



HAL
open science

Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée

Sophie Guillemin

► **To cite this version:**

Sophie Guillemin. Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0143 . tel-01207381

HAL Id: tel-01207381

<https://theses.hal.science/tel-01207381>

Submitted on 30 Sep 2015

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.

Année 2014

Thèse

Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

École doctorale

École doctorale des matériaux de Lyon

Par

Sophie Guillemin

Jury MM.

Pierre GALTIER

Thierry PAUपोर्टÉ

Stéphane PAROLA

Jean-Michel CHAUVEAU

Éric SIBERT

Georges BREMOND

Vincent CONSONNI

Professeur des Universités - Rapporteur

Directeur de Recherche - Rapporteur

Professeur des Universités - Examineur

Maître de Conférences - Examineur

Chargé de Recherche - Examineur

Professeur des Universités - Directeur de thèse

Chargé de Recherche - Co-Directeur de thèse

Table des matières

1	Le ZnO pour le photovoltaïque	5
1.1	Présentation du ZnO	6
1.1.1	Structure cristallographique du ZnO	6
1.1.2	Zoologie des défauts	10
1.2	Techniques d'élaboration	16
1.2.1	Films minces	16
1.2.2	Nanofils	19
1.3	Contexte applicatif	22
1.3.1	Les cellules à colorant	23
1.3.2	Les cellules à absorbeur extrêmement mince	25
2	Élaboration de films minces de ZnO par dip-coating	27
2.1	Introduction : structure du chapitre	28
2.2	Étude de couches recuites à basse température	31
2.2.1	Étude de la concentration de la solution	31
2.2.2	Étude de la vitesse de retrait	36
2.2.3	Étude du nombre de dépôt	40
2.3	Étude de couches recuites à haute température	44
2.3.1	Couches fines	44
2.3.2	Couches épaisses	50
3	Élaboration de nanofils de ZnO en bain chimique	57
3.1	Croissance sur couche d'amorce	59
3.1.1	Présentation des échantillons	61
3.1.2	L'interface nanoparticules/nanofils	62
3.1.3	Modèle de croissance	65
3.2	Croissance sur monocristaux	66
3.2.1	Sur monocristaux polaires	68
3.2.2	Sur monocristaux non polaires	69
3.2.3	Discussion	71
3.3	Croissance localisée sur monocristaux	72
3.3.1	Lithographie à faisceau d'électrons	72
3.3.2	Contrôle des dimensions	73
3.3.3	Contrôle de la polarité	75
4	Étude spectroscopique par photoluminescence	79
4.1	Principes et expérimentation	80
4.1.1	Les transitions radiatives dans ZnO	80
4.1.2	Mesure de la photoluminescence	85
4.2	Étude des couches d'amorces	88

4.2.1	Couches recuites à basse température	88
4.2.2	Couches recuites à haute température	98
4.3	Étude des nanofils	102
4.3.1	Nanofils élaborés sur couche d'amorce	102
4.3.2	Nanofils élaborés sur monocristal	105
4.3.3	Nanofils élaborés par recuits thermiques	108
5	Étude par rayonnement Synchrotron	113
5.1	Pré-requis	114
5.1.1	Le rayonnement synchrotron	114
5.1.2	Les interactions rayonnements matière	115
5.1.3	Études de surfaces : l'incidence rasante	117
5.2	Mesures <i>in situ</i> : croissance	122
5.2.1	Cellules de croissance	122
5.2.2	Étude par GISAXS	123
5.2.3	GIXD ESRF	127
5.3	Mesures <i>ex-situ</i> : polarité	131
5.3.1	Principe de la méthode	131
5.3.2	Résultats	132

Introduction

En tant que 24^{ième} élément le plus abondant de l'écorce Terrestre, le zinc a probablement été utilisé dès l'Homme moderne. Sous forme d'oxyde, il fait son apparition dans le monde antique. De fait, bien que les manuscrits originaux aient été perdus, l'utilisation d'oxyde de zinc dans la médecine traditionnelle Indienne remonte probablement à quelques 500 ans avant notre ère. Utilisé alors sous forme de baumes médicinaux pour le traitement de plaies ouvertes ou d'irritations des yeux, l'oxyde de zinc aurait en effet fait son apparition dans le "Charaka Samhita", manuscrit fondateur de la médecine traditionnelle Indienne. Aujourd'hui encore, l'oxyde de zinc peut être trouvé dans des produits à visée médicinale, typiquement dans des poudres calmantes à appliquer sur la peau. Dans le domaine de la métallurgie, c'est encore en Inde mais surtout sous l'empire Romain que l'oxyde de zinc va connaître un fort essor, notamment dans le domaine de la production d'alliages tels que le laiton (mélange zinc et cuivre). Il faudra ensuite attendre le 12^{ième} siècle pour voir s'ouvrir les premières usines de manufacture d'oxyde de zinc. D'Inde, la technologie associée va alors se déplacer en Chine pour ensuite s'étendre jusqu'en Europe au cours du 17^{ième} siècle. Parallèlement, les marchés s'ouvrent : on trouve des applications dans des domaines aussi variés que les toitures, la colle, la peinture, les pigments et même le papier à cigarettes. Cependant, au cours du 20^{ième} siècle, l'intérêt porté à l'oxyde de zinc ainsi que le dynamisme industriel qui en découle chutent dramatiquement. Ce composé semble alors tomber dans l'oubli et il faudra attendre l'avènement des micro et nano-technologies pour voir l'oxyde de zinc refaire surface.

L'actuel intérêt de la communauté scientifique pour l'oxyde de zinc est basé sur les propriétés remarquables de ce matériau qui présente une large bande interdite (3.37 eV) et une forte énergie de liaison excitonique (60 meV) à température ambiante. S'ajoute à ces caractéristiques intrinsèques des aspects "pratiques" : l'oxyde de zinc est un composé abondant, non toxique et bio-compatible. Ainsi, il est aujourd'hui considéré comme attractif dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique et la détection. Sous forme de films minces, les applications visées sont typiquement des dispositifs de type électrodes transparentes semi-conductrices, transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes optiques et détecteurs de gaz. Sous forme de nanofils, les espoirs d'industrialisation sont plutôt tournés vers la réalisation de cellules solaires, de lasers UV, de diodes électroluminescentes, de nano-générateurs piézoélectriques et de photocatalyseurs. Malgré des avancées majeures portées par des résultats scientifiques de premier plan, les dispositifs à base d'oxyde de zinc restent actuellement peu compétitifs. Ce constat est intimement lié à la forte concurrence sur le marché de son homologue naturel, le nitrure de gallium (GaN), pour lequel les technologies sont bien plus matures. De fait, la publication dans les années 1990 des premiers résultats montrant la possibilité de contrôler le dopage de type p dans GaN (Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura, lauréats du prix nobel de physique 2014) a porté ce matériau au cœur des débats, éclipsant l'oxyde de zinc pour lequel une telle prouesse n'a encore pas été démontrée. Cependant, au regard de la nécessité actuelle de réduire le coût des dispositifs, l'oxyde de zinc garde un fort potentiel attractif car il présente la spécificité de croître facilement sous forme de nanofils. Typiquement, il est compatible avec les méthodes de

croissance en voie liquide et plus spécifiquement avec les techniques de dépôt en bain chimique. Il est ainsi possible d'obtenir des tapis de nanofils à moindre coût, tapis qui serviront de brique de base à la réalisation de divers dispositifs tels que les cellules solaires à colorant et à absorbeur extrêmement mince.

Dans ce contexte, il est aujourd'hui nécessaire d'apprendre à maîtriser les techniques de dépôt en bain chimique afin de contrôler les dimensions caractéristiques et la qualité des nanofils d'oxyde de zinc obtenus par ce biais. Le travail présenté dans ce manuscrit a donc pour vocation d'apporter des éléments de réponse à cette problématique.

Le premier chapitre est une introduction générale permettant de poser le cadre de notre étude. Les propriétés physiques et structurales de l'oxyde de zinc y seront présentées et une approche pédagogique des méthodes de dépôts associées à la croissance en bain chimique sera proposée. Par ailleurs, les concepts associés aux cellules solaires se basant sur l'utilisation de tapis de nanofils de ZnO y seront introduits.

Les Chapitres II et III abordent les mécanismes fondamentaux associés aux techniques de dépôt de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique. Le processus est classiquement divisé en deux étapes : le dépôt d'une fine couche d'oxyde de zinc sur le substrat (couche d'amorce) suivit de la croissance en bain chimique proprement dite. Ainsi, au Chapitre II, les mécanismes associés au dépôt de films minces de ZnO par processus de trempage seront étudiés avec pour objectif la réalisation de couches fortement texturées, liées à la texturation de ces couches. Par suite, au Chapitre III, les phénomènes physiques impliqués dans la croissance de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique seront analysés. Plus particulièrement, on s'intéressera aux relations existantes entre les propriétés morphologiques et structurales des fils et celles des couches.

Les chapitres IV et V seront consacrés à l'étude des nanostructures élaborées. Dans un premier temps, les propriétés spectroscopiques de ces dernières seront étudiées par photoluminescence et des conclusions concernant la nature des défauts impliqués seront proposées. Dans un second temps, une étude basée sur l'utilisation du rayonnement synchrotron sera présentée. Dans ce contexte, les mécanismes liés à la croissance des nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique seront étudiés *in situ* et une étude liée aux problématiques de polarité dans ZnO sera proposée.

Chapitre 1

Le ZnO pour le photovoltaïque

Ce premier chapitre introductif a pour objectif d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension des problématiques qui seront développées par la suite. Une première partie sera consacrée à l'introduction du matériau faisant l'objet de cette thèse *i.e.* l'oxyde de zinc (ZnO). Les propriétés physiques de ce composé si particulier y seront présentées. Dans un second temps, les différentes étapes associées aux techniques de dépôt de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique, intégrant le dépôt d'une fine couche d'amorce par voie sol-gel, seront présentées. Cette seconde section sera l'occasion de justifier le choix de ces méthodes de croissance au vu de leurs points forts et de présenter les conditions expérimentales retenues. Enfin, la dernière partie de ce chapitre permettra au lecteur de comprendre le contexte applicatif dans lequel s'intègre le travail présenté dans ce manuscrit. De fait, il sera montré que l'utilisation de nanofils de ZnO dans des cellules solaires photovoltaïques devrait permettre de concilier les problématiques de coût et rendement.

Sommaire

1.1	Présentation du ZnO	6
1.1.1	Structure cristallographique du ZnO	6
1.1.2	Zoologie des défauts	10
1.2	Techniques d'élaboration	16
1.2.1	Films minces	16
1.2.2	Nanofils	19
1.3	Contexte applicatif	22
1.3.1	Les cellules à colorant	23
1.3.2	Les cellules à absorbeur extrêmement mince	25

1.1 Présentation du ZnO

L'ambition de cette première partie n'est pas de décrire l'oxyde de zinc de façon exhaustive. De fait, une telle entreprise serait ici hors contexte. Ainsi, nous nous attacherons à développer les propriétés de ce matériaux qui seront nécessaires à la compréhension des mécanismes de croissance liés aux techniques de dépôt en bain chimique et à l'analyse des nanostructures obtenues par ce biais.

1.1.1 Structure cristallographique du ZnO

Les fondamentaux

L'oxyde de zinc est un composé II-VI pouvant cristalliser sous forme wurtzite, blende de zinc ou rocksalt (voir Fig. 1.1). Cette spécificité est liée à la nature mixte des liaisons au sein du cristal. De fait, la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et de zinc avoisine 1.79, plaçant le ZnO à la frontière entre semi-conducteur à caractère polaire covalent et semi-conducteur à caractère ionique. Néanmoins, la forme wurtzite est largement privilégié dans les conditions normales de température et pression et les phases blende de zinc et rocksalt n'ont jusqu'à présent pu être synthétisées que sous des conditions expérimentales très spécifiques (croissance de films ultra-minces sur substrat de structure cubique ou utilisation de très hautes pressions, respectivement) [1].

La structure wurtzite du ZnO est formée par l'empilement le long de l'axe $\langle 0001 \rangle$ (*i.e.* axe c) de plans d'atomes d'oxygène chargés négativement et de plans d'atomes de zinc chargés positivement. Plus précisément, elle est composée de deux sous-réseaux interpénétrés de type

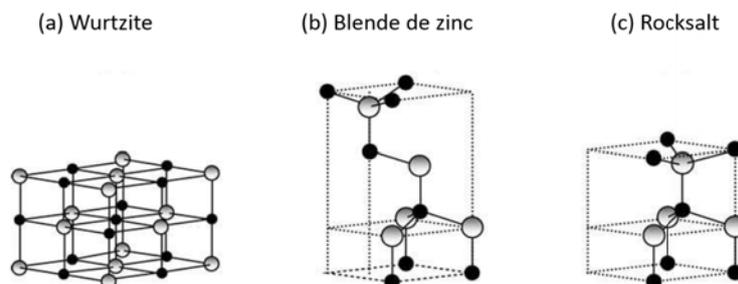


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des trois formes cristallographiques du ZnO soit (a) wurtzite (hexagonale) (b) blende de zinc (cubique faces centrées) et (c) rocksalt (cubique). Les sphères noires et grises représentent respectivement les atomes d'oxygène et de zinc. D'après Ozgur *et al.* [1].

TABLE 1.1 – Principaux résultats reportés dans la littérature concernant les paramètres associés à la structure cristallographique wurtzite du ZnO.

Référence	a (Å)	c (Å)	c/a	u
Jaff <i>et al.</i> (calculs <i>ab initio</i>) [2]			1.593	0.3856
Catti <i>et al.</i> (calculs <i>ab initio</i>) [3]	3.286	5.241	1.595	0.383
Kisi <i>et al.</i> (mesures DRX) [4]	3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
Karzel <i>et al.</i> (mesures DRX) [5]	3.2496	5.2042	1.6018	0.3819

hexagonal compact (respectivement formés d'atomes d'oxygène et de zinc), translétés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c d'une fraction du paramètre de maille relatif à cette direction (conventionnellement noté c). Le coefficient de translation est noté u et vaut 0.375 dans le cas idéal. On note que la structure appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (alternativement noté C_{6v}^4), groupe 186 dans la classification de Bravais.

A l'échelle de la maille, les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas superposés et il y a donc création d'un champ de polarisation spontané le long de l'axe c . Estimé théoriquement à 0.047 C/m^2 , ce champ n'a jusqu'à présent pas pu être directement mesuré. Cependant, sa signature est visible si l'on compare les valeurs expérimentales et théoriques des paramètres structuraux associés à la structure cristallographique de l'oxyde de zinc décrite ci-dessus. Les principaux résultats reportés dans la littérature concernant ces valeurs sont présentés Tab. 1.1. Typiquement, on voit que les ratios c/a mesurés par diffraction des rayons X haute résolution sont supérieurs à ceux obtenus par calculs *ab initio*. On note que la dissociation spatiale des barycentres de charges positives et négatives est également responsable de l'apparition d'un champ de polarisation piézoélectrique lorsque le ZnO est mis sous contrainte. Dans ce cas, la polarisation totale présente dans le matériau est donnée par $\vec{P}_{totale} = \vec{P}_{spontanee} + \vec{P}_{piezoelctrique}$.

La polarité dans ZnO

Du fait des spécificités inhérentes à sa structure de type wurtzite, le ZnO est un matériau de symétrie polaire. En effet, sa maille élémentaire ne présentant pas de centre d'inversion, les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ ne sont donc pas équivalentes. Par convention, la direction $+c$ $[0001]$ correspond à la polarité de type Zn : le vecteur d'orientation, aligné le long de l'axe c , commence par un atome de zinc et pointe vers un atome d'oxygène. A l'inverse, la direction $-c$ $[000\bar{1}]$ correspond à la polarité de type O : le vecteur d'orientation commence par un atome d'oxygène et pointe vers un atome de zinc. On note qu'il existe une grande variété de plans non-polaires dans ZnO, typiquement les plans a $(11\bar{2}0)$ et m $(10\bar{1}0)$, orientés perpendiculairement aux plans polaires (voir Fig. 1.2).

Il est important de noter que les faces polaires de l'oxyde de zinc ne sont pas stables. De fait, l'absence de centre de symétrie dans la structure crée un moment dipolaire le long de l'axe c . Ce dernier est proportionnel à la taille du cristal et on s'attend donc à de plus fortes instabilités dans le cas de couches épaisses que dans le cas de nanoparticules ou nanofils. Au vue de la littérature existante, plusieurs mécanismes pourraient permettre de stabiliser les faces polaires des matériaux à caractère ionique [6]. Premièrement, les atomes composant la couche atomique supérieure pourraient chercher à se lier à leur voisins afin de partager leurs charges. Les positions des atomes ne seraient alors que peu perturbées. D'autre part, des reconstructions massives permettant de passer à une géométrie plus favorable pourraient avoir lieu. Ce type de processus serait lié à une forte réorganisation structurale en surface. Enfin, des phénomènes d'adsorption impliquant le milieu environnant pourraient être mis en jeu. Typiquement, il a été montré que la surface d'un monocristal d'oxyde de zinc orienté selon l'axe $+c$ se reconstruirait, selon les condi-

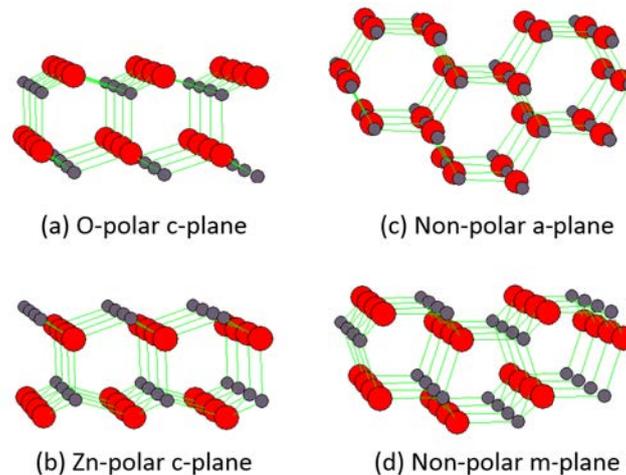


FIGURE 1.2 – Vues en coupe de surfaces non-reconstruites respectivement orientées selon (a) l’axe $-c$ (polarité oxygène) (b) l’axe $+c$ (polarité zinc) (c) l’axe a (arrêtes de l’hexagone) et (d) l’axe m (facettes de l’hexagone). Les plans c de polarité oxygène (respectivement zinc) sont arbitrairement terminés par des atomes d’oxygène (respectivement de zinc). Les structures ont été construites à l’aide du logiciel KaRIne [13].

tions associées au milieu environnant, *via* un réarrangement massif aboutissant à des structures de type triangulaire ou via l’adsorption d’atomes d’hydrogène [7–9]. Sur monocristal orienté $-c$, la présence de rangées de lacunes d’atomes d’oxygène associées à des phénomènes de création de marche ou d’adsorption d’espèces chargées pourraient permettre la stabilisation [10, 11]. Ici encore, les conditions de préparation de la surface sont attendus avoir un rôle majeur sur les mécanismes de reconstruction [12]. On note que les problématiques associées à la stabilisation des faces polaires du ZnO restent à l’heure actuelle assez mal comprises et sont donc l’objet d’une forte effervescence scientifique.

Par ailleurs, il a été rapporté que les mécanismes impliqués dans la croissance de nanostructures d’oxyde de zinc sont fortement dépendants de la polarité. De fait, la vitesse de dépôt de films orientés selon l’axe $+c$ est de l’ordre de 1.5 fois supérieure à celle de films orientés selon l’axe $-c$ dans les techniques de croissance par épitaxie par jets moléculaires [14–17]. De même, il a été montré que la morphologie des structures élaborées par transport chimique en phase vapeur ou par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques est fortement dépendante de la polarité de la couche sous-jacente [18, 19]. À titre d’exemple, on cite les travaux de Lee *et al.* qui contrôlent la morphologie de leurs structures par le biais de la polarité du substrat utilisé [18]. Suite à ces constats, on s’attend à ce que les propriétés optiques et électriques de nanostructures d’oxyde de zinc soient également impactées par leur polarité. De fait, la dynamique de formation/incorporation des défauts serait dépendante de l’orientation du cristal. Typiquement, Brochen *et al.* montrent que le taux d’incorporation d’atomes d’aluminium dans des couches minces d’oxyde de zinc est supérieur en face oxygène qu’en face zinc [20]. De même, le groupe de B. Meyer rapporte la présence de raies de défauts spécifiques aux monocristaux orientés selon l’axe $-c$ [21].

Les diagrammes de bandes

La majeure partie des phénomènes physiques observés dans un semi-conducteur peuvent être décrits par sa structure de bande. Cette dernière est la représentation des valeurs d’énergie que peuvent prendre les électrons d’un solide à l’intérieur de celui-ci. Par souci de simplicité, elle est souvent représentée le long des principales directions cristallographiques de l’espace réciproque et inclut toujours l’axe associé à la bande interdite du matériau.

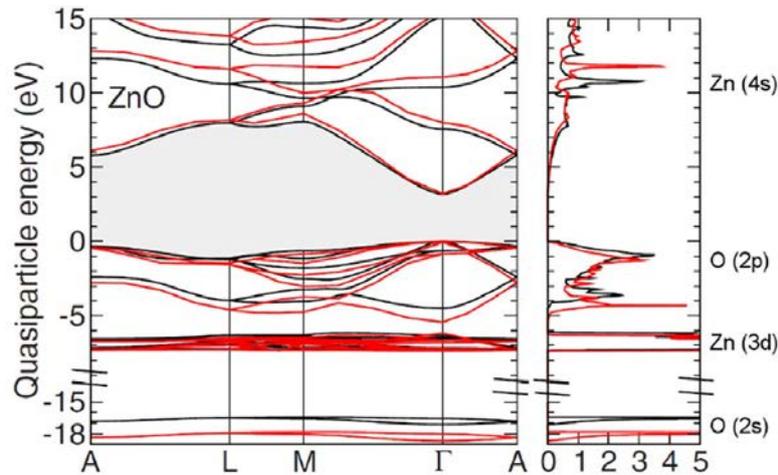


FIGURE 1.3 – Diagramme de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du ZnO calculés à partir d'une approche GGA+U+ Δ (lignes noires) ou HSE03+GW (lignes rouges). Le maximum de la bande de valence est défini à l'énergie zéro et la région associée à la bande interdite est grisée. D'après Schleife *et al.* [22].

Au cours des dernières années, la simulation numérique du diagramme de bande des matériaux est devenu un axe de recherche majeur s'appuyant sur le récent développement de calculs *ab initio*. Dans ce type de calculs, les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent de calculer toute observable physique. Du fait du nombre colossal d'observables impliquées, l'enjeu des calculs *ab initio* est de trouver des approximations judicieuses permettant d'aboutir à des valeurs fiables. Une approche traditionnelle dans le cas des semi-conducteurs est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory). L'idée est de regarder le comportement d'un seul électron, soumis alors à un potentiel électronique moyen \tilde{A}^{ee} , au lieu de chercher à décrire tous les électrons simultanément. Le nombre de degrés de liberté du système passe alors de $3N$ (ou N est le nombre total de particules du système) à 3 (le vecteur \vec{r}). Concrètement, il est nécessaire de faire des approximations pour aboutir à une expression explicite de \tilde{A}^{ee} . Une approximation historiquement très utilisée est celle de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) ou l'on considère que le potentiel moyen est purement local (*i.e.*, ne dépend que de l'état du système au point r). Néanmoins, les résultats obtenus à l'aide de ce modèle restent assez éloignés de la réalité et des approches plus complexes sont actuellement rapportées dans la littérature.

Concernant l'oxyde de zinc, le diagramme proposé en 2009 par Schleife *et al.* et présenté Fig. 1.3 est actuellement reconnu comme l'un des plus pertinents. Obtenu à l'aide de modèles alliant approximations et corrections (GGA+U+ Δ ou HSE03+GW)¹, il donne la valeur de 3.21 eV pour la bande interdite du ZnO, soit une valeur en relativement bon accord avec la valeur expérimentale (3.37 eV à 300 K) [1]. La densité d'état électronique associée à la direction Γ révèle que la bande de valence est formée par la combinaison linéaire des orbitales atomiques des électrons 2p de l'oxygène alors que la bande de conduction est générée par celle des orbitales atomiques des électrons 4s du zinc. La prise en compte du champ cristallin et du couplage spin-orbite dans

1. Les méthodes GGA (Generalized Gradient Approximation) incluent des termes dépendants du gradient de la charge (ici U et Δ) afin de rendre \tilde{A}^{ee} moins locale. Les méthodes de type GW (Gravitational Wave), basées sur les théories de perturbation, sont des approches alternatives à celles des champs moyens. Dans ce type de techniques, on regarde comment un système évolue face à une perturbation. La théorie permet alors d'estimer les grandeurs physiques associées au système perturbé en se basant sur la seule connaissance de la perturbation et du système non perturbé. Comparativement aux approches de type champs moyens, les approches de type perturbatrices sont généralement plus précises mais également plus chronophages.

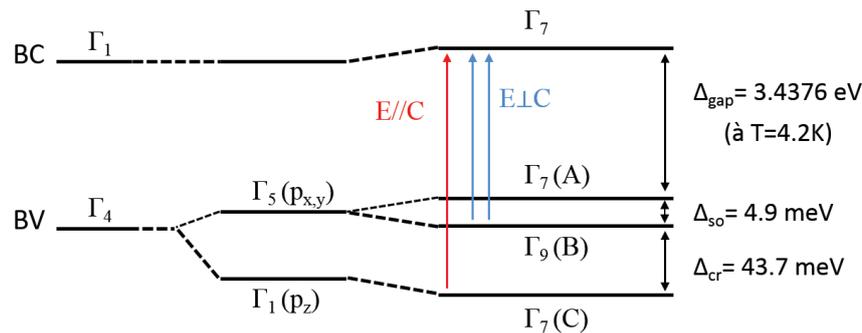


FIGURE 1.4 – Structure de bande et symétries du ZnO sous forme wurtzite au niveau de la bande interdite. La prise en compte du champ cristallin et du couplage spin orbite permet de lever la triple dégénérescence de la bande de valence. On note que, selon les auteurs, les symétries des bandes de valence de plus hautes énergies peuvent être inversées. D’après Meyer *et al.* [23] et L. Béaur [24].

les équations de Schrödinger permet de lever la dégénérescence des niveaux énergétiques associés aux électrons de la bande de valence. Ainsi, on distingue les bandes A, B et C comme représenté sur le schéma Fig. 1.4 initialement proposé par Meyer *et al.* et largement repris depuis dans la littérature. Typiquement, l’énergie du champ cristallin sépare la bande de valence en un singulet de type p_z (Γ_1) et un doublet de symétrie $p_{x,y}$ (Γ_5).² Ce dernier est à son tour scindé en deux niveaux non dégénérés, respectivement de types Γ_7 et Γ_9 , par le couplage spin-orbite. On note que l’ordre de symétrie des bandes de valence du ZnO est un sujet fortement discuté dans la littérature et les symétries des bandes A et B sont parfois inversés [1].

On note pour finir que l’étude du diagramme de bande d’un semi-conducteur peut également être faite de manière expérimentale. Cependant, il faut alors collecter un nombre impressionnant de données. De plus, l’utilisation de techniques de pointes est requise et le traitement des résultats est souvent fastidieux. Ainsi, les études expérimentales se focalisent en règle générale sur un point particulier, par exemple le calcul de la valeur de la bande interdite d’un matériau ou de ses paramètres de maille.

1.1.2 Zoologie des défauts

La structure cristallographique idéale décrite jusqu’ici n’est en réalité jamais observée. De fait, quel que soit la technique de croissance utilisée et le type de structure élaborée (*i.e.* ZnO massif, film mince, fils...), l’incorporation d’impuretés ainsi que l’apparition de désordres locaux dans la maille élémentaire ne peuvent être évités. Ces défauts sont généralement nuisibles au bon fonctionnement des dispositifs (ils peuvent par exemple engendrer des centres de recombinaison privilégiés des porteurs de charges) et doivent donc être limités autant que possible.

De manière générale, les défauts peuvent être répertoriés en deux grandes catégories à savoir les défauts ponctuels, de dimension 0, et les défauts étendus, de dimension supérieure ou égale à 1. Dans la suite de ce paragraphe, par souci de clarté, nous limiterons la discussion aux défauts répertoriés dans l’oxyde de zinc.

2. De manière simplifiée, chaque orbitale atomique possède une forme géométrique propre pouvant être modélisée par calculs *ab initio*. L’ensemble des opérations de symétries associées à cette forme permet de définir le groupe d’espace auquel l’orbitale atomique appartient. Plus le nombre d’opération de symétrie identifiées est élevé et plus l’ordre de symétrie du groupe est important. Les notations de type Γ_X sont couramment utilisées pour caractériser un groupe d’espace ainsi que les X degré de symétrie qui lui sont associés. Connaître le groupe d’espace associé à chaque niveau est une donnée essentielle puisqu’elle permet de discriminer les transitions autorisées des transitions interdites.

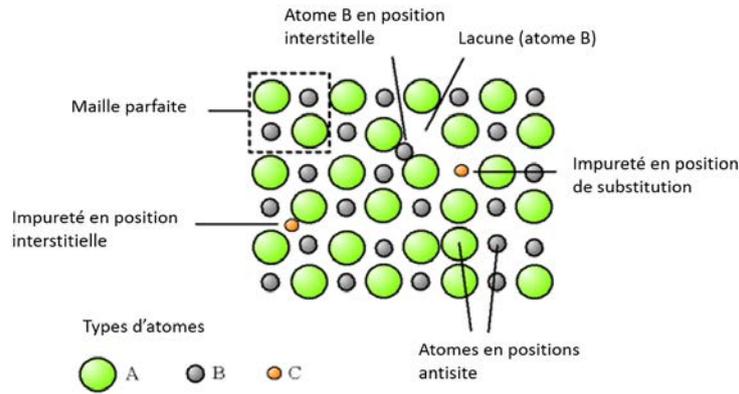


FIGURE 1.5 – Schéma représentatif des différents types de défauts ponctuels observables au sein d'une structure cristalline.

Les défauts ponctuels

La notion de défaut ponctuel regroupe les défauts natifs (lacunes, interstitiels, antisites), les impuretés (pouvant être en position de substitution ou en position interstitielle) et les complexes de défauts résultant de la combinaison de défauts natifs et/ou d'impuretés (voir Fig. 1.5). Bien qu'en pratique plus nombreux que les défauts étendus au sein d'un matériau, ils sont généralement de moindre conséquence. En effet, ils ne concernent que des nœuds isolés du réseau et sont donc très localisés.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, l'énergie de formation $E^{formation}(q)$ d'un défaut dans un état de charge q est donné par :

$$E^{formation}(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F \quad (1.1)$$

avec E_F l'énergie de Fermi

$E^{tot}(q)$ l'énergie totale d'un système contenant respectivement n_{Zn} et n_O atomes de zinc et d'oxygène

μ_{Zn} et μ_O les potentiels chimiques respectifs des atomes de zinc et d'oxygène

On note que le potentiel chimique d'une espèce dépend des conditions de croissance choisies. Les diagrammes d'énergie de formation des défauts sont donc toujours donnés dans des conditions particulières. Typiquement, pour l'oxyde de zinc, on distingue le cas d'une atmosphère riche en zinc du cas d'une atmosphère riche en oxygène. À partir de son énergie de formation, il est possible d'obtenir par calculs *ab initio* la concentration c d'un défaut dans un cristal à l'équilibre thermodynamique. En effet, en notant N_{sites} la concentration de sites susceptibles d'accueillir le défaut répertorié dans le matériau et k_B la constante de Boltzmann, cette dernière s'écrit :

$$c = N_{sites} \exp\left(-\frac{E^{formation}(q)}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

Il est alors possible de construire le diagramme de bande associé à une structure imparfaite et donc d'estimer l'énergie des niveaux présents au sein de la bande interdite. Deux approches différentes sont actuellement utilisées pour adapter les modèles de simulation à cette problématique. La première, dite méthode de la super-cellule, consiste à construire une cellule élémentaire composée de plusieurs rangées de motifs et d'introduire en son centre le défaut considéré. La cellule ainsi construite est alors répétée suivant les 3 directions d'espace associées au cristal. Cette méthode est principalement utilisée dans le cas d'une forte concentration de défauts puisqu'elle

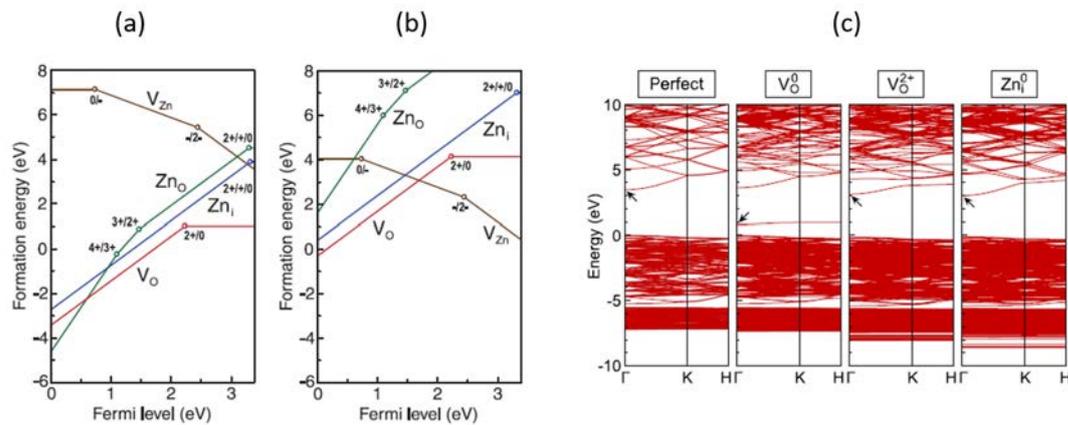


FIGURE 1.6 – Énergies de formation de différents défauts ponctuels classiquement observés dans ZnO dans le cas (a) d’une atmosphère riche en zinc et (b) d’une atmosphère riche en oxygène. Les chiffres symbolisent les états de charges des impuretés considérées. (c) Diagrammes de bande obtenus à partir de calculs *ab initio* d’un cristal de ZnO parfait, d’une lacune d’oxygène dans son état neutre ou ionisé 2 fois et d’un atome de zinc en position interstitielle. D’après Oba *et al.* [25].

introduit des interactions entre les défauts périodiquement répétés et limite ainsi les relaxations électroniques et géométriques associées. La deuxième, dite méthode des agrégats, consiste à considérer un défaut situé au centre d’un agrégat représentatif du solide. C’est la méthode conventionnellement choisie dans le cas d’une faible concentration de défauts ou les interactions entre ces derniers sont donc faibles. Le problème ici est évidemment la présence d’une surface et il est donc nécessaire de corriger les résultats afin de limiter les effets néfastes qui lui sont associés.

La figure Fig. 1.6 présente des exemples de calculs d’énergies de formation et de simulations de diagrammes de bandes relatifs à l’oxyde de zinc. Ces résultats sont tirés de la revue publiée en 2008 par F. Oba *et al.*, revue qui fait référence dans le domaine [25]. Les défauts étudiés sont parmi les plus courants répertoriés dans l’oxyde de zinc. Typiquement, on voit que l’énergie de formation des lacunes d’oxygène (V_O) est relativement peu élevée et on s’attend donc à ce que ce type de défaut soit relativement fréquemment observé dans ZnO. L’analyse du diagramme de bande associé nous renseigne sur la position du niveau créé dans la bande interdite. Ce dernier étant proche de la bande de valence, on parle de donneur profond pour caractériser une lacune d’oxygène. On note que la nature du défaut est déduite à partir du signe de la pente associée à son énergie de formation : positive dans le cas d’un donneur et négative dans le cas d’un accepteur. Sur la figure Fig. 1.6, on constate que les faibles énergies de formations sont associées à des impuretés de type donneurs. Cette spécificité explique le dopage intrinsèque de type n de l’oxyde de zinc. Typiquement, la présence de défauts de type V_O et Zn_i ou d’atomes d’hydrogène au sein de la maille cristalline pourraient être incriminés ici [1]. L’étude des diagrammes d’énergie de formations explique également les difficultés rencontrées par la communauté scientifique à doper p l’oxyde de zinc. De fait, malgré de nombreuses tentatives, ce type de dopage reste aujourd’hui non contrôlé et non reproductible [26–28]. Ainsi, trois phénomènes physiques s’opposent à l’incorporation d’atomes de type accepteurs dans ZnO : (1) la formation spontanée, dite compensation, de défauts de type n lors des tentatives de dopage (2) la faible solubilité des impuretés de type p et (3) la profondeur des niveaux créés dans la bande interdite par ce type de défauts. La compensation est le point le plus critique des trois. Ce phénomène est lié à la forte dépendance des énergies de formation à la valeur du niveau de Fermi. De fait, l’incorporation d’impuretés permettant le dopage de type p a pour conséquence d’abaisser le niveau de Fermi en direction de la bande de valence et donc de favoriser la formation d’impuretés de type donneurs conduisant à un dopage de type n.

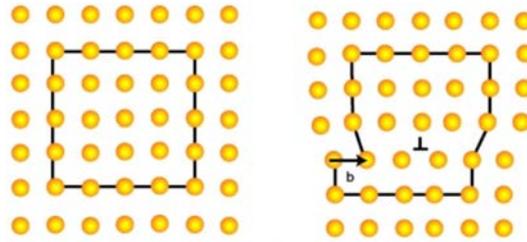


FIGURE 1.7 – Schématisation de la notion de vecteur de Burger. A gauche, circuit fermé obtenu dans le cas d'un cristal parfait par sauts atomiques. A droite, parcours obtenu selon les mêmes sauts dans le cas d'un cristal perturbé. Le vecteur permettant de fermer cette seconde boucle est appelé vecteur de Burger.

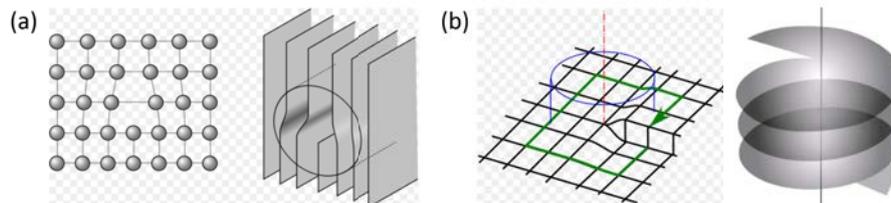


FIGURE 1.8 – Différentes visions des dislocations (a) coin et (b) vis. La dislocation coin est vue comme l'insertion d'un plan cristallin dans la structure idéale. La dislocation vis est vue comme un champ de contrainte hélicoïdal autour de la ligne de dislocation.

Les défauts étendus

Les défauts étendus se traduisent par une perturbation de l'empilement des plans atomiques par rapport au cas académique d'un cristal idéal. Ils sont généralement observés dans les structures élaborées par le biais de techniques de croissance bas coût telles que la voie chimie liquide par exemple. Pour l'oxyde de zinc, ce sont principalement des dislocation ainsi que des fautes d'empilement et des domaines d'inversion de polarité qui sont rapportés.

Les dislocations sont des défauts pouvant se comprendre comme l'insertion d'un plan cristallin dans la structure cristallographique fondamentale d'un matériau. Une dislocation est complètement caractérisée par la direction de sa ligne et par son vecteur de Burgers dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre. Le schéma présenté Fig. 1.7 permet d'avoir une vision intuitive de cette notion. Dans un cristal parfait, un circuit fermé peut être obtenu en se déplaçant d'atome en atome. Dans un cristal perturbé, si l'on effectue le même nombre de sauts dans chaque direction, le circuit ne se referme et il faut donc ajouter un vecteur, dit vecteur de Burgers, pour obtenir un contour fermé. On note qu'une dislocation est dite parfaite ou partielle selon que son vecteur de Burgers relie ou non deux nœuds du réseau cristallin. Une dislocation partielle délimite nécessairement une faute d'empilement, ce qui n'est pas le cas d'une dislocation parfaite.

Les dislocations sont en général classés en deux catégories. Si la ligne de dislocation est perpendiculaire à la contrainte, on parlera de dislocation coin. A l'inverse, si la ligne de dislocation est parallèle à la contrainte, on parlera de dislocation vis (voir Fig. 1.8). En pratique, une dislocation est le plus souvent non linéaire. Appelée alors dislocation mixte, elle est composée de l'alternance et/ou de la combinaison de dislocations coins et vis. On note qu'une dislocation étant une singularité élastique, elle ne se termine pas dans le cristal parfait. De fait, elle peut soit émerger en surface soit former une boucle de dislocation de type basale, prismatique ou pyramidale. En fonction de la structure cristallographique étudiée, certains axes seront plus favorables à l'insertion d'un plan cristallin additionnel [30, 31]. Typiquement, les vecteurs de Burgers les plus probables et donc observés en pratique dans ZnO sont présentés Fig. 1.9 [29].

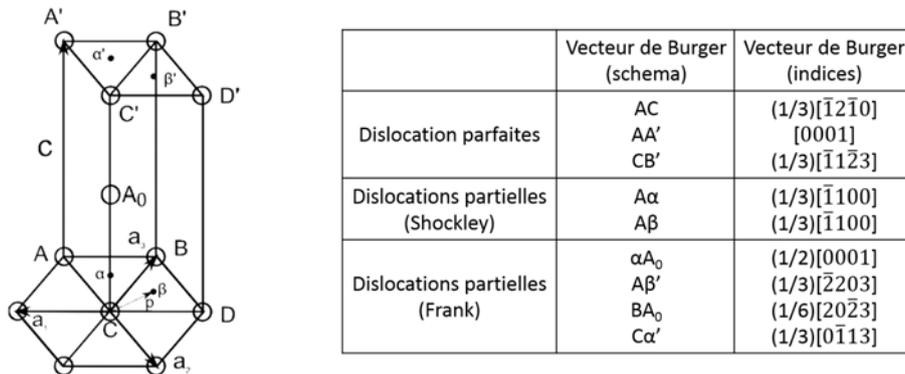


FIGURE 1.9 – Vecteurs de Burger les plus probables pour les dislocations dans les structures de type hexagonale compactes telles que l'oxyde de zinc. D'après Perillat-Merceroz [29].

Les fautes d'empilements n'ayant pas été proprement répertoriées dans le ZnO, il faut se tourner vers la littérature associée à GaN pour obtenir une zoologie claire. Par assimilation, on s'attend donc à trouver 3 à 4 types de fautes d'empilement possibles dans le ZnO (voir Fig. 1.10) :

- Type I (*i.e.* I_1). Généralement considérées comme ayant la plus faible énergie de formation, ces fautes sont caractérisées par une seule violation de la séquence d'empilement (...AaBbCcBbCc... ou, de manière équivalente, AaBbAaCcAaCc...). On note que dans la notation adoptée, les lettres capitales (respectivement les minuscules) correspondent aux atomes d'oxygène (respectivement aux atomes de zinc).
- Type II (*i.e.* I_2). La séquence est ici deux fois perturbée. Par exemple, on observera la séquence ...AaBbCcAaCc... au lieu de ...AaBbAaBbAa.
- Type III. L'une des liaisons Aa ou Bb occupe une position alternative Cc donnant lieu au type de séquence suivante : ...AaBbAaCcAaBb... . Cette configuration est de loin la moins discutée dans la littérature.
- Fautes d'empilement extrinsèques. Dans ce cas, la séquence présente une liaison Cc insérée au cœur du réseau. Ce type de faute d'empilement n'est pas toujours répertorié puisqu'il peut être vu comme la combinaison de deux des types précédents. Typiquement, la séquence caractéristique ...AaBbCcAaBb... résulterait de l'occurrence successive de deux fautes d'empilement de type I_2 .

Les domaines d'inversion de polarité ont pour conséquence l'inversion de la polarité du matériau étudié. Dans GaN, ces défauts sont exclusivement observés le long des plans m (*i.e.* les facettes de l'hexagone) et peuvent être de deux types notés respectivement IDB (type Holt) et IDB* (type V) [35–37].

Pour comprendre la cristallographie associée, il est possible de se représenter les IDB de la manière suivante : le cristal est coupé en deux selon le plan $\{10\bar{1}0\}$ puis recollé après qu'une opération d'inversion ait été réalisée. On note que la coupe peut être faite soit le long des liaisons hors du plan, et dans ce cas on coupe deux liaisons par atome, soit le long des liaisons dans le plan, et dans ce cas on coupe une seule liaison par atome.

Les structures associées au deux types de domaines d'inversion de polarité effectivement observés expérimentalement sont présentés Fig. 1.11. On voit que dans le cadre du modèle de Holt (respectivement du modèle de Volt), on coupe deux liaisons par atomes (respectivement une seule

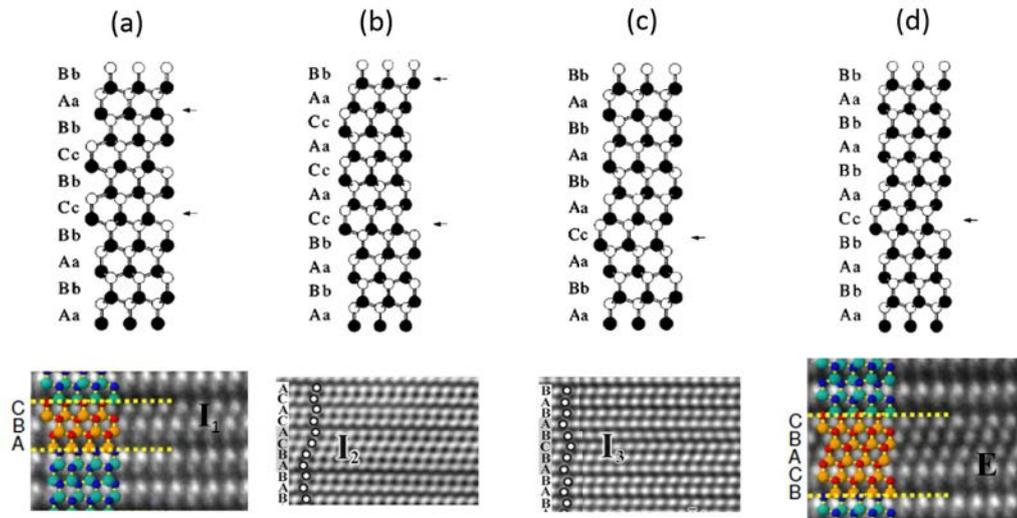


FIGURE 1.10 – Schémas et images MET illustratives des différentes fautes d'empilement répertoriées dans les structures de type wurtzite à savoir (a) type I, (b) type II, (c) type III et (d) extrinsèque. D'après Stampf *et al.* [32], Lähnemann *et al.* [33] et Zakharov *et al.* [34].

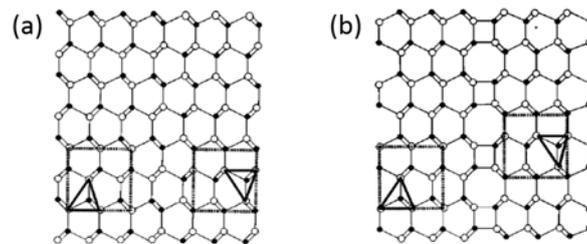


FIGURE 1.11 – Schéma représentatif des différents types de domaines d'inversion de polarité effectivement observés dans les structures de type wurtzite. (a) IDB de type Holt. (b) IDB de type Volt. D'après Potin *et al.* [35].

liaison par atome) dans le plan de l'IDB. On note qu'une opération de translation de vecteur $1/2 \langle 0001 \rangle$ est ajoutée à l'opération d'inversion pour les IDB de type Volt. D'autres vecteurs de translation peuvent être considérés mais ne sont en pratique pas observés. Il est par ailleurs important de noter que l'énergie de formation associée aux IDB de type Holt est supérieure à celle des IDB de type Volt [38]. Ces dernières sont donc plus favorables et plus fréquemment reportées dans la littérature. Néanmoins, les IDB de type Holt sont également observées dans la pratique. En particulier, il a été proposé que la présence de fautes d'empilement de type I_1 permettrait le passage d'un modèle à un autre [37, 39, 40].

La polarité dans les matériaux est classiquement mesurée de manière indirecte par diffraction électronique en faisceau convergent (mesure locale) ou par diffraction anormale (mesure globale), techniques qui seront présentées dans les chapitres suivants. Cependant, du fait de la proximité des atomes du doublet caractérisant la maille wurtzite, et de part la légèreté des atomes d'oxygène, aucune observation directe des domaines d'inversion de polarité n'a été reportée jusqu'à présent dans la littérature. Néanmoins, l'arrivée de nouvelles techniques de caractérisation et notamment l'intégration de correcteurs d'aberration sphériques dans les microscopes électroniques en transmission, permet aujourd'hui une détermination directe de la polarité [41]. Cette avancée ouvre donc une voie royale vers l'imagerie des IDB.

1.2 Techniques d'élaboration

Les techniques d'élaboration en bain chimique présentent l'avantage d'être peu coûteuses et faciles à mettre en œuvre. Elle devraient donc permettre de répondre à la problématique de réduction des coûts qui reste aujourd'hui cruciale pour les industries. Le principe est d'immerger un substrat dans une solution de précurseurs que l'on porte à basse température (typiquement 90°C) pendant quelques heures. On note que dans ce type de procédés, il est nécessaire de déposer une fine couche de ZnO texturée selon l'axe *c* sur le substrat si l'on veut que des fils verticaux puissent nucléer. De fait, cette dernière servira de couche d'amorce et guidera donc la croissance.

1.2.1 Films minces

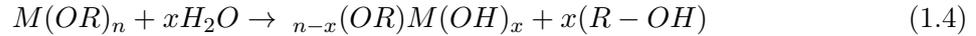
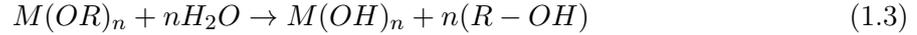
Il existe une importante variété de procédés permettant de faire croître des films minces d'oxyde de zinc. Les techniques de pulvérisation cathodiques et de dépôt chimique en phase vapeur ont été parmi les premières étudiées [42, 43]. Elles ont ensuite évolué vers des procédés plus complexes permettant de passer de couches polycristallines à des films monocristallins. On cite par exemple les techniques de pulvérisation cathodiques assistée par radio-fréquence, d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et d'épitaxie par jet moléculaire [1]. Parallèlement, des techniques bas coût basées sur des procédés de chimie liquide ont vu le jour. Typiquement, on pense aux méthodes sol-gel, hydrothermale et d'électrodépôt [44–46].

Parmi les techniques citées ci-dessus, la méthode sol-gel (pour solution-gélification) a été intensivement étudiée au cours des dernières années [44]. De fait, elle permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, films ou couches minces. Ces principaux avantages sont la simplicité de mise en œuvre, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches [47, 48].

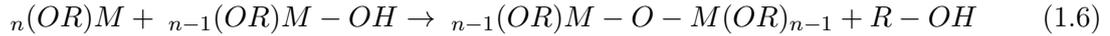
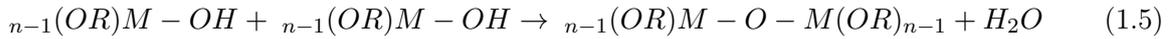
Présentation du procédé sol-gel

Un sol est défini comme une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. La gélification est le phénomène selon lequel un sol se transforme en gel et est l'aboutissement des réactions d'hydrolyse et de polycondensation ayant lieu dans le sol. Selon les conditions expérimentales associées au séchage des gels (évaporation des solvants) on obtient des aérogels (séchage hypercritique) ou des xérogels (séchage traditionnel à une température proche de la température ambiante).

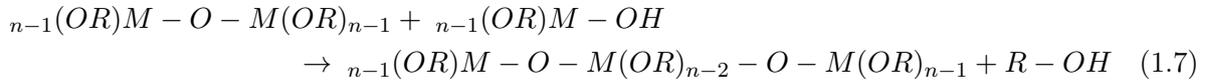
Les précurseurs utilisés dans les procédés sol-gel peuvent être soit des sels métalliques, soit des composés alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ où *M* désigne un atome métallique de valence *n* et *R* une chaîne alkyle de formule $(C_nH_{2n\pm 1})$. Dans le second cas, qui nous intéresse ici, les réactions intervenant lors de la gélification peuvent être décrites comme la substitution nucléophile d'un groupe -OR par un groupe -OX où *X* représente soit un atome d'hydrogène (cas de l'hydrolyse), soit un atome métallique (cas de la condensation), soit enfin un ligand de complexation *L* (cas de la complexation). Typiquement, le processus commence par l'hydrolyse du composé alcoxyde métallique par les molécules d'eau, hydrolyse pouvant être totale (Equ. 1.3) ou, le plus souvent, partielle (Equ. 1.4, avec *x* le taux d'hydrolyse). On note que la présence d'un additif aurait ici pour conséquence de réduire le taux d'hydrolyse par compétition directe avec les molécules d'eau.



Les différentes espèces présentes en solution peuvent alors réagir entre elles selon des réactions de condensation par élimination d'une molécule d'eau (Equ. 1.5, $x=1$) ou d'une molécule d'alcool (Equ. 1.6, $x=1$).



Pour finir, les chaînes polymères formées de ponts métalloxanes $M - O - M$ vont s'étendre par polycondensation. On donne pour exemple l'une des réactions possibles à partir des équations présentées ci-dessus :



Pour obtenir un sol, les composés alcoxydes métalliques sont en général dissous dans des solvants présentant une forte constante diélectrique (*i.e.* une courte chaîne). La dynamique du milieu réactionnel est alors influencée par plusieurs facteurs tels que la température, le pH, la nature et la concentration des espèces en solution. Les plus significatifs restent toutefois le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$. Typiquement, un pH basique ralentit les réactions d'hydrolyse et une solution colloïdale est obtenue alors qu'un pH acide accélère ces mêmes réactions et mène à la gélification du milieu. De même, seul un faible rapport $[H_2O]/[M]$ permet la formation d'agrégats. On note que l'ajout d'un agent complexant est généralement nécessaire à l'obtention d'un sol stable. En effet, cet agent va permettre de ralentir les réactions associées au milieu et éviter ainsi la précipitation. En outre, il aide à la solvatisation du précurseur par le solvant.

Élaboration du sol

Au cours des dernières années, un nombre important d'études ont été menées afin d'identifier la meilleure combinaison précurseur / solvant / additif(s) relativement à la problématique récurrente de l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc fortement texturées, le but étant d'obtenir un sol stable qui pourra être transformé en gel par l'intermédiaire d'une étape de dépôt. Généralement, de l'acétate de zinc dihydraté (ZAD) et de la monoéthanolamine (MEA) ou de la diéthanolamine (DEA) sont mélangés dans un alcool tel que l'éthanol, le 2-propanol ou le 2-méthoxyméthanol. Des essais plus originaux ont également été rapportés mais ne semblent pas permettre d'obtenir des couches bien orientées selon l'axe c [44]. Parmi les combinaisons proposées, le mélange ZAD, MEA et éthanol semble particulièrement prometteur et sera donc plus spécifiquement discuté par la suite. On note que le choix de l'éthanol tient au fait que ce solvant présente à la fois une forte constante diélectrique (24.3 à 25°C) et un haut point d'ébullition (78.4°C).

Les réactions associées à un milieu composé d'acétate de zinc dihydraté, de MEA et d'éthanol sont présentées Fig. 1.12. La solvatisation de l'acétate de zinc par les molécules d'alcool conduit à une solution composée d'espèces chargées. Typiquement, on trouve en solution des ions Zn^{2+} , CH_3COO^- et HO^- provenant de la dissociation des molécules d'acétate de zinc dihydraté $Zn(CH_3COO^-)_2 \cdot 2H_2O$. On voit que l'ajout de MEA (C_2H_7NO), en tant que base faible, permet bien de stabiliser le sol. De fait, il entre en compétition avec les ions OH^- et CH_3COO^- et ralentit donc les réactions d'hydrolyse et de condensation. De même, on comprend qu'il est

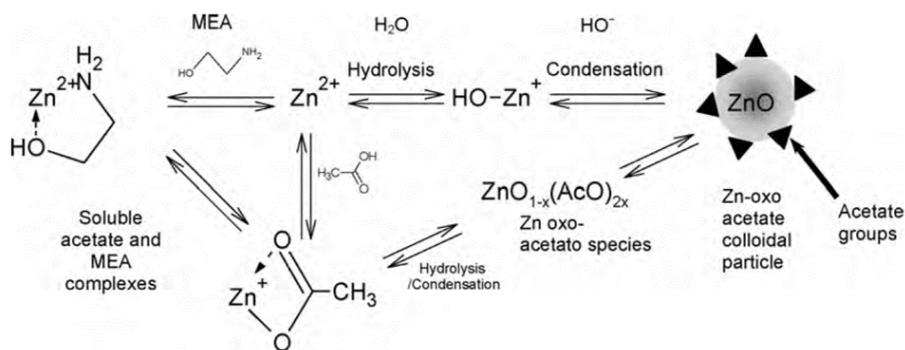


FIGURE 1.12 – Schéma reprenant les principales réactions d'hydrolyse et de condensation ayant lieu dans une solution de précurseur de type ZAD / MEA / solvant. D'après Znaidi *et al.* [44]. Les réactions sont fortement influencées par la température et le temps.

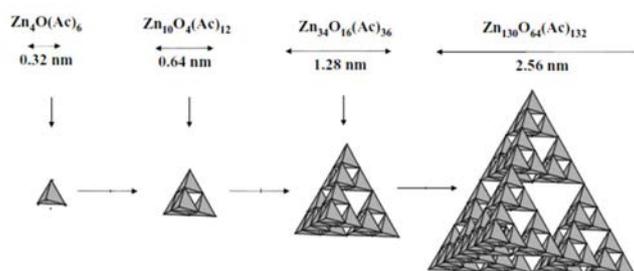


FIGURE 1.13 – Schéma théorique présentant la formation et l'évolution de clusters de ZnO au cours du vieillissement d'un sol. D'après Spanhel *et al.* [52]. On note que ce modèle reste à être validé par l'expérience.

nécessaire de limiter autant que possible la présence de molécules d'eau dans la solution. En utilisant la combinaison ZAD / éthanol, un faible ratio de $[H_2O]/[Zn^{2+}] = 2$ est assuré. On note que sous l'effet de la température et du temps, les agrégats primaires présents en solutions (*i.e.* les particules colloïdales formées de groupes oxo-acétate à base de zinc) sont susceptibles d'évoluer en d'autres clusters de taille plus importante comme présenté Fig. 1.13. Typiquement, deux mécanismes pourraient expliquer cette évolution à savoir la maturation d'Ostwald et l'agrégation. Dans le premier, les particules de grande taille vont s'étendre aux dépens des particules de petite taille puisque ces dernières présentent une plus grande solubilité. Dans le second, l'évolution se fait par l'incorporation de précurseurs présents dans le milieu réactionnel en fonction de la réactivité de ces dernières [49, 50]. En outre, le processus serait discontinu, expliquant la morphologie des structures obtenues [51].

Le processus de dépôt

Le dépôt de couches minces par voie sol-gel peut être réalisé soit par enduction centrifuge soit par méthode de trempage. Dans le cadre du travail présenté ici, nous nous intéresserons plus spécifiquement au processus de trempage puisqu'il a été montré que ce dernier mène à des couches mieux texturées [53].

Comme illustré Fig. 1.14, le processus de trempage consiste à immerger un substrat dans une solution de précurseurs et à le retirer à vitesse constante. Il peut donc être divisé en deux étapes à savoir le recouvrement de la lame par le sol et l'évaporation du solvant conduisant à la formation d'un film mince de type xérogel. On note que les deux étapes ne sont pas nécessairement différenciées puisque l'évaporation du solvant peut commencer au cours du retrait si ce dernier est très volatil.

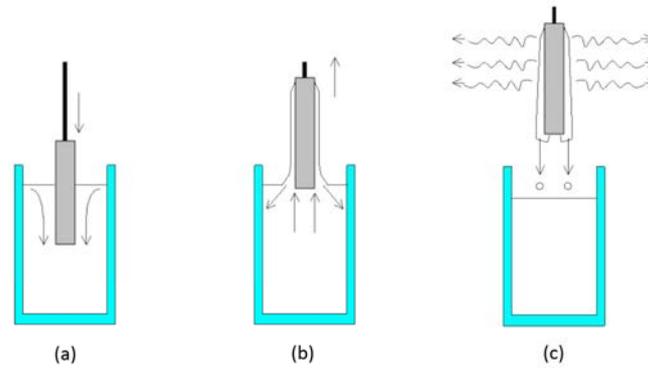


FIGURE 1.14 – Schéma représentatif des étapes principales associées au processus de trempage. (a) Immersion du substrat dans la solution de précurseurs (sol). (b) Dépôt par drainage sous atmosphère contrôlée (gélification). (c) Évaporation du solvant et formation du xérogel.

Le contrôle de l'atmosphère de dépôt est un paramètre d'importance. De fait, tant que le gel n'est pas sec, les réactions d'hydrolyse et de condensation se poursuivent. Ainsi, le degré d'avancement de ces dernières dépendra de la quantité d'eau sous forme gazeuse présente dans l'air (*i.e.* de l'hygrométrie). Pour éviter des transformations trop importantes, le dépôt de film mince de ZnO est généralement réalisé à hygrométrie faible (<15%).

Le processus de recuit

L'étape de recuit vise à cristalliser la couche obtenue par processus de trempage. Conventiennellement, elle est divisée en deux étapes : 1) le pré-recuit, qui permet l'évaporation des résidus organiques et des éventuelles traces de solvants ainsi que la décomposition des particules colloïdales formées de groupes oxo-acétates et 2) le post-recuit, qui mène à la cristallisation de la couche.

Le choix des paramètres de recuit, et notamment des températures utilisées, a une forte influence sur la texturation de la couche obtenue. Pour obtenir des films fortement texturés, il a été proposé que les étapes d'évaporation et de décomposition doivent être finalisées avant d'amorcer la phase de cristallisation [54]. De fait, le système peut alors relaxer les contraintes associées au processus de dépôt et les nanoparticules composant la couche ont le temps de se réordonner. Par suite, le post-recuit doit être réalisé à haute température (*i.e.* supérieure à 460°C) afin d'apporter l'énergie nécessaire à la cristallisation. Cette discussion sera reprise et commentée au chapitre suivant dans lequel une étude bibliographique poussée de cette problématique sera réalisée.

1.2.2 Nanofils

L'oxyde de zinc sous forme de nanofils peut être synthétisé via différentes techniques généralement regroupées en deux catégories à savoir les techniques en phase vapeur et les techniques en phase liquide [1, 55, 56].

