = T_e + E_{ext} + E_{int} + T_n + E_{II} \quad (5.1)$$

L'idée originelle de la DFT repose sur la simplification d'un problème à  $3N$  variables vers un système ne dépendant que d'une quantité, la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Walter Kohn et Pierre Hohenberg proposèrent l'utilisation de fonctionnelles de la densité pour déterminer toutes les caractéristiques d'un système donné.  $T_e$  représente ici l'énergie cinétique des électrons,  $E_{ext}$  désigne l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux,  $E_{int}$  décrit l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons,  $T_n$  contient l'énergie cinétique des noyaux et enfin  $E_{II}$  regroupe l'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux. Il est possible de simplifier cette équation rapidement en tenant compte de l'approximation de Born-Oppenheimer et de négliger ainsi l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$ . Malgré cela, l'équation reste très complexe à cause du terme  $E_{int}$ , qui dépend effectivement des positions relatives de toutes les paires d'électrons. La DFT et l'approche de Kohn-Sham interviennent à ce niveau précis.

Il est possible de définir un opérateur densité correspondant à l'observable du même nom. Celui-ci est défini comme

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.2)$$

Cet opérateur permet de « compter » le nombre de particules par intégration dans un volume donné autour de  $\mathbf{r}$ . La densité de particules est donc tout simplement la valeur moyenne de cet opérateur évalué par

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5.3)$$

avec  $\Psi$  la fonction d'onde à  $N$  particules. Grâce à cet opérateur, l'équation (5.1) devient ainsi

$$E = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{E}_{int} \rangle + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (5.4)$$

Avec  $\hat{T}$  et  $\hat{E}_{int}$  les opérateurs énergie cinétique et énergie d'interaction. En effet seul  $V_{ext}$  s'intègre facilement, puisque donné par le produit du potentiel coulombien des noyaux et la charge d'un électron.  $V_{ext}$  représente ici le potentiel extérieur au gaz d'électrons.

Partant de cet ingrédient de base qu'est l'opérateur densité, deux théorèmes de Hohenberg-Kohn posent le socle de la DFT. Le premier stipule le potentiel extérieur  $V_{ext}$  (et donc l'énergie) est une unique fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$ . Ceci a une conséquence très importante. La seule connaissance de la densité en chaque point permet de résoudre l'hamiltonien et d'accéder à toutes les propriétés du système car toutes les grandeurs internes sont des fonctionnelles internes de la densité. Ces théorèmes ne fournissent pas de méthode de résolution de l'équation de Schrödinger mais prouvent qu'il n'est pas nécessaire de connaître les  $3N$  variables d'une fonction d'onde pour accéder aux propriétés d'un système. Le problème se simplifie à cette grandeur scalaire,  $n(\mathbf{r})$  définie en

chaque point de l'espace. Dans cette approche, le nombre de paramètres est réduit à 3 variables d'espace. L'équation 5.4 devient

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{II} \quad (5.5)$$

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r) n(r)dr + E_{II} \quad (5.6)$$

Les fonctionnelles décrivant l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction entre particules peuvent être regroupées dans la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[n]$ .

Le deuxième théorème d'Hohenberg-Kohn stipule que l'état fondamental du système peut être obtenu de manière variationnelle : la densité qui minimise l'énergie totale est l'exacte densité du système à l'état fondamental. La minimisation de la fonctionnelle d'énergie est similaire à la résolution de l'équation de Schrödinger. Notons que nous ne connaissons pas à priori la forme de cette fonctionnelle d'énergie.

### B. La théorie de Kohn-Sham

Cette théorie constitue une puissante approximation pour exploiter l'intérêt de la DFT. Dans cette approche, le système réel de N particules en interaction est remplacé par un système fictif de N particules sans interaction, placées dans un potentiel fictif, mais d'énergie totale égale au système réel. L'hamiltonien du nouveau système est donc séparable et donne N équations de Schrödinger définies comme

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

Avec autant de fonctions d'ondes  $\varphi_i$  que d'électrons, et  $V_{KS}$  un potentiel effectif inconnu agissant sur une particule fictive située en  $\mathbf{r}$ . La densité de ce système fictif peut être obtenue par l'équation

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.8)$$

Connaissant la densité et les fonctions d'ondes, il est aisé d'obtenir l'énergie cinétique puisque celle-ci vaut

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (5.9)$$

D'après les théorèmes d'Hohenberg-Kohn, elle peut se mettre sous une forme de fonctionnelle dépendant de la densité de forme à priori inconnue,  $T_s[n]$ . L'énergie d'interaction d'une densité avec elle-même  $V_{int}[n]$  est bien connue, puisqu'il s'agit de l'énergie d'Hartree. Au final, l'énergie du système fictif vaut

$$E_{KS} = T_S[n] + E_{Hartree}(\mathbf{r}) + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{II} + E_{XC}[n] \quad (5.10)$$

$E_{XC}[n]$  correspond à l'énergie d'échange-corrélation qui regroupe toutes les grandeurs dont on ne connaît pas l'expression analytique. En imposant que l'énergie du système réel soit égale à celle du système fictif,  $E_{XC}[n]$  apparaît comme une fonctionnelle de la densité traduisant les différences d'énergie cinétique et d'interaction entre le système réel et le système fictif. On définit un potentiel d'échange-corrélation comme

$$V_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (5.11)$$

La minimisation de  $E_S$  par rapport aux fonctions d'onde  $\varphi_i$  monoélectroniques fixe les potentiels permettant d'écrire l'équation de Schrödinger pour chaque particule. Nous obtenons donc les équations de Kohn-Sham

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \\ V_{KS} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree} + V_{XC}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \end{array} \right. \quad (5.12)$$

Ce système doit être résolu de manière auto-cohérente. Un problème subsiste néanmoins, l'énergie d'échange-corrélation, véritable « boîte noire » de la DFT.

### C. Energie d'échange-corrélation

Les interactions longue portée sont déjà reprises par d'autres termes de l'énergie de Kohn-Sham. L'énergie d'échange-corrélation peut être approximée localement.

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.13)$$

avec  $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$  une énergie d'échange-corrélation par électron. Beaucoup d'approximations différentes ont été données sur ce terme. Nous n'en décrivons que deux dans ce chapitre. La première et la plus simple est très grossière mais peut donner de très bons résultats. La Local Density Approximation (LDA) consiste à fixer  $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$  comme constant autour de  $\mathbf{r}$  et égale à celle d'un gaz électronique homogène de densité  $n(\mathbf{r})$ , dont les expressions analytiques sont connues. On obtient l'énergie d'échange corrélation par intégration dans l'espace.

L'approche LDA suppose donc une densité électronique uniforme sur une distance caractéristique de l'ordre du paramètre de maille ou bien plus. Néanmoins, les systèmes sont généralement très différents d'un gaz électronique homogène et l'approximation locale n'est alors plus justifiée. On utilise alors des fonctionnelles GGA (Generalized Gradient

Approximation) prenant en compte une variation locale de la densité. Ceci est réalisé en prenant en compte la densité mais aussi son gradient spatial. De manière générale, l'énergie d'échange corrélation en GGA s'écrit comme :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[n, \nabla n]d\mathbf{r} \quad (5.14)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites suivant deux types de procédures différentes. La première est plutôt semi-empirique, en se basant sur les observations expérimentales. Citons par exemple la fonctionnelle HTCH. La deuxième méthode reste *ab initio* en se basant sur les principes de la mécanique quantique. C'est le cas des fonctionnelles Perdew86 ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). D'autres fonctionnelles vont un degré plus loin et font appel au Laplacien de la densité et à la densité d'énergie cinétique. Ce sont les méta-GGA. Des fonctions hybrides ont aussi été développées en mélangeant l'énergie d'échange-corrélation GGA (ou méta GGA) avec celle issue de la théorie Hartree-Fock. On parle alors de fonctions hybrides particulièrement appréciées en chimie quantique. Nous pouvons citer par exemple B3LYP ou B1B95. La précision et la complexité des calculs vont naturellement de paires à mesure que l'on augmente les contributions pour déterminer ce terme d'échange-corrélation.

### D. En pratique

La figure 5.2<sup>21</sup> résume les itérations nécessaires pour résoudre les équations de Kohn-Sham auto-cohérentes. Le système d'équations 5.12 montre qu'il est nécessaire de connaître la densité pour en déduire les propriétés du système, ce qui n'est bien sûr pas le cas. Il faut donc proposer une densité initiale. Même si théoriquement, n'importe quelle densité fonctionne, la convergence s'améliore nettement si l'essai de départ est proche du résultat attendu. Cette densité sert ensuite à calculer le potentiel extérieur qui nous permet de résoudre les équations de Schrödinger d'un système à N particules indépendantes, d'obtenir des fonctions d'ondes et donc une densité électronique. Si cette dernière n'est pas la même qu'initialement, alors le schéma recommence en partant de cette nouvelle densité calculée. Des mélanges entre ancienne et nouvelle densités sont généralement utilisés. Citons par exemple la méthode d'Anderson<sup>22</sup> ou l'algorithme basé sur les gradients conjugués<sup>22,23</sup>. La convergence est atteinte lorsque la différence sur l'énergie totale du système donnée par l'ancienne et la nouvelle densités est inférieure à une quantité donnée. Dès lors, nous disposons de la fonction d'onde et de la densité électronique du système pour obtenir les caractéristiques physiques de ce dernier (état fondamental, forces, charges, phonons, structure de bandes..).

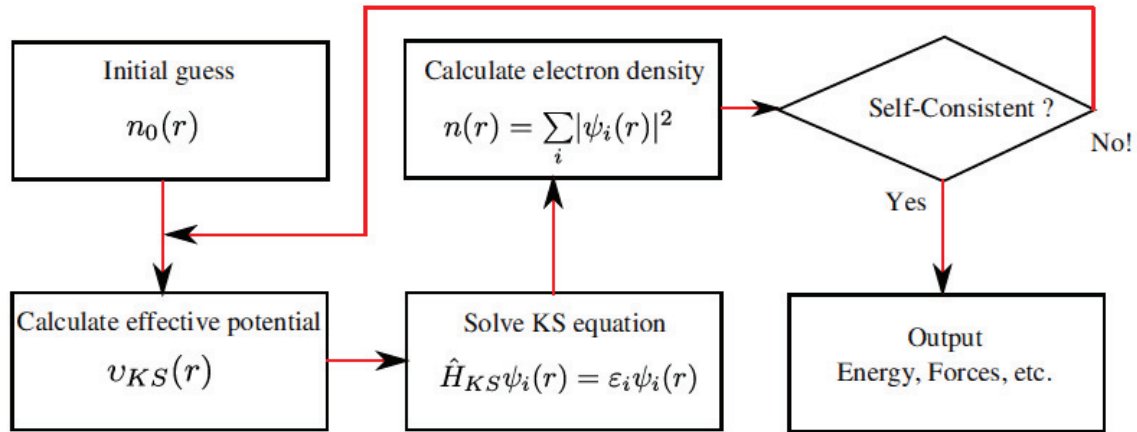


Figure 5.2 : Principe d'itération pour résoudre les équations de Kohn-Sham auto-cohérentes

Il existe plusieurs méthodes pour construire la fonction d'onde : premièrement, elle peut être une combinaison linéaire d'ondes planes. Cas idéal pour des systèmes périodiques (solides), cette méthode est simple à implémenter et les calculs sont aisés en utilisant la transformée de Fourier. De plus, le critère de convergence de la fonction d'onde générale est simple. Cependant le nombre d'ondes planes nécessaire aux calculs peut être très important. De plus, la nature même des ondes planes la rend moins efficace pour des systèmes non périodiques (molécules, clusters). Enfin, l'espace vide entre les atomes est aussi pris en compte dans les calculs. VASP<sup>24</sup> et ABINIT<sup>25</sup> sont entre autres, deux codes basés sur cette méthode. La deuxième approche consiste à développer la fonction d'onde sur une base d'orbitales atomiques. Largement utilisée en chimie, cette méthode a l'avantage d'être plus intuitive puisque basée sur des états atomiques. La fonction d'onde est donc calculée dans une sphère centrée sur chaque atome avec une taille de base nécessaire à la construction de la fonction d'onde relativement réduite. Malheureusement, les fonctions d'onde constituant cette base ne sont pas orthogonales et dépendent des positions atomiques (ce biais provoque l'apparition de forces fictives, les forces de Pulay<sup>26</sup>). SIESTA<sup>27</sup> est un code utilisant cette approche. La combinaison des deux approches existe et permet de tirer parti de leurs avantages respectifs. Ces méthodes dites « Augmented Plane Wave » (APW)<sup>28,29</sup> utilisent des sphères atomiques. Hors de ces sphères, la fonction d'onde est une combinaison d'ondes planes. A l'intérieur de ces sphères, la fonction d'onde est constituée d'harmoniques sphériques atomiques. Il est néanmoins nécessaire de veiller au recouvrement de ces deux types de fonctions d'onde à l'interface de la sphère. Etant donné que ce chapitre rassemble des résultats obtenus avec VASP et ABINIT, nous nous concentrons sur les ondes planes.

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde peuvent s'écrire comme

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.15)$$

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

---

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (5.16)$$

Avec  $\mathbf{k}$  un vecteur de la première zone de Brillouin et  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque. Théoriquement, il est nécessaire de disposer d'une infinité d'ondes planes. Ceci est bien sûr impossible. En pratique, le développement de série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à  $E_{\text{cut}}$ . L'augmentation de cette grandeur permet d'étendre la base et d'augmenter la précision du calcul mais aussi sa durée.

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} < E_{\text{cut}} \quad (5.17)$$

Une prise en compte de tous les électrons du système est compliquée et demanderait une base énorme d'ondes planes. Les électrons de cœur sont en effet très localisés et les fonctions d'ondes des électrons de valence peuvent aussi varier très fortement spatialement près des noyaux à cause de la condition d'orthogonalité de ces dernières avec les électrons de cœur. Pour diminuer la taille de la base, les codes utilisent généralement des pseudopotentiels décrivant de manière correcte uniquement les électrons de valence. Ceci est justifié dans la mesure où seuls ces derniers participent aux réactions chimiques et aux propriétés physiques. Un potentiel effectif remplace le noyau et les électrons de cœur. Les pseudopotentiels ont donc deux intérêts : ils diminuent premièrement le nombre d'électrons nécessaires en « gelant » les électrons de cœur (approximation dite « frozen core electrons »). Ils évitent ensuite les oscillations des électrons de valence proches des électrons de cœur, diminuant ainsi fortement le nombre d'ondes planes nécessaires à leur description. Les principales qualités d'un pseudopotentiel sont sa transférabilité (molécule, cluster, solide, surface...) et sa « mollesse » ou softness (il est mou lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires). Malheureusement, ces deux qualités sont antinomiques. Des pseudopotentiels aisément transférables donneront généralement des fonctions d'onde à norme conservée. En effet, les pseudo-fonctions d'ondes n'ont pas la même norme que des fonctions d'ondes classiques pour des sphères centrées sur les atomes. Pour être transférable, il est important que la charge du cœur soit égale pour les deux fonctions d'ondes, ce qui représente une condition supplémentaire à respecter et diminue la « softness » du pseudopotentiel. Les pseudopotentiels à norme conservée peuvent être construits par plusieurs algorithmes, le plus connu étant celui de Troullier-Martins<sup>30</sup>. Nous avons utilisé ces derniers pour nos calculs avec le code ABINIT. Une deuxième catégorie, les « ultrasoft potentials »<sup>31</sup> privilégient la « softness » au détriment de la transférabilité en étant plus flexible sur la conservation de la norme. Un troisième type de pseudopotentiels représente un bon compromis et utilise une combinaison des méthodes « Augmented wave » et des pseudopotentiels<sup>32</sup>. Elle est basée sur une transformation linéaire et inversable qui connecte les fonctions d'ondes « réelles »  $\Psi_n$  aux pseudo-fonctions d'ondes  $\widetilde{\Psi}_n$ . La fonction d'onde réelle du système peut alors s'écrire comme

$$|\Psi_n\rangle = |\widetilde{\Psi}_n\rangle + \sum (\varphi_i - \tilde{\varphi}_i) \langle \tilde{p}_i | \Psi_n \rangle \quad (5.18)$$



Cette relation utilise des sphères atomiques (« augmented regions ») d'un rayon suffisamment grand pour contenir les états de cœur, mais suffisamment petit pour que les sphères ne se recouvrent pas. Dans ces sphères, des ondes partielles  $|\varphi_i\rangle$  forment une base de fonctions d'ondes atomiques.  $|\tilde{\varphi}_i\rangle$  sont des pseudo-ondes partielles obtenues à partir de  $|\varphi_i\rangle$  et  $\tilde{p}_i$  sont des fonctions duales appelées projecteurs. Il est ainsi possible d'écrire chaque quantité physique dépendant de  $\Psi_n$  (densité, énergie, Hamiltonien) comme une fonction de  $\tilde{\Psi}_n$  en résolvant les équations auto-consistantes de Kohn-Sham. La méthode PAW a deux avantages. Il est toujours possibles d'obtenir la fonction d'onde « all electrons »  $\Psi_n$  à partir de  $\tilde{\Psi}_n$ , ce qui assure une excellente transférabilité. D'autre part, la convergence est comparable aux pseudopotentiels « ultrasoft ». Nous avons utilisé cette méthode pour nos calculs réalisés sous VASP.

Enfin l'énergie totale du système s'obtient par des intégrales numériques dans la zone de Brillouin. Le maillage de cette dernière est donc crucial puisqu'il ne peut pas être infini. Plus le nombre de points k est grand, meilleure est la précision. Les symétries du système permettent de diminuer ce nombre de points k (on obtient ainsi des points k irréductibles). Par ailleurs, la méthode de Monkhorst et Pack<sup>33</sup> permet d'améliorer l'efficacité des maillages. Elle repose sur l'approximation que les fonctions d'onde varient faiblement au voisinage d'un point k. Il est donc possible de condenser l'information sur toute une région de la zone de Brillouin en un point unique. Il sera ainsi possible d'évaluer des intégrales grâce à un nombre fini et raisonnable de points k. Bien entendu, des tests de convergence doivent être réalisés avant de décider du nombre de points k à utiliser. Notons par ailleurs que plus la taille de la maille cristalline est importante, plus la zone de Brillouin est petite et donc moins le nombre de points k à prendre en compte est élevé.

En conclusion, nous avons donc détaillé les principes sous-jacents à la DFT. Cette technique est très puissante pour obtenir les propriétés d'un système en un temps raisonnable et en utilisant uniquement des concepts *ab initio*. Malgré tout, cette approche a ces limites aux conséquences drastiques sur les structures de bandes particulièrement pour les oxydes. Dans l'optique de décrire précisément la structure de bandes de nouvelles phases non connues expérimentalement de ZnO, il est donc nécessaire de développer en parallèle une approche plus précise en allant au-delà de la DFT.

### **E. Au-delà de la DFT, l'approche GW**

La DFT produit de très bons résultats au regard des ressources informatiques à utiliser. Néanmoins, étant par nature une théorie de l'état fondamental, elle n'est pas valide pour le calcul des états excités. Par ailleurs, elle faillit à reproduire les propriétés expérimentales en particulier pour les oxydes. Les largeurs de bande interdite sont ainsi largement sous-estimées. De plus, il n'existe aucune approche valide pour tous les systèmes, en particulier ceux présentant une forte corrélation électronique. Enfin, les interactions de Van Der Waals ne sont pas prises en compte. Il est possible d'utiliser des fonctions hybrides pour améliorer la précision des calculs, mais les approximations deviennent rapidement semi-empiriques, ce qui pose problème pour l'étude de structures exotiques ou non caractérisées expérimentalement. Dans ce souci de garder un caractère *ab initio*, l'approche GW apparaît intéressante.

La description de cette théorie de manière précise dépasse le cadre de cette thèse, et nous nous contenterons d'en donner le principe. Le lecteur pourra se référer à une littérature exhaustive<sup>34,35</sup>. A la différence de l'approche de Kohn-Sham, la méthode GW ne considère plus de particules fictives sans interaction. Il est donc nécessaire d'utiliser les principes de la théorie à N corps. Ce ne sont d'ailleurs plus des particules mais des quasi-particules. On considère l'électron seul entouré d'excitations virtuelles (paires d'électrons-trous). Le nom de l'approximation « GW » provient des outils mathématiques à l'origine de cette correction, une fonction de Green et un potentiel coulombien écranté  $W$ . Le potentiel coulombien écranté  $W$  correspond au potentiel de l'interaction coulombienne écranté par le milieu environnant. Il dépend de la fonction diélectrique qui retranscrit l'écrantage du milieu. La fonction de Green est un outil fondamental de la théorie à N corps qui décrit la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  à un temps  $t$  et une position  $\mathbf{r}$  si un autre électron de spin  $\sigma'$  est ajouté (ou enlevé) à la position  $\mathbf{r}'$  et au temps  $t'$ . On peut montrer que les pôles de la fonction de Green décrivent l'énergie nécessaire pour ajouter ou retirer un électron du système et que la partie imaginaire de la fonction de Green est proportionnelle au spectre de photoémission. Par construction, la méthode GW décrit donc des états excités à  $N \pm 1$  particules partant d'un état fondamental à  $N$  particules et est donc plus à même que la DFT de décrire correctement une bande de conduction et un band gap.

La fonction de Green d'un système de particules sans interaction peut se mettre sous la forme

$$G_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_i^*(\mathbf{r}')}{\omega - E_i} \quad (5.19)$$

Avec  $E_i = \lim_{\eta \rightarrow 0} (\epsilon_n + i\eta \operatorname{sgn}(\epsilon_n - \mu))$  où  $\epsilon_n$  représente les énergies propres issues de l'équation de Schrödinger et  $\mu$  l'énergie de Fermi du système. L'équation de Dyson relie un système de particules sans interaction au même système de particules en interaction :

$$G^{-1}(r, r', \omega) = G_S^{-1}(r, r', \omega) - \Sigma(r, r', \omega) \quad (5.20)$$

$\Sigma$  est l'opérateur self-energy incluant les effets d'interaction à N corps dus aux termes d'échanges et de corrélation. Cette équation montre donc la différence en complexité entre un système d'Hartree basé sur des particules indépendantes et la méthode GW prenant en compte les interactions entre quasi-particules. Il est aussi possible de reformuler cette équation en prenant comme référence la fonction de Green issue d'un système basé sur les équations de Kohn-Sham.

Les équations d'Hedin<sup>36</sup> représentent une base importante de la théorie GW puisqu'elles relient la fonction de Green  $G$ , la self-energy et l'interaction de Coulomb écrantée  $W$ . Grâce à celles-ci et dans le cadre de l'approximation dite RPA (Random Phase Approximation) sur l'expression de la self-energy, on peut montrer que

$$\Sigma = iGW \quad (5.21)$$

expliquant ainsi le nom « GW » de l'approximation. Dans le schéma d'Hedin l'évaluation de la self-energy est auto-cohérente par itération. Celle-ci est assurée en itérant sur les énergies et/ou sur les fonctions d'ondes en prenant comme point de départ les fonctions de Kohn-Sham issues d'un simple calcul en DFT. Il existe plusieurs niveaux possibles d'approximation sur les termes G et W. Le premier schéma appelé « scGW »<sup>37,38</sup> effectue l'auto-cohérence sur les énergies et sur les fonctions d'ondes de la fonction de Green G et du potentiel écranté W. Son grand avantage est d'être indépendant de la fonction d'onde de Kohn-Sham utilisée au début des itérations. Cela a malheureusement un lourd prix en termes de ressources nécessaires et temps de calcul. D'autres schémas se contentent d'une auto-cohérence sur les énergies de la fonction de Green G et du potentiel écranté W ou encore uniquement sur la fonction de Green. Enfin, le dernier schéma appelé  $G_0W_0$ , n'effectue aucune auto-cohérence. Dans ce cas, on a la fonction de Green  $G = G_0$  et le potentiel coulombien écranté  $W = W_0$  calculés à partir de la densité de départ. La fonction de Green  $G_0$  peut être calculée à partir des fonctions d'ondes et des énergies de Kohn-Sham. On suppose donc que les fonctions de Kohn-Sham sont proches des fonctions d'ondes des quasi-particules. Néanmoins, plus le point de départ LDA est de mauvaise qualité, plus l'auto-cohérence est nécessaire<sup>38</sup>.

En général, la correction GW permet de corriger les niveaux d'énergies et d'obtenir des bandes interdites et des largeurs de bandes cohérents avec des mesures expérimentales<sup>38-40</sup>. La situation est un peu plus compliquée pour ZnO. En effet, de « simples » méthodes telles que  $G_0W_0$  sous-estiment encore largement son band-gap<sup>41,42</sup>. Pour obtenir une structure de bande plus précise, il est nécessaire d'aller au-delà en utilisant le scGW.

### III. Etude de plusieurs structures de ZnO

#### A. Etude de la phase wurtzite : simulation vs expérience

Les calculs sont réalisés sous VASP, sauf indication contraire, avec des pseudopotentiels conformément à une approche de type ondes planes. Nous avons utilisé des fonctions d'échange corrélation de type PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>43</sup>, d'une précision généralement meilleure quant aux paramètres cristallins et aux propriétés électroniques que les fonctions de type LDA (on pourra se référer à la section II). Le calcul est basé sur la méthode « Plane Augmented Wave » (PAW) pour la description des interactions ions-électrons.

Avant tout travail sur de nouvelles structures cages pour ZnO, il est important de vérifier d'abord la convergence de nos calculs avec des observations expérimentales sur la structure la plus commune de ZnO à savoir la phase wurtzite. Cette dernière comporte 4 atomes par maille. Des calculs préliminaires ont été préalablement réalisés pour déterminer des paramètres clé tels que l'énergie de coupure  $E_{cut}$  ou la densité de la grille de points k dans l'espace réciproque en étudiant la convergence de l'énergie totale du système. Nous avons fixé arbitrairement une limite de convergence de 1 meV par atome. Celle-ci est

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

obtenue pour une énergie de coupure de 500 eV. La grille de k-points correspond à un réseau de type Monkhorst-Pack en utilisant la méthode d'intégration des tétraèdres ainsi que des corrections de Blöchl. En gardant le critère de convergence précédemment cité, les simulations donnent un résultat satisfaisant pour un réseau de 4x4x4, avec 12 points k irréductibles. L'optimisation géométrique de la structure est réalisée avec l'algorithme du gradient conjugué<sup>44</sup>. L'énergie de cohésion de la phase wurtzite obtenue est de -7,411 eV/ZnO, ce qui est proche des valeurs citées dans la littérature. La valeur expérimentale se situe plutôt autour de -7,52 eV/ZnO. La géométrie obtenue, illustrée en figure 5.3 correspond à une maille hexagonale avec des paramètres a et c égaux respectivement à 3,288 Å et 5,309 Å, en très bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales rapportées par la littérature<sup>4</sup>. La distance Zn-O calculée est égale à 2,01 Å.

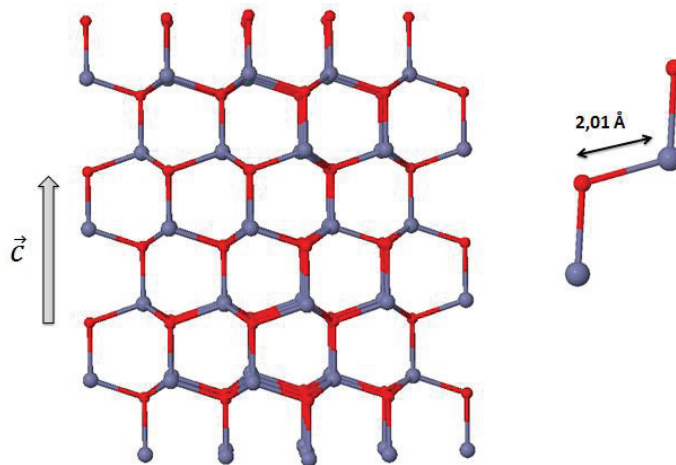


Figure 5.3 : ZnO sous phase wurtzite calculée avec VASP en DFT-GGA

Une fois confirmée la robustesse de la géométrie obtenue, il est possible d'obtenir les propriétés électroniques de ZnO wurtzite. La structure de bande (cf. figure 5.4) est calculée entre plusieurs points de haute symétrie appartenant à la zone de Brillouin de la structure wurtzite (cf. figure 5.4). La densité d'états est quant à elle intégrée sur toute la zone de Brillouin. Une comparaison avec les résultats théoriques de la littérature est aussi réalisée.

La simulation donne une description de la bande de valence en accord avec les observations expérimentales. Le gap calculé est direct mais nettement sous-estimé avec une valeur théorique de 662 meV contre 3,4 eV expérimentalement. Rappelons que ceci est une difficulté chronique des calculs en DFT. Le gap électronique et les états excités ne sont en général pas bien décrits par cette technique. Ceci est peu problématique dans la mesure où nous voulons étudier le dopage de type p, avec des niveaux d'énergie proches de la bande de valence. Nous avons mené par ailleurs des calculs en scGW, bien plus précis pour étudier finement les propriétés électroniques des matériaux non dopés.

Cette étude préliminaire nous a donc permis de tester la robustesse de nos simulations sur la phase wurtzite de ZnO. Nous pouvons maintenant étudier de nouvelles structures de ZnO en nous basant sur cette méthodologie.

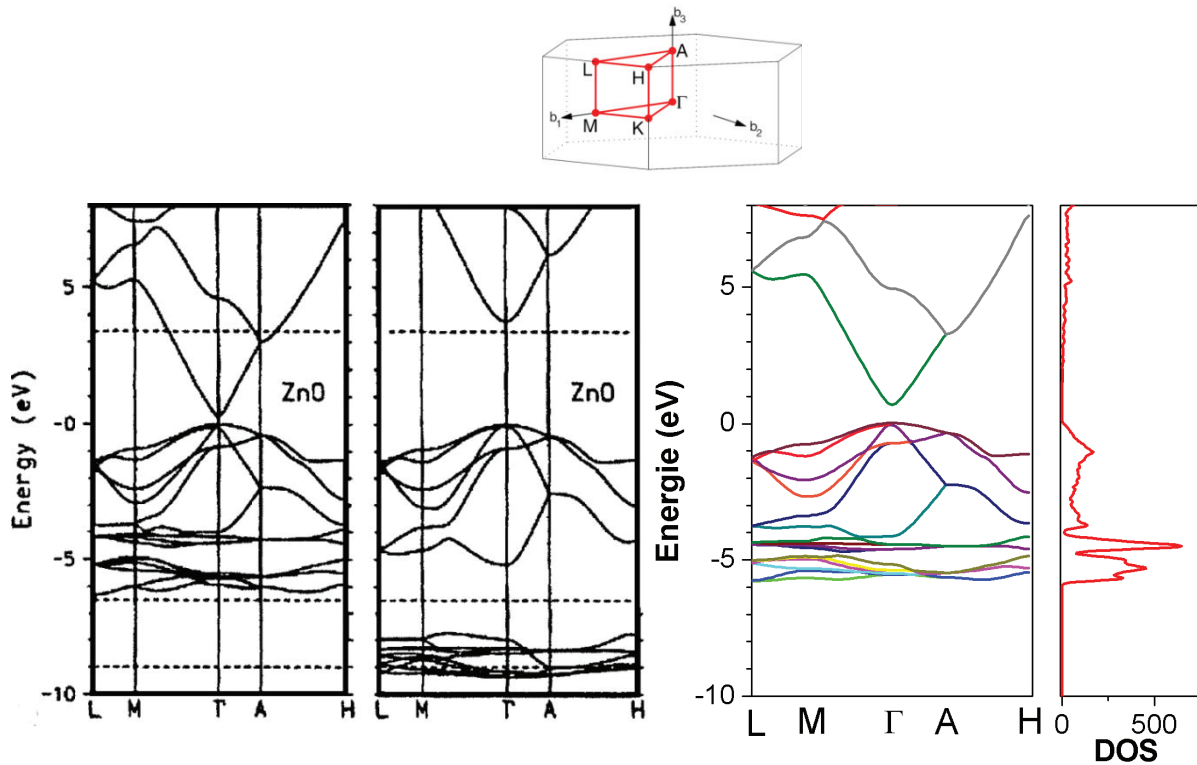


Figure 5.4 : Structure de bande et DOS électroniques de ZnO wurtzite issue de nos calculs (droite) à comparer avec celles issues de la littérature obtenue par DFT-LDA (gauche) et en SIC-PP (milieu)<sup>45</sup>. Cette dernière est proche de la structure de bande expérimentale.

## B. Etude de la stabilité de structures cage de ZnO

Avant d'étudier la possibilité d'un quelconque dopage endohédrique, il est nécessaire de savoir s'il existe des structures cages stables pour ZnO. Les structures étudiées sont illustrées en figure 5.5. Ces phases sont obtenues à partir de cages élémentaires partageant des faces communes, pouvant être connectées entre elles par des ponts atomiques. Etant donné que ZnO est un matériau iono-covalent, il est compréhensible pour toutes ces structures d'observer des angles diédraux pour Zn-O-Zn entre  $109,43^\circ$  (wurtzite) et  $90^\circ$  (rocksalt).

La littérature fait déjà état des énergies de cohésion de plusieurs formes polymorphes de ZnO dont certaines résumées en figure 5.6. Il en existe une très grande quantité, et certaines sont similaires à des structures de type zéolite. Il serait vain d'en faire une liste exhaustive, nous avons donc préféré en étudier quelques-unes dont certaines qui n'ont pas encore été envisagées pour ZnO par la littérature.

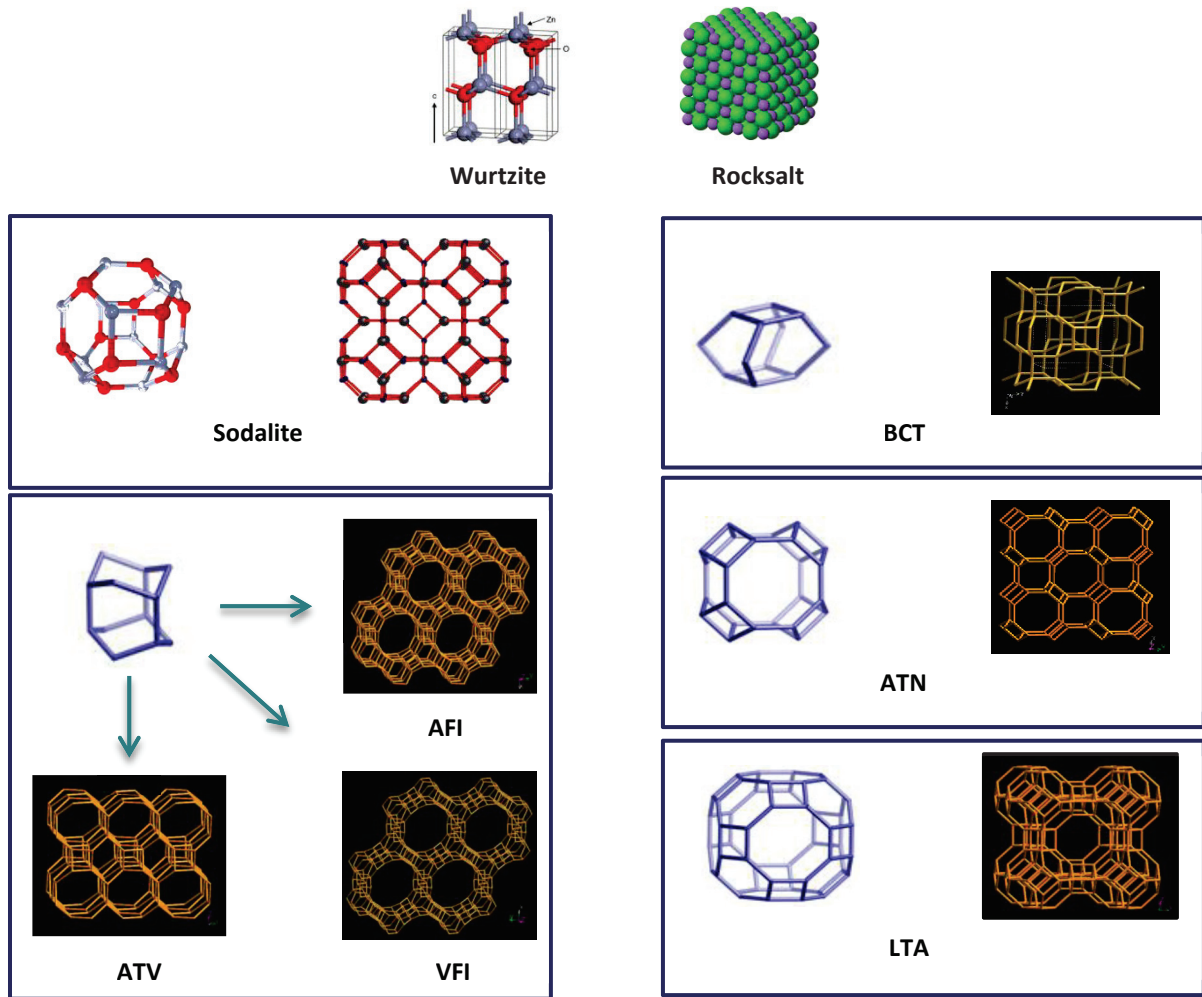


Figure 5.5 : Illustrations des phases de ZnO connues expérimentalement (wurtzite et rocksalt) puis de plusieurs structures cage possibles. Le réseau de ce type de structures peut être obtenu par l'empilement de cages élémentaires partageant des faces et des arêtes communes et pouvant être liées entre elles par des ponts atomiques. Les mailles de chaque structure ne sont pas représentées.



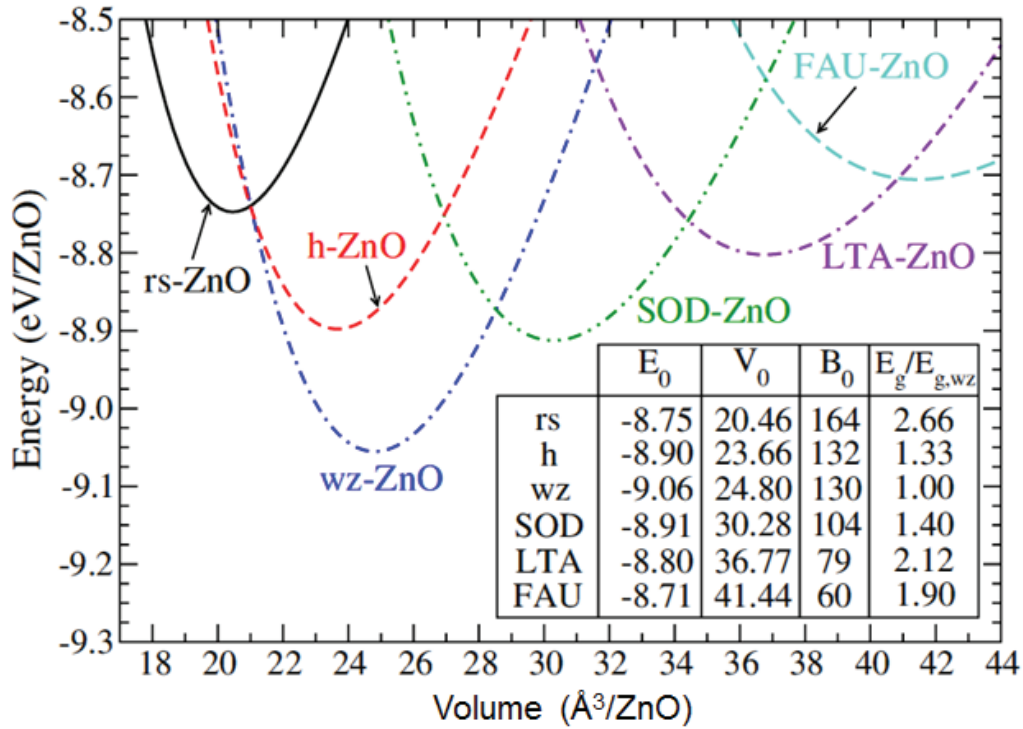


Figure 5.6 : Illustration proposée par la littérature<sup>8</sup> sur l'évolution de l'énergie en fonction du volume de maille par unité de ZnO pour plusieurs structures cages possibles pour ZnO (SOD, LTA, FAU selon la nomenclature IZA « International Zeolite Association » mais aussi un polymorphe dénommé 5-5) ainsi que pour les phases wurtzite et rocksalt accessibles expérimentalement. Un tableau résume leur énergie de cohésion par unité de ZnO, volume de maille par unité de ZnO et module d'élasticité.

Le tableau 5.1 résume les différentes structures étudiées avec leur groupe d'espace, l'écart entre leur énergie de cohésion calculée et celle de la phase wurtzite, ainsi que le volume de maille par unité de paires Zn-O. Nous avons aussi calculé ces valeurs pour la phase rocksalt accessible expérimentalement. L'énergie de coupure fut fixée à 500 eV avec un maillage 4x4x4 pour le réseau de points k.

Name	Space group	$\Delta E$ (eV/ZnO)	Volume ( $\text{\AA}^3/\text{ZnO}$ )
Wurtzite	$P63mc$	0	24.85
SOD	$Pm\bar{3}n$	+0.132	30.42
BCT	$I4/mmm$	+0.029	25.99
ATV	$Abm2$	+0.137	26.38
AFI	$P6cc$	+0.189	30.61
LTA	$Pm\bar{3}m$	+0.248	36.87
ATN	$I4/mmm$	+0.277	26.56
VFI	$P63/mcm$	+0.291	37.34
Rocksalt	$Fm\bar{3}m$	+0.297	20.43

Tableau 5.1 : Groupe d'espace, différence d'énergie de cohésion par unité de ZnO et volume de maille par unité de ZnO calculées dans plusieurs structures de ZnO. Les abréviations sont issues de la nomenclature IZA.

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

---

Les volumes de maille calculés (par unité de ZnO) sont bien plus grands que celui de la phase wurtzite. Ces structures-cages sont donc des phases expansées susceptibles de contenir des impuretés telles que des dopants avec des concentrations beaucoup plus importantes que ne le permet la phase wurtzite. La structure BCT est la plus stable des structures testées avec une énergie de cohésion très proche de la phase wurzite (+29 meV/ZnO). Par ailleurs, les phases AFI, ATV et VFI partagent la même cage élémentaire (cf. figure 5.5) mais montrent des énergies de cohésion différentes. Ceci provient d'un pavage différent de l'espace à partir d'une même unité élémentaire et illustre le lien entre les symétries d'un réseau et ses propriétés.

Cette étude préliminaire est intéressante pour confronter nos résultats sur ce type de structures à la littérature. Il est possible de faire cette comparaison sur les phases wurtzite, rocksalt, sodalite et LTA en observant le tableau 5.1 et la figure 5.6. Les volumes de maille sont très proches pour ces 4 structures (entre 0,1% et 0,4% de variation). Les différences entre les énergies de cohésion sont elles aussi correctes. Par ailleurs, les structures cages étudiées apparaissent comme plus stables que la phase rocksalt, accessible expérimentalement à haute pression, ce qui constitue une première justification de l'intérêt porté au dopage dans ce type de structures.

### IV. Une structure cage intéressante : la sodalite

#### A. Caractéristiques structurales et électroniques

Parmi toutes les phases étudiées dans le tableau 5.1, la phase sodalite apparaît comme la troisième structure la plus stable derrière les phases wurtzite et BCT avec une énergie de cohésion de -7.543 eV/ZnO. Gardons néanmoins à l'esprit qu'une grande quantité de formes polymorphes de ZnO a été étudiée dans la littérature, et certaines sont très proches de l'énergie de cohésion de la phase wurtzite (cf. figure 5.6). La structure sodalite est néanmoins intéressante car elle est la plus simple et la plus symétrique des structures de type cage. Pendant un siècle, elle fut d'ailleurs considérée comme la solution au problème de Kelvin avant qu'il ne soit montré que la structure clathrate constitue une meilleure solution<sup>46</sup>. La figure 5.7 illustre ainsi la sodalite à proprement parler (image de gauche), une cage élémentaire de ce réseau (centre), et la maille élémentaire cubique de ce réseau constituée de 6 atomes d'oxygène et 6 atomes de zinc et de paramètre de maille 5,715 Å. La sodalite est constituée de l'empilement de cages élémentaires ou octaèdres tronqués comportant 14 faces (8 hexagones réguliers et 6 carrés). Chaque cage élémentaire comporte 12 atomes de zinc et 12 atomes d'oxygène, et est ainsi désignée par  $(\text{ZnO})_{12}$ . La distance de liaison Zn-O est évaluée à 2,02 Å, soit très proche de celle dans la phase wurtzite.