Au cours de la dernière décennie, un nombre important d'études ont été consacrées aux techniques d'élaboration en phase vapeur. De fait, le milieu réactionnel étant porté à relativement haute température, les nanofils obtenus présentent une bonne qualité structurale et optique. En particulier, les techniques de type vapeur-liquide-solide (VLS) ont été très tôt utilisées sur la base des travaux de Wagner et Elis [57]. Basées sur l'utilisation d'un catalyseur (or, fer ou étain), elles

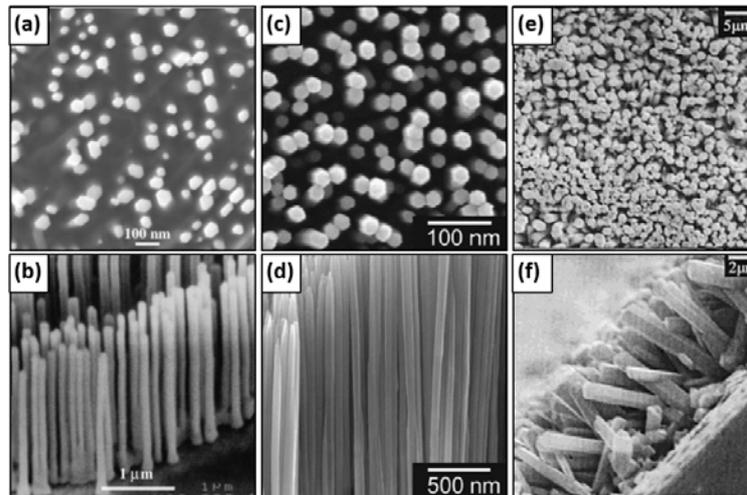


FIGURE 1.15 – Images MEB en vue du dessus et coupe de nanofils de ZnO élaborés (a)-(b) par méthode vapeur-liquide-solide (c)-(d) par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques et (e)-(f) en bain chimique. D’après Huang *et al.*, Park *et al.* et Vayssieres *et al.*, respectivement [58, 59, 62].

permettent un contrôle précis des sites de nucléation des nanofils. Typiquement, M.H. Huang *et al.* ont démontré la possibilité de faire croître des nanofils verticaux à haut rapport de forme selon un motif bien défini (voir Fig. 1.15 (a)-(b)) [58]. Une alternative intéressante, initialement proposée par le groupe de W.I. Park [59], est l’épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (voir Fig. 1.15 (c)-(d)). Cette technique présente l’avantage de ne pas nécessiter de catalyseur, ce qui limite les risques de contamination. En outre, le milieu de croissance est porté à seulement 400°C (contre plus de 600°C pour les techniques VLS). On note que des méthodes alternatives, telles que l’ablation laser pulsée ou le dépôt physique en phase vapeur ont également été proposées et restent à l’heure d’aujourd’hui encore largement développées [60, 61].

Similairement, les techniques en phase liquide ont récemment bénéficié d’une importante émulation scientifique [55]. De fait, bien que la qualité des fils obtenus reste plus limitée, ces dernières ouvrent une voie royale vers l’industrialisation car elles nécessitent peu d’investissements. Parmi les différentes techniques de croissance en phase liquide, le dépôt en bain chimique s’avère très prometteur. Par voie de conséquence, la littérature associée a augmentée de manière exponentielle depuis le papier fondateur présentant le travail pionnier de Lionel Vayssieres en 2001 (voir Fig. 1.15 (e)-(f)) [62].

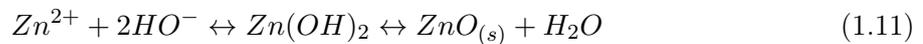
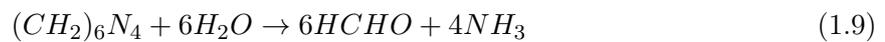
Présentation du dépôt en bain chimique

Les techniques de dépôts en chimique consistent à immerger un substrat dans une solution de précurseurs que l’on porte à basse température (typiquement 90°C) pendant quelques heures. Au cours des dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à l’optimisation des paramètres de croissance associés au dépôt d’oxyde de zinc en bain chimique. Il a ainsi été démontré que la composition de la solution et la température de croissance influent drastiquement sur la morphologie des nanostructures obtenues. Dans l’optique de faire croître des nanofils à haut rapport de forme, la combinaison d’une solution équimolaire à 0.03 mol/L composée de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et d’hexaméthylentétramine ($C_6H_{12}N_4$, noté HMTA) dissous dans de l’eau déionisée et d’une température de croissance de 90°C est optimale. Sans informations complémentaires, les croissances présentées dans les chapitres suivant s’appuieront donc sur cette procédure. On note néanmoins que des solutions mettant en jeu un milieu réactionnel plus complexe existent. Typiquement, il est possible d’ajouter de l’ammo-

niaque et du polyéthylénimine (PEI) pour obtenir des nanofils présentant des rapports de forme plus importants [63, 64]. De fait, le taux de nucléation homogène en solution est alors abaissé et la croissance latérale des nanofils ralentie, probablement par adsorption des molécules de PEI sur les faces non-polaires de ces derniers [63]. Il est également possible d'utiliser des précurseurs métalliques tels que du nitrate d'aluminium ou d'indium si l'on veut obtenir des nanofils dopés n [65–77]. Ces thématiques sont étudiées au sein du LMGP mais ne seront pas abordées dans le cadre de ce manuscrit.

Étude du milieu réactionnel

Les réactions chimiques associées au milieu de croissance classique décrit ci-dessus obéissent aux équations suivantes :



Typiquement, sous l'effet de la température, le nitrate de zinc et le HMTA se décomposent pour former respectivement des ions Zn^{2+} (réaction 1.8) et un mélange formaldéhyde/ammoniac (réaction 1.9). L'ammoniac réagit ensuite avec l'eau pour produire des ions HO^- (réaction 1.10), permettant ainsi la cristallisation du ZnO (réaction 1.11). On note que dans les conditions expérimentales considérées ici, la formation d'oxyde de zinc selon la réaction 1.11 est irréversible et les structures créées peuvent donc se développer. Par ailleurs, le passage par une phase intermédiaire d'hydroxyde de zinc de type $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est sujet à controverse [78]. De fait, si le groupe de M.N.R. Ashfold montre par le biais de calculs thermodynamiques que cette étape est nécessaire à l'obtention de fils à sections hexagonales [79, 80], le groupe de J.B. Baxter ne détecte pas de composés $\text{Zn}(\text{OH})_2$ au sein du milieu réactionnel lors de mesures *in situ* par spectroscopie d'absorption des rayons X [81]. De même, le rôle du HMTA dans les mécanismes de croissance en bain chimique est encore largement débattu dans la littérature. Il est néanmoins reconnu que sa fonction principale est de produire progressivement des ions OH^- par hydrolyse. Le taux d'hydrolyse étant inversement proportionnel au pH de la solution de croissance, il assure donc un rôle de tampon. Cependant, selon la récente publication de Sugunan *et al.*, le HMTA pourrait également jouer un rôle dans la croissance privilégié des nanofils le long de l'axe c. En effet, en tant qu'amine tertiaire bidentée agissant comme une base de Lewis, il pourrait se lier de façon préférentielle aux facettes des nanofils et bloquer ainsi leur croissance latérale. Néanmoins, McPeak *et al.* n'observent pas d'entités d'HMTA à la surface des fils lors de mesures *in situ* par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectivité totale atténuée [82]. Les auteurs proposent alors que la croissance privilégiée des structures selon l'axe c serait liée à la forte énergie de surface des plans polaires, comme il sera discuté en Chapitre III. On note que les phénomènes d'anisotropie de surface sont effectivement à l'origine de la croissance de fils de GaN dans les techniques de croissance en phase vapeur [83].

Le choix de la concentration du milieu réactionnel ainsi que l'importance du rôle tampon du HMTA peuvent être compris par l'intermédiaire des diagrammes de spéciation qui décrivent les domaines de prédominance des espèces en solution. De fait, la proportion de chaque espèce dans un milieu peut être calculée à partir de valeurs d'énergies libres de formation, d'enthalpie et d'entropie. Relativement à la problématique de dissolution de composés à base de zinc en milieu aqueux, Albrecht *et al.* ont proposé les diagrammes de spéciation présentés Fig. 1.16 [84]. Les différentes espèces répertoriées proviennent des réactions d'hydrolyse entre les ions Zn^{2+} présents en solution et les molécules d'eau, réactions pouvant être décrites par les équations 1.12 à 1.15.

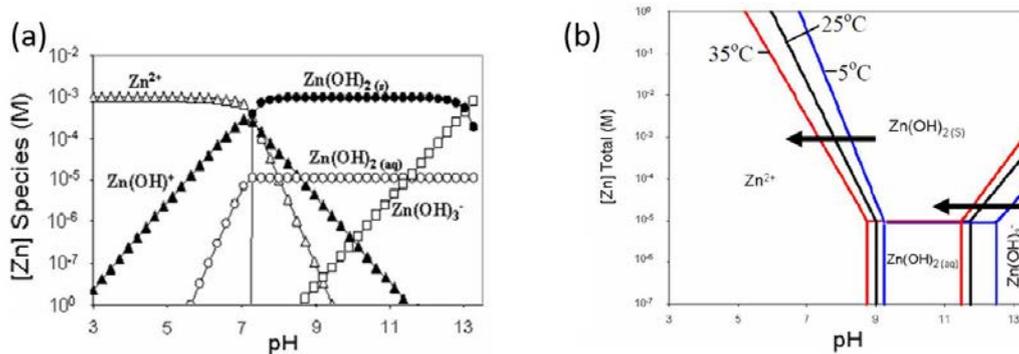
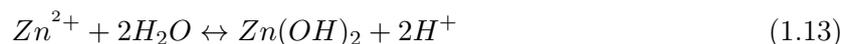


FIGURE 1.16 – (a) Diagrammes de spéciation théoriques du zinc en milieu aqueux montrant les domaines d'existence des différentes espèces présentes en solution. (a) Concentration de ces différentes espèces en fonction du pH de la solution pour une concentration donnée de zinc (0.001 mol/L). (b) Domaine d'existence des espèces majoritaires en fonction de la concentration, de la température et du pH de la solution. D'après Albrecht *et al.* [84].

On comprend alors qu'il est nécessaire de contrôler le taux d'hydrolyse du milieu réactionnel pour favoriser l'un ou l'autre des composés.



1.3 Contexte applicatif

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'un projet plus large visant à développer des cellules solaires associant bas coût et hauts rendements. De fait, face au problème de l'épuisement des ressources naturelles et de par l'actuelle prise de conscience de l'impact de leur consommation sur l'environnement, le développement d'énergies alternatives s'impose aujourd'hui comme un enjeu majeur d'évolution de nos sociétés. Ainsi, la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité et de chaleur en France a augmenté d'un tiers au cours des dix dernières années selon l'agence internationale de l'énergie [85]. En 2012, certains pays comme la Nouvelle-Zélande produisent même près de 70% de leur énergie par le biais de technologies "vertes" grâce notamment à la construction massives de barrages hydrauliques.

L'énergie solaire photovoltaïque, basée sur la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, bénéficie d'une grande émulation scientifique et d'importants retours d'expérience. Ainsi, le rendement de conversion d'une cellule solaire (défini par le rapport entre la puissance électrique fournie au circuit extérieur et la puissance lumineuse reçue à la surface de la cellule) varie de 15% à 18% pour les cellules commerciales en silicium et peut atteindre 44% pour des cellules tandems à multi-jonctions utilisées dans le spatial. Forte de ces succès, l'industrie du photovoltaïque cherche aujourd'hui à se diversifier afin de répondre à des besoins spécifiques tels que les applications nomades par exemple. Dans ce contexte, plusieurs concepts novateurs sont actuellement étudiés en laboratoire. Typiquement, les cellules à colorant et les cellules à absorbeur extrêmement mince sont aujourd'hui en cours de développement au sein du LMGP.

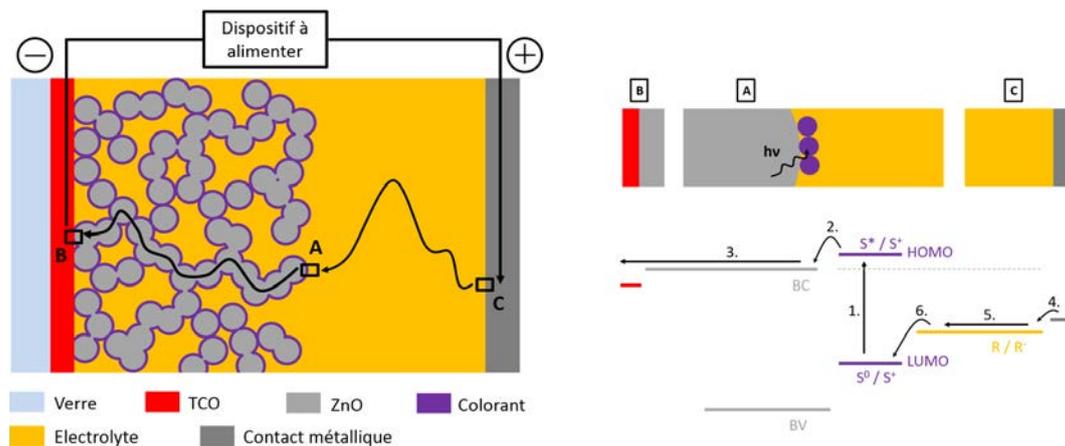


FIGURE 1.17 – À gauche : schéma de principe d'une cellule solaire à colorant. Le trajet des électrons est symbolisé par le parcours noir. À droite : les différentes étapes de la génération du courant. 1. Photo-excitation du colorant 2. Injection de l'électron généré 3. Transport jusqu'en face avant 4. Oxydation de l'électrolyte 5. Transport depuis la face arrière 6. Réduction de l'électrolyte par régénération du colorant.

1.3.1 Les cellules à colorant

Inspirée de la photosynthèse végétale, le concept de cellule solaire à colorant est basé sur l'utilisation de molécules organiques ou organométalliques ayant la capacité d'absorber la lumière. La séparation et le transport des porteurs de charge générés se fait ensuite par la mise en contact avec un semi-conducteur à large bande interdite d'une part et un électrolyte d'autre part.

Mécanismes fondamentaux

La première cellule à colorant à haut rendement a été élaborée en 1991 par le groupe de Michael Grätzel de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne [86]. La structure proposée se base sur un réseau de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) recouvertes d'un complexe organométallique à base de ruthénium et immergées dans un électrolyte à base d'iode. Les bornes de la cellule sont classiquement connectées par un ensemble verre/oxyde transparent conducteur en face avant et un contact métallique en face arrière. Comparativement aux structures 2D proposées jusqu'en 1991, l'utilisation d'une photoanode nanostructurée permet d'augmenter drastiquement l'efficacité d'absorption des photons et de collection des porteurs. En effet, un réseau de nanoparticules offre une surface développée importante et donc une quantité non négligeable de colorant peut être adsorbée à sa surface.

Le schéma générique d'une cellule à colorant de type Grätzel est présenté Fig. 1.17. Les niveaux de basse et haute énergie formant la bande interdite des molécules de colorant sont respectivement appelées LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et leurs états fondamental, excité et ionisé sont respectivement notés S^0 , S^* et S^+ . Les différentes étapes impliquées dans la génération d'un courant commencent par l'excitation du colorant chimique par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à celle de la bande interdite des molécules le composant. L'électron ainsi généré dans l'HOMO va ensuite passer dans le semi-conducteur formant le cœur des nanocomposites *via* l'interface à alignement de bandes de type II caractérisant la jonction entre les deux matériaux. On note que le semi-conducteur doit être choisi de manière à ce que sa bande de conduction soit énergétiquement proche de l'HOMO du colorant. Ainsi, la transition $HOMO \rightarrow BC$ est bien plus favorable que la transition $HOMO \rightarrow LUMO$ et les pertes par recombinaison directe sont évitées.

La dépopulation de l'HOMO liée à la séparation des porteurs discutée ci-dessus laisse le colorant dans un état instable pouvant mener à sa décomposition. Le rôle de l'électrolyte va donc être d'apporter les électrons nécessaires à la restauration du colorant et permettre ainsi le passage du courant. Le transfert se fait par réaction chimique : l'espèce réductrice présente dans l'électrolyte (notée R^-) va céder un électron au colorant, passant ainsi dans son état oxydant (notée R). Après migration jusqu'à l'électrode, la réaction inverse a lieu et le cycle peut recommencer. On note que l'énergie d'oxydoréduction du couple R / R^- doit être supérieure à l'énergie de la LUMO pour permettre le transfert d'électron. Aussi, c'est la différence entre l'énergie des électrons collectés en face avant et l'énergie d'oxydoréduction de l'électrolyte qui crée la différence de potentiel nécessaire à la circulation des porteurs de charge.

Enjeux et pistes d'amélioration

La combinaison initiale de nanoparticules de TiO_2 , d'un colorant chimique à base de ruthénium et d'un électrolyte à base d'iode proposée par Grätzel *et al.* est restée très longtemps la plus prometteuse. Après optimisation des paramètres associés, un rendement de 10% est atteint en seulement deux ans de recherche [87]. Néanmoins, ce rendement n'est par la suite que rarement et faiblement dépassé et la technologie associée semble donc atteindre ses limites [88]. De fait, le rendement record est à l'heure d'aujourd'hui de 12.3% [89]. Pour mieux comprendre ce blocage et proposer des alternatives innovantes il faut revenir sur les mécanismes limitants associés aux dispositifs de type Grätzel.

Tout d'abord, les complexes de ruthénium ont une faible réponse spectrale dans les domaines du rouge et du proche infrarouge et une partie non négligeable du spectre solaire est donc perdue. S'ajoute également un problème de coût : le ruthénium est un métal peu abondant et donc relativement cher. Parmi les solutions alternatives proposées, l'utilisation de colorants organiques semble prometteuse. De fait, ces colorants peuvent être synthétisés de manière artificielle et il est donc possible d'optimiser leurs propriétés. Aussi, ils présentent généralement des coefficients d'absorption élevés et sont relativement stables dans le temps.

Par ailleurs, l'utilisation du couple I_3^- / I^- reste relativement inadapté à l'industrialisation. En effet, l'électrolyte associé présente un caractère fortement volatil rendant son encapsulation difficile. Cependant, les alternatives au couple I_3^- / I^- restent jusqu'à présent assez limitées.

Enfin, la morphologie des nanocomposites formant la photoanode est peu optimisée. Typiquement, un compromis intelligent entre une faible densité de nanoparticules qui permettrait aux électrons de rejoindre facilement la cathode mais qui réduirait la surface de colorant chimisorbé et une forte densité de nanoparticules qui aurait les effets inverses doit être trouvé. De même, diminuer le diamètre moyen des nanoparticules permet d'augmenter la surface développée associée mais engendre une densité de défauts plus importante aux interfaces, augmentant ainsi les pertes par recombinaisons.

Il est aujourd'hui accepté que les problèmes de pertes par recombinaison évoqués ci-dessus sont les plus limitants dans les dispositifs de type cellules à colorant. L'une des propositions les plus prometteuses pour répondre à cette problématique consiste à intégrer au sein de la photoanode des nanostructures 1D additionnelles faisant office "d'autoroutes" à électrons (voir Fig. 1.18 pour exemple). Il devient alors nécessaire de faire croître des tapis de nanofils sur le substrat avant de venir déposer les nanocomposites. C'est dans ce cadre que l'utilisation de l'oxyde de zinc a fait son apparition dans les recherches associées aux cellules à colorant [90]. L'intégration de nanofils de ZnO dans ce type de cellules a d'ores et déjà fait ses preuves. De fait, des rendements à l'état de l'art de 4.7% ont été obtenus au LMGP après optimisation des différents paramètres de croissance [64].

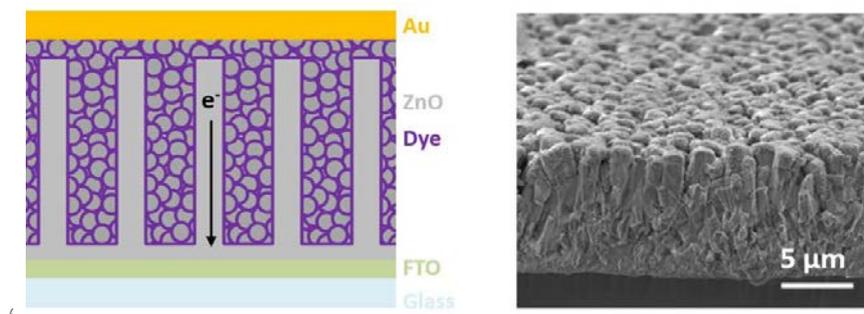


FIGURE 1.18 – À gauche : schéma de principe d'une cellule solaire à colorant basée sur un réseau de nanofils de ZnO. Les nanofils permettent d'améliorer le transport des électrons générés dans le colorant jusqu'en face avant. À droite : image MEB en coupe-inclinée d'un tapis d'une couche composite nanofils/nanoparticules réalisée au LMGP [64].

1.3.2 Les cellules à absorbeur extrêmement mince

Principes généraux

Les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince sont également basées sur le concept d'une séparation des porteurs *via* une interface à alignement de bandes de type II. Cependant, la jonction est ici réalisée par mise en contact de deux semi-conducteurs. Le premier, présentant une bande interdite compatible avec le spectre solaire, va servir d'absorbeur. Le second, présentant une large bande interdite, va permettre la séparation des porteurs de charge et le transport des électrons. On note que, dans la majorité des cas, les cellules à absorbeur extrêmement mince sont élaborées selon une morphologie de type cœur-coquille dans laquelle l'absorbeur recouvre le matériau semi-conducteur à large bande interdite alors utilisé sous forme de nanofils. Cette morphologie permet d'augmenter le rendement des structures à travers plusieurs phénomènes. Tout d'abord, et conformément aux problématiques discutées au paragraphe précédent, la nanostructuration de l'électrode permet d'augmenter drastiquement la surface développée d'absorbeur. Par ailleurs, la présence de nanofils permet d'améliorer la part de rayonnement solaire effectivement utilisée à travers un piégeage optique efficace. En d'autres termes, des modes optiques guidés et rayonnés favorisent l'absorption des photons incidents, tout comme des résonances de type Fabry-Pérot dans une moindre mesure [91]. Pour finir, le passage à une morphologie où la jonction devient radiale permet de limiter les pertes par recombinaison. De fait, les porteurs de charges générés par l'excitation lumineuse ne parcourent que quelques dizaines de nanomètres sur le rayon des nanofils avant d'être dissociés.

Le couple ZnO/CdTe

Au cours des dernières années, plusieurs couples de matériaux semi-conducteurs répondants aux exigences des cellules à absorbeur extrêmement mince ont été proposés. Parmi ces derniers, le couple ZnO/CdTe semble être parmi les plus prometteurs et a donc suscité un fort intérêt au sein de la communauté scientifique depuis la publication de C. Lévy-Clément *et al.* en 2005 montrant la faisabilité du concept [92]. De fait, le tellurure de cadmium (CdTe) est un matériau présentant une bande interdite de 1.44 eV à 300 K (*i.e.* un matériau particulièrement bien adapté à l'absorption du spectre solaire) et formant un alignement de bande de type II avec l'oxyde de zinc, matériau pouvant être facilement synthétisé sous forme de nanofils [93].

Le schéma de principe d'une cellule à absorbeur extrêmement mince basé sur le couple ZnO/CdTe ainsi que l'alignement de bande associé aux interfaces impliquées sont présentés Fig. 1.19. Comme discuté ci-dessus, le cœur de la structure est composé d'un tapis de nanofils

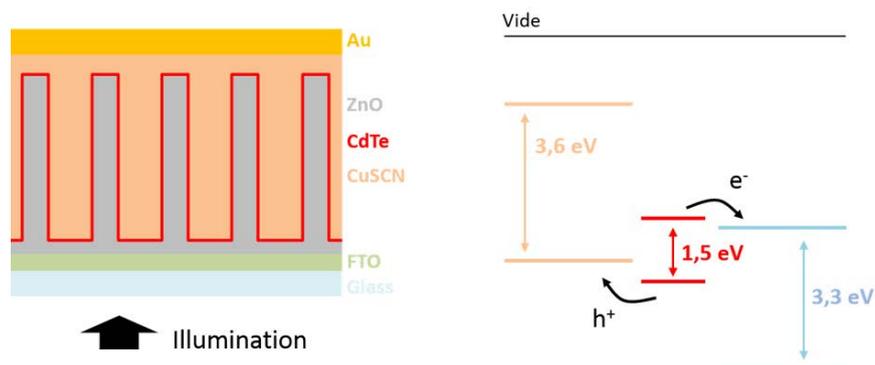


FIGURE 1.19 – À gauche : schéma d'une cellule à absorbeur extrêmement mince basée sur l'utilisation du couple ZnO/CdTe. À droite : alignement de bande associé aux interfaces impliquées.

d'oxyde de zinc recouvert d'une fine couche de tellure de cadmium. L'ensemble est inséré dans une matrice de thiocyanate de cuivre (CuSCN), matériau semi-conducteur de type p caractérisé par une large bande interdite mesurée entre 3.6 et 3.9 eV, dont le rôle est d'assurer le transport des trous [94]. Tout comme dans le cas d'une cellule à colorant, les bornes de la structure sont classiquement connectées par un ensemble verre/oxyde transparent conducteur en face avant et un contact métallique en face arrière. Les interfaces ZnO/CdTe et CdTe/CuSCN sont bien de type II et les porteurs de charge peuvent donc effectivement être dissociés par la différence de potentiels chimiques.

On note que malgré les différents atouts des cellules à absorbeur extrêmement mince nanostructurées, le concept peine aujourd'hui à s'imposer. De fait, alors même qu'un rendement record de 12.3% a été obtenu sur structure planaire [95], aucune preuve de concept concluante n'a jusqu'à présent été reportée pour des structures 3D [92, 94]. Des problèmes de maîtrise d'interfaces et de collection des trous *via* le CuSCN sont attendus être la source des limitations actuelles [94].

Conclusion

Les différentes thématiques abordées dans ce chapitre ont permis de mieux comprendre les problématiques associées à la croissance de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique. Il a été montré que la structure cristallographique du ZnO, de type wurtzite dans des conditions normales de température et pression, présente une large bande interdite de 3.37 eV à température ambiante et est caractérisée par l'absence de centre de symétrie. Cette spécificité favorise la croissance du ZnO selon l'axe *c* et il est possible d'obtenir des nanofils par le biais de techniques de croissance bas coût telles que le dépôt en bain chimique. Le processus est divisé en deux étapes. Dans un premier temps, une fine couche composée de nanoparticules de ZnO est déposée par voie sol-gel sur le substrat (plus spécifiquement, par processus de trempage dans notre cas). L'ensemble est ensuite placé dans une solution de précurseurs portée à 90°C pendant quelques heures. Les tapis de nanofils obtenus peuvent être incorporés en tant que brique de base dans diverses structures dont les cellules à colorant et les cellules à absorbeur extrêmement mince. Ces dispositifs sont basés sur une séparation des porteurs *via* une interface à alignement de bandes de type II et devraient permettre de concilier bas coûts et hauts rendements. Cependant, les propriétés morphologiques et la qualité cristallines des nanofils doivent être mieux contrôlés pour permettre l'optimisation de ces hétérostructures. Typiquement, les mécanismes fondamentaux associés au dépôt en bain chimique ainsi que la nature des défauts présents dans les nanostructures doivent être étudiés plus en avant.

Chapitre 2

Élaboration de films minces de ZnO par dip-coating

Les films minces d'oxyde de zinc ont fait l'objet d'une attention toute particulière au cours des dernières décennies du fait d'une large palette de propriétés ajustables par dopage incluant une forte transparence, une conductivité allant du métal à l'isolant, des caractéristiques piézoélectrique et ferromagnétiques observables à température ambiante et d'importants effets magnéto-optiques. De plus, l'oxyde de zinc est un matériau grand gap non toxique présentant une énergie de liaison excitonique bien plus forte que GaN (60 au lieu de 21 meV) [1, 96]. Par voie de conséquence, les applications potentielles sont nombreuses et les films minces de ZnO sont actuellement considérés comme prometteurs dans de nombreux domaines tels que les matériaux pour l'énergie solaire [97], l'opto-électronique [98], les dispositifs d'ondes acoustiques et de spintronique [99, 100] et les capteurs [101].

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, les films minces d'oxyde de zinc, déposés par voie sol-gel et formant donc une couche polycristalline, sont étudiés en tant que couches d'amorces ayant pour vocation première de fournir les sites de nucléation nécessaires au développement de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique. Comme nous le verrons au Chapitre III, le paramètre le plus important relativement à cette problématique est l'orientation de la couche qui devra être aussi texturée que possible le long de l'axe c . Ainsi, l'étude d'optimisation des paramètres de dépôt présentée dans ce chapitre sera tournée en ce sens.

Sommaire

2.1	Introduction : structure du chapitre	28
2.2	Étude de couches recuites à basse température	31
2.2.1	Étude de la concentration de la solution	31
2.2.2	Étude de la vitesse de retrait	36
2.2.3	Étude du nombre de dépôt	40
2.3	Étude de couches recuites à haute température	44
2.3.1	Couches fines	44
2.3.2	Couches épaisses	50

2.1 Introduction : structure du chapitre

Comme discuté ci-dessus, le fort potentiel applicatif des films minces d'oxyde de zinc place les problématiques associées au cœur de débats scientifiques divers et variés. Ainsi, on recense plus de 20 000 papiers traitant de ce sujet sur les dix dernières années [102]. Parmi ces derniers, plus de 4 000 sont consacrés aux techniques de dépôt par voie sol-gel. Par voie de conséquence, une étude portant sur l'élaboration de couches minces d'oxyde de zinc par voie sol-gel ne peut être envisagée sans un important travail bibliographique préalable. Comme abordé en section 1.2.1, le processus peut être divisé en trois étapes à savoir la préparation du sol, son dépôt sur le substrat et un recuit final permettant la cristallisation. Cette dernière étape est de loin la plus étudiée dans la littérature et l'ensemble des résultats publiés sont répertoriés Tab. 2.1. Conformément à notre problématique, le tableau a été construit de manière à pouvoir évaluer l'impact des différentes conditions expérimentales sur le coefficient de texture C_{0002} de la couche déposée.¹ Aussi, les travaux répertoriés se limitent aux études menées dans des conditions expérimentales proches de celles retenues dans le cadre de ce manuscrit. De fait, nous avons justifié en section 1.2.1 le choix du mélange acétate de zinc dihydraté / MEA / éthanol absolu pour le sol et de la méthode de trempage pour le dépôt.

Concernant l'étape de pré-recuit, les données répertoriées semblent concorder. Ainsi, dans le cas où l'éthanol et le MEA sont respectivement utilisés comme solvant et additif, la température de 300°C semble optimale. Cette observation expérimentale est cohérente avec les théories développées en section 1.2.1. En effet, les points d'ébullition de l'éthanol et du MEA sont respectivement de 78.3 et 170°C, et les composés organiques présents dans le milieu considéré se décom-

1. Le coefficient de texture d'un échantillon selon une direction cristallographique $\langle hkl \rangle$ donnée est une mesure de son orientation préférentielle selon cet axe. Classiquement obtenu par mesures de diffraction des rayons X en configuration $\theta - 2\theta$, il est donné par :

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum_i \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}}$$

avec $I_{0(hkl)}$ et I_{hkl} les intensités théorique et expérimentale du pic (hkl) considéré et N le nombre de pics présents sur le diffractogramme. Dans le cas d'un échantillon parfaitement texturé, le coefficient de texture associé à la direction cristallographique préférentielle tendra vers N (100%).

À partir des différents coefficients de texture, il est possible de définir le degré d'orientation préférentielle d'un échantillon selon :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_i^N (C_{hkl} - 1)^2}}{\sqrt{N}}$$

Dans le cas d'un échantillon orienté aléatoirement, le degré d'orientation préférentielle tendra vers 0 alors que celui d'un échantillon parfaitement orienté il tendra vers $\sqrt{N-1}$ (100%).

posent autour de 200-300°C. Ainsi, une température de pré-recuit de 300°C permet d'évaporer les solvants/additifs et de décomposer les particules colloïdales formées de groupes oxo-acétates présentes dans le milieu sans pour autant cristalliser la couche. On note que le pré-recuit étant réalisé immédiatement après le dépôt et la transformation du sol en gel, les réactions d'hydrolyse et de condensation au sein de ce dernier sont peu avancées. Cette spécificité permet d'augmenter encore la texture des couches obtenues puisque les ponts métalloxanes sont alors peu développés.

Concernant l'étape de post-recuit, il semble à l'inverse difficile de dégager un consensus de la littérature. De fait, cette dernière arrivant en toute fin de processus, elle est difficilement découplable des étapes précédentes. De plus, si les procédés de pré-recuit sont relativement standards, les techniques associés au post-recuit sont plus diversifiés (recuits par plaque chauffante, four, recuit thermique rapide...). Néanmoins, dans la majorité des cas, la couche la mieux texturée correspond à la température de recuit la plus élevée. De fait, un apport énergétique supérieur devrait permettre une meilleure restructuration de la couche.

TABLE 2.1 – Étude bibliographique de l'influence de la procédure de recuit sur le coefficient de texture de films minces de ZnO déposés par voie sol-gel (processus de trempage et dépôt par enduction centrifuge). Les conditions optimales rapportées par les différents auteurs sont soulignées.

Référence Auteurs Année	Solution Précurseur/Additif (r) Solvant Concentration	Dépôt Technique (×n) Épaisseur Substrat	Pré-recuit Température Temps	Post-recuit Température Temps
Sagar <i>et al.</i> [103] (2007)	ZAD / MEA (1) MeOH (abs.) 0.600 mol/L	SC (4) (-) Verre	300°C 10 min (PC)	300, 400, 450, 500, <u>600</u> °C 1h (F, 4°C/min)
Pakdel <i>et al.</i> [104] (2011)	ZAD / MEA (-) MeOH (-)	DC (3) 93-128 nm Verre	140, 175, 200, <u>225</u> , 250°C 20 min	500°C 30 min (F)
Wang <i>et al.</i> [105] (2007)	ZAD / MEA (1.5) EtOH 0.660 mol/L	SC (5) (-) Verre	300°C 10 min	300, 320, 330, 340, 350, 400, 450, 500, 550, <u>600</u> °C 2h (FT)
Kim <i>et al.</i> [106] (2005)	ZAD / MEA (1) 2-PrOH 0.700 mol/L	SC (5) (-) Verre	200, 225, 250, <u>275</u> , 300°C 10 min (F)	650°C 1h (F)
Raoufi <i>et al.</i> [107] (2009)	ZAD / MEA (1) 2-PrOH 0.300 mol/L	SC (8) 500 nm (-)	250°C 5 min (PC)	300, 400, <u>500</u> °C 1h
Ng <i>et al.</i> [108] (2012)	ZAD / MEA (-) 2-PrOH 0.500 mol/L	SC (-) (-) Verre	150°C 3 min	100, 200, 300, <u>400</u> °C 1h (F)
Ohyama <i>et al.</i> [54] (1997)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.75 mol/L	DS (3) 90 min Verre de silice	200, 300, 400, <u>500</u> °C 10 min	500, 600, <u>800</u> °C 1h (F)
Lee <i>et al.</i> [109] (2003)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.350 mol/L	SC (6) 200 nm Verre	150, 250, 150-350, <u>350</u> 10 min (PC)	400, 500, <u>600</u> , 700°C 1h (F)
Kokubun <i>et al.</i> [110] (2003)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.450 mol/L	SC (6) 150 nm <u>Verre Saphir</u>	1) 90°C / 10 min 2) 300°C / 20 min	400 <u>500</u> , <u>600</u> , 700, 800, <u>900</u> °C 1h
Li <i>et al.</i> [111, 112] (2004 / 2005)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.700 mol/L	SC (7) 300 nm Verre de silice	200, <u>300</u> °C 10 min	400, 500, <u>600</u> °C 1h
Choi <i>et al.</i> [113] (2006)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.500 mol/L	SC (-) 180 nm Divers	300°C 10 min	400, 500, <u>600</u> , 700°C 30 min

suite page suivante

suite de la page précédente				
Référence Auteurs Année	Solution Précurseur/Additif (r) Solvant Concentration	Dépôt Technique (×n) Épaisseur Substrat	Pré-recuit Température Temps	Post-recuit Température Temps
Hsieh <i>et al.</i> [114] (2007)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.600 mol/L	DC (-) (-) Verre de silice	270°C 3 min	600, 700, 800, 900°C 1h (RTR)
Zhu <i>et al.</i> [115] (2008)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.750 mol/L	DC (4) 120-180 nm Verre	60°C 60 min	400, 450, 500, 550, 700°C 1h
Çağlar <i>et al.</i> [116] (2009)	ZAD / MEA (1) 2-ME 1 mol/L	SC (10) (-) Silicium	1) 300°C / 10 min (F) 2) 450°C / 1h (F)	550, 650, 750°C 1h
Chen <i>et al.</i> [117] (2012)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.300 mol/L	SC (5) 129 nm Silicium (001)	200°C 10 min	550, 650, 750, 950°C 1h (FT, 3h)
Guo <i>et al.</i> [118] (2014)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.400 mol/L	DC (5) 140 nm Verre de quartz	170, 210, 250, 300, 350°C 10 min (PC)	250, 300, 350, 400°C 1h (F)
Cheng <i>et al.</i> [119] (2014)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.45 mol/L	SC (-) Silicium	130, 300°C 30 mn	900°C 1h
Kumar <i>et al.</i> [120] (2007)	ZAD / DEA (1) EtOH (abs.) 0.200 mol/L	SC (12-15) 250 nm Silicium (100)	1) Séchage 10 min 2) 250°C	350, 450°C 1h
Takahashi <i>et al.</i> [121] (1994)	ZAD / DEA (1) 2-PrOH 0.500 mol/L	DC (8) 220 nm Verre	110°C 10 min	350, 400, 500, 600°C 30 min
Bae <i>et al.</i> [122] (1999)	ZAD / DEA (1.5) 2-PrOH 0.250 mol/L	SC (6) 240 nm Alumine	300°C 10 min	400, 500, 600, 700, 800, 900°C 1h
Chakrabarti <i>et al.</i> [123] (2004)	ZAD / DEA (0.006) 2-PrOH 0.240 mol/L	DC (-) (-) Various	100°C	500, 550, 600, 650, 700°C 1h
Aslan <i>et al.</i> [124] (2004)	ZAD / DEA (1) EtOH (abs.) 0.400 mol/L	SC (-) 250 nm Verre	250°C 1 min (PC)	450, 500, 550°C 1h
Wang <i>et al.</i> [125, 126] (2006)	ZAD / DEA (1) 2-PrOH (+ eau) 0.320 mol/L	SC (6) 500 nm Divers	300, 400, 450°C 10 min	550, 600, 700, 800°C 30 min
Lin <i>et al.</i> [127] (2009)	ZAD / DEA (1) 2-PrOH 0.450 mol/L	DC (7) 280 nm Silicium (100)	300°C 15 min (PC)	450, 550, 700, 800°C 1h (F)
Zhang <i>et al.</i> [128] (2010)	ZAD / DMA (1) EtOH (abs) 0.500 mol/L	SC (3) (-) Verre	300°C 10 min	300, 400, 500, 600°C 1h

Abréviations*Précurseurs / Additifs / Solvants*ZAD : Acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)MEA : Monoéthanolamine (C_2H_7NO)DEA : Diéthanolamine ($C_4H_{11}NO_2$)MeOH : Méthanol (CH_4OH)EtOH : Éthanol (C_2H_5OH)2-PrOH : Isopropanol (C_3H_8O)2-ME : 2-Méthoxyéthanol ($C_3H_8O_2$)*Dépôt*

SC : Spin-Coating (enduction centrifuge)

DC : Dip-Coating (trempage)

Acronymes

r : ratio

×n : nombre de dépôts

PC : Plaque Chauffante

F(T) : Four (Tubulaire)

RTR : Recuit rapide Thermique

Ainsi, après analyse des résultats reportés dans la littérature, il apparaît qu'un protocole alliant un pré-recuit à 300°C et une étape de post-recuit à haute température doit être retenu pour obtenir des couches d'amorce d'oxyde de zinc fortement texturées. Cependant, au-delà de 500°C, des procédés de recuits spécifiques doivent être mis en place. Typiquement, l'utilisation d'une simple plaque chauffante n'est plus possible et il faut investir dans des fours qui seront plus consommateur en énergie. L'utilisation d'atmosphères spécifiques est alors possible et les paramètres associés à l'étape de post-recuit sont encore diversifiés. Suite à ce constat, le chapitre sera divisé en deux grandes parties. La première sera consacrée à l'étude de couches recuites sur plaque chauffante selon un procédé bas coût. Les températures de pré et post-recuit retenues sont alors de respectivement 300 et 500°C (limite des meilleures plaques chauffantes). La deuxième sera consacrée à l'étude du domaine de hautes températures. Cette analyse permettra une étude plus fondamentale pouvant mener à des preuves de concept fortes.

2.2 Étude de couches recuites à basse température

La morphologie des couches de ZnO déposées par processus de trempage à partir d'un mélange équimolaire d'acétate de zinc et de MEA est fortement influencée par la concentration de la solution, la vitesse de retrait de l'échantillon et le nombre de dépôts effectués. De fait, un nombre important d'étude ont été consacrées à ces trois paramètres au cours des dernières années [44]. Cependant, ils sont rarement étudiés séparément, ce qui rend toute conclusion hasardeuse. Typiquement, l'influence de la concentration de la solution et de la vitesse de retrait sur les propriétés morphologiques et structurales de couches minces d'oxyde de zinc déposées en un seul trempage n'a que rarement été discuté. Ceci s'explique par la difficulté expérimentale de caractériser des films d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Suite à ce constat, l'objectif premier de l'étude menée dans cette section est d'étudier de manière découplée les paramètres associés à la technique de trempage. Les tendances observées seront discutées par rapport à la littérature existante et ramenée à notre problématique de texturation des couches.

2.2.1 Étude de la concentration de la solution

L'influence de la concentration de la solution sur les propriétés morphologiques et structurales de couches déposées par processus de trempage est étudiée à travers une série de cinq échantillons. Les concentrations associées sont respectivement de 0.09375, 0.1875, 0.28125, 0.375, 0.5625 et 0.750 mol/L. Les couches sont déposées sur des substrats de silicium, la vitesse de retrait est maintenue constante à 3.3 mm/s et le recuit est classiquement effectué en deux temps (10 min à 300°C puis 1h à 500°C sur plaque chauffante). Il doit être noté que des solutions de concentrations supérieures à 0.750 mol/L ne seraient pas stables du fait de la trop forte réactivité des milieux associés. Pour des concentrations inférieures à 0.09375 mol/L, les dépôts deviennent trop fins pour être caractérisés par des techniques d'analyses classiques (MEB, DRX...).

Morphologie des couches

Les caractéristiques morphologiques et structurales des différents échantillons sont présentées Fig. 2.1 à Fig. 2.3. Les films sont composés d'une mono-couche polycristalline d'oxyde de zinc composée de nanoparticules et dont l'épaisseur varie linéairement avec la concentration de la solution comme présenté Fig. 2.2. On note que le premier point est hors tendance : à faible concentration, l'épaisseur des films minces déposés par processus de trempage semble atteindre une limite inférieure. Le diamètre moyen des nanoparticules composant la couche est fortement lié à l'épaisseur de cette dernière. De fait, il semble stable entre 0.09375 et 0.1875 mol/L et

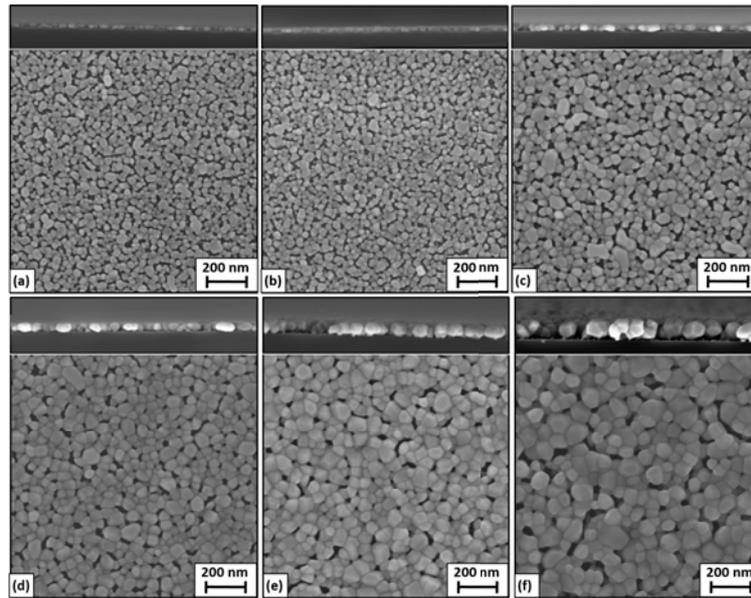
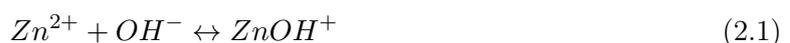


FIGURE 2.1 – Images MEB en coupe et en vue du dessus de couches de ZnO déposées par processus de trempage à partir de solutions de concentration croissante : (a) 0.09375 (b) 0.1875 (c) 0.28125 (d) 0.375 (e) 0.5625 et (f) 0.750 mol/L. La vitesse de retrait utilisée est de 3.3 mm/s et une seul dépôt est effectué.

augmente ensuite linéairement avec la concentration de la solution entre 0.1875 et 0.750 mol/L (voir Fig. 2.2). Ainsi, les évolutions de l'épaisseur de la couche et du diamètre des nanoparticules la composant suivent les mêmes tendances. La moins bonne qualité de l'ajustement linéaire associé à l'évolution des diamètres s'explique par l'importante déviation standard associée à ce paramètre. En effet, cette dernière représente 30 à 45% de la valeur finale, ce qui est en adéquation avec les valeurs classiquement reportées dans la littérature pour les processus de dépôts par voie sol-gel. Par ailleurs, la pente de la courbe d'ajustement est moins abrupte dans le cas des diamètre que dans celui des épaisseurs (63 contre 119). Par voie de conséquence, le diamètre moyen des nanoparticules composant la couche la plus épaisse (94 nm) est de seulement 60 nm et ces dernières ne sont donc pas parfaitement sphériques.

Les tendances discutées ci-dessus peuvent s'expliquer par l'une, l'autre ou la combinaison de deux hypothèses. 1) L'augmentation de la concentration de la solution se traduit par une augmentation de sa viscosité et le substrat draine donc plus d'amas primaires au cours du processus de retrait. Par la suite, ces amas vont coalescer sous l'effet du recuit, formant ainsi la couche observée. Les dynamiques associées aux phénomènes de coalescence pourraient expliquer le développement moins important des nanoparticules dans le plan : du fait de la porosité des films, la surface de contact entre particules adjacentes serait être ici le paramètre limitant. 2) Comme évoqué en section 1.2.1, la chimie du sol est régie par les réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans le cas de notre solution équimolaire $ZnAc/MEA$, les ions OH^- , CH_3COO^- et le MEA entrent en compétition et interagissent avec les ions Zn^{2+} à travers les réactions suivantes :



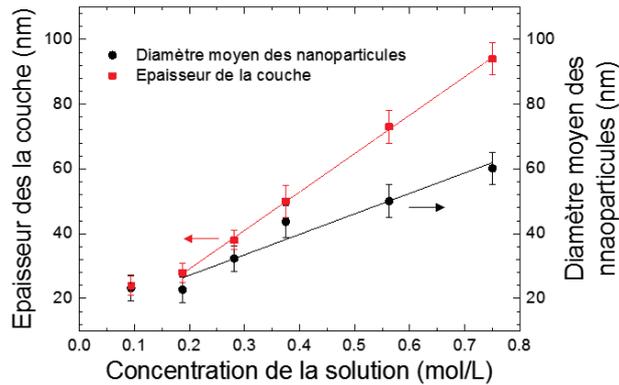
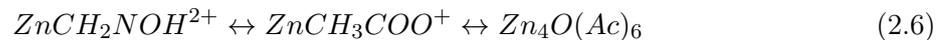
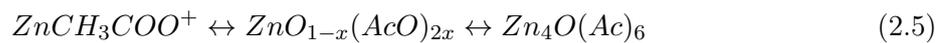


FIGURE 2.2 – Évolution de l'épaisseur de couches de ZnO déposées par processus de trempage et du diamètre moyen des nanoparticules les composant en fonction de la concentration de la solution. Les lignes sont des ajustements linéaires suivant les équations $y=119x+5.4$ (courbe rouge) et $y=63x+14.5$ (courbe noire).

Les espèces obtenues évoluent alors toutes vers l'amas primaire $Zn_4O(Ac)_6$ selon les équations présentées ci-dessous :



Pour finir, ces amas peuvent donner naissance à des molécules plus lourdes telles que $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$, $Zn_{13}O_5(Ac)_{16}$ et $Zn_5OH_8(Ac)_2H_2O_2$. Or, l'ensemble des réactions décrites ci-dessus sont susceptibles d'être fortement influencées par la concentration de la solution. Typiquement, les réactions pourraient être accélérées dans le cas de solutions fortement concentrées et on obtiendrait alors des amas de plus grande dimensions.

Propriétés structurales

Conjointement à l'étude morphologique développée ci-dessus, la série de couches obtenue en faisant varier la concentration de la solution est étudiée par diffraction des rayons X. A partir des spectres collectés, les coefficients de texture C_{0002} , $C_{10\bar{1}0}$ et $C_{10\bar{1}0}$ ainsi que le degré d'orientation préférentiel des couches sont calculés. Les spectres bruts ainsi que les résultats des calculs sont présentés Fig. 2.3. La largeur à mi-hauteur (LMH) du pic associé à la raie (0002) du ZnO diminue fortement lorsque la concentration de la solution augmente. Cette observation corrobore les résultats obtenus par analyse MEB en coupe présentés au paragraphe précédent. De fait, la LMH des pics obtenus par DRX est directement liée à la taille des cristallites composant la structure étudiée suivant la direction normale à la surface à travers la formule dite de Debye-Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos(\theta)} \quad (2.7)$$

- avec
- L la taille moyenne des cristallites
 - K une constante prise égale à 0.92
 - λ la longueur d'onde du faisceau incident
 - $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur de la raie
 - θ l'angle de Bragg au centre de la raie

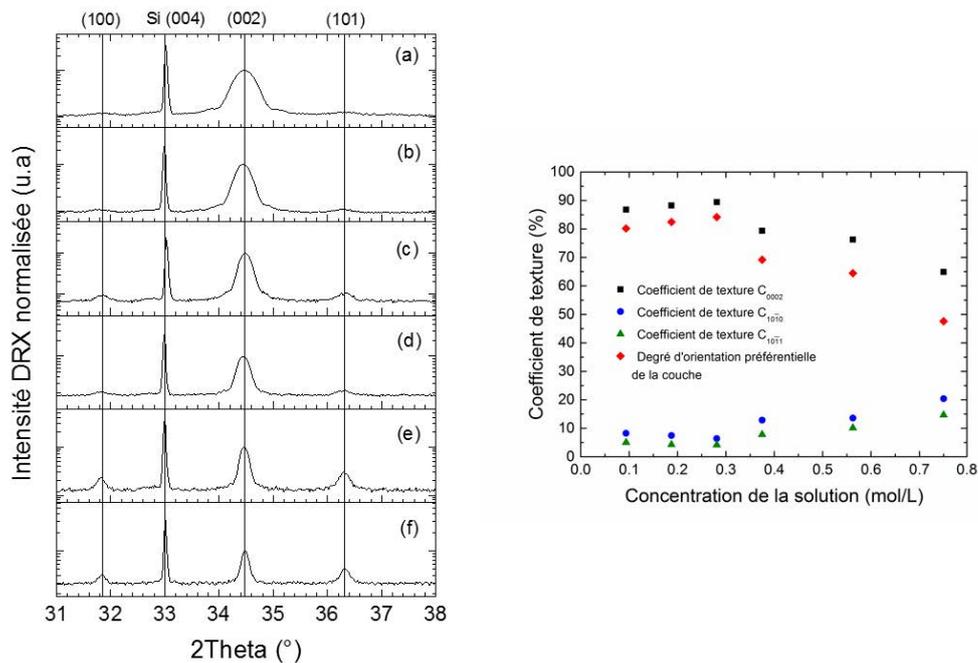


FIGURE 2.3 – Caractéristiques structurales de couches de ZnO déposées par processus de trempage à partir de solutions de concentration croissante : (a) 0.09375 (b) 0.1875 (c) 0.28125 (d) 0.375 (e) 0.5625 et (f) 0.750 mol/L. À gauche : données brutes $\theta - 2\theta$. À droite : évolution des coefficients de texture C_{0002} , $C_{10\bar{1}0}$ et $C_{10\bar{1}0}$ ainsi que du degré d'orientation préférentiel des couches en fonction de la concentration de la solution.

TABLE 2.2 – Tableau comparatif des valeurs d'épaisseur obtenues par MEB ou par DRX en fonction de la concentration de la solution.

	0.09375	0.1875	0.28125	0.375	0.5625	0.750
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
Estimation MEB (nm)	24 ± 3	28 ± 3	38 ± 3	50 ± 5	73 ± 5	94 ± 5
Estimation DRX (nm)	20	26	34	34	48	55

L'affinement observé ici traduit donc bien la relation de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche et la concentration de la solution. Cependant, si les valeurs obtenues pour les échantillons réalisés à partir de solutions faiblement concentrées sont cohérentes avec les épaisseurs mesurées par MEB, la formule de Debye-Scherrer semble inadaptée au delà de 0.2812 mol/L (voir Tab. 2.2). Cette observation est vraisemblablement à lier à la plus faible qualité structurale des couches épaisses. Typiquement, et conformément aux observations qui seront présentées au Chapitre IV, les nanoparticules composant ces couches pourraient être traversées par des fautes d'empilement, créant ainsi des sous-structures au regard des mesures réalisées par DRX.

Conformément aux résultats reportés dans la littérature, les couches étudiées ici sont toutes orientées selon l'axe c. Néanmoins, leur coefficient de texture selon l'axe c (C_{0002}) est fortement dépendant de la concentration de la solution utilisée pour le dépôt. Dans un premier temps, il augmente très légèrement et passe de 86.7% à 89.4% entre 0.09375 et 0.28125 mol/L. Dans un second temps, il diminue fortement et passe de 89.4% à 64.9% (soit presque 20% de variation) entre 0.28125 et 0.750 mol/L. Il doit être noté que cette importante perte de texturation n'est pas accompagnée de l'apparition d'une orientation préférentielle alternative. De fait, les coefficients de texture $C_{10\bar{1}0}$ et $C_{10\bar{1}0}$ calculables sur la plage d'acquisition choisie augmentent

simultanément avec la concentration de la solution au-delà de 0.28125 mol/L. Corrélativement, le coefficient d'orientation préférentiel de la couche suit les variations de C_{0002} . On note que cette tendance est valable pour l'ensemble des couches étudiées dans ce manuscrit et ne sera donc pas systématiquement commentée par la suite. Par ailleurs, le choix de la plage angulaire 31 - 38° est justifié par la finesse des couches analysées. En effet, pour des films minces d'épaisseur inférieure à 100 nm, le signal renvoyé est très faible et nécessite donc des temps de comptage importants.

TABLE 2.3 – Étude bibliographique de l'influence de la concentration de la solution de précurseurs sur le coefficient de texture de films minces de ZnO déposés par voie sol-gel (processus de trempage et dépôt par enduction centrifuge). Les conditions optimales rapportées par les différents auteurs sont soulignées.

Référence <i>Auteurs</i> <i>Année</i>	Solution <i>Précurseur/Additif (r)</i> <i>Solvant</i> <i>Concentration</i>	Dépôt <i>Technique (×n)</i> <i>Épaisseur</i> <i>Substrat</i>	Recuit <i>1) Pré-recuit</i> <i>2) Post-recuit</i>	Concentration
Xu <i>et al.</i> [129] (2012)	ZAD / MEA (1) EtOH (-)	SC (-) 240 nm Verre	1) Lampe infra-rouge (5 min) + 280°C (6 min, F) 2) 500°C (1h, F)	0.1, <u>0.3</u> , 0.5, 0.7, 1 mol/L
Kim <i>et al.</i> [106] (2005)	ZAD / MEA (1) 2-PrOH (-)	SC (5) (-) Verre	1) 250°C (10 min, F) 2) 650°C (1h, F)	0.3, 0.5, <u>0.7</u> , 1, 1.3 mol/L
Dutta <i>et al.</i> [130] (2008)	ZAD / DEA () 2-PrOH (-)	DC (-) 30-250 nm Verre	1) 350°C (10 min) 2) 550°C (1h)	0.03, <u>0.05</u> , 0.08, 0.1 mol/L
Rao <i>et al.</i> [131] (2008)	ZA / MEA (1) 2-PrOH (-)	SC 84 à 437 nm Verre de silice	1) 60°(1h, PC) 2) 450°C (1h, F)	<u>0.3</u> , 0.6, 0.7, 1.3 mol/L
Miller <i>et al.</i> [132] (2010)	ZAD / MEA (1) 2-PrOH (-)	SC (1-3) 75-450 nm Verre	1) RT (>12h) ou T (>12h) + 573K (2h) 2) 773°C (2h)	0.3, <u>0.8</u> , 1.3, 1.8 mol/L
Kamaruddin <i>et al.</i> [133] (2011)	ZAD / MEA (-) 2-PrOH (-)	SC (-) Verre	1) 450°C (1h) 2) 550°C (1h)	<u>0.4</u> , 0.5, 0.6, 0.7 mol/L
Liu <i>et al.</i> [134] (2013)	ZAD / MEA (1) 2-ME (-)	DC (12) (-) Verre	1) 100°C (10 min, air sec) + 500°C (15 min) 2) 550°C (2h)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 0.7, 0.8, <u>0.9</u> mol/L
Malek <i>et al.</i> [135] (2013)	ZAD / MEA (1) 2-ME (-)	DC (5) 180 à 270 nm Verre	1) 300°C (10 min) 2) 500°C (1h)	0.2, <u>0.4</u> , 0.6, 0.8, 1 mol/L
Guo <i>et al.</i> [118] (2014)	ZAD / MEA (1) 2-ME (-)	SC (5) 40 à 180 nm Verre de quartz	1) 210°C (10 min, PC) 2) 400°C (60 min, F)	0.1, 0.2, 0.3, <u>0.4</u> , 0.5 mol/L
Gritskova <i>et al.</i> [136] (2009)	ZAD / MEA (-) MeOH+2-PrOH+ Am- moniaque (-)	SC (8) (-) Verre/Silicium(111)	1) 80°C (lampe infra-rouge) 2) 250°C (10 min)	<u>0.1</u> , 0.3, 0.5, 0.7 mol/L

Abréviations

Précurseurs / Additifs / Solvants

ZA(D) : Acétate de zinc (dihydraté) ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)

MEA : Monoéthanolamine (C_2H_7NO)

DEA : Diéthanolamine ($C_4H_{11}NO_2$)

MeOH : Méthanol (CH_4OH)

EtOH : Éthanol (C_2H_5OH)

2-PrOH : Isopropanol (C_3H_8O)

2-ME : 2-Méthoxyéthanol ($C_3H_8O_2$)

Dépôt

SC : Spin-Coating (enduction centrifuge)

DC : Dip-Coating (trempage)

Acronymes

r : ratio

×n : nombre de dépôts

PC : Plaque Chauffante

F : Four

L'impact de la concentration de la solution de précurseur sur la texturation des couches de ZnO déposées par voie sol-gel a été un important sujet à controverse au cours des dernières années. Plusieurs hypothèses ont été avancées : le coefficient de texture C_{0002} pourrait augmenter, diminuer ou encore varier avec la concentration de la solution (voir Tab. 2.3). Néanmoins, ces différentes hypothèses semble aujourd'hui conciliables à travers un modèle selon lequel le coefficient de texture de la couche augmenterait de manière inversement proportionnelle à la concentration de la solution jusqu'à un maximum à partir duquel il s'effondrerait à nouveau. Pour expliquer ces tendances, deux principales hypothèses à effets antagonistes ont été avancées. Tout d'abord, il est reconnu que le degré d'orientation d'un film mince est fortement lié à sa capacité à relaxer les contraintes mécaniques durant la phase de recuit. Ainsi, la plus faible texturation des couches épaisses (*i.e.* élaborées à partir de solutions fortement concentrées) serait l'expression d'un plus fort degré de contrainte lié au taux de coalescence avancé de ces dernières. D'un autre côté, dans les procédés classiques de dépôt par voie sol-gel, il existe une compétition entre les interactions de type substrat/particules et les interactions de type particules/particules. Pour les films denses (*i.e.* élaborés à partir de solutions fortement concentrées), les interactions particules/particules seraient dominantes et les couches seraient donc mieux texturées.

En confrontant cette théorie aux résultats présentés ci-dessus, il peut être conclu que, dans le cadre de notre étude, les forces liées respectivement aux contraintes et aux interactions s'équilibrent pour une concentration de 0.28125 mol/L. En dessous de cette valeur, les effets de contraintes deviennent négligeables mais les interactions de type particules/substrat commencent à devenir fortes. On note néanmoins que nos couches restent suffisamment épaisses pour que les interactions de type particules/particules restent majoritairement dominantes et nous n'observons donc pas de chute brutale de la texturation. Diminuer encore les dimensions pourrait mener à une inversion de régime dans laquelle l'énergie de surface du silicium deviendrait importante relativement à celle des surfaces libres des nanostructures et on obtiendrait un film orienté suivant l'axe a [44]. En dessus de 0.28125 mol/L, les contraintes liées aux dimensions des nanoparticules deviennent fortes et l'énergie thermique apportée par le recuit n'est plus suffisante à la relaxation. On passe alors dans un régime où les interactions particules/substrat deviennent négligeables mais dans lequel le taux de coalescence avancé des couches limite leur texturation. On note que le substrat utilisé est d'une importance capitale relativement aux phénomènes discutés jusqu'ici. De fait, un substrat présentant une énergie de surface importante est moins favorable à une orientation de type c et le point d'équilibre se déplacerait donc vers les hautes concentrations. Par ailleurs, les contraintes biaxiales présentes dans les films minces sont généralement liées au coefficient de dilatation thermique du substrat sous-jacent. Ainsi, ce dernier peut être plus ou moins propice à l'apparition de forces internes au cours du processus de cristallisation. Cette analyse permet de comprendre les divergences relevées dans la littérature relativement au point d'inflexion pour lequel le coefficient de texture de la couche est maximal.

2.2.2 Étude de la vitesse de retrait

L'impact de la vitesse de retrait sur les propriétés morphologiques et structurales de couches déposées par processus de trempage a été étonnamment peu étudié jusqu'ici. De fait, seuls quatre articles traitant de cette problématique ont pu être recensés dans la littérature (voir Tab. 2.4). Cette observation est liée au fait que ce paramètre est le seul à ne pas permettre de comparaison directe avec les procédés de dépôt par enduction centrifuge, réduisant ainsi drastiquement la bibliographique associée.

Pour pallier à ce manque, une série de 7 échantillons est réalisée. Les vitesses de retrait correspondantes sont respectivement de 0.5, 1, 3.3, 5, 10, 20 et 30 mm/s. Les autres paramètres expérimentaux sont gardés strictement constants. Typiquement, les échantillons sont réalisés à

TABLE 2.4 – Étude bibliographique de l'influence de la vitesse de retrait de l'échantillon sur le coefficient de texture de films minces de ZnO déposés par voie sol-gel (processus de trempage). Les conditions optimales rapportées par les différents auteurs sont soulignées.