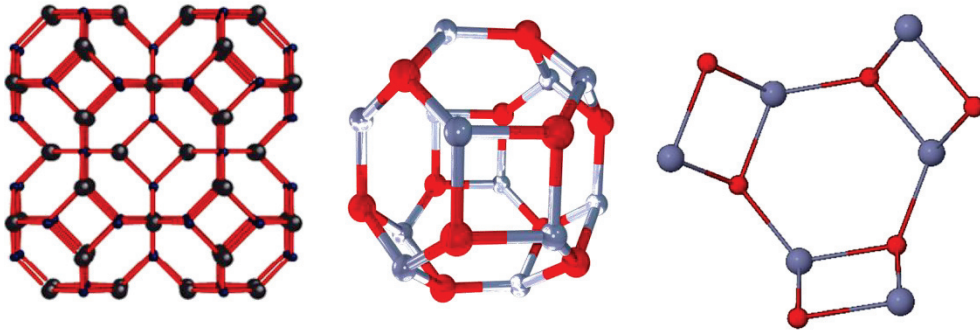


Figure 5.7 : Représentations de la sodalite (à gauche), d'une de ses cages élémentaires (milieu) et de sa maille élémentaire cubique (droite)

La structure de bande représentée en figure 5.8 est calculée en DFT-GGA le long des points de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin (elle-même représentée dans l'insert de la figure 5.8). Le gap calculé est direct en Gamma, de l'ordre de 1 eV (contre 662 meV pour la phase wurtzite). Celui-ci est néanmoins certainement sous-estimé comme expliqué précédemment. Dans l'optique de décrire précisément les propriétés électroniques de la sodalite, il est donc intéressant d'utiliser des méthodes ab initio plus précises comme la méthode GW.

En conclusion, les différentes structures cages observées pour ZnO apparaissent énergétiquement stables, et même plus favorable que la phase rocksalt, accessible expérimentalement. La sodalite apparaît comme une phase intéressante pour plusieurs raisons : premièrement c'est la plus simple et la plus symétrique des structures cages. Deuxièmement, des études théoriques et expérimentales montrent sa stabilité et suggèrent sa présence dans des nanostructures, comme évoqué dans la section I. Enfin, son gap semble direct en DFT, ce qui motiverait des applications opto-électroniques sous réserve qu'il s'agisse d'une transition permise. Néanmoins, une étude en GW est nécessaire pour confirmer l'hypothèse d'un gap direct étant donné la défaillance de la DFT à calculer correctement la largeur des bandes interdites des semi-conducteurs. L'étude qui suit dans ce chapitre sur cette phase reste néanmoins généralisable à d'autres structures cage dans la mesure où le concept de dopage endohédrique s'applique à tous les matériaux de type cage.

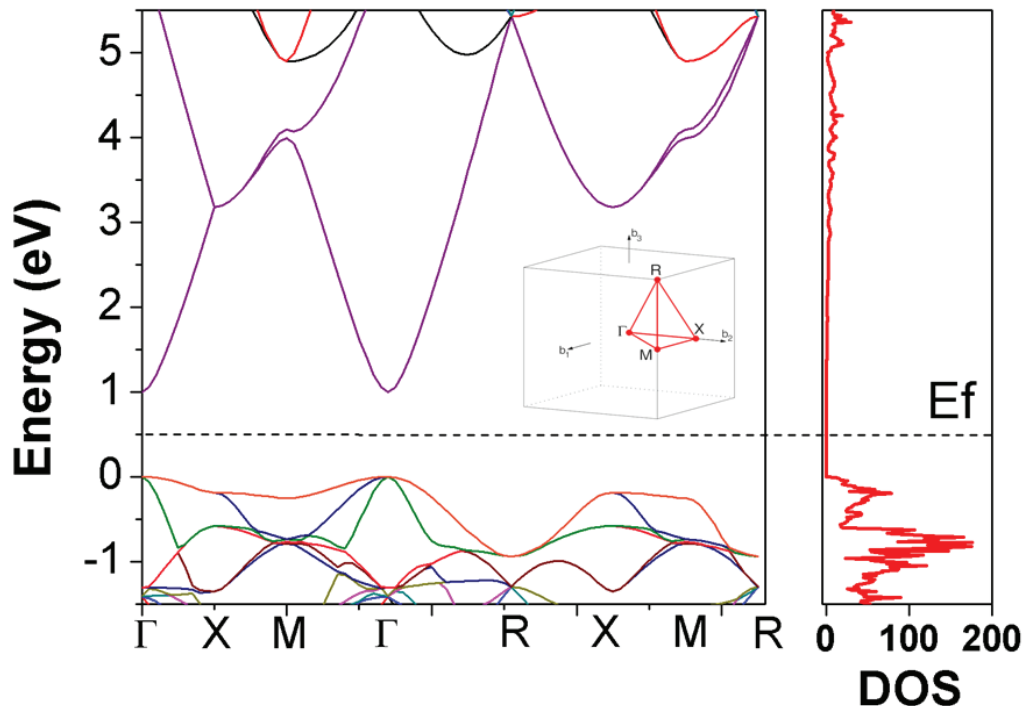


Figure 5.8 : Structure de bandes et DOS électronique de la sodalite. L'énergie 0 eV de référence est prise au sommet de la bande de valence. La zone de Brillouin de la sodalite est elle aussi représentée. Le gap calculé est direct en  $\Gamma$ .

## B. Calculs avec la méthode GW

Il est connu que les méthodes en DFT ou même en simple  $G_0W_0$  sous estiment largement le gap électronique des semi-conducteurs comme expliqué en section I. Pour obtenir la structure de bandes la plus précise, il est important d'aller au-delà de ces méthodes. Nous avons donc utilisé une approche GW auto-cohérente. Celle-ci, que nous appellerons sc-GW consiste à utiliser le formalisme GW dans l'approximation COHSEX (Coulomb Hole Plus Screen Exchanged) suivie d'un calcul perturbatif en GW<sup>38</sup>. Ce n'est donc pas une procédure totalement auto-cohérente, néanmoins cette approche a déjà été appliquée à des composés comportant des métaux de transition, et a donné des gaps en excellent accord avec les valeurs expérimentales<sup>38,47,48</sup>. Les simulations ont été obtenues en utilisant le code ABINIT\*. Le pseudo-potential à norme conservée du zinc a été construit en incluant des états de semi-cœur dans la valence. Nous avons aussi échantillonné la zone de Brillouin avec un maillage 3x3x3. Une fonction d'échange-corrélation de type LDA a été utilisée. Ce calcul fut appliqué en premier lieu à la phase wurtzite de ZnO. Les structures de bandes indiquent un gap direct en gamma de 4,4 eV (contre 3,4 eV expérimentalement). Les simulations en simple DFT-LDA donnent quant à elle un gap de 820 meV (contre 662 meV précédemment en GGA), ce qui montre l'importante amélioration de la précision du calcul. Des calculs furent aussi menés en  $G_0W_0$ , donnant une bande interdite large de 2,1 eV, de précision inférieure au sc-GW. La surestimation de la bande interdite par sc-GW peut probablement être expliquée par la non prise en compte de la contribution des phonons à

\* Les simulations avec la méthode GW ont été obtenues grâce à l'aimable collaboration des Dr. M. A. L. Marques et Dr. S. Botti

l'écrantage, ce qui peut avoir de très importants effets dans les matériaux ioniques à base d'oxyde<sup>47,49</sup>. Néanmoins aucune technique entièrement auto-cohérente en GW ne prend en compte à ce jour les effets dus à la polarisation du réseau sur l'écrantage électronique.

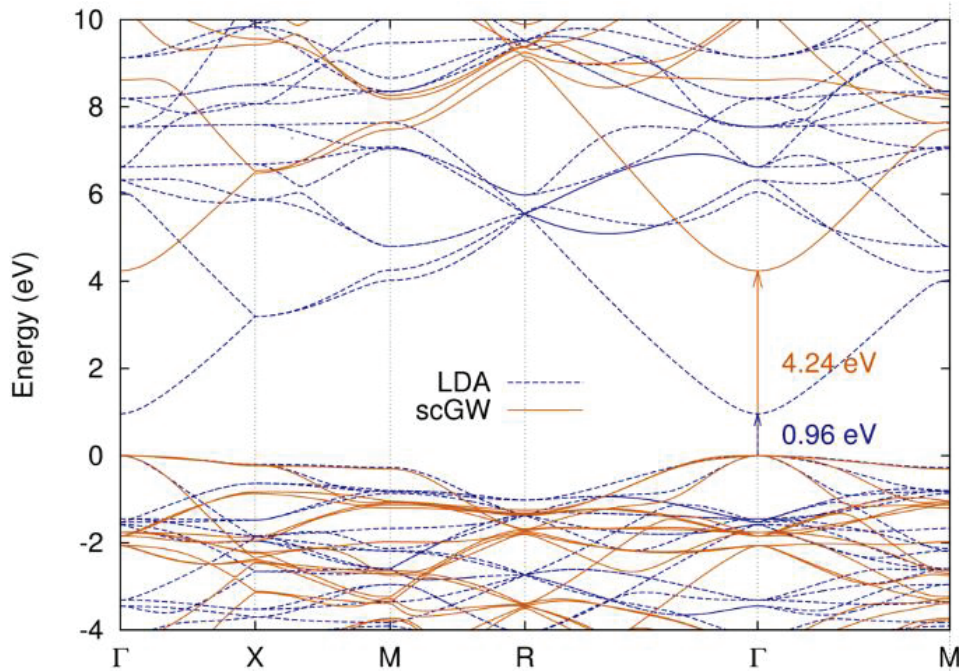


Figure 5.9: Structure de bande électronique de ZnO sodalite en DFT-LDA et sc-GW  
Le gap est direct en  $\Gamma$  et estimé à 4,2 eV en sc-GW et 0,96 eV en DFT-LDA

Les mêmes calculs furent menés sur ZnO sodalite. La structure de bande le long de la zone de Brillouin est illustrée en figure 5.9 pour les approximations sc-GW et DFT-LDA. La bande interdite pour la phase sodalite obtenue par sc-GW est directe et égale à 4,2 eV contre 960 meV en DFT-LDA et 2,5 eV en  $G_0W_0$  standard. En comparant les phases wurtzite et sodalite et en considérant que la sc-GW constitue notre meilleure approche théorique, nous pouvons affirmer que le gap de la phase sodalite est direct en  $\Gamma$  et légèrement plus faible que celui de la wurtzite d'une quantité comprise entre 100 et 300 meV. La largeur de la bande interdite se situe donc entre 3,1 et 3,3 eV. Ceci constitue donc une propriété intéressante pour des applications opto-électronique dans l'UV et motive ainsi l'étude des propriétés de dopage de la phase sodalite.

### C. Propriétés dynamiques de la sodalite

L'optimisation géométrique de la structure conduit théoriquement à l'état fondamental du système. Néanmoins, cette optimisation peut aussi donner comme stable un système qui ne l'est pas réellement. Il est donc important de vérifier sa stabilité en procédant à une analyse de ses propriétés dynamiques, les phonons. L'analyse de la structure de bandes de phonons peut révéler l'apparition de phonons de fréquence négative. Ces dernières correspondent plutôt à des fréquences imaginaires issues de valeurs propres négatives de la matrice dynamique (cette dernière contient toute l'information sur

les phonons). Ceci peut signifier que le système à l'état fondamental calculé est instable. Le calcul des structures de bandes de phonon de la sodalite fut effectué sous ABINIT en DFT avec des pseudopotentiels Troullier-Martins et des fonctions d'échange-corrélation de type PBE-GGA. L'énergie de coupure fut fixée à 60 Ry soit 816 eV avec un échantillonnage de la zone de Brillouin de 4x4x4 centré sur  $\Gamma$ . Ceci est important pour s'assurer d'une bonne précision des fréquences phonon en ce point précis.

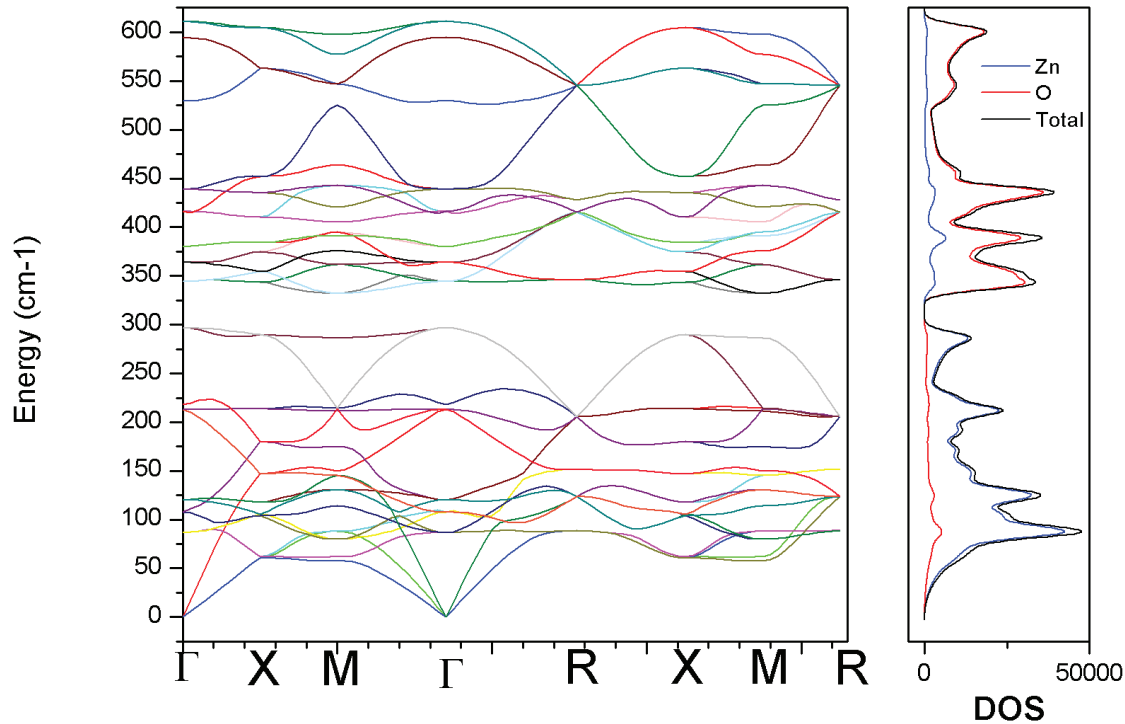
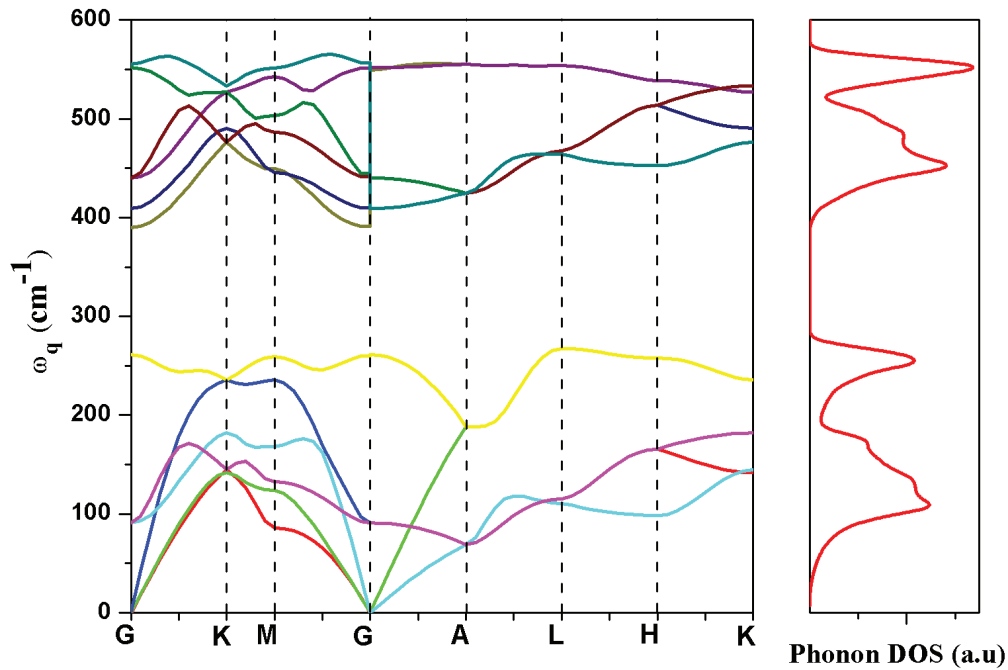


Figure 5.10 : Structure de bande et DOS phononique de ZnO sodalite. La DOS indique les contributions dues aux atomes de zinc d'une part et d'oxygène d'autre part.

Les fréquences phonon de la phase sodalite s'étendent de 0  $\text{cm}^{-1}$  à 611  $\text{cm}^{-1}$  avec la présence d'une bande interdite autour de 320  $\text{cm}^{-1}$ . Les graphiques ne montrent la présence d'aucune fréquence négative, ce qui valide la stabilité de la phase sodalite. La DOS montre par ailleurs une large contribution des atomes d'oxygène et de zinc aux hautes et basses fréquences respectivement, ce qui se comprend bien étant donné les masses relatives du zinc et de l'oxygène. Cette structure de bande peut être comparée avec celle de ZnO wurtzite illustrée en figure 5.11, qui présente des fréquences entre 0 et 580  $\text{cm}^{-1}$  et une bande interdite autour de 320  $\text{cm}^{-1}$ .





*Figure 5.11 : Structure de bande et DOS phononique de ZnO wurtzite.*

Les bandes interdites des deux structures sont similairement centrées sur  $320 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande interdite caractérise un comportement typique de composés binaires. La fréquence du mode optique le plus énergétique pour ZnO sodalite est plus élevée que pour ZnO wurtzite, ce qui peut paraître étonnant. Cela peut s'expliquer en utilisant le modèle de Weber<sup>50</sup>. Ce dernier prend en compte les interactions à longue portée d'un intérêt important pour la détermination des constantes élastiques. Pour comprendre comment les forces à longue portée peuvent affecter la rigidité, considérons un simple modèle à 1 dimension représenté en figure 5.12<sup>50</sup>. Dans le modèle de Weber, chaque atome est couplé à des liaisons voisines avec une constante de force  $f$  (les atomes sont en fait perçus comme étant liés à des charges de liaison voisines). Chaque liaison est aussi couplée aux liaisons voisines par une constante de force  $f'$ . On comprend clairement ici l'origine de ces forces à longue portée et la constante de force interatomique peut être calculée en déplaçant un atome, en calculant le décalage des positions de chacune des liaisons et en calculant la force résultante sur un atome distant. On peut montrer que cette force décroît exponentiellement mais peut être à longue portée si le rapport  $f'/f$  est important. L'intérêt de cette approche est de montrer que ces forces à longue portée font apparaître une rigidité supplémentaire. Ces interactions à longue portée auront d'autant plus d'impact dans des structures cage car les atomes ont plus de seconds voisins que dans la phase wurtzite. Les interactions entre un atome et les liaisons au nième voisinage avec  $n \geq 2$ , sont donc plus importantes.

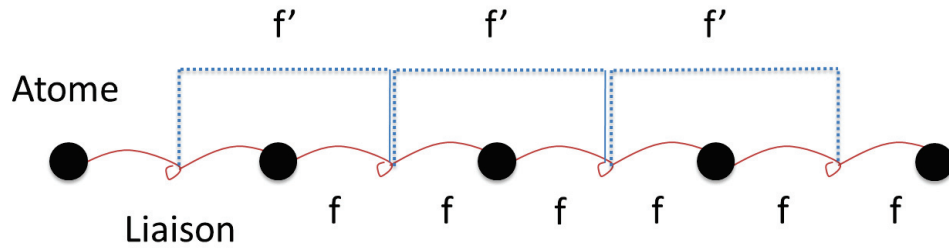


Figure 5.12 : Représentation à 1D du modèle de Weber dans lequel chaque atome (disque noir rempli) est couplé avec ses liaisons voisines de masse nulle par le biais d'une constante de force  $f$ . Ces liaisons voisines sont ramenées à une charge placée entre 2 atomes (disque rouge vide) Chacune des liaisons est elle aussi couplée aux liaisons au deuxième voisinage par une constante de force  $f'$ . Une force à longue portée apparaît par le biais des liaisons couplées lorsqu'un atome est déplacé

## V. Le dopage de la structure ZnO-sodalite

### A. Influence du dopage

L'étude du dopage dans la phase sodalite fut réalisée grâce au code VASP, comme décrit précédemment. Pour l'étude du dopage, nous avons utilisé les éléments atomiques des colonnes V, VI et VII avec des concentrations de dopants variant entre 1 et 14% (soit toutes les cages remplies). L'influence du dopage sur l'énergie de cohésion fut estimée en premier lieu. Ces énergies par unité de ZnO sont résumées dans le tableau 5.2 pour des concentrations de dopants de 7% (1 cage sur 2 remplie). Un maximum de stabilité est atteint pour le fluor. L'énergie de cohésion de la sodalite dopée peut être plus grande que la sodalite non dopée suivant le dopant utilisé. Cette observation indique que l'utilisation de dopants pourrait faciliter la synthèse de phase sodalite pour ZnO comme tel est le cas pour les clathrates de silicium<sup>51</sup>. Pour ces derniers, la nature de l'interaction entre le dopant et la cage est fondamentale dans le procédé de synthèse. En fait, les impuretés hôtes constituent des barrières stériques conditionnant la croissance en structures cages du réseau. Ces dopants déterminent ainsi la géométrie adoptée par le réseau.

Les propriétés électroniques seront aussi clairement dépendantes de la nature du dopant. La figure 5.13 présente les densités d'états de la sodalite non dopée ainsi que celles de la sodalite dopée avec de l'azote, du chlore et du tellure (candidats au dopage de type p). Dans tous les cas, la concentration en dopants est maintenue proche de 1% [ $N@(\text{ZnO})_{48}$ ,  $\text{Te}@(\text{ZnO})_{48}$  et  $\text{Cl}@(\text{ZnO})_{48}$ ]. Toutes les structures dopées présentent un dopage de type p comme l'illustre la position du niveau de Fermi à 0 eV. La DOS est projetée sur les états des atomes de zinc, d'oxygène et du dopant, ce qui nous permet d'identifier les principales contributions au niveau de Fermi. Dans le cas d'un dopage à l'azote (milieu haut de la figure 5.13), la DOS électronique au niveau de Fermi montre une égale contribution des états électroniques de l'oxygène et de l'azote. Les états du zinc sont quant à eux beaucoup moins présents. Nous ne sommes donc pas en présence d'un dopage classique d'un semi-conducteur, à savoir un simple transfert d'électrons, puisque généralement seuls les états des dopants participent à la DOS au niveau de Fermi. Cela suggère donc une forte hybridation entre le dopant et le réseau. Afin de quantifier cette dernière, nous définissons un ratio d'hybridation comme le rapport entre la DOS électronique projetée sur les états du

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

dopant et la DOS électronique totale du système. Ce ratio est mesuré à l'énergie de Fermi, donc en 0 eV. Une valeur de 0 ou 100% peut être interprétée comme un pur transfert d'électrons du dopant vers les états électroniques du réseau de la sodalite. Cette situation ressemble ainsi à celle d'une impureté de type hydrogène dans un dopage par substitution. A l'inverse une valeur de 50% décrit une forte hybridation entre le dopant et le réseau de la sodalite. Nous avons ainsi calculé la proportion d'états hybridés pour de nombreux dopants différents. Les valeurs reportées dans le tableau 5.2 montrent toutes des taux d'hybridation proches de 50 %, ce qui signifie une forte hybridation des dopants avec la sodalite et donc un type de dopage non conventionnel.

Dopant	Energie de cohésion (eV/ZnO)	Effet Jahn Teller	Taux d'hybridation (cf. texte)	Dimérisation
O	-7,446	Oui	26,1%	Non
F	-7,664	Oui		Non
Cl	-7,439	Non		Non
Br	-7,341	Non		Non
Te	-7,274	Non	43,8%	Non
I	-7,219	Non		Non
H	-7,252	Oui	20,1%	Oui
N	-7,080	Oui	37,8%	Oui
P	-7,187	Oui	47,7%	Oui
S	-7,336	Oui	45,3%	Oui
Se	-7,319	Non	46,9%	Oui
Non dopée	-7.279			

*Tableau 5.2 : Energie de cohésion de ZnO sodalite dopée à 7% et propriétés de la sodalite dopée à 1% incluant un éventuel effet Jahn-Teller, le taux d'hybridation au niveau de Fermi et une éventuelle dimérisation des dopants*

Le cas du chlore est particulier dans le sens où le niveau de Fermi est situé dans la bande de valence. Il s'agit d'un semi-conducteur dégénéré présentant un comportement métallique. La concentration en dopants est donc trop importante et crée une bande de valence partiellement remplie. La figure 5.14 illustre la DOS de la sodalite dopée à l'oxygène pour une concentration proche de 1% ainsi que pour une concentration de 7% (1 cage sur 2 remplie). La sodalite dopée à l'oxygène présente elle aussi un comportement métallique à partir d'une certaine concentration en dopants. De manière générale, toutes les structures ZnO de type sodalite et dopées montrent une situation similaire dès que la concentration en dopants franchit une certaine valeur critique. Ceci est bien connu et se rapproche de la transition de Mott<sup>52</sup> pour le dopage par substitution. L'hybridation est alors très forte et perturbe énormément la DOS au niveau de la bande de valence. Naturellement, la concentration critique dépend de la nature du dopant. Ainsi, seuls les halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) montrent un comportement métallique pour une concentration atomique de dopants « d'à peine » 1%. Des dopages avec des concentrations en dopants moins élevées exigent une taille de maille trop importante pour des temps de calculs prohibitifs

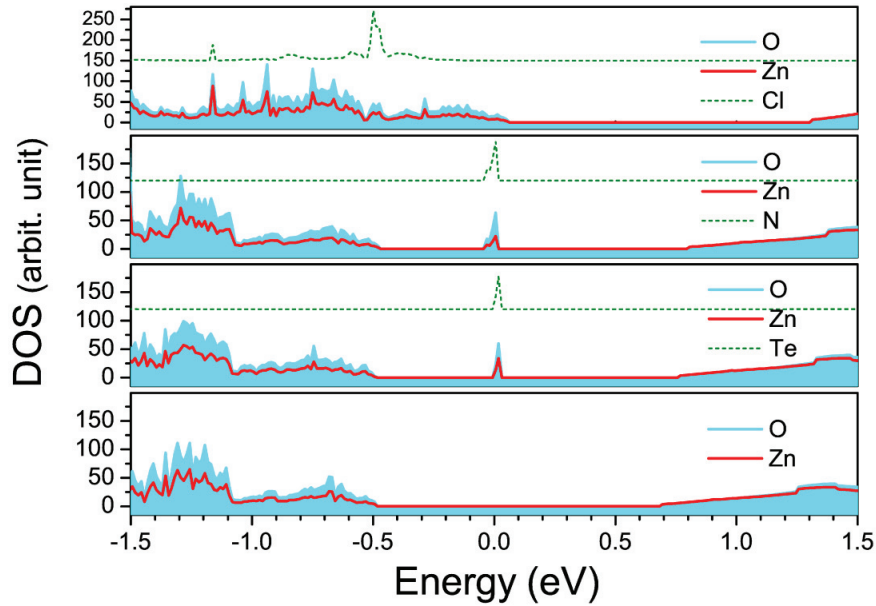


Figure 5.13 : DOS électronique de ZnO sodalite dopée au chlore (haut), à l'azote (milieu haut), au tellure (milieu bas), et non dopée (bas). La concentration atomique en dopants est de l'ordre de 1%. La DOS est projetée sur les états des constituants du système. Le niveau de Fermi est placé à 0 eV. Par besoin de visibilité, la DOS des bandes de conduction a été multipliée par 10, tout comme la contribution de la DOS projetée sur les états du chlore (x5).

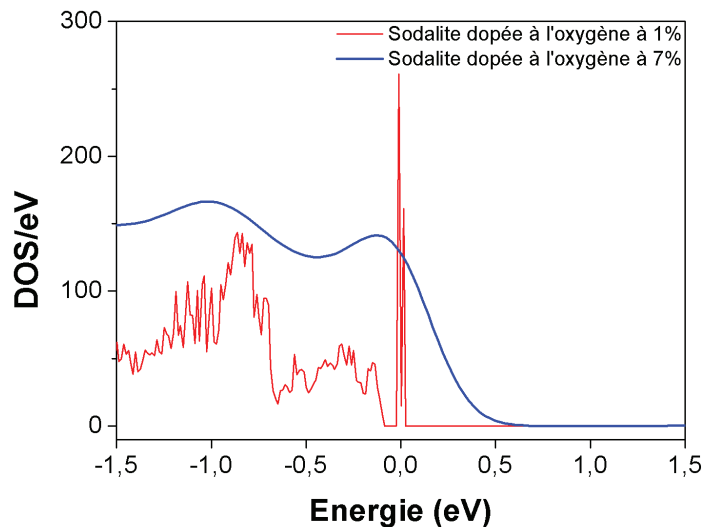


Figure 5.14 : DOS électronique de ZnO sodalite dopée à l'oxygène pour deux concentrations : 1% et 7%. Le matériau est semi-conducteur à faible concentration en dopants et devient dégénéré à forte concentration. Le niveau de Fermi est situé à 0 eV.

L'étude des contraintes induites par le dopage sur le réseau s'avère elle aussi intéressante. Comme précisé dans l'introduction, le dopage endohédrique est intéressant au regard des problèmes de solubilité soulevés par le dopage de substitution. En particulier, le dopage endohédrique permet des concentrations atomiques de l'ordre du pourcent avec peu de contraintes sur le réseau. Par exemple, dans le cas des clathrates de silicium dopés, le réseau n'est que très légèrement modifié<sup>53</sup>. Ceci peut être expliqué par la faible interaction

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

avec le dopant. Celle-ci dépend de la taille de la cage, de la masse atomique des éléments du réseau et de leurs propriétés chimiques (électronégativité, affinité électronique) mais aussi de la compatibilité de la symétrie des orbitales du dopant avec la symétrie de la cage.

La figure 5.15 montre une cage élémentaire d'un réseau de ZnO sodalite dopé à 7% (1 cage sur 2) avec du fluor ou du tellure. Les concentrations de dopants sont donc sans commune mesure avec le dopage par substitution. On constate dans le cas du fluor, un décalage de la position d'équilibre du dopant hors du centre de la cage. Le décalage de la position d'équilibre est un phénomène bien connu dans les structures cage imputable à l'effet Jahn Teller. Cet effet intervient dans les structures possédant un niveau fondamental dégénéré. Les électrons du dopant peuvent en effet se lier au réseau par le biais de plusieurs liaisons équivalentes en raison du grand nombre de symétries de la sodalite. La distorsion géométrique engendrée par l'effet Jahn Teller lèvera cette dégénérescence et diminuera l'énergie totale du système. La position d'équilibre de l'atome de fluor est ainsi décalée de 0,8 Å du centre. Ceci est du même ordre de grandeur que le décalage du dopant de sodium dans les clathrates de silicium  $\text{Na@Si}_{28}^{53}$ . La déformation de la cage et en particulier de la face hexagonale la plus proche du dopant sont remarquables (cf. figure 5.15, à gauche). La cage est désormais un polyèdre déformé avec un diamètre variant entre 6,16 Å et 6,55 Å. A titre de comparaison, le diamètre d'une cage élémentaire de la sodalite non dopée était de 6,34 Å. L'examen de la face hexagonale déformée (cf. insert gauche figure 5.15) nous montre que cette distorsion est due à une répulsion électronique entre les atomes d'oxygène et le dopant. Les atomes de zinc, beaucoup plus lourds et moins sensibles aux répulsions électroniques gardent leurs positions initiales. Cette déformation ressemble fortement aux déplacements atomiques causés par des phonons optiques. Il est possible que ces derniers permettent une meilleure diffusion du dopant à travers une face hexagonale séparant 2 cages. Ceci constitue donc un indice d'un fort couplage électron-phonon entre le dopant et le réseau. Pour des atomes plus lourds, tels que le tellure, l'effet Jahn-Teller disparaît, probablement à cause de l'empêchement stérique. Ceci est confirmé par le diamètre de la sodalite dopée au tellure évalué à 6,47 Å, plus grand que celui de la sodalite non dopée. La cage élémentaire ne montre pas de déformation inhomogène. Bien évidemment, et de manière générale pour tous les dopants, les déformations sont moins importantes lorsque la concentration en dopants diminue.

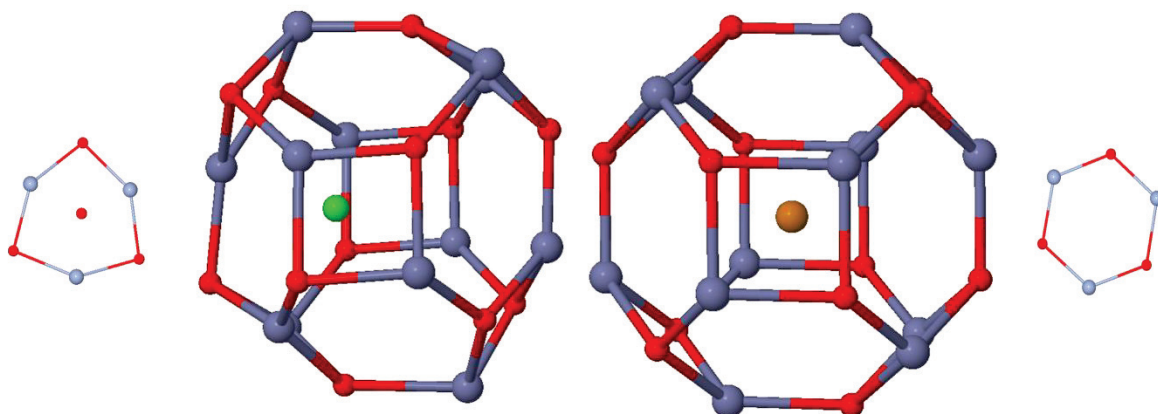


Figure 5.15 : Cage élémentaire d'un réseau de ZnO sodalite dopé à 7% (1 cage sur 2) avec du fluor (gauche) ou du tellure (droite). L'insert à gauche illustre la face hexagonale la plus déformée à cause du fluor. L'insert à droite montre une face hexagonale quelconque, non déformée avec un dopage au tellure

En conclusion, nous avons montré que le dopage de type p était possible dans ZnO en phase sodalite. Le dopage endohédrique à forte concentration induit moins de contraintes que le dopage par substitution. Tous les éléments des colonnes V, VI et VII sont ainsi possibles avec des concentrations atomiques de l'ordre du pourcent. Ce type de dopage peut aussi mener à des comportements métalliques avec une forte densité d'états au niveau de Fermi. La forte interaction de certains dopants avec la cage laisse à penser qu'un fort couplage électron-phonon est possible pour la sodalite ainsi dopée. Un tel couplage fort intervenant dans la supraconductivité, il serait pertinent d'étudier à quelle condition la supraconductivité peut apparaître dans la sodalite ZnO fortement dopée. Par ailleurs, nos observations invalident l'hypothèse d'un « modèle rigide » du réseau dans ZnO sodalite, modèle pourtant correctement applicable dans les clathrates de silicium.

### B. La dimérisation : une menace pour le dopage

Dans la mesure où 2 dopants peuvent se retrouver dans deux cages adjacentes, la question de la dimérisation se pose ainsi que de ses conséquences sur le dopage (nous pouvons faire une analogie avec la transition de Peierls<sup>54</sup>). Nous avons donc placé deux dopants dans deux cages adjacentes et laissé relaxer le système grâce à l'algorithme du gradient conjugué. Pour dimériser, les dopants doivent franchir la face hexagonale les séparant. Afin de minimiser cette barrière énergétique, nous avons mené des simulations avec une concentration en dopants la plus petite possible dans la mesure de nos capacités de calculs soit  $N_2@(ZnO)_{48}$ . En effet, avec un dopage maximal, par périodicité, c'est l'ensemble des dopants qui bougent simultanément, ce qui bien sur augmente considérablement l'énergie de barrière. La figure 5.16 illustre la DOS électronique d'un tel système relaxé dans le cas de dopants tels que le tellure ou l'azote.

Dans le cas du tellure, les dopants restent au centre de la cage et le dopage de type p est maintenu. La situation est opposée pour l'azote. L'un des deux dopants migre et passe par la face hexagonale mitoyenne entre les deux cages pour former une molécule de diazote. Le système est composé de deux sous-systèmes indépendants, à savoir une molécule de diazote d'une part et ZnO sous forme sodalite d'autre part. Ceci est bien mis en évidence par la DOS électronique qui fait apparaître des pics fins dus à l'azote dans la bande de conduction et loin du niveau de Fermi. Le dopage de type p est donc détruit dans cette structure. D'autre part, la distance d'équilibre entre les deux atomes formant la molécule est de 1,11 Å à rapprocher de la longueur de liaison expérimentale de la molécule  $N_2$  de 1,10 Å.

La cage élémentaire comportant la molécule de diazote est nettement moins déformée que la même cage élémentaire comportant un seul atome d'azote, comme illustré ci-dessous. Les diamètres de la cage comportant la molécule varient ainsi entre 6,32 et 6,44 Å contre 6,16 et 6,55 Å pour celle comportant un atome d'azote. A titre de comparaison, le diamètre de la sodalite non dopée est estimé à 6,34 Å. Cette différence de comportement est encore un indice d'un fort couplage électrons-phonons au sein de ce type de structures. Lorsque le dopant devient indépendant du réseau, les contraintes diminuent fortement. La cage comportant une molécule de diazote continue toutefois à présenter une légère déformation inhomogène. Il est donc possible que les deux sous-systèmes ne soient



pas totalement indépendants et que la molécule de diazote soit légèrement liée à ZnO sodalite.

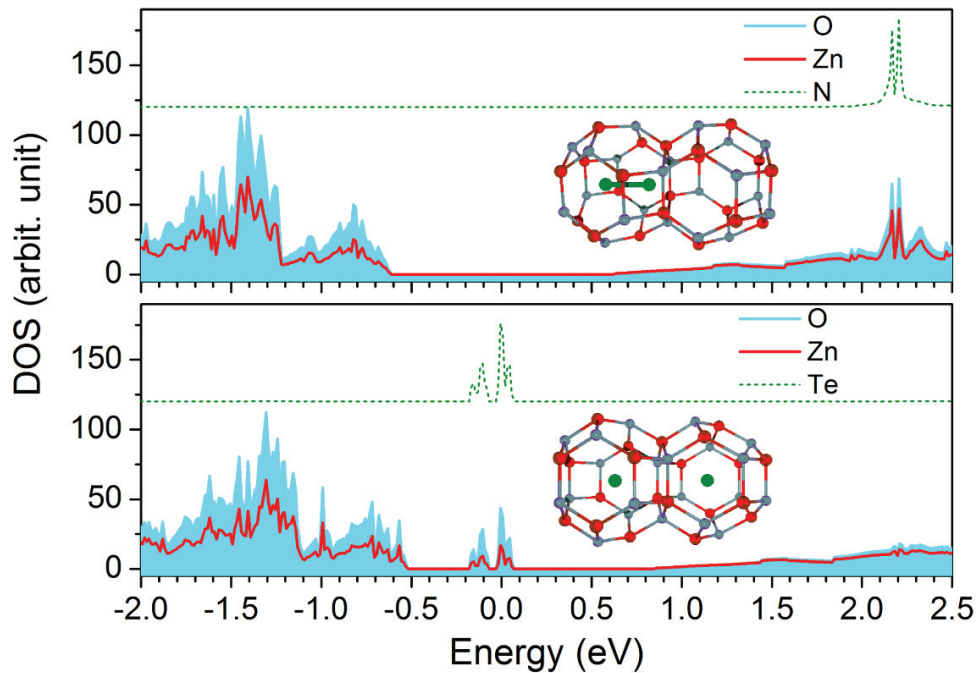


Figure 5.16 : DOS électronique de ZnO sodalite dopée à l'azote et au tellure. La DOS est projetée sur les états des constituants. Le niveau de Fermi est placé à 0 eV. Deux dopants sont placés dans deux cages adjacentes du réseau. La DOS des bandes de conduction a été multipliée par 5 pour la visibilité, tout comme la contribution de l'azote et du tellure. La concentration atomique en dopants est d'environ 2%

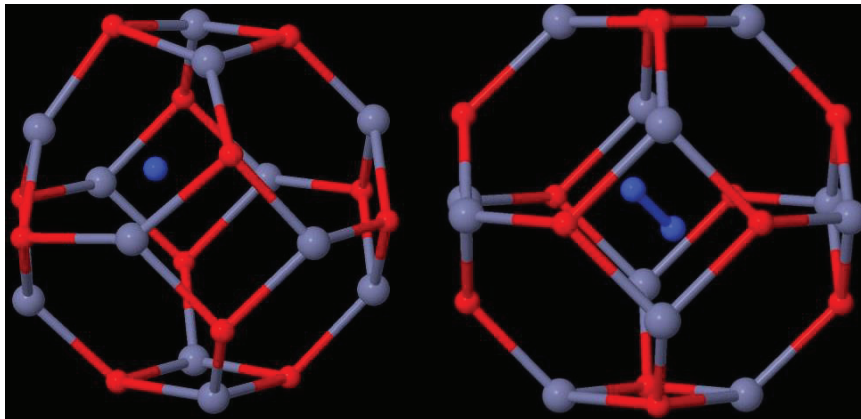


Figure 5.17 : A gauche, cage élémentaire d'un réseau de ZnO sodalite dopée à 1% avec N et contenant un seul dopant. A droite, cage élémentaire d'un réseau de ZnO sodalite dopée à 2% avec N aussi et contenant un dimère de dopants

Cette dimérisation peut être observée pour H, N, P, S et Se. La stabilité d'un dopage de type p avec ces éléments semble donc compromise, à moins de travailler à faible concentration pour éviter leur dimérisation. Au contraire, O, F, Cl, Br, I, Te et Sb ne dimérisent pas et sont donc candidats à un dopage de type p stable.

### C. Critères d'un dopage stable pour la structure sodalite de ZnO

La diffusion atomique des dopants est un paramètre clé à prendre en compte pour prédire la stabilité du dopage. Nous avons donc calculé l'énergie à fournir à un dopant pour franchir une face hexagonale séparant 2 cages. La concentration fut fixée la plus petite possible pour minimiser la barrière énergétique, soit  $N@(ZnO)_{48}$ . Cette énergie est calculée comme la différence entre l'énergie du système relaxé à l'état d'équilibre et celle du système partiellement relaxé où le dopant est maintenu au centre de la face hexagonale séparant 2 cages. L'évolution de cette énergie de barrière en fonction des éléments est représentée en figure 5.18. La gêne stérique est bien sur un argument pour expliquer l'augmentation de l'énergie de barrière à mesure que la taille des atomes augmente. Nous pouvons d'ailleurs le constater pour des éléments d'une même colonne comme O, S et Se. Néanmoins, pour des éléments de la même période, tels que N, O, F, l'énergie de barrière augmente de manière importante, alors que les rayons atomiques restent similaires. Cette énergie de barrière augmente à mesure que la bande p des dopants se remplit. Il faut donc considérer la force de l'interaction entre le dopant et le réseau.