Référence Auteur Année	Solution Précurseur/Additif (r) Solvant Concentration	Dépôt Technique (×n) Épaisseur Substrat	Recuit 1) Pré-recuit 2) Post-recuit	Vitesse de retrait
Ohyama <i>et al.</i> [54] (1997)	ZAD / MEA (1) 2-ME 0.750 mol/L	DC (3-5) 100 nm Verre de silice	1) 300°C (10 min) 2) 600°C (1h, F)	<u>0.2</u> , 0.58, 1.17 mm/s
Zakaria <i>et al.</i> [137] (2009)	ZAD / MEA (-) 2-ME 0.100 mol/L	DC (10) (-) Silicium	1) 180°C (15 min, F) 2) 600°C (1h)	1.67, 3.33, 5, 6.66, 10, 13.33 mm/s
Musat <i>et al.</i> [138] (2008)	ZAD / DEA (1) EtOH 0.500 mol/L	DC / MD (4) 140 à 190 nm Verre	1) 400°C (10 min) 2) 550°C (1h, F)	1.66, 2.5, <u>3.33</u> mm/s
Jongnavakit <i>et al.</i> [139] (2012)	ZAD / DEA (1) 2-PrOH + eau déionisée (-)	DC (10) (-) Verre	1) 80°C (10 min) 2) 400-500°C (1h)	0.17, 0.33, 0.5 mm/s
Abréviations Précurseurs / Additifs / Solvants ZAD : Acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) MEA : Monoéthanolamine (C_2H_7NO) DEA : Diéthanolamine ($C_4H_{11}NO_2$) EtOH : Éthanol (C_2H_5OH) 2-PrOH : Isopropanol (C_3H_8O) 2-ME : 2-Méthoxyéthanol ($C_3H_8O_2$)			Dépôt DC : Dip-Coating (trempage) Acronymes r : ratio ×n : nombre de dépôts F : Four	

partir d'une même solution de précurseurs, de concentration 0.750 mol/L, et sont recuits selon la procédure standard.

Morphologie des couches

Les images MEB associées aux différents échantillons de la série décrite ci-dessus sont présentées Fig. 2.4. Les vues en coupe révèlent que l'on obtient des mono-couches pour des vitesses inférieures à 5 mm/s et des multi-couches composées de plusieurs mono-couches au-delà de cette valeur. L'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la vitesse de retrait est présentée Fig. 2.5 (points rouges). De 0.5 à 10 mm/s, l'épaisseur augmente avec la vitesse de retrait selon la courbe d'équation $y \propto x^{1/3}$. Au-delà de 10 mm/s, la tendance est rompue et l'épaisseur semble plafonner pour atteindre la valeur extrême de 119 nm à 20 mm/s. D'un point de vue fondamental, on s'attend à ce que l'épaisseur d'une couche déposée par processus de trempage obéisse aux équations de Landau-Levich. De fait, cette épaisseur serait définie par la compétition entre forces entraînant (forces visqueuses et inertielles) et forces opposées (forces de gravité et de capillarité). En résolvant les équations de Navier-Stokes associées à cette problématique, Landau et Levich ont montré que le problème pouvait être modélisé par l'équation 2.8 dans laquelle μ est la viscosité dynamique (en Pa.s), ρ est la densité (en $kg \cdot m^{-3}$), σ est la tension de surface (en $kg \cdot s^{-2}$) et V_0 est la vitesse de retrait de l'échantillon (en $m \cdot s^{-1}$). Si la capillarité (respectivement la gravité) devient négligeable, on obtient l'équation 2.9 (respectivement 2.10).

$$h = \left(\frac{\mu V_0}{\rho g} \right)^{1/2} f \left(\frac{\mu V_0}{\sigma} \right) \quad (2.8)$$

$$h = A \left(\frac{\mu V_0}{\rho g} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu V_0}{\sigma} \right)^{1/6} \propto V_0^{2/3} \quad (2.9) \quad h = A \left(\frac{\mu V_0}{\rho g} \right)^{1/2} \propto V_0^{1/2} \quad (2.10)$$

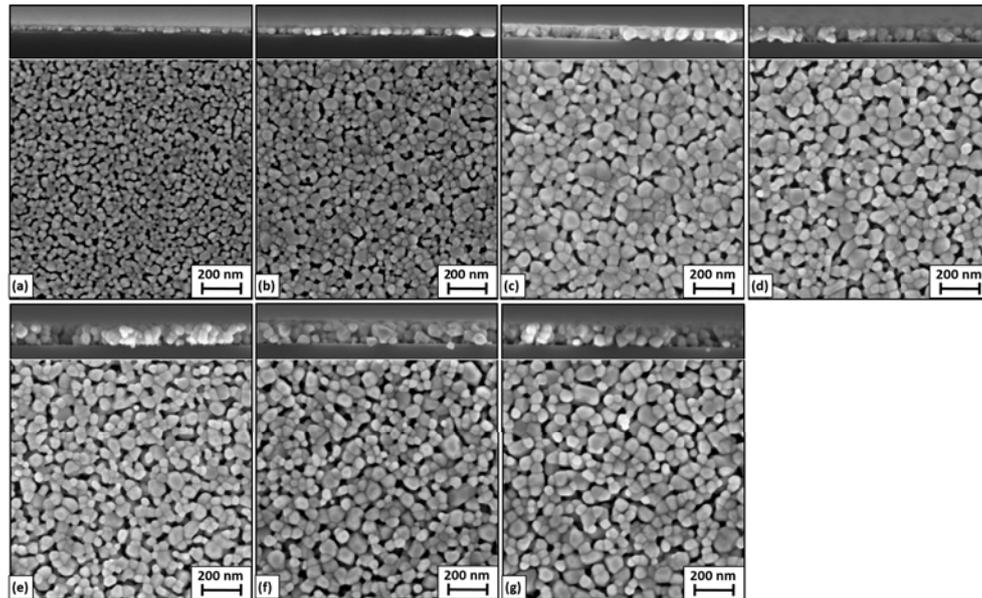


FIGURE 2.4 – Images MEB en coupe et en vue du dessus de couches de ZnO déposées par processus de trempage et retirées à vitesse croissante : (a) 0.5 (b) 1 (c) 3.3 (d) 5 (e) 10, (f) 20 et (g) 30 mm/s. La concentration de la solution utilisée est de 0.750 mol/L et une seul dépôt est effectué.

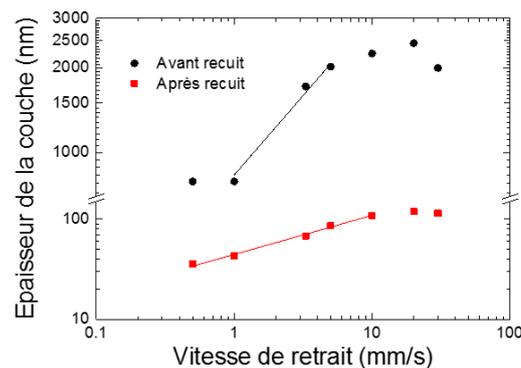


FIGURE 2.5 – Évolution de l'épaisseur de couches de ZnO déposées par processus de trempage à partir d'une solution de concentration 0.750 mol/L en fonction de la vitesse de retrait et ce avant recuit (courbe noire) et après recuit (courbe rouge). Les points expérimentaux sont ajustés par des courbes d'équation $y \propto x^{0.56}$ (courbe noire) et $y \propto x^{1/3}$ (courbe rouge).

La théorie de Landau-Levich a été vérifiée à de nombreuses reprises par l'expérience. Cependant, elle s'est révélée insuffisante à prédire l'épaisseur des films de ZnO déposés par procédé de trempage. Koehler *et al.* proposent que l'écart au modèle observé expérimentalement soit lié aux effets d'évaporation et de cristallisation ayant lieu au cours du processus de recuit [140]. Cette interprétation est étayée par les résultats de Krumm *et al.* qui obtiennent un bon accord avec le modèle de Landau-Levich en travaillant sur des aérogels de ZnO recuits à très basse température (100°C) [141].

Afin de confronter cette hypothèse à l'expérience, des mesures d'épaisseur sont réalisées sur couches non recuites (*i.e.* sur les gels obtenus après la phase de retrait associée au processus de trempage) par AFM en phase liquide. La procédure consiste à ouvrir une tranchée dans le gel à l'aide d'une aiguille et de mesurer l'écart entre le fond de la tranchée et la partie non ouverte du gel à l'aide de la pointe AFM. On note que l'expérience n'est pas triviale du fait de l'instabilité des gels qui sont susceptibles d'évoluer sous l'effet de l'atmosphère ambiante. Aussi, les effets de

bord liés à l'ouverture de ces derniers au point de mesure doivent être évités. Pour s'affranchir de ces limitations expérimentales, les mesures sont réalisées immédiatement après le dépôt du sol et une aiguille extrêmement fine est utilisée. Les résultats sont présentés Fig. 2.5 (points noirs). On constate que le processus de recuit réduit drastiquement l'épaisseur des couches déposées (d'un facteur 17 à 25) et que la forme de la courbe obtenue est globalement cohérente avec les mesures effectuées après recuit. Cependant, deux principales divergences doivent être commentées.

Premièrement, le point correspondant à la plus faible vitesse de retrait (0.5 mm/s) ne respecte pas la loi de puissance commentée au paragraphe précédent. Conformément à la proposition de Berteloot *et al.*, qui observent également cette singularité en déposant des colloïdes de silicium par processus de trempe, la rupture pourrait s'expliquer par l'apparition d'effets d'évaporation au niveau de la ligne de contact [142]. De fait, ces effets deviennent non négligeables dans le cas de couches fines puisque le rapport surface exposée à l'air/épaisseur de la couche au niveau du ménisque devient significatif. L'une des conséquence possible des effets d'évaporation serait de faire varier localement la concentration de la solution. Cette proposition semble validée ici puisqu'elle permet d'expliquer le maintien de la tendance en $y \propto x^{1/3}$ aux faibles vitesses de retrait après recuit. De fait, bien que les épaisseurs de gel déposées à respectivement 1 et 0.5 mm/s soient équivalentes, le gel correspondant à la plus faible vitesse de retrait serait moins concentré et la cristallisation mènerait donc bien à une couche plus fine.

D'autre part, la pente de la courbe d'ajustement caractérisant les vitesses de retrait intermédiaires est renforcée et, sur l'intervalle associé, la théorie de Landau-Levich est vérifiée. Cependant, le nombre de points considérés ainsi que le degré de précision associé au dispositif expérimental ne permettent pas de trancher entre régime capillaire et régime de gravité. De fait, un coefficient de puissance intermédiaire de 0.56 est trouvé. La théorie initialement proposée par Koehler *et al.* est donc confirmée par nos mesures. Cependant, la validité du modèle de Landau-Levich est restreinte à un intervalle relativement serré et des modèles alternatifs devront donc être construits pour pouvoir prévoir sans restriction l'épaisseur de couches de ZnO déposées par processus de trempage.

Afin d'avoir une vision exhaustive de la morphologie des couches présentées Fig. 2.4, le diamètre moyen des nanoparticules les composant est estimé à partir des images MEB en vue du dessus. L'évolution de ce paramètre en fonction de la vitesse de retrait de l'échantillon est tracé Fig. 2.6. On constate que le diamètre moyen des nanoparticules formant les couches est proportionnel à la vitesse de retrait. Seul le point correspondant à l'échantillon retiré à 10 mm/s est hors tendance. Cette singularité s'explique par le passage de films minces de type mono-couche à des films minces de type multi-couches. De fait, l'apparition d'une seconde mono-couche s'apparente alors à un événement de nucléation secondaire et les nanoparticules associées sont donc attendues être plus petites. On observe par ailleurs que le diamètres moyen de ces dernières augmente plus rapidement sur la première partie du graphique que sur la deuxième. Une fois encore, le passage à une morphologie en strates, qui est moins favorable aux effets de coalescence, est ici mis en cause.

Propriétés structurales

L'évolution du coefficient de texture C_{0002} des couches étudiées dans cette section est tracé en regard de celle du diamètre moyen des nanoparticules en fonction de la vitesse de retrait Fig. 2.6. Ainsi, il est clairement constaté que les deux courbes évoluent de façon simultanée. De fait, le coefficient C_{0002} augmente dans un premier temps pour des valeurs de vitesse de retrait comprises entre 0.5 et 5 mm/s. Une brisure est alors observée à 10 mm/s puis l'évolution reprend sa tendance monotone.

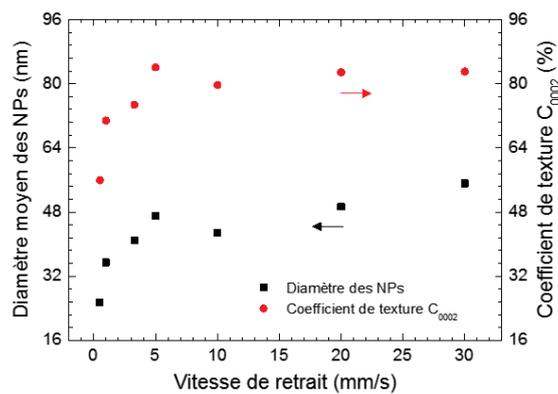


FIGURE 2.6 – Évolution du diamètre moyen des nanoparticules et du coefficient de texturation C_{0002} de couches de ZnO déposées par processus de trempage à partir d'une solution de concentration 0.750 mol/L en fonction de la vitesse de retrait.

À notre connaissance, très peu d'auteurs ont cherchés à comprendre les mécanismes liant la vitesse de retrait de l'échantillon au coefficient de texture de la couche déposée. De fait, aucune tendance claire entre ces deux paramètres ne peut être dégagée à partir de la littérature existante (voir Tab. 2.4). Ainsi, l'étude présentée ici permet de donner une visibilité nouvelle par rapport à cette problématique. Par ailleurs, elle permet d'étayer la discussion présentée en section 2.2.1. En effet, il doit être remarqué que la relation de proportionnalité observée entre coefficient de texture et vitesse de retrait implique que ce dernier augmente avec l'épaisseur de la couche. Or, nous sommes ici sur des épaisseurs supérieures à 30 nm pour lesquelles la relation inverse serait observée dans le cas d'une étude en concentration. Nous avons vu en section 2.2.1 que les contraintes présentes au sein des couches épaisses sont à l'origine de la perte de texturation associée à l'augmentation de la concentration de la solution dans les procédés de dépôt par trempage. Au vue des résultats présentés ici, il peut être avancé que ces phénomènes de contraintes sont liées à la chimie de la solution. Typiquement, la possibilité d'obtenir des amas primaires de grandes dimensions dans des solutions fortement concentrées est ici confirmée. Ainsi, dans le cas où une solution de concentration fixe est utilisée, augmenter l'épaisseur de la couche ne favorise pas l'apparition de contraintes supplémentaires. A l'inverse, les effets d'interaction restent impactés et on observe une augmentation de la texturation des couches par renforcement des interactions de type particules/particules. On note que cette discussion met en lumière le caractère fortement limitant des effets de contrainte dans les couches déposées par processus de trempage : ces dernières priment sur les effets d'interactions et impactent bien plus fortement le coefficient de texture.

2.2.3 Étude du nombre de dépôt

Pour conclure cette partie consacrée aux recuits classiques, il nous reste à aborder le cas de couches élaborées par trempages successifs. Ce type de procédé est généralement utilisé dans la littérature pour contrôler l'épaisseur des films déposés. Par voie de conséquence, le nombre de dépôts est un paramètre rarement étudié en tant que tel, d'où la nécessité de l'étude présentée ici. On note que cette dernière doit être vue comme une approche généraliste permettant la mise en évidence des grandes tendances. Une étude plus poussée n'est pas nécessaire dans le cadre de ce manuscrit puisque les procédés multi-trempage aboutissent à des couches relativement épaisses et donc peu adaptées à l'élaboration de cellules solaires.

Deux séries de 5 échantillons (1 à 5 dépôts) ont été réalisées. La concentration de la solution et la vitesse de retrait sont respectivement de 0.375 mol/L et de 3.3 mm/s. Pour les échantillons de la première série, l'ensemble de la procédure de recuit est répétée entre chaque dépôt (10 min à 300°C puis 1h à 500°C). Pour la seconde série, seule l'étape de pré-recuit est répétée entre les dépôts. On note que cette dernière ne peut être évitée. De fait, effectuer un nouveau trempage immédiatement après un premier dépôt mène à une redissolution du gel.

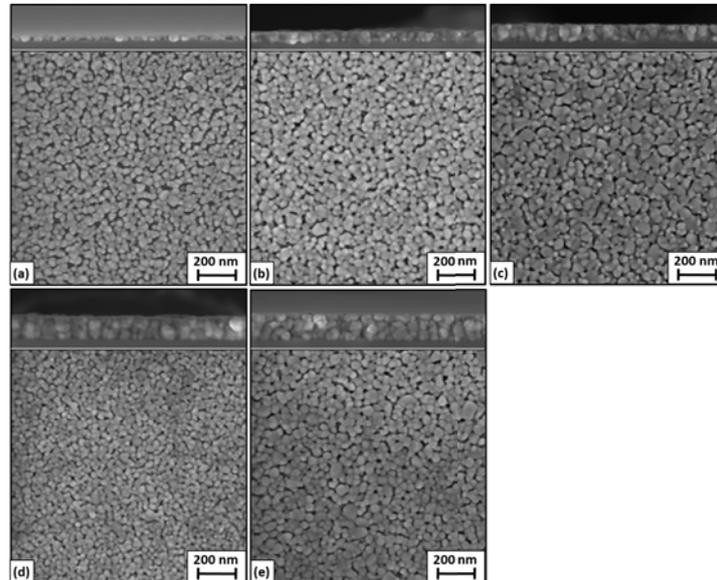


FIGURE 2.7 – Images MEB en coupe et en vue du dessus de couches de ZnO déposées à partir de processus multi-trempage : (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 et (e) 5 dépôts. La vitesse de retrait et la concentration de la solution utilisées sont respectivement de 3.3 mm/s et de 0.375 mol/L. L'ensemble de la procédure de recuit est effectuée entre les dépôts.

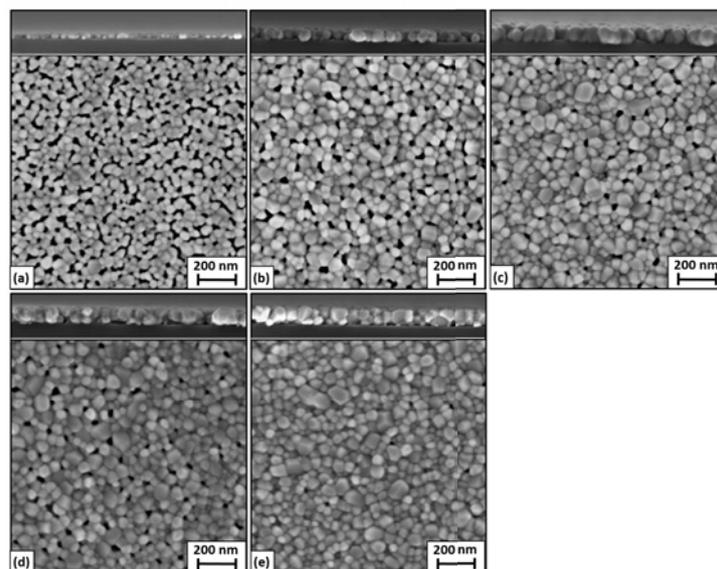


FIGURE 2.8 – Images MEB en coupe et en vue du dessus de couches de ZnO déposées à partir de processus multi-trempage : (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 et (e) 5 dépôts. La vitesse de retrait et la concentration de la solution utilisées sont respectivement de 3.3 mm/s et de 0.375 mol/L. Seul l'étape de pré-recuit est effectuée entre les dépôts.

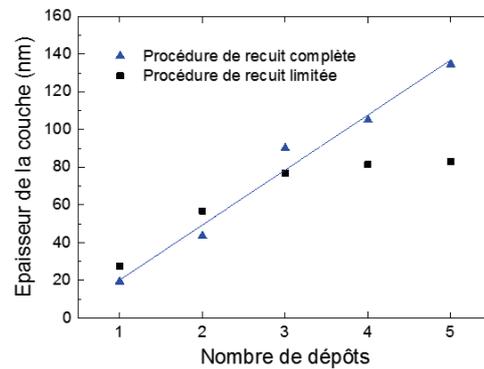


FIGURE 2.9 – Évolution de l'épaisseur des couches de ZnO déposées par processus de trempage en fonction du nombre de dépôts. Les rectangles noirs (respectivement les triangles bleus) correspondent aux valeurs expérimentales relevées dans le cas où une procédure de recuit complète (respectivement limitée) est appliquée. La ligne bleue correspond à un ajustement linéaire tracé pour guider l'œil.

Morphologie des couches

L'analyse des images MEB associées à cette étude et présentées Fig. 2.7 et Fig. 2.8 montre que la procédure de recuit appliquée entre les dépôts influence grandement les propriétés structurales des couches obtenues. Notamment, limiter le processus au pré-recuit permet de ne pas figer les structures. De fait, des multi-couches fortement stratifiées sont observées sur les images MEB en coupe Fig. 2.7. À l'inverse, des mono-couches presque parfaites sont obtenues Fig. 2.8. On note que le nombre de strates n'est pas strictement proportionnel au nombre de trempages dans le cas de la première série. Cette observation s'explique par des phénomènes de migration des joints de grains dans les strates ayant subi plusieurs recuits successifs à haute température (*i.e.* les strates inférieures). On note également que l'augmentation du nombre de dépôts ne semble s'accompagner d'une densification des couches que dans le cas où les processus de recuit intermédiaires restent modérés. Typiquement, la porosité de la couche obtenue après 5 dépôts et présentée Fig. 2.8 (e) est proche de 0.

L'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de dépôts effectué est présentée Fig. 2.9. Les tendances obtenues confirment les observations MEB discutées ci-dessus. De fait, si les deux courbes sont cohérentes aux faibles épaisseurs, elles divergent fortement à partir de 3 dépôts. Les points expérimentaux obtenus à l'aide d'une procédure de recuit intermédiaire complète suivent une évolution linéaire. Ainsi, chaque strate est effectivement déposée sur la précédente et une couche épaisse mais peu dense est déposée. À l'inverse, lorsque la procédure de recuit intermédiaire est limitée, l'épaisseur des couches semble rapidement atteindre une valeur maximale à partir de laquelle les structures se densifient fortement. Avant le recuit final, le gel déposé sur le substrat forme donc bien une seule et même entité et une couche relativement fine mais dense est obtenue.

Étude structurale

Les phénomènes gouvernant les propriétés structurales des couches déposées par procédés multi-trempage peuvent être compris à travers l'étude DRX de ces dernières. Comme observé Fig. 2.10, la procédure de recuit choisie est là encore un paramètre influant. On note que les deux premiers points, attendus être cohérents, ne sont pas superposables. La divergence peut s'expliquer par le fait que les deux séries ont été réalisées à presque 6 mois d'intervalle. De fait, les procédés de dépôt par voie sol-gel sont extrêmement sensibles aux conditions expérimentales.

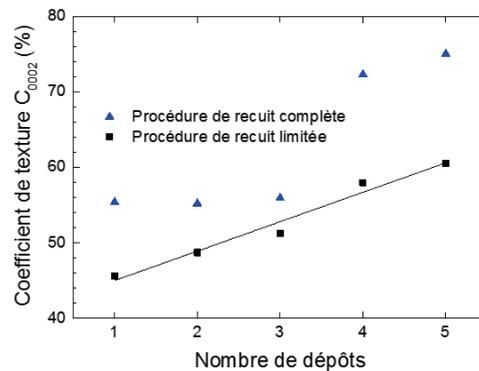


FIGURE 2.10 – Évolution du coefficient de texture C_{0002} des couches de ZnO déposées par procédé de trempage en fonction du nombre de dépôts. Les rectangles noirs (respectivement les triangles bleus) correspondent aux valeurs expérimentales relevées dans le cas où une procédure de recuit complète (respectivement limitée) est appliquée. La ligne noire correspond à un ajustement linéaire tracé pour guider l'œil.

Or, l'ensemble des précurseurs utilisés ont été changés entre les deux séries. Par ailleurs, on peut imaginer que d'autres facteurs extérieurs plus difficilement contrôlables tels que la précision des pesées ou le taux d'hygrométrie ambiante doivent également être pris en compte.

Dans le cas de la première série d'échantillons, l'évolution de la texture semble se faire par paliers. De fait, les trois premiers points sont relativement proches puis une augmentation de presque 20% est observée. Cette dernière est ici interprétée comme étant la signature de la migration des joints de grain dans les strates inférieures. De fait, l'image MEB en coupe présentée Fig. 2.7 (d) montre une première strate relativement épaisse. Or, les phénomènes de croissance des grains sont généralement accompagnés d'une augmentation de la texturation des couches puisque ce sont les entités dont l'orientation spécifique permet de minimiser l'énergie libre du système qui auront tendance à se développer.

Dans le cas de la deuxième série d'échantillons, le coefficient de texture C_{0002} de la couche évolue de manière linéaire avec le nombre de dépôts. Cette tendance s'explique simplement par l'augmentation des dimensions de la couche avec la quantité de matière déposée. Cette dernière permet en effet une meilleure cohésion et les interactions de type particules/particules sont donc privilégiées.

On note que la procédure utilisée pour la première série d'échantillons est notablement plus onéreuse (passage systématique par un recuit haute température entre les trempages) et plus difficile à mettre en œuvre (attente importante entre deux trempages) que celle utilisée pour la seconde série d'échantillons. Par ailleurs, au vu des résultats discutés ci-dessus, elle ne semble pas être particulièrement plus intéressante au regard du rapport texture/épaisseur de la couche déposée. Ainsi, elle n'a pas été retenue dans la suite des travaux présentés dans ce manuscrit et le terme "procédés multi-trempage" fera systématiquement référence à des couches ayant subi des recuits modérés entre les différents dépôts.

Par ailleurs, quelque soit la série considérée, augmenter le nombre de dépôts ne permet pas une drastique amélioration de la texture des couches déposées avant d'atteindre une épaisseur importante. Ainsi, jouer sur la concentration de la solution ou la vitesse de retrait semble être des pistes plus prometteuses par rapport à la problématique abordée dans ce chapitre. Typiquement, nous avons démontré dans cette section que travailler avec des solutions peu concentrées et des vitesses de retrait intermédiaires est le choix le plus judicieux.

2.3 Étude de couches recuites à haute température

Cette seconde partie est basée sur l'utilisation de fours tubulaires lors de la cristallisation (post-recuit) des gels déposés par processus de trempage. Ce type de procédé donne accès à un plus grand nombre de paramètres expérimentaux que dans le cas classique présenté en section précédente pour lequel une plaque chauffante est utilisée. Typiquement, les rampes de montée et descente en température ainsi que l'atmosphère du recuit et la pression du milieu peuvent être contrôlés. Par ailleurs, il est possible d'atteindre des températures allant jusqu'à 900°C et de recuire pendant plusieurs dizaines d'heures.

Dans le cadre des travaux présentés ici, ou les recuits sont réalisés à pression ambiante, une rampe de 15°C/min est utilisée pour la montée en température. La rampe de descente en température n'est quand à elle pas contrôlée : le four est coupé en fin de recuit et ce sont donc les effets inertiels qui gouvernent le retour à la température ambiante. Deux atmosphères de recuit sont accessibles à savoir oxygène et argon et un débit modéré contrôlé par buller est appliqué.

Les deux parties composant ce sous-chapitre seront respectivement consacrées aux couches fines, réalisées en un seul trempage, et aux couches épaisses, réalisées à partir de procédés multi-trempage.

2.3.1 Couches fines

L'étude bibliographique présentée en début de chapitre (voir Tab. 2.1) a permis de mettre en évidence la pertinence des recuits haute température par rapport à la problématique de texturation abordée dans ce chapitre. Cependant, l'ensemble des résultats reportés dans la littérature traitent de couches relativement épaisses (*i.e.* d'épaisseur supérieure à 90 nm). Seuls les travaux de Cheng *et al.* se démarquent. De fait, le groupe obtient des fils ordonnés en utilisant une fine couche d'amorce recuite à 900°C [119]. On note toutefois que l'étude portant plus spécifiquement sur les mécanismes de croissance des fils, peu d'informations sont données sur la couche d'amorce réalisée.

Ainsi, l'utilisation de recuits haute température pour des couches fines de ZnO déposées par processus de trempage n'a jusqu'à présent pas été étudié. Pour répondre à ce constat, une série d'échantillons recuits à 900°C pendant un temps variable à été réalisée. Les paramètres choisis sont les suivants :

- Concentration de la solution : 0.375 mol/L
- Vitesse de retrait : 3.3 mm/s
- Pré-recuit : 300°C, 10 min, sur plaque chauffante
- Nombre de dépôts : 1
- Post-recuit : 900°C, sous atmosphère neutre (argon)

Morphologie des couches

Quelque soit l'échantillon considéré, la morphologie des couches est fortement affectée par leur faible dimensionalité. De fait, contrairement à ce qui a été rapporté pour des couches épaisses ou la morphologie 2D est conservée après recuit, la matière subit ici une importante réorganisation. On obtient alors des nanostructures 3D regroupées au sein de zones de croissance préférentielles en dehors desquelles seule une couche résiduelle de quelques nanomètres d'épaisseur peut être observée. Si la densité de ces zones peut varier au sein d'un même échantillon, elles restent toujours circulaires et aléatoirement réparties sur la surface (voir Fig. 2.11).

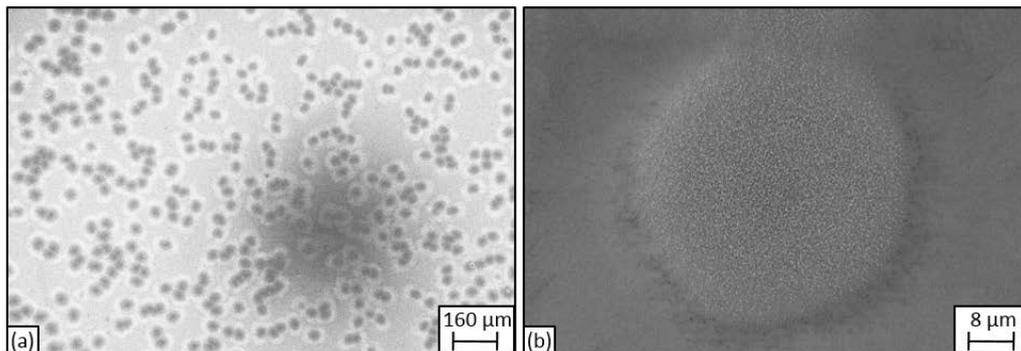


FIGURE 2.11 – Images MEB à faible grossissement d’une fine couche de ZnO recuite à haute température. La matière est arrangée au sein de zones de croissance préférentielles de forme circulaire. (a) Vue d’ensemble. (b) Grossissement d’une zone de croissance préférentielle. On note qu’en dehors de ces zones, seule une fine couche résiduelle de ZnO est observée.

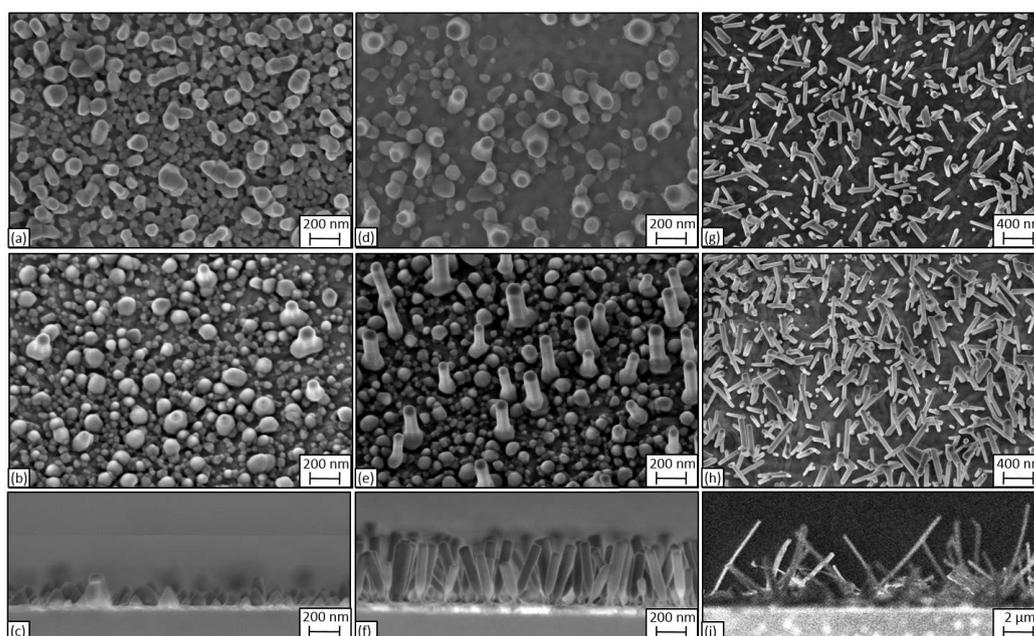


FIGURE 2.12 – Images MEB en vue du dessus ((a), (d) et (g)), inclinées de 20° ((b), (e) et (h)) et en coupe ((c), (f) et (i)) de nanostructures de ZnO élaborées par recuit haute température. Les images (a) à (c), (d) à (f) et (g) à (i) correspondent respectivement au stade évolutif numéro un (formation des amas initiaux), deux (croissance de fils verticaux, faibles rapports de forme) et trois (perte de la verticalité des fils, hauts rapports de forme).

Après analyse des différents échantillons, trois stades évolutifs associés aux nanostructures 3D obtenues et présentés Fig. 2.12 ont pu être mis en évidence. Dans un premier temps, des amas de forme pyramidale se créent au sein des zones de croissance préférentielles (voir Fig. 2.12 (a) à (c)). Ce phénomène est le résultat d’une forte agglomération de matière en ces sites spécifiques.

Les amas évoluent ensuite vers une morphologie de type nanofil (voir Fig. 2.12 (d) à (f)). Il doit être remarqué que le diamètre des nanofils (une soixantaine de nanomètres) est du même ordre de grandeur que celui des amas à partir desquels ils ont été formés. Au cours de cette deuxième étape, les phénomènes de migrations de matière à la surface de l’échantillon sont donc dominants. On note également la remarquable verticalité des nanofils à ce stade d’évolution.

Pour finir, les nanofils croissent jusqu’à présenter des rapports de forme supérieurs à 60. Typiquement, on mesure des diamètres et hauteurs de respectivement 60 et 4000 nm. A ce stade évolutif, les structures perdent leur verticalité. On note également que certains fils sont extrê-

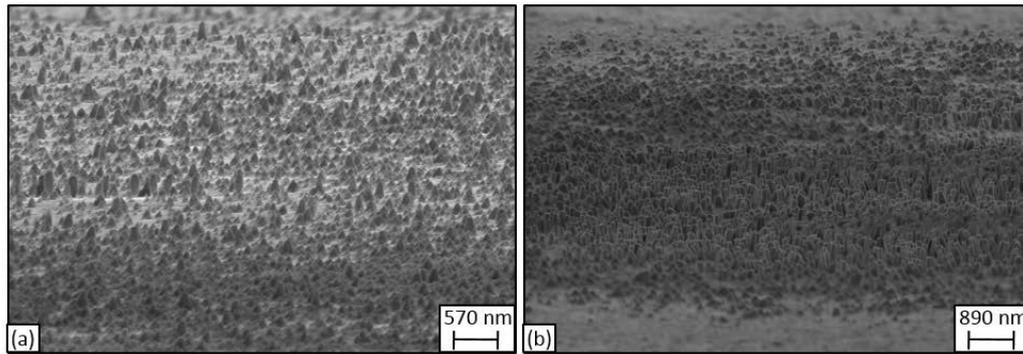


FIGURE 2.13 – Images MEB inclinées de 20° permettant de rendre compte de l’inhomogénéité au sein d’un même échantillon des stades évolutifs associés aux structures élaborées par recuit haute température. (a) Image réalisée en périphérie de l’échantillon. (b) Image réalisée au centre de l’échantillon.

mement fins (diamètre inférieur à 50 nm). Deux mécanismes sont proposés pour expliquer cet amincissement. Premièrement, une fois le réservoir de matière lié à la couche sous-jacente épuisé, les fils pourraient continuer à s’allonger par l’intermédiaire d’une étape d’auto-alimentation. D’autre part, l’énergie thermique apportée par le recuit pourrait engendrer des phénomènes de sublimation. Cette deuxième hypothèse est étayée par le fait qu’en augmentant encore le temps de recuit, l’oxyde de zinc finit par être totalement sublimé et on observe des substrats nus.

Bien que l’enchaînement des trois étapes évolutives semble être dépendant du temps de recuit, le processus n’est jusqu’ici pas suffisamment contrôlé pour pouvoir prévoir la morphologie des nanostructures obtenues par l’intermédiaire de ce paramètre. Typiquement, les propriétés de surface du substrat sur lequel est réalisé le dépôt pourraient jouer un rôle important vis à vis des mécanismes de migration de matière. Aussi, la morphologie de la couche pré-recuite, et notamment la quantité de matière déposée, est attendue avoir une influence forte sur les mouvements de matière en surface au cours du recuit à 900°C .

Par ailleurs, il doit être noté que plusieurs morphologies peuvent coexister au sein d’un même échantillon. Typiquement, les nanofils situés en périphérie présentent généralement un stade évolutif moins avancé. De fait, la matière a tendance à migrer au centre de ces dernières et les zones périphériques disposent donc d’un réservoir d’espèces moins important. Ce phénomène est illustré Fig. 2.13.

Étude structurale

Afin d’étudier la structure des fils obtenus par recuit haute température, une analyse approfondie par microscopie électronique en transmission (MET) est réalisée. Pour ce faire, une lame est prélevée par sonde ionique focalisée (FIB) sur un échantillon présentant une morphologie de type début de stade numéro 2. Le choix de l’échantillon a été fait de manière à pouvoir étudier la nucléation. Les propriétés morphologiques et structurales d’un des nanofil amincis sont présentées figure Fig. 2.14. Le fil étant en début de formation, sa base reste légèrement évasée. Son diamètre varie entre 160 nm (à la base) et 100 nm (au sommet) pour une hauteur totale de 170 nm. Sa structure cristallographique correspond bien à celle de l’oxyde de zinc orienté selon l’axe c . Par ailleurs, le fil repose sur une couche polycristalline d’environ 25 nm d’épaisseur composée de nanoparticules de ZnO dont le diamètre moyen ne dépasse pas les 8 nm. On note que trois fils ont en réalité pu être étudiés grâce à la lame FIB préparée. Ces derniers présentant des propriétés similaires, le fil plus spécifiquement étudié dans cette partie est représentatif.

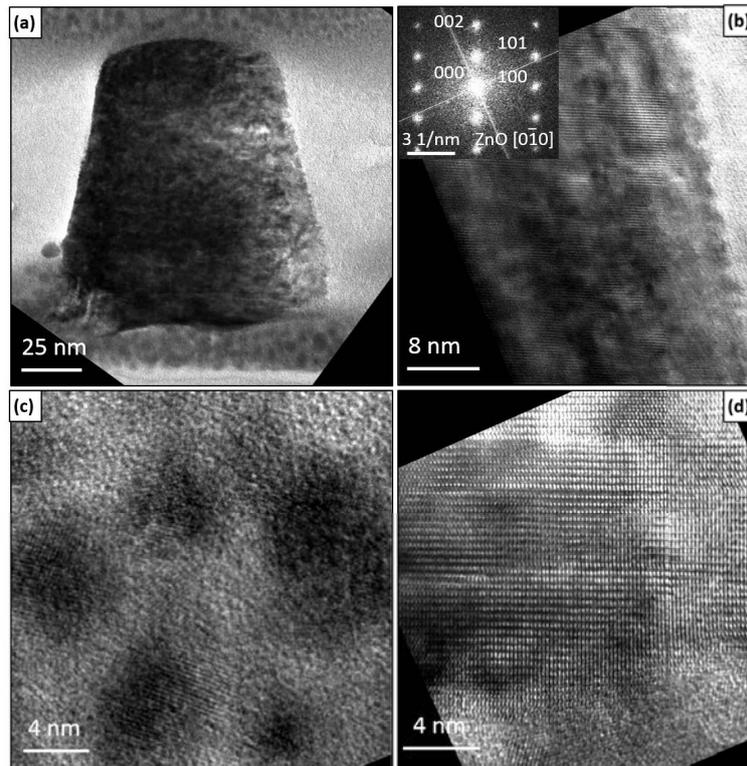


FIGURE 2.14 – Images MET et HRTEM d'un nanofil de ZnO de faible rapport de forme (croissance peu avancée) élaboré par recuit haute température. (a) Image à faible grossissement permettant d'évaluer la morphologie et les dimensions du fil. (b) Image HRTEM réalisée sur l'une des facettes du fil. La transformée de Fourier associée, prouvant l'orientation du fil suivant l'axe c , est montrée en insert. (c) Image HRTEM de la couche nanostructurée présente à la base du fil et composée de nanoparticules orientées aléatoirement. (d) Image HRTEM de l'interface couche/fil caractérisée par la présence de fautes d'empilement.

Les images MET haute résolution (HRTEM) permettent de compléter l'analyse. Typiquement, la morphologie du fil à l'approche d'une de ses facettes latérale est présentée Fig. 2.14 (b). La transformée de Fourier de cette image (en insert) montre que le fil est aligné suivant l'axe c . On constate également que l'interface n'est pas abrupte. Cependant, cette inhomogénéité surfacique ne semble pas se traduire par la formation de fautes d'empilement dans le plan. A l'inverse, ce type de défaut est clairement visible sur l'image Fig. 2.14 (d) prise à la base du fil. Ainsi, la bonne qualité cristalline des fils pourrait être localement détériorée par les processus de croissance opérants en ce point. Typiquement, l'arrivée de matière nécessaire au développement des fil est susceptible de créer une zone de fort désordre se traduisant par l'apparition de contraintes. On note cependant que les images MET réalisées ne permettent pas de remonter à la densité de fautes d'empilement présentes à la base du fil. De plus, la résolution de ces dernières est insuffisante pour identifier de manière univoque le type des fautes d'empilement impliqués. Cette limitation est inhérente à la préparation de la lame FIB qui reste difficile sur ce type d'échantillon. Ainsi, des preuves expérimentales supplémentaires seraient nécessaires à la compréhension des mécanismes régissant la création des fautes d'empilement dans nos fils.

Par ailleurs, la morphologie de la couche sur laquelle repose le fil est présentée Fig. 2.14 (c). Sur cette image, on distingue les plans cristallins des deux particules les plus à gauche, qui sont donc faiblement désorientées par rapport à l'axe de zone utilisé pour l'étude du fil (axe $[0\bar{1}10]$). Les autres nanoparticules sont trop fortement désorientées et leur plans cristallins ne sont donc pas visibles. La couche ne présente donc a priori pas d'orientation préférentielle. Aussi, il doit être remarqué que certaines zones du dépôt, notamment les zones inter-particules, semblent être amorphes. Cette observation pourrait traduire le fait que la procédure de recuit appliquée ici mène

la matière proche d'un état liquide qui permettrait de faciliter les phénomènes de migration.

Enfin, les spécificités liées à l'interface couche polycristalline/fil sont présentées Fig. 2.14 (d). Cette dernière est caractérisée par une forte structuration : en certains points, le fil prend profondément encrage dans la couche alors qu'il semble pour le reste reposer sur des zones amorphes du dépôt. Dans la majorité des cas, les zones d'encrage sont de forme semi-sphérique et présentent un diamètre d'une petite dizaine de nanomètres. Il semble donc probable que le fil se soit développé à partir des nanoparticules composant la couche sous-jacente selon un mécanisme épitaxial. On note que les nanoparticules en questions présentent toutes une forte orientation selon l'axe c et des phénomènes de polarité pourraient donc être à l'origine du réarrangement structural permettant la croissance. En outre, plusieurs points d'encrage, dont certains légèrement inclinés par rapport à l'axe c , sont observés Fig. 2.14 (d). Cette spécificité pourrait expliquer la présence de fautes d'empilement au niveau de la base du fil qui doit alors relaxer les contraintes liées aux légers désaccord structuraux observés.

Analyse chimique

Afin de compléter l'étude présentée ci-dessus, la composition chimique des nanostructures élaborées par recuit haute température a été étudiée localement par analyse dispersive en énergie (EDX) et par imagerie champ noir en détection annulaire à grand angle (HAADF).²

Les images EDX collectées sont présentées Fig. 2.15. On observe une répartition homogène d'atomes d'oxygène et de zinc tout au long du fil étudié (Fig. 2.15 (a) et Fig. 2.15 (b), respectivement). Cette observation confirme les résultats obtenus par imagerie HRTEM et les nanofils élaborés par recuits haute température sont bien composés d'oxyde de zinc cristallisé. On note que les frontières sont moins abruptes dans le cas de l'oxygène que dans celui du zinc. Une légère contamination est en effet observée aux alentours du fil sur l'image Fig. 2.15 (a). Ceci s'explique par le faible numéro atomique de l'oxygène ($Z=8$). De fait, un élément léger aura tendance à être plus volatil et une faible partie des atomes sera dispersée dans la colle au cours de la préparation de la lame. Par ailleurs, aucun phénomène de diffusion substrat/nanofil n'est détecté : la réponse énergétique liée au silicium reste localisée dans le substrat (voir Fig. 2.15 (c)). Cette observation exclut la possibilité d'une croissance par catalyse et les phénomènes liés aux recuits haute température sont donc bien la conséquence d'un réarrangement allant vers un état proche de l'équilibre thermodynamique du ZnO.

Comme démontré Fig. 2.16, les conclusions discutées ci-dessus restent valables à plus grande échelle. Les structures observées par HAADF sont toutes associées au ZnO et aucune contamination extérieure n'est mise en évidence. On note que les "chapeaux" observés au sommet des fils sont ici encore la conséquence des phénomènes de diffusion induits par la préparation de la lame FIB. Par ailleurs, les images HAADF collectées permettent de mettre en évidence la structure polycristalline de la couche d'oxyde de zinc recouvrant le substrat et formant la base des fils. On

2. Les techniques EDX (Energy Dispersive X-rays) mesurent l'énergie des rayons X générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons et permettent ainsi d'identifier les éléments chimiques le composant. En MET, le détecteur est classiquement placé dans la partie supérieure de la colonne et permet de réaliser des cartographies localisées d'une résolution de l'ordre de quelques nanomètres.

Les techniques HAADF sont basées sur une géométrie de type STEM (*i.e.* le faisceau d'électron incident n'est donc plus parallèle mais convergent) et la détection se fait dans la partie inférieure de la colonne (*i.e.* après traversée de l'échantillon). L'idée est d'étudier les électrons diffusés à grands angle puisque l'énergie de ces derniers est sensible au numéro atomique des espèces ayant perturbé leur trajectoire. Les mesures HAADF permettent donc d'allier imagerie haute résolution et analyse chimique. Cependant, des microscopes en transmission incluant des correcteurs d'aberrations sphériques doivent être utilisés si l'on veut obtenir des images à l'échelle atomique. Dans notre cas, l'intérêt de la technique est plutôt la large plage angulaire accessible permettant d'étudier simultanément plusieurs nanostructures.

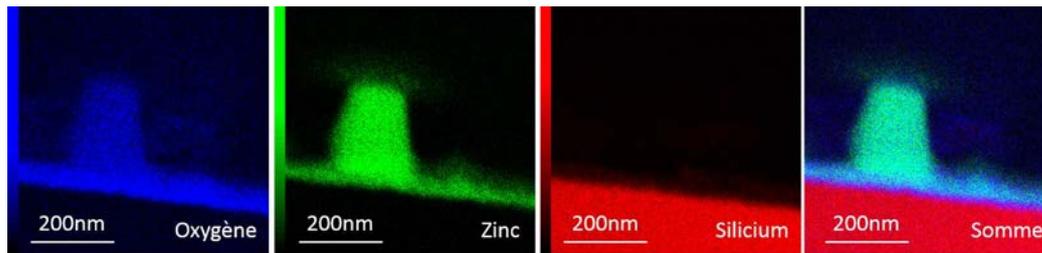


FIGURE 2.15 – Cartographies EDX d'un nanofil de ZnO élaboré par recuit haute température.

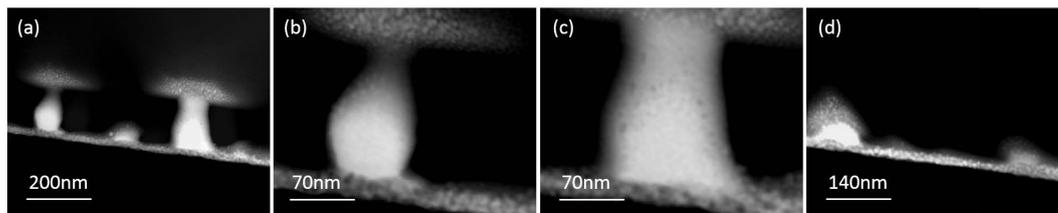


FIGURE 2.16 – Images STEM-HAADF (a)-(c) de nanofils de ZnO élaborés par recuits haute température (d) de la couche sous-jacente au niveau d'un fil en début de formation.

note la remarquable homogénéité de cette couche : son épaisseur n'augmente que très faiblement à l'approche des fils et aucun phénomène d'amorphisation n'est observé à la base de ces derniers. Ceci implique un phénomène de migration à longue distance dans lequel de petits agrégats de matière arrivent progressivement à la base du fil, induisant ainsi sa croissance.

Discussion

Le passage d'une morphologie de type couche à une morphologie de type fil sous l'effet d'un apport énergétique important fournit des informations fondamentales quand aux formes d'équilibre thermodynamique associées à l'oxyde de zinc. De fait, on s'attend à ce que la faible dimensionnalité des couches affecte les valeurs de température et pression nécessaires à la coexistence des phases solide, liquide et gazeuses (point triple) de ce matériau. Ainsi, malgré une pression ambiante de 10^5 Pa, la température de 900°C devrait permettre de se placer dans des conditions approchant cet équilibre thermodynamique. Cette discussion est étayée par la morphologie des nanostructures obtenues après plus de 10h de croissance (stade 3). A ce stade, l'allongement des fils s'accompagne d'un affinement critique de la couche sous-jacente qui subit alors des transformations structurales massives. La morphologie de type nanoparticules est perdue et on observe un fin dépôt continu traduisant le passage par un stade liquide amorphe (voir Fig. 2.12 (g)-(i)). Cette transition de phase pourrait d'ailleurs expliquer la perte de verticalité des fils à hauts rapports de forme puisque ces derniers n'auraient alors plus de point d'accroche stable à la surface du substrat.

Ainsi, les conditions d'élaboration et de recuits choisies pour cette étude permettraient d'approcher l'équilibre thermodynamique lié au point triple de l'oxyde de zinc. La réorganisation structurale alors observées montre que la morphologie nanofil est extrêmement favorable pour ce matériau. De fait, cette dernière permet de réduire drastiquement l'énergie du système puisque le rapport surfacique entre plans polaires et non polaires, respectivement caractérisés par des énergies de surface élevées et faibles, devient petit.

Les effets chimiques intervenant dans la réalisation d'un équilibre thermodynamique restent ici à être discutés. En effet, ces derniers sont attendus avoir un fort impact sur la morphologie

des nanostructures obtenues au regard des tendances observées en phase vapeur. Afin de pouvoir discuter ce point, des recuits à 900°C ont été réalisés sous atmosphère oxygène. Malgré la large plage de temps de recuit testés (15 min à 20h), la transition morphologique aboutissant à la croissance de nanofils d'oxyde de zinc n'est pas observée. Pour l'ensemble des échantillons, une couche 2D présentant des caractéristiques morphologiques variables est obtenue. Il peut donc être conclu qu'une atmosphère de recuit neutre est indispensable à la croissance de nanofils de ZnO par recuit haute température. L'utilisation d'une atmosphère fortement réactive comme l'oxygène interfère dans le processus de migration, probablement *via* l'incorporation d'atomes d'oxygène au sein ou à la surface du dépôt.

Pour finir, on note que les résultats reportés ici mettent en lumière une nouvelle technique de croissance permettant d'obtenir des nanofils de ZnO à haut rapport de forme. Une fois encore, cette technique s'appuie sur les caractéristiques spécifiques de ce matériau qui présente la spécificité de croître facilement sous forme de nanofils puisque cette morphologie lui est énergétiquement plus favorable. Bien que le passage par un stade de recuit à haute température soit ici nécessaire, une seule étape de dépôt est réalisée. Comparativement aux techniques d'élaboration en bain chimique, le dépôt de nanofils d'oxyde de zinc par recuit haute température présente donc indéniablement une plus grande facilité de mise œuvre. Néanmoins, cette technique doit être étudiée plus en avant pour être utilisée à grande échelle. Notamment, il est nécessaire d'apprendre à contrôler l'évolution des nanostructures ainsi que leurs dimensions et positions. Une telle étude représente un investissement important et n'entrera donc pas dans le cadre de ce manuscrit.

2.3.2 Couches épaisses

Comme discuté en introduction, l'utilisation de recuits haute température sur des couches épaisses réalisées à partir de processus multiple-trempage semble ouvrir une voie royale vers la réalisation de couches fortement texturées (voir Tab. 2.1). Bien que ces dernières ne soient pas adaptées à des applications solaires du fait de leur épaisseur et de leur coût, elles devraient donc permettre d'étudier de manière plus fondamentale les phénomènes de nucléation et croissance associés au dépôt de nanofils d'oxyde de zinc verticaux en bain chimique. Par ailleurs, la faible quantité de matière déposée dans le cas d'une couche fine mène à de fortes limitations expérimentales (problèmes de charges, réponse faible...). De même, les couches épaisses déposées par processus multiple-trempage classique sont fatalement caractérisées par une structure en strates et, là encore, des problèmes d'acquisition liés aux effets de contribution multiple sont inévitables. Travailler sur des couches épaisses recuites à haute température permet de contourner l'ensemble de ces problèmes et de mettre en place des méthodologies de caractérisation.

Plusieurs objectifs sont donc associés à cette dernière sous-partie. Premièrement, il convient de vérifier qu'il nous est possible d'obtenir des couches bien structurées à partir de la procédure discutée ci-dessus. Ensuite, les couches élaborées seront utilisées pour mettre en place des procédures permettant la mise en œuvre de techniques de caractérisation originales. Il sera ainsi montré qu'il est possible d'obtenir des cartographies d'orientation locales par diffraction d'électrons rétrodiffusés et des mesures de désorientation structurales globales par figures de pôle. On note que la possibilité de reporter les méthodologies développées à des couches fines sera systématiquement étudiée.

Au vu de ces objectifs, une série de quatre échantillons (2 à 4 trempages) a été réalisée. Une solution de 0.750 mol/L et une vitesse de retrait de 3.3 mm/s ont été utilisées. Les recuits intermédiaires sont réalisés sur plaque chauffante à 300°C (10 min). Le recuit final est réalisé à 900°C dans un four tubulaire utilisé sous atmosphère argon. Afin d'éviter les phénomènes liés

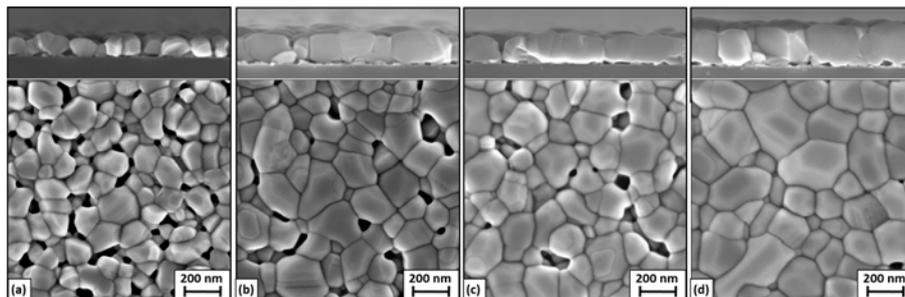


FIGURE 2.17 – Images MEB en coupe et en vue du dessus de couches de ZnO déposées à partir de processus multiple-trempage : (a) 2 (b) 3 (c) 4 et (d) 5 trempes. La vitesse de retrait et la concentration de la solution utilisée sont respectivement de 3.3 mm/s et 0.750 mol/L. Le recuit final est réalisé sous flux d'argon à la température de 900°C.

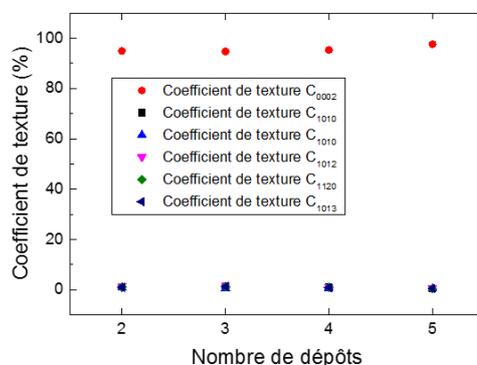


FIGURE 2.18 – Évolution des coefficients de texture de couches de ZnO déposées à partir de processus multiple-trempage en fonction du nombre de dépôt. Le recuit final est réalisé sous flux d'argon à la température de 900°C.

aux bases dimensionnalité discutés ci-dessus, l'épaisseur des couches étudiées dans cette section dépasse systématiquement la centaine de nanomètres.

Propriétés morphologiques et structurales

Les propriétés morphologiques et structurales des couches élaborées sont présentées Fig. 2.17 et Fig. 2.18. Les dimensions caractéristiques et coefficients de textures associés sont répertoriés Tab 2.5. On note que la plage angulaire d'acquisition des spectres DRX est ici élargie par rapport au reste du chapitre (30-65°). De fait, travailler sur des échantillons épais permet d'abaisser le temps de collection nécessaire puisque le volume diffractant devient plus important. Trois orientations cristallographique supplémentaires sont donc considérées à savoir les orientations (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 3).

Au vue des résultats présentés Tab. 2.5, l'épaisseur des couches et le diamètre moyen des nanoparticules les composant n'augmentent pas linéairement avec le nombre de dépôts réalisés. De fait, pour respectivement 3 et 4 trempages, ces dimensions caractéristiques sont du même ordre de grandeur. Cette observation révèle l'une des limitations majeures liées à l'élaboration de couches épaisses par processus de trempage : il est alors difficile de contrôler la quantité de matière totale déposée. De fait, plusieurs solutions doivent être réalisées pour garantir un volume suffisant. Or, l'erreur expérimentale associée à la pesée des précurseurs mène à de légères différences de concentration pouvant être visible sur plusieurs dépôts. On pourrait penser à réaliser une unique solution d'un gros volume mais cette dernière aurait alors le temps de vieillir entre

TABLE 2.5 – Propriétés morphologiques et structurales de couches de ZnO déposées à partir d’un processus multiple-trempage (d’après Fig. 2.17 et Fig. 2.18). La vitesse de retrait et la concentration de la solution utilisée sont respectivement de 3.3 mm/s et 0.750 mol/L. Le recuit final est réalisé sous flux d’argon à la température de 900°C.

	2D	3D	4D	5D
Épaisseur de la couche (nm)	110	156	160	240
Diamètre moyen des nanoparticules (nm)	85	116	110	144
$C_{10\bar{1}0}$	1	0.8	1	0.5
C_{0002}	94.9	94.8	95.4	97.6
$C_{10\bar{1}1}$	0.7	0.5	0.7	0.4
$C_{10\bar{1}2}$	1.3	1.6	1.1	0.6
$C_{11\bar{2}0}$	1	1.1	0.9	0.5
$C_{10\bar{1}3}$	1	1.2	0.9	0.4

le début et la fin du procédé et, là encore, l’épaisseur des couches déposées serait affectée. Outre ces problématiques liées à la solution, la présence d’un gel à la surface de l’échantillon perturbe les dépôts réalisés en aval. En fonction des caractéristiques surfaciques de ce dernier, l’épaisseur de sol re-déposée peut varier de façon peu contrôlable.

Par ailleurs, on voit que la mise en œuvre de recuits haute température permet effectivement d’obtenir des couches extrêmement texturées. Ainsi, l’ensemble des échantillons réalisés présentent un coefficient de texture de plus de 94% suivant l’axe c . Augmenter l’épaisseur de la couche n’a qu’un très faible impact sur ce dernier : C_{0002} n’augmente que de 2.7% lorsque le dépôt passe de 110 à 240 nm. Il peut donc être conclu que la température de recuit, lorsque cette dernière est élevée, est le paramètre de plus forte influence par rapport à la problématique de texturation des couches. On note qu’élargir la plage DRX nous permet de confirmer ici que seul l’axe (0002) est préférentiel dans ces dernières.

Analyse cristallographique par diffraction d’électrons rétrodiffusés

L’analyse d’échantillons massifs par diffraction d’électrons rétrodiffusés (EBSD)³ permet de remonter à l’orientation cristallographique locale de ces derniers. Typiquement, la mosaïcité associée à des polycristaux (*i.e.* l’orientation des différentes entités relativement à la normale à la surface) peut être obtenue par ce type d’analyse [143]. Cette donnée est d’un grand intérêt pour nos couches d’amorce puisqu’il sera montré au chapitre suivant qu’elle régit l’orientation des fils déposés en bain chimique. Malgré ce constat, la réalisation de mesures EBSD sur films minces de ZnO déposées par procédé sol-gel n’a jusqu’à présent pas été reportée et seul le problème de couches d’épaisseur supérieure à 3 μm a été étudié [144–146]. Ce constat s’explique par les difficultés expérimentales associées à une morphologie de type nanoparticules. De fait, ces dernières forment des dômes à la surface de l’échantillon et les couches sont donc fortement rugueuses. Outre cette problématique, on note que l’acquisition est en tous les cas délicate sur des couches fines puisque le signal renvoyé par ces dernières est très faible. Il faut donc augmenter le temps

3. Les techniques EBSD (Electron BackScatter Diffraction) sont basées sur l’intégration au sein d’un MEB, à un angle d’environ 90° par rapport à l’axe du faisceau, d’un détecteur à électrons rétrodiffusés. Pour effectuer une mesure, l’échantillon est placé dans la chambre avec un angle d’inclinaison important ($\sim 70^\circ$ par rapport à l’horizontale) vers la caméra de diffraction afin d’augmenter le contraste du cliché d’électrons rétrodiffusés. Cette géométrie particulière nécessite des surfaces planes pour lesquelles les effets d’ombrage sont négligeables. Lorsque que plusieurs plans de diffraction du réseau entrent en condition de Bragg, des lignes de fort contraste, dites lignes (ou bandes) Kikuchi, sont observées sur le détecteur. Chaque bande peut être indexée individuellement par les indices de Miller des plans de diffraction qui l’ont formée et les points de recoupement entre bandes permettent de remonter à une solution unique d’orientation cristalline. En couplant les résultats obtenus simultanément *via* le détecteur à électrons rétrodiffusés et par imagerie MEB classique, on obtient l’orientation cristallographique de l’échantillon en tout point.