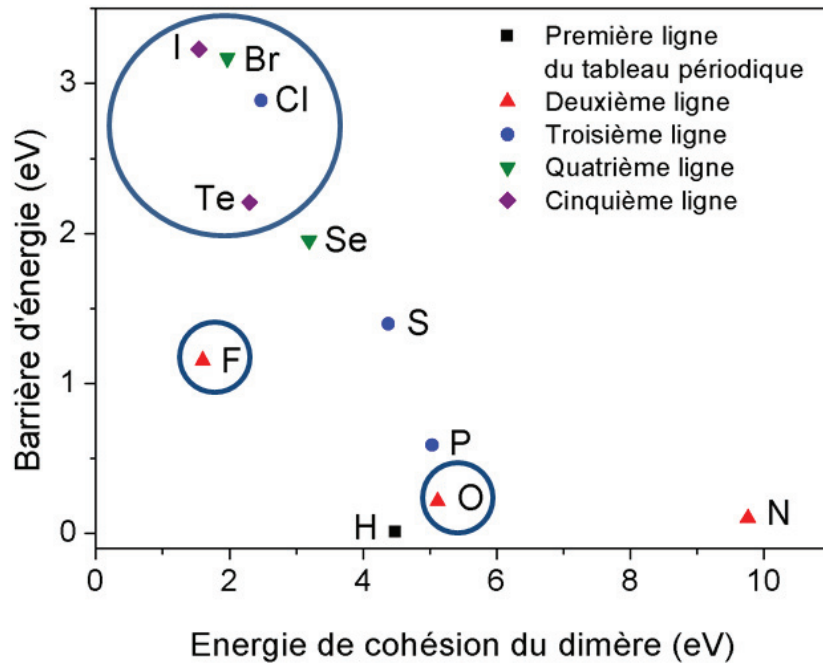


Figure 5.18 : Amplitude de la barrière d'énergie de diffusion au travers d'un hexagone dans ZnO sodalite dopée en fonction de l'énergie de cohésion du dimère de dopants. Les zones encerclées identifient les éléments qui ne dimérisent pas. Chaque symbole correspond à une différente ligne de la table périodique.

Nous pouvons supposer que cette interaction est d'autant plus robuste que l'électronégativité du dopant et donc sa réactivité est importante. Typiquement, plus sa configuration électronique se rapproche de celle d'un gaz rare, plus l'interaction sera forte et plus la barrière d'énergie sera importante.

Cette énergie de barrière n'est pas le seul paramètre important pour déterminer la stabilité d'un dopage. Il est en effet clair que l'énergie de cohésion du dimère formé joue un rôle. Plus celle-ci est grande et plus l'attraction entre les deux dopants sera importante. Ce

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

---

nouveau paramètre constitue l'axe des abscisses du graphique sur la figure ci-dessus. Nous constatons que les éléments qui ne dimérisent pas (cerclés) correspondent à ceux qui montrent une grande énergie de barrière avec une faible énergie de cohésion de dimère. Ces deux critères permettent de décrire la stabilité du dopage de type p. Le cas de l'oxygène est néanmoins une exception étant donné qu'il présente une forte énergie de cohésion et une faible énergie de barrière. Ceci peut être lié à la propension de l'oxygène pour former des composés surstœchiométriques stables du type peroxyde  $\text{ZnO}_2$ .

Nous pouvons constater que la barrière d'énergie est très importante pour chacun des dopants (de l'ordre de la centaine de meV à l'eV). Nous pourrions en conclure que la diffusion atomique des dopants est impossible dans ce réseau. Cependant, le même calcul a été réalisé dans un réseau de clathrates de silicium de type II avec un dopant de sodium ( $\text{Na@Si}_{34}$ ). Ce type de clathrate est connu expérimentalement comme étant le seul à permettre une diffusion des dopants sous chauffage. Comme détaillé en partie I, ce réseau particulier comporte deux types de cages, à savoir  $\text{Si}_{20}$  et  $\text{Si}_{28}$ . La diffusion des dopants ne peut s'opérer qu'à travers les cages  $\text{Si}_{28}$ . L'énergie de barrière calculée est de 2,14 eV, donc comparable aux valeurs calculées dans ZnO sodalite. Cette valeur semble aussi incompatible avec une quelconque diffusion atomique thermique, et va à l'encontre des observations expérimentales. Les phonons du réseau et leur couplage avec le dopant jouent donc certainement un rôle prépondérant dans la diffusion atomique pour abaisser cette barrière énergétique.

En conclusion, nous donnons deux critères importants permettant de prédire la stabilité du dopage de type p dans ZnO sodalite. L'énergie de barrière ainsi que l'énergie de cohésion du dimère de dopants permettent d'identifier O, F, Cl, Br, I, Te et Sb (non représenté) comme de potentiels dopants stables pour cette structure.

## VI. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le concept de dopage endohédrique bien connu et maîtrisé dans les clathrates de silicium pour le tester dans de nouvelles phases de ZnO. Nous avons choisi de nous intéresser à la phase sodalite de ZnO puisque d'une part, il s'agit de la plus simple et la plus symétrique des structures cages connues, et d'autre part certains travaux ont déjà établi sa stabilité énergétique et sa possible présence dans des nanostructures. Néanmoins notre étude reste généralisable à d'autres structures cages, où les avantages du dopage endohédrique persistent. Une étude systématique d'autres structures cages représente un travail de longue haleine mais reste intéressant. En s'appuyant sur les possibilités offertes par la DFT, mais aussi d'une autre technique plus puissante telle que l'approximation GW, nous avons caractérisé les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la phase sodalite de ZnO. La méthode GW nous permet en outre de prédire un gap direct en  $\Gamma$  dans l'UV, ce qui est prometteur pour d'éventuelles applications opto-électroniques, sous réserve que les transitions optiques soient permises. Nous avons montré que le dopage de type p est réalisable dans cette phase à condition cependant que les dopants ne dimérisent pas. Nous proposons deux critères pour prédire ce comportement. L'étude des déformations des cages contenant les dopants semble indiquer un fort couplage électrons-phonons. L'étude de la supraconductivité dans ces structures,

pour laquelle un fort couplage électron-phonon est nécessaire constitue donc une perspective naturelle de ce travail. Par ailleurs, l'étude du couplage entre les modes de phonon du réseau et les états électroniques se révélera sans doute intéressante pour comprendre les mécanismes de diffusion atomique des dopants au sein de ces structures cages et constitue une autre perspective de travail.

### VII. Bibliographie

1. Hong, H. *et al.* Cancer-Targeted Optical Imaging with Fluorescent Zinc Oxide Nanowires. *Nano Lett.* **11**, 3744–3750 (2011).
2. Chu, S. *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 506–510 (2011).
3. Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. & Yang, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.* **4**, 455–459 (2005).
4. Özgür, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
5. Zwijnenburg, M. A., Illas, F. & Bromley, S. T. Apparent Scarcity of Low-Density Polymorphs of Inorganic Solids. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 175503 (2010).
6. Kulkarni, A. J., Zhou, M., Sarasamak, K. & Limpijumnong, S. Novel Phase Transformation in ZnO Nanowires under Tensile Loading. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 105502 (2006).
7. Morgan, B. J. Preferential stability of the d-BCT phase in ZnO thin films. *Phys. Rev. B* **80**, 174105 (2009).
8. Carrasco, J., Illas, F. & Bromley, S. T. Ultralow-Density Nanocage-Based Metal-Oxide Polymorphs. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 235502 (2007).
9. Yamanaka, S. Silicon clathrates and carbon analogs: high pressure synthesis, structure, and superconductivity. *Dalton Trans.* **39**, 1901 (2010).
10. Connétable, D. *et al.* Superconductivity in Doped  $sp^3$  Semiconductors: The Case of the Clathrates. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247001 (2003).
11. Tse, J. S. *et al.* Structural Principles and Amorphouslike Thermal Conductivity of Na-Doped Si Clathrates. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 114–117 (2000).
12. Kawaguchi, T., Tanigaki, K. & Yasukawa, M. Silicon Clathrate with an f-Electron System. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3189–3192 (2000).
13. Adams, G. B., O'Keeffe, M., Demkov, A. A., Sankey, O. F. & Huang, Y.-M. Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures. *Phys. Rev. B* **49**, 8048–8053 (1994).
14. San-Miguel, A. *et al.* High Pressure Behavior of Silicon Clathrates: A New Class of Low Compressibility Materials. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5290–5293 (1999).
15. San-Miguel, A. *et al.* Pressure stability and low compressibility of intercalated cagelike materials: The case of silicon clathrates. *Phys. Rev. B* **65**, 054109 (2002).
16. Stradi, D., Illas, F. & Bromley, S. T. Prospective Role of Multicenter Bonding for Efficient and Selective Hydrogen Transport. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 045901 (2010).
17. Wang, B., Wang, X. & Zhao, J. Atomic Structure of the Magic (ZnO)<sub>60</sub> Cluster: First-Principles Prediction of a Sodalite Motif for ZnO Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **114**, 5741–5744 (2010).
18. Dmytruk, A. *et al.* ZnO clusters: Laser ablation production and time-of-flight mass spectroscopic study. *Microelectron. J.* **40**, 218–220 (2009).
19. Liu, Z. *et al.* Low-density nanoporous phases of group-III nitrides built from sodalite cage clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8186–8198 (2013).
20. Hoppe, R., Seipp, E. & Baier, R. New metal oxides of the family Am[(TO)q]: AlMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and AlZn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (A = K, Rb). *J. Solid State Chem.* **72**, 52–57 (1988).

21. Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. (Cambridge University Press, 2004).
22. Anderson, D. G. Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations. *J ACM* **12**, 547–560 (1965).
23. Gonze, X. Towards a potential-based conjugate gradient algorithm for order-N self-consistent total energy calculations. *Phys. Rev. B* **54**, 4383–4386 (1996).
24. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
25. Gonze, X. A brief introduction to the ABINIT software package. *Z. Für Krist.* **220**, (2005).
26. Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Mol. Phys.* **17**, 197–204 (1969).
27. Soler, J. M. *et al.* The SIESTA method for *ab initio* order- *N* materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
28. Slater, J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.* **51**, 846–851 (1937).
29. Marcus, P. M. Variational methods in the computation of energy bands. *Int. J. Quantum Chem.* **1**, 567–588 (1967).
30. Fuchs, M. & Scheffler, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67–98 (1999).
31. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
32. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
33. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
34. Bruneval, F. Echange et Corrélation dans la Structure Electronique des Solides, du Silicium à l'Oxyde Cuivreux: Approximation GW et au-delà. (2005). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00125779>>
35. Gross, E. K. U., Runge, E. & Heinonen, O. *Many-Particle Theory*. (Adam Hilger, 1991).
36. Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.* **139**, A796–A823 (1965).
37. Shishkin, M. & Kresse, G. Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B* **75**, 235102 (2007).
38. Bruneval, F., Vast, N. & Reining, L. Effect of self-consistency on quasiparticles in solids. *Phys. Rev. B* **74**, 045102 (2006).
39. Hybertsen, M. S. & Louie, S. G. First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418–1421 (1985).
40. Hedin, L. On correlation effects in electron spectroscopies and the GW approximation. *J. Phys. Condens. Matter* **11**, R489 (1999).
41. Friedrich, C., Müller, M. C. & Blügel, S. Band convergence and linearization error correction of all-electron GW calculations: The extreme case of zinc oxide. *Phys. Rev. B* **83**, 081101 (2011).
42. Stankovski, M. *et al.*  $G^0W^0$  band gap of ZnO: Effects of plasmon-pole models. *Phys. Rev. B* **84**, 241201 (2011).
43. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
44. Polak, E. *Computational Methods in Optimization: A Unified Approach*. (Academic Press, 1971).
45. Vogel, D., Krüger, P. & Pollmann, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **52**, R14316–R14319 (1995).
46. Weaire, D. & Phelan, R. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces. *Philos. Mag. Lett.* **69**, 107–110 (1994).

## Chapitre 5 : Dopage de type p dans ZnO

---

47. Vidal, J., Trani, F., Bruneval, F., Marques, M. A. L. & Botti, S. Effects of Electronic and Lattice Polarization on the Band Structure of Delafossite Transparent Conductive Oxides. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136401 (2010).
48. Vidal, J., Botti, S., Olsson, P., Guillemoles, J.-F. & Reining, L. Strong Interplay between Structure and Electronic Properties in  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ : A First-Principles Study. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 056401 (2010).
49. Trani, F., Vidal, J., Botti, S. & Marques, M. A. L. Band structures of delafossite transparent conductive oxides from a self-consistent GW approach. *Phys. Rev. B* **82**, 085115 (2010).
50. Harrison, W. A. *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. (Dover Publications, 1989).
51. Kasper, J. S., Hagenmuller, P., Pouchard, M. & Cros, C. Clathrate Structure of Silicon  $\text{Na}_8\text{Si}_46$  and  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  ( $x < 11$ ). *Science* **150**, 1713–1714 (1965).
52. Smelyansky, V. I. & Tse, J. S. The electronic structure of metallo-silicon clathrates  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  ( $x = 0, 4, 8, 16$  and  $24$ ). *Chem. Phys. Lett.* **264**, 459–465 (1997).
53. Tournus, F. *et al.* Guest displacement in silicon clathrates. *Phys. Rev. B* **69**, 035208 (2004).
54. Peierls, R. E. *More Surprises in Theoretical Physics*. (Princeton University Press, 1991).





**Conclusion générale et perspectives**





La LECBD, comme méthode de synthèse physique, présente l'intérêt d'obtenir des nanoparticules sans ligand, stœchiométriques et d'une excellente qualité cristalline. Ceci est primordial pour produire des nanosources de lumière UV individuelles avec un rendement quantique important. D'autre part, l'absence de ligands permet de remonter aux propriétés intrinsèques de nanoparticules, tant à l'échelle individuelle que dans leurs assemblées. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes assigné trois objectifs principaux qui correspondent à autant de verrous scientifiques concernant les propriétés de nanostructures de ZnO.

En premier lieu, nous avons cherché à comprendre les mécanismes d'auto-organisation de nanoparticules de ZnO au sein de films minces. Une nanostructuration remarquable a été mise en évidence en DRX et en microscopie électronique à haute résolution. L'étude DRX a démontré la présence de deux types de population au sein des films minces, à savoir des nanoparticules « briques » initialement produites par la LECBD d'une taille de 5 à 6 nm, mais aussi de larges domaines cristallins d'une vingtaine de nanomètres. La microscopie électronique à haute résolution a, quant à elle, permis d'identifier la nature de l'auto-organisation comme relevant du collage orienté. On estime qu'environ 50% des surfaces cristallines observées proviennent d'un collage orienté. L'origine de ce mécanisme fait encore débat dans la littérature et deux hypothèses ont été avancées : les interactions dipolaires conséquences du très important dipôle de maille présent dans ZnO, ou l'annihilation des surfaces instables. L'observation dans la littérature de structures anisotropes issues d'un collage préférentiel le long de l'axe c de la wurtzite corroborait l'hypothèse des interactions dipolaires. Néanmoins, le collage orienté a généralement été étudié dans des milieux colloïdaux et l'influence des ligands est encore mal comprise. Des travaux expérimentaux et théoriques sur PbSe et TiO<sub>2</sub> soutenaient plutôt la deuxième hypothèse. Nous avons donc proposé une expérience pour tester l'hypothèse des interactions dipolaires. Les nanoparticules de ZnO ont été déposées sous l'influence d'un champ électrique pour aligner leurs dipôles de maille. Les échantillons résultant ont été étudiés statistiquement en microscopie électronique en transmission. L'efficacité du collage orienté n'a cependant pas montré de différences, ce qui a permis d'écarter définitivement l'hypothèse des interactions dipolaires et par voie de conséquence d'assurer l'importance du rôle des surfaces libres. Par suite, notre expérience permet d'illustrer l'influence des ligands sur le collage orienté. Un contrôle sélectif des surfaces passivée par des ligands peut permettre un contrôle spatial de l'auto-organisation par collage orienté. Cela ouvre des perspectives fascinantes mais qui seront très difficilement exploitables par LECBD. En revanche, l'amélioration des techniques actuelles de synthèse colloïdale laissent entrevoir des progrès significatifs dans cette voie. Nous avons aussi montré que les degrés de liberté des nanoparticules sont importants pour améliorer l'efficacité du collage orienté. En déposant des nanoparticules sur du graphène, nous avons ainsi observé qualitativement des structures issues du collage orienté en plus grande quantité et de taille plus importante. En perspective à ce travail, il est naturel d'imaginer déposer des nanoparticules sur des substrats de nature différente pour relier de manière plus précise l'influence des propriétés de diffusivité du substrat sur l'efficacité du collage orienté.

Le collage orienté conditionne bien entendu les propriétés de luminescence des films minces synthétisés. Nos échantillons présentent une luminescence excitonique non confinée, ce qui indique que l'essentiel de la luminescence provient de structures issues du

collage orienté. Grâce à une étude en température, nous avons pu identifier les différentes contributions présentes dans le spectre de photoluminescence. Nos films minces montrent entre autres, deux excitons liés dont un lié aux états de surface. Cette étude nous a permis par ailleurs de constater l'importance des défauts de stœchiométrie sur la forme du spectre de luminescence et en particulier sur la proportion entre excitons libres et liés. Dans un environnement sous-stœchiométrique et donc probablement riche en centres extincteurs, il est compréhensible que la proportion des excitons libres dans le spectre optique diminue au profit des excitons liés. Par ailleurs, les films synthétisés montrent une grande hétérogénéité de la luminescence excitonique à température ambiante à l'échelle micrométrique. Une technique originale combinant un dispositif STEM-HAADF et un module de cathodoluminescence a permis de révéler la survivance des excitons liés à haute température ainsi qu'une forte hétérogénéité de la luminescence à l'échelle nanométrique. En se basant sur nos précédentes observations d'un film mince non stœchiométrique, nous avançons l'hypothèse que cette hétérogénéité provient de variations de la stœchiométrie et de la qualité cristalline des nanoparticules « briques ». Dans un futur proche, nous projetons de mener une étude combinant STEM, cathodoluminescence et analyse EDX pour confirmer cette hypothèse.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse et à la caractérisation de particules individuelles, monodisperses en masse. Il s'agit d'un point crucial pour mener des observations spectroscopiques précises sur des objets bien définis. En particulier, une seule étude de la littérature ayant tenté l'étude de particules de ZnO individuelles, toutes les propriétés de tels objets individuels (spectre intrinsèque, comportement dynamique...) sont inconnues. Notre approche a consisté en l'étude de particules de masse identique en concentration de plus en plus faible, pour se ramener progressivement à l'étude de particule unique (ou plus exactement de N particules identiques reproduisant N fois le comportement d'une particule). Si la sélection en masse nous permet d'obtenir des agrégats à nombre d'atomes constant, il est en revanche plus délicat d'établir une équivalence entre tri en masse et tri en taille. La technique de déviation quadripolaire nous permet certainement de sélectionner une taille moyenne de nanoparticules mais leur morphologie est un paramètre difficilement contrôlable. Du fait de la nature réfractaire de ZnO, les nanoparticules présentent des structures de plus en plus ramifiées à mesure que leur masse augmente, ce que nous avons vérifié par microscopie électronique. Il est donc difficile d'obtenir une bonne homogénéité de la forme des particules.

La microscopie confocale s'est révélée très utile pour l'observation de nanoparticules isolées triées en masse. Nous avons pu observer une collection de 50 nanoparticules, ce qui constitue actuellement l'état de l'art. Néanmoins, la grande diversité de morphologies élargit de manière inhomogène les spectres de photoluminescence et complique la déduction des propriétés de luminescence d'une particule unique. Le tri en taille de nanoparticules plus petites, avec une moindre ramification, pourrait remédier à ce problème d'hétérogénéité à condition que le rendement de luminescence ne se dégrade pas trop avec la réduction de taille. Il est donc primordial d'améliorer l'efficacité quantique des nanoparticules pour remonter aux propriétés d'une particule unique.

Nous avons ainsi tenté d'améliorer leur rendement en les passivant en matrice. Néanmoins l'influence de la matrice sur leurs propriétés de photoluminescence reste une

inconnue et nous empêche toute interprétation claire des spectres obtenus. Grâce aux observations menées sur des films épais, nous avons toutefois montré qu'il est possible de multiplier l'intensité des signaux par 100 en travaillant à basse température. Le développement d'un banc de microscopie confocale fonctionnant à basse température est donc une ouverture très intéressante de ce travail dans la quête du signal d'une particule unique. Bien que la particule unique n'ait pas été atteinte, cette étude a permis la comparaison des propriétés de luminescence entre des nanoparticules isolées, triées en masses et des films minces nanostructurés et marque une étape importante vers l'obtention de paramètres intrinsèques des particules uniques de ZnO.

Nous nous sommes intéressés en dernier lieu au problème du dopage de type p dans ZnO en explorant les possibilités offertes par le dopage endohédrique. Bien connu dans les clathrates de silicium, ce type de dopage n'est pas limité par des problèmes de solubilité des dopants. Ces problèmes sont au contraire très critiques pour ZnO en phase wurtzite. D'autre part, le dopage des clathrates de silicium leur confère d'intéressantes propriétés supraconductrices et thermoélectriques. Nous avons choisi la structure sodalite pour étudier ce type de dopage dans ZnO. Il s'agit premièrement de la plus simple et la plus symétrique des structures cages connues, et d'autre part certains travaux ont déjà établi sa stabilité énergétique et sa possible présence dans des nanostructures. Néanmoins notre étude reste généralisable à d'autres structures cages, où les avantages du dopage endohédrique persistent. Le dopage d'autres structures cages de ZnO, encore plus stables que la phase sodalite, telle que la structure BCT constitue d'ailleurs une perspective d'ouverture. Grâce à la DFT et la méthode GW, nous avons pu mettre en évidence que ZnO sous forme sodalite possède une structure de bande intéressante avec un gap dans l'UV et direct en  $\Gamma$ . Cela motive donc des applications opto-électroniques et justifie notre intérêt pour cette structure. Nous avons aussi montré que le dopage de type p est réalisable à condition cependant que les dopants ne dimérisent pas. Nous proposons deux critères pour prédire ce comportement. Par ailleurs, ZnO sodalite fortement dopé peut montrer un comportement métallique avec une forte densité d'états au niveau de Fermi. De plus, l'étude des déformations des cages contenant les dopants semble indiquer un fort couplage électrons-phonons. Ces deux observations constituent donc une base suffisante pour s'intéresser aux propriétés de supraconductivité dans ces matériaux, ce qui constitue bien sur une perspective de travail. Comprendre les mécanismes de couplage phonons-électrons pour remonter aux mécanismes de diffusion atomique dans les structures cages en général constitue aussi une ouverture de ce travail de thèse. Si de telles propriétés sont prédites, notre travail justifierait et alimenterait l'intérêt de la communauté pour synthétiser à grande échelle ZnO en structure cage nanométrique.