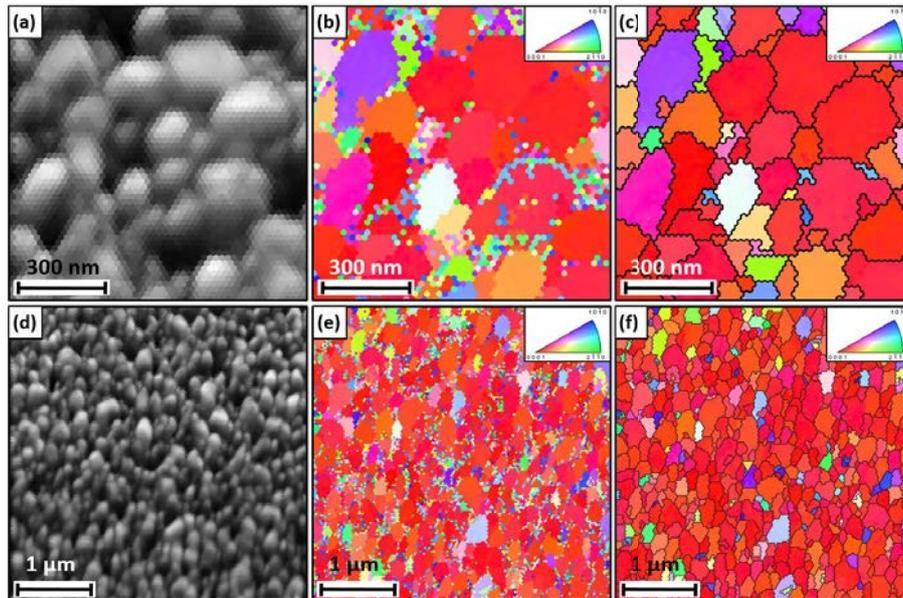


FIGURE 2.19 – Cartographies EBSD d'un film épais de ZnO déposé par processus de trempage et recuit à haute température. (a) et (d) : cartographies d'indices de qualité permettant de visualiser la morphologie de la couche. (b) et (e) : cartographies d'indices de direction brutes permettant de visualiser l'orientation des grains. (c) et (f) : traitements numériques correspondants.

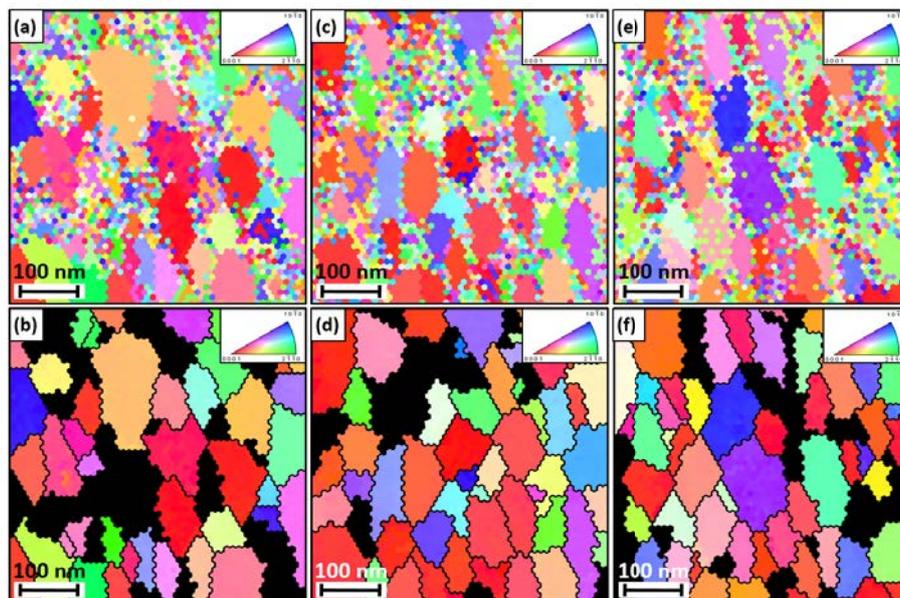


FIGURE 2.20 – Cartographies d'orientation EBSD d'un film mince de ZnO déposé par processus de trempage classique. (a), (c) et (e) : cartographies brutes. (b), (d) et (f) : cartographies traitées numériquement associées. On note que les zones noires correspondent aux zones d'orientation non définies.

de comptage mais cela induit des problèmes de charge menant à une dérive de l'échantillon. Les conditions d'acquisition doivent donc être minutieusement testées et optimisées si l'on veut obtenir des cartographies fiables.

Afin de s'affranchir des effets d'ombrage, une procédure de polissage visant à lisser la surface de nos échantillons a été mise en place. Une table vibrante est utilisée et le poids sélectionné ainsi que le temps de polissage doivent être adaptés à la couche étudiée. Les cartographies d'indice de

qualité et d'orientation obtenues pour un dépôt de 150 nm d'épaisseur après un polissage de 10 min à l'aide d'un poids de 2 g sont présentées Fig. 2.19 et permettent de visualiser respectivement la morphologie et l'orientation de la couche. On note que les cartographies d'orientation obtenues par traitement numérique ont été réalisées au regard de l'ensemble des données. Les informations recueillies par analyse EBSD permettent de confirmer la forte texturation le long de l'axe c des couches recuites à 900°C. De fait, on observe une faible dispersion des valeurs relativement au cône d'orientation. Certains grains restent néanmoins fortement désorientés et il est intéressant de noter que ces derniers ne sont pas regroupés au sein de zones fortement perturbées. Ainsi, les événements de désorientation sont répartis de manière aléatoire à la surface de la couche.

Conformément aux objectifs précisés en introduction, la procédure d'acquisition et de traitement des données présentée ci-dessus a également été testée sur des couches plus fines pour lesquelles une procédure de recuit classique (à basse température) est utilisée. Typiquement, les cartographies d'orientation obtenues après un polissage de 10 min à l'aide d'un poids de 2 g sur une couche épaisse de 86 nm sont présentées Fig. 2.20. Bien que la qualité de ces cartographies soient dégradées, on voit que le protocole élaboré reste applicable. On note néanmoins la présence de zones non indexées (en noir) pour lesquelles l'indice de confiance des mesures n'est pas suffisant pour remonter à des données fiables. Les trois zones étudiées sont réparties sur la surface de l'échantillon et il peut donc être conclu que ce dernier est relativement homogène. Par ailleurs, les cartographies présentées Fig. 2.20 permettent d'avoir une vision locale de la désorientation associée aux couches faiblement texturées. De fait, la couche d'amorce étudiée ici a été élaborée à partir d'une solution de concentration 0.750 mol/L et présente un coefficient de texture limité ($C_{0002} \simeq 50\%$). On observe ainsi un fort taux de désorientation entre grains voisins et il peut donc être conclu que ces derniers n'ont que peu d'interactions entre eux au cours du processus de recuit (interactions de type particules/particules limitées dans le cas de solution fortement concentrées). Par ailleurs, il doit être remarqué qu'aucune direction préférentielle secondaire n'est observée. En effet, la répartition des couleurs relativement au cône d'orientation montre une désorientation aléatoire des nanoparticules le long de ce dernier. Enfin, on note qu'il ne semble pas y avoir de lien entre la taille et l'orientation des cristallites. Cependant, cette dernière information doit être prise avec précaution. De fait, la procédure de traitement appliquée à partir des images brutes déforme légèrement les grains et pourrait mener à des mesures de dimensions erronées.

Analyse cristallographique par figures de pôles

Les résultats obtenus par diffraction d'électrons rétrodiffusés permettent de lier orientation cristallographique et dimensions caractéristiques des nanoparticules composant la couche. Il est donc possible d'étudier les relations existantes entre ces différents paramètres par le biais de cartographies EBSD. En contrepartie, ces dernières restent extrêmement localisées et ne sont donc pas adaptées à des mesures d'ensemble. A l'inverse, l'analyse par diffraction des rayons X permet d'obtenir des valeurs moyennes représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Contrairement aux mesures classiques $\theta - 2\theta$ réalisées jusqu'ici, les acquisitions de type figures de pôles se focalisent sur une direction cristallographique particulière et permette donc d'évaluer la mosaïcité qui lui est associée.⁴

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, on s'intéresse à la texturation de nos couches le long de l'axe c . Dans cette optique, les angles de détection et d'incidence du faisceau sont réglés de manière à ne détecter que les plans obéissant à la condition de diffraction associées

4. Les acquisition de type figures de pôles consistent à mesurer l'intensité diffractée pour une famille de plans $\{hkl\}$ dans toutes les directions, et à en donner une représentation bidimensionnelle sous la forme d'une projection stéréographique. Typiquement, les angles $\theta/2\theta$ sont gardés constants tandis que les angles d'inclinaison et azimutal de l'échantillon sont balayés.

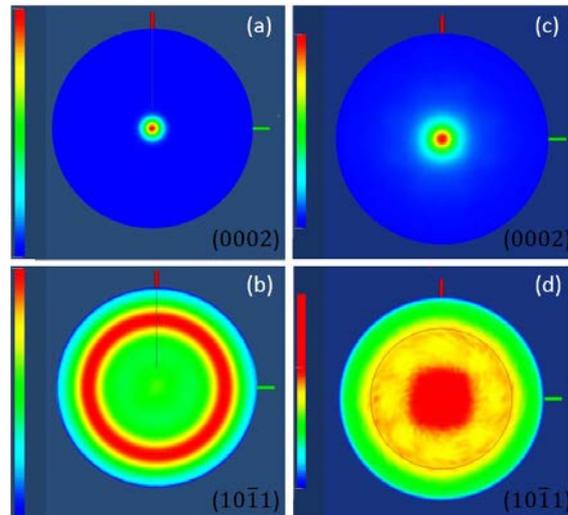


FIGURE 2.21 – Figures de pôles obtenues sur (a)-(b) une couche épaisse de ZnO, réalisée par processus de trempage *via* un recuit haute température et (c)-(d) une couche fine de ZnO, réalisée par processus de trempage *via* un recuit modéré sur plaque chauffante. Les acquisitions associées aux figures (a), (c) et (b), (d) sont respectivement réalisées sur la raie symétrique (0002) et la raie asymétrique (10 $\bar{1}$ 1) du ZnO.

à la raie (0002) du ZnO. Deux types de figures de pôles, respectivement centrées sur les raies (0002) et (10 $\bar{1}$ 1) du ZnO, sont réalisées. La première, puisque centrée sur une raie asymétrique, permet d'étudier l'orientation hors du plan de nos couches. La seconde, puisque centrée sur une raie asymétrique, permet d'étudier l'orientation dans le plan de ces dernières.

Les résultats présentés Fig. 2.21 correspondent aux cas extrêmes d'un échantillon épais (environ 240 nm), obtenu *via* une procédure de recuit à haute température, et d'un échantillon fin (environ 50 nm), obtenu *via* un recuit sur plaque chauffante. On note que les conditions d'acquisition ont été réglées sur le premier échantillon et reportées telles quelles sur le second en augmentant le temps de comptage. Les figures de pôle réalisées sur la raie symétrique (0002) de ZnO confirment que les deux échantillons sont fortement texturés selon cet axe. Cependant, l'angle de désorientation moyen des nanoparticules composant les couches est plus important dans le cas d'un dépôt fin : la large à mi-hauteur associé au pic central est alors de 22° contre 14° dans le cas d'un dépôt épais. Ainsi, en comparant les résultats obtenus par DRX classique (configuration θ -2 θ) et par figures de pôles, il peut être conclu que les couches les mieux texturées présentent également une désorientation moins importante. Par ailleurs, les figures de pôles réalisées sur la raie asymétrique (10 $\bar{1}$ 1) du ZnO montrent que les couches ne présentent pas d'orientation préférentielle dans le plan. De fait, un anneau continu indiquant l'équirépartition des nanoparticules orientées selon la direction (0002) autour de cet axe est observé. Du fait de la forte texturation de la couche épaisse, l'anneau présenté Fig. 2.21 (b) est bien défini : sa largeur est limitée par la faible désorientation des nanoparticules composant cette même couche.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre nous ont permis de nous familiariser avec les techniques d'élaboration de films minces de ZnO par processus de trempage. Suite à une étude bibliographique poussée, les conditions expérimentales adaptées à la réalisation de couches extrêmement texturées ont été identifiées et la nécessité d'approfondir certaines problématiques a été mise en évidence.

Ainsi, dans le cas où la procédure de recuit utilisée reste limitée (*i.e.* post-recuit à 500°C sur plaque chauffante), l'influence de la concentration de la solution, de la vitesse de retrait et du nombre de dépôts effectués sur les propriétés morphologiques et structurales des couches déposées par processus de trempage ont été minutieusement étudiés. Les résultats expérimentaux ont permis de clarifier les débats alimentant la littérature relativement à ces problématiques. Typiquement, il a été montré que l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation au sein du sol sont à l'origine des divergences observées lorsque la concentration de la solution est modifiée. Ainsi, pour des solutions fortement concentrées, les forces d'interaction entre particules deviennent négligeables comparativement aux forces de contraintes biaxiales engendrées par le dépôt d'une importante quantité de matière sur l'échantillon et une couche peu texturée est obtenue. Par ailleurs, une tendance claire entre vitesse de retrait et coefficient de texture de la couche a pu être dégagée : augmenter la vitesse de retrait de l'échantillon permet d'améliorer la texturation de la couche, notablement dans un premier temps puis de manière limitée dans un second temps. Relativement à cette problématique, il a également été montré que la théorie de Landau-Levich est applicable aux procédés de dépôt par trempage mais uniquement sur un intervalle de vitesse assez limité. Enfin, nous avons vu en section 2.2.3 que faire varier le nombre de dépôt ne semble pas être judicieux puisque le coefficient de texture des couches ainsi déposées n'augmente que faiblement alors même que leur épaisseur est fortement impactée. Néanmoins, il a été montré qu'en choisissant judicieusement la procédure de recuit entre les trempages (*i.e.* seule l'étape de pré-recuit à 300°C est appliquée) il est possible d'obtenir des couches denses. Pour finir, on note qu'en comparant les différentes études réalisées il a pu être conclu que la concentration de la solution est le paramètre influant le plus drastiquement sur l'orientation des nanoparticules composant les couches déposées par processus de trempage. Les variations de C_{002} sont alors abruptes et des valeurs de près de 90% peuvent être atteintes.

Dans le cas où la procédure de recuit utilisée passe par un stade à haute température (*i.e.* post-recuit allant jusqu'à 900°C dans des fours tubulaires), il a été montré que l'épaisseur de gel déposé par processus de trempage joue un rôle critique sur la morphologie des nanostructures obtenues. Ainsi, nous avons vu que descendre en dessous de la centaine de nanomètre mène à des effets nanométriques se traduisant par la croissance de nanofils à la surface de l'échantillon. Il a alors pu être conclu que ce réarrangement massif de la matière sous l'effet d'un apport énergétique important est lié à l'approche d'un équilibre thermodynamique dans lequel le système minimise son énergie libre en limitant la surface de ses plans polaires. Il doit être noté que ces phénomènes nous ont permis de définir une nouvelle technique d'élaboration de nanofils d'oxyde de zinc particulièrement facile de mise en œuvre. Lorsque les sols déposés dépassent la centaine de nanomètres, il a été montré que les couches obtenues sont toutes extrêmement texturées. La morphologie spécifique de ces dernières nous a permis de mettre en place des protocoles de caractérisation par diffraction d'électron rétrodiffusés et par figures de pôles. Les premières cartographies EBSD sur couches minces de ZnO ont ainsi pu être proposées et il a été mis en évidence qu'une augmentation de la texturation des couches est accompagnée d'une réduction de l'angle d'inclinaison moyen des nanoparticules la composant.

Chapitre 3

Élaboration de nanofils de ZnO en bain chimique

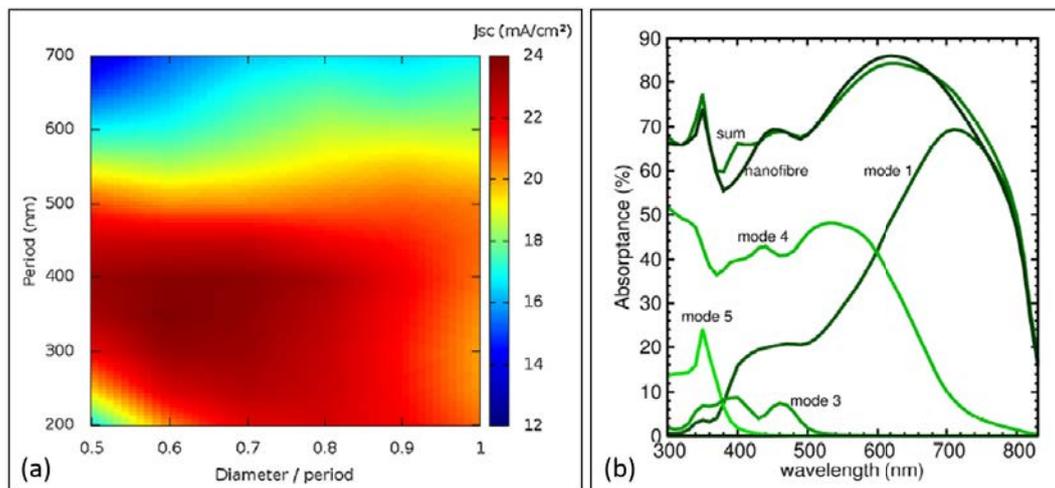


FIGURE 3.1 – (a) Cartographie de la densité de courant de court-circuit idéal pour différentes périodes et rapports diamètre/période obtenue à l’aide du logiciel de simulation numérique RCWA développé à l’IMEP-LAHC. (b) Contribution des différents modes optiques à l’absorptance du réseau de nanofils pour un diamètre et une période optimaux de respectivement 200 et 350 nm. D’après Michallon *et al.* [91, 147].

Nous avons vu en Chapitre I le fort potentiel applicatif des nanofils de ZnO dans l’industrie photovoltaïque. De fait, ces derniers peuvent être utilisés en tant que brique de base dans des structures de type Grätzel ou à absorbeur extrêmement fin. Cependant, l’obtention de rendements compétitifs nécessite de contrôler les dimensions ainsi que la verticalité des nanofils utilisés. Relativement à cette problématique, il a notamment été montré par simulation numérique que certains couples diamètre/période permettent de maximiser la densité de courant de court-circuit idéale des cellules de type cœur/coquille basées sur une hétérojonction ZnO/CdTe [91, 94, 147]. Typiquement, pour des fils de $1 \mu\text{m}$ enrobés de 40 nm d’absorbeur, la valeur maximale de $24.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ est atteinte pour un diamètre et une période optimaux de respectivement 210 et 3520 nm (voir Fig. 3.1 (a)). Les relations entre dimensions caractéristiques des fils et densité de courant de court-circuit s’explique par la dynamique d’absorption des modes optiques générés dans le réseau sous éclairage (voir Fig. 3.1 (b)). En particulier, le mode rayonné optiquement 4, dominant aux basses longueurs d’onde, dépend de la géométrie du réseau à travers des interactions entre structures voisines alors que le mode guidé optiquement 1, dominant aux grandes longueurs d’onde, est confiné à l’intérieur de ces dernières.

La morphologie des tapis de nanofils de ZnO élaborés en bain chimique peut être contrôlée de deux façons : soit en jouant sur la chimie des précurseurs en solution soit en modifiant les caractéristiques de la surface de nucléation. La deuxième approche est ici retenue et les études présentées dans ce chapitre ont donc pour objectif de comprendre les liens existant entre les propriétés morphologiques et structurales du substrat et celles des nanofils. Par voie de conséquence, le milieu réactionnel est fixé et se compose d'un mélange équimolaire à 0.03 mol/L de nitrate de zinc et d'HMTA dissous dans de l'eau déionisée. On note que le choix de ces conditions expérimentales a été justifié en section 1.2.2.

Le chapitre est divisé en trois parties. Dans un premier temps, l'étude se concentre sur l'utilisation de substrats de silicium recouverts d'une couche d'amorce selon la procédure développée au Chapitre II. Par la suite, une étude plus fondamentale pour laquelle des monocristaux de ZnO sont utilisés est présentée. Enfin, la possibilité de localiser la croissance à travers la réalisation de masques de dimensions définies est démontrée.

Sommaire

3.1 Croissance sur couche d'amorce	59
3.1.1 Présentation des échantillons	61
3.1.2 L'interface nanoparticules/nanofils	62
3.1.3 Modèle de croissance	65
3.2 Croissance sur monocristaux	66
3.2.1 Sur monocristaux polaires	68
3.2.2 Sur monocristaux non polaires	69
3.2.3 Discussion	71
3.3 Croissance localisée sur monocristaux	72
3.3.1 Lithographie à faisceau d'électrons	72
3.3.2 Contrôle des dimensions	73
3.3.3 Contrôle de la polarité	75

3.1 Croissance sur couche d'amorce

Les études traitant de l'influence de la couche d'amorce sur les propriétés morphologiques et structurales de nanofils de ZnO élaborés en bain chimique sont relativement nombreuses dans la littérature. Néanmoins, les résultats sont souvent contradictoires et les mécanismes fondamentaux impliqués restent donc à élucider. Typiquement, si l'orientation de la couche d'amorce est attendue avoir un fort impact sur l'orientation des fils [148–152], aucune analyse quantitative n'a jusqu'à présent été reportée. De même, l'hypothèse d'une relation épitaxiale entre les nanoparticules composant la couche d'amorce et les fils n'est pas encore clairement vérifiée [153, 154]. Typiquement, les sites de nucléation des nanofils pourraient être situés aux joints de grains [155, 156] ou sur la surface libre des nanoparticules [153, 156, 157] et la transition entre ces deux régimes pourrait être influencée par le diamètre moyen de ces dernières [156]. Par ailleurs, si certains auteurs rapportent une relation inversement proportionnelle entre le diamètre moyen des nanoparticules et celui des nanofils [149, 151, 154, 156–162], d'autres obtiennent la tendance inverse [155]. La rugosité de la couche d'amorce est parfois proposée être à l'origine de ces divergences [156, 163, 164]. Enfin, les propriétés de la couche d'amorce pourraient influencer la croissance et donc les dimensions caractéristiques des fils (*i.e.* diamètre et longueur) à travers des effets chimiques en solution [149, 151, 155, 156, 164–166].

Au vu de cette discussion, il reste aujourd'hui nécessaire d'étudier plus en avant les phénomènes impliqués dans les relations entre nanofils et couches d'amorces observées dans les processus en bain chimique. Ainsi, le travail présenté ci-dessous a pour objectif d'établir un lien clair entre les propriétés morphologiques et structurales des couches utilisées et les caractéristiques des fils obtenus *i.e.* leur diamètre, hauteur, densité et verticalité. Les couches sont élaborées par processus de trempage selon la technologie développée en Chapitre II et les détails liés à leur élaboration pourront donc être compris en appui de ce dernier.

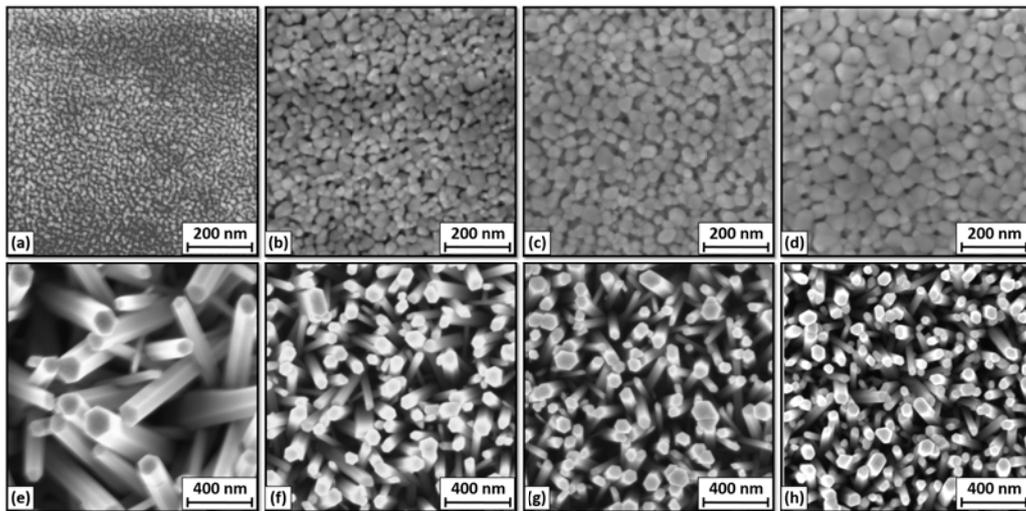


FIGURE 3.2 – Images MEB en vue du dessus (a–d) de couches d’amorce de ZnO présentant des propriétés morphologiques et structurales variables (échantillons S1 à S4) et (e–h) de nanofils de ZnO déposés sur ces dernières en bain chimique dans des conditions expérimentales strictement identiques (échantillons S1’ à S4’).

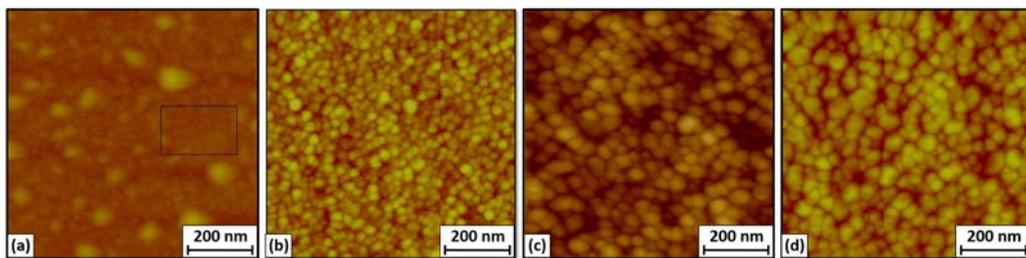


FIGURE 3.3 – Images AFM correspondant aux couches d’amorce de ZnO (a) S1, (b) S2, (c) S3 et (d) S4 montrant une rugosité croissante (voir Tab. 3.1 pour les valeurs). On note que dans le cas de la couche S1, la mesure de rugosité est restreinte au rectangle présenté sur l’image (a) du fait de l’inhomogénéité de la couche.

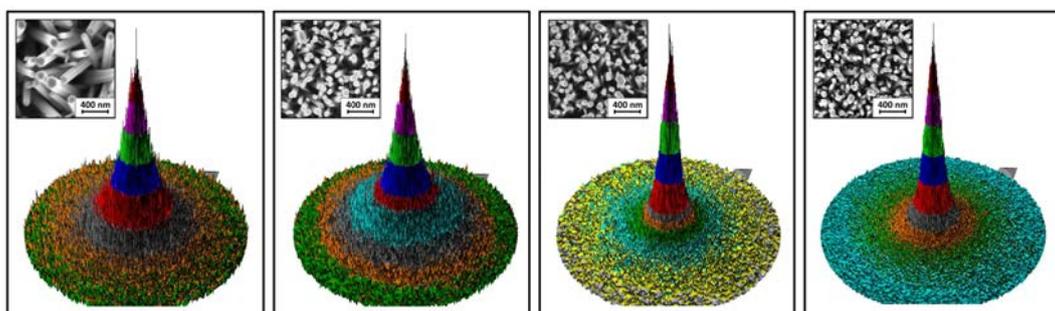


FIGURE 3.4 – Figures de pôles centrées sur la raie symétrique (0002) du ZnO et réalisées sur les échantillons (a) S1’, (b) S2’, (c) S3’ et (d) S4’. Les images MEB des tapis de nanofils correspondants sont rappelées en insert.

3.1.1 Présentation des échantillons

Pour répondre à la problématique développée ci-dessus, un panel représentatif de quatre couches d'amorce déposées sur silicium est utilisé. Les propriétés de ces couches sont présentées Fig. 3.2 et Tab. 3.1. Typiquement, le diamètre moyen des nanoparticules augmente de 7.5 ± 1.5 nm à 27.4 ± 4.0 nm de l'échantillon S1 à l'échantillon S4. Conformément aux résultats obtenus au Chapitre II, l'épaisseur et le coefficient de texture des couches associées suivent la même tendance. Les valeurs de rugosité ont été obtenues par le biais de mesures AFM présentées Fig. 3.3. On note que la couche la plus fine est peu homogène : en plus des structures attendues, on observe la présence de gros grains répartis aléatoirement sur la surface. Ces derniers sont probablement la signature de poussières ou irrégularités de surface ayant favorisé l'agglomération de matière au cours de la phase de retrait. On observe d'ailleurs clairement des coulées sans dépôt dans les zones "masquées" par ces agglomérats. La mesure de rugosité associée à cet échantillon est donc restreinte à une petite zone (*i.e.* au rectangle présenté Fig. 3.3 (a)) de manière à s'affranchir de l'effet des défauts de surface et d'obtenir une valeur représentative. Il doit être noté que le diamètre moyen des nanoparticules composant les couches est fortement lié à la rugosité de ces dernières et les couches composées de gros grains sont donc également fortement rugueuses (voir Tab. 3.1).

Les propriétés morphologiques et structurales des nanofils de ZnO déposés en bain chimique sur les couches S1 à S4 sont présentées Fig. 3.2 et Tab. 3.2. Pour l'ensemble des échantillons, les nanofils présentent une structure cristalline de type wurtzite et sont orientés selon l'axe *c*. Comme attendu, le diamètre, la longueur, la densité et la verticalité des nanofils sont fortement impactés par la morphologie de la couche d'amorce utilisée (voir Fig. 3.2). On note que les valeurs moyennes d'angle de inclinaison sont obtenues à partir de figures de pôles réalisées en diffraction des rayons X (DRX) et centrées sur la raie symétrique (0002) du ZnO comme présenté Fig. 3.4.¹

TABLE 3.1 – Caractéristiques morphologiques et structurales des couches d'amorce de ZnO déposées par processus de trempage composant les échantillons S1 à S4.

	Diamètre moyen des nanoparticules (nm)	Épaisseur (nm)	Coefficient de texture (%)	Rugosité moyenne (nm)
S1	7.5 ± 1.5	7.5 ± 1.5	Faible	0.95
S2	17.2 ± 2.5	17.2 ± 3.0	46	1.24
S3	22.4 ± 4.0	105 ± 5.0	72.5	3.98
S4	27.4 ± 4.0	180 ± 5.0	81	5.26

TABLE 3.2 – Caractéristiques morphologiques et structurales des nanofils de ZnO déposés en bain chimique sur les couches S1 à S4 et composant les échantillons S1' à S4'.

	Diamètre moyen (nm)	Longueur moyenne (nm)	Densité (μm^{-2})	Angle d'inclinaison moyen (°)
S1'	113 ± 6	1380 ± 60	26 ± 5	15.0
S2'	75 ± 6	1054 ± 60	62 ± 5	13.7
S3'	56 ± 6	950 ± 60	100 ± 5	9.8
S4'	54 ± 6	850 ± 60	110 ± 5	9.6

1. L'angle d'inclinaison moyen est égal à la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction divisée par deux.

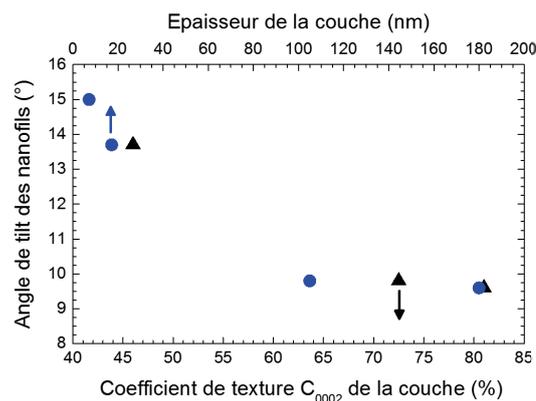


FIGURE 3.5 – Angle de inclinaison moyen des nanofils en fonction du coefficient de texture de la couche d’amorce utilisée (axe inférieur) et de l’épaisseur de cette dernière (axe supérieur).

3.1.2 L’interface nanoparticules/nanofils

La relation entre l’angle d’inclinaison moyen des nanofils élaborés en bain chimique et le coefficient de texture C_{0002} des couches utilisées (respectivement leur épaisseur) est présentée Fig. 3.5. On rappelle que pour les couches S1 à S4, il existe une relation de correspondance entre coefficient de texture et épaisseur : la couche la mieux texturée est également la plus épaisse. Ainsi, bien que le dépôt associé à l’échantillon S1 soit trop fin pour pouvoir être caractérisé par diffraction des rayons X on s’attend à ce qu’il soit le moins texturé de tous. Il doit être remarqué que l’angle d’inclinaison moyen des nanofils chute de presque moitié lorsque l’épaisseur de la couche (respectivement son coefficient de texture) passe de 7.5 à 180 nm (respectivement de moins de 46 à 81%). Ainsi, la verticalité des fils déposés en bain chimique est directement affectée par le coefficient de texture C_{0002} de la couche d’amorce utilisée. Cette observation implique que les nanofils nucléeraient épitaxialement sur la surface libre des nanoparticules composant la couche d’amorce, conservant ainsi leur orientation.

Afin de confirmer ce point, des images par microscopie électronique en transmission (MET) et par microscopie électronique en transmission haute résolution sont réalisées à l’interface nanoparticules/nanofils sur deux échantillons dont les couches d’amorce présentent des diamètres moyens de nanoparticules extrêmes, *i.e.* de respectivement 46.6 ± 4.0 et 7.5 ± 1.5 nm. Dans le cas de grosses nanoparticules, il est clairement montré Fig. 3.6 que les nanofils nucléent sur les surfaces libres de ces dernières dans nos conditions de croissance. La relation épitaxiale est par ailleurs confirmée à l’échelle locale par diffraction d’électrons sur une surface sélectionnée (voir Fig. 3.6 (d)).² Dans le cas de petites nanoparticules, les nanofils obtenus présentent des dimensions beaucoup plus importantes (voir Fig. 3.2 et Tab. 3.2). En conséquence, un seul fil est observé Fig. 3.7. On note que travailler à plus faible grossissement ne serait pas judicieux puisque la couche d’amorce deviendrait invisible à l’œil. L’image MET haute résolution du fil (Fig. 3.7 (c)), ainsi que le cliché SAED associé (Fig. 3.7 (d)), confirme localement l’orientation de nos structures suivant l’axe *c*. Aussi, les fils déposés en bain chimique montrent une bonne qualité cristalline caractérisée par une densité de défauts étendus réduite comme montré Fig. 3.7 (c). Par ailleurs, au regard de la figure Fig. 3.7 (b), le nanofil observé semble avoir épitaxialement nucléé sur la surface libre d’une des nanoparticules composant la couche d’amorce. Il se serait ensuite étendu radialement sur les nanoparticules adjacentes au cours de la croissance.

2. Les images réalisées par diffraction d’électrons sur une surface sélectionnée (SAED pour Selected Area Electron Diffraction) sont expérimentalement réalisées par projection du plan de diffraction sur le plan image au sein de la colonne. Les clichés correspondent donc aux transformées de Fourier des images classiquement collectées.

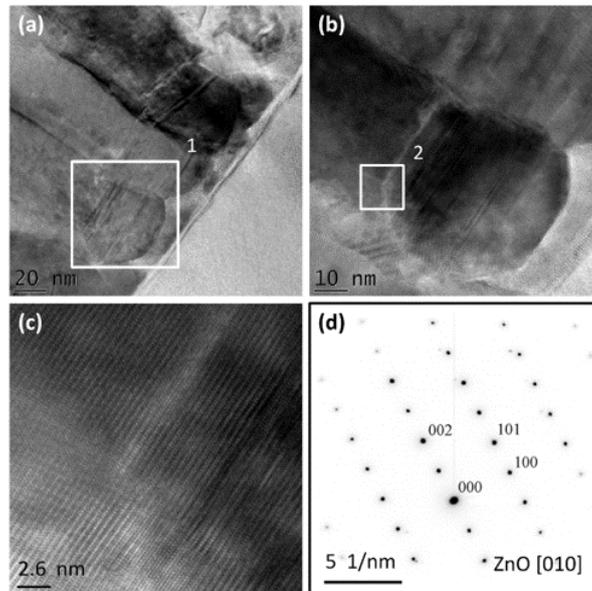


FIGURE 3.6 – (a–c) Images MET et MET haute résolution en coupe réalisées à l'interface nanoparticules/nanofils et montrant une nucléation de type surfacique. Le rectangle blanc numéro 1 tracé en (a) montre la zone observée à plus fort grandissement en (b). De même, le rectangle blanc numéro 2 tracé en (b) montre la zone observée à plus fort grandissement en (c). (d) Image obtenue par diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée (SAED) en axe de zone $[01\bar{1}0]$ à l'interface nanoparticule/nanofil présentée en (c) et montrant la relation épitaxiale entre les deux types de nanostructures.

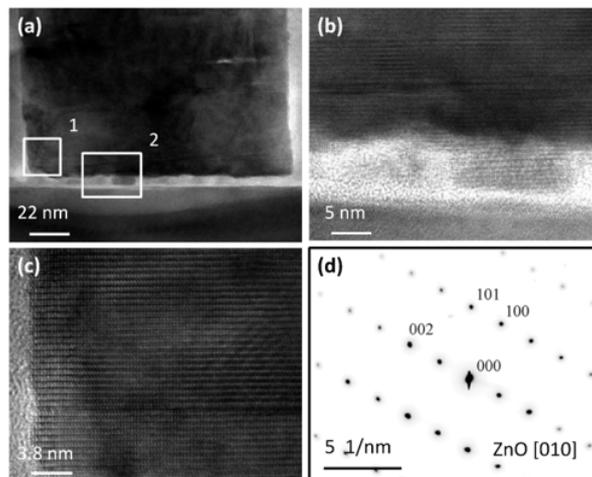


FIGURE 3.7 – (a–b) Images MET et MET haute résolution en coupe réalisées à l'interface nanoparticules/nanofils et montrant une nucléation de type surfacique. (c) Image MET haute résolution réalisée proche de l'interface nanoparticules/nanofil, sur le nanofil de ZnO. Les rectangles blancs numéro 1 et 2 tracés en (a) montrent les zones observées à plus fort grandissement en (b) et (c), respectivement. (d) Image obtenue par diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée (SAED) en axe de zone $[01\bar{1}0]$ sur le nanofil de ZnO présenté en (c) et montrant l'orientation selon l'axe c de ce dernier.

Au cours des dernières années, la nature du site de nucléation des fils déposés en bain chimique a été vivement discuté. Ainsi, il a été contradictoirement proposé que les fils nucléent 1) sur la surface libre des nanoparticules composant la couche d'amorce [153, 157] ou 2) aux joints de grains séparant ces derniers [155]. L'hypothèse la plus plausible, initialement avancée par Chen *et al.*, est que le site de nucléation dépend de la morphologie de la couche d'amorce utilisée [156]. En faisant varier les conditions expérimentales associées au dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, le groupe obtient des couches de ZnO composées de nanoparticules dont

le diamètre varie de 18.18 à 113.64 nm. Il est alors observé que la densité du tapis de nanofils obtenu diminue avec le diamètre moyen des nanoparticules tant que ce dernier n'excède pas 54.54 nm. Cette observation suggère une nucléation aux joints de grains puisque la densité de ces derniers est inversement proportionnel à celle des nanoparticules. Lorsque le diamètre moyen des nanoparticules dépasse 54.54 nm, la tendance s'inverse et la densité du tapis de nanofils obtenu diminue avec ce même paramètre. Les phénomènes de nucléation seraient alors de type surfacique.

Dans le cadre de notre étude, nous n'observons pas de changement de site de nucléation en fonction de la morphologie des couches utilisées : quelque soit le diamètre des nanoparticules, la nucléation se fait sur la surface libre de ces dernières. La divergence entre les résultats pourrait s'expliquer par des effets de rugosité. De fait, le rapport (diamètre moyen des nanoparticules)/(rugosité de la couche) ne dépasse pas 14 dans le cas de nos échantillons (S1 à S4). A l'inverse, les valeurs obtenues par Chen *et al.* pour ce même rapport vont de 16 à 37. Ainsi, les faibles rugosités pourraient favoriser le passage à une nucléation de type joint de grains. On note par ailleurs que d'autres paramètres non discutés ici pourraient également jouer un rôle important dans les processus de nucléation en bain chimique. Typiquement, on pense à la porosité puisque cette dernière permet de renforcer ou de diminuer la contribution des joints de grain voire d'en changer la nature en créant des zones intergranulaires pour lesquelles le substrat est révélé.

Pour conclure la discussion, il doit être remarqué que la densité de nucléation des nanofils de ZnO déposés en bain chimique semble être fortement dépendante du degré d'orientation de la surface de nucléation sous-jacente. De fait, on observe une forte densité de nucléation dans le cas d'une couche épaisse et donc fortement texturée et on compte autant de nanofils que de nanoparticules sur l'image présentée Fig. 3.6 (a). A l'inverse, dans le cas d'une couche fine et donc faiblement texturée on observe peu d'évènements de nucléation et le fil étudié Fig. 3.7 (a) s'étend sur une quinzaine de nanoparticules. Cette tendance est confirmée à plus grande échelle au vu des résultats présentés Tab. 3.1 et Tab. 3.2 : la densité des tapis de nanofils augmente avec le coefficient de texture C_{0002} de la couche d'amorce utilisée pour la croissance. Ainsi, les plans polaires de l'oxyde de zinc semblent être particulièrement favorables à la nucléation dans les procédés de croissance en bain chimique. Par voie de conséquence, les nanofils vont préférentiellement nucléer sur les plans c accessibles. Dans le cas d'une couche fortement texturée, la majorité des nanoparticules est effectivement orientée suivant cet axe et le taux de nucléation est donc important. A l'inverse, dans le cas d'une couche faiblement texturée, les nanoparticules présentent une orientation plus aléatoire et le taux de nucléation chute drastiquement. Typiquement, un unique fil ayant nucléé sur un plan polaire est observé Fig. 3.7 (a). On note qu'au voisinage immédiat du site de nucléation il semble plus favorable pour les espèces présentes en solution d'aller s'attacher au fil existant plutôt que d'aller nucléer sur les nanoparticules adjacentes caractérisées par une orientation limitée. Cette analyse explique la forte expansion latérale du fil observé Fig. 3.7. On note que des effets de rugosité pourraient également être impliqués dans les phénomènes d'expansion latérale des nanofils déposés en bain chimique. De fait, le diamètre moyen des fils obtenus sur la couche présentant une rugosité importante (4.34 nm) semble limité par celui des nanoparticules la composant (voir Fig. 3.6 (a) et (b)). A l'inverse, le diamètre moyen des fils obtenus sur la couche présentant une rugosité faible (0.95 nm) n'est pas impacté par ce dernier (voir Fig. 3.7 (a) et (b)). Dans le cadre de la série d'échantillons étudiée ici, les valeurs de rugosité et de texture s'accordent : une faible texturation est liée à une faible rugosité. Il n'y a donc pas de compétition entre un fort taux de nucléation et une forte expansion latérale. On note qu'il serait intéressant d'étudier le cas extrême inverse pour lequel une faible texturation serait accompagnée d'une forte rugosité.

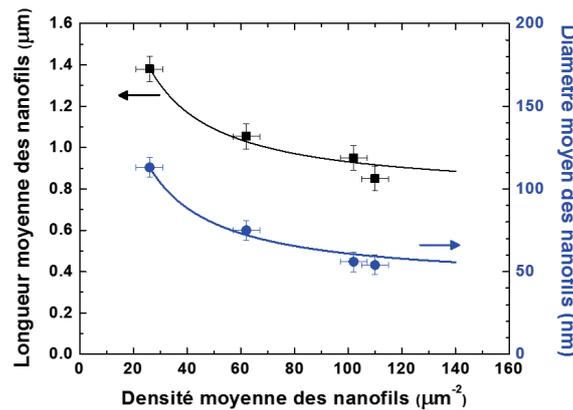


FIGURE 3.8 – Évolution de la longueur (axe de gauche) et du diamètre moyen (axe de droite) de nanofils de ZnO obtenus par bain chimique en fonction de leur densité. Les lignes correspondent à des ajustements de type $1/x$.

3.1.3 Modèle de croissance

Les résultats présentés ci-dessus ont permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle les propriétés morphologiques et structurales de nanofils de ZnO élaborés en bain chimique sont impactées par la morphologie de la couche d'amorce sous-jacente à travers les processus de nucléation. Comme discuté en introduction, il a également été proposé que la morphologie de ces couches joue de manière indirecte sur la dynamique de croissance des nanofils à travers des effets de transport en solution.

A partir des données présentées Tab. 3.2, il est possible de tracer l'évolution de la longueur et du diamètre moyen des nanofils en fonction de leur densité comme présenté Fig. 3.8. Sur cette figure, on voit que ces paramètres sont inversement liés : la longueur et le diamètre moyen des nanofils chutent lorsque leur densité augmente. Cette tendance est en accord avec le modèle initialement proposé par Boercker *et al.* dans lequel la croissance des nanofils est limitée par le transport de masse des précurseurs en solution [166]. De manière simplifiée, l'hypothèse est que la solution aura plus de mal à se renouveler entre les sites de nucléation dans le cas d'un tapis dense. La croissance est ainsi limitée et on obtient des fils de faibles dimensions. Pour aboutir à cette conclusion, Boercker *et al.* ont résolu les équations de la diffusion des précurseurs en solution en passant par des approximations réalistes. Notamment, la nucléation homogène en solution est négligée et la consommation des précurseurs au voisinage de la surface des fils induit un gradient linéaire de concentration définissant la zone d'intérêt ici notée δ . Dans ces conditions, l'évolution du diamètre et de la longueur des nanofils avec le temps est donnée par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{k_z c_\infty(t)}{\rho(1 + \Phi(t))} \quad (3.1)$$

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{k_r c_\infty(t)}{\rho(1 + \Phi(t))} \quad (3.2)$$

Dans ces équations, k_z et k_r sont les coefficients gouvernant la cinétique des réactions associées aux plans polaires (0002) (surface des fils) et aux plans non polaires (10 $\bar{1}$ 0) (facettes des fils). Par ailleurs, c_∞ est défini comme étant la concentration de la solution loin de la zone de croissance et ρ représente le volume molaire du ZnO ($\rho = 6.886 \cdot 10^{-2}$ mol/cm³). Enfin, Φ est le module de Thiele qui peut être compris comme une mesure du rapport entre taux de nucléation et taux de diffusion : lorsque $\Phi \gg 1$, la croissance est limitée par les phénomènes de diffusion vers la surface

des nanofils et lorsque $\Phi \ll 1$, la croissance est limitée par les réactions à la surface des nanofils. L'expression du module de Thiele est classiquement défini par :

$$\Phi(t) = \frac{N(k_z \pi R(t)^2 + 2k_r \pi R(t)h(t))\delta}{D} \quad (3.3)$$

avec N la densité du tapis de nanofils
 D le coefficient de diffusion des précurseurs

Afin de résoudre les équations 3.1 et 3.2, une troisième équation couplée aux deux premières et basée sur l'expérience est alors définie. En posant k la constante de décroissance on a :

$$\frac{dc_\infty(t)}{dt} = -kc_\infty(t) \quad (3.4)$$

Les simulations proposées par Boercker *et al.* sont fortement basées sur l'expérience. De fait, le nombre de constantes associées aux équations présentées ci-dessus étant relativement conséquent, une étude mathématique formelle serait fastidieuse et peu pertinente. Ainsi, les conditions aux limites sont fixées par la géométrie du problème et les valeurs suivantes sont retenues pour les différentes constantes :

- $c_\infty(0)=16$ mmol/L (valeur typique dans les procédés de croissance en bain chimique) et $\delta=300$ μm (longueur de diffusion typique pour des précurseurs en solution)
- D pris égal au coefficient de diffusion des ions Zn^{2+} en milieu liquide soit $2.91 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s
- k_z et k_r fixés en fonction de la simulation considérée de manière à ce que le diamètre et la longueur des fils après 3h de croissance correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement (typiquement, $k_z=0.1$ cm/min et $k_r=0.01$ cm/min)

Dans ces conditions, le module de Thiele est effectivement défini par $\Phi \gg 1$ et la croissance est donc limitée par la dynamique de diffusion des précurseurs en solution. Les simulations montrent alors que les dimensions des nanofils sont effectivement proportionnelles au rapport $1/N$.

3.2 Croissance sur monocristaux

Les résultats présentés en section 3.1 ont permis de mettre en évidence l'importance des phénomènes d'orientation et de polarité dans les mécanismes de croissance de nanofils de ZnO en bain chimique. Ainsi, l'orientation de la surface de nucléation aurait un lien direct avec celle des nanofils élaborés du fait de la relation épitaxiale entre les deux entités. Par ailleurs, il semblerait que les plans c (polaires) soient particulièrement favorables à la formation de nucléus.

Au cours des dernières années, l'influence de la polarité sur les propriétés électriques et optiques de composés semi-conducteurs de type wurtzite (typiquement, ZnO et GaN) ainsi que sur la stabilité et la réactivité de leurs surfaces a été largement étudiée [18, 19, 41, 98, 167–180]. Par ailleurs, il a été montré que les mécanismes de nucléation et croissance de nanostructures d'oxyde de zinc sont fortement impactés par la polarité de la surface de nucléation [18, 19, 171, 174–177]. Typiquement, dans des conditions classiques de croissance par évaporation thermique, Wang *et al.* obtiennent des fils présentant des dimensions importantes sur des surfaces d'oxyde de zinc de polarité zinc et des fils présentant des dimensions réduites sur des surfaces d'oxyde de zinc de polarité oxygène [174]. Il est alors suggéré que seuls les plans c de polarité zinc sont chimiquement actifs et capables d'induire la croissance. Les fils observés en face oxygène seraient

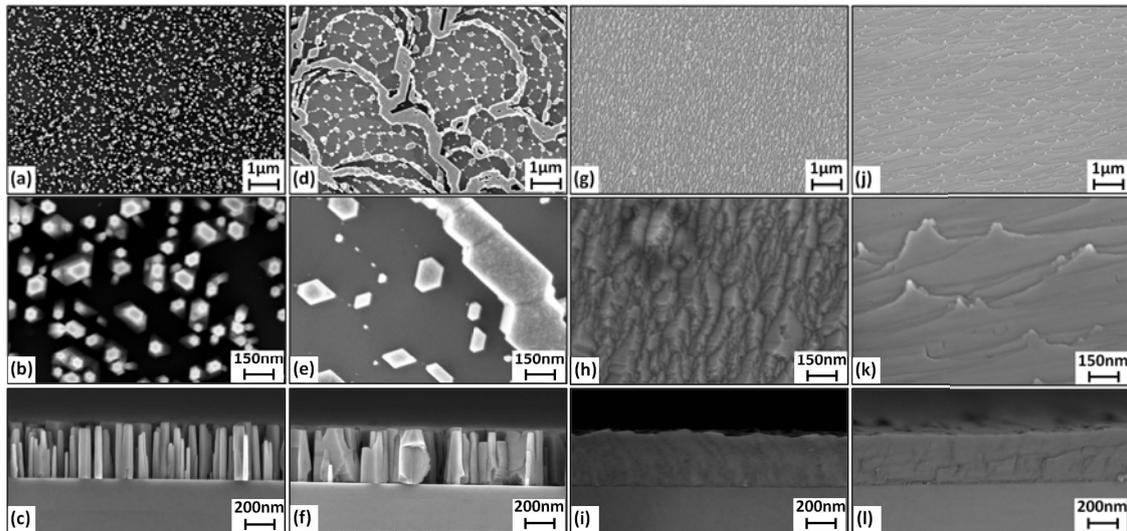


FIGURE 3.9 – Images MEB en vue du dessus et en coupe de nanofils de ZnO élaborés par bain chimiques dans des conditions de croissance similaires. (a–c) Nanofils obtenus après 1h de croissance sur substrat massif de ZnO d’orientation $-c$ (polarité oxygène). (d–f) Nanostructures incluant des nanofils obtenues après 1h de croissance sur substrat massif de ZnO d’orientation $+c$ (polarité zinc). (g–i) et (j–l) Films minces de ZnO obtenus après 2h de croissance sur substrats massifs de ZnO orientés respectivement selon l’axe a et selon l’axe m (non polaires). (b), (e), (h), et (k) sont respectivement des agrandissements des images (a), (d), (g), et (j).

la signature d’effets de bord. Similairement, Park *et al.* ont démontré la possibilité de localiser la croissance de nanofils de ZnO élaborés par dépôt chimique en phase vapeur en utilisant des substrats de ZnO présentant une inversion de polarité périodique. La croissance est alors restreinte aux zones de polarité zinc [176, 177]. A l’inverse, Perillat-Merceroz *et al.* proposent que la face oxygène du ZnO est chimiquement active dans les processus de croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques [19, 168]. Néanmoins, la base des nanofils est caractérisée par la présence de pyramides au sein desquelles la polarité s’inverse et les fils obtenus sont donc de polarité zinc. Conformément à cette observation, il doit être noté que si les dynamiques de nucléation et croissance du ZnO sous forme de nanofils sont fortement dépendantes de la technique de dépôt utilisée, la polarité de ces derniers semble être invariablement de type zinc. Typiquement, Nicholls *et al.* ainsi que W. W. Lee *et al.* rapportent l’élaboration de nanofils de ZnO orientés suivant l’axe $+c$ en voie chimique *via* l’utilisation de couches d’amorce élaborées par ablation laser pulsé de fils [171, 173]. De même, Scrymgeour *et al.* montrent que les fils de ZnO par cette même technique sur des substrat recouvert d’un film fin d’argent sont également de polarité zinc [172]. On note que dans ces papiers, la polarité de la surface de nucléation n’est pas mesurée.

Afin de comprendre les dynamiques de nucléation et de croissance associées aux phénomènes d’orientation et de polarité dans les techniques d’élaboration en bain chimique, une étude fondamentale est réalisée sur substrat massif d’oxyde de zinc. L’utilisation de monocristaux permet de se placer dans le cas d’une surface idéale *i.e.* exempte de joints de grains et dont les propriétés morphologiques et structurales sont définies et continues. Quatre types de substrats ont été utilisés à savoir des monocristaux polaires de polarité oxygène *i.e.* orientés suivant l’axe $-c$ ($000\bar{1}$), des monocristaux polaires de polarité zinc *i.e.* orientés suivant l’axe $+c$ (0001), des monocristaux non polaires orientés suivant l’axe a ($11\bar{2}0$) et des monocristaux non polaires orientés suivant l’axe m ($10\bar{1}0$). La morphologie des nanostructures obtenues dans des conditions de croissance classiques est présentée Fig. 3.9.

3.2.1 Sur monocristaux polaires

Sur substrat de polarité oxygène un tapis de nanofils parfaitement ordonnés est observé comme révélé Fig. 3.9 (a)-(c). Les fils présentent un rapport de forme proche de 8 correspondant à une longueur et un diamètre moyen de 325 et 40 nm, respectivement. Contrairement à leur étroite distribution en longueur, leur diamètre varie de quelques dizaines de nanomètres à parfois plus de 80 nm. Conformément aux observations réalisées sur couches d'amorce, la forte densité des fils est à lier à une nucléation de type surfacique. De même, leur parfaite verticalité est la signature d'une relation épitaxiale hors du plan. Plus intéressant encore, les fils semblent présenter une orientation additionnelle dans le plan puisque leurs facettes paraissent parfaitement alignées sur les images MEB présentées Fig. 3.9 (a) et (b). Pour vérifier ces hypothèses, des mesures par diffraction des rayons X classiques (*i.e.* en configuration θ - 2θ) et de type figures de pôles ont été réalisées. L'orientation des structures hors du plan est confirmée : seul le pic associé à la raie (0002) du ZnO est visible Fig. 3.10 (a) (courbe noire). De plus, l'angle moyen d'inclinaison des nanofils, calculé à partir de la figure de pôle réalisée sur le raie symétrique (0002) du ZnO et présentée Fig. 3.10 (b), est de seulement 1.66° . L'orientation des structures dans le plan est également vérifiée au vu de la figure de pôle réalisée selon la raie asymétrique (11 $\bar{2}$ 2) du ZnO et montrée Fig. 3.10 (c). Les six pics formant un cercle centré sur l'origine sont la signature de la symétrie d'ordre six de l'oxyde de zinc selon l'axe c. De fait, les six arrêtes de l'hexagone formant la maille cristalline définissent la même famille de plans $\{11\bar{2}2\}$. On note que le choix de la raie (11 $\bar{2}$ 2) pour la réalisation des figures de pôle asymétriques tient simplement au fait que cette raie est intense pour ZnO.

Sur substrat de polarité zinc on observe des nanostructures plus complexes composées de murs en forme de coquillages entourant de petites structures hexagonales assimilables à des nanofils (voir Fig. 3.9 (d)-(f)). L'ensemble présente une longueur de l'ordre de 305 nm, proche des 325 nm obtenus sur substrat de polarité oxygène. Ainsi, la vitesse de croissance de l'oxyde de zinc semble être indépendante de la polarité du substrat utilisé. Cela impliquerait que les mécanismes fondamentaux associés aux dynamiques de croissance ne soient pas impactés par la polarité dans les processus de dépôt en bain chimique. Néanmoins, des mesures complémentaires seraient nécessaires à l'établissement d'une conclusion définitive relativement à ce point. Par ailleurs, et similairement à ce qui a été observé sur substrat de polarité oxygène, les structures élaborées sur substrat de polarité zinc présentent une relation épitaxiale avec la surface sous-jacente (voir figures 3.9 et 3.10).

Contrairement à ce qui a pu être reporté pour les techniques de croissance en phase vapeur (PVD et CVD), l'ensemble des plans polaires (*i.e.* oxygène et zinc) se révèlent donc ici être chimiquement actifs. La formation de fils ou de nanostructures plus complexes est vraisemblablement reliée à la qualité des surfaces de nucléation. En effet, il a été proposé que les processus de stabilisation impliqués dans la reconstruction des surfaces de polarité zinc induiraient un désordre plus important que ceux impliqués dans la reconstruction des surfaces de polarité oxygène [6, 8, 9, 78, 81, 82, 181–188]. De fait, ces dernières sont connues pour être extrêmement fragile et difficiles à préparer. Ainsi, les plans c de polarité zinc présenteraient une densité de défauts de surface importante conduisant à un fort taux de nucléation au cours des tous premiers instants de croissance. Du fait de la proximité des nucléus, les fils coalesceraient alors rapidement, créant les murs en forme de coquillages observés dans cette étude. À l'inverse, les surfaces associées aux plans c de polarité oxygène de l'oxyde de zinc pourraient être bien meilleures du fait de processus de reconstruction plus basiques. À l'idéal, on obtiendrait une surface homogène pour laquelle les événements de nucléation deviendraient aléatoires, créant le maillage de fils observés Fig. 3.9 (a)-(c). On note qu'une fois la phase de nucléation amorcée, chaque nucléus crée une zone d'exclusion permettant de contrôler le taux de nucléation. En effet, dans la limite d'un

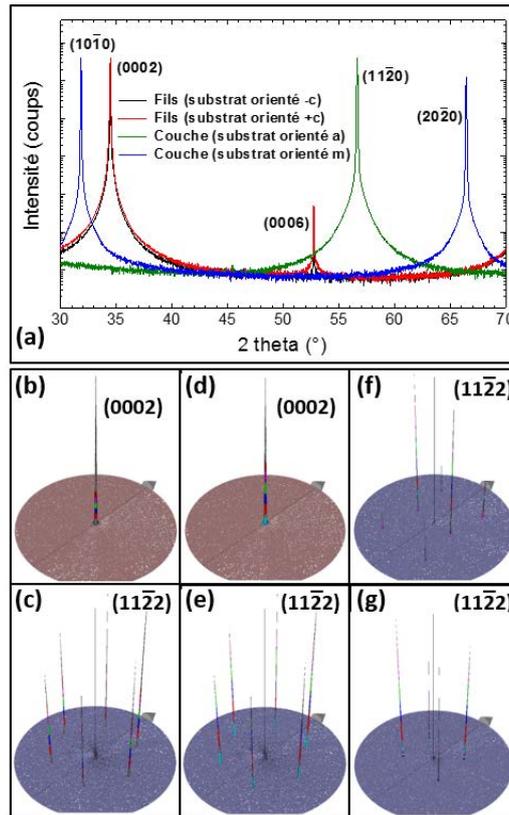


FIGURE 3.10 – (a) Acquisitions DRX classiques (*i.e.* θ - 2θ en configuration Bragg-Brentano) associées aux nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par bain chimique sur substrats polaires d'orientation -c (courbe noire) et +c (courbe rouge) ou sur substrats non-polaires d'orientation a (courbe verte) et m (courbe bleu). (b-g) Figures de pôles collectées selon l'axe (0002) ou (11 $\bar{2}$ 0) et associées aux mêmes nanostructures à savoir élaborées à partir (b-c) d'un substrat de polarité oxygène (choisit pour exemple des deux substrats polaires) et (d-e) (respectivement (f-g)) d'un substrat orienté selon l'axe a (respectivement m).

certain périmètre, il est plus favorable pour les espèces présentes en solution de venir "s'accrocher" au nucléus existant plutôt que d'en former de nouveaux. Cette discussion est conforme aux effets observés sur couche d'amorce. Cependant, la zone d'exclusion semble ici plus réduite que dans le cas d'une couche faiblement texturée comme celle présentée Fig. 3.7. Il est donc proposé que le diamètre de la zone d'exclusion soit fortement dépendant de la polarité de la surface de nucléation. Typiquement, les surfaces polaires, fortement instables, seront associées à une zone d'exclusion réduite alors que les surfaces non polaires, plus stables, seront associées à une zone d'exclusion plus étendue.

3.2.2 Sur monocristaux non polaires

Le passage à un substrat non-polaire change drastiquement la morphologie des structures élaborées. De fait, des couches 2D sont obtenues après 2h de croissance sur les substrats orientés selon les axes a et m (voir Fig. 3.9 (g)-(l)). Ces dernières présentent des divergences morphologiques en fonction de l'orientation du substrat : on obtient des structures fortement structurées sur le substrat orienté selon l'axe a et des structures lamellaires parallèles sur le substrat orienté selon l'axe m. Néanmoins, la relation épitaxiale surface de nucléation / couche est conservée dans les deux cas comme montré Fig. 3.10. La différence de morphologie entre les structures obtenues sur plans a et m peut donc s'expliquer par la géométrie de la maille élémentaire de la structure wurtzite : les plans a forment les arrêtes de l'hexagone alors que les plans m forment les faces

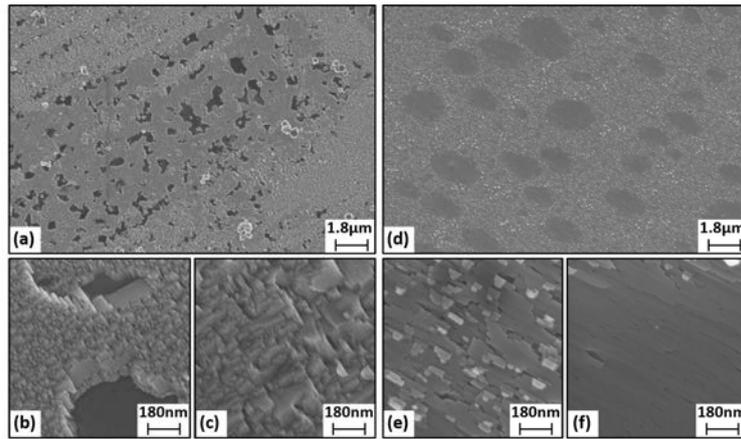


FIGURE 3.11 – Morphologie des couches obtenues après 1h de croissance sur monocristaux orienté selon l'axe (a)-(c) a et (d)-(f) m. Les images (b)-(c) et (e)-(f) sont des agrandissements de (a) et (d), respectivement.

de ce dernier. Ainsi, la structuration observée Fig. 3.9 (g)-(h) serait caractérisée par des angles de 60° entre plans alors que les feuillets observés Fig. 3.9 (j)-(k) seraient perpendiculaires au substrat. Par ailleurs, les images MEB en coupe présentées Fig. 3.9 (i) et (l) montrent que l'épaisseur des couches obtenue après 2h de croissance sur substrats non polaires est du même ordre de grandeur (400 nm) que les fils obtenus après seulement 1h de croissance sur substrats polaires. Ce résultat implique que les nanostructures présentent des dynamiques de croissance plus importantes le long de l'axe c. Autrement dit, les plans polaires de l'oxyde de zinc se développent plus rapidement que les plans non polaires de ce matériau dans les procédés de dépôt en bain chimique.

Au cours des dernières années, la problématique de l'élaboration de films minces d'oxyde de zinc non polaires a été largement étudiée. En effet, ce type de structure permet de s'affranchir des champs électriques internes naturellement présents le long de l'axe c et nuisibles au bon fonctionnement des dispositifs dans certains domaines applicatifs [189]. Cependant, les mécanismes de croissance associés ne sont pas encore bien connus et une large variété de nanostructures peut être obtenue en faisant varier la technique de croissance et/ou les conditions expérimentales. Typiquement, il a été montré que la morphologie de films minces d'oxyde de zinc non polaires est fortement dépendante du temps de croissance dans les procédés de dépôt en phase vapeur [190–193]. En accord avec les résultats présentés ici, des structures extrêmement facettées ou lamellaires parallèles peuvent être obtenues dans des conditions de croissance définies [191, 193]. L'évolution de la morphologie des nanostructures avec le temps de croissance semble être importante dans les procédés de dépôt en bain chimique comme révélé Fig. 3.11. Les images à faible grossissement montrent une forte inhomogénéité des surfaces et traduisent ainsi le fait que le régime de croissance stable obtenu après 2h (voir Fig. 3.9 (g)-(l)) s'établit progressivement. Dans le cas où la croissance est réalisée sur substrat orienté selon l'axe a, la présence de zones étendues au sein desquelles le monocristal est révélé confirme la densité limitée des événements de nucléation dans le cas de surfaces non polaire. Une fois les nucléus créés, la croissance se fera de manière privilégiée le long de l'axe parallèle au substrat puisque des plans polaires sont alors révélés suivant cette direction. Cette dynamique explique l'obtention de couches 2D sur monocristaux non polaires dans les processus de dépôt en bain chimique. On note que l'inclinaison relative des facettes observés Fig. 3.11 (b) et (c) par rapport au substrat semble être cohérente avec les 30° attendus au regard de la structure hexagonale du ZnO. Dans le cas où la croissance est réalisée sur substrat orientés selon l'axe m, les morphologies présentées Fig. 3.11 (e) et (f) montrent une croissance "feuillelet par feuillelet". Similairement aux observations précédentes, les événements de nucléation présentent une densité limitée et les feuillets sont

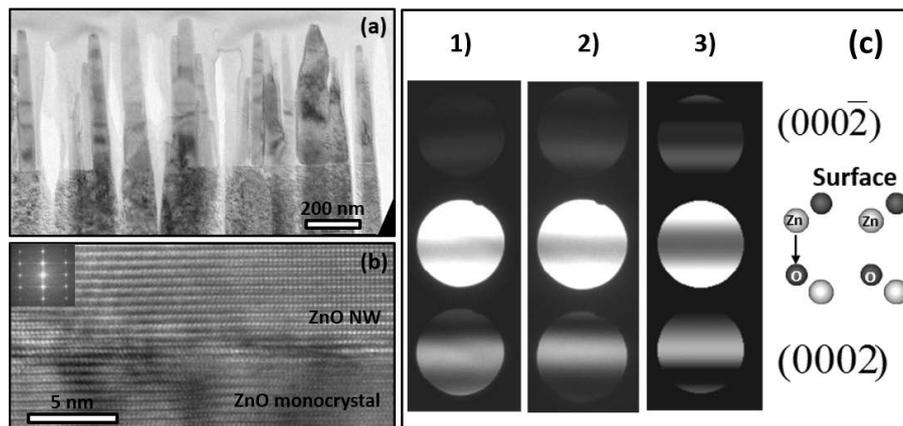


FIGURE 3.12 – (a) Image MET de nanofils d'oxyde de zinc élaborés par bain chimique sur substrats massifs d'oxyde de zinc d'orientation $-c$ (polarité oxygène) réalisée en axe de zone $[01\bar{1}0]$. (b) Image MET haute résolution réalisée à l'interface nanofil/monocristal. La transformée de Fourier correspondante est donnée en insert. (c) Clichés CBED expérimentaux obtenus 1) sur le monocristal d'oxyde de zinc et 2) sur un nanofil en axe de zone $[01\bar{1}0]$ ainsi que 3) le cliché correspondant obtenu par simulation numérique pour une épaisseur de 54 nm. La structure atomique d'un cristal de polarité oxygène vu le long de la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$ est montrée en insert.

créés par le développement privilégié des nucléus le long de l'axe c . Une couche plane est ainsi obtenue et la séquence nucléation-élongation recommence. On note que les nucléus semblent être localisés en bordure des feuillets et la présence de défauts structuraux créerait donc des zones de nucléation préférentielles dans les processus de dépôt en bain chimique.

3.2.3 Discussion

Les résultats présentés ci-dessus permettent de mieux comprendre l'influence des phénomènes d'orientation et de polarité dans les processus associés à la croissance en bain chimique. De fait, il a été montré que l'utilisation de substrats polaires mène à la croissance de structures de type nanofils alors que des couches 2D sont obtenues sur substrats non polaires. De fait, dans les processus de croissance en bain chimique, les plans c (polaires) de l'oxyde de zinc se développent plus rapidement que les plans a et m (non polaires) de ce même matériau comme révélé Fig. 3.9 (c), (f), (i) et (l) : la vitesse de croissance des nanostructures élaborées sur substrats polaires est environ deux fois plus importante que celle des couches élaborées sur substrats non polaires. Cette observation expérimentale peut s'expliquer par des effets cinétiques d'une part et par des considérations thermodynamiques d'autre part. De fait, les plans c de l'oxyde de zinc étant par définition chargés en solution, ils interagiraient de manière privilégiée avec les espèces présentes en solution, créant une cinétique accélérée au voisinage des surfaces associées [56, 194]. Par ailleurs, comme discuté précédemment, l'énergie de surface des plans polaires du ZnO est plus importante que celle de ses plans non polaires et les processus de stabilisation favoriseraient donc la croissance selon l'axe c puisque la somme des énergies de surface est alors minimisée par la morphologie de type nanofil obtenue.

Par ailleurs, les interfaces substrat/nanostructures observées dans le cadre de cette étude semblent être de bonne qualité. Notamment, la base des nanofils obtenus sur substrat de polarité oxygène (voir Fig. 3.9 (c)) n'est pas caractérisée par la présence de pyramides contrairement aux observations rapportées par Perillat-Merceroz *et al.* pour les techniques d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques [19, 168]. Comme discuté précédemment, ces pyramides seraient associées à une inversion de la polarité des nanostructures en cours d'élaboration et les nanofils obtenus sont en effet de polarité zinc. Ainsi, les techniques de croissance en bain chimique pour-

raient permettre de conserver la polarité du substrat sous-jacent et des nanofils orienté selon l'axe -c pourraient être obtenus sur monocristal de polarité oxygène. Afin de confirmer ce point, des mesures complémentaires par microscopie électronique en transmission et par diffraction électronique en faisceau convergent³ (CBED) ont été réalisées sur l'échantillon présenté Fig. 3.9 (a)-(c). Les résultats sont présentés Fig. 3.12. L'absence de défauts structuraux étendus de type domaines d'inversion de polarité est confirmée Fig. 3.12 (b). Par ailleurs, les clichés CBED obtenus sur le substrat et sur l'un des nanofils observés sont respectivement présentés Fig. 3.12 (c) 1) et 2). On note que les clichés ont tous deux été obtenus proche de l'interface substrat/nanofil et ont été réalisés par Eirini Sarigiannidou, enseignant-chercheur au LMGP et spécialiste des techniques de diffraction électroniques. La comparaison entre les franges d'interférences des deux clichés montrent que la polarité est conservée à l'interface de nucléation et les fils obtenus sur substrat de polarité oxygène sont donc également de cette même polarité. Ce résultat est par ailleurs confirmé par simulation numérique : la figure d'interférence obtenue à l'aide du logiciel JEMS pour une structure de type ZnO de 54 nm d'épaisseur et orientée selon l'axe -c (voir Fig. 3.12 (c) 3)) est comparable aux clichés expérimentaux. On note que l'ensemble des simulations CBED présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par Joseph Kioseoglou dans le cadre d'une collaboration LMGP / Université de Thessaloniki (Grèce). Il est ainsi démontré qu'il n'existe pas de restriction fondamentale interdisant la croissance de nanofils d'oxyde de zinc selon l'axe -c. De fait, nous rapportons ici la première mesure de polarité oxygène sur ce type de structures.⁴ Les techniques de dépôt en bain chimique seraient donc particulièrement adaptées à la réalisation de dispositifs pour lesquels les phénomènes de polarité jouent un rôle important.

3.3 Croissance localisée sur monocristaux

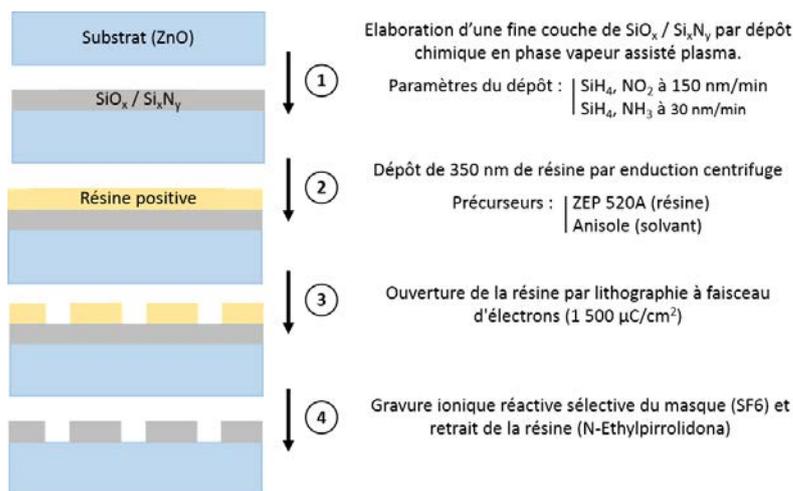
L'étude présentée ci-dessus met en lumière des limitations importantes semblant être inhérentes aux mécanismes de croissance en bain chimique. Typiquement, il a été montré que l'utilisation d'une couche d'amorce parfaitement texturée est nécessaire à la croissance de fils verticaux. Or, ce type de couche présente également la caractéristique d'être très réactive car fortement polaire. Ainsi, il semble difficile de concilier faible densité de nucléation et fort alignement des fils.

3.3.1 Lithographie à faisceau d'électrons

Pour répondre à la problématique posée ci-dessus, il est a priori possible de réaliser un masque à motifs dont le rôle serait de contrôler la localisation des sites de nucléation. Typiquement, la croissance sélective a été largement utilisée pour faire croître des tapis de nanofils dans des zones prédéfinies [18, 176, 177, 196–203]. Plus récemment, il a été démontré que l'utilisation de masques permet de contrôler la densité et la position de nanofils uniques dans le cas de croissances réalisées par évaporation thermique ou en bain chimique [185, 204–213]. Dans ces études, le masque est composé d'un polymère organique (typiquement du polyméthacrylate de méthyle conventionnellement noté PMMA) et les zones de croissance sont ouvertes par lithographie à sphère

3. Contrairement aux mesures conventionnelles de type diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée (SAED), les mesures CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) sont réalisées à partir d'un faisceau d'électron convergent. La taille de la zone sondée est donc drastiquement réduite et la mesure est donc fortement localisée. Chaque point de la figure de diffraction devient un disque caractérisé par les franges d'interférence formées par les électrons ayant diffractés à partir d'angles d'incidence variables. La géométrie particulière associée aux clichés obtenus par CBED permet de remonter à l'orientation cristalline et à la polarité des structures à travers des modèles de simulation.

4. On note qu'une démonstration similaire a été publiée de manière concomitante à cette étude par Sallet *et al* [195]. Le groupe rapporte la croissance de fils de ZnO de polarité oxygène par méthode vapeur-liquide-solide dans des conditions de croissance bien spécifiques.



3

FIGURE 3.13 – Présentation des différentes étapes associées à la réalisation de masques sélectifs permettant de localiser la croissance de nanofils de ZnO en bain chimique.

submicroniques [204], lithographie assistée par faisceau d'électron [205, 209, 211], lithographie à interférence laser [210] ou lithographie par nano-impression [185, 212, 213]. On note que la réalisation de motifs par contrôle des défauts a également été utilisée pour localiser la croissance de nanofils de ZnO par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sur GaN [214].

Dans le cadre de l'étude présentée ici, deux types de substrats sont utilisés à savoir des monocristaux d'oxyde de zinc de polarité oxygène et des monocristaux d'oxyde de zinc de polarité zinc. Conformément aux études présentées en sections 3.1 et 3.2, travailler sur des substrats massifs orientés selon l'axe c permet en effet de faire croître des nanofils présentant une verticalité importante en bain chimique.

La réalisation du masque se fait en plusieurs étapes comme présenté Fig. 3.13. Dans un premier temps, une fine couche de $\text{SiO}_x/\text{Si}_x\text{N}_y$ est déposée sur le monocristal par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma. Cette dernière est ensuite recouverte de 350 nm de résine par enduction centrifuge. L'ouverture selon un motif défini est ensuite réalisée par lithographie assistée par faisceau d'électrons. Le masque est alors attaqué par gravure ionique réactive sélective et, pour finir, la résine est retirée. On note que le procédé a été mis en place dans le cadre d'une collaboration LMGP / LETI et est donc basé sur l'expertise du LETI dans ce domaine. Notamment, les masques sont réalisés par Amandine Bocheux. Par ailleurs, des tests de croissance en bain chimique sur $\text{SiO}_x/\text{Si}_x\text{N}_y$ ont été réalisés en amont. Ces tests ont permis de vérifier l'inertie du masque choisi par rapport aux solutions de croissance classique utilisées ici.

3.3.2 Contrôle des dimensions

La morphologie des structures obtenues après 2.5 h de croissance sur les substrats à motifs est présentée Fig. 3.14 à 3.17. Quelque soit la polarité du substrat, on observe des nanofils bien ordonnés et parfaitement alignés. Sur substrat de polarité oxygène, ces derniers présentent un rapport de forme important d'environ 4.8 correspondant à un diamètre et une longueur moyenne de respectivement 191 et 910 nm. On note que le rapport de forme des nanofils obtenus sur substrat de polarité zinc, environ égal à 2.7, est presque deux fois plus faible. Il correspond à un diamètre et une longueur moyenne de respectivement 216 et 577 nm. Cependant, dans le cadre de cette étude, ces différences morphologiques ne peuvent pas être corrélées de manière indubitable à des vitesses de croissance qui seraient dépendantes de la polarité des structures. De fait, le

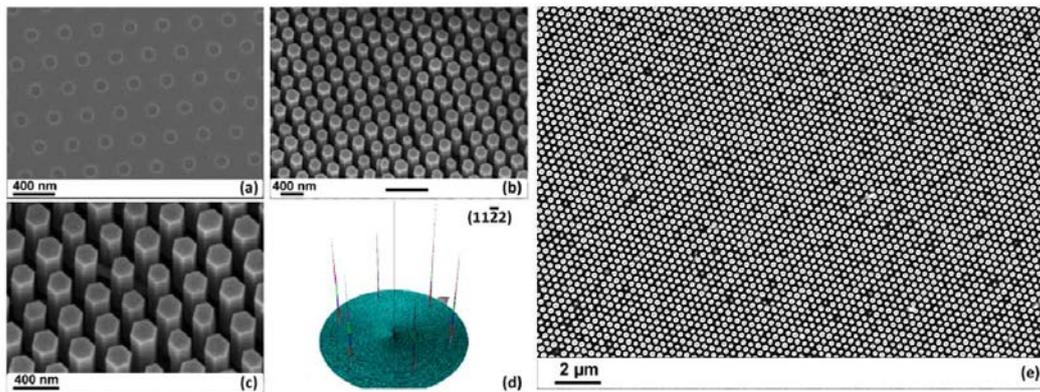


FIGURE 3.14 – (a) Image MEB en vue du dessus d'un substrat d'oxyde de zinc de polarité oxygène à motifs. (b,c) Images MEB inclinées de nanofils d'oxyde de zinc élaborés en bain chimique sur le monocristal présenté en (a). (d) Figure de pôle correspondante réalisée sur la raie asymétrique $(11\bar{2}2)$ du ZnO. (e) Image MEB en vue du dessus à faible grandissement des nanofils présentés en (b,c).

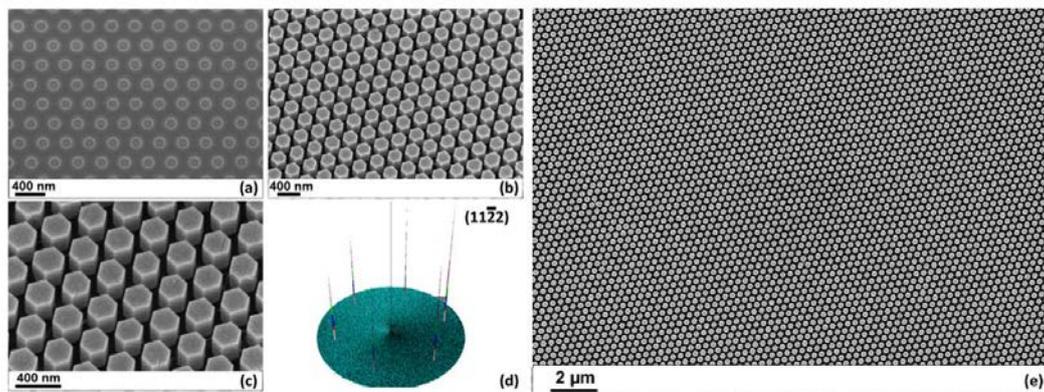


FIGURE 3.15 – (a) Image MEB en vue du dessus d'un substrat d'oxyde de zinc de polarité zinc à motifs. (b,c) Images MEB inclinée de nanofils d'oxyde de zinc élaborés en bain chimique sur le monocristal présenté en (a). (d) Figure de pôle correspondante réalisée sur la raie asymétrique $(11\bar{2}2)$ du ZnO. (e) Image MEB en vue du dessus à faible grandissement des nanofils présentés en (b,c).

diamètre des trous ouverts sur monocristaux de polarité oxygène et zinc sont respectivement de 107 ± 4 et 178 ± 7 nm pour une période de 330 nm (voir Fig. 3.14 (a) et 3.15 (a)). On s'attend donc à ce que l'écart entre rapports de formes observé ici soit majoritairement corrélé aux dimensions des surfaces de nucléation. Par ailleurs, conformément aux observations réalisées pour des nanofils obtenus sur couche d'amorce ou sur monocristaux sans motifs, les structures ont épitaxialement nucléé sur les surfaces libres révélées par le processus de gravure ionique réactive : les facettes des hexagones sont parfaitement alignées Fig. 3.14 (b,c) et Fig. 3.15 (b,c) et les figures de pôles réalisées sur la raie asymétrique $(11\bar{2}2)$ du ZnO présentent les 6 pics attendus pour une orientation dans le plan. On note que l'angle moyen de désorientation des fils est inférieur à 2° pour les deux échantillons.

Par ailleurs, la distribution des diamètres et longueurs des fils est étroite. La déviation standard associée est respectivement inférieure à 12 et 70 nm sur substrat de polarité oxygène et respectivement inférieure à 7 et 10 nm sur substrat de polarité zinc. On note que ces valeurs ont été obtenues à partir d'un échantillonnage représentatif de plus de 20 fils étudiés par TEM. Ce résultat prouve un processus de localisation et d'ouverture des trous efficace permettant un contrôle précis des dimensions des structures élaborées. Les images MEB présentée Fig. 3.14 (e) et 3.15 (e) montre en outre que ce dernier est applicable sur de grandes surfaces.

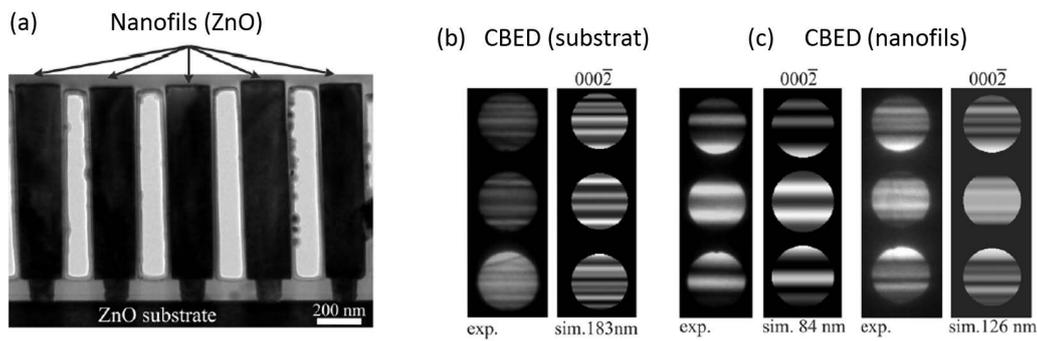


FIGURE 3.16 – (a) Image MET en coupe à faible grossissement de nanofils d’oxyde de zinc élaborés en bain chimique sur monocristal à motifs orienté selon l’axe $-c$ (polarité oxygène) réalisée en axe de zone $[10\bar{1}0]$. (c) Clichés CBED expérimentaux réalisés en axe de zone $[10\bar{1}0]$ sur le substrat et clichés simulés correspondants (épaisseur de 183 nm). (d) Clichés CBED expérimentaux réalisés en axe de zone $[10\bar{1}0]$ sur les nanofils et clichés simulés correspondants (épaisseurs de 84 et 126 nm, respectivement). L’ensemble des clichés CBED montrent une polarité de type oxygène.

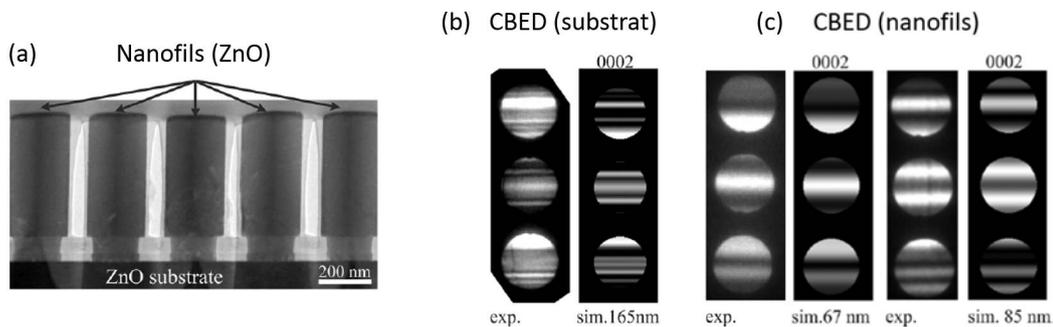


FIGURE 3.17 – (a) Image MET en coupe à faible grossissement de nanofils d’oxyde de zinc élaborés en bain chimique sur monocristal à motifs orienté selon l’axe $+c$ (polarité zinc) réalisée en axe de zone $[10\bar{1}0]$. (c) Clichés CBED expérimentaux réalisés en axe de zone $[10\bar{1}0]$ sur le substrat et clichés simulés correspondants (épaisseur de 165 nm). (d) Clichés CBED expérimentaux réalisés en axe de zone $[10\bar{1}0]$ sur les nanofils et clichés simulés correspondants (épaisseurs de 84 et 126 nm, respectivement). L’ensemble des clichés CBED montrent une polarité de type zinc.

Enfin, il doit être remarqué que les fils s’étendent radialement sur le masque après être sortis des trous révélés par gravure ionique réactive. De fait, leur diamètre augmente de respectivement 78 et 20% selon que l’on considère le substrat de polarité oxygène ou le substrat de polarité zinc (voir Fig. 3.16 (a) et Fig. 3.17 (a)). Cette différence est une fois encore à lier aux dimensions variables des masques utilisés et l’expansion radiale observée est l’expression des mécanismes inhérents à la croissance en bain chimique. De fait, comme démontré précédemment, l’allongement des fils est gouvernée par le transport de masse des précurseurs en solution et la croissance préférentielle selon l’axe c des nucléus s’explique par des effets thermodynamiques (énergie des surfaces) et, surtout, cinétiques (interactions électrostatiques en solution).

3.3.3 Contrôle de la polarité

Comme discuté en section 3.2, l’impact des phénomènes de polarité sur les mécanismes de croissance de semi-conducteurs de type wurtzite est de plus en plus discuté dans la littérature. Concernant l’oxyde de zinc, une étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence le fait que l’ensemble des mesures réalisées sur nanofils convergent vers une polarité de type zinc.

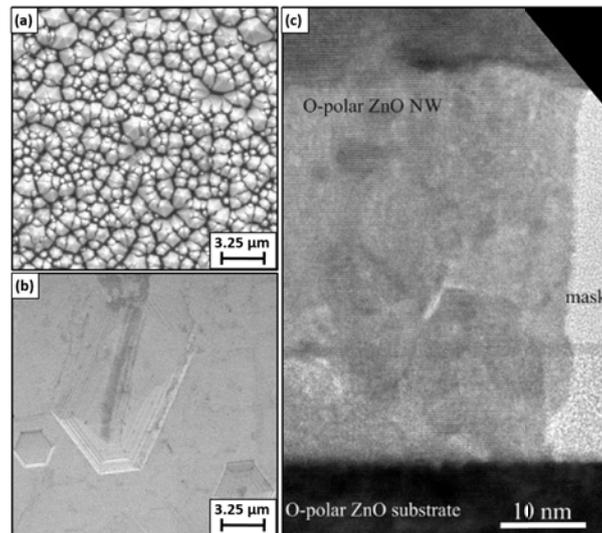


FIGURE 3.18 – (a)-(b) Images MEB en vue du dessus des monocristaux d'oxyde de zinc de polarité (a) oxygène at (b) zinc attaqués par une solution d'acide chlorhydrique. (c) Image HRTEM en coupe de l'interface (monocristal de polarité oxygène) / (nanofil de même polarité) réalisée selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. La zone de transition entre NW contraint et NW libre est également visible. L'ensemble des données présentées sur cette figure permettent de confirmer l'assignation des polarités oxygène et zinc proposées par CBED Fig. 3.16 et 3.17.

Cependant, les résultats CBED présentés Fig. 3.12 montrent que la croissance en bain chimique présenterait la particularité de permettre l'élaboration de nanofils d'oxyde de zinc de polarité oxygène. Ainsi, il semblerait que la polarité des nanostructures obtenues *via* ce procédé soit donnée par celle de la surface sous-jacente à travers une nucléation de type épitaxiale.

Les clichés CBED réalisés proche des l'interface substrat/fils sur les échantillons introduits ci-dessus sont présentés Fig. 3.16 (b)-(c) et 3.17 (b)-(c). Différentes épaisseurs sont étudiées et les résultats sont comparés à la simulation. On note que la polarité des substrats utilisés a été contrôlée par gravure chimique. En effet, les faces polaires du ZnO ne réagissent pas de la même manière au contact de l'acide chlorhydrique (HCl). De fait, après quelques minutes d'immersion dans une solution d'HCl concentrée à 2 mmol/L, on observe la formation de multiples pyramides de sections hexagonales en face oxygène alors que la figure conjuguée (*i.e.* des puits de section hexagonale) est obtenue en face zinc selon une densité moindre (*cf.* Fig. 3.18 (a) et (b), respectivement). Ces divergences sont bien connues pour l'oxyde de zinc et sont à relier à la structure cristallographique et aux réactivité des plans polaires de ce matériaux.

Dans le cas de l'échantillon de polarité oxygène, la comparaison entre les clichés expérimentaux réalisés sur fils et sur monocristal permet de confirmer que les deux structures présentent une même polarité. De plus, les clichés simulés permettent de remonter à une polarité oxygène pour les fils ainsi que pour le substrat et ce de manière décorrélée. Similairement, il est démontré que les nanofils obtenus sur substrat de polarité zinc sont de polarité zinc. L'image MET haute résolution obtenue lors du même cycle de mesure et présentée Fig. 3.18 (c) confirme localement l'épitaxie des nanofils élaborés sur monocristal de polarité oxygène. La zone observée présente une excellente qualité cristalline puisqu'aucun défaut étendu de type faute d'empilement, dislocation ou domaine d'inversion de polarité n'est observée. L'image montre en outre que l'émergence du fil hors du masque ne perturbe pas la croissance.

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de revisiter les mécanismes de nucléation et croissance associés au dépôt sur couche d'amorce de nanofils d'oxyde de zinc par bain chimique selon le schéma proposé Fig. 3.19. Sur ce dernier, deux cas extrêmes sont proposés : le cas d'une couche fine, faiblement texturée, composée de nanoparticules présentant un diamètre moyen faible et celui d'une couche épaisse, fortement texturée, composée de nanoparticules présentant un diamètre moyen important. Le lien entre l'épaisseur de la couche, le diamètre moyen des nanoparticules la composant et son coefficient de texture est basé sur des réalités expérimentales. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que dans les procédés de dépôt sol-gel classiques (*i.e.* bas coût), la quantité de matière déposée est en générale directement proportionnelle au coefficient de texture de la couche selon l'axe c (C_{0002}) ainsi qu'au diamètre moyen des nanoparticules la composant. Cependant, il est important de noter que la variation de certains paramètres expérimentaux peut mener à des comportements différents. On pensera typiquement à la concentration de la solution qui conduit bien à une relation de proportionnalité entre la quantité de matière déposée et le diamètre moyen des nanoparticules mais à une relation inversement proportionnelle entre ces deux derniers paramètres et la texturation de la couche. Ainsi, le schéma présenté Fig. 3.19 doit être vu comme un schéma de principe qui pourra ensuite être adapté à tout types de couches.

La forte réactivité des plans polaires dans les processus de croissance en bain chimique permet de rendre compte du lien existant entre la texturation des couches et la densité des tapis de nanofils obtenus. En effet, les surfaces orientées selon l'axe c sont plus favorables à la nucléation du fait 1) de la cinétique du milieu réactionnel accélérée par les interactions entre faces polaires et espèces chargées présentes en solution et 2) des effets thermodynamiques liés à l'énergie de surface importante des plans polaires. Ainsi, les événements de nucléation seront concentrés sur les plans c polaires accessibles et seules les couches fortement texturées présenteront une forte densité de nanofils. Par suite, la relation d'épitaxie entre fils et nanoparticules justifie le lien entre le coefficient de texture de la couche et la verticalité des nanofils obtenus. Plus précisément, l'orientation de ces derniers traduit la mosaïcité de la couche d'amorce utilisée. Dans le cas d'une forte texturation selon l'axe c , la mosaïcité est limitée et les fils obtenus présentent un angle d'inclinaison moyen faible. À l'inverse, dans une faible texturation, la mosaïcité de la couche est élevée et les fils obtenus présentent un angle d'inclinaison moyen important. Il doit être noté que la polarité des nanoparticules orientées selon l'axe c Fig. 3.19 est arbitraire. Des études en cours, qui seront présentées au Chapitre V, permettront d'approfondir ce point.

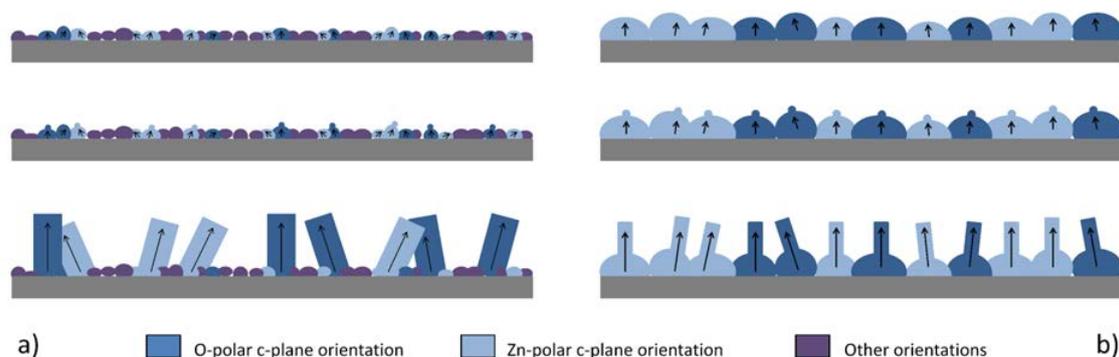


FIGURE 3.19 – Diagramme schématisant les mécanismes de nucléation et de croissance de NWs d'oxyde de zinc élaborés par bain chimique sur couche d'amorce (a) fine, faiblement texturée (b) épaisse, fortement texturée. La polarité des particules orientées selon l'axe c a été choisie aléatoire.

Par ailleurs, la dynamique d'élongation des nanofils dans les procédés de dépôt en bain chimique est régi par le modèle de transport de masses en solution. Dans ce modèle, le diamètre et la longueur des fils sont directement liés à leur densité de nucléation. De fait, la solution de précurseurs aura plus de mal à se renouveler entre les fils lorsque ces derniers sont denses et leurs dimensions seront donc plus limitées. Les fils obtenus sur une couche fortement texturés présenteront donc des dimensions plus limitées que celles de fils obtenus sur une couche faiblement texturés. On note que des effets de rugosité et de porosité pourraient également intervenir ici.

Chapitre 4

Étude spectroscopique par photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive permettant d'estimer la qualité cristalline et électronique d'un échantillon semi-conducteur. Le principe est de provoquer une excitation électronique fondamentale du matériau à l'aide de photons d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite et d'étudier le rayonnement optique ré-émis. Typiquement, il est possible de déterminer par identification des raies de luminescence la nature chimique et la position dans la maille cristalline des impuretés incorporées au cours du processus de croissance. De même, la présence de défauts cristallins de type lacunes, interstitiels ou antisites se traduira par une signature particulière sur les spectres de photoluminescence. Enfin, en considérant une série d'échantillons, il est possible d'estimer comparativement la concentration de défauts présents au sein d'un matériau par le biais de cette technique.

Comme discuté dans les chapitres précédents, l'utilisation de techniques de croissance bas coût se traduit par la présence de défauts au sein des nanostructures obtenues. Ces derniers nuisent au bon fonctionnement des dispositifs et doivent donc être réduits autant que possible. Pour ce faire, il est nécessaire de les identifier afin de pouvoir éviter leur incorporation au sein de la maille cristalline et/ou de mettre en place des procédures permettant de limiter leur densité. Cette discussion met clairement en évidence la pertinence de l'étude spectroscopique présentée dans ce chapitre. Après une brève présentation des mécanismes fondamentaux associés à la photoluminescence du ZnO, les propriétés optiques 1) des couches d'amorce élaborées par processus de trempage selon le protocole présenté au Chapitre II et 2) des nanofils élaborés en bain chimique selon le protocole présenté au Chapitre III y seront déterminées et discutées.

Sommaire

4.1 Principes et expérimentation	80
4.1.1 Les transitions radiatives dans ZnO	80
4.1.2 Mesure de la photoluminescence	85
4.2 Étude des couches d'amorces	88
4.2.1 Couches recuites à basse température	88
4.2.2 Couches recuites à haute température	98
4.3 Étude des nanofils	102
4.3.1 Nanofils élaborés sur couche d'amorce	102
4.3.2 Nanofils élaborés sur monocristal	105
4.3.3 Nanofils élaborés par recuits thermiques	108

4.1 Principes et expérimentation

4.1.1 Les transitions radiatives dans ZnO

Dans les matériaux semi-conducteurs, l'apport d'énergie sous forme lumineuse a pour conséquence d'arracher les électrons présents dans la bande de valence pour les faire passer dans un état de plus haute énergie dans la bande de conduction. Cet état étant instable, l'électron retourne rapidement dans son état fondamental, émettant ainsi un rayonnement dont l'énergie sera caractéristique de la transition considérée. Dans le cas d'une structure parfaite, seule la transition bande de conduction / bande de valence est observée et le spectre de photoluminescence obtenu est extrêmement localisé. Dans le cas réel, la présence de défauts se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie accessibles au sein de la bande interdite et le spectre de photoluminescence obtenu est étendu. Typiquement, la luminescence de l'oxyde de zinc couvre l'ensemble du visible et s'étend jusque dans le proche UV. Les transitions radiatives associées sont présentées Fig. 4.1 et discutées dans la suite de ce paragraphe.

Les excitons libres

L'exciton est une quasi-particule neutre formée d'un électron et d'un trou liés entre eux par interaction Coulombienne. Dans les matériaux à faible constante diélectrique tels que les cristaux moléculaires ou ioniques l'électron et le trou interagissent fortement et le rayon de l'exciton est faible (typiquement, quelques angströms). On parle d'exciton de Frenkel ou d'exciton à transfert de charge. A l'inverse, dans les matériaux à forte constante diélectrique tels que les semi-conducteurs l'écrantage du champ électrique réduit la force des interactions Coulombiennes et l'exciton est délocalisé sur plusieurs mailles élémentaires. On parle alors d'exciton de Wannier-Mott. Dans cette configuration, où le modèle hydrogénoïde de Bohr devient pertinent, l'énergie de liaison et le rayon de l'exciton sont respectivement donnés par :

$$E_X = \frac{\mu_{ex}^* e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (4.1) \quad \text{et} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu_{ex}^* e^2} \quad (4.2)$$

Dans ces équations, n est le nombre quantique principal, μ_{ex}^* est la masse réduite de l'exciton ($1/\mu_{ex}^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ avec m_e^* et m_h^* les masses respectives de l'électron et du trou), q est la charge élémentaire, \hbar est la constante de Planck réduite, et e est donné par $e = q^2/(4\pi\epsilon)$ en posant q la charge élémentaire et ϵ la constante diélectrique du milieu ($\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ avec ϵ_0 et la constante diélectrique du vide et ϵ_r la constante diélectrique relative du milieu considéré). Pour l'état fondamental ($n=1$), en utilisant les valeurs rapportées dans la littérature relativement à

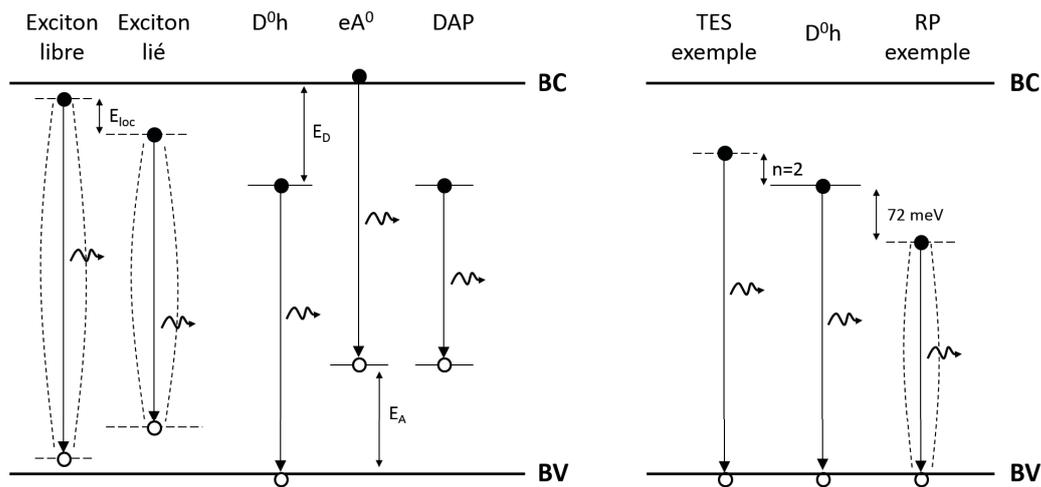


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des transitions radiatives observables dans ZnO. Les niveaux en pointillés représentent des états non figés temporellement et / ou spatialement. Les courbes en pointillés représentent les forces Coulombiennes liant les entités de type excitonique. Les exemples choisis pour illustrer les transitions assistées par phonons (PR) et les transitions à deux électrons (TES) correspondent respectivement au cas d'une recombinaison aidée d'un seul phonon et au cas d'un exciton lié à un donneur neutre. Les distances ne sont pas respectées sur ce schéma.

l'oxyde de zinc (typiquement, $m_e^* \simeq 0.29 m_0$ avec m_0 la masse classique de l'électron, $m_h^* \simeq 1.21 m_0$ et $\epsilon_r \simeq 7.44$) on obtient les valeurs de 59 meV pour l'énergie de liaison excitonique et de 16.4 Å pour le rayon de Bohr. A titre comparatif, les valeurs généralement admises pour l'oxyde de zinc sont de 60 meV pour l'énergie de liaison excitonique et de 23,4 Å pour le rayon de Bohr.

Dans les matériaux semi-conducteurs à bande interdite directe tel que le ZnO, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont caractérisés par le même \vec{k} dans l'espace des moments et l'énergie des photons libérés lors de la recombinaison d'excitons libres est donnée par :

$$E_{FX} = E_g - E_X + E_c \quad (4.3)$$

avec E_g l'énergie de la bande interdite du matériau

E_c l'énergie cinétique de l'exciton donnée par $E_c = (\hbar^2 k^2) / (2(m_e^* + m_h^*))$

Le terme d'énergie cinétique E_c est généralement négligée pour les excitons et on obtient simplement $E_{FX} = E_g - E_X$. On note par ailleurs que E_g est dépendante de la bande de valence considérée dans l'oxyde de zinc (voir section 1.1.1). Ainsi, les excitons peuvent être de type A, B ou C. Cependant, seuls les excitons de type A seront considérés dans la suite de ce manuscrit puisque ces derniers sont les plus favorables dans ZnO. Par ailleurs, l'exciton étant sensible à son environnement cristallin, et l'oxyde de zinc étant un matériau non centro-symétrique, on distingue les excitons libres longitudinaux, observés à 3.3772 eV des excitons libres transverses, observés à 3.3759 eV.

Les excitons liés

Plutôt que d'être libre comme c'est le cas dans les matériaux de très bonne qualité cristalline, un exciton peut se trouver lié à des défauts étendus, des impuretés ou des dopants lorsque le matériau est de moins bonne qualité cristalline. L'énergie des transitions associées est celle de l'exciton libre diminuée de l'énergie de piégeage de ce dernier sur le puit de potentiel créé par le

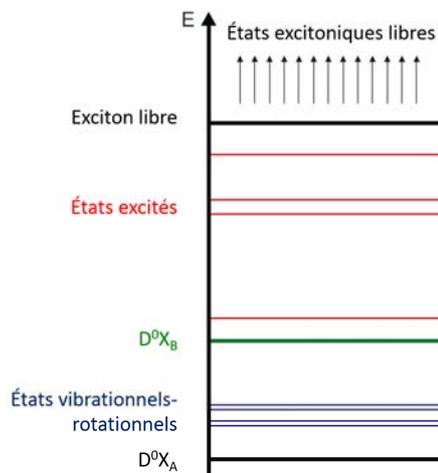


FIGURE 4.2 – Diagramme schématique des niveaux énergétiques associés aux différents états excitoniques liés. Des basses aux hautes énergies : niveau fondamental (noir), niveaux vibrationnels-rotationnels (bleu), excitons liés formés à partir d'un trou de la bande de valence B (vert), états électroniques excités (rouge) et énergie de l'exciton libre de type A. D'après Meyer *et al.* [215].

défaut considéré (conventionnellement appelée énergie de localisation et notée E_{loc}). On a alors :

$$E_{exciton\ lié} = E_g - E_X - E_{loc} \quad (4.4)$$

Il doit être noté qu'un même défaut peut être caractérisé par plusieurs raies de type excitoniques liées. De fait, le défaut auquel se lie l'exciton peut être dans un état neutre ou ionisé. Typiquement, dans le cas où le défaut est de type donneur, les transitions associées aux excitons liés se notent respectivement D^0X et D^+X selon que le donneur est dans son état neutre ou de première ionisation. Des degrés d'ionisation plus élevés peuvent exister mais ne sont en pratique que rarement observés.

Par ailleurs, dans le cas d'un exciton lié à un défaut neutre, la recombinaison peut s'accompagner du passage de ce même défaut vers un état excité. En quelque sorte, une partie de l'énergie de recombinaison excitonique est transférée au défaut sur lequel il est piégé. Dans l'approximation du modèle hydrogénoïde et le cas d'un défaut de type donneur, l'énergie d'une telle transition, appelée transition à deux électrons et notée TES, est donnée par :

$$E_{(D^0X)_{TES}} = E_{D^0X} - E_D \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.5)$$

Dans cette équation, E_{D^0X} est l'énergie de la transition à un électron (*i.e.* laissant le défaut dans son état fondamental), n le niveau d'excitation du défaut après recombinaison et E_D est l'énergie de liaison de l'exciton lié considéré (donnée par $E_D = E_X - E_{loc}$ au vu de l'équation 4.4).

Pour finir, les excitons liés à un défaut peuvent être eux-même dans des états excités selon la classification suivante (voir l'exemple d'un exciton lié à un donneur présenté Fig. 4.2) :

- De 1.0 à 2.6 meV au-dessus de l'état fondamental, on trouve les transitions associées aux états rotationnels et vibrationnels de ce dernier. Les niveaux énergétiques correspondant peuvent être assimilés aux niveaux classiquement observés dans les molécules et sont donc généralement identifiées par le biais de mesures sous champ magnétique. De fait, la scission engendrée par l'effet Zeeman est gouvernée par les facteurs de Landé¹ des particules (électrons et trous). Ainsi, les états rotationnels et vibrationnels d'une transition présentent la particularité d'évoluer de manière cohérente avec leur état fondamental sous l'action d'un champ magnétique extérieur.
- A 4.5 meV au-dessus de l'état fondamental, on trouve les transitions associées aux excitons formés à partir d'un trou de la bande de valence B au lieu d'un trou de la bande de

1. Également appelé facteur g , le facteur de Landé permet de relier le moment magnétique au moment cinétique d'un état quantique.

valence A. Cette différence énergie correspond à l'écart entre les deux bandes évoquées. Ces transitions présentent une signature très particulière relativement à des analyses en température et sont donc généralement identifiées par ce biais.

- Enfin, de 6 à 16 meV au-dessus de l'état fondamental, on trouve les transitions associées aux états électroniques excités. On note que ces derniers ne sont pas toujours observables. De fait, pour les excitons liés présentant une faible énergie de localisation, ces états présenteraient une énergie supérieure à celle des excitons libres et ne seraient donc pas stables.

L'état associé à une transition de type excitonique liée étant d'une énergie inférieure à celui de l'exciton libre, il est plus stable et donc favorisé. De fait, les raies associées aux recombinaisons d'excitons liés sont largement dominantes sur les spectres de photoluminescence et les excitons libres ne peuvent être discriminés que pour des matériaux de bonne qualité. On note que l'énergie de localisation d'un exciton sur un défaut, facilement accessible expérimentalement, est reliée à l'énergie d'ionisation de ce dernier, qui le caractérise, à travers la règle empirique de Haynes selon [216] :

$$E_{loc} = \alpha E_i + \beta \quad (4.6)$$

Dans le cas de l'oxyde de zinc, il a notamment été démontré par le groupe de B.K. Meyer que cette formule est valide dans le cas de donneurs neutres ou ionisés avec $\alpha=0.37$ meV / $\beta=-4.2$ meV et $\alpha=0.50$ meV / $\beta=-23$, respectivement [217].

Les raies excitoniques les plus communément observées dans ZnO sont répertoriées Tab. 4.1. Ce tableau n'est pas exhaustif mais est centré sur les raies qui seront discutées dans ce chapitre. De même, les caractéristiques données (E_{loc} , E_a , S et TES) sont celles accessible à l'aide de mesures de photoluminescence classiques. Ces dernières sont extraites de papiers à l'état de l'art et peuvent donc être sujet à controverse. Les notions d'énergie d'activation E_a et de facteur de Huang-Rhys S seront développées dans la suite de cette section. On note que l'oxyde de zinc étant un matériau intrinsèquement dopé n, les impuretés impliquées dans les transitions de type excitoniques liées sont majoritairement de type donneurs.

Les recombinaisons entre porteurs libres et porteurs localisés.

Ce type de recombinaison a lieu lorsqu'un porteur libre se recombine avec un porteur localisé sur une impureté. Lorsque le porteur libre est un trou et que le porteur localisé est lié à une impureté de type donneur neutre, on note la transition D^0h . A l'inverse, lorsque le porteur libre est un électron et que le porteur localisé est lié à une impureté de type accepteur, on note la transition eA^0 . Bien qu'il soit possible d'imaginer le même type de transition pour une impureté ionisée, ce dernier cas reste fortement défavorable et n'est donc pas observé dans la pratique. Dans le cas général, l'énergie des transitions entre porteurs libres et localisés est donnée par :

$$E_{D^0h(eA^0)} = E_g - E_{D(A)} + \alpha k_B T \quad (4.7)$$

Dans cette expression, $E_{D(A)}$ est l'énergie d'ionisation du défaut considéré, E_g est l'énergie de la bande interdite du matériau, α est une constante comprise entre 0.5 et 1.5 dans le cas du ZnO [28] et k_B est la constante de Boltzmann.

Les recombinaisons de type donneur-accepteur.

Les recombinaisons de type donneur-accepteur correspondent à la recombinaison radiative entre un électron piégé sur une impureté de type donneur avec un trou piégé sur une impureté

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des principales transitions excitoniques mesurées dans ZnO [21,23,215,217–219]. E_{loc} et E_a correspondent respectivement aux énergies de localisation et d’activation des excitons liés. S est le facteur de Huang-Rhys associé aux transitions. L’énergie donnée dans la colonne TES est celle associée à la transition à deux électrons pour laquelle l’impureté se retrouve dans son premier état excité.

Raie	E (eV)	E_{loc} (meV)	E_a (meV)	S (eV)	TES(2p) (eV)	Nature physique	Origine proposée
A_T	3.3772	-	-	-	-	FX_A	
A_L	3.3759	-	-	-	-	FX_A	
I_0	3.3727	3.4	-	-	-	D^+X	Al
I_1	3.3718	4.1	-	-	-	D^+X	Ga
I_3^*	3.3665	9.4	-	-	-	D^+X	In
I_3	3.3660	9.9	-	-	-	D^0X	Zn_i
X_4	3.3639	-	0.6	-	-	-	Polarité O
X_3	3.3636	-	0.6	-	-	-	Polarité O
I_4	3.3628	13.1	13	0.052	3.3287	D^0X	H
I_{4a}	3.3621	13.8	-	-	-	D^0X	H
X_2	3.3621	-	0.6	-	-	-	Polarité O
X_1	3.3618	-	0.6	-	-	-	Polarité O
I_6	3.3608	15.1	15	0.058	3.3220	D^0X	Al
I_{6a}	3.3604	15.5	15	-	3.3200	D^0X	-
I_7	3.3600	15.9	-	-	-	D^0X	-
I_8	3.3598	16.1	16	-	3.3177	D^0X	Ga
I_{8a}	3.3593	16.6	-	-	-	D^0X	-
I_9	3.3567	19.2	19	0.067	3.3061	D^0X	In
I_{10}	3.3531	22.8	23	3.2929	-	D^0X	-
Y_1	3.3363	39.6	12	-	-	-	-
Y_0	3.3328	43.1	12	0.004	-	-	Défauts étendus

de type accepteur. Elles obéissent donc à l’équation $D^0 + A^0 \rightarrow \omega + D^+ + A^-$ et leur énergie est donnée par :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}} \quad (4.8)$$

avec E_g l’énergie de la bande interdite du matériau
 E_D l’énergie d’ionisation du donneur
 E_A l’énergie d’ionisation de l’accepteur
 r_{DA} la distance donneur/accepteur

On note que le dernier terme de l’équation Equ. 4.8 correspond à l’interaction Coulombienne entre le donneur et l’accepteur dans l’approximation du modèle hydrogénoïde. Par ailleurs, il doit être remarqué que les états ionisés des impuretés représentent ici les états fondamentaux puisqu’en la présence simultanée de donneur et d’accepteurs ces derniers se compensent (les électrons des sites donneurs vont être capturés par des sites accepteurs et vice versa).

L’ensemble des transitions associées aux niveaux introduits dans la bande interdite d’un matériau par la présence de défauts cristallins ou d’impuretés (*i.e.* D^0h , eA^0 et DAP) sont généralement mesurées à plus basse énergie que celles des transitions excitoniques. Dans le cas du ZnO, la plage énergétique correspondante s’étend de 1.5 et 3.0 eV définissant ainsi la partie visible du spectre (par opposition à la partie bord de bande, associées aux transitions de type excitonique, qui s’étend de 3.0 à 3.45 eV). Les raies observées dans le visible étant relativement larges (et donc difficilement dissociables), il est extrêmement compliqué d’étudier les défauts présents dans une structure à partir de cette luminescence. De fait, les interprétations proposées sont généralement basées sur des observations indirectes et donc fortement controversées. Contrairement à l’interprétation triviale qui pourrait être faite, la largeur des raies de luminescence dans le visible n’est pas majoritairement due à la proximité des niveaux présents dans la bande interdite. Elle provient en fait du couplage important entre électrons et phonons dans ce type de transition qui s’ajoute à l’élargissement homogène et inhomogène respectivement dus au

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des principales transitions mesurées dans le visible pour ZnO.

	E (eV)	Origine(s) proposée(s)
Verte (de 2.3 à 2.5 eV) [220–235]	2.5	V_{Zn}
	2.5 + Répliques Phonons	Cu_{Zn}^{2+}
	2.48	V_0
	2.48 + Répliques Phonons	Cu_{Zn}^+
	2.45	V_0
Jaune (de 2.0 à 2.3 eV) [229, 236–241]	2.2	$Li_{Zn} / O_i /$ Groupes hydroxyles
	2.1	V_{Zn}
	2.0	V_0
Rouge (de 1.6 à 2.0 eV) [242–244]	2.0	V_{Zn} (agrégats)
	1.75	Zn_i / V_O

temps de vie des porteurs et à la distorsion du réseau induite par le défaut.

Les principales raies associées au domaine visible mesurées dans ZnO sont répertoriées Tab. 4.2. Ces dernières sont classiquement regroupées au sein de trois catégories à savoir les luminescences verte, jaune et rouge. Un quatrième domaine, placé entre la bande rouge et la bande verte et donc conventionnellement appelé luminescence orange, est parfois défini. On note que les références bibliographiques citées Tab. 4.2 se limitent aux articles pertinents traitant spécifiquement des raies discutées. De fait, la luminescence visible du ZnO étant mesurable à haute température, elle est communément utilisée dans la littérature pour quantifier la qualité d'un échantillon. Les papiers associés à cette problématique, en très grand nombre, ne discutent pas des mécanismes liés aux raies observées mais de l'évolution du rapport d'intensité entre les parties bord de bande et visible des spectres.

Transitions complémentaires : le couplage aux phonons.

La recombinaison d'un exciton ou d'un porteur lié à un défaut peut être assistée via l'émission d'un phonon. L'énergie d'une telle transition est donc celle de la transition principale (*i.e.* non assistée) diminuée de l'énergie dissipée par l'émission de ce phonon. Le couplage aux phonons longitudinaux optiques étant largement favorisé dans l'oxyde de zinc on obtient :

$$E_{nLO} = E_{ZPL} - n\hbar\omega_{LO} \quad (4.9)$$

Dans cette équation, E_{nLO} est l'énergie de la $n^{ième}$ réplique phonon, E_{ZPL} est l'énergie de la transition principale dite à 0 phonon et $\hbar\omega_{LO}$ est l'énergie d'un phonon optique longitudinal égale à 71-73 meV dans ZnO. A partir du rapport d'intensité des différentes répliques phonon, le facteur de Huang-Rhys, noté S, peut être donné par :

$$I_n = \exp(-S) \frac{S^n}{n!} I_0 \quad (4.10)$$

Ainsi, S est une mesure du nombre moyen de phonons créés lors d'une transition électronique et traduit donc la force du couplage de cette dernière au champ de polarisation intrinsèque du matériau considéré.

4.1.2 Mesure de la photoluminescence

Le montage expérimental

Le banc optique utilisé pour les mesures de photoluminescence est présenté Fig. 4.3. La source excitatrice est un laser à argon ionisé émettant à 488 nm et dont la fréquence est doublée à l'intérieur de la cavité laser afin d'émettre dans l'ultraviolet (à 244 nm). Le faisceau laser passe par un hacheur dont la fréquence sert de référence pour la détection synchrone puis est envoyé sur

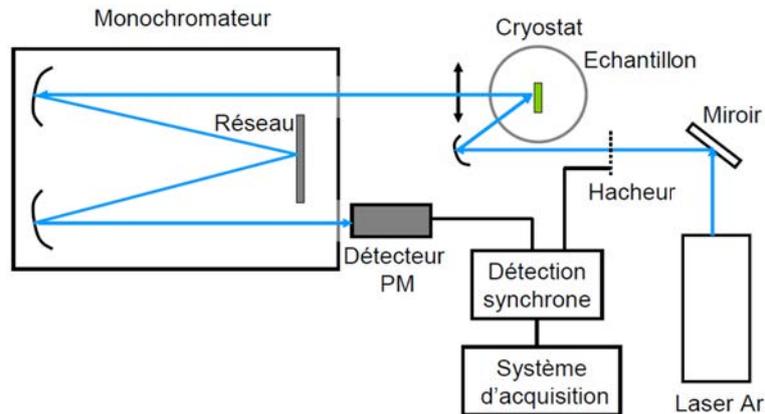


FIGURE 4.3 – Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence. D'après J. Botsoa [245].

l'échantillon à l'aide d'un miroir sphérique. La puissance du laser est de quelques mW et permet de fournir des densités d'excitation sur l'échantillon de plusieurs centaines de mW/cm^2 . Le signal de photoluminescence émis par l'échantillon est focalisé par une lentille convergente sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin-Yvon HRS-2) à l'intérieur duquel il va être dispersé par un réseau de diffraction de 600 traits/mm blazé à 400 nm. Le signal optique est ensuite converti en signal électrique grâce à un tube photo-multiplicateur (PM). L'utilisation d'un cryostat refroidi en cycle fermé permet d'abaisser la température de mesure jusqu'à 12 K. Pour ce faire, une pompe à palette est dans un premier temps utilisée puis une pompe turbomoléculaire est enclenchée afin d'assurer un vide de type secondaire.

On note que des améliorations ont été apportées au banc présenté Fig. 4.3 au cours des deux dernières années. Principalement, le laser a été remplacé par un nouveau laser solide plus compact et plus puissant émettant à 266 nm. La transmission du faisceau laser de la source à l'échantillon est assurée par une fibre optique partagée entre deux bancs expérimentaux et la puissance utilisable en sortie est alors comprise entre 1 et 6 mW. On note que des problèmes d'encombrement induisent une focalisation légèrement plus large dans le cas du nouveau montage ou le laser solide à 266 nm est utilisé (diamètre du faisceau sur l'échantillon estimée à 2 nm contre 1 nm dans le cas de l'ancien montage).

Les spectres de photoluminescence bruts collectés doivent être systématiquement corrigés de la réponse du banc optique. Pour cela, on collecte le spectre d'une lampe tungstène calibrée dans des conditions expérimentales choisies et l'on divise les valeurs obtenues par les valeurs théoriques extrapolées à partir d'un rayonnement de type corps noir. Cette manipulation permet de définir la fonction de transfert. La correction des spectres associés aux échantillons étudiés se fera alors en divisant les valeurs obtenues expérimentalement par la fonction de transfert.

L'identification des raies

La grande diversité des raies observables dans le bord de bande rend leur assignation délicate. Le problème est majoritairement lié aux faibles écarts énergétiques pouvant séparer deux raies (voir Tab. 4.1). La résolution expérimentale des bancs de photoluminescence classiques est alors insuffisante à l'indexation de ces dernières. Il existe donc des méthodes d'analyse plus complètes permettant d'identifier une raie à travers l'étude de son comportement face à un stimuli extérieur. Classiquement, des études en température et en puissance sont utilisées. De fait, ces dernières sont réalisables à partir de bancs classiques et ne nécessitent donc pas d'investissement

supplémentaire. De manière moins conventionnelle, il est également possible d'étudier le temps de vie des porteurs par l'intermédiaire de l'utilisation d'un laser pulsé ou le comportement des raies sous l'effet d'un champ magnétique. Ces dernières techniques n'ayant pas été utilisées dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, elles ne seront pas décrites plus en détail. On note pour finir que la réalisation de mesures de cathodoluminescence peut être pertinente dans le cas de défauts étendus ou liés à des interfaces. Ces dernières permettent en effet de localiser spatialement la luminescence associée à une raie particulière à travers l'utilisation couplée d'un MEB et d'un système de détection optique spectroscopique.

Les études en température. Dans ce type d'expériences, on cherche à étudier l'effet de la température de mesure sur les caractéristiques spectrales des raies de photoluminescence observées. Cette analyse permet de remonter aux mécanismes d'interactions fondamentaux impliqués dans le couplage défaut / exciton et peut donc apporter des indices majeurs quand à l'identification de ce dernier.

Typiquement, l'évolution de l'intensité de photoluminescence d'une raie en fonction de $1/T$ permet d'obtenir l'énergie d'activation E_a du défaut considérée par ajustement selon une fonction dite d'Arrhenius de type [246] :

$$I(T) = \frac{I_0}{\sum_{i=1}^N \left[1 + \alpha_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{k_B T}\right) \right]} \quad (4.11)$$

Dans l'équation 4.11, α est une constante traduisant la compétition entre phénomènes radiatifs et non radiatifs et k_B est la constante de Boltzmann. La somme sur indices i traduit le fait que plusieurs chemin de dissociation sont *a priori* possibles. Dans le cas d'une raie spectrale excitonique fine, on fait généralement l'approximation $i=1$. De manière schématique, l'énergie d'activation est alors l'énergie thermique nécessaire à arracher un exciton lié au puit de potentiel sur lequel il est piégé. Sa valeur est donc proche de l'énergie de localisation E_{loc} mesurée sur les spectres obtenus à basse température. Cependant, si l'énergie de localisation se mesure à une température donnée, l'énergie d'activation est obtenue par ajustement sur un ensemble d'état d'équilibres thermodynamiques liés à la montée en température. Elle permet donc dans l'absolu une analyse plus fine des caractéristiques physiques associées au défaut impliqué dans la transition.