Cette thèse a aussi donné lieu à de fructueuses collaborations dont je n'ai pas parlé dans ce manuscrit mais que je souhaiterais évoquer. Notamment, une étude sur la mise sous haute pression de nos films nanostructurés de ZnO a permis l'observation une transition de phase entre la phase wurtzite et rocksalt de ZnO. Contrairement au cas du massif, la phase rocksalt reste présente dans nos échantillons lors d'un retour à pression normale. Cette étude a nourri une collaboration avec les Dr. Lucas Piot et Denis Machon de l'équipe PLECE de l'ILM à l'université de Lyon 1 pour comprendre l'influence des défauts dans les nanoparticules de ZnO sur les mécanismes de transition de phase.

Le domaine énergétique est aussi intéressé par l'utilisation de ZnO nanométrique pour le water-splitting ou encore les cellules photovoltaïques. Pour ce type d'applications, les défauts peuvent jouer un rôle intéressant. Ainsi, une fois les propriétés intrinsèques de ZnO connues, il est important de pouvoir les adapter aux applications souhaitées grâce à une ingénierie des défauts appropriée. Ceci a donné lieu à une collaboration avec le Dr. Alexandra Apostoluk de l'INL à l'INSA de Lyon pour intégrer des nanoparticules de ZnO de qualité volontairement dégradée dans des cellules solaires. Cette étude originale permet d'évaluer l'efficacité du « down-shifting » des nanoparticules de ZnO pour l'optimisation de la conversion d'énergie solaire.



# Annexe A : Le couplage de Frölich

---

Les phonons ont une place importante dans le spectre optique de ZnO. Spécialement présents dans les semi-conducteurs II-VI, un exciton peut se recombinaison en émettant un photon et un phonon. Il est intéressant de comprendre l'origine de ce couplage électron-phonon avec un modèle simple. Prenons donc un réseau périodique ionique dans lequel on insère une charge. L'énergie  $W_0$  des vibrations du réseau peut s'écrire comme

$$W_0 = \frac{1}{2} m \dot{Q}^2 + \frac{1}{2} m f \quad (\text{A.1})$$

avec  $Q$  une coordonnée normale et  $f/m$  décrivant le carré de la fréquence angulaire de vibration d'un mode. L'ajout d'une charge peut être perçu comme une force de rappel supplémentaire perturbatrice due aux interactions coulombiennes. L'équation se transforme ainsi de cette manière.

$$W_0 = \frac{1}{2} m \dot{Q}^2 + \frac{1}{2} f \tilde{Q}^2 - \frac{1}{2} \frac{F^2}{f} \quad (\text{A.2})$$

Physiquement, cela signifie que la position d'équilibre des ions est modifiée d'une quantité  $F/f$  avec une énergie de relaxation de  $W_R = F^2/2f$ . Il existe plusieurs types de couplage dans les matériaux : déformation-potentiel, piézo-électrique ou interaction de Frölich, ce dernier étant très présent dans les matériaux ioniques. En raison de sa nature iono-covalente, le couplage électron-phonon n'est pas négligeable pour ZnO. Le mécanisme sous-jacent est celui de Frölich, commun à tous les semi-conducteurs polaires. Le principe est simple (cf. figure A.1) et repose sur l'existence d'un champ électrique créé par les plans atomiques polaires mis en mouvement par un phonon longitudinal optique. Ce champ électrique agit alors sur les porteurs de charge du matériau et modifie leur énergie. Le schéma montre bien que ce couplage est plus efficace dans le cas d'un phonon LO qu'un phonon TO. Le polaron est une quasi-particule qui décrit le mouvement d'une charge dans un réseau ionique ainsi que le couplage avec ce dernier. La charge déforme ainsi le réseau lors de sa propagation à travers ce dernier. Ceci se manifeste par une augmentation de la masse de la charge, induisant un ralentissement de sa propagation à travers le réseau. On peut faire l'analogie avec un corps se déplaçant dans un milieu visqueux. Le mécanisme de Frölich est bien quantifié par une constante appelée constante de couplage du polaron  $\alpha$ .

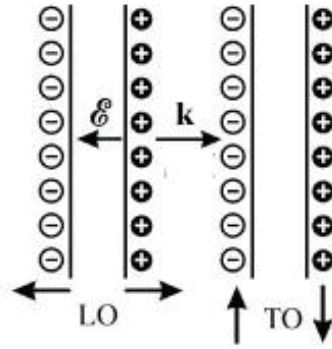


Figure A.1 : modes de vibration LO et TO dans un cristal polaire : le champ électrique créé par le phonon longitudinal va modifier l'énergie des charges dans le réseau. L'effet est quasi nul pour un phonon transverse.

Cette quantité est donc directement reliée à la polarisation du réseau ionique lors du passage de la charge et peut s'exprimer comme<sup>1</sup>:

$$\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_p} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{\hbar\omega_{LO}} \quad (\text{A.3})$$

$r_p$  est appelé rayon du polaron,  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_s$  correspondent respectivement à la constante diélectrique à haute fréquence (pour décrire la polarisation du nuage électronique) et statique (qui tient compte des polarisations ioniques et électroniques). Cette quantité donnera donc une estimation de l'importance du couplage de Frölich et donc de l'importance du couplage électron-phonon.  $\alpha$  pour ZnO est estimé à 1.19<sup>2</sup>. On pourra comparer cette valeur avec la constante de couplage du polaron dans d'autres semi-conducteurs.

Semiconductor		$\alpha_e$	$\alpha_h$	$E_g$ (eV)
Ge		0	0	(i) 0.745 ( $T = 0$ K)
Si		0	0	(i) 1.17 ( $T = 0$ K)
GaAs	III-V	0.03		1.519 ( $T = 0$ K)
GaP		0.13		(i) 2.35 ( $T = 0$ K)
GaN		0.4-0.5		3.49 ( $T = 0$ K)
CdTe	II-VI	0.39		1.606 ( $T = 4.2$ K)
CdSe		0.46		1.829 ( $T = 80$ K)
CdS		0.65		2.583 ( $T = 4.2$ K)
ZnS		0.71		3.78 ( $T = 19$ K)
AgBr	I-VII	1.6	2.8	(i) 2.7 ( $T = 4.2$ K)
AgCl		1.86	-	(i) 3.3 ( $T = 4.2$ K)
TlBr		2.05	3.2	(i) 2.663 ( $T = 4.2$ K)

Figure A.2 : Constantes de couplage du polaron  $\alpha_e$  (électron-polaron) et  $\alpha_h$  (trou-polaron) et la largeur de bande interdite pour plusieurs semi-conducteurs. (i) indique un gap indirect

Cette constante n'est pas sans rappeler le facteur de Huang-Rhys. Pour illustrer celui-ci, considérons un réseau ionique et traçons le diagramme énergétique de ce réseau en fonction de la position d'équilibre des atomes (figure A.3).

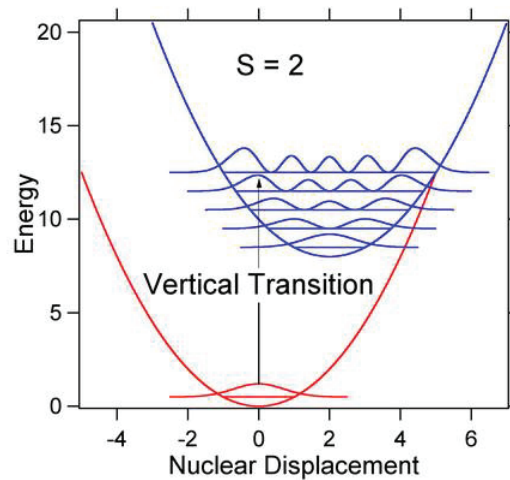


Figure A.3 : Représentation schématique des énergies des états fondamentaux et excités en fonction des coordonnées nucléaires

Par le biais d'un photon incident suffisamment énergétique et de la création d'un exciton, l'état fondamental se transforme en état excité avec une nouvelle position d'équilibre (cf figure A.3). L'excitation est verticale car le temps d'absorption du photon ( $10^{-15}$  s) est très petit devant le temps caractéristique de relaxation du réseau ( $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  s). Ceci est décrit par le principe de Franck-Condon. L'électron peut ensuite relaxer vers le minimum de la nouvelle bande des états excités, grâce aux phonons. Cette énergie de relaxation  $E_r$  peut aussi s'écrire comme  $E_r = S\hbar\omega$ . Le paramètre sans dimension  $S$  est appelé facteur de Huang-Rhys et représente le nombre moyen de phonons émis durant cette phase de relaxation. Il est donc fortement corrélé à la constante de couplage électron-phonon.

## Bibliographie

1. Pelant, I. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. (Oxford University Press, 2012).
2. Imanaka, Y., Oshikiri, M., Takehana, K., Takamasu, T. & Kido, G. Cyclotron resonance in n-type ZnO. *Phys. B Condens. Matter* **298**, 211–215 (2001).



# Annexe B : Intérêts applicatifs des nanostructures

---

Le développement des techniques de synthèse de nanoparticules a ouvert la voie à de nouvelles et excitantes possibilités. Les nanofils et nano ceintures retiennent ainsi particulièrement l'attention des chercheurs avec un nombre gigantesque de publications à leur sujet. Il est donc intéressant d'illustrer les uniques et nouvelles propriétés électriques, optoélectroniques, à émission de champ, mécaniques, et thermiques de nanofils individuels.

## L'électroluminescence

Le dopage de type p dans ZnO reste un verrou technologique pour la faisabilité de jonctions p n. Il est cependant possible de construire des LED grâce aux hétérojonctions. Des LED ont ainsi été fabriquées grâce à des nanofils de ZnO dopés n disposés sur des films de GaN dopés p<sup>1-3</sup>. Des électrodes posées sur les extrémités complètent le système. Un tel système permet de réaliser de l'électroluminescence. Ce phénomène est utilisé dans les dispositifs à rétro éclairage pour les affichages à cristaux liquides, mais aussi dans les panneaux d'avertissement, les gilets de sécurité, le balisage aéronautique, les éclairages de bâtiment publics...

Les publications peuvent être cependant contradictoires<sup>4</sup> et les applications encore loin d'être à portée de main. ZnO est en effet un matériau qui peut montrer des comportements très différents d'une synthèse à une autre ou avec des conditions expérimentales différentes. Les mécanismes sous-jacents ne sont malheureusement pas encore bien compris.

## L'effet laser

L'effet laser a aussi été très étudié dans les nanostructures de ZnO. La limite de diffraction varie en  $1/\lambda^2$ , augmentant alors considérablement les limites de résolution. L'intérêt est bien entendu de pouvoir stocker une plus grande densité d'information sur les supports actuels. GaN est d'ailleurs largement utilisé pour ces mêmes propriétés dans les nouvelles générations de DVD (HD DVD, Blue Ray). Cependant, la recherche de matériaux à plus bas coûts, avec de plus grandes puissances de sorties et de plus petites longueurs d'ondes motivent les études sur ZnO. Des systèmes utilisant l'effet « random-lasing » ont ainsi vu le jour mais restent instable, avec une faible puissance de sortie et une divergence prononcée du faisceau<sup>5-8</sup>. Récemment, une étude a cependant démontré un effet laser stable dans un système constitué d'un film de ZnO dopé n et de nanofils de ZnO dopés p à l'antimoine<sup>9</sup>.

## Les cellules solaires

Les cellules solaires à pigments photosensibles (aussi appelées Dye-sensitized solar cell ou cellule de Grätzel) représentent une alternative prometteuse aux technologies photovoltaïques de par leur faible coût et la facilité de leur élaboration. Dans ce dispositif, la lumière solaire excite un électron d'un pigment photosensible. Un électrolyte assure le remplacement instantané de l'électron excité ce qui permet à ce dernier d'être transféré sur des particules semi-conductrices (TiO<sub>2</sub> ou ZnO). Collecté par une électrode, l'électron crée alors un courant dans un circuit extérieur pour revenir au sein du système par une deuxième électrode. Le rendement est malheureusement encore très faible<sup>10</sup>.

## Les nano capteurs

Le ratio surface/volume des nanoparticules est d'une grande utilité pour la fabrication de nano capteurs. La géométrie des nanofils et nano ceintures est particulièrement adaptée à ces applications. Leur conductance peut ainsi varier drastiquement à la moindre perturbation chimique de leur surface. Quelques molécules de gaz peuvent ainsi modifier leurs propriétés diélectriques à leur surface et ainsi leur conductance. Cette propriété en fait de fantastiques capteurs à l'échelle moléculaire. Des nanostructures de ZnO ont ainsi été utilisées pour fabriquer des capteurs à l'éthanol et l'ammoniac<sup>11,12</sup>, des capteurs de pH intra cellulaires pour la biologie<sup>13</sup> et des capteurs électrochimiques<sup>14</sup>. De par son gap de 3,37 eV ZnO est aussi un très bon candidat à la photo détection d'ultraviolet<sup>15,16</sup>.

## Intérêt biologique

Les nanoparticules sont aussi prometteuses pour des applications biologiques et médicinales. Certains chercheurs ont par exemple noté un intérêt à utiliser des nanoparticules de ZnO pour tuer sélectivement des cellules cancéreuses<sup>17</sup>. Elles ont démontré une forte propension à tuer sélectivement des cellules cancéreuses de type T (28-35x comparé à des cellules normales). ZnO à l'état massif est aussi connu pour son activité anti-microbienne. Celle-ci est décuplée à l'échelle nanométrique comme l'illustre de récentes publications. Les résultats observés sont très prometteurs pour des applications médicinales. Ces nanoparticules pourraient par exemple recouvrir les outils chirurgicaux.

## Photocatalyse

Intéressés par les applications des nanoparticules de ZnO à la photocatalyse, certains chercheurs ont établi leur activité photocatalytique pour la décomposition du colorant Orange II en solution aqueuse sous irradiation UV<sup>18</sup>. Après chauffage à 700 °C, les nanoparticules ont montré une bonne activité photocatalytique de ce composé. Ils ont aussi montré l'absence de dégradation photochimique des nanoparticules lors de la décomposition d'agents chimiques de guerre comme le gaz moutarde par exemple.



La photocatalyse peut aussi potentiellement être utilisée dans le domaine énergétique avec le water-splitting par exemple<sup>19</sup> (cf. figure x). Sous irradiation UV, les nanoparticules créent une paire électron-trou laquelle va catalyser la transformation de  $H^+$  en  $H_2$  et de  $H_2O$  en  $O_2$ . Le large ratio surface/volume des nanoparticules est un avantage important pour la catalyse.

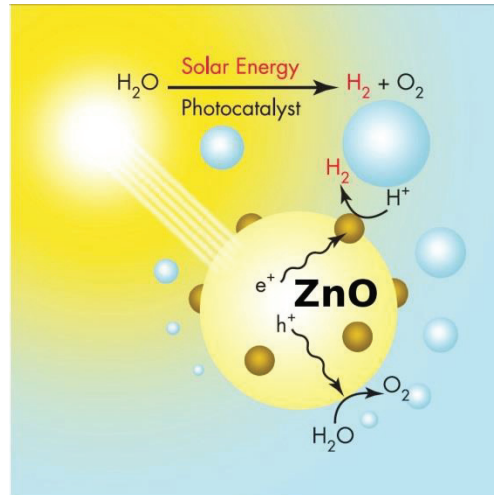


Figure B.1 : illustration schématique du principe du water-splitting : un catalyseur (nanoparticule de ZnO) est utilisé pour décomposer  $H_2O$  en  $H_2$  et  $O_2$ .

## Intérêt cosmétique

En plus de toutes les applications citées plus haut, les nanoparticules de ZnO peuvent avoir intérêt considérable pour les crèmes de protection UV. La lumière du soleil est en effet constituée d'UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) et UV-C (250-290 nm). Les UV-A sont considérés comme les plus dangereux puisque 100 fois plus intenses que les UV-B. Du fait de son large gap, les nanoparticules de ZnO sont des candidates idéales pour absorber et diffuser les ultra-violets. Leur pouvoir diffusif est cependant moins élevé que les nanoparticules de  $TiO_2$ , et présentent en plus une activité photocatalytique potentiellement nocive pour les autres constituants des crèmes solaires. Certains chercheurs ont cependant réussi à réduire leur activité photocatalytique en les recouvrant d'une couche de silice<sup>19</sup>.

## Bibliographie

1. Kim, D. C., Han, W. S., Kong, B. H., Cho, H. K. & Hong, C. H. Fabrication of the hybrid ZnO LED structure grown on p-type GaN by metal organic chemical vapor deposition. *Phys. B Condens. Matter* **401–402**, 386–390 (2007).
2. Gao, H., Yan, F., Li, J., Zeng, Y. & Wang, J. Synthesis and characterization of ZnO nanorods and nanoflowers grown on GaN-based LED epiwafer using a solution deposition method. *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, 3654 (2007).
3. Park, W. I. & Yi, G.-C. Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN. *Adv. Mater.* **16**, 87–90 (2004).

4. Djurišić, A. B., Ng, A. M. C. & Chen, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191–259 (2010).
5. Ma, X. *et al.* Room temperature electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO nanorod arrays on Si. *Opt. Express* **17**, 14426–14433 (2009).
6. Liang, H. K., Yu, S. F. & Yang, H. Y. Directional and controllable edge-emitting ZnO ultraviolet random laser diodes. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 101116–101116–3 (2010).
7. Zhu, H. *et al.* Low-Threshold Electrically Pumped Random Lasers. *Adv. Mater.* **22**, 1877–1881 (2010).
8. Chu, S., Olmedo, M., Yang, Z., Kong, J. & Liu, J. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 181106–181106–3 (2008).
9. Chu, S. *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 506–510 (2011).
10. Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. & Yang, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.* **4**, 455–459 (2005).
11. Wan, Q. *et al.* Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654–3656 (2004).
12. Fan, Z. & Lu, J. G. Gate-refreshable nanowire chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123510–123510–3 (2005).
13. Al-Hilli, S. M., Willander, M., Öst, A. & Strålfors, P. ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements. *J. Appl. Phys.* **102**, 084304–084304–5 (2007).
14. Willander, M. *et al.* Zinc oxide nanowires: controlled low temperature growth and some electrochemical and optical nano-devices. *J. Mater. Chem.* **19**, 1006–1018 (2009).
15. Lao, C. S. *et al.* Giant Enhancement in UV Response of ZnO Nanobelts by Polymer Surface-Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12096–12097 (2007).
16. Soci, C. *et al.* ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. *Nano Lett.* **7**, 1003–1009 (2007).
17. Rasmussen, J. W., Martinez, E., Louka, P. & Wingett, D. G. Zinc Oxide Nanoparticles for Selective Destruction of Tumor Cells and Potential for Drug Delivery Applications. *Expert Opin. Drug Deliv.* **7**, 1063–1077 (2010).
18. Houšková, V. *et al.* Zinc Oxide Prepared by Homogeneous Hydrolysis with Thioacetamide, Its Destruction of Warfare Agents, and Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. A* **111**, 4215–4221 (2007).
19. Wegner, K., Ly, H. C., Weiss, R. J., Pratsinis, S. E. & Steinfeld, A. In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 55–61 (2006).

# Annexe C : Synthèse de nanoparticules de ZnO

---

Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour ZnO et leurs variantes sont nombreuses. Nous décrirons ainsi une synthèse physique et une chimique à savoir l'ablation laser et la synthèse hydrothermale.

## Déposition par ablation laser

La technique PLD est connue depuis maintenant de longues années. Elle est utilisée pour synthétiser des films minces et des nanoparticules de haute qualité dans un environnement contrôlé (vide secondaire ou pression partielle d'un gaz inerte ou réactif). Le principe est simple : un laser (typiquement nanoseconde avec une énergie de l'ordre de 20 mJ) est focalisé pour sublimer et ioniser une partie d'une cible d'un matériau choisi (en l'occurrence ZnO). Cette ablation laser produit une plume plasma lumineuse prenant naissance sur la cible. Le matériau sublimé est alors recueilli sur un substrat placé de manière appropriée et sur lequel le matériau se condense pour former des nanoparticules<sup>1</sup> et des films minces<sup>2</sup>. Malgré le large éventail d'applications de cette technique (synthèse de supraconducteurs, applications médicales, industrie du textile), les processus fondamentaux rentrant en jeu ne sont pas encore bien compris et retiennent l'attention d'une partie de la communauté scientifique.

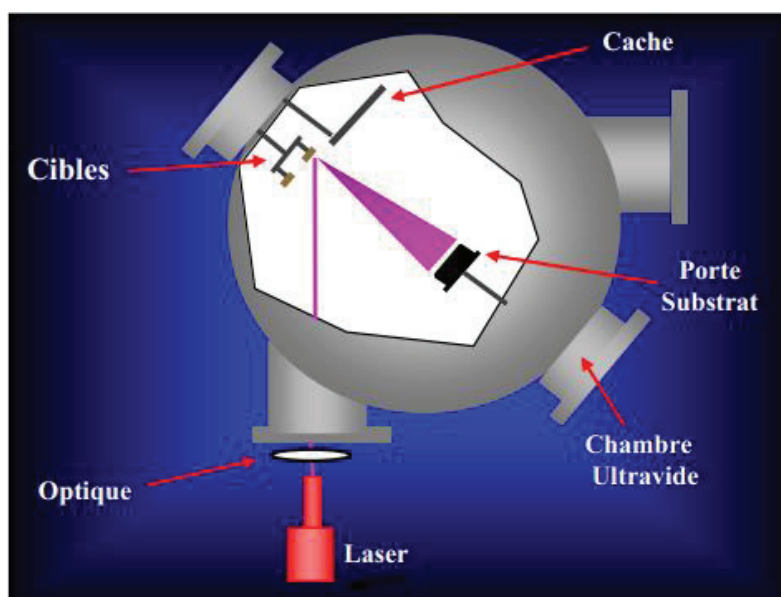


Figure C.1 : Schéma de principe d'un banc de PLD<sup>3</sup>

Le matériau vaporisé issu de la plume plasma contient des entités neutres et ionisées. Cette plume s'étend rapidement depuis la surface de la cible (vitesse typique

autour de  $100 \text{ cm.s}^{-1}$ ) et la formation des nanoparticules et des films minces se fait par condensation sur un substrat. En pratique, la situation est cependant bien plus complexe, avec un grand nombre de variables affectant les propriétés des nanoparticules comme les caractéristiques du laser utilisé (intensité, longueur d'onde, temps de pulse), la pression partielle du gaz dans la chambre (inerte ou réactif comme le dioxygène pour améliorer la stœchiométrie de ZnO), la température du substrat et la distance entre la cible et le substrat.