Par ailleurs, l'étude du décalage de la position d'une raie en fonction de la température de mesure permet d'identifier la nature du défaut impliqué dans la transition associée (accepteur, donneur, défaut profond, peu profond...). Dans le cas des raies excitoniques, la contribution majeure à ce décalage est liée à l'évolution de la largeur de la bande interdite. Bien qu'il existe plusieurs modèles permettant d'ajuster approximativement cette évolution, la formule proposée par Pässler *et al.* (voir Equ. 4.12) semble la plus adaptée [247]. Néanmoins, de nombreux auteurs continuent d'utiliser les formules historiques proposées par Varshni (voir Equ. 4.13) et Bose-Einstein (voir Equ. 4.14) avec des résultats relativement concluant dans la majorité des cas [248, 249].

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha \theta_p}{2} \left(\sqrt[3]{1 + \left(\frac{2T}{\theta_p}\right)^p} - 1 \right) \quad (4.12)$$

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.13)$$

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha \theta}{\exp(\theta/T) - 1} \quad (4.14)$$

avec $E_g(T=0)$ (eV) l'énergie de la bande interdite du matériau à $T=0\text{K}$
 α (meV/K), β (K), θ (K), θ_p (K) et p des paramètres ajustables dépendants de la nature du semi-conducteur. Pour l'oxyde de zinc et la formule de Pässler on a typiquement $\alpha=0.58$ meV/K, $\beta=700$ K, $\theta_p=390$ K et $p=2.9$ [28].

Pour finir, on note qu'une étude en température permet de discriminer facilement les excitons libres et liés. En effet, l'apport énergétique associé à une montée en température permet aux excitons liés de s'extraire des puits de potentiel sur lesquels ils sont piégés. Ils participent alors à l'émission excitonique libre qui présente donc la caractéristique très particulière d'accroître son intensité avec la montée en température. Par ailleurs, le terme d'énergie cinétique introduit Equ. 4.3 devient non négligeable lorsque l'échantillon est chauffé et on observe un élargissement caractéristique de la raie excitonique libre en augmentant la température de mesure.

Les mesures en puissance. L'évolution de l'intensité d'une raie en fonction de la puissance d'excitation laser suit une loi du type $I_{PL} \propto L^k$ et ce quelque soit la transition considérée (recombinaisons excitoniques libres, liées, D^0h/eA^0 et DAP). La valeur de k est comprise entre 0 et 2 et est spécifique du type de transition impliqué dans la raie étudiée [250]. Typiquement, on a :

- $k \simeq 1.2$ pour des recombinaisons impliquant des excitons libres.
- $k \simeq 1.4$ pour des recombinaisons impliquant des excitons liés.
- $k < 1$ pour des recombinaisons de type D^0h/eA^0 ou DAP.

Il doit être noté que les résultats de mesures en puissance sont en pratique assez délicats à interpréter. De fait, des effets parasites peuvent apparaître lorsque l'on travaille à forte excitation. Typiquement, le milieu est alors chauffé localement et il devient difficile de distinguer les effets de chauffe des effets de puissance. Cette problématique est particulièrement difficile à gérer pour des structures présentant un volume de matière émettrice faible (typiquement des objets de faibles dimensions comme les nanofils).

4.2 Étude des couches d'amorces

4.2.1 Couches recuites à basse température

Présentation des échantillons

Conformément à la terminologie adoptée au Chapitre II, les recuits basse température (*i.e.* 500°C) sont réalisées sur plaque chauffante. L'intérêt de cette procédure est qu'elle permet d'obtenir des couches fines selon une méthode simple, peu coûteuse et facilement industrialisable. Dans le cadre de l'étude spectroscopique présentée ici, une série de quatre échantillons a été étudiée. Les paramètres associés à la procédure de dépôt sont les suivants :

- Concentration de la solution : 0.750, 0.375, 0.0187 et 0.094 mol/L
- Vitesse de retrait : 3.3 mm/s
- Recuit : 10 min à 300°C puis 1 h à 500°C

Les propriétés morphologiques et spectroscopiques des couches sont présentées Fig. 4.4 et Tab. 4.3. Conformément aux conclusions du Chapitre II, le diamètre moyen des nanoparticules

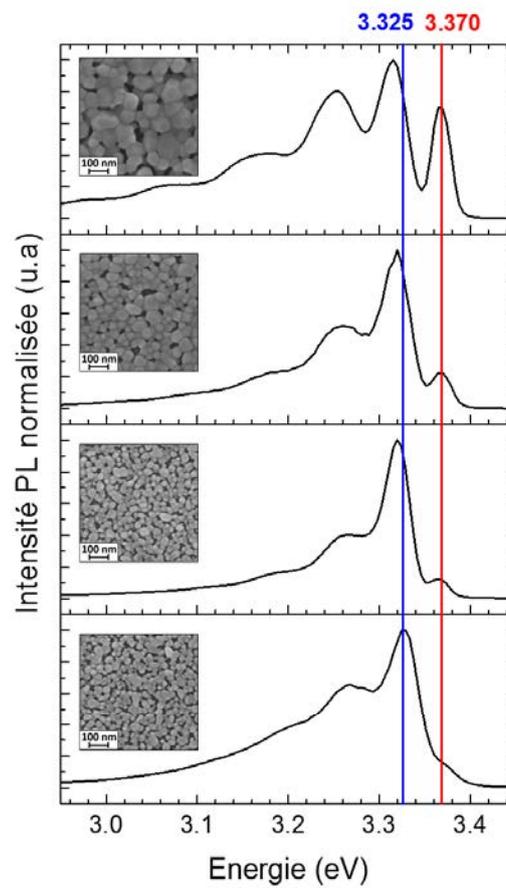


FIGURE 4.4 – Spectres de photoluminescence normalisés (12 K) de couches d'amorce d'oxyde de zinc réalisées par processus de trempage à partir d'une solution de précurseur à (a) 0.750, (b) 0.675, (c) 0.187 et (d) 0.094 mol/L. Les images MEB présentant la morphologie des couches sont données en inserts. Les lignes à 3.316 et 3.370 eV sont tracées pour guider l'œil et atteste du décalage progressif de la raie observée autour de 3.325 eV avec la diminution du diamètre moyen des nanoparticules composant les couches.

les composant diminue avec la concentration de la solution utilisée. Des hautes aux basses énergies, les spectres de photoluminescence sont composés d'une première raie positionnée autour de 3.370 eV et attendue être la convolution des contributions excitoniques libres et/ou liées à des défauts ponctuels et d'une seconde raie positionnée autour de 3.325 eV associable à la présence de défauts structuraux étendus au sein des couches étudiées (voir Tab. 4.1).² Les contributions suivantes sont toutes espacées de 71 ± 1 meV (énergie des phonons optiques longitudinaux dans ZnO) et correspondent donc aux répliques phonons de cette seconde raie. On note que le pic associé à la première réplique phonon est difficilement ajustable lorsque l'on considère que le spectre est composé d'un ensemble de Gaussiennes. De fait, sa position spectrale coïncide avec les TES des transitions de type D^0X et les répliques phonons (ordre 2) des transitions de type excitonique libre. Ces dernières agissent alors comme des contributions parasites, augmentant l'intensité de la raie observée autour de 3.25 eV et créant une asymétrie vers les basses énergies. La partie visible des spectres n'est pas présentée puisque son intensité est très faible (*i.e.* de l'ordre de grandeur du seuil de détection).

2. Dans la suite de cette section, on parlera de raie excitonique pour désigner la raie centrée autour de 3.370 eV et de raie associée aux défauts structuraux étendus pour désigner la raie centrée autour de 3.325 eV. Cependant, le lecteur doit garder à l'esprit que cette seconde appellation n'exclue pas la possibilité de contributions de nature excitoniques au signal mesuré par photoluminescence autour de 3.325 eV.

TABLE 4.3 – Caractéristiques morphologiques et spectroscopiques des couches d’amorces présentées Fig. 4.4. Les acronymes RE et RD font respectivement référence à la raie excitonique et à la raie associée aux défauts structuraux étendus.

Concentration de la solution (mol/L)	Diamètre moyen des nanoparticules (nm)	Porosité de la couche (%)	Position RD (eV)	Rapport d’intensité RE / RD
0.750	60	16±2	3.316±0.004	0.78
0.375	44	13±2	3.319±0.004	0.26
0.187	23	15±2	3.321±0.004	0.13
0.094	23	20±2	3.329±0.004	0.24

Comme montré Tab. 4.3, le rapport d’intensité entre la raie excitonique et la raie associée aux défauts structuraux étendus chute drastiquement avec le diamètre moyen des nanoparticules composant la couche d’amorce lorsque la concentration de la solution de précurseur utilisée est abaissée de 0.750 à 0.094 mol/L. S’ajoute à cette variation un décalage vers les hautes énergies de la raie associée aux défaut structuraux étendus. Le dernier échantillon présente une singularité : le décalage s’accroît mais la tendance entre intensités s’inverse. Cette observation pourrait s’expliquer par des effets de porosité puisque la couche élaborée à partir d’une solution de précurseurs à 0.094 mol/L semble être la moins dense de toutes au vu des images MEB présentées en insert Fig. 4.4. Typiquement, les joints de grains pourraient alors devenir plus propices à l’intégration d’impuretés impliquées dans la raie positionnée autour de 3.370 eV. Pour étayer ce point, des mesures de porosité ont été réalisées et les résultats sont présentés Tab. 4.3. On note que les mesures ayant été réalisées par traitement d’image, elles sont restreinte à une zone de quelques centaines de nm² et donc peu précises. Ainsi, la porosité des trois premiers échantillons peut être considérée constante et seule la dernière couche présente une porosité plus importante.

Étude bibliographique

Pour comprendre ces observations, il est nécessaire de s’intéresser à la littérature relative aux signatures optiques des défauts structuraux étendus répertoriées dans l’oxyde de zinc. La gamme spectrale associée s’étend de 3.310 à 3.333 eV et regroupe plusieurs raies séparées de seulement quelques meV. Cette proximité spectrale, ainsi que la vaste diversité des défauts étendus identifiables dans ZnO, rend les assignations délicates. La problématique est encore complexifiée par la présence attendue à ces énergies de pics associés à des transitions de type A^0X ou TES. Ainsi, les discussions proposées autour de ces problématiques sont souvent sujet à controverses. Néanmoins les raies discutées ci-dessous semblent bénéficier d’un recul plus important.

La raie à 3.310 eV, observée dans tout type de substrats (massif, couches, fils...), est l’une des plus discutées dans ZnO [251–259]. Trois principales hypothèses d’indexation ont été proposées et cette raie pourrait donc être liée à des états de surface, à la première réplique phonon longitudinale de l’exciton libre ou encore à un défaut structural. Quelque soit l’hypothèse, elle est généralement associée à une énergie d’activation importante (plus de 100 meV) et est caractérisée par une dynamique d’interaction particulière avec les phonons du réseau. De fait, Shirra *et al.* montrent qu’entre 15 et 85 K le rapport d’intensité entre cette raie et sa première réplique phonon chute fortement [252, 253]. Ce groupe montre ainsi que la transition est de type bande-niveau (e, A^0) et qu’il existerait un lien entre cette dernière et les défauts structuraux présents dans leurs échantillons (notamment, des fautes d’empilement). Au vue des travaux de Tainoff *et al.*, une origine structurale semble effectivement être l’hypothèse la plus probable [256]. Cependant, la contribution de la première réplique phonon de l’exciton libre ne doit pas être exclue, notamment pour des échantillons de très bonne qualité cristalline.

Par ailleurs, les raies positionnées entre 3.316 et 3.329 eV semblent avoir une origine commune. De fait, plusieurs groupes proposent que ces dernières seraient liées à la présence de fautes d'empilement dans les structures étudiées [260–265]. Plus particulièrement, Khranovskyy *et al.* montrent que la transition à 3.329 eV serait liée à une recombinaison indirecte entre un électron piégé dans une maille de type blende de zinc et un trou présent dans le cœur wurtzite du matériau [263, 264]. De fait, la présence d'une faute d'empilement de type I_1 crée une fine inclusion de type blende de zinc au sein de la structure wurtzite des nanostructures (voir section I.2) et il y a donc apparition d'une interface de type II. L'idée d'une recombinaison de type indirecte est étayée par des mesures de photoluminescence en temps résolu : le temps de recombinaison des porteurs liés à la raie à 3.329 eV est d'environ 360 ps contre 70 ps pour les raies de type transitions directes (typiquement, les D^0X). Lin *et al.* confirment de manière directe par microscopie électronique en transmission haute résolution que les fautes d'empilement impliquées dans la raie qu'ils mesurent à 3.324 eV sont effectivement de type I_1 [262]. Par ailleurs, la littérature montre une caractéristique forte des raies discutées dans ce paragraphe à savoir que leur position subit un décalage vers les hautes énergies lorsque la température de mesure augmente et ce jusqu'à un point d'inflexion à partir duquel l'évolution retrouve un comportement classique. On note qu'il ne semble pas y avoir de consensus sur la valeur de ce point d'inflexion qui varie entre 25 et 70 K. Yang *et al.* proposent que ce décalage vers le bleu soit lié au confinement des électrons dans des états de queue de bande liés à l'interface de type II créée à la frontière blende de zinc / wurtzite [265].

La large plage spectrale associée aux raies excitoniques émanant des fautes d'empilement peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord par des facteurs expérimentaux tels que les méthodes d'élaboration des structures et les conditions d'acquisition des spectres. Typiquement, la présence de contraintes au sein du matériau étudié ainsi que la puissance d'excitation laser et la température de mesure sont attendues avoir une forte influence sur la position des pics associés à ce type de transitions [266]. Par ailleurs, comme discuté précédemment, des contributions secondaires (A^0X , TES...) pourraient conduire à de légères erreurs d'assignation. Enfin, la présence d'autres type de fautes d'empilement ne peut pas être exclue puisque les preuves directes d'indexation de ces fautes restent minces. Ce point est à mettre en regard des observations réalisées sur des nanostructures de GaN [33, 267–271]. Pour ce matériau, il a en effet été rapporté qu'une raie légèrement moins énergétique que celle associée aux fautes d'empilement de type I_1 correspondrait aux fautes d'empilement de type I_2 . Bien que les mécanismes de formation associés à ces défauts soient encore mal compris, il semblerait que les I_1 soient à relier à des effets de coalescence alors que les I_2 traduirait la relaxation de contraintes.

Pour finir, la raie positionnée à 3.333 eV a régulièrement été observée dans ZnO [23, 272–278] mais n'a que récemment fait l'objet d'études plus approfondies [279–282]. Notamment, Wagner *et al.* ont étudié les caractéristiques spécifiques de cette raie, alors nommé Y_0 , par le biais de techniques spectroscopiques optiques poussées [280]. Conformément aux résultats rapportés dans la littérature, les auteurs concluent à une transition de type excitonique liée impliquant des défauts structuraux étendus. Cependant, au vue de l'écart expérimental observé entre les énergies de localisation et d'activation associées à cette transition, ils proposent que l'exciton ne soit pas lié au défaut en tant que quasi-particule mais plutôt comme deux particules pratiquement indépendantes délocalisées sur l'ensemble du complexe de défaut. Cette interprétation permet d'expliquer l'échec du modèle standard de masse effective pour modéliser la transition. De fait, l'une des quasi-particules impliquées serait plus faiblement liée au complexe de défaut et pourrait donc être plus facilement dissociée. On note que la raie à 3.333 eV étudiée sur des substrats massifs par Wagner *et al.* est caractérisée par un faible décalage vers les basses énergies entre 4 et 30 K et par un faible couplage aux phonons. Cette dernière caractéristique est inattendue pour des transitions à si faible énergie puisque le couplage aux phonons est généralement lié à l'énergie

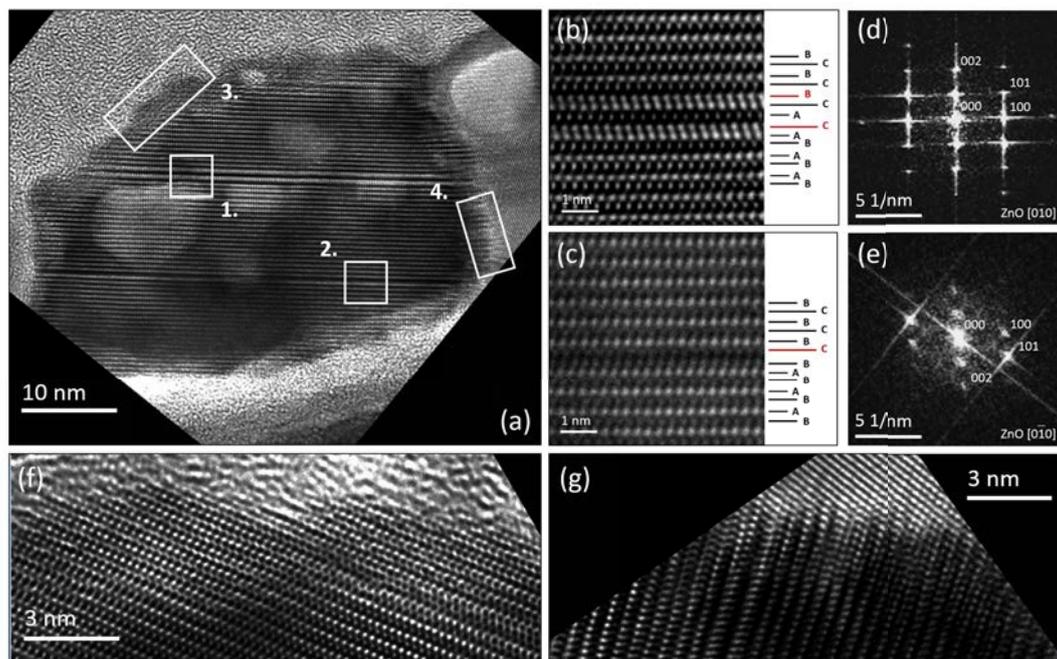


FIGURE 4.5 – (a) Image MET d’une nanoparticule de ZnO caractérisée par une densité importante de défauts structuraux étendus. (b) Image MET haute résolution de la zone marquée 1. en (a). La séquence des plans atomiques montre deux fautes d’empilement de type I_1 successives. (c) Image MET haute résolution de la zone marquée 2. en (a). La séquence des plans atomiques montre que la faute d’empilement est également de type I_1 . (d) Transformée de Fourier numérique réalisée à partir de l’image MET présentée en (a) sur la nanoparticule centrale et montrant l’orientation selon l’axe c de cette dernière. (e) Transformée de Fourier numérique réalisée à partir de l’image MET présentée en (a) sur la nanoparticule de droite. La légère inclinaison de l’axe $[0002]$ par rapport à la verticale montre que les deux nanoparticules sont faiblement désaxées. (f) Image MET haute résolution de la zone marquée 3. en (a) et présentant les caractéristiques morphologiques et structurales typiques des zones surfaciques. (g) Image MET haute résolution de la zone marquée 4. en (a) et présentant les caractéristiques morphologiques et structurales typiques des joints de grains contraints.

de localisation des excitons. Les auteurs proposent que le mode de liaison particulier de l’exciton sur les complexes de défauts impliqués soit à l’origine de ce faible couplage. Par ailleurs, la raie Y_0 a également été étudiée sur des couches polycristallines élaborées par pulvérisation laser par Yalishev *et al.* [282]. Dans ce cadre, il a été proposé que les défauts étendus impliqués seraient localisés au voisinage de la surface ou des joints de grains. Aussi, l’énergie de localisation de la raie serait dépendante des conditions de recuit des couches mais sa position serait peu variable. Notamment, elle ne dépendrait pas de la puissance d’excitation laser.

Étude par microscopie électronique en transmission

Afin d’identifier les défauts structuraux présents dans nos structures, une étude par microscopie électronique en transmission à été réalisée. La couche utilisée correspond au deuxième échantillon de la série présentée Fig. 4.4 et les observations sont centrées sur une nanoparticule présentant une forte densité de défauts (paramètre d’intérêt ici).

Les images collectées sont présentées Fig. 4.5. Conformément à l’analyse MEB, le diamètre moyen de la nanoparticule étudiée Fig. 4.5 (a) est d’environ 44 nm. Cette dernière, orientée selon l’axe c comme montré par transformée de Fourier Fig. 4.5 (d), est traversée de part en part par des fautes d’empilement. Les différences de contraste ponctuelles (zones plus claires) sont liées à la préparation de l’échantillon et traduisent de légères différences d’épaisseur. On note que la nanoparticule considérée est orientée selon l’axe c polaire et présente un fort taux de coalescence

avec la nanoparticule situé à sa droite.

Les zones indexées par des rectangles blancs Fig. 4.5 (a) sont étudiées plus en détail à l'aide d'images MET haute résolution. L'indexation des plans cristallins au niveau des fautes d'empilement Fig. 4.5 (b) et (c) nous permet de conclure que ces dernières sont toutes de type I_1 . On note que dans la partie supérieure de la nanoparticule, deux fautes d'empilement quasi-consécutives sont observées : les plans perturbant la séquence ne sont séparés que de deux rangées atomiques Fig. 4.5 (b). Par ailleurs, comme révélé Fig. 4.5 (a), les contours de la nanoparticule ne sont pas clairement définis et on observe des effets d'ondulation au niveau des surfaces plutôt que des facettes bien définies. L'image MET haute résolution associée présentée Fig. 4.5 (f), montre que cette morphologie spécifique n'induit pas de fortes déformations mais perturbe néanmoins l'arrangement cristallin de manière ponctuelle. Enfin, la morphologie de la zone inter-granulaire située sur la droite de la nanoparticule étudiée et définissant le joint de grains est révélée Fig. 4.5 (g). On note que ce dernier est fortement contraint du fait du taux de coalescence avancé entre les deux nanoparticules impliquées. La transformée de Fourier présentée Fig. 4.5 (e), donnant l'orientation cristallographique de la nanoparticule observée sur la droite Fig. 4.5 (a), nous permet d'estimer l'importance de la désorientation caractérisant le joint de grain. De fait, cette dernière est obtenue à partir d'images collectées sur la nanoparticule centrale et l'écart entre l'axe associé à la rangée de tâches définissant la direction $[0002]$ et l'axe vertical (axe c de la nanoparticule centrale) donne un angle de 8° . On note que cette désorientation explique la faible qualité de la transformée de Fourier obtenue. Comme révélé Fig. 4.5 (g), l'interface est fortement perturbée par le désaccord entre mailles et le joint de grains associé et on note la présence en ce point de fautes d'empilement peu étendues qui seraient de type I_2 . Cette proposition est basée sur les séquences observées à l'interface mais ne peut malheureusement pas être confirmée par haute résolution du fait des effets d'ombrages engendrés par la superposition des contributions en ce point.

Étude spectroscopique fine

Pour confirmer la présence de signatures distinctives induisant un décalage de la raie associée aux défauts structuraux étendus, des études en température ont été réalisées sur des couches représentatives des cas extrêmes. La première a été choisie parmi les couches disponibles réalisées dans le cadre du Chapitre II. Elle est caractérisée par une raie associée aux défauts structuraux étendus positionnée à 3.333 eV et présente donc une morphologie alliant petites particules et forte porosité. La deuxième est tirée de la série présentée Fig. 4.4 (premier échantillon) et la raie associée aux défauts structuraux étendus est dans ce cas observée à 3.316 eV. Les propriétés spectroscopiques de ces deux échantillons sont présentées Fig. 4.6 et Fig. 4.7.

Dans le cas d'un film fin, l'énergie d'activation de la raie associée aux défauts structuraux étendus est de 12.0 ± 1.2 meV (voir Fig. 4.6 (c)). De plus, la position de cette même raie reste constante (*i.e.* variations non observables à notre échelle de précision) entre 10 et 40 K (voir Fig. 4.6 (d)). Au dessus de cette valeur, un décalage vers le rouge est observé. Ces observations sont en accord avec les résultats publiés par Wagner *et al.* et Yalishev *et al.* dans leurs études de la raie Y_0 qui pourrait donc être incriminée ici [280, 282]. Cependant, il doit être noté que le couplage aux phonons de la raie Y_0 est a priori faible aux regards de la littérature. Typiquement, Wagner *et al.* rapportent un facteur de Huang-Rhys égal à 0.004 pour des monocristaux d'oxyde de zinc [280]. Dans le cadre de notre étude, nous obtenons une valeur bien plus importante, de l'ordre de 0.54 ± 0.05 (voir Fig. 4.6 (b)). Cette différence pourrait s'expliquer par la structure particulière de nos couches. Il a en effet été rapporté que le nombre de répliques phonons ainsi que la force du couplage associés à une transition radiative varient fortement entre un échantillon massif et un film mince nanostructuré [283]. Typiquement, ces paramètres augmentent avec la

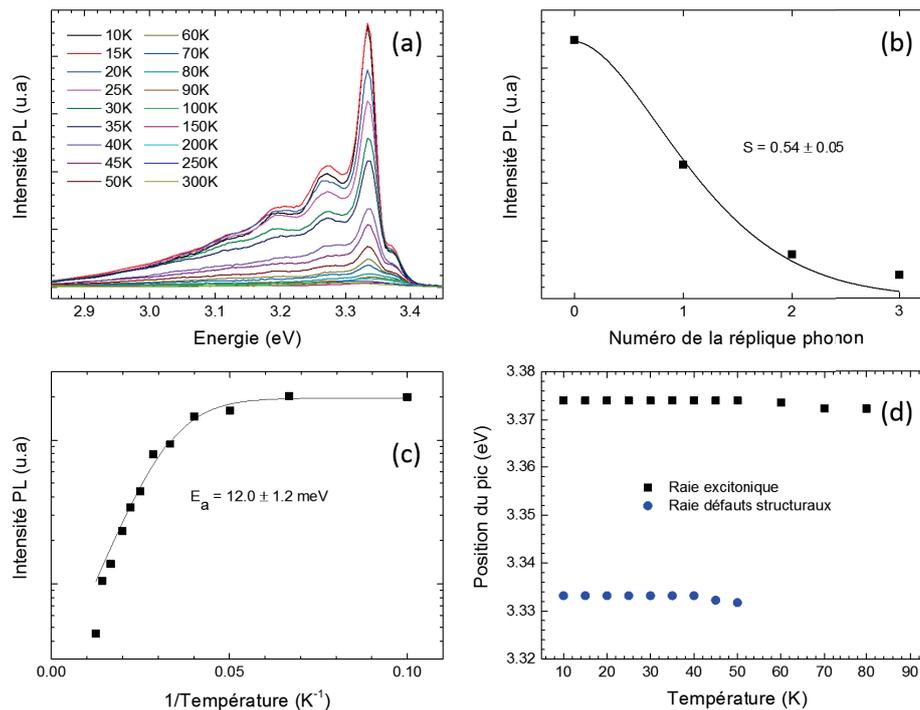


FIGURE 4.6 – Spectres de photoluminescence obtenus à différentes températures sur une couche d’amorce fine et poreuse pour laquelle la raie associée aux défauts structuraux étendus est mesurée à 3.333 eV à 12 K. (b) Intensité relative des différentes répliques phonon associées à la raie 3.333 eV. L’ajustement donne le facteur de Huang-Rhys. (c) Ajustement de type Arrhenius donnant l’énergie d’activation de cette même raie. (d) Position des deux principaux pics en fonction de la température de mesure.

réduction des dimensions pour la raie excitonique libre. Les résultats présentés ici semblent donc permettre d’étendre cette tendance aux raies de plus basse énergie.

Dans le cas d’un film épais, la position de la raie associée aux défauts structuraux étendus et centrée autour de 3.316 eV à 12 K évolue très spécifiquement avec la température (voir Fig. 4.7 (d)). De fait, cette dernière augmente jusqu’à la valeur extrême de 3.325 eV entre 12 et 60 K pour ensuite reprendre une évolution plus standard (décalage progressif vers le rouge). Conformément à la discussion bibliographique présentée ci-dessus, la raie observée à 3.316 eV pourrait donc être liée à la présence de fautes d’empilement dans nos couches. Par ailleurs cette même raie est caractérisée par un plus fort couplage aux phonons et près de 5 répliques peuvent être distinguées sur le spectre de photoluminescence présenté 4.7 (a). Le facteur de Huang-Rhys, obtenu *via* l’ajustement présenté Fig. 4.7 (b), est égal à 0.87 ± 0.03 . Cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée pour la raie observée à 3.333 eV. Cette observation confirme le décalage vers les basses énergies de la raie associée aux défauts structuraux étendus avec l’augmentation du diamètre moyen des nanoparticules composant la couche. De fait, il a été proposé que la valeur de S est inversement proportionnelle à l’énergie des transitions dans l’oxyde de zinc [283]. Aussi, le rapport d’intensité entre la raie observée à 3.316 eV et sa première réplique phonon reste constante avec la montée en température (voir Fig. 4.7 (a)). De plus, cette raie disparaît au-dessus de 180 K. Ainsi, il semble peu probable qu’une contribution liée à la raie à 3.31 eV discutée dans la littérature soit effective ici. On note que si le fort couplage aux phonons de la raie mesurée autour de 3.32 eV a préalablement été observé dans la littérature, le facteur de Huang-Rhys associé n’avait jusqu’à présent pas été estimé [262, 264]. Pour finir, dans le cadre de l’étude présentée ici, le calcul de l’énergie d’activation associée à la raie à 3.316 eV par ajustement selon une loi

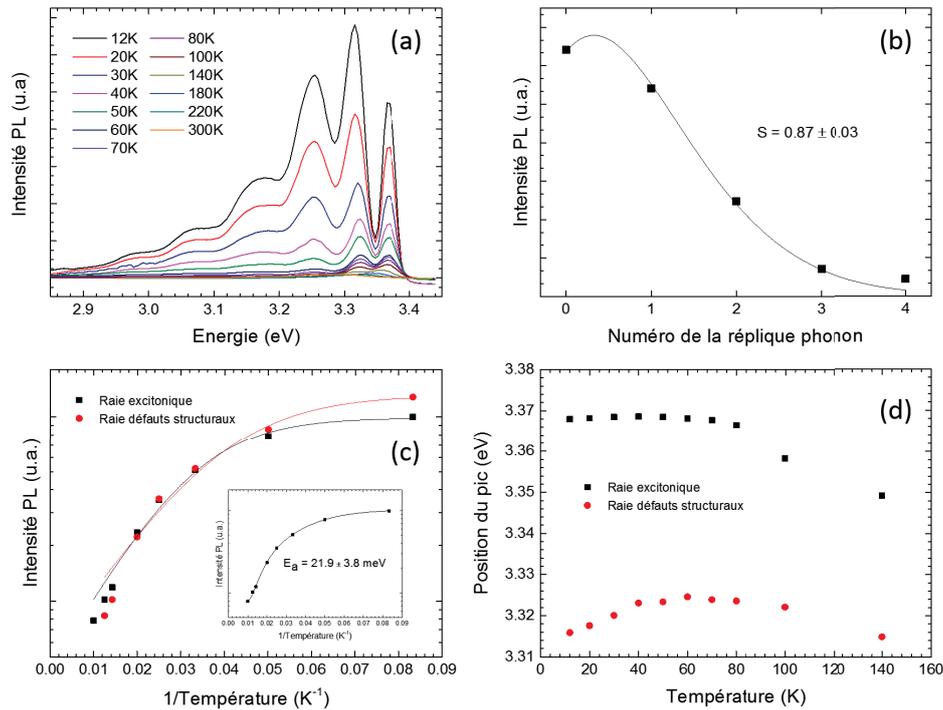


FIGURE 4.7 – Spectres de photoluminescence obtenus à différentes températures sur une couche d'amorce épaisse et dense pour laquelle la raie associée aux défauts structuraux étendus est mesurée à 3.316 eV à 12 K. (b) Intensité relative des différentes répliques phonon associées à la raie 3.316 eV. L'ajustement donne le facteur de Huang-Rhys. (c) Ajustements de type Arrhenius associés aux deux principaux pics. En insert : ajustement associé à la raie excitonique incluant la contribution des excitons libres. (d) Position de ces mêmes pics en fonction de la température de mesure.

de type Arrhenius s'est révélé infructueux. De fait, comme présenté Fig. 4.7 (c), l'ajustement n'est pas de bonne qualité et on obtient une énergie d'activation non fiable de $E_a = 6.7 \pm 0.8$ meV. Néanmoins, ces difficultés d'ajustement prouvent le caractère ambigu de la raie qui serait alors la convolution de plusieurs contributions énergétiquement proches : typiquement, on pense à la nature des fautes d'empilement qui pourraient être de type I_1 ou I_2 , comme révélé par l'analyse MET présentée ci-dessus.

L'étude en température présentée Fig. 4.7 permet par ailleurs d'obtenir des informations sur la raie excitonique observée dans nos couches minces de ZnO déposées par processus de trempage et mesurée ici à 3.368 eV. De fait, son intensité relative est ici maximisée et il est donc possible de suivre son évolution avec la température. Comme révélé Fig. 4.7 (c) l'ajustement selon une loi de type Arrhenius des points expérimentaux montre que la raie étudiée ici résulte de la convolution de plusieurs contributions. De fait, l'écart au modèle n'est pas conciliable avec une attribution formelle (on obtient $E_a = 8.0 \pm 0.7$ meV). Cependant, en incluant la contribution des excitons libres à l'ajustement,³ ce dernier devient cohérent et on obtient une énergie d'activation de 21.9 ± 3.8 meV (voir Fig. 4.7 (c), insert). L'une des contributions majeures associée à la raie excitonique pourrait donc provenir de la raie I_{10} (voir Tab. 4.1). Malheureusement, cette raie reste à l'heure actuelle relativement mal connue dans la littérature et n'a jusqu'à présent pas pu

3. L'idée est de considérer que les différentes contributions à la raie sont des chemins de dissociation variables. Dans ce cas, $i=2$ dans la formule 4.11 ($N=2$) présentée en première partie de chapitre. L'une des contributions (fixée à 60 meV) correspond aux excitons libres et l'autre (qui sera donnée par l'ajustement) correspond à une contribution excitonique annexe.

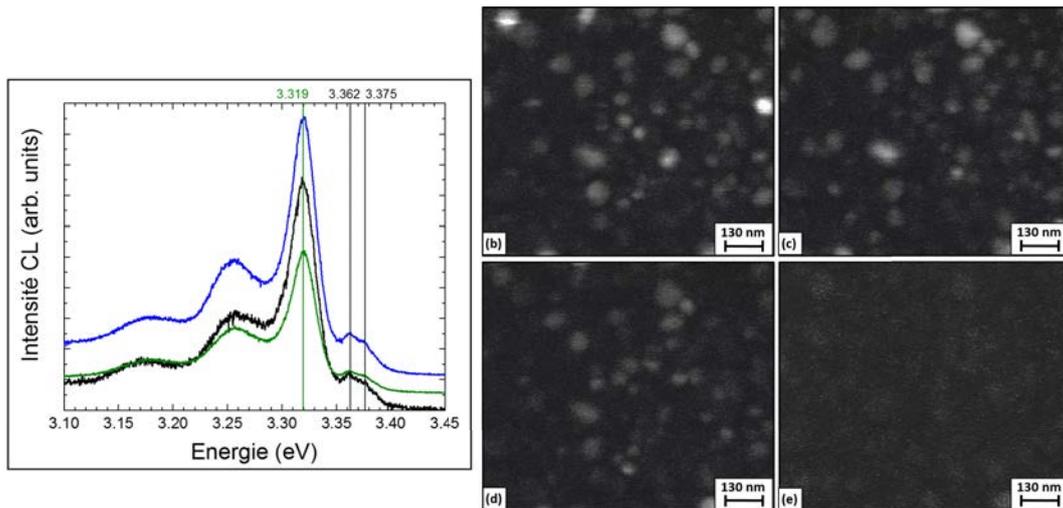


FIGURE 4.8 – Images monochromatiques de cathodoluminescence basse température (5 K) réalisées sur une couche d’amorce d’oxyde de zinc obtenue par processus de trempage (épaisseur estimée : 60 nm). Énergies détectées : (a) 3.310, (b) 3.320, (c) 3.333 et (d) 3.369 eV. (e)

être assignée à un défaut spécifique [1, 284]. L’hypothèse d’une contribution excitonique liée à des défauts ponctuels dans la raie observée à 3.368 eV est étayée par son léger décalage vers les hautes énergies entre 12 et 40 K (voir Fig. 4.7 (d)). A 40 K, la raie est en effet mesurée à 3.3686 eV (contre 3.3680 eV à 12 K). Ce décalage traduit l’augmentation de la contribution des excitons libres au détriment des transitions de type D^0X . Au delà de 40 K, seuls les excitons libres sont observables. On note que dans le cas particulier des couches plus poreuses (*i.e.* d’épaisseur inférieure à 23 nm et réalisées à partir de solution très peu concentrées), le pic excitonique se décale vers les hautes énergies. De fait, à 12 K, il est mesuré à 3.374 eV Fig. 4.4 (d) et Fig. 4.6 (a) et serait donc exclusivement lié aux transitions de type excitoniques libres. Cette proposition est étayée Fig. 4.6 (d) par la stabilité de sa position entre 12 et 40 K. Ainsi, la porosité des couches, à travers la nature des joints de grains, pourrait jouer un rôle dans les phénomènes d’incorporation des défauts au sein de la maille cristalline.

Étude par cathodoluminescence

Afin de lier les propriétés spectroscopiques des couches étudiées (Fig. 4.4, Fig. 4.6 et Fig. 4.7) à leur caractéristiques structurales (Fig. 4.5), une étude par cathodoluminescence basse température (5 K) a été entreprise. Les mesures sont réalisées avec Fabrice Donatini dans le cadre d’une collaboration avec l’Institut Néel (CNRS, Grenoble).

Les spectres de cathodoluminescence associés à l’échantillon le plus épais de la série introduite Fig. 4.4 sont présentés Fig. 4.8 (a). On note que seul cet échantillon a pu être proprement étudié du fait de l’apparition de problèmes de charges induits par la basse dimensionalité des autres couches (épaisseur inférieure à 50 nm). Les mesures ont été réalisées à un grossissement de $\times 50\,000$ en trois points distincts de l’échantillon. Les spectres étant assimilables, il peut être conclu que la couche est relativement homogène d’un point de vue optique. La structure du bord de bande est globalement cohérente avec le spectre de photoluminescence présenté 4.4 (a). Typiquement, la raie associée aux défauts étendus est mesurée à 3.319 eV et est caractérisée par un fort couplage au phonons. Néanmoins, il semblerait que le signal associé aux excitons liés impliqués dans la forte luminescence observée autour de 3.368 eV Fig. 4.4 (a), soit ici perdue. De fait, deux pics de faible intensité, mesurés à 3.375 et 3.362 eV et correspondant respectivement aux excitons libres et liés à des impuretés de type donneur (typiquement, des atomes d’hydrogène à travers

les raies I_4 et/ou I_{4a} présentées Tab.4.1), forment ici la raie excitonique. On note que l'absence d'une luminescence forte autour de 3.370 eV explique l'abaissement de l'intensité associée à la première réplique phonon observée autour de 3.250 eV puisque la raie excitonique est attendue jouer un rôle à cette énergie, notamment à travers les TES associées aux transitions de type excitoniques liées. La divergence discutée ci-dessus entre les spectres de photoluminescence et de cathodoluminescence est probablement à relier au fait que l'échantillon est ici excité à l'aide d'un faisceau d'électron et non d'un faisceau laser.

Par ailleurs, des cartographies monochromatiques ont été réalisées sur ce même échantillon.⁴ Trois énergies ont été sondées à savoir 3.310, 3.320 et 3.333 eV puisque ces dernières correspondent aux énergies attendues pour les différents types de défauts structuraux étendus étudiés dans ZnO (voir la discussion bibliographique présentée en section 4.2.1). Les résultats sont présentés Fig. 4.8 (b)-(d). Les images montrent que la luminescence associée à la plage énergétique considérée (3.31 à 3.333 eV) semble être effectivement liée à des défauts structuraux étendus. De fait, seuls certaines nanoparticules émettent un signal. Cependant, la résolution spectrale de l'appareillage utilisé ne semble pas suffisante pour dissocier les trois contributions. La cartographie associée à la raie excitonique (3.369 eV) est également présentée en tant que complément Fig. 4.8 (e). On voit que la luminescence associée est faible et répartie de manière homogène. Cette observation est cohérente avec une localisation équi-probable au cœur du matériau des excitons libres et liés à des défauts structuraux ponctuels.

Conclusion

L'ensemble des données expérimentales discutées ci-dessus nous permettent de proposer une interprétation quant à l'origine de la raie observée aux alentours de 3.325 eV dans nos couches minces d'oxyde de zinc déposées par processus de trempage. De fait, cette dernière serait la convolution de plusieurs contributions, toutes associées à des défauts structuraux, pouvant devenir plus ou moins prédominantes en fonction de la morphologie de la couche étudiée. Plus précisément, trois contributions sont attendues :

- La contribution des défauts localisés au voisinage des surfaces libres et des joints de grains non contraints (*i.e.* cas des couches présentant un faible taux de coalescence). De fait, les nanoparticules composant les couches présentent une forme ellipsoïdale menant à des interfaces faiblement reconstruites. La surface libre présentant un rayon de courbure moins important que les surfaces latérales, les joints de grains seraient plus touchés par ce type de reconstruction. La raie spectrale localisée à 3.333 eV dans la littérature serait la signature associée.
- La contribution des fautes d'empilement de type I_1 traversant les nanoparticules. La densité de ces dernières serait liée à la taille des nanoparticules composant les couches et aux contraintes exercées aux joints de grains par les phénomènes de coalescence. La signature optique associée serait observable entre 3.320 et 3.329 eV.
- La contribution liée aux joints de grains entre nanoparticules présentant une désorientation relative non négligeable et un degré de coalescence avancé. La relaxation de ces contraintes engendrées pourrait se traduire par l'apparition de fautes d'empilement peu étendues de type I_2 . Les excitons liés à ces dernières seraient légèrement moins énergétiques que ceux associée aux fautes d'empilement de type I_1 (typiquement, entre 3.315 et 3.320 eV).

La série d'échantillons présentée Fig. 4.4 ayant été réalisée à partir de solutions de concentration décroissante, les couches caractérisées par des nanoparticules de diamètre important sont

4. Le principe est de limiter au maximum la plage spectrale de détection. On sélectionne donc une unique longueur d'onde et c'est la résolution de l'appareil qui donnera la plage spectrale sondée.

également les moins texturées (voir section II). Ainsi, pour les échantillons dont les spectres de photoluminescence basse température sont présentés Fig. 4.4 (a) à (c), les joints de grains sont de moins en moins désordonnés pour un degré de coalescence équivalent (porosité du même ordre de grandeur). Ainsi, la contribution des défauts localisés aux joints de grains et associés aux effets de contraintes diminue au profit de celle des fautes d'empilement de type I_1 et la raie se décale donc vers les hautes énergies. Dans le même temps, le ratio surface/volume augmente et l'ensemble des contributions liées aux surfaces (surface libre et surtout joints de grain) devient important, expliquant la poussée de la raie liée aux défauts étendus. On note que le signal de la raie associée aux interfaces contraintes est difficilement dissociable de celui de la raie associée aux fautes d'empilement de type I_1 . De fait, les contraintes ne peuvent apparaître que dans le cas d'une coalescence non négligeable associée ici à des nanoparticules de diamètre important. Ainsi, il nous est difficile de conclure à une position spectrale spécifique pour ces défauts assignés ici à des fautes d'empilement de type I_2 .

Dans le cas extrême présenté Fig. 4.4 (d), diminuer la concentration de la solution de croissance permet d'augmenter la porosité de la couche sans diminuer encore le diamètre moyen des particules le composant. Dans ce cas, la coalescence devient limitée et les particules ne sont donc plus marquées par la présence de fautes d'empilement. La contribution majoritaire devient celle liée aux défauts structuraux peu étendus localisés aux voisinage des surfaces et la raie se rapproche de 3.333 eV.

4.2.2 Couches recuites à haute température

Les couches recuites à haute température nécessitent l'utilisation de fours tubulaires permettant d'atteindre des températures supérieures à 500°C. Comme discuté au Chapitre II, bien que ce type de protocole soit onéreux, il permet d'étudier plus en avant les propriétés des couches élaborées. Typiquement, dans le cadre de l'étude spectroscopique présentée dans ce chapitre, étudier l'évolution des raies de photoluminescence en fonction de la température de recuit peut permettre d'aider à leur indexation. Par ailleurs, il a été montré au Chapitre III que l'utilisation de couches d'amorce épaisses (*i.e.* plus de 100 nm) et fortement texturées devrait permettre l'élaboration de dispositifs tests. De fait, ces dernières présentent une morphologie proche d'un monocristal. Dans cette optique, il est donc nécessaire d'étudier les propriétés optiques de ces couches afin de quantifier leur qualité structurale.

Couches fines

Pour étudier plus en avant les raies discutées en section 4.2.1, une série de quatre échantillons recuits a été réalisée. Les conditions de dépôt sont choisies standards (concentration de la solution 0.375 M / vitesse de retrait 3.3 mm/s). Après un premier recuit de 10 min à 300°C sur plaque chauffante, les échantillons sont placés dans un four tubulaire sous flux d'oxygène ou d'argon pendant 30 min. Deux températures de recuit (600 et 900°C) sont testées pour chaque atmosphère. Les résultats sont présentés Fig. 4.9 et Tab. 4.4.

Comme révélé Fig. 4.9 (a)-(d), les spectres obtenus à basse température (12 K) conservent une forte structuration composée d'une raie excitonique aux hautes énergies suivie de la signatures des défauts structuraux étendus mesurée à 3.331 eV pour les échantillons recuits à 600°C (voir Tab. 4.4). L'utilisation d'une température de recuit supérieure (900°C) mène à un décalage vers le rouge de cette dernière de 10 meV et ce quelque soit l'atmosphère de recuit. Conformément aux résultats obtenus sur couches classiques, ce décalage traduirait l'apparition de fautes d'empilement au sein des structures. De fait, les recuits à haute température favorisent la coalescence des structures comme observé dans le cadre de cette étude sur les images MEB présentées en insert

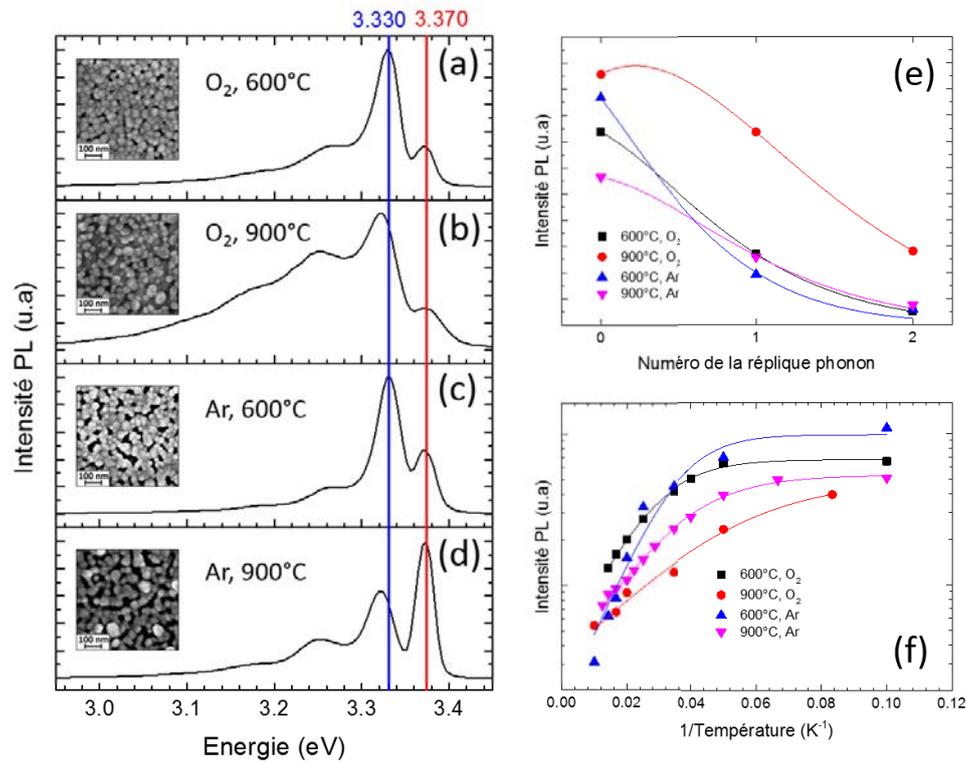


FIGURE 4.9 – (a)-(d) Spectres de photoluminescence normalisés (12 K) de couches d'amorce d'oxyde de zinc recuites selon différents procédés : (a) sous flux d'oxygène à 600°C, (b) sous flux d'oxygène à 900°C, (c) sous flux d'argon à 600°C et (d) sous flux d'argon à 900°C. Les images MEB présentant la morphologie des couches sont données en inserts. Les raies à 3.370 et 3.330 eV sont tracées pour guider l'œil et atteste du décalage de la raie observée autour de 3.33 eV pour les échantillons recuits à 900°C. (e) Intensité relative des différentes répliques phonon associées à la raie observée autour de 3.33 eV. Les ajustements donnent le facteur de Huang-Rhys. (f) Ajustements de type Arrhenius obtenus à partir d'études en température et donnant l'énergie d'activation de cette même raie.

Fig. 4.9 (a)-(d). Conformément aux résultats rapportés dans la littérature relative au nitrure de gallium, les couches recuites à 900°C seraient donc caractérisées par une densité plus importante de fautes d'empilement de type I_1 (voir section 4.2.1). On note que l'apparition de fautes d'empilement de type I_2 , bien que non-excluables, est ici peu favorable. De fait, conformément aux études réalisées au Chapitre II, les couches recuites à haute température sont fortement texturées et les joints de grains les caractérisant sont donc peu contraints malgré un taux de coalescence avancé. Par ailleurs, le décalage vers le rouge avec l'augmentation de la température de recuit de la raie associée aux défauts structuraux étendus s'accompagne d'un élargissement de cette dernière. La raie devient alors notablement asymétrique et une contribution annexe autour de 3.310 eV pourrait donc être impliquée ici (voir section 4.2.1).

Pour approfondir la discussion, les facteurs de Huang-Rhys des raies associées aux défauts structuraux étendus ont été calculés (voir Fig. 4.9 (e)). Les résultats sont présentés Tab. 4.4. On voit que le couplage aux phonons est fortement dépendant de l'atmosphère de recuit. De fait, à température donnée, la valeur de S obtenue sous flux d'oxygène est presque doublée par rapport à celle obtenue sous flux d'argon. Cette tendance pourrait traduire le fait que l'atmosphère de recuit choisie a une influence non négligeable sur la nature des défauts ponctuels actifs incorporés au sein de la maille cristalline au cours du processus de recuit. Typiquement, dans le cas d'une atmosphère fortement oxydante telle que l'oxygène, la stœchiométrie du ZnO peut

TABLE 4.4 – Caractéristiques spectroscopiques de la raie observée autour de 3.33 eV pour les couches d’amorces présentées Fig. 4.4.

Procédure de recuit	Position (eV)	E_a (meV)	S
600°C, O ₂	3.331±0.004	9.31±0.5	0.37±0.002
900°C, O ₂	3.321±0.004	3.99±0.4	0.77±0.002
600°C, Ar	3.331±0.004	9.86±1.7	0.23±0.041
900°C, Ar	3.321±0.004	6.42±0.2	0.47±0.025

être modifiée en faveur de cet élément. A l’inverse, dans le cas d’une atmosphère neutre telle que l’argon, l’incorporation d’impuretés extérieures est moins probable et le processus de recuit permet principalement de corriger les défauts type interstitiels, lacunes ou antisites. On note que ces effets sont attendus être exacerbés aux hautes températures de recuit et, de fait, la valeur de S dépend également de ce paramètre : au sein d’une même atmosphère, le couplage aux phonons augmente lorsque l’on passe de 600 à 900°C comme révélé Tab. 4.4. Par ailleurs, si l’utilisation d’une atmosphère de type argon permet bien d’améliorer la qualité cristalline de nos couches aux hautes températures de recuit (la raie excitonique devient dominante Fig. 4.9 (d)), cette tendance n’est pas observée dans le cas d’une atmosphère de type oxygène (la raie associée aux défauts structuraux étendus reste dominante Fig. 4.9 (b)). Une fois encore, le caractère fortement oxydant de l’oxygène est ici incriminé.

D’autre part, les ajustements de type Arrhenius présentés Fig. 4.9 (f) confirment la nature mixte des défauts structuraux étendus impliqués dans la raie mesurée ici à 3.331 eV pour les échantillons recuits à 600°C. De fait, les énergies d’activation obtenues sont inférieures à 10 meV et présentent une barre d’erreur importante (voir Tab. 4.4). Cependant, au vue du nombre de points considérés, les ajustements liés aux échantillons recuits à 600°C semblent relativement fiables. De fait, la raie associées aux défauts étendus est alors mesurée à 3.331 eV, soit proche des 3.333 eV proposés précédemment pour la raie Y_0 . Ainsi, les défauts de type surfaciques seraient ici dominants. Les énergies d’activation mesurées restent néanmoins inférieures aux 12.0 ± 1.2 meV reportés en section 4.2.1 et une différence de 0.55 meV est observée entre les énergies d’activation obtenues *via* un recuit sous flux d’oxygène et *via* un recuit sous flux d’argon. Ainsi, l’énergie d’activation de la raie Y_0 serait dépendant de l’atmosphère de recuit pour des couches élaborées par processus de trempage, conformément à ce qui a été proposé par Yalishev *et al.* pour des couches élaborées par pulvérisation laser [282].

Couches épaisses

Afin d’étudier les propriétés spectroscopiques des couches d’amorces alliant forte texture et épaisseur importante (*i.e.* plus de 100 nm), la série en nombre de dépôts étudiée en section 2.3.2 est ici reprise. On rappelle que les échantillons associés sont tous recuits sous flux d’argon à 900°C et que l’épaisseur de la couche déposée varie de 110 à 240 nm. Les spectres de photoluminescence obtenus à 12 K sont présentés Fig. 4.10.

La première observation importante est qu’une large bande visible se développe à partir d’une épaisseur critique estimée à 150 nm. Cette signature optique résulte de la convolution entre deux raies respectivement centrées autour de 2.42 eV (luminescence verte) et 2.18 eV (luminescence jaune). Comme discuté en section 4.1.1, les transitions impliquées ne sont pas triviales à identifier. La présence d’atomes de cuivre et / ou de lithium au sein de la maille cristalline ainsi que la création de défauts structuraux de type lacunes au cours de la croissance pourraient être impliqués ici. On note que la bande verte présente une structuration marquée composée de larges pics de type Gaussiens espacés d’environ 70 meV. Cette spécificité, largement débattue dans la littérature, facilite son assignation [1]. De fait, la raie serait formée d’un pic d’émission principal

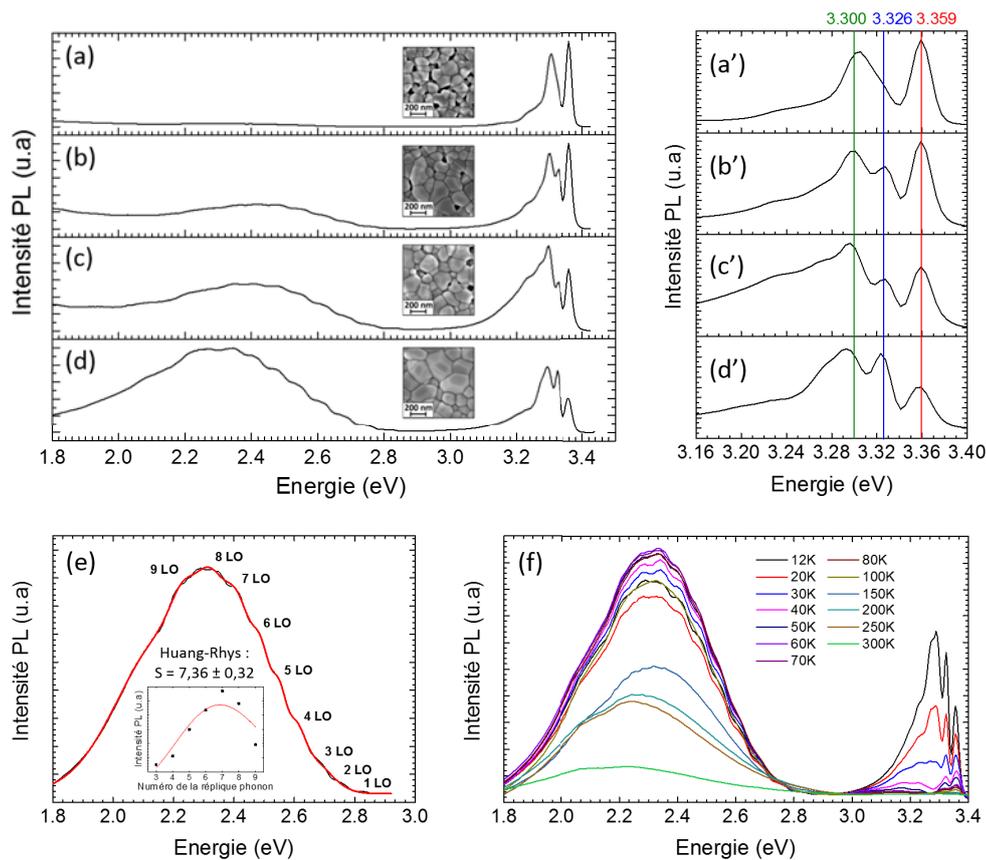


FIGURE 4.10 – (a)-(d) Spectres de photoluminescence normalisés (12 K) de couches d'amorce d'oxyde de zinc recuites à 900°C après (a) 2, (b) 3, (c) 4 et (d) 5 dépôts à partir d'une solution à 0.750 mol/L. Les images MEB présentant la morphologie des couches sont données en inserts. Les spectres présentés (a') à (d') sont les agrandissements de la partie haute énergie des spectres présentés (a) à (d). (e) Ajustement selon un modèle multi-Gaussiennes la bande verte structurée observée en (d). La constante de Huang-Rhys est donnée par l'ajustement des intensités respectives des différentes répliques phonons impliquées (voir insert). (f) Étude en température de l'échantillon le plus épais (5 dépôts).

centré autour de 2.86 eV suivi de ses répliques phonons. Cette proposition est vérifiée dans le cas de nos couches et la constante de Huang-Rhys associée à l'échantillon le plus épais de la série étudiée est estimée à 7.36 ± 0.32 (voir Fig. 4.10 (i)). On note que l'augmentation de l'intensité de la bande verte relativement à celle de la partie bord de bande des spectres avec l'augmentation des dimensions permet de conclure que les défauts associés sont localisés dans le cœur du matériau. Les origines de la luminescence verte dans ZnO restent sujet à débat. Deux principales hypothèses ont été avancées : la présence d'atomes de cuivre ou de lacunes d'oxygène dans les structure pourraient ici être incriminées [1]. Le sujet sera plus amplement débattu en section 4.3 ou de nouveaux éléments d'assignation seront avancés.

D'autre part, l'évolution spécifique des pics observés aux hautes énergies doit également être remarquée (voir Fig. 4.10 (a')-(d')). Trois raies dont les intensités relatives varient en fonction de l'échantillon considérées peuvent être définies. La première, centrée à 3.359 eV et relativement large, correspond à l'émission des exciton libres et liés à des donneurs neutres (D^0X). La seconde, observée à 3.326 eV, est la signature optique des défauts structuraux étendus présents dans les couches. La troisième, dont la position varie autour de 3.300 eV, est liée aux transitions de type TES relatives au pic excitonique. On note que les raies observées en-dessous de 3.28 eV sont attribuées aux répliques phonons des différentes transitions discutées jusqu'ici. Contrairement

à ce qu'il a été reporté en section 4.2.1, la position du pic observé à 3.326 eV reste remarquablement stable d'un échantillon à l'autre. De fait, les couches étudiées ici présentant un faible rapport surface sur volume, la contribution du pic lié aux états de surface peut ici être négligée. Par ailleurs, si ces mêmes couches sont caractérisées par une forte coalescence, leur coefficient de texture est supérieur à 95%. Les joints de grains caractérisant les zones inter-granulaires sont donc insuffisamment contraintes pour créer des séquences de type I_2 . Ainsi, la raie associée aux défauts étendus serait ici majoritairement liée à la présence de fautes d'empilement de type I_1 dans les structures et son intensité serait donc directement fortement liée au degré de coalescence des couches (typiquement, peu intense pour la couche présentée en insert Fig. 4.10 (a) et très intense dans le cas de la couche présentée en insert Fig. 4.10 (d)). On note que l'apparition d'une signature optique à 3.300 eV peut également s'expliquer par le faible rapport surface/volume caractérisant les couches étudiées ici puisque cette dernière est attendue provenir du cœur du matériau comme discuté précédemment.

Afin de compléter la discussion, l'échantillon le plus épais a fait l'objet d'une étude en température présentée Fig. 4.10 (f). On voit que l'évolution de la bande visible n'est pas linéaire avec la température. De fait, son intensité augmente de 20 à 70 K pour ensuite reprendre une tendance dégressive. Cette particularité est régulièrement observée pour les bandes visibles de l'oxyde de zinc et serait lié au taux d'activation des sites de recombinaison non radiatifs présents dans la structure en fonction de la température de mesure. Par ailleurs, on note que la contribution de la raie mesurée à 3.300 eV disparaît à partir de 40 K, confirmant ainsi son assignation à des transitions de type TES. De 12 à 40 K, le pic excitonique se décale vers le bleu et les transitions impliquées sont donc bien de type D^0X . La mise en regard de la position de la raie (à 3.359 eV), de sa TES (à 3.300 eV) et de son énergie d'activation obtenue à partir d'un ajustement incluant deux contributions ($E_a = 21.5 \pm 2.9$) fait une nouvelle fois penser à une contribution majeure de type I_{10} (*i.e.* liée à des impuretés de type hydrogène).

4.3 Étude des nanofils

4.3.1 Nanofils élaborés sur couche d'amorce

Conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature [1], les spectres de photoluminescence associés aux nanofils d'oxyde de zinc présentés en section 3.1 sont composés d'une large bande visible et d'un pic excitonique non structuré observé aux alentours de 3.36 eV (voir pour exemple Fig. 4.11). Cette morphologie particulière est révélatrice de la faible qualité structurale des structures obtenues en bain chimique. De fait, comme discuté en section 4.1, la luminescence du ZnO dans le visible est la signature de niveaux profonds introduits dans la bande interdite du matériau par la présence de défauts. Ainsi, il est aujourd'hui devenu nécessaire de mettre en place des procédures permettant d'améliorer la qualité structurales des fils d'oxyde de zinc élaborés en bain chimique. L'une des voies prometteuse au regard de cette problématique, qui sera donc développée dans la suite de cette section, consiste à appliquer un traitement thermique après-croissance sur les échantillons [164, 229, 240, 285].

Conformément aux équipements disponibles au laboratoire, deux atmosphères de recuit (oxygène et argon) ont été testées sur une large gamme de température (300-900°C). Les recuits sont réalisés dans un four tubulaire et une rampe en température de 15°C par minute est utilisée.

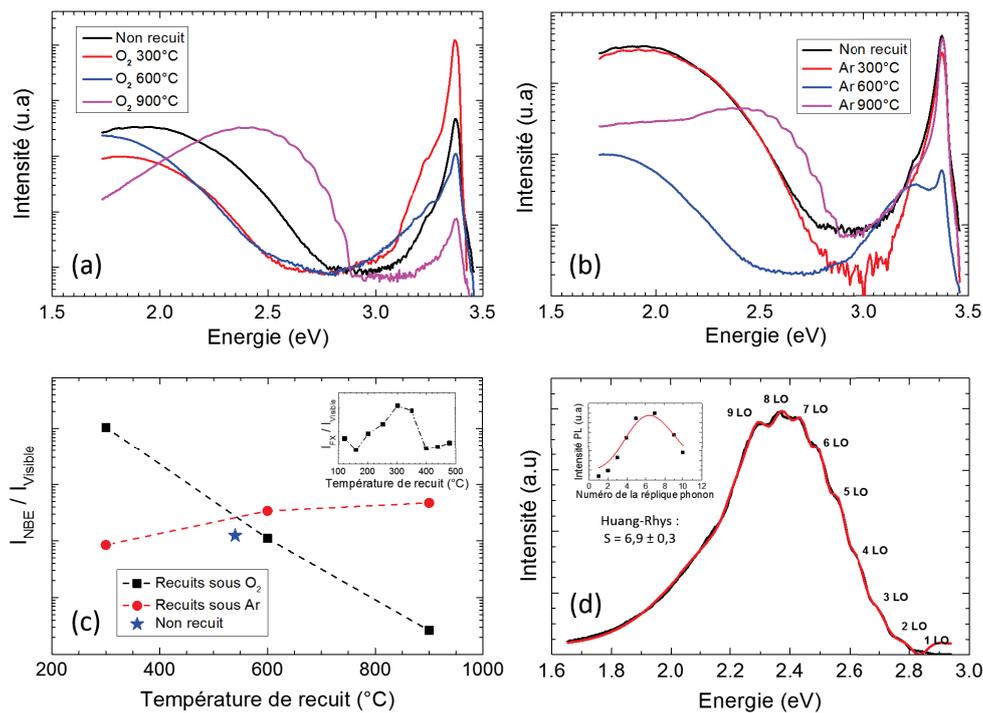


FIGURE 4.11 – (a)-(b) Spectres de photoluminescence normalisés (12 K) de nanofils d’oxyde de zinc élaborés en bain chimique et recuits à différentes températures sous flux (a) d’oxygène et (b) d’argon. (c) Rapports d’intensités entre les parties bord de bande et visibles des spectres présentés en (a) et (b). Le point en étoile correspond à l’échantillon de référence pour lequel aucune procédure de recuit n’a été appliquée. La courbe présentée en insert montre une analyse plus précise autour du point de recuit optimal (300°C sous atmosphère oxygène). (d) Ajustement selon un modèle multi-Gaussiennes de la bande verte structurée observée après un recuit de 900°C sous flux d’oxygène. La constante de Huang-Rhys est donnée par l’ajustement des intensités respectives des différentes répliques phonons impliquées (voir insert).

Optimisation de la procédure de recuit

Afin d’identifier les conditions de recuit idéales, deux séries de trois échantillons (correspondants respectivement à des températures de 300, 600 et 900°C) ont été réalisées. Pour la première série, le recuit est effectué sous flux d’oxygène. Pour la seconde, le recuit est effectué sous flux d’argon. Les spectres de photoluminescence obtenus (12 K) sont présentés Fig. 4.11 (a)-(b). Un échantillon de référence, pour lequel aucune procédure de recuit n’a été appliquée, est également réalisé. La qualité structurale des nanofils peut être directement quantifiée par les rapports d’intensité entre la partie bord de bande et la partie visible des spectres comme présenté et Fig. 4.11 (voir Tab. 4.5 pour les valeurs). On constate que les fils montrent des propriétés optiques optimales après un recuit à 300°C sous flux d’oxygène. Recuire au-delà de ces 300°C mène à une dégradation frappante des structures puisque le rapport d’intensité $I_{BDB}/I_{Visible}$ chute en-dessous de celui obtenu sur fils non recuits. Le comportement inverse est observé pour les recuits sous flux d’argon : le rapport $I_{BDB}/I_{Visible}$ s’améliore avec la température de recuit. Néanmoins, même à 900°C, il reste inférieur à l’optimal obtenu sous flux d’oxygène. La différence de comportement entre les recuits effectués sous flux d’oxygène et d’argon peut s’expliquer par les spécificités inhérentes à ces gaz. De fait, l’argon est un gaz neutre alors que l’oxygène est un gaz fortement réactif, en particulier avec des matériaux tels que l’oxyde de zinc dans lesquels les atomes d’oxygène sont au cœur de la structure. Ainsi, les résultats présentés ici semblent indiquer une densité importante de lacunes d’oxygène au sein des fils élaborés en bain chimique. De fait, l’amélioration du ratio $I_{BDB}/I_{Visible}$ entre 160 et 300°C lors de recuits sous flux d’oxygène serait lié à l’incorporation d’atomes de cette même espèce dans les structures, selon un processus

TABLE 4.5 – Valeurs du rapport entre l'intensité de la partie bord de bande et de la partie visible des spectres de photoluminescence ($I_{BDB}/I_{Visible}$) associés aux nanofils de ZnO déposés en bain chimique et recuits selon différentes procédures. La valeur de référence correspond au cas où les nanofils ne sont pas recuits.

	Référence	O ₂ 300°C	O ₂ 600°C	O ₂ 900°C	Ar 300°C	Ar 600°C	Ar 900°C
$I_{BDB}/I_{Visible}$	0.12	10.47	0.11	0.003	0.08	0.34	0.47

permettant de corriger les lacunes. On note que la position spectrale de la bande visible observée avant recuit corrobore cette hypothèse. De fait, conformément à ce qui a été reporté dans la littérature pour des défauts de type lacunes d'oxygène, cette dernière est alors centrée autour de 2.0 eV (voir Tab. 4.2).

Il doit être noté que l'augmentation de la température de recuit au-delà de 600°C mène à un décalage de la bande visible des nanofils, et ce quelque-soit l'atmosphère utilisée (voir 4.11 (a)-(b)). Initialement centrée autour de 2 eV, cette dernière se décale vers les hautes énergies et une bande fortement structurée centrée autour de 2.45 eV est mesurée. Cette nouvelle bande est composée d'une raie principale centrée autour de 2.85 eV suivie de ses répliques phonons, toutes espacées de 72 meV environ. Connue dans la littérature associée au ZnO sous la nom de bande verte [220, 226, 233–235, 237, 286], elle présente donc un couplage fort aux phonons. L'ajustement présenté Fig. 4.11 (d) permet de remonter à une constante de Huang-Rhys de 6.9 ± 0.3 , cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature [226, 233]. Ainsi, que ce soit dans le cas de couches d'oxyde de zinc (structures 2D) élaborées par processus de trempage ou dans le cas de nanofils d'oxyde de zinc (structure 3D) élaborés en bain chimique, le passage par une température élevée (900°C) mène à l'apparition d'une bande structurée centrée autour de 2.5 eV.

Étude de la bande verte du ZnO

Malgré des décennies d'étude, les origines de la bande verte structurée centrée autour 2.5 eV dans ZnO reste sujet à controverse. La première hypothèse sérieuse, liant la bande verte à la présence d'atomes de cuivre Cu^{2+} dans la maille cristalline, a été proposée en 1969 par Dingle *et al.* [220]. L'étude est basée sur l'analyse spectroscopique de substrats de ZnO contaminés par des atomes de cuivre (taux de contamination déterminé par spectrographie : 4 ± 2 ppm). Les spectres obtenus présentent une structure fine très particulière composée d'un doublet et de ses répliques phonons. A 1.6K, les raies zéro-phonons du doublet sont respectivement localisées à 2.85908 et 2.85897 eV, soit un écart de 0.11 meV. L'assignement de la bande verte à des atomes de cuivre est basé sur deux observations particulières. Premièrement, le ratio des raies du doublet observé est égal au ratio des isotopes naturels du cuivre Cu^{63} et Cu^{65} . Deuxièmement, les valeurs de moments magnétiques $g_{||}$ et g_{\perp} obtenues en appliquant des champs magnétiques sont très proches de celles mesurées par Dietz *et al.* par résonance paramagnétique électronique (RPE) [287]. Bien que la théorie de Dingle *et al.* soit la plus largement soutenue, des explications alternatives ont également été proposées. Typiquement, des défauts type lacunes d'oxygène pourraient être impliqués. Cette hypothèse, initialement proposée par Vanheusden *et al.*, est principalement soutenue par des études présentant l'impact de divers traitements de surface (plasma, implantation, encapsulation...) sur les propriétés optiques de nanofils de ZnO [221, 222]. Aujourd'hui, un consensus semble se dégager : il y aurait en réalité deux raies compétitives positionnées à 2.45 eV et liées respectivement à la présence d'atomes de cuivre (auquel cas on observerait une bande structurée) ou de défauts ponctuels tels que des lacunes d'oxygène ou de zinc (auquel cas la bande ne serait pas structurée).

Suite à cette discussion, plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer la présence

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des impuretés répertoriées dans les précurseurs utilisés pour la croissance de couches d’amorce de ZnO par processus de trempage (acétate de zinc) et de nanofils de ZnO en bain chimique (nitrate de zinc).

Acétate de zinc (MERCK) Impuretés données ppm		Nitrate de zinc (Sigma Aldrich) Impuretés données en ppm	
Cl \leq 5	Fe \leq 5	Cl \leq 50	Fe \leq 50
SO ₄ \leq 50	K \leq 100	SO ₄ \leq 100	K \leq 100
N \leq 20	Mg \leq 50	Co \leq 50	Ni \leq 50
Ca \leq 10	Na \leq 10	Ca \leq 50	Na \leq 100
Cd \leq 5	Pb \leq 5	Cd \leq 50	Pb \leq 50
Cu \leq 5		Cu \leq 50	

du pic observée autour de 2.5 eV dans nos structures. Premièrement, il y aurait effectivement des atomes de cuivre dans nos échantillons. Dans le cadre de cette hypothèse, il est nécessaire de se poser la question de l’origine possible de ces contaminants. L’idée la plus vraisemblable est qu’ils proviendraient des produits chimiques utilisés pour la croissance. Typiquement, le cuivre est répertorié comme impureté possible dans les poudres de nitrate et d’acétate de zinc. Cependant, les quantités mesurées pour ce contaminant semblent insuffisantes à l’obtention d’une telle signature et ce même dans le cas d’une incorporation préférentielle de cette espèce (voir Tab. 4.6). De plus, la bande verte n’apparaît dans nos structures qu’après recuit à 900°C. Ce second point semble néanmoins être conciliable avec l’hypothèse développée jusqu’ici. De fait, Huang *et al.* ont récemment publié une étude selon laquelle la bande verte structurée de l’oxyde de zinc proviendrait d’atomes de cuivre en position de substitution (Cu_{Zn}) [235]. Ainsi, recuire à haute température permettrait de créer les lacunes de zinc nécessaires à l’activation du dopage au cuivre. Il doit cependant être noté que les résultats publiés par Huang *et al.* montrent une dépendance frappante entre l’intensité de la bande verte et l’atmosphère de recuit utilisée. Typiquement, l’utilisation d’un flux d’argon (atmosphère neutre) permettrait de faire drastiquement chuter la luminescence verte. Par ailleurs, les auteurs observent une bande verte structurée même à basse température de recuit. Ainsi, nos résultats ne permettent pas de relier formellement la luminescence verte à la présence d’atomes de cuivre dans nos structures. Il est donc nécessaire de confronter notre étude à la seconde hypothèse proposée dans la littérature selon laquelle la bande verte structurée de l’oxyde de zinc serait la signature de lacunes d’oxygène [221, 222]. Cette seconde proposition permettrait d’expliquer l’apparition de la raie discutée à 900°C sous flux d’argon. Cependant, il semble improbable que l’utilisation d’une atmosphère oxygène aboutisse à ce même constat. Ainsi, il semble difficile d’aboutir ici à une conclusion sérieuse concernant l’assignation de la bande verte au vue des résultats présentés. Des études complémentaires devront donc être réalisées pour permettre de trancher entre les différentes propositions. Typiquement, des analyses chimiques devraient permettre de remonter au taux d’atomes de cuivre dans nos structures.

4.3.2 Nanofils élaborés sur monocristal

Nous avons vu au Chapitre III que l’utilisation d’un monocristal en tant que surface de nucléation dans les processus de dépôt en bain chimique permet l’élaboration de nanofils parfaitement verticaux. En ajoutant une étape de structuration fonctionnelle, il est possible de localiser la croissance et d’obtenir des nanostructures bien définies. Par ailleurs, il est également possible de contrôler la polarité des nanofils à travers celle du substrat utilisé. Ainsi, ce type de croissance apporte un moyen unique d’étudier l’influence de la polarité sur les propriétés spectroscopiques de nanofils de ZnO.

Dans cette optique, des spectres de cathodoluminescence basse température (5 K) ont été réalisés sur nanofils de ZnO obtenus sur monocristaux de polarité oxygène et zinc, respectivement.

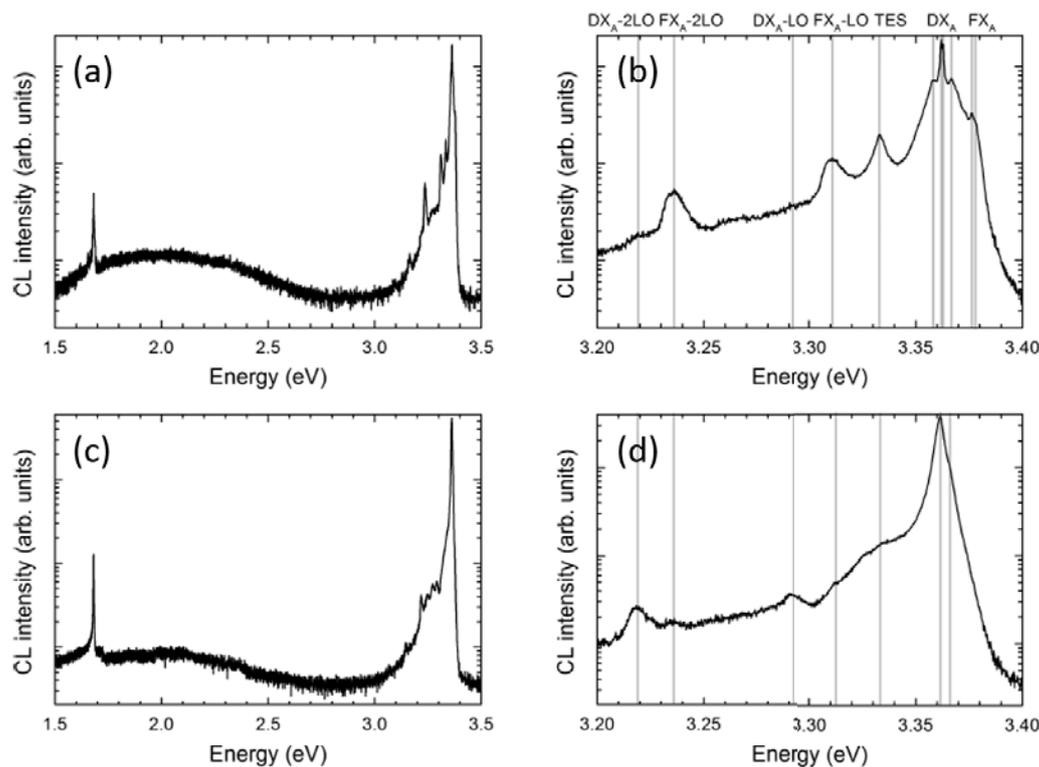


FIGURE 4.12 – Spectres de cathodoluminescence basse température (5 K) de nanofils d’oxyde de zinc élaborés en bain chimique sur monocristal de polarité (a)-(b) oxygène et (c)-(d) zinc. Les spectres présentés en (a) et (c) sont réalisés à l’aide d’un réseau à 600 traits/mm. Les spectres présentés en (b) et (d) sont centrés sur la partie bord de bande de ces derniers et sont réalisés à l’aide d’un réseau à 1800 traits/mm. La tension d’accélération est de 5 kV et la taille du spot est inférieure à 10 nm, assurant une mesure localisée au centre des fils.

Les mesures ont été réalisées sous faible tension d’accélération et à taille de spot réduite (*i.e.* inférieure à 10 nm) afin de caractériser des nanofils uniques. Les spectres obtenus, présentés Fig. 4.12, sont gouvernés par un bord de bande intense et présentent une bande de défauts profond centrée autour de 2.0 eV. Le pic observé autour de 1.68 eV correspond à l’ordre 2 du bord de bande. Le rapport d’intensité entre le bord de bande et la luminescence visible est égal à 2 ou à 3 décades selon la polarité des fils (respectivement oxygène ou zinc). Les fils présentent donc une excellente qualité optique ainsi qu’une forte cristallisation. On note que l’amélioration du rapport $I_{BDB}/I_{Visible}$ comparativement aux nanofils élaborés selon le même protocole mais sur couche d’amorce⁵ peut être relié à deux facteurs principaux. Tout d’abord, la température de mesure est ici abaissée (4 K au lieu de 12 K). Ensuite, les spectres collectés ne sondent que le centre des nanofils et la luminescence liée aux faces latérales n’est donc pas prise en compte. Hors, il a été montré que la surface des nanofils d’oxyde de zinc présente une densité de défauts supérieure à celle mesurée au cœur des structures. En ce sens, de nombreuses études sont aujourd’hui tournées vers la mise en place de protocoles de passivation visant à stabiliser les surfaces [288, 289]. On note que ce second point est attendu être critique ici puisque le diamètre des nanofils obtenus sur couche d’amorce est inférieur à celui des nanofils obtenus sur monocristaux (80 contre 200 nm, environ). Le rapport surface/cœur est donc important dans le premier cas, expliquant la poussée de la luminescence visible.

Les spectres présentés ci-dessus révèlent que les propriétés spectroscopiques de nanofils d’oxyde de zinc élaborés en bain chimique dépendent fortement de leur polarité. En plus d’un rapport

5. Voir section 4.3.1.

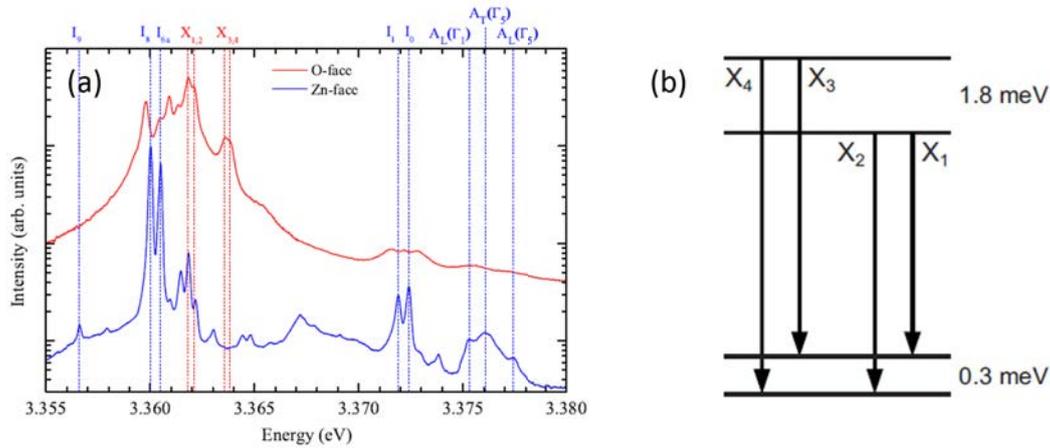


FIGURE 4.13 – (a) Spectres de photoluminescence basse température (1.6 K) de films minces d’oxyde de zinc de polarité oxygène et zinc, respectivement. D’après M.R. Wagner *et al.* [219]. (b) Modèle proposé pour expliquer les transitions de type X observées dans des films minces de ZnO de polarité oxygène. D’après S. Lautenschlaeger *et al.* [21].

d’intensité $I_{BDB}/I_{Visible}$ plus important, les fils de polarité oxygène présentent un bord de bande structuré caractéristique (voir Fig. 4.12 (b)). Les excitons libres longitudinaux et transverses sont résolus à 3.377 et 3.376 eV respectivement. De plus, le domaine des excitons liés est composé de quatre pics positionnés à 3.366, 3.363, 3.362 et 3.358 eV. Le premier est vraisemblablement associé à une impureté de type donneur ionisé. Le second et le quatrième sont quand à eux la signature d’excitons liés à des donneurs neutres. Typiquement, la raie I_4 attribuée dans la littérature à l’hydrogène est reportée à 3.3628 eV [290]. De même, les raies attribuées aux atomes d’indium ou de gallium pourraient être associées au pic observé à 3.358 eV [23]. Plus intéressant encore, l’émission à 3.362 est très probablement associée à la raie X_1 du ZnO qui n’a jusqu’ici été rapportée que pour des structures de polarité oxygène, comme discuté ci-dessous.

Les groupes de B.K. Meyer et A. Hoffmann (universités de Giessen et Berlin) se sont intéressés à l’influence de la polarité sur les spectres de photoluminescence de couches minces d’oxyde de zinc élaborées par CVD [21, 219]. Spécifiquement aux couches de polarité oxygène, deux doublets notés $X_{1,2}$ et $X_{3,4}$ composés de raies observées à 3.36185 eV (X_1), 3.36214 eV (X_2), 3.36365 eV (X_3) et 3.36395 eV (X_4) sont observés (voir Fig. 4.13 (a)). En se basant sur une série d’expériences relativement complètes, les groupes de B.K. Meyer et A. Hoffmann proposent une origine commune à l’ensemble de ces quatre raies. En effet, les rapports d’intensité mesurés entre X_1 , X_2 , X_3 et X_4 restent constants quelque soit l’échantillon utilisé. De plus, ces raies présentent une réponse similaire aux variations de puissance d’excitation. Enfin, les doublets montrent un comportement très particulier en fonction de la température : si les rapports X_1/X_2 et X_3/X_4 restent constants, les rapports X_3/X_1 et X_4/X_1 augmentent avec la température. Cela traduit un phénomène d’activation thermique et il est donc proposé que le complexe de défaut impliqué dans les raies X_1 à X_4 présente un état fondamental dégénéré. Le schéma présenté Fig. 4.14 (b) permet de visualiser les transitions associées à un tel complexe. Les deux niveaux de l’état fondamental sont séparés de 0.3 meV (énergie séparant les raies composant chaque doublets) et les deux niveaux du premier état excité correspondant sont séparés de 1.8 meV (énergie séparant les deux doublets). Le modèle proposé est supporté par la dynamique de recombinaison des raies X_1 à X_4 étudiée par M. Wagner *et al.* par le biais de mesures de photoluminescence résolue en temps [219]. De fait, le temps de vie des porteurs associés aux raies X_1/X_2 et X_3/X_4 sont respectivement de 60 et 80 ps et les mesures sont donc cohérentes avec un état excité dégénéré dont le niveau de plus haute énergie donnerait lieu à des recombinaisons plus rapides. On note

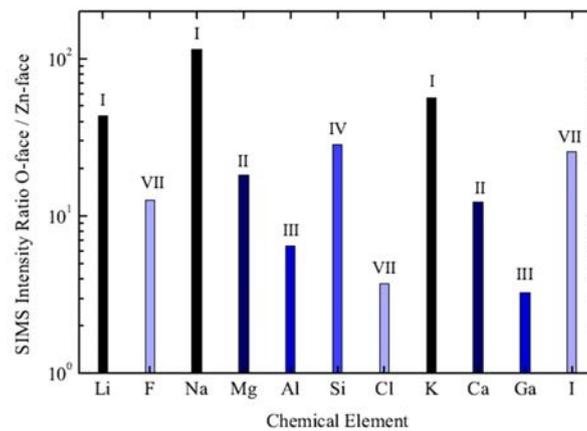


FIGURE 4.14 – Rapports entre les intensités mesurées par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) sur couche de polarité oxygène et sur couche de polarité zinc pour différents éléments. D’après M.R. Wagner [291].

que ces temps de vie relativement courts (valeur moyenne pour des excitons liés dans ZnO : entre 200 ps et 1 ns [1]) sont expliqués par la faible qualité cristalline des structures étudiées. Afin de proposer une origine physique au complexe de défaut discuté jusqu’ici, Lautenschlaeger *et al.* ont réalisés des mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire, une technique permettant d’étudier la composition chimique d’un matériau [21]. Des échantillons correspondant aux deux types de polarité ont été étudiés et il est effectivement constaté que les couches de polarité oxygène sont plus contaminées que les couches de polarité zinc (voir Fig. 4.13). Néanmoins, la structure spécifique du complexe de défaut impliqué dans les raies X_1 à X_4 exclut une origine purement extrinsèques. Sur la base de cette analyse, et conformément au fait que les lacunes de zinc sont les défauts intrinsèques les plus abondants dans ZnO, il est finalement proposé que le complexe serait composé d’une lacune de zinc associée à un atome de lithium.

Dans le cadre de notre étude, une seule raie sur les deux doublets attendus est observée. Néanmoins, la résolution du spectre présenté 4.12 (b) est insuffisante pour résoudre le doublet $X_{1,2}$. Aussi, le doublet $X_{3,4}$ est probablement occultée par la présence de la raie I_4 , très proche énergétiquement. Enfin, on note que l’apparition des raies X était jusqu’à présent rapportée sur des structures de type couches. Ainsi, il n’est pas exclu que dans le cas de nanofils la nature du défaut impliqué soit légèrement modifiée.

A l’inverse des observations discutées ci-dessus, le spectre associé aux fils de polarité zinc est dominé par un pic unique positionné à 3.362 eV pouvant être identifiée à la raie I_5 du ZnO (voir Fig. 4.12 (d)). Néanmoins, la raie en question étant relativement large, des contribution provenant d’autres donneurs ne peuvent être exclues. Notamment, l’épaule à 3.366 eV est la signature de donneurs ionisés. Les différences observées entre les spectres de photoluminescence respectivement associés aux fils de polarité zinc et oxygène permettent de discuter plus en avant l’effet de la polarité dans les mécanismes de croissance en bain chimique. Typiquement, les différences de qualité cristalline pourraient être la signature d’une dynamique de croissance variable. Comme observé sur les images MEB et TEM présentées en section 3.3, les fils de polarité oxygène présentent un fort rapport d’aspect. Leur dynamique d’élongation accrue se traduirait donc par une plus forte incorporation de défauts au sein de la maille cristalline.

4.3.3 Nanofils élaborés par recuits thermiques

Nous avons développé en section 2.3.1 une méthode de croissance originale consistant à recuire à haute température sous flux d’argon (900°C) une fine couche d’oxyde de zinc amorphe. Les nanofils obtenus présentent un rapport de forme important et de bonnes propriétés structu-

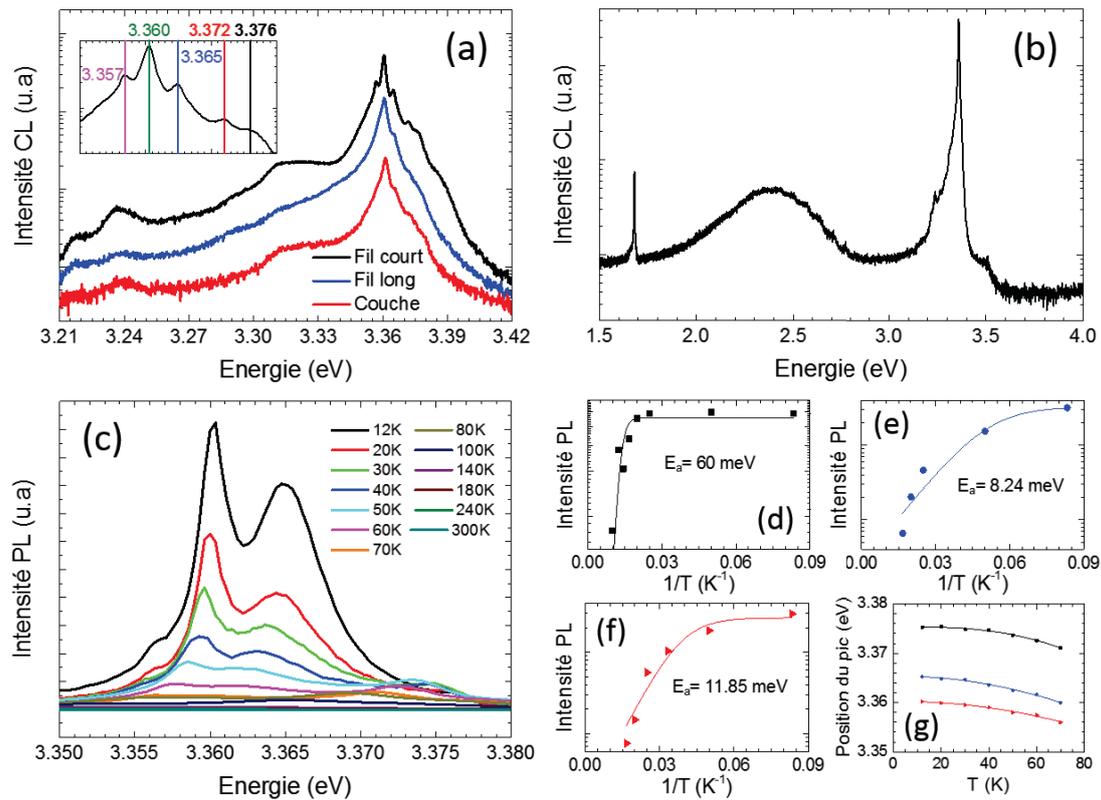


FIGURE 4.15 – (a) Spectres de cathodoluminescence basse température (5 K) localisés sur différentes structures : nanofils courts, nanofils longs et zone inter-fils. Le réseau utilisé est de 1800 traits/mm, la tension d'accélération est fixée à 5 kV et le diamètre du spot est inférieur à 10 nm. Insert : zoom sur la partie excitonique du spectre obtenu sur fils longs. (b) Spectre de cathodoluminescence basse température (5 K) non localisé (mesure d'ensemble). Le réseau utilisé est de 600 traits/mm. (c) Spectres de photoluminescence obtenus à différentes températures sur une zone caractérisée par une forte densité de nanofils à haut rapport de forme (fils longs). (d)-(f) Ajustements de type Arrhenius donnant les énergies d'activation des raies mesurées à 3.376, 3.365 et 3.360 eV, respectivement. (g) Évolution de la position de ces mêmes pics avec la température.

rales comme révélé par microscopie électronique en transmission. Afin de confirmer la pertinence de cette approche au regard de l'intégration des nanofils obtenus dans des dispositifs à base de ZnO, il est nécessaire d'étudier la qualité optique de ces derniers. On note que si les méthodes d'élaboration de nanofils de ZnO par recuit haute température semble aujourd'hui encore trop peu maîtrisées pour obtenir des tapis répondant aux exigences des cellules solaires à colorant ou de type absorbeur extrêmement fin, elles semblent particulièrement adaptés à la réalisation de dispositifs de type capteurs d'ADN, autre thématique développée au sein du LMGP, dans lequel les nanofils sont utilisés après avoir été dispersés sur un substrat [292, 293].

Les spectres de photoluminescence et cathodoluminescence collectés sur différentes nanostructures élaborées par recuit haute température sont présentés Fig. 4.15. Dans un premier temps, des spectres ponctuels ont été collectés aux énergies associées au bord de bande par cathodoluminescence de manière à étudier localement les propriétés des structures (voir Fig. 4.15 (a)). Deux types de nanofils ont été analysés à savoir des nanofils courts correspondant à un état de croissance peu avancé et des nanofils longs correspondant à un état de croissance avancé. A titre comparatif, des mesures ont également été réalisées sur la fine couche d'oxyde de zinc formant la zone inter-fils. Les spectres obtenus sont similairement structurés et les trois zones sondées sont donc équivalentes d'un point de vue spectroscopique. Les légères différences observées, no-

tamment des effets liés à l'intensité de collection, sont à mettre en relation avec la quantité de matière sondée. De fait, seul les fils courts, qui présentent la particularité d'être remarquablement droits, permettent de sonder une quantité de matière importante. La similitude observée entre la signature optique de la couche d'amorce et celle des fils élaborés à partir de cette dernière permet de conclure que la structure cristalline de l'oxyde de zinc n'est pas perturbée par le changement de forme associé aux procédé de croissance par recuit.

La partie bord de bande des spectres est composée de 5 pics respectivement positionnés à 3.3761, 3.3719, 3.3649, 3.3605 et 3.3568 eV. Le premier résulte de la convolution des raies associées aux excitons libres transverses et longitudinaux. Le second est attribué à une transition de type donneur ionisé (D^+X). Typiquement, on pense à la raie I_0 associée dans la littérature à la présence d'atomes d'aluminium dans les structures étudiées (voir Tab. 4.1 en section 4.1.1). Enfin, les pics 3, 4 et 5 sont la signature d'excitons liés à des donneurs neutres (D^0X). Des atomes d'aluminium, de gallium ou d'indium pourraient être impliqués ici. Les raies observables aux plus basses énergies sont les premières et deuxième répliques phonons des transitions discutées ci-dessus. On note qu'aucun signal fort n'est mesuré autour de 3.325 eV et il est donc peu probable que les fils étudiés ici soient fortement traversés par des fautes d'empilement de type I_1 . Cette observation répond à la problématique soulevée par analyse MET en section 2.3.1 et il peut donc être conclu que seule la basse des fils serait susceptible d'être impactée par ce type de défauts. Par ailleurs, une comparaison directe avec les spectres présentés Fig. 4.12 conduit à penser que les fils étudiés ici sont de polarité oxygène. Cependant, les deux techniques de croissance étant très éloignées, cette hypothèse reste à être confirmée.

Par ailleurs, le spectre de cathodoluminescence présenté Fig. 4.15 (b) et obtenu sur un ensemble de nanofils présentant un rapport de forme élevé montre que ces structures présentent une qualité optique importante. De fait, le rapport d'intensité entre la partie bord de bande et visible du spectre dépasse les 60. Ainsi, les nanofils élaborés par recuit haute température présentent une qualité optique supérieure à celle des nanofils obtenus en bain chimique selon la procédure classique et pour lesquels la luminescence visible est importante (voir section 4.3.1). Par ailleurs, et conformément à ce qui été observé jusqu'ici, le passage par une phase haute température mène à une structuration de la bande verte observée dans la partie visible du spectre.

Pour étudier plus en détail les propriétés des raies répertoriées dans le bord de bande, une étude en température par photoluminescence à été réalisée. A 12 K, les données sont cohérentes avec celles obtenues par cathodoluminescence à 5 K (voir Fig. 4.15 (c)). Cependant, l'écart de 8 K entre les deux températures de mesure mène à une moins bonne résolution des raies. Typiquement, la raie à 3.3719 eV est perdue et celles mesurées à respectivement 3.3761 et 3.3568 deviennent difficilement dissociables. Les ajustements de type Arrhenius présentés Fig. 4.15 (d) à (f) permettent de remonter aux énergies d'activation des pics mesurés à 3.376, 3.365 et 3.360 eV, respectivement. Au vue de ces ajustements (allure des courbes + énergies obtenues), les assignement proposés au paragraphe précédent sont confirmées : la raie à 3.376 eV est liée à la recombinaison des excitons libres, la raie à 3.365 eV est la signature d'une transitions de type D^+X et la raie à 3.360 eV est associée à la présence d'excitons liés à des donneurs neutres. Cependant, la qualité des ajustements ne permet malheureusement pas d'aller plus loin dans l'assignation. Les mêmes constats peuvent être faits à partir de l'analyse de la position des pics en fonction de la température (voir Fig. 4.15 (g)).

On note qu'il est ici intéressant de tester les différentes formules proposées pour l'ajustement de l'évolution de la bande interdite d'un matériaux avec la température (*i.e.* modèles de Varshni, Bose-Eintein et Pässler définis en section 4.1.2). Les courbes obtenues sont présentées Fig. 4.16. L'ensemble des ajustements présentent un coefficient de détermination supérieur à 99% pour des valeur d'énergie de bande interdites autour de 3.375 eV. Il peut donc être conclu qu'à notre

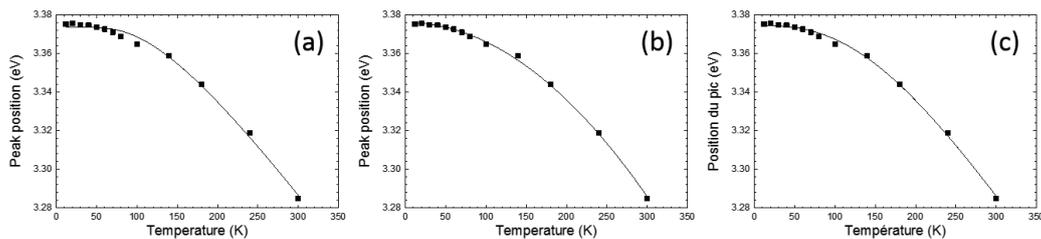


FIGURE 4.16 – Ajustement de l'évolution de la bande interdite du ZnO avec la température selon le modèle (a) de Bose-Einstein, (b) de Varshni et (c) de Pssler.

degré de précision expérimental, il est possible d'utiliser l'une ou l'autre des formules de manière équivalente.

Conclusion

Les différentes études spectroscopiques présentées dans ce chapitre nous ont permis de mieux comprendre les propriétés physiques des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par voie chimie liquide et procédés annexes.

Ainsi, il a pu être montré que nos couches d'amorces de ZnO élaborées par processus de trempage présentent une bonne qualité cristalline malgré la présence de défauts structuraux étendus en leur sein. Ces derniers sont responsables d'une intense raie d'émission observée entre 3.316 et 3.333 eV à basse température (12 K) et fortement couplée aux phonon du réseau. L'intensité relative de cette dernière par rapport au pic excitonique mesuré autour de 3.370 eV (excitons libres et liés) est profondément dépendante de la morphologie de la couche étudiée : le rapport I_{FX}/I_{RE} augmente fortement avec le diamètre moyen des nanoparticules composant la couche et les joints de grains jouent donc un rôle majeur dans cette luminescence. Au regard des résultats publiés dans la littérature et en couplant une étude par photoluminescence poussée à des images MET haute résolution et des cartographies obtenues par cathodoluminescence il a pu être proposé que la raie associée aux défauts structuraux étendus serait la convolution de trois contribution majoritaires. Aux hautes énergies (3.333 eV), on trouve la contribution des défauts engendrés par la reconstruction des surfaces libres. L'énergie d'activation de la raie associée, conventionnellement nommée raie Y_0 , est dépendante de l'atmosphère de recuit utilisée et sa valeur varie de 9.31 à 12.0 meV dans le cadre des travaux présentés ici. Entre 3.320 et 3.329 eV, le signal observé serait associé à la présence de fautes d'empilement de type I_1 traversant de part en part les nanoparticules composant les couches. La densité de ces fautes d'empilement serait liée au degré de coalescence des couches. De fait, l'intensité de la raie mesurée entre 3.320 et 3.329 eV augmente lorsque les couches sont recuites à haute température et présentent donc une morphologie plus compacte. Enfin, aux basses énergies (entre 3.315 et 3.320 eV), une faible contribution associée à la présence de joints de grains contraints (*i.e.* de joints de grains liés à des effets de coalescence entre deux nanoparticules désorientées) est observée. Typiquement, ce type de joints de grains pourraient être à l'origine de la création de fautes d'empilement de type I_2 faiblement étendues.

Par ailleurs, nous avons vu en deuxième partie de chapitre que les nanofils de ZnO déposés en bain chimique présentent une moins bonne qualité optique que les couches. De fait, une large bande visible centrée autour de 2.0 eV est observée. Cependant, il a également été montré dans ce chapitre que l'application d'une procédure de recuit permet d'augmenter drastiquement l'intensité du bord de bande. Typiquement, le rapport $I_{BDB}/I_{visible}$ est égal à 10.47 dans le cas

optimal ou les nanofils sont recuit à 300°C sous flux d'oxygène. Les surfaces des nanofils sont attendues être en grande partie responsables dans la luminescence observée dans le visible. De fait, les spectres localisés au centre des structures et réalisés par cathodoluminescence montrent un bord de bande extrêmement intense et structuré. L'analyse de ce dernier nous a permis de montrer que l'utilisation de techniques spectroscopiques permet *a priori* d'étudier la polarité des structures. Typiquement, une raie spécifique centrée autour de 3.362 eV est observée sur les spectres associés aux nanofils de polarité oxygène. De plus, ces derniers présentent un bord de bande bien plus structuré que celui des spectres associés aux nanofils de polarité zinc. Les différences sont vraisemblablement à relier aux mécanismes de croissance de l'oxyde de zinc en bain chimique qui seraient alors dépendants de la polarité de ces derniers. On note pour finir qu'il a été montré en fin de chapitre que les nanofils élaborés par recuit haute température à partir de gels obtenus par processus de trempage présentent une excellente qualité optique, plus proche de celle des couches déposées par ce même procédé que de celle des nanofils déposés en bain chimique.

Pour finir, il est important de souligner qu'une bande verte extrêmement structurée et centrée autour de 2.3 eV a été observée tout au long du chapitre pour les échantillons recuits à haute température (900°C). Cette dernière, reliée à la présence d'impuretés au cœur du matériau, est caractérisée par un fort couplage aux phonons (le facteur de Huang-Rhys associé est compris entre 6.9 et 7.4 dans le cadre de cette étude). Grâce à un faisceau de preuves fortes, nous avons pu proposer que cette luminescence verte est susceptible d'être attribuée à la présence d'atomes de cuivre ou de lacunes d'oxygène au sein de nos structures.

Chapitre 5

Étude par rayonnement Synchrotron

L'utilisation des techniques de caractérisation par rayonnement synchrotron permet de sonder la matière dans un degré de précision inatteignable en laboratoire. Ainsi, l'étude entreprise ici a pour ambition de répondre aux questions fondamentales liées à la croissance de nanostructures d'oxyde de zinc en bain chimique soulevées aux chapitres précédents (et notamment au Chapitre III). Typiquement, à l'aide d'un montage adapté, il est possible de suivre l'évolution *in situ* des dimensions des nanofils en fonction du temps de croissance. Par ailleurs, il est également possible de mesurer la polarité de nanostructures à grande échelle (mesure statistique sur un ensemble de nanoparticules ou de nanofils) et de répondre aux problématiques associées aux reconstructions de surface.

Le projet, financé par la fondation Nanosciences à travers la chaire d'excellence de Dillon Fong, est porté par Hubert Renevier et Valentina Cantelli qui ont réalisé l'ensemble des simulations nécessaires au traitement des données. Par voie de conséquence, l'objectif de ce chapitre n'est pas d'entrer dans les détails de la théorie associée au rayonnement synchrotron mais de présenter l'apport des résultats obtenus au regard des problématiques abordées dans ce manuscrit. Dans une première partie, une approche intuitive des techniques utilisées sera néanmoins proposée. Par suite, les premiers résultats d'expériences *in situ* seront présentés. Enfin, une étude plus spécifique liée aux problématiques de polarité sera développée.

Sommaire

5.1	Pré-requis	114
5.1.1	Le rayonnement synchrotron	114
5.1.2	Les interactions rayonnements matière	115
5.1.3	Études de surfaces : l'incidence rasante	117
5.2	Mesures <i>in situ</i> : croissance	122
5.2.1	Cellules de croissance	122
5.2.2	Étude par GISAXS	123
5.2.3	GIXD ESRF	127
5.3	Mesures <i>ex-situ</i> : polarité	131
5.3.1	Principe de la méthode	131
5.3.2	Résultats	132

5.1 Pré-requis

5.1.1 Le rayonnement synchrotron

Les techniques de caractérisation par rayonnement synchrotron sont basées sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X d'une brillance exceptionnelle (jusqu'à 10^{12} fois la brillance d'un tube DRX classique) permettant de sonder finement la matière. Le dispositif expérimental est composé d'un injecteur dans lequel les électrons sont extraits et accélérés jusqu'à quelques GeV et d'un anneau de stockage qui comporte des parties linéaires destinées à maintenir l'énergie des électrons à travers le passage par des cavités accélératrices et des éléments magnétiques destinés à modifier la trajectoire des particules (voir Fig. 5.1). Il existe deux types d'éléments de déviation :

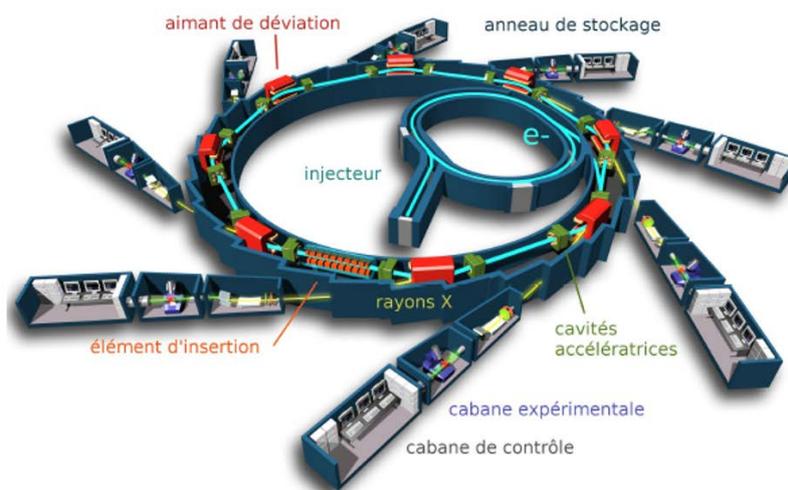


FIGURE 5.1 – Schéma de principe du synchrotron SOLEIL (Paris). Les électrons sont extraits et injectés dans un premier anneau où ils sont accélérés jusqu'à l'énergie désirée. Ils passent ensuite dans un second anneau, dit anneau de stockage, composé de cavités accélératrices (maintien de l'énergie du faisceau) et d'éléments de déviation (modification de la trajectoire des électrons). Le rayonnement électromagnétique émis lors de la déviation du faisceau est récupéré sur les lignes expérimentales, composées de la succession d'une cabane optique, d'une cabane expérimentale et d'une cabane de contrôle. D'après C. Leclere [294].

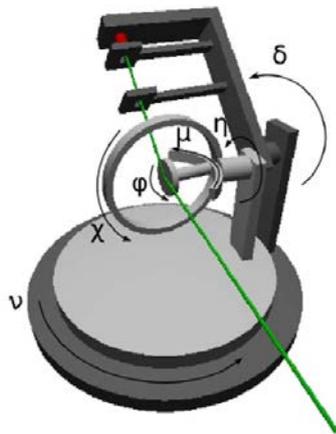


FIGURE 5.2 – Schéma de principe du diffractomètre de type Euler utilisé sur BM02. Les cercles (χ , ϕ et η), ν et (δ , μ) permettent respectivement de contrôler la position de l'échantillon, l'angle d'incidence et l'angle de détection.

- les éléments d'insertion (onduleurs et wigglers) qui sont composés d'une suite d'aimants imposant une trajectoire oscillatoire aux électrons produisant ainsi le rayonnement synchrotron
- les aimants de déviation qui génèrent un champ magnétique intense et constant qui vient courber la trajectoire des électrons

Les lignes expérimentales sont placées tangentiellement aux éléments de déviation et permettent donc de récupérer le rayonnement électromagnétique émis. Sur chaque ligne, on retrouve une cabane optique dédiée à la mise en forme du faisceau et une cabane expérimentale dans laquelle est placé le matériau à étudier. Les expérimentateurs conduisent l'expérience à partir de la cabane de contrôle. On note que le rayonnement synchrotron est généralement caractérisé par sa brillance. En notant BW la bande passante, cette grandeur est définie comme suit :

$$brillance = \frac{\textit{photons}}{\textit{second.mrad}^2.\textit{mm}^2.0.1\%BW} \quad (5.1)$$

Dans la cabane expérimentale, la position de l'échantillon par rapport aux rayons X est généralement contrôlée par un diffractomètre à 6 cercles (en géométrie de type Euler). Typiquement, sur la ligne BM02 de l'ESRF, le diffractomètre est composé de trois cercles motorisés permettant de contrôler la position de l'échantillon (χ , ϕ et η), d'un cercle motorisé permettant de fixer l'angle d'incidence (μ) et de deux cercles motorisés supplémentaires permettant de fixer l'angle de détection (ν et δ) (voir Fig. 5.2).

5.1.2 Les interactions rayonnements matière

Les interactions rayonnement/matière peuvent être classées en deux grandes catégories à savoir les processus d'absorption, dans lesquels l'énergie du faisceau incident provoque une transition électronique, et les processus de diffusion, dans lesquels le rayonnement incident interagit avec la matière de façon élastique (sans perte d'énergie) ou inélastique (faible perte d'énergie par ionisation). Pour la grande majorité, les techniques de caractérisation par rayonnement synchrotron s'appuient sur les processus de diffusion élastiques (*i.e.* diffusion Thomson) auxquels nous allons nous intéresser plus particulièrement dans les paragraphes suivants.

Interaction avec un atome unique

Les lois d'interaction entre une onde électromagnétique incidente et un atome du réseau cristallin permettent de définir la fonction d'onde diffusée par ce même atome. Par convention,

la fonction d'onde incidente, $\psi_i(\vec{r}, t)$, est définie par :

$$\psi_i(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_0)} \quad (5.2)$$

avec A l'amplitude de l'onde
 ω sa pulsation
 \vec{k}_i son vecteur d'onde
 φ_0 sa phase (par convention prise égale à 0)

La fonction d'onde diffusée $\psi_f(\vec{r}, t)$, caractérisée par son vecteur d'onde \vec{k}_f , est alors donnée par :

$$\psi_f(\vec{r}, t) = \psi_i(\vec{r}, t) f(\vec{Q}) \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot D}}{D} \quad (5.3)$$

Dans cette équation, $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ représente un vecteur de l'espace réciproque et D la distance entre l'atome diffuseur et le point de mesure. Le terme $f(\vec{Q})$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome considéré. Il est une mesure du pouvoir de diffusion d'une onde par un atome et est donné par la transformée de Fourier¹ de la densité électronique de ce dernier selon la formule :

$$f(\vec{Q}) = \iiint \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (5.4)$$

Interaction avec un réseau

Le cas de cristaux ou de nano-objets est plus compliqué que celui d'une interaction unique puisque ces derniers sont composés d'une maille élémentaire dont le motif est répété par des relations de symétrie dans les 3 directions de l'espace direct. Si l'on définit la position d'une maille par \vec{R}_n et que l'on considère que les atomes qu'elle contient occupent les positions \vec{r}_j par rapport à son origine, l'amplitude de diffusion de l'onde électromagnétique devient :

$$F^{cristal}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}_j} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} \quad (5.5)$$

Dans cette équation, la première somme représente la contribution d'une maille élémentaire et la seconde correspond à la sommation sur l'ensemble des mailles. En accord avec le concept de réseau réciproque, il est ici clairement démontré que les conditions d'interférences positives ne sont possibles que lorsque $\vec{Q} \cdot \vec{R}_n = 2\pi \cdot n$, avec n un entier. Lorsque ces conditions sont vérifiées, on parle de diffraction. On note que le premier terme de l'équation 5.5, appelé facteur de structure et noté $F(\vec{Q})$, contient l'ensemble des vecteurs de diffusions qui participent à la diffraction. Il caractérise l'amplitude de diffusion d'une maille qui s'écrit alors :

$$I(\vec{r}) \propto |F(\vec{Q})|^2 \quad (5.6)$$

1. On rappelle qu'une transformée de Fourier est une opération qui transforme une fonction intégrable sur \mathbb{R} en une seconde fonction décrivant le spectre fréquentiel de cette dernière. C'est donc une manière alternative de voir le monde, non en terme de vecteurs position mais en terme de vecteurs d'onde.

En se plaçant dans les conventions généralement utilisées en cristallographie, la notion de transformée de Fourier permet de décrire le réseau réciproque : un point \vec{Q} du réseau réciproque représente une onde d'équation $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$ dans l'espace réel. Par convention, les vecteurs des réseaux directs et réciproques sont respectivement notés :

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

et $\vec{Q} = k\vec{a}^* + h\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

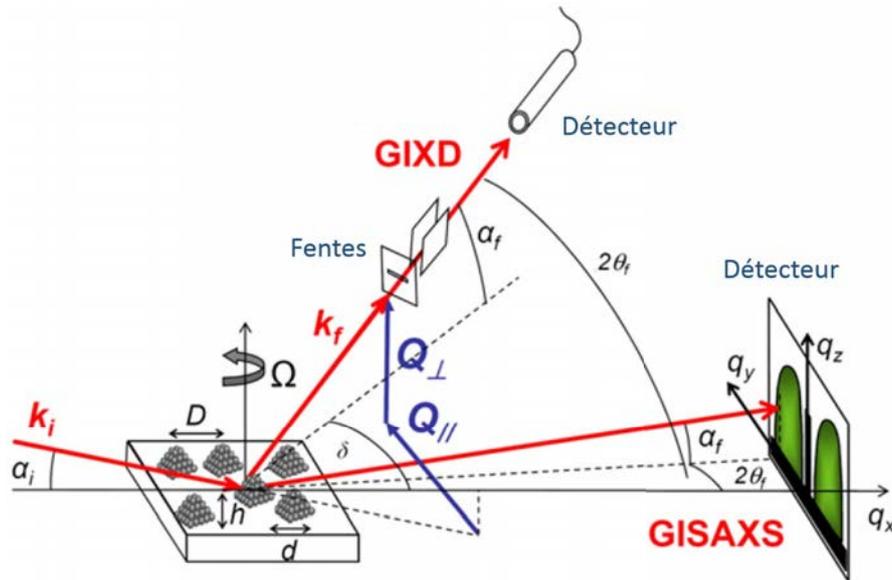


FIGURE 5.3 – Schéma de principe d'études en incidence rasante à faibles angles (GISAXS) et grands angles (GIXD). Le faisceau incident, caractérisé par son vecteur d'onde \vec{k}_i , fait un angle α_i avec la surface de l'échantillon. L'intensité diffusée est mesurée en fonction des angles $2\theta_f$ et α_f qui décrivent la variation angulaire entre les vecteurs d'onde des faisceaux directs et diffusés respectivement dans le plan et hors du plan. Le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ se décompose conventionnellement en deux composantes : \vec{Q}_{\perp} et \vec{Q}_{\parallel} . C'est l'ordre de grandeur de la norme du vecteur de diffusion qui définit la technique utilisée. Lorsque l'ensemble des angles définis ci-dessus, et en particulier θ_f , sont inférieurs à quelques degrés, les distances étudiées dans l'espace direct sont grandes et les phénomènes de diffraction ne sont donc pas observés. On étudie alors plus spécifiquement les caractéristiques d'îlots présents en surface (géométrie, taille, maillage...) : on parle de GISAXS. Lorsque la norme du vecteur de diffusion devient importante (*i.e.* θ_f dépasse la dizaine de degrés), on sonde des distances de l'ordre interatomique dans l'espace direct. On étudie donc plus spécifiquement les propriétés morphologiques et structurales de la surface du matériau : on parle de GIXD.

On note que dans le cas de systèmes composés de plusieurs types d'atomes, il faut prendre en compte le fait que les facteurs de diffusion atomiques sont variables. Par exemple, pour ZnO, en considérant la position des atomes d'oxygène et de zinc dans la maille élémentaire, on a :

$$F_{Zn}(\vec{Q}) = \sum_j^{Zn} f_{Zn} e^{2i\pi(x_i h + y_j k + z_j l)} = f_{Zn} (1 + e^{2i\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)}) \quad (5.7)$$

$$F_O(\vec{Q}) = \sum_j^O f_O e^{2i\pi(x_i h + y_j k + z_j l)} = f_O e^{2i\pi ul} (1 + e^{2i\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)}) \quad (5.8)$$

et donc :

$$F(\vec{Q}) = F_{Zn}(\vec{Q}) + F_O(\vec{Q}) \quad (5.9)$$

Dans ces expressions, le terme de phase est la signature du décalage entre les deux réseaux hexagonaux interpénétrés caractérisant la structure wurtzite du ZnO (voir Chapitre I).

5.1.3 Études de surfaces : l'incidence rasante

Afin d'étudier les caractéristiques d'une surface, il est nécessaire de se placer en incidence rasante, *i.e.* dans une configuration telle que le rayonnement incident soit proche de l'angle critique en deçà duquel la réflexion est totale. Dans cette géométrie, présentée Fig. 5.3, la contribution au

signal émanant du cœur du matériau est minimisée au profit du signal de surface. En contrepartie, les phénomènes de réfraction ne sont plus négligeables et doivent donc être pris en compte dans les simulations. On note que dans le cadre des travaux présentés ici, deux techniques d'incidence rasante ont été utilisées à savoir les techniques GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) et GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) qui seront donc plus spécifiquement développées par la suite.

Principes généraux

Dans le cas d'analyses par rayons X, l'indice de réfraction d'un milieu (légèrement inférieur à l'unité) est donné par $n = 1 - \delta + i\beta$ avec :

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{N_a \sum_i (Z_i - f'_i)}{\sum_i A_i} \rho \lambda^2 \quad (5.10) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{2\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{N_a \sum_i (f''_i)}{\sum_i A_i} \rho \lambda^2 = \mu \frac{\lambda}{4\pi} \quad (5.11)$$

Dans ces équations, N_a est le nombre d'Avogadro, λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, ρ et μ sont respectivement la masse volumique et le coefficient d'absorption linéaire du matériau, Z_i et A_i sont respectivement le numéro atomique et le facteur de diffusion atomique des différents atomes et f'_i et f''_i sont respectivement les parties réelles (dispersion) et imaginaires (absorption) du facteur de diffusion anormale (voir section 5.3).

Du fait de la réfraction, le faisceau transmis est légèrement dévié en direction de la surface. En deçà de l'angle critique noté α_c , il est totalement réfléchi et seule une onde évanescente, déclinant sur quelques dizaines d'angströms, est présente sous la surface. A l'inverse, lorsque $\alpha_i > \alpha_c$, une partie du rayonnement va être transmise dans le cœur du matériau. On note les ordres de grandeur typiques : $\delta \sim 10^{-5}$, $\beta \sim 10^{-6}$ et $\alpha_c \sim 0.1 - 0.5^\circ$. Par ailleurs, les phénomènes discutés ici se reproduisent lorsque le faisceau quitte le matériau. Par convention, on note l'angle de sortie α_f .

Il est possible de contrôler la profondeur de pénétration A du faisceau (*i.e.* l'épaisseur sondée) ainsi que les coefficients de transmission $T_{i,f}$ et de réflexion $R_{i,f}$ de ce dernier à travers les angles d'incidence et de sortie (fixés par l'utilisateur). De fait, pour des petits angles, en posant :

$$A_{i,f} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\alpha_{i,f}^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_{i,f}^2 - \alpha_c^2 \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

$$B_{i,f} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{(\alpha_{i,f}^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_c^2 - \alpha_{i,f}^2 \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

on a :

$$A = \frac{\lambda}{4\pi(B_i + B_f)} \quad (5.14)$$

$$T_{i,f} = \frac{4\alpha_{i,f}^2}{\alpha_{i,f}^2 + 2\alpha_{i,f}A_{i,f} + A_{i,f}^2 + B_{i,f}^2} \quad (5.15) \quad R_{i,f} = \frac{\alpha_{i,f}^2 - 2\alpha_{i,f}A_{i,f} + A_{i,f}^2 + B_{i,f}^2}{\alpha_{i,f}^2 + 2\alpha_{i,f}A_{i,f} + A_{i,f}^2 + B_{i,f}^2} \quad (5.16)$$

Les mesures GISAXS

Comme discuté précédemment, les techniques GISAXS sont basées sur une géométrie particulière pour laquelle l'ensemble des angles considérés sont inférieurs à quelques degrés (*i.e.* la norme du vecteur de diffusion est faible et l'intensité diffusée est mesurée autour de l'origine de l'espace réciproque). On a alors, avec $k_0 = 2\pi/\lambda$:

$$\begin{cases} q_x \simeq 0 & (\text{courbure de la sphère d'Ewald négligeable}) \\ q_y \simeq k_0 \sin(2\theta) \simeq k_0 2\theta \\ q_z \simeq k_0 \alpha_f \end{cases} \quad (5.17)$$

Dans cette configuration, les phénomènes de diffraction deviennent inaccessibles et les interférences proviennent d'éventuelles in-homogénéités de la densité électronique en surface. Typiquement ces dernières peuvent être liées à la présence d'îlots. Dans ce cas, le facteur de forme devient la transformée de Fourier de la morphologie de ces îlots moyennée sur leur distribution en taille et le facteur de structure, défini comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de paire,² traduit les effets d'interférences entre ces derniers. Les contributions de chacun de ces deux facteurs à l'intensité diffusée sont respectivement appelées élément de base ($F(\vec{Q})$) et fonction d'interférence (notée $S(\vec{Q})$).

Il est important de noter que du fait des mécanismes d'interaction particuliers entre facteur de forme et facteur de structure, l'intensité diffusée dans les processus GISAXS est donnée par la somme d'un terme cohérent et d'un terme diffus selon :

$$I(\vec{Q}) = \left| \overline{F(\vec{Q})} \right|^2 \times S(\vec{Q}) + \sum_m \Phi_m(\vec{Q}) \times e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m} \quad (5.18)$$

Dans cette équation, $\Phi_m(\vec{Q})$ est une mesure de la corrélation entre les amplitudes de diffraction de deux îlots séparés d'un vecteur \vec{r}_m (voir les références [295] et [296]). Dans l'approximation de faible dispersion de taille et forme, et en posant le fait qu'il n'y a pas de dispersion locale à l'échelle de la longueur de cohérence du faisceau, on obtient la formule simplifiée :

$$I(\vec{Q}) \approx \left| \overline{F(\vec{Q})} \right|^2 \times S(\vec{Q}_{\parallel}) \quad (5.19)$$

Définir le facteur de forme dans les techniques GISAXS n'est pas trivial du fait des multiples effets de réfraction entre le rayonnement incident et les structures en surface. Typiquement, l'intensité diffusée selon q_Z est la somme de plusieurs contributions. Dans l'approximation de l'onde distordue³ seules quatre de ces contributions, illustrées Fig. 5.4, sont prises en compte. On note que chaque terme doit être pondéré par les coefficients de réflexion associés ($R_{i,f}$, voir Equ. 5.16). Le facteur de forme s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} F(\vec{Q}_{\parallel}, k_i^Z, k_f^Z) &= F(\vec{Q}_{\parallel}, q_{fZ} - q_{iz}) + R_i F(\vec{Q}_{\parallel}, q_{fZ} + q_{iz}) \\ &\quad + R_f F(\vec{Q}_{\parallel}, -q_{fZ} - q_{iz}) + R_i R_f F(\vec{Q}_{\parallel}, -q_{fZ} + q_{iz}) \end{aligned} \quad (5.20)$$

En pratique, les résultats obtenus par analyse GISAXS doivent être comparés à la simulation pour aboutir à des conclusions. Typiquement, le logiciel libre d'accès IsGISAXS développé à l'Institut des NanoSciences de Paris peut être utilisé pour effectuer le traitement des données.