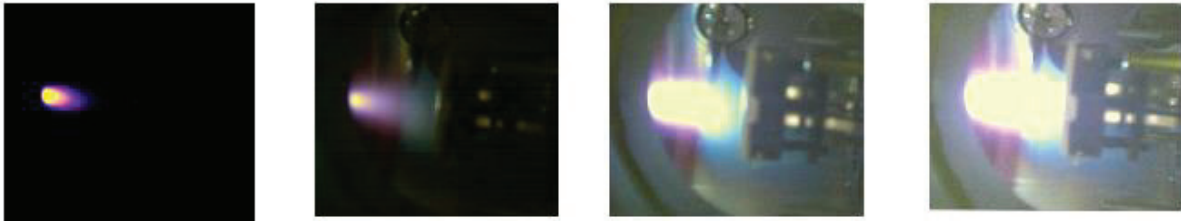


Figure A.2 : Observation de la plume plasma<sup>3</sup>

Les avantages de la PLD sur d'autres techniques de synthèse peuvent être résumés par premièrement, la facilité avec laquelle les nanoparticules synthétisées présentent la même stœchiométrie que la cible initiale. Ceci est très intéressant pour synthétiser des matériaux avec des compositions délicates pour la supraconductivité par exemple<sup>4</sup>. Deuxièmement, les vitesses de dépôt obtenues sont relativement élevées. Enfin, il est possible de faire varier la pression et la nature des gaz réactifs lors de la synthèse, pour obtenir facilement des matériaux multicouches. La grande énergie cinétique des constituants ablatés permet aussi une grande mobilité des atomes de surface, et donc une cristallisation accessible à plus basse température que d'autres procédés en voie chimique ( $500^\circ\text{C}$ ). Ceci est particulièrement intéressant pour synthétiser des nanoparticules de ZnO enrobées dans des matériaux sensibles à la température.

Malgré ses attraits, la PLD présente tout de même un certain nombre d'inconvénients limitant ses applications industrielles. La plume plasma par exemple, est hautement directionnelle. L'épaisseur des dépôts sera ainsi fortement anisotrope. La synthèse s'accompagne de la formation incontrôlable de gouttelettes micrométriques, ce qui est absolument rédhibitoire pour une production industrielle de films minces composés de nanoparticules de taille définie. Enfin, les processus mis en jeu ne sont pas bien compris, ce qui contraint à de très longues optimisations du processus pour chaque nouveau matériau.

Les deux premiers problèmes ont cependant étant partiellement résolus. Pour lutter contre l'anisotropie, il est par exemple possible de bouger le substrat de façon appropriée durant la déposition. Les gouttes micrométriques, quant à elles, peuvent être limitées en utilisant des filtres à vitesse (bien que contraignants), en créant deux plumes plasmas croisées ou encore en effectuant une déposition hors de l'axe principal.

Cette méthode permet aussi de synthétiser des nanotubes de ZnO sans utilisation de catalyseur<sup>5</sup>.

## Croissance en solution

Les croissances en solution peuvent être classées en méthodes hydrothermales (l'eau est utilisée comme solvant), solvothermales (autres solvants) ou électrodéposition (utilisation d'un champ électrique pendant la déposition). Cependant la méthode hydrothermale est la plus commune (même si la synthèse par électrodéposition permet un meilleur taux de dépôt de l'ordre du micromètre par heure). Une croissance hydrothermale typique nécessite de l'eau et de l'éthylenediamine. Le pH de cette mixture est généralement ajusté et constitue un paramètre important pour la future morphologie des nanoparticules. Au solvant, est ajouté de l'acétate de zinc déshydraté sous forte agitation. La quantité ajoutée dépend du pH souhaité. Des pastilles d'hydroxyde de sodium sont ensuite ajoutées pour faire remonter le pH à la valeur souhaitée. Il est généralement nécessaire de chauffer le mélange (autour de 100°C) durant quelques heures. Le refroidissement de la solution par la suite donne lieu à une précipitation des nanoparticules d'oxyde zinc, lesquelles doivent être lavées et séchées. Les nanoparticules peuvent présenter différentes morphologies suivant la concentration en éthylenediamine dans la solution, le pH après ajout de l'acétate de zinc déshydraté et celui après ajout de l'hydroxyde de sodium. Il est ainsi possible d'obtenir des nanoparticules, des nano-fleurs ou encore des nanotubes comme l'illustre la figure A.3.

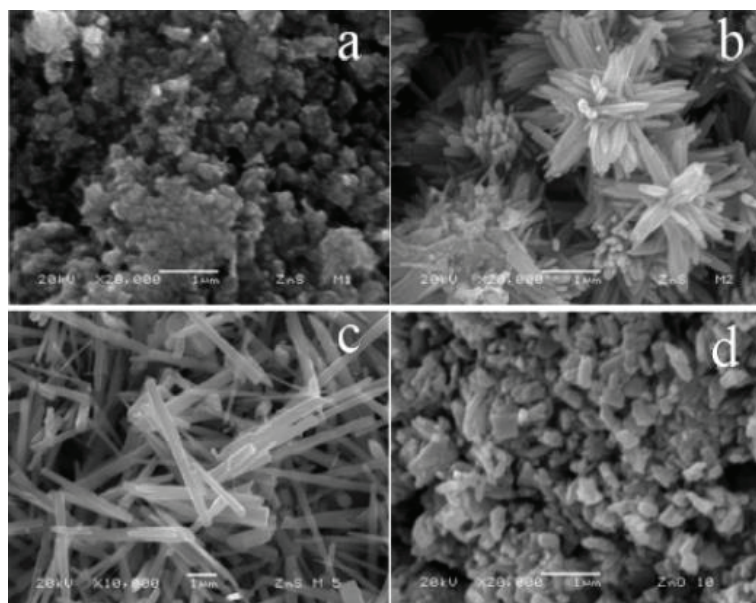


Figure A.3 : Illustration de différentes morphologies accessibles par la méthode hydrothermale : a) Nanoparticules de 125 nm, b) Nano-fleurs, c) Nanotubes homogène de 2,5 µm de long et 170 nm de diamètre, d) Mélange de morphologies (nanotubes, nanoparticules, plaquettes)<sup>6</sup>

L'influence du pH permet de jouer sur la solubilité en zinc, sur les propriétés des interfaces ainsi que les charges de surface. Ces conditions de croissance affectent aussi la morphologie et les propriétés optiques<sup>7</sup> La fabrication de nano colonnes de ZnO utilise aussi généralement du nitrate de zinc et de l'hexaméthylentétramine<sup>8</sup>, mais il est aussi possible d'utiliser simplement de la poudre de zinc et de l'eau<sup>9</sup>. La réaction se fait par chauffage. Le solvant utilisé, la nature et la concentration des précurseurs, les surfactants, la température de chauffage et le temps de réaction sont alors autant de paramètres pour contrôler la morphologie et les propriétés optiques des nanoparticules.

Toutes les structures issues de ces synthèses en solution montrent une luminescence dans le jaune orange qui est ainsi attribuée à un excès de zinc, laquelle peut être largement diminuée par oxydation du zinc à 200°C<sup>10</sup>. Un recuit sous atmosphère d'oxygène permet généralement d'améliorer la qualité cristalline des échantillons et leurs propriétés optiques.

D'autres structures telles que les formes prismatiques, florales ou encore des nano-plaquettes<sup>11</sup> peuvent être obtenues en utilisant des surfactants.

## D'autres synthèses

La déposition par vapeur chimique de nanostructures de ZnO dans un fourneau tubulaire est une des méthodes de croissance les plus utilisées. Très simplement, une source de zinc est chauffée à une certaine température (celle-ci dépend bien sûr de la source utilisée) et un substrat est placé perpendiculairement au flux d'évaporation. Les sources de zinc peuvent être variées et chacune avoir leurs avantages. L'acétylacétonate de zinc hydraté permet ainsi une température d'évaporation basse et la formation de nanocolonnes sans utiliser de catalyseur<sup>12</sup>. De manière générale, la morphologie et les propriétés des nanostructures obtenues dépendent énormément de la géométrie du système, de la température d'évaporation, de la nature de la source<sup>13,14</sup>. Tous ces paramètres conditionnent ainsi un aspect critique : la sursaturation des réactifs en phase vapeur. La dépendance de la sursaturation sur la morphologie obtenue est illustrée en figure 1.22. L'énergie de surface est l'autre paramètre essentiel de cette synthèse, nous en discuterons dans le paragraphe suivant.

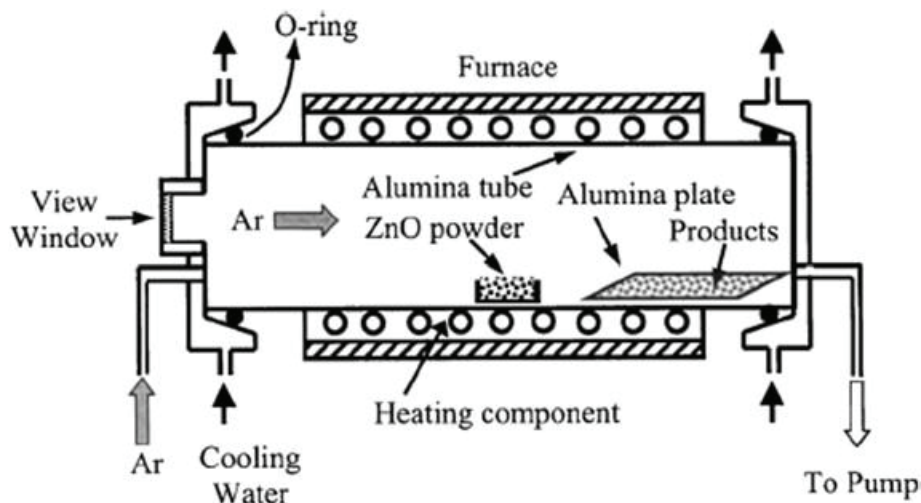


Figure 1.21 : Schéma de principe de croissance dans un fourneau tubulaire<sup>15</sup>



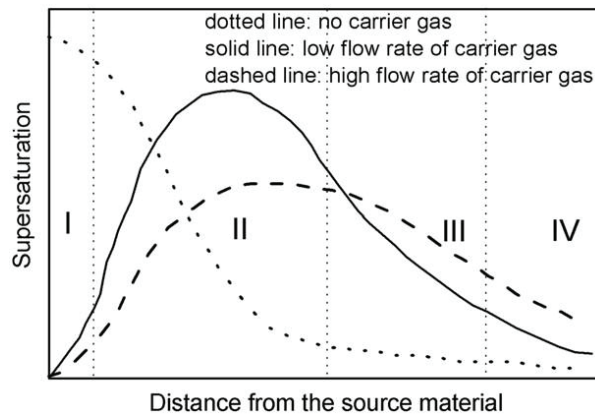


Figure 1.22 : Illustration de la sursaturation en fonction de la distance entre et le substrat. Les régions I, II, III, IV correspondent à la formation de micro colonnes, nano plateaux, nano ceintures et nanofils respectivement <sup>16</sup>

Il est aussi possible de fabriquer des nanofils alignés avec cette méthode grâce à l'utilisation de catalyseurs. Le mécanisme classique de croissance des nanofils est la VLS (Vapeur-liquide-solide). Une gouttelette d'un catalyseur dissout les précurseurs en voie gazeuse lesquels vont réagir ensemble. La taille du nanofil dépend alors de la taille de la gouttelette. Cette dernière reste sur le dessus du nanofil et la croissance se fait par le bas à la température eutectique de l'alliage tant que l'apport en dioxygène et en zinc est maintenu.

L'énergie de surface des facettes des nanoparticules est bien entendu un critère important pour déterminer la morphologie des nanostructures. Certaines surfaces de ZnO sont en effet polaires (constituées d'atomes de zinc ou d'oxygène) et donc instables. Ces dernières sont donc plus propices à adsorber les molécules de gaz nécessaires à la croissance. La cinétique de croissance modifiée par les conditions expérimentales permet alors un panel impressionnant de structures. Il est possible ainsi de citer les nanoanneaux, synthétisés par un procédé VS (Vapor Solid) à l'aide d'impuretés d'Indium.

D'autres techniques sont utilisées comme l'oxydation de films de zinc à l'air (ref 79 growth) ou les dépôts utilisant des sels fondus. Cette dernière permet d'ailleurs d'obtenir des nano ceintures d'une longueur inégale de l'ordre du mm<sup>17</sup>. La molecular beam epitaxy, la déposition sol-gel, l'électrospinning, la pyrolyse en spray sont des techniques tout aussi intéressantes pour synthétiser des agrégats de ZnO.

## Bibliographie

1. Nag, N. *et al.* A Novel Approach to Synthesis and Characterization of Biocompatible ZnO Nanoparticles. *MRS Online Proc. Libr.* **1138**, null–null (2008).
2. Zhao, J. *et al.* Epitaxial growth of ZnO thin films on Si substrates by PLD technique. *J. Cryst. Growth* **280**, 455–461 (2005).
3. Eric\_Vinod\_SANDANA\_Ecole\_Polytechnique\_EDX\_447.pdf.
4. High Temperature Superconductor Film PLD ApplPhysLett\_57\_1805.pdf.
5. Sun, Y., Fuge, G. M. & Ashfold, M. N. R. Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 21–26 (2004).

6. Journal of Physical Chemistry B Volume 109 issue 32 2005 [doi 10.1021%2Fjp052496i] Pal, U.; Santiago, P. -- Controlling the Morphology of ZnO Nanostructures in a Low-Temperature Hydrothermal Process.pdf.
7. Tay, C. B., Chua, S. J. & Loh, K. P. Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods on substrates pre-coated with ZnO nanoparticles. *J. Cryst. Growth* **311**, 1278–1284 (2009).
8. Greene, L. E. *et al.* General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Lett.* **5**, 1231–1236 (2005).
9. Shah, M. A. ZINC OXIDE NANORODS PREPARED AT LOW TEMPERATURES WITHOUT CATALYST. *Mod. Phys. Lett. B* **22**, 2617–2621 (2008).
10. De la Rosa, E. *et al.* Controlling the Growth and Luminescence Properties of Well-Faceted ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8489–8495 (2007).
11. Wu, Q. *et al.* Amino Acid-Assisted Synthesis of ZnO Hierarchical Architectures and Their Novel Photocatalytic Activities. *Cryst. Growth Des.* **8**, 3010–3018 (2008).
12. Wu, J.-J. & Liu, S.-C. Catalyst-Free Growth and Characterization of ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9546–9551 (2002).
13. Terasako, T. & Shirakata, S. ZnO Nanowires Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as Source Materials and Their Growth Mechanisms. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1410–L1413 (2005).
14. Yao, B. D., Chan, Y. F. & Wang, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 757–759 (2002).
15. Lu, W. & Lieber, C. M. Semiconductor nanowires. *J. Phys. Appl. Phys.* **39**, R387–R406 (2006).
16. Djurišić, A. B., Ng, A. M. C. & Chen, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191–259 (2010).
17. Wang, W. Z. *et al.* Aligned Ultralong ZnO Nanobelts and Their Enhanced Field Emission. *Adv. Mater.* **18**, 3275–3278 (2006).

# Annexe D : Les mécanismes de croissance

---

Les propriétés structurales des nanoparticules dépendent du système et des paramètres expérimentaux. Leur forme peut être dictée à la fois par la thermodynamique en minimisant les énergies de surface, et par la cinétique de croissance. Si la cinétique prédomine, alors la forme sera déterminée par les taux de croissance des différents plans cristallins. A l'inverse, si la thermodynamique est maîtresse, la forme est donnée par la minimisation des énergies de surface. La surface est alors prédite par la construction de Wulff.

## Théorie thermodynamique

Le modèle thermodynamique le plus cité sur la morphologie des nanoparticules reste le théorème de Gibbs-Wulff. Cette théorie suggère que la forme d'une nanoparticule est conditionnée par les énergies de surface. La morphologie finale est donnée par la configuration de plus basse énergie libre avec une faible énergie de surface. Gibbs définit la quantité

$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j A_j \quad (D.1)$$

comme celle à minimiser avec  $\gamma_j$  et  $A_j$  la tension de surface et l'aire de la face  $j$  de la nanoparticule.  $\Delta G_i$  représente l'écart en énergie entre un cristal réel composé de  $i$  molécules avec une surface définie et la même configuration de  $i$  molécules dans un cristal de taille infinie. Après minimisation, on obtient la relation

$$\frac{h_j}{\gamma_j} = cste \quad (D.2)$$

$h_j$  représente la longueur du vecteur normal à la face  $j$  et dont l'origine se situe au centre du nanocristal et l'extrémité sur la surface  $j$ .

La morphologie finale de la nanoparticule peut donc être obtenue par la construction de Wulff. Ce modèle est cependant limité puisqu'il ne permet pas de prévoir une quelconque évolution de forme. Il ne pourra pas non plus s'appliquer aux situations où la cinétique joue un rôle prépondérant.

## La maturation d'Ostwald

Le grossissement des nanoparticules peut être induit par l'attraction de monomères à leur surface par des forces diffusives, phénomène généralement nommé maturation d'Ostwald<sup>1-3</sup>. Lifshitz, Slyozov et Wagner ont développé une approche mathématique pour décrire ce mécanisme par le biais de la théorie LSW, dans laquelle la diffusion des particules et les réactions se déroulant en surface représentent les étapes limitantes. Comme évoqué précédemment, la concentration locale de particules sphériques en solution de rayon  $r$  est donnée, à l'équilibre par

$$\ln S = \ln \left( \frac{C(r)}{C^0} \right) = \frac{2\gamma V_m}{k_B T r} \quad (D.3)$$

Une différence de concentrations locales dans la solution, dues à des variations de la courbure des nanoparticules, va induire un gradient de concentration et donc un transport de matière des zones de haute concentration vers les basses concentrations. En considérant les termes de premier ordre, on obtient

$$C_r = C_\infty \exp \left( \frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r} \right) \approx C_\infty + \left( \frac{2\gamma V_m C_\infty}{RT} \frac{1}{r} \right) \quad (D.4)$$

Le flux d'espèces en solution vers cette particule de rayon  $r$  peut s'exprimer par la loi de Fick en géométrie sphérique et dans l'approximation d'une longueur caractéristique de diffusion bien supérieure au rayon de la particule avec

$$J = -D(4\pi r^2) \left( \frac{C_b - C_r}{r} \right) = -D4\pi r \left( C_b - C_\infty - \frac{2\gamma V_m C_\infty}{RT} \frac{1}{r} \right) \quad (D.5)$$

avec  $D$ , le coefficient de diffusion,  $C_b$  la concentration en soluté. D'après l'équation de conservation de la masse, on a aussi

$$J = \frac{1}{V_m} \frac{dV}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (D.6)$$

Par intégration, on obtient une loi de croissance avec

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = Kt \quad (D.7)$$

$\bar{r}$  est le rayon moyen de la particule,  $\bar{r}_0$  le rayon initial de la particule et  $K$  une constante. La diffusion d'Ostwald est donc déterminée par une cinétique bien particulière et mesurable.

## Modèle des monomères et modèle de l'adhésion sélective

Pour la croissance des nanoparticules en solution, certains chercheurs<sup>4</sup> ont mis en évidence que la solubilité des cristaux augmente à mesure que leur taille diminue. Ceci va jouer un rôle important dans la cinétique de croissance des nanocristaux. Après formation des premiers nanocristaux, deux situations peuvent se présenter. Premièrement, à mesure que la concentration en monomères diminue (dû à une nucléation rapide et intense), la solution va devenir sous saturée pour les nanocristaux les plus solubles donc les plus petits et sursaturée pour les plus gros. Ceci est d'ailleurs illustré en figure D.1

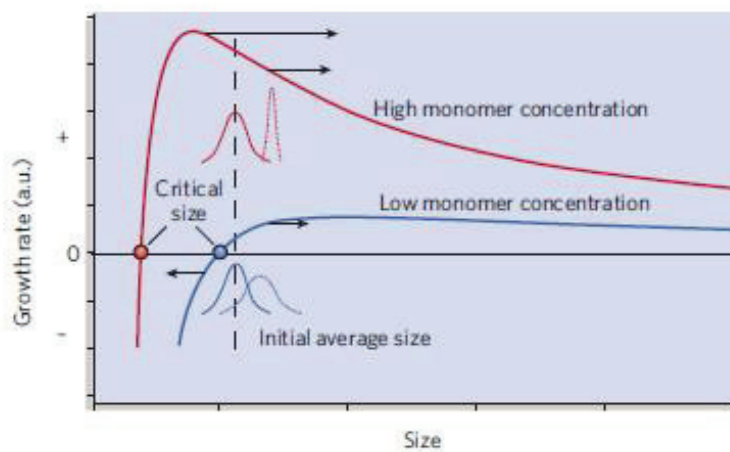


Figure D.1 : Evolution schématique du taux de croissance des nanoparticules en fonction de leur taille et de la concentration en monomères.<sup>5</sup>

Le rayon critique augmente à mesure que la concentration en monomère diminue. Le taux de croissance devient alors négatif pour les plus petits nanocristaux. Ces derniers vont alors stopper leur augmentation en taille et même la diminuer (dissolution) à l'inverse des plus gros qui continuent leur croissance. Ce phénomène est possible grâce au mûrissement d'Ostwald, et va élargir la distribution de taille des nanocristaux. Une telle croissance est lente (faible concentration en monomères), et bien que se faisant à l'équilibre thermodynamique, conduit à des distributions larges. Ce régime de croissance est appelé « defocusing regime »

A l'inverse l'expérimentateur peut choisir de réinjecter des précurseurs pour augmenter brutalement la concentration en monomères. La taille critique en deçà de laquelle le taux de croissance est négatif devient beaucoup plus faible comme l'illustre la courbe bleue de la figure D.1. De ce fait, toute la distribution de taille des nanocristaux se situe sur la partie décroissante de la courbe. Tous les nanocristaux vont donc grossir. Comme l'illustre la figure D.1 cette pente négative illustre simplement que le taux de croissance est plus élevé pour les petits nanocristaux que pour les gros (il est nécessaire d'incorporer beaucoup d'atomes aux plus gros pour les faire grossir). La distribution de taille va ainsi s'affiner. C'est le « focusing regime ».

Si la cinétique permet de modifier une distribution de taille, qu'en est-il de la forme ? Certains chercheurs ont remarqué qu'en se plaçant au-delà du « focusing » regime, donc pour de hautes concentrations en monomères, il était possible d'obtenir une très grande variété de formes différentes comme des colonnes, des disques, des tétrapodes, pyramides... Le taux de croissance d'une facette de nanoparticule évolue exponentiellement avec l'énergie de surface. En se plaçant donc dans des régimes largement contrôlés par la cinétique (donc à forte concentration en monomères), les surfaces de haute énergie croissent plus rapidement que les autres. Le contrôle cinétique de la morphologie peut être largement ajusté grâce à l'adhésion sélective. Ce principe fait appel au concept d'échange de ligands et permet, pendant la synthèse, de greffer un certain type de ligands sur certaines facettes du nanocristal. Il est ainsi possible de faire varier les énergies de surface relatives et donc les taux de croissance des différentes facettes.

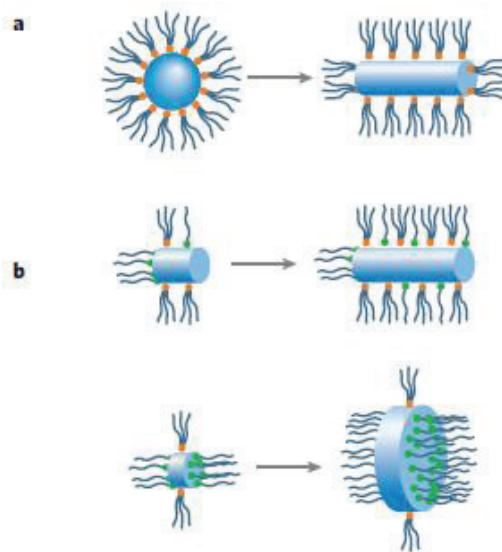


Figure D.2 : Contrôle cinétique de la forme des nanoparticules en stabilisant les énergies de surface par l'intermédiaire de ligands. La partie b illustre le concept d'adhésion sélective.<sup>6</sup>

La figure D.2 illustre ces propos. Le cas a correspond une évolution cinétique en fonction des énergies de surface. Le cas b fait lui appel un contrôle cinétique par l'introduction d'une molécule organique qui adhère de façon sélective sur une facette. L'énergie de surface cette dernière est donc modifiée, ce qui conduit à une autre morphologie.

Le contrôle cinétique peut aussi être contrôlé sans ajout de ligands mais en manipulant astucieusement les énergies de surface par des injections séquentielle de précurseurs au cours de la réaction (Cd ou Se pour CdSe par exemple). Il est ainsi possible de faire disparaître des facettes à grande énergie de surface remplacées par d'autres facettes avantagées cinétiquement. Ce type de contrôle correspond au « modèle des monomères »



## Bibliographie

1. Lifshitz, I. M. & Slyozov, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35–50 (1961).
2. Greenwood, G. . The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta Met.* **4**, 243–248 (1956).
3. Alloyeau, D., Oikawa, T., Nelayah, J., Wang, G. & Ricolleau, C. Following Ostwald ripening in nanoalloys by high-resolution imaging with single-atom chemical sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 121920 (2012).
4. Peng, X. *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404**, 59–61 (2000).
5. Kumar, S. & Nann, T. Shape Control of II–VI Semiconductor Nanomaterials. *Small* **2**, 316–329 (2006).
6. Yin, Y. & Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature* **437**, 664–670 (2005).



# Annexe E : Simulations de volumes d'interaction en cathodoluminescence

L'interaction électrons-matière est fondamentale pour comprendre des techniques telles que la cathodoluminescence ou la microscopie électronique à balayage. Les principaux signaux issus de l'interaction électrons-matière sont schématisés en figure E.1

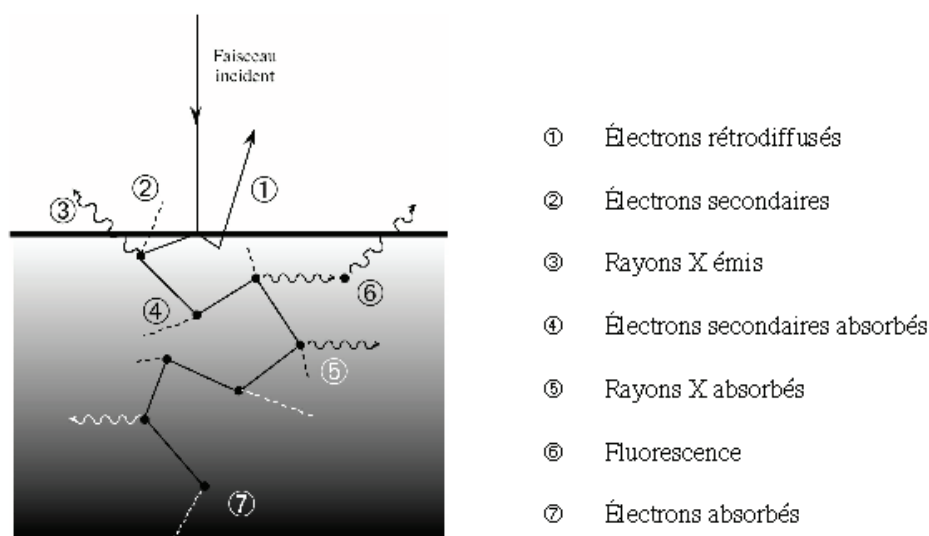


Figure E.1 : divers mécanismes issus de l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et un matériau

Les électrons rétrodiffusés correspondent à des électrons primaires diffusés hors de l'échantillon par le matériau. Ils donnent des informations en MEB sur la composition chimique de l'échantillon. Les électrons secondaires sont des électrons liés qui deviennent libres par diffusion inélastique avec des électrons primaires. Leur énergie est inférieure à 50 eV qu'ils perdent sur une distance typique de quelques nanomètres. On considère ainsi que seuls sont détectés en MEB les électrons issus d'une zone située quelques nanomètres en dessous de la surface du substrat. Ce type d'électrons est par ailleurs très utile pour visualiser le relief de l'échantillon. Les rayons X quant à eux proviennent des radiations émises par les porteurs de charges en accélération ou décélération mais aussi des désexcitations radiatives des atomes ionisés par diffusion inélastique des électrons primaires (fluorescence X, rayonnement Auger).

La cathodoluminescence provient de la création de paires électron-trous par les électrons incidents. Ainsi un faisceau d'énergie incidente  $E_0$  crée dans un semi-conducteur infini un nombre de paires électrons-trous proportionnel à  $E_0/e_i$  où  $e_i$  est l'énergie de création d'une paire estimée à 3 fois la largeur du gap (soit un peu plus de 11 eV pour ZnO). Les porteurs de charge ainsi créés ont une énergie cinétique en excès supérieure à l'énergie thermique moyenne du réseau : ce sont des porteurs chauds. Ces derniers atteignent

rapidement l'équilibre thermique avec le réseau en un temps de l'ordre de  $10^{-12}$  s correspondant au temps de libre parcours moyen défini par les collisions avec les phonons et les différents types de centres diffuseurs (impuretés, défauts cristallins...). Ce temps est bien supérieur à leur durée de vie limitée par les différents mécanismes de recombinaison. Ils sont ainsi libres de se déplacer, soit sous l'effet du gradient de leur concentration (diffusion) soit sous l'effet d'un champ électrique (conduction).

Des simulations Monte-Carlo sont généralement utilisées pour calculer la trajectoire des électrons incidents, leur perte d'énergie et le volume d'interaction entre les électrons incidents et le matériau étudié. Nous avons utilisé le logiciel CASINO<sup>1</sup> pour effectuer ces simulations. Partant d'un faisceau électronique incident présumé gaussien et de diamètre fixé à 5 nm, la distance moyenne entre deux collisions successives d'électrons est évaluée par

$$L = -\lambda_{el} \log(R) [nm] \quad (E.1)$$

$$\frac{1}{\lambda_{el}} = \rho N_0 \sum_{i=1}^n \frac{C_i \sigma_{el}^i}{A_i} \quad (E.2)$$

avec  $C_i$ ,  $A_i$  sont les fractions et masses atomiques de l'élément  $i$ ,  $\rho$  est la masse volumique de l'élément,  $N_0$  le nombre d'Avogadro et  $R$  un nombre aléatoire entre 0 et 1. La valeur de la section efficace élastique  $\sigma_{el}^i$  (modèle de Mott et Massey<sup>2</sup>) pour chaque élément est déterminée en utilisant des valeurs tabulées. Le logiciel CASINO néglige les effets de diffusion inélastique sur la déviation des électrons (il néglige donc aussi la formation des électrons secondaires) et modélise tous les événements de perte d'énergie par une fonction continue de perte d'énergie (modèle de Joy et Luo<sup>3</sup>). Dans cette hypothèse, l'énergie d'un électron peut s'écrire comme

$$E_{i+1} = E_i + \frac{dE}{dS} L \quad (E.3)$$

$$\frac{dE}{dS} = \frac{A \cdot \rho}{E_i} \times \sum_{j=1}^n \frac{C_j Z_j}{F_j} \ln \left( B \cdot \left( \frac{E_i}{J_j} + k_j \right) \right) \quad (E.4)$$

avec  $A$  et  $B$  deux constantes,  $Z_j$  et  $J_j$  les numéros atomiques et potentiel d'ionisation moyen de l'élément  $j$  et  $k_j$  une variable dépendant de  $Z_j$ . L'angle de collision élastique est déterminé par les sections efficaces élastiques et un nombre aléatoire<sup>4</sup>. Le logiciel CASINO prédit la trajectoire des électrons jusqu'à ce que leur énergie soit de 10 eV où qu'il soit rétrodiffusé hors de l'échantillon.

La figure E.2 donne la modélisation des trajectoires de 10000 électrons primaires dans un substrat de ZnO ainsi que la distribution spatiale de leur énergie pour une tension d'accélération de 2 kV. La dimension latérale de la poire d'interaction à cette tension est de l'ordre de 60 nm pour une profondeur de 40 nm. Ces électrons perdent très rapidement leur énergie comme l'illustrent les isocontours d'énergie (définis pour un pourcentage donné de l'énergie initiale des électrons incidents). En se basant sur ces observations, on pourrait conclure que la résolution en cathodoluminescence à 2kV dans ZnO est d'environ 60 nm

latéralement et 40 nm. Notons que cette simulation ne tient pas compte de la diffusion des excitons créés dans le matériau avant leur recombinaison qui doit certainement diminuer la résolution.

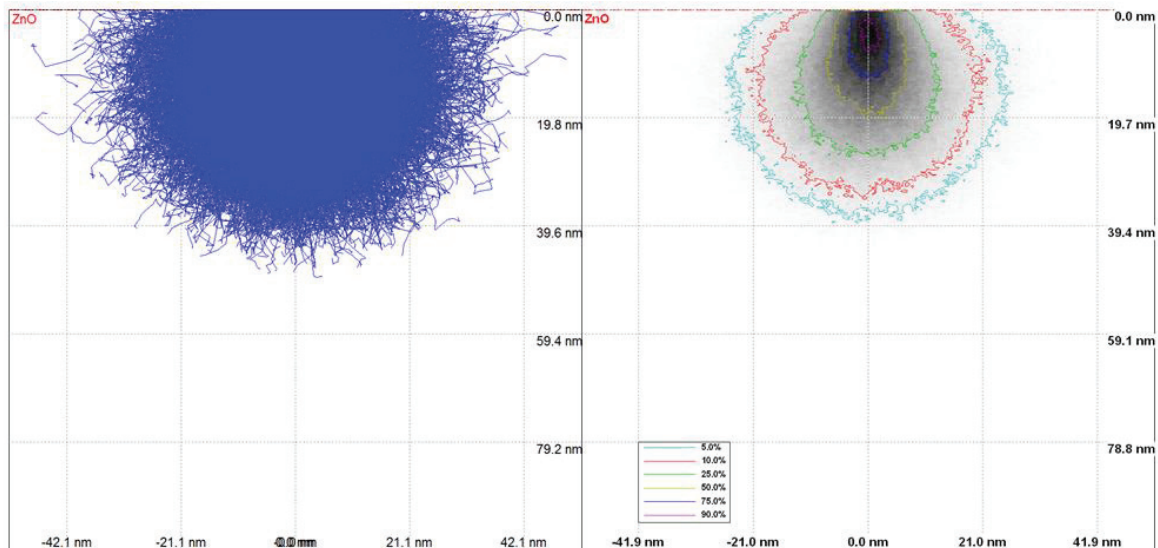


Figure E.2 : à gauche : modélisation des trajectoires de 10000 électrons primaires dans un substrat de ZnO pour une tension d'accélération de 2 kV. A droite : contours d'isoénergie représentant l'énergie des électrons comme un pourcentage de leur énergie initiale (de 5% à 90%)

Néanmoins, expérimentalement les valeurs avancées sont plutôt de l'ordre de 40 à 50 nm latéralement<sup>5,6</sup>. Il faut en effet tenir compte de l'efficacité de génération des paires électrons-trous. Les paires électrons-trous créées par les électrons primaires en périphérie de la poire d'interaction sont beaucoup moins nombreuses que celles créées au centre de cette poire, ceci tout simplement parce que les électrons en périphérie sont beaucoup moins nombreux. La figure E.3 illustre ainsi la distribution de la profondeur maximale atteinte par les électrons primaires dans un substrat de ZnO pour un faisceau composé de 10000 électrons avec une tension d'accélération de 2 kV. Son maximum se situe autour de 20 nm. A titre d'illustration, la fonction de génération de paires électron-trous d'Akamatsu<sup>6</sup> donne la répartition à trois dimensions des paires d'électron-trous créées dans GaAs. Cette variation décroît en  $\exp[-(x^2 + y^2 + z^2)]$  en fonction des coordonnées  $x, y, z$  partir d'une origine fixée sur la surface du substrat au centre du faisceau d'électrons incident. Le volume d'interaction illustré en figure E.2 donne une limite supérieure de la résolution atteinte en cathodoluminescence. Typiquement, la résolution latérale est plutôt de l'ordre de 40 à 50 nm à 2kV dans ZnO.

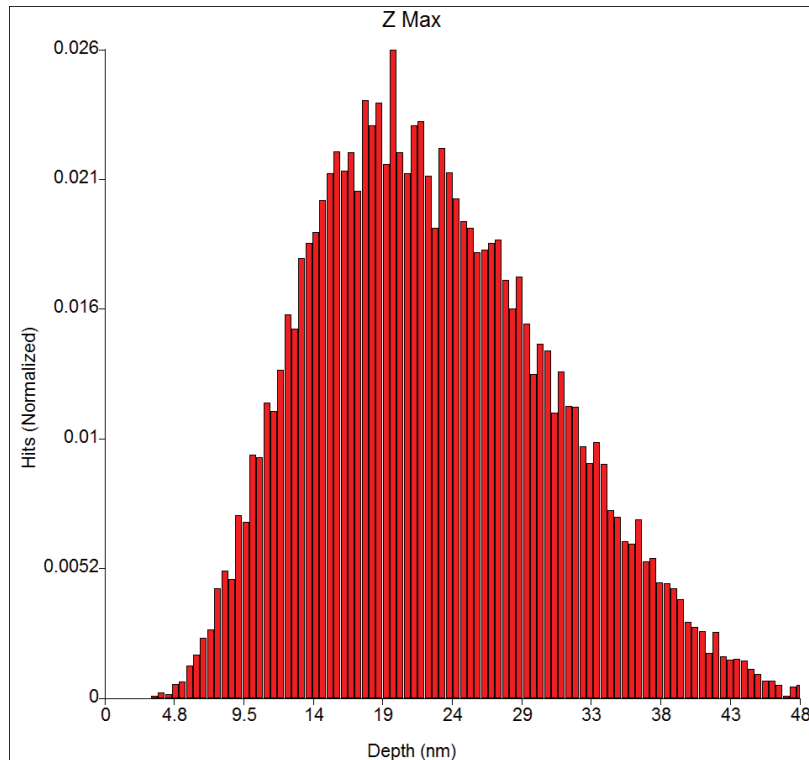


Figure E.3 : distribution de la profondeur maximale atteinte par les électrons d'un faisceau composé de 10000 électrons primaires dans un substrat de ZnO pour une tension d'accélération de 2 kV.

La résolution de la cathodoluminescence diminue d'autant plus que la tension d'accélération augmente. Ceci est illustré en figure E.4 pour une tension d'accélération de 40 kV dans un substrat de ZnO avec 10000 électrons incidents. Toutefois, l'effet est inverse dans le cas de films minces de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les électrons incidents sont trop énergétiques pour dissiper suffisamment leur énergie et créer une paire d'interaction dans le film mince, comme illustré en figure E.4 pour une tension d'accélération de 40 keV dans un échantillon de 100 nm de ZnO avec 10000 électrons incidents. La paire d'interaction sera plutôt observée dans le substrat sous le film mince. Si ce substrat n'émet pas de cathodoluminescence, la résolution latérale sera nettement meilleure, de l'ordre de celle obtenue avec une tension d'accélération de 2kV. La profondeur du volume d'interaction est quant à elle donnée par l'épaisseur de l'échantillon.



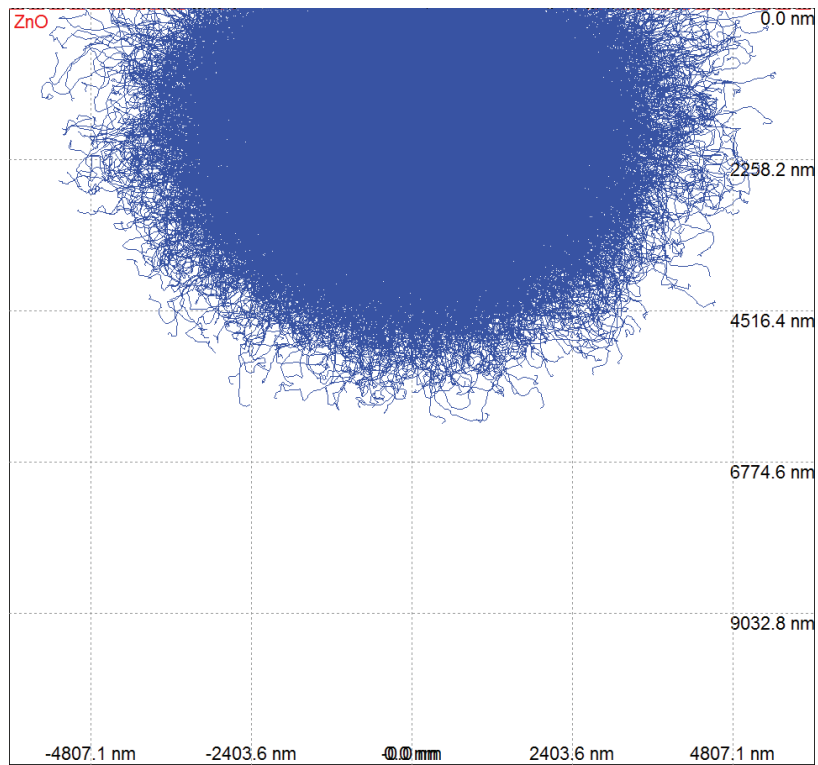


Figure E.4: modélisation des trajectoires de 10000 électrons primaires dans un substrat de ZnO pour une tension d'accélération de 40 kV.

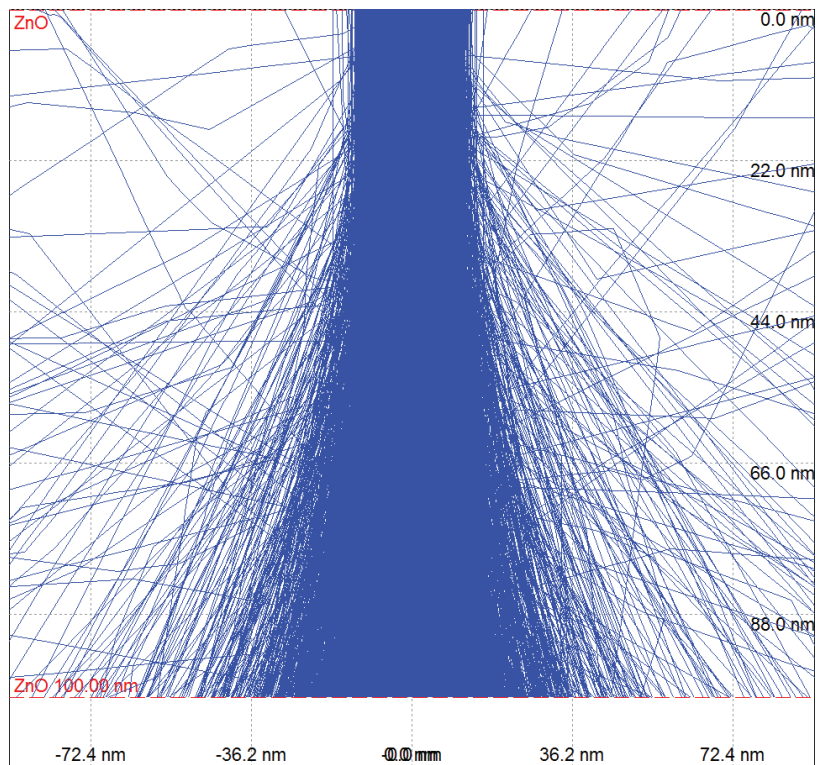


Figure E.5: modélisation des trajectoires de 10000 électrons primaires dans un film mince de ZnO de 100 nm d'épaisseur pour une tension d'accélération de 40 kV.

## Bibliographie

1. Demers, H. *et al.* Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software. *Scanning* **33**, 135–146 (2011).
2. Mott, S. N. F., Massey, S. H. S. W. & (Sir.), H. S. W. M. *The Theory of Atomic Collisions*. (Clarendon Press, 1965).
3. Joy, D. C. & Luo, S. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning* **11**, 176–180 (1989).
4. Drouin, D., Hovington, P. & Gauvin, R. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interactions—part II: Tabulated values of the mott cross section. *Scanning* **19**, 20–28 (1997).
5. Schirra, M. *et al.* Cathodoluminescence study of single zinc oxide nanopillars with high spatial and spectral resolution. *J. Appl. Phys.* **101**, 113509–113509–7 (2007).
6. Zagonel, L. F. *et al.* Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure. *Nano Lett.* **11**, 568–573 (2011).
7. Akamatsu, B. *et al.* *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **14**, (1989).