2. De manière simple, la fonction d'autocorrélation de paire définit la probabilité que deux îlots soient séparés par un vecteur donné. Sa transformée de Fourier, toujours donnée relativement à la position latérale des îlots, est donnée par :

$$\vec{Q}_{\parallel} = 1 + \rho_S \int [g(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

3. DWBA (Distorted-Wave Born Approximation). C'est l'approximation couramment utilisée pour les calculs d'intensité diffusée dans les expériences réalisées en configuration GISAXS. On note que l'utilisation de rayons X facilite les approximations puisque ces derniers interagissent faiblement avec la matière (contrairement au cas de la diffusion électronique par exemple).

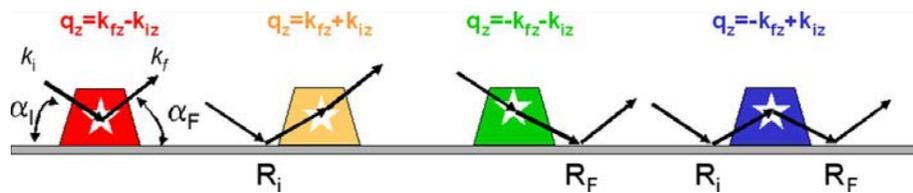


FIGURE 5.4 – Illustration des processus de diffusion multiples pris en compte dans l’approximation de l’onde distordue (DWBA).

La figure Fig. 5.5 présente des exemples de simulations réalisées à partir de ce logiciel et permettant d’illustrer la formule donnée Equ. 5.19. Par ailleurs, un exemple de cas réel pour lequel la comparaison entre cliché expérimental et théorique permet de définir complètement le système étudié est présenté Fig. 5.6.

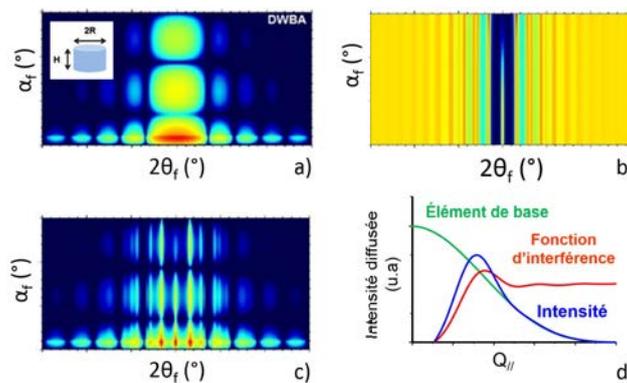


FIGURE 5.5 – Simulation numérique à l’aide du logiciel IsGISAXS (a) de l’élément de base associé à un îlot de type cylindrique de rayon $R=5$ nm et de rapport de forme (*i.e.* rapport hauteur sur diamètre) $RH=0.5$ et (b) de la fonction d’interférence associée à une répartition en surface de ces structures de type hexagonale pour laquelle les cylindres sont séparés de 20 nm. (c) L’intensité totale diffusée est obtenue par multiplication de (a) et (b) selon la formule présentée Equ. 5.19. (d) Illustration schématique de ce type d’opération à α_f donné (*i.e.* le long d’une ligne tracée horizontalement) pour un cas simple quelconque. D’après A. Meyer [297] et G. Renaud [296].

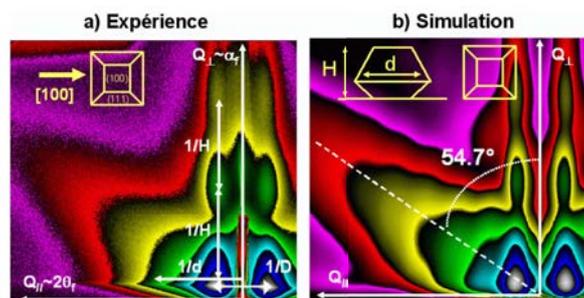


FIGURE 5.6 – (a) Image GISAXS obtenue lors de la croissance d’îlots de palladium sur substrat cristallin d’oxyde de magnésium par évaporation thermique sous ultra-vide ($T=650$ K). Le faisceau direct attendu à $\vec{Q}_\perp = \vec{Q}_\parallel = 0$ est stoppé par un élément d’arrêt (*i.e.* "beam stop"). (b) Simulation correspondante obtenue à l’aide du logiciel IsGISAXS. La simulation permet de conclure que les îlots sont de forme cubo-octaèdre tronquée et présentent les caractéristiques morphologiques moyennes suivantes : hauteur $h=7.9$ nm, diamètre $d=12.6$ nm. La distance inter-îlot est estimée à $D=21$ nm. On note que la présence d’une tige de diffusion inclinée de 54.7° par rapport à la normale est la signature du facettage associé aux nano-objets.

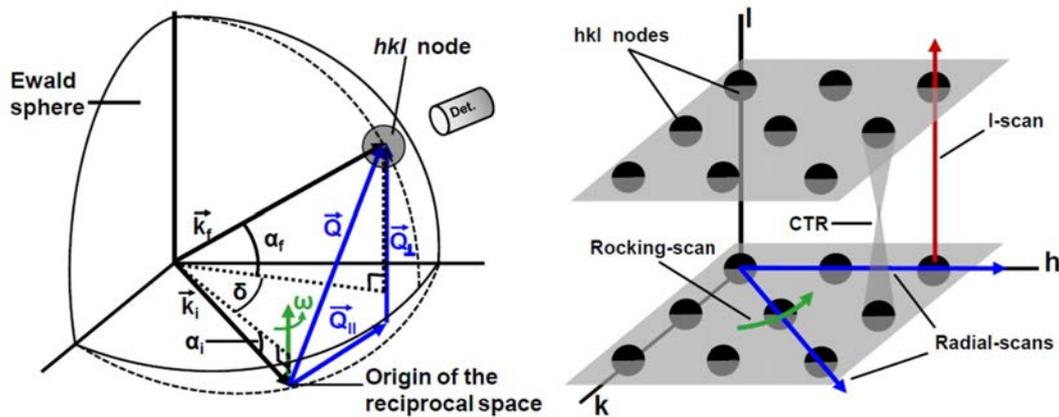


FIGURE 5.7 – (a) Construction de la sphère d’Ewald. La norme du vecteur d’onde incident \vec{k}_i (soit donc $2\pi/\lambda$) définit le rayon de la sphère et son extrémité l’origine du réseau réciproque. Seuls les nœuds (hkl) interceptant la sphère (en gris sur le schéma) sont en condition de diffraction. (b) Schéma représentant différents nœuds du réseau réciproque et une tige de troncature (CTR). Les flèches représentent les balayages du réseau réciproque typiquement effectués dans les expériences de type GIXD.

Les mesures GIXD

Les techniques GIXD sont également basées sur une géométrie en incidence rasante mais la détection se fait ici à grand Q , donnant accès aux phénomènes de diffraction et permettant ainsi d’étudier les propriétés cristallines d’un matériau. L’angle de sortie α_f étant fixé par le faisceau incident (et notamment par α_i), c’est typiquement sur l’angle $2\theta_f$ que l’on va jouer.

La construction introduite au cours du 20^{ième} siècle par le physicien Allemand Paul Peter Ewald et appelée sphère d’Ewald permet une visualisation intuitive des phénomènes de diffraction (voir Fig. 5.7 (a)). Le rayon de cette sphère est défini comme la norme du vecteur d’onde incident \vec{k}_i (soit donc $2\pi/\lambda$) dont l’extrémité marque l’origine de l’espace réciproque. Seuls les nœuds (hkl) interceptant la sphère d’Ewald satisfont la loi de Bragg. On note que ces derniers présentent une certaine extension spatiale du fait de la taille finie des objets diffractant. Pour placer un nœud en condition de diffraction, il est possible de faire varier ω (rotation de l’échantillon autour de l’axe vertical) ainsi que α_i et δ (position du détecteur).

La mesure de l’intensité diffractée dans l’espace réciproque peut être réalisée suivant différents axes donnant accès à des données complémentaires (voir Fig. 5.7 (b)). Ainsi, on définit conventionnellement :

- les *radial-scans*, qui consistent à scanner l’espace réciproque selon des directions radiales (*i.e.* le long de Q_{\parallel}). Ce type d’acquisition s’apparente à des mesures DRX classiques de type θ - 2θ avec $2\theta = \delta$ et $\theta = \omega - \omega_0$.
- les *l-scans*, qui répondent au même principe mais pour lesquels l’espace réciproque est sondé selon des directions verticales (*i.e.* le long de Q_{\perp}).
- les *rocking-curves*, qui sont réalisés en faisant tourner l’échantillon autour de l’axe perpendiculaire à sa surface (ω). Tous les autres moteurs étant fixes (mesures réalisées à $|\vec{Q}|$ constant), cette configuration est typiquement utilisée pour réaliser des acquisitions rapides sur une plage angulaire limitée afin de suivre l’évolution de la largeur à mi-hauteur associée au nœud d’intérêt.

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction observés est directement liée à la taille moyenne D des domaines de diffraction. En terme de variation de transfert de moment, la largeur

à mi-hauteur des *radial-scans*, *l-scans* et *rocking-scans* sont respectivement données par ΔQ_{\parallel} , ΔQ_{\perp} et $\Delta\omega$ avec :

$$\begin{cases} Q_{\parallel} \simeq (4\pi/\lambda)\sin(\delta/2) \\ Q_{\perp} \simeq (2\pi/\lambda)\sin(\delta/2) \\ \Delta\omega \simeq \sqrt{(\Delta Q/Q) + \Omega^2} \end{cases} \quad (\Omega \text{ le paramètre de mosaïcité}) \quad (5.21)$$

Une bonne approximation de la taille des domaines de diffraction est alors :

$$D_{radial} = \frac{2\pi}{\Delta Q_{\parallel}} \quad D_l = \frac{2\pi}{\Delta Q_{\perp}} \quad D_{rocking} = \frac{2\pi}{Q_{\parallel}\Delta\omega} \quad (5.22)$$

5.2 Mesures *in situ* : croissance

Comme évoqué en introduction, la finalité des mesures *in situ* présentées dans cette section est d'étudier en temps réel les mécanismes de nucléation et de croissance associés au dépôt de nanofils de ZnO par bain chimique.

Par rapport à une démarche plus classique qui serait d'étudier *ex situ* une série d'échantillons obtenus à divers temps de croissance, une analyse en temps réel permet de gagner en cohérence. De fait, les différents points de mesure correspondent à un même échantillon et les écarts liés à d'éventuels problèmes de reproductibilité sont donc évités. Par ailleurs, les étapes associées à la nucléation et aux premiers instants de croissance sont difficilement accessibles via une étude *ex situ*. Enfin, et ce point est sans doute le plus critique des trois, certains phénomènes ne peuvent être observés *ex situ* puisque l'échantillon n'est alors plus immergé dans le milieu réactionnel.

On note que l'ensemble des croissances étudiées par rayonnement synchrotron ont été réalisées sur monocristaux d'oxyde de zinc. De fait, cette procédure permet d'obtenir des structures suffisamment ordonnées pour pouvoir être cohérentes. Typiquement, l'angle de désorientation moyen caractérisant les nanofils obtenus sur couche d'amorce est difficilement conciliable avec des mesures GIXD. Par ailleurs, utiliser des substrats massifs permet de contrôler la polarité des nanofils élaborés et donc d'étudier son impact sur les dynamiques de croissance.

5.2.1 Cellules de croissance

Le dispositif expérimental associé au dépôt de nanofils d'oxyde de zinc en bain chimique et classiquement utilisé en laboratoire n'est pas directement adaptable à une étude par rayonnement synchrotron. Un important travail en amont a donc du être réalisé pour concevoir un dispositif adapté. Deux cellules de croissance, présentées Fig. 5.8, ont ainsi été réalisées : l'une utilisée lors d'une première campagne de mesures en février 2013 et spécialement dédiée aux techniques GISAXS, l'autre utilisée lors d'une seconde campagne de mesures en mai 2014 pouvant servir tant pour des analyses GISAXS que pour des analyses GIXD. On note que la conception de la seconde cellule a bénéficié des retours d'expériences associés à l'utilisation de la première.

Les cellules sont réalisées en polyétheréthercétone (PEEK) et sont caractérisées par deux réservoirs de solution placés respectivement sur et sous l'échantillon. Le volume du réservoir supérieur a été augmenté entre les deux versions afin d'améliorer l'homogénéité de la solution autour de la zone de croissance. Afin de s'affranchir des phénomènes de contamination liés aux événements de nucléation homogène en solution, la surface de croissance est orientée vers le sol et l'échantillon est donc retenu à l'aide d'une pompe à vide. On note également que les cellules sont remplies à partir de leur réservoir inférieur à travers un orifice connecté via un tube flexible en téflon à une pipette graduée. Cette dernière est équipée d'un robinet et contient la solution

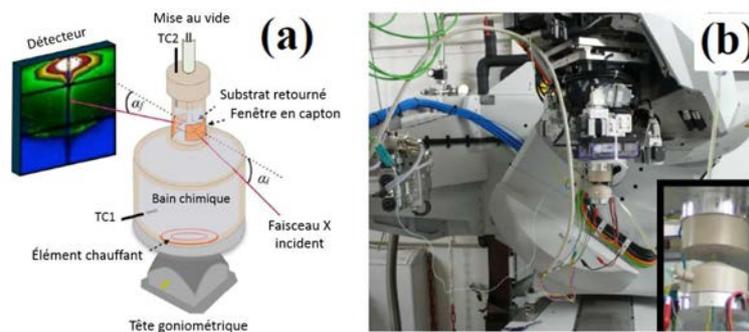


FIGURE 5.8 – Cellules de croissance conçues pour les mesures *in situ*. (a) Représentation schématique de la première cellule utilisée dans le cadre de la campagne de mesures GISAXS réalisée à l'APS en février 2013. (b) Photographies de la seconde cellule utilisée dans le cadre de la campagne de mesures GIRD réalisée à l'ESRF en mai 2014. Cette dernière est montée sur le tête goniométrique de la ligne D2AM-BM02 alors basculée à $\chi = -90^\circ$.

de croissance. La connexion est maintenue tout au long de la croissance afin d'assurer le renouvellement de la solution en cas d'évaporation.

Le faisceau de rayons X traverse le dispositif soit par l'intermédiaire de deux fenêtres en kapton (dans le cas de la première cellule) soit par l'intermédiaire d'une unique fenêtre en PEEK d'épaisseur $90\mu\text{m}$ (dans le cas de la seconde cellule). La seconde cellule permet donc d'accéder à l'ensemble des angles de diffusion dans le plan alors que la première est limitée par l'ouverture de 120° autorisée par les fenêtres en kapton. On note que le diamètre de la cellule au niveau des échantillons est réduit au maximum afin de limiter les phénomènes d'absorption du faisceau par la solution. Plus précisément, sa valeur est de respectivement 9.8 et 7.5mm.

5.2.2 Étude par GISAXS

Description de l'expérience

Comme discuté en section 5.1.3, les techniques d'analyse basées sur une géométrie de type GISAXS représentent un outil de choix pour l'étude des phases de nucléation et de premiers instants de croissance. Dans cette optique, une campagne de mesures sur 6 jours a été réalisée en février 2013 à l'Advance Photon Source⁴ sur la ligne 12ID-B. Les données sont collectées à l'aide d'un faisceau monochromatique de dimensions $150\mu\text{m}(\text{V}) * 1\text{mm}(\text{H})$ réglé à 14 keV. La cellule de croissance est montée sur une tête goniométrique (Huber) permettant un contrôle précis de la position latérale de l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau. L'intensité diffractée est collectée par un détecteur 2D de type Pilatus 2M placé à 3.6 m du dispositif expérimental. Dans cette configuration, la résolution expérimentale est de 0.003nm^{-1} et une acquisition 2D toute les 20 s est possible. La contribution du faisceau direct à $\vec{Q} = 0$ est entièrement absorbée par un arrêt vertical en aluminium. On note que des images SAXS⁵ en transmission sont également collectées afin de pouvoir soustraire aux résultats le fond de diffusion lié à la solution liquide.

On notera que la réalisation de mesures de type GISAXS ayant pour but de suivre le dépôt de nano-objets en bain chimique est un sujet extrêmement novateur. De fait, aucune étude de ce type n'a jusqu'à présent été reportée dans la littérature. Par voie de conséquence, des problèmes expérimentaux identifiés au cours des premiers tests et liés à notre milieu réactionnel très

4. L'APS fait partie de l'Argonne National Laboratory localisé à Chicago et constitue l'un des trois plus grands synchrotrons au monde avec SPring-8 au Japon et l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Europe (Grenoble).

5. SAXS pour Small Angle X-ray Scattering. La détection se fait autour du faisceau direct qui traverse la solution sans toucher la surface de l'échantillon. Le signal diffracté provient donc des objets présents en solution.

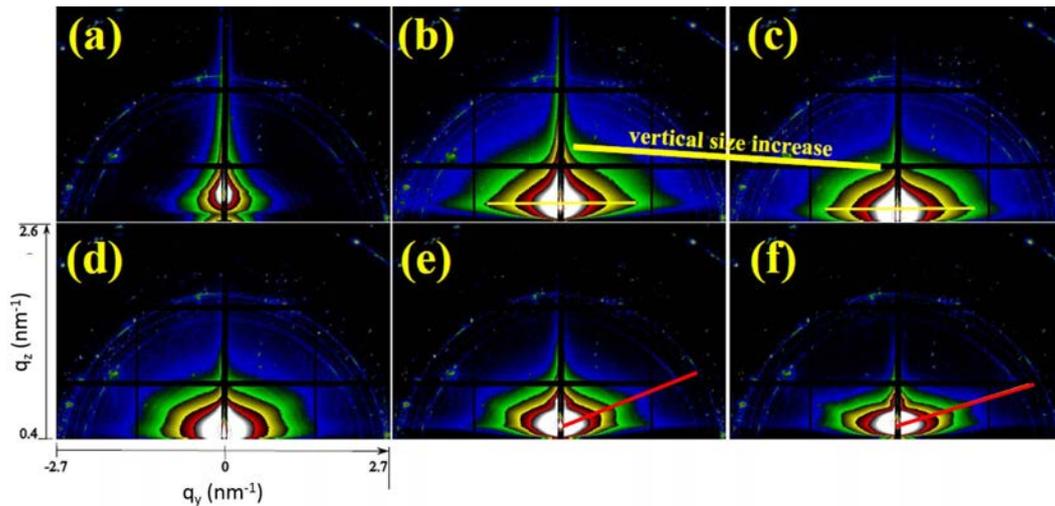


FIGURE 5.9 – Série temporelle d’images GISAXS 2D montrant l’évolution des dimensions caractéristiques de nano-objets élaborés par bain chimique. Les temps de croissance sont respectivement de (a) 0 (b) 15 (c) 20 (d) 25 (e) 30 et (f) 40 min.

spécifique ont dû être pris en charge. Notamment, aucune analyse quantitative le long de l’axe q_z n’a pu être réalisée à partir des données collectées à l’APS du fait de la trop forte instabilité physique des échantillons (système de maintien insuffisant à garantir un angle d’incidence strictement constant). Par ailleurs, le passage du faisceau dans la solution de croissance s’est révélé être plus perturbatif que prévu, notamment du fait de la forte brillance associée à la ligne 12ID-B. Les structures obtenues sont donc généralement assez inhomogènes sous le faisceau et un soin tout particulier doit être porté lors d’analyses complémentaires *ex situ* afin que la zone sondée soit représentative des données obtenus par GISAXS.

Résultats

Seuls les résultats associés au meilleur échantillon (*i.e.* montée en température bien contrôlée, stabilité importante, angle d’incidence optimisé...) sont ici reportés. Le substrat utilisé est un monocristal commercial de polarité oxygène. Le milieu de croissance est classique *i.e.* la concentration de la solution et la température de croissance sont respectivement de 0.03 mol/L et de 90°C. On note que la rampe de montée en température est importante : on atteint les 90°C en moins de 15 min.

Les cartographies 2D GISAXS associées sont présentées Fig. 5.9. On note que sur ces images, le bruit de fond obtenu par mesures SAXS a été linéairement soustrait. La géométrie non structurée autour de $\vec{Q} = 0$ exclue la possibilité d’une nucléation ordonnée dans laquelle les nucléus formeraient un réseau aux dimensions définies. La faible variation de l’angle d’incidence avec le temps de croissance observé Fig. 5.9 est attribuée aux phénomènes de dilatation thermique entre 0 et 15 min puis à l’apparition de phénomènes d’évaporation. De fait, la température de croissance choisie place la solution proche de son point d’ébullition et on observe la formation de bulles dans la cellule au cours de la croissance. Ces dernières vont interagir avec l’échantillon (et en particulier avec ses bords puisque la présence de parois crée un chemin privilégié de migration) et donc modifier légèrement sa position. La concentration de l’intensité autour de l’origine de l’espace réciproque tout au long de la croissance traduit l’augmentation dans l’espace réel de toutes les dimensions et est la signature d’un processus typique de nucléation-croissance-coalescence. La forte diminution de l’intensité de diffraction diffuse le long de l’axe q_z au cours des 20 premières minutes du dépôt (voir Fig. 5.9 (a) à (c)) est la signature d’un premier régime

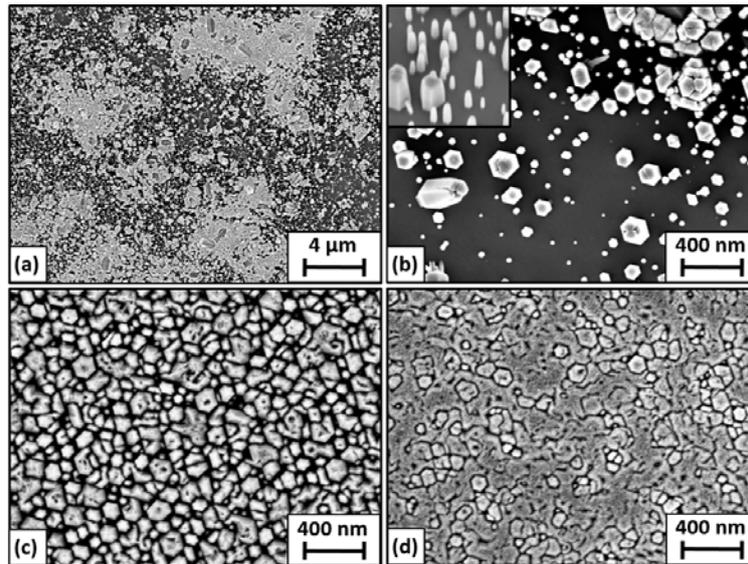


FIGURE 5.10 – Images MEB réalisées *ex situ* et présentant la morphologie des nanostructures dont la croissance a été suivie par GISAXS. (a) Images à faible grossissement montrant l'inhomogénéité des nanostructures obtenues sous le faisceau. (b)-(d) Images à plus fort grossissement des différentes zones observées en (a). L'image présentée en insert figure (b) montre les nanostructures sous un angle d'inclinaison de 20° (même échelle).

de croissance caractérisé par une forte augmentation des dimensions le long de l'axe perpendiculaire au substrat. La longueur moyenne des fils augmente donc fortement sur ce laps de temps. Cette tendance n'est ensuite plus vérifiée et l'intensité de diffraction diffuse le long de l'axe q_z semble se stabiliser (voir Fig. 5.9 (d) à (f)). On passe alors dans un second régime de croissance caractérisé par un faible développement des structures le long de l'axe vertical. Après 25 min, soit une fois le changement de régime établi, on observe la présence d'une tige de diffusion à un angle d'environ 20° (en rouge Fig. 5.9 (e)). Ces dernières sont la signature de l'apparition d'un facettage sur la partie haute du fil. On note que la tige de diffusion devient de plus en plus marquée avec le temps et que l'angle la caractérisant n'est plus que de 15° après 40 min de croissance.

La morphologie des structures dont la croissance a été suivie par GISAXS est présentée Fig. 5.10. Comme discuté précédemment, on constate une forte inhomogénéité sous le faisceau (voir Fig. 5.10 (a)). De fait, trois type de zones peuvent être définies :

- 1) des zones peu denses au sein desquelles les nanostructures sont de type nanofils (voir Fig. 5.10 (c))
- 2) des zones denses au sein desquelles les structures présentent un fort facettage (voir Fig. 5.10 (b))
- 3) des zones au sein desquelles les nanostructures présentent un fort degré de coalescence (voir Fig. 5.10 (d)) formant ainsi l'amorce d'une couche 2D

On note que les phénomènes de facettage associés aux zones de type 2) sont en partie accompagnés par la formation de "puits" au centre des structures.

Discussion

La mise en regard des observations GISAXS et MEB montre une forte cohérence et confirme l'hypothèse d'une évolution en deux temps. Au cours des 20 premières minutes du dépôt, un premier régime de croissance permettant l'élaboration de nanofils non facettés à haut rapport de forme est observé. Ce type de morphologie est identifié au sein des zones caractérisées par une faible densité de nanostructures. Comme discuté précédemment, l'inhomogénéité présentée

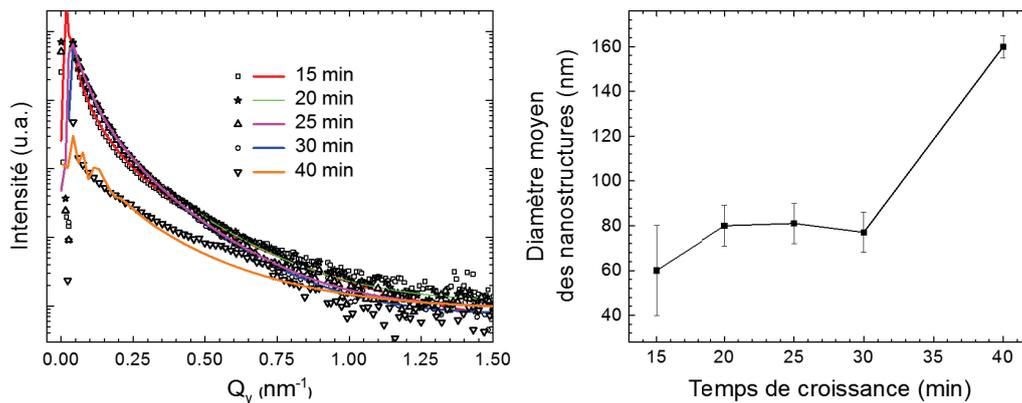


FIGURE 5.11 – (a) Ajustements théoriques de l'intensité diffractée le long de l'axe q_y pour différents temps de croissance réalisés à l'aide du logiciel IsGISAXS selon le modèle de nanostructures cylindriques dispersées sur le mode d'un paracristal selon une statistique de type Gaussienne. (b) Diamètres moyens correspondants.

Fig. 5.10 (a) est la conséquence des interactions entre rayons X et solution et, dans une moindre mesure, de la présence de bulles en solution pouvant adhérer à la surface de l'échantillon et bloquer momentanément la croissance. Les zones peu denses sont donc effectivement à relier à une évolution moins aboutie, caractéristique de temps de croissance plus limités. Pour étayer ce propos, on note que les fils présents au sein de ces zones sont caractérisés par des dimensions plus réduites que celles des nanostructures observées dans les zones denses.

Au delà de 20 min de dépôt, un second régime de croissance se met en place. Les structures se tournent progressivement vers une morphologie de type crayon, éventuellement caractérisée par la formation de puits au centre des hexagones réduits ainsi formés. Les dynamiques de croissance sont fortement impactées par le changement de régime : les faces non polaires (respectivement polaires) des structures se développent rapidement (respectivement lentement) et le rapport de forme de ces dernières chute donc drastiquement jusqu'à obtenir une couche 2D par coalescence.

Afin de quantifier ces dynamiques de croissance, le diamètre moyen des nanostructures est extrait par ajustement théorique de l'intensité diffractée le long de l'axe q_y à l'aide du logiciel IsGISAXS. Le modèle choisi est basé sur des nanostructures cylindriques dispersées sur le mode d'un paracristal selon une statistique de type Gaussienne. La modélisation du facteur de structure est basée sur l'approximation de corrélation d'espacement des tailles. Cette dernière permet de prendre en compte le fait que la distance entre les nanostructures peut ici être définie par leur diamètre (typiquement aux longs temps de croissance pour lesquels les nanostructures sont proche d'une totale coalescence). Malgré une incertitude importante sur les points expérimentaux obtenus, les résultats présentés Fig. 5.11 montrent une augmentation progressive du diamètre moyen des nanofils au cours des 20 premières minutes de croissance suivie d'une stabilisation autour de 80 nm entre 20 et 30 min. On note que cette valeur est cohérente avec l'image présentée Fig. 5.10(c) : le diamètre moyen des nanostructures caractérisant les zones de forte densité est égal à 82 nm par analyse d'image. Après 40 min de croissance, une augmentation brutale des dimensions latérales étudiées est observée. Cette dernière est la signature de l'apparition de phénomènes de coalescence avancés entre les nanostructures comme observé Fig. 5.10 (d). On note que le premier point de mesure, à 15 min de croissance, donne un diamètre de 60 nm. La phase de nucléation n'a donc ici pas pu être observée du fait de la trop forte réactivité du milieu.

L'évolution avec le temps de croissance de la morphologie de nanostructures d'oxyde de zinc élaborées en bain chimique sur couche d'amorce a préalablement été observé par le groupe de Michael Ashfold de l'Université de Bristol [80]. En utilisant un milieu réactionnel assez similaire

au notre (*i.e.* mélange équimolaire à 0.05 mol/L des mêmes précurseurs), ce groupe montre que les nanofils initialement obtenus évoluent bien vers une structure de type "volcan" au delà de 2h de croissance. Les auteurs proposent que la dérive du milieu réactionnel, et notamment la diminution du rapport $[Zn^{2+}]/[OH^-]$, est à l'origine du changement de régime observé. De fait, par le biais de mesures en temps réel réalisées en prélevant régulièrement quelques millilitres de solution, ils montrent que le pH de cette dernière se stabilise après 2h de croissance alors que la concentration en $[Zn^{2+}]$ continue de chuter. Le calcul théorique des domaines de stabilité des différentes espèces présentes en solution permet alors de conclure qu'en dessus d'une valeur seuil du rapport $[Zn^{2+}]/[OH^-]$, la croissance passe par une phase hydroxyde intermédiaire selon la réaction présentée Equ. 5.23. En deçà de cette valeur seuil, la croissance est directe selon la réaction présentée Equ. 5.24. La suite de la discussion se base sur l'hypothèse que les surfaces des nanostructures sont terminées par des plans d'atomes de zinc, et ce indépendamment de la polarité de ces nanostructures. Dans ce cas, les effets de répulsion / attraction électrostatiques en solution vont être directement dépendants de l'état de charge de ces surfaces : leur force augmente du bord au centre des nanostructures et la vitesse de croissance est donc variable, expliquant la morphologie de type crayon observée. On note qu'au centre des fils, le ratio $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ pourrait devenir suffisamment faible pour mener à une dissolution partielle du ZnO, expliquant la formation de cratères.



Cette discussion semble être applicable à la croissance étudiée ici. Au cours des 20 premières minutes, la croissance des nanostructures est régie par l'équation 5.23 du fait d'un milieu réactionnel caractérisé par une forte concentration en ions Zn^{2+} et des nanofils de section hexagonale se développent. Au delà de 20 minutes, la solution s'est appauvrie et le ratio $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ devient suffisamment faible pour induire un changement de régime de croissance. Des structures de types crayon se développent alors selon la réaction 5.24 du fait des interactions électrostatique entre les espèces présentes en solution et le champ électrique associé aux surfaces polaires. Le rapide changement de régime s'explique dans notre cas par la faible quantité de solution présente dans la cellule de croissance.

5.2.3 GIXD ESRF

Descriptif de l'expérience

Les mesures GISAXS présentées en section précédente nous ont permis d'étudier l'évolution, avec le temps de croissance, de la morphologie de nanostructures d'oxyde de zinc élaborées en bain chimique. Dans cette section, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la matière cristallisée. De fait, les techniques GIXD permettent de sonder la matière et d'étudier, entre autre, les dimensions des structures cristallisées, leurs propriétés structurales et leur relations avec le substrat.

L'ensemble des mesures présentées sont réalisées en mai 2014 à l'ESRF sur la ligne D2AM-BM02. Le faisceau est caractérisé par une énergie de 20 keV et ses dimensions (150 μm (V) * 300 μm (H)) sont contrôlées par l'optique focalisante de la ligne. Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur 2D linéaire. On rappelle que la cellule de croissance utilisée ici, spécialement conçue pour des mesures GIXD, est une version améliorée de la cellule précédente (utilisée pour les mesures GISAXS) et est caractérisée par un réservoir supérieur de solution plus important permettant de s'approcher davantage des conditions type "laboratoire".

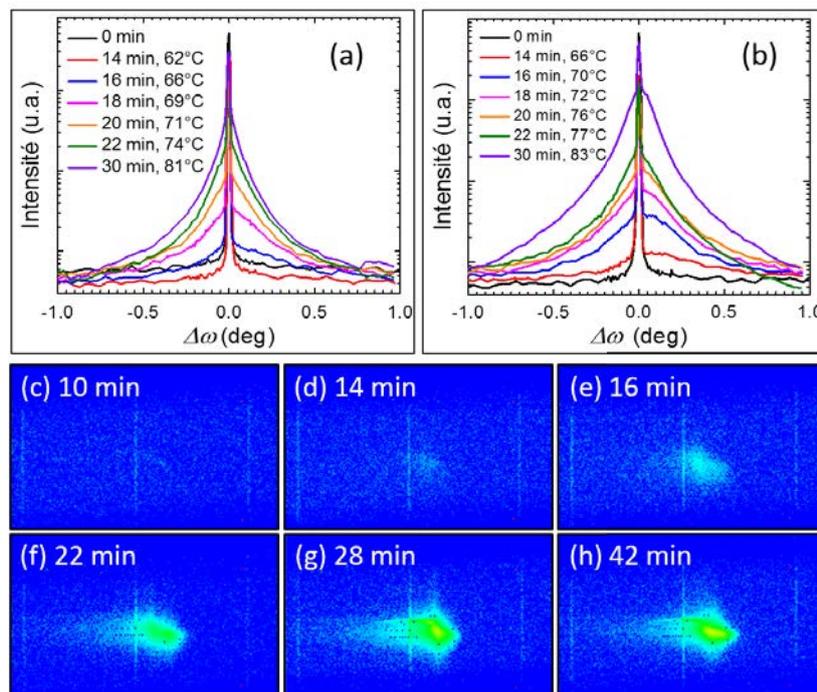


FIGURE 5.12 – (a)-(b) *Rocking-scans* réalisés suivant la réflexion $(11\bar{2}0)$ du ZnO au cours de la croissance. Les substrats utilisés sont des monocristaux de ZnO de polarité (a) oxygène ou (b) zinc. Au delà de 30 min de croissance, les courbes deviennent superposables et ne sont donc pas montrées ici par soucis de clarté. Les points expérimentaux sont obtenus par intégration de l'intensité récoltée sur le détecteur 2D. Pour exemple, les images (c) à (h) correspondent au point 55 ($\Delta\omega=0.032^\circ$) pour différents temps de croissance.

Deux types de substrats sont utilisés à savoir des monocristaux de polarité oxygène et des monocristaux de polarité zinc. On note que les substrats ont subis des traitements spécifiques réalisés au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CHREA, laboratoire CNRS localisé à Nice) dans le but de stabiliser leurs surfaces. Au vu des résultats présentés en section 5.2.2, la réactivité du milieu réactionnel est ici abaissée afin d'avoir accès à la phase de nucléation. Pour ce faire, la concentration de la solution utilisée est fixée à 0.003 mol/L. De plus, un nouveau dispositif de chauffe, basé sur un contrôle externe du générateur de courant, permet ici d'abaisser la rampe de montée en température.

Résultats

Afin de suivre au mieux l'évolution des dimensions des nanostructures élaborées, les acquisitions réalisées sont de type *rocking-curves* (voir section 5.1.3) et les données sont collectées sur la réflexion $(11\bar{2}0)$ du ZnO. Les résultats associés aux deux échantillons sélectionnés sont présentées Fig. 5.12 (a) et (b). On note que les courbes sont construites par intégration de l'intensité récoltée sur le détecteur 2D comme présenté Fig. 5.12 (c)-(h). En début de croissance, les courbes sont composées d'un unique pic de Bragg qui est la signature du monocristal utilisé. Après une quinzaine de minutes, une contribution supplémentaire apparaît sous la forme d'un élargissement à la base du pic. Ce phénomène est lié à l'apparition de nanostructures cristallines en surface et les dimensions caractéristiques de ces dernières sont directement liées à la largeur à mi-hauteur du pic. On note que les courbes associées à l'apparition des nanostructures (en bleu et rouge, respectivement, Fig. 5.12(a) et (b)) ne sont pas symétriques. Cette observation traduit la rapidité de la phase de nucléation qui surgit au cours d'une mesure de type *rocking-curve* nécessitant ici 2 min d'acquisition. En prolongeant encore la croissance, on observe une augmentation progressive

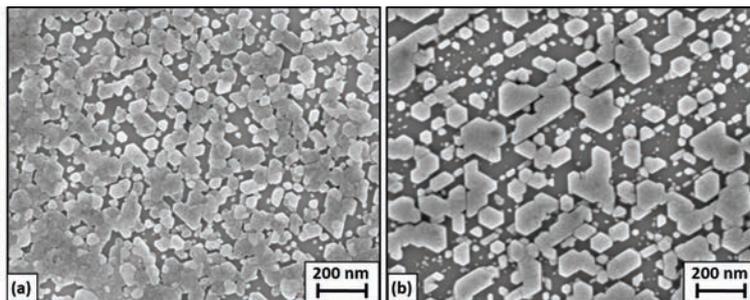


FIGURE 5.13 – Images MEB réalisées *ex situ* et présentant la morphologie des nanostructures élaborées sur monocristal (a) de polarité oxygène et (b) de polarité zinc et dont la croissance a été suivie par GIRD.

des dimensions caractéristiques des nanostructures. De fait, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction diminue et l'intensité de ce dernier s'accroît significativement. Ces phénomènes traduisent respectivement l'augmentation du diamètre des nanostructures et, de manière indirecte, leur croissance le long de l'axe q_z . De fait, le volume diffractant devient trop important pour que la croissance latérale des objets puissent l'expliquer à elle seule. Après une trentaine de minutes, l'évolution semble se stabiliser et les courbes deviennent superposables. A ce stade, on s'attend donc à l'apparition de phénomènes de coalescence.

La morphologies de nanostructures obtenues en fin de croissance est présentée Fig. 5.13. Les images ont été réalisées *ex situ*, une fois les échantillon sortis de la solution de précurseurs et rincés à l'eau déionisée. Les échantillons sont tous deux caractérisés par la présence de nanofils présentant un état de coalescence plus ou moins avancé. Par ailleurs, si les nanofils sont répartis aléatoirement sur la surface dans le cas d'un substrat de polarité oxygène (Fig. 5.13 (a)), ils semblent suivre un motif formé de lignes parallèles dans le cas d'un substrat de polarité zinc (Fig. 5.13 (b)). La localisation des sites de nucléation est donc impactée par la polarité du substrat sous-jacent, probablement *via* des états de surfaces dépendant des phénomènes de reconstruction. De fait, comme discuté au Chapitre III, ces derniers seraient fortement impactés par la polarité des structures étudiées. Typiquement, dans le cas présenté ici, la procédure de recuit spécifique appliquée sur le monocristal de polarité zinc aboutirait à la formation de marches macroscopiques le long lesquelles la nucléation est favorisée.

Discussion

L'évolution du diamètre moyen des nanostructures avec le temps de croissance, obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, est présenté Fig. 5.14. On note que la présence d'un thermocouple proche de l'échantillon permet d'avoir accès à la température du milieu de croissance à tout instant et, de fait, les températures correspondant à l'apparition des nanostructures sont indiquées sur le graphique. Deux résultats importants peuvent être extraits à partir de cette analyse.

Premièrement, la dynamique de croissance des nanofils semble être impactée par la polarité du substrat. De fait, les diamètres obtenus à 40 ± 2 min de croissance sont respectivement de 120 nm dans le cas d'un substrat de polarité zinc et 90 nm dans le cas d'un substrat de polarité oxygène. Les différences observées pourraient s'expliquer par des effets cinétiques liés à la chimie de la solution et/ou par des effets thermodynamiques liés aux énergies des différentes surfaces en présence (voir Chapitre III et section 5.2.2). Relativement à ce second point, il est intéressant de noter que les méthodes de calcul *ab initio* d'énergies de surfaces ne permettent pas de prendre en compte la polarité d'une surface donnée. La méthode générique consiste donc à "couper" le cristal parallèlement aux plans polaires et à diviser en deux l'énergie nécessaire à une telle séparation.

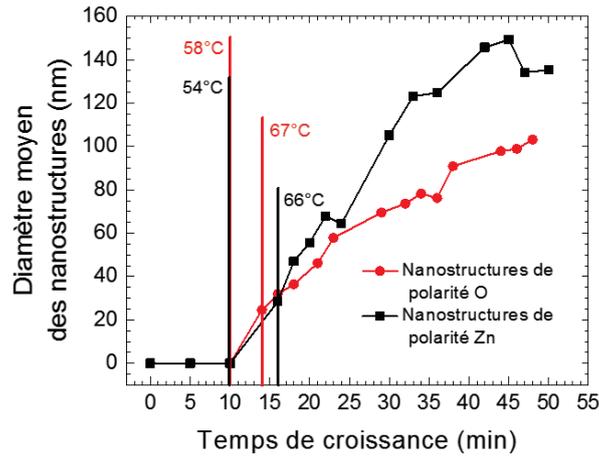


FIGURE 5.14 – Évolution du diamètre moyen des nanostructures obtenues en bain chimique sur monocristaux de polarité oxygène et zinc en fonction du temps de croissance. Les valeurs ont été obtenues à partir de la largeur à mi-hauteur des courbes présentées Fig. 5.12.

On obtient ainsi une valeur d'énergie moyenne égale pour chacune des deux surfaces (typiquement oxygène et zinc dans le cas du ZnO). D'autre part, l'analyse quantitative présentée dans ce paragraphe se limite à l'étude du diamètre de nanofils. De fait, les mesures GIRD étant réalisées dans le plan, cette valeur est la plus directement accessible. Néanmoins, le traitement des images brutes obtenues à partir du détecteur 2D devrait permettre d'accéder également à la longueur des nanofils. Ce travail de longue haleine devra être entrepris pour pousser plus loin la discussion.

Par ailleurs, l'apparition de nanostructures après seulement 10 à 15 minutes de croissance montre l'existence d'une barrière énergétique en-dessous de laquelle la nucléation n'est pas possible. On rappelle que les phénomènes de nucléation en solution peuvent être de type homogène ou hétérogène. Si l'ensemble des réactants appartiennent à la même phase (typiquement la phase liquide dans notre cas), on parle de nucléation homogène. Dans le cas simple où les nucléus sont considérés sphériques de rayon r , le changement d'énergie libre de surface associé à un phénomène de nucléation homogène est donné par l'équation 5.25 dans laquelle γ est l'énergie de l'interface créée et ΔG_v est la variation d'énergie libre par unité de volume.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (5.25)$$

Le terme de gauche reflète le coût énergétique lié à la création des interfaces liquide / solide et est donc positif. Le terme de droite reflète le gain énergétique lié à la création d'un nouveau volume et est donc négatif. L'énergie nécessaire aux nucléus pour devenir supercritiques, calculée à partir de la relation $\rho(\Delta G)/\rho r = 0$, est donnée par :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (5.26)$$

La présence d'une phase solide (typiquement un substrat) au sein du milieu de croissance permet généralement d'abaisser cette barrière de nucléation. De fait, les énergies nécessaire à la création des interfaces sont réduites. On parle alors de nucléation hétérogène. D'un point de vue formel, l'énergie de la barrière de nucléation réduite peut être exprimée par l'équation 5.27 dans laquelle θ est l'angle de contact entre le nucléus supercritique de forme sphérique et le substrat.

$$\Delta G_c^* = \left[\frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \right] \Delta G_c = f(\theta) \Delta G_c \quad (5.27)$$

On note que la valeur de l'angle de contact θ est définie par les énergies de surface respectives du substrat (γ_s), du nucléus (γ_n) et de l'interface substrat / nucléus (γ_{sn}) selon :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sn}}{\gamma_n} \quad (5.28)$$

Au vue de ces considérations thermodynamiques, on voit qu'un apport énergétique est effectivement nécessaire pour amorcer la croissance des nanofils. Les résultats présentés Fig. 5.14 montrent que cet apport est lié à l'augmentation de la température du milieu réactionnel dans les processus de croissance en bain chimique et la barrière énergétique nécessaire à la nucléation est franchie pour $T \simeq 60^\circ\text{C}$. On note que la discussion développée ci-dessus justifie l'intérêt de déposer une couche d'amorce dans le cas de substrats non métalliques (*i.e.* présentant une forte énergie de surface). Cette opération permet en effet de favoriser la nucléation hétérogène relativement à la nucléation homogène. Comme évoqué précédemment, un autre moyen pour jouer sur la valeur de la barrière de nucléation et/ou sur l'écart énergétique entre les barrières de nucléation homogène et hétérogène serait de jouer sur la chimie des précurseurs en solution.

5.3 Mesures *ex-situ* : polarité

5.3.1 Principe de la méthode

Il existe un cas particulier de la diffusion élastique observé lorsque l'énergie du rayonnement incident est proche de l'énergie de liaison d'un électron de cœur des atomes composant le matériau étudié. Dans ce cas, l'interaction est complexifiée par une absorption temporaire : le système atome + photon passe dans un virtuel (photo-électron) avant de ré-émettre le photon sans changement de longueur d'onde. Pendant sa durée de vie, le photo-électron va être rétrodiffusé par les atomes avoisinant et va ainsi "sonder" l'environnement local. On parle alors de diffusion élastique anormale (ou résonante) et les phénomènes spécifiques associés se traduisent par l'apparition de termes additifs complexes dans le facteur de diffusion atomique selon :

$$f(\vec{Q}, E) = f(\vec{Q}) + f'(E) + i f''(E) \quad (5.29)$$

On note que les termes $f'(E)$ et $i f''(E)$ sont respectivement liés aux phénomènes de dispersion et d'absorption.

Reprenons le cas du ZnO et considérons la plage énergétique 9.5 - 10.0 keV sur laquelle les atomes de zinc sont susceptibles d'entrer en résonance (seuil K du zinc : $E_0 = 9.66$ keV). Les facteurs de diffusion atomique des atomes de zinc et d'oxygène sont alors respectivement donnés par :

$$f_{Zn}(\vec{Q}, E) = f_{Zn}^0(\vec{Q}) + f'_{Zn}(\vec{Q}, E) + i f''_{Zn}(\vec{Q}, E) \quad (5.30)$$

$$f_O(\vec{Q}, E) = f_{Ox}^0(\vec{Q}) + f'_{Ox}(\vec{Q}, E) + i f''_{Ox}(\vec{Q}, E) \quad (5.31)$$

On note que, dans ces équations, les termes considérés indépendants de l'énergie sont signalés par l'indice 0. Conformément aux hypothèses avancées, les variations de $f'_{Zn}(\vec{Q}, E)$ et $f''_{Zn}(\vec{Q}, E)$ avec l'énergie sont ici importantes puisque les atomes de zinc sont résonnant. À l'inverse, les termes $f'_{Ox}(\vec{Q}, E)$ et $f''_{Ox}(\vec{Q}, E)$ peuvent être considérés indépendant de l'énergie (seuil K de l'oxygène : $E_0 = 0.53$ keV) et se ré-écrivent donc $f_{Ox}^0(\vec{Q})$ et $f_{Ox}''^0(\vec{Q})$. Ainsi, les facteurs de structures des atomes résonnants et non-résonnants sont respectivement donnés par :

$$F_{Zn}(\vec{Q}, E) = \sum_j^{Zn} f_{Zn}(\vec{Q}, E) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{Zn_j}} \quad (5.32)$$

$$F_{Ox}^0(\vec{Q}) = \sum_j^{Ox} f_{Ox}^0(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{Ox_j}} \quad (5.33)$$

Dans ces équations, les sommations portent respectivement sur le nombre d'atomes de zinc et d'oxygène dans la maille. Il est alors possible de définir le facteur F_T^0 qui prend en compte l'ensemble des termes considérés indépendants de l'énergie :

$$F_T^0(\vec{Q}) = F_{Ox}^0(\vec{Q}) + F_{Zn}^0(\vec{Q}) \quad (5.34)$$

avec :

$$F_{Zn}^0(\vec{Q}) = \sum_j^{Zn} f_{Zn}^0(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{Zn_j}} = |F_{Zn}^0| e^{i\varphi_{Zn}} \quad (5.35)$$

Le facteur de structure total peut alors s'écrire :

$$F(\vec{Q}, E) = F_T^0(\vec{Q}) + \frac{|F_{Zn}^0(\vec{Q})|}{f_{Zn}^0(\vec{Q})} \left[f'_{Zn}(\vec{Q}, E) + i f''_{Zn}(\vec{Q}, E) \right] e^{i\varphi_{Zn}} \quad (5.36)$$

Pour finir, on obtient l'expression de l'intensité diffractée suivante :

$$I(\vec{Q}, E) \propto |F_T^0(\vec{Q})|^2 + \left| \frac{F_{Zn}(\vec{Q}, E)}{f_{Zn}^0(\vec{Q})} \right|^2 \left[f_{Zn}'^2(\vec{Q}, E) + f_{Zn}''^2(\vec{Q}, E) \right] \\ + \frac{2 |F_{Zn}| |F_T^0(\vec{Q})|}{f_{Zn}^0(\vec{Q})} \left[f'_{Zn}(\vec{Q}, E) \cos(\varphi_T - \varphi_{Zn}) + f''_{Zn}(\vec{Q}, E) \sin(\varphi_T - \varphi_{Zn}) \right] \quad (5.37)$$

Dans l'équation 5.37, $I(\vec{Q}, E) = I(hkl, E)$. Considérons maintenant le cas d'une polarité inversée, *i.e.* le cas où $I(\vec{Q}, E) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}, E)$. Les modules des termes composant l'équation 5.37 restent inchangés mais les phases s'inversent et on obtient :

$$I(\vec{Q}, E) \propto |F_T^0(\vec{Q})|^2 + \left| \frac{F_{Zn}(\vec{Q}, E)}{f_{Zn}^0(\vec{Q})} \right|^2 \left[f_{Zn}'^2(\vec{Q}, E) + f_{Zn}''^2(\vec{Q}, E) \right] \\ + \frac{2 |F_{Zn}| |F_T^0(\vec{Q})|}{f_{Zn}^0(\vec{Q})} \left[f'_{Zn}(\vec{Q}, E) \cos(\varphi_T - \varphi_{Zn}) - f''_{Zn}(\vec{Q}, E) \sin(\varphi_T - \varphi_{Zn}) \right] \quad (5.38)$$

Ainsi, l'intensité diffractée par un ensemble d'atomes de ZnO formant une structure dépend de la polarité de cette dernière lorsque l'énergie du faisceau incident est proche (par valeurs supérieures) du seuil d'absorption du zinc. Par voie de conséquence, en comparant les intensités mesurées par diffraction anormale à la simulation, il est possible de remonter à l'orientation et la polarité des structures étudiées. Bien que ces phénomènes soient connus dans GaN [294, 298, 299], ils n'ont jusqu'à présent pas été mis à profit pour caractériser des nanostructures de ZnO.

5.3.2 Résultats

Pour répondre aux problématiques de polarité soulevées au Chapitre III, une série de couches d'amorces présentant des morphologies diverses et déposées par processus de trempage suivant des protocoles variables ont été étudiées par diffraction anormale à l'ESRF. Par suite, les nanofils de ZnO obtenus en bain chimique sur ces dernières, ainsi qu'une seconde série de nanofils élaborés selon des protocoles variables (étude de la chimie des précurseurs en solution), ont pareillement été caractérisés. Les objectifs étant d'estimer la polarité des nanostructures obtenues par voie

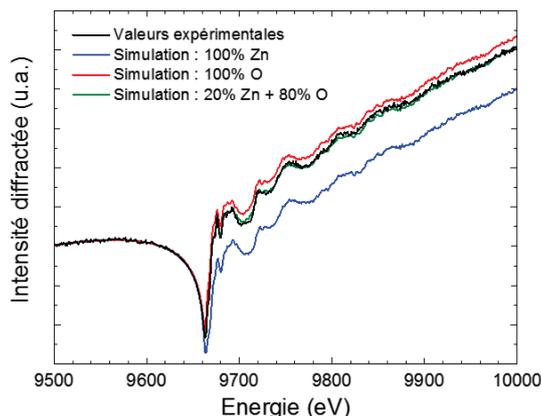


FIGURE 5.15 – Étude par diffraction anormale sous rayonnement synchrotron au seuil K du zinc (9.659 keV) suivant la réflexion d'une couche d'amorce épaisse (*i.e.* d'épaisseur supérieur à 100 nm) d'oxyde de zinc et déposée par processus de trempage et recuite à haute température (900°C). Les valeurs expérimentales sont cohérentes avec la courbe théorique pour laquelle 80% des nanoparticules composant la couche sont de polarité oxygène.

chimique, de valider le modèle présenté en section 3.3.3 et de tester différents moyens de contrôle de la polarité des nanofils de ZnO dans les processus de dépôt en bain chimique.

Les mesures n'ayant été réalisées que récemment (septembre 2014), les données sont encore majoritairement inexploitées. Ainsi, nous ne présenterons ci-dessous qu'un premier résultat préliminaire associé au cas d'école d'une couche d'amorce épaisse (*i.e.* d'épaisseur supérieure à 100 nm conformément à la terminologie adoptée au Chapitre II), fortement texturée.

Les expériences ont été réalisées sur la ligne BM02 à l'aide d'un faisceau monochromatique peu focalisé (taille du spot sur l'échantillon d'environ 0.05 mm^2) afin d'assurer une bonne statistique (mesure sur un ensemble important de nanostructures). Les acquisitions consistent à balayer finement en énergie la plage associée au seuil K du zinc. Deux spectres sont systématiquement collectés : l'un correspondant au pic de diffraction choisit et l'autre en dehors du pic pour collecter l'intensité de fluorescence inhérente à l'échantillon étudié. L'intensité de fluorescence est ensuite soustraite à l'intensité mesurée en condition de diffraction afin d'obtenir uniquement l'intensité diffractée.

Les résultats associées à la couche épaisse étudiée sont présentés Fig. 5.15 et montrent que les nanoparticules la composant sont majoritairement de polarité oxygène. Ainsi, le modèle présenté en section 3.3.3 semble correct. On note cependant que ce résultat reste à confirmer sur des couches plus classiques pour lesquelles le processus de recuit ne passe pas par un stade haute température.

Conclusion

Les méthodologies présentées dans ce chapitre ont permis de porter un regard nouveau sur l'étude des mécanismes de croissance et des propriétés fondamentales de nanostructures de ZnO élaborées en voie chimie liquide. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet en effet d'aller sonder de manière extrêmement fine la matière et d'aboutir à des conclusions fortes.

Il a ainsi été montré, par le biais d'une étude GISAXS *in situ*, que le rapport $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ des ions en solution permet de contrôler le régime de croissance des nanofils d'oxyde de zinc déposé en bain chimique. Au-dessus d'une certaine valeur, des nanofils de section hexagonale à haut rapport de forme se développent alors qu'en dessous de cette valeur (*i.e.* après appauvrissement de la solution), des structures de type crayon se développent. Par ailleurs, comme nous avons pu le conclure à partir des résultats obtenus *in situ* par GIXD, les nanofils nucléent autour de 60°C, température pour laquelle la barrière énergétique associée à la nucléation hétérogène est franchie. La matière se développe ensuite sous sa forme cristallisée tout au long de la croissance. De manière importante, il a également été montré que les cinétiques de croissance des nanofils de ZnO en bain chimique semblent dépendantes de la polarité. De fait, il a été observé que le diamètre des nanofils obtenus sur substrat de polarité zinc augmente plus rapidement que celui des nanofils obtenus sur substrat de polarité oxygène.

Par ailleurs, des études *ex situ* par diffraction anormale sur couches d'amorce ont permis de montrer que la polarité de ces dernières serait composée d'un mélange oxygène/zinc à forte dominante oxygène. On note que ce résultat obtenu sur une couche recuite à haute température est préliminaire et devra être confronté à l'ensemble des données réalisées, non traitées à l'heure d'aujourd'hui.

Conclusion

Les études présentées dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'un projet plus vaste visant à développer des cellules solaires photovoltaïques basées sur des réseaux de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) déposés en bain chimique et alliant donc bas coûts et rendements potentiellement attractifs (typiquement, des cellules solaires à colorant et à absorbeur extrêmement fin). Les objectifs de cette thèse étaient donc multiples et portaient sur l'élucidation de divers mécanismes fondamentaux. Tout d'abord, il s'agissait d'apprendre à contrôler les propriétés morphologiques et structurales de films minces d'oxyde de zinc déposés par processus de trempage, une méthode de type sol-gel bien adaptée pour des applications photovoltaïques. De fait, dans les procédés de croissance en bain chimique, la présence d'une couche d'amorce fortement texturée suivant l'axe c polaire est nécessaire au développement de structures de type nanofils. Par ailleurs, les dynamiques de croissance associées au dépôt en bain chimique et, plus particulièrement, l'influence de la surface de nucléation sur ces dernières, devaient être étudiées plus précisément au regard d'une littérature encore ouverte sur ce sujet. Le but ultime étant d'évaluer la possibilité de contrôler la position et les dimensions des nanofils obtenus. Enfin, les problématiques liées à la qualité structurale et optique ainsi qu'aux propriétés fondamentales des nanostructures décrites ci-dessus devaient être abordées à travers des techniques de caractérisation fines et pertinentes comme la spectroscopie de photoluminescence ainsi que la diffraction et la diffusion employant le rayonnement synchrotron).

Dans un premier temps, il a été montré que deux types de procédures distinctes peuvent être mises en place par processus de trempage pour l'élaboration de films minces de ZnO adaptés à la formation de nanofils par dépôt en bain chimique. La première, basée sur l'utilisation d'une étape de recuit modérée sur plaque chauffante, est particulièrement adaptée aux applications industrielles. Les propriétés des couches, et notamment leur degré de texturation, sont alors principalement influencées par le choix de la concentration de la solution et de la vitesse de retrait de l'échantillon. Typiquement, il a été montré qu'un coefficient de texture optimal suivant l'axe c est obtenu pour une solution concentrée à 0.28 mol/L. De même, augmenter la vitesse de retrait permet de texturer les couches mais cette tendance plafonne, voire s'inverse, au-delà de 5 mm/s. Le nombre de dépôts effectués permet également de jouer sur le coefficient de texture des couches mais ne permet pas d'amélioration majeure alors même que l'épaisseur de la couche augmente (phénomène problématique au vu des applications visées). La seconde procédure de dépôt, basée sur l'utilisation de fours tubulaires permettant un recuit à haute température sous atmosphère contrôlée, permet d'étudier des mécanismes plus fondamentaux. De fait, les couches obtenues sont alors extrêmement texturées et ce indépendamment des paramètres expérimentaux choisis. Par ailleurs, il est possible de faire croître des couches présentant des tailles de grains extrêmes permettant de se rapprocher d'une morphologie de type monocristal. On note que dans le cadre de cette étude, une preuve de concept forte a également été établie : l'utilisation de recuit haute température sur des couches planaires de ZnO très fines déposés par processus de trempage permet l'élaboration de nanofils d'oxyde de zinc à haut rapport de forme et de bonnes qualités structurale et optique. Cette nouvelle méthode de croissance bas coût et très facile à

mettre en œuvre permet en outre de répondre à des questions plus fondamentales sur la formation des nanofils de ZnO.

A partir des savoirs développés, il a pu être démontré que les propriétés morphologiques et structurales de nanofils d'oxyde de zinc élaborés en bain chimique sont fortement dépendantes de celles de la couche d'amorce sous-jacente. Ainsi, à travers la relation d'épitaxie caractérisant l'interface couche / fils, l'alignement de ces derniers est directement relié à la mosaïcité du plan polaire c de la surface de nucléation. Par ailleurs, le taux de nucléation est également impacté par le coefficient de texture suivant l'axe c de la couche et la densité du tapis de nanofils augmente avec cette dernière. La mise en œuvre de croissances sur monocristaux a permis d'expliquer ce phénomène puisqu'il a alors été montré que les plans polaires du ZnO sont fortement réactifs en solution et sont les seuls à mener à la formation de nanofils d'oxyde de zinc. De fait, on obtient des nanofils à haut rapport de forme lorsque les substrats utilisés sont orientés suivant les axes $+c$ ou $-c$ et des couches planaires de faible épaisseur lorsque les substrats utilisés sont orientés suivant les axes non polaires a ou m . La relation d'épitaxie entre surface de nucléation et fils reste effective et indépendante de l'orientation du monocristal. Plus particulièrement, des nanofils parfaitement verticaux sont obtenus sur plans polaires. Une modélisation schématique de la formation des nanofils de ZnO sur couche d'amorce polycristalline a ainsi été proposée au vue des résultats obtenus sur monocristaux. Plus spécifiquement, la possibilité de former des nanofils de ZnO de polarité zinc ou oxygène par dépôt en bain chimique a été rapportée et constitue un élément fort de ce travail. Pour finir, les dimensions des nanofils sont liées au taux de nucléation à travers la dynamique de transport des précurseurs en solution. De fait, la solution aura plus de mal à se renouveler efficacement entre les fils lorsque la densité de nucléation est importante. La conclusion importante de cette discussion est qu'il semble difficile de concilier faible densité de nucléation et fort alignement. Néanmoins, une preuve de concept forte a été réalisée dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit : à travers le dépôt et l'ouverture d'un masque sélectif par des techniques de lithographie avancée, il est possible de contrôler précisément la position des sites de nucléation et d'obtenir ainsi un tapis de nanofils aux dimensions contrôlées et donc avec une uniformité structurale importante.

La qualité optique des différentes nanostructures discutées ci-dessus a été étudiée par photoluminescence avec pour objectif premier d'identifier les défauts incorporés au cours des processus de croissance et éventuels recuits thermiques. Ainsi, il a pu être montré que les couches d'amorce élaborées par processus de trempage sont caractérisées par une intense luminescence en bord de bande révélatrice d'une bonne qualité cristalline. Néanmoins, elles présentent une densité de défauts étendus non négligeable dont la signature typique est visible autour de 3.32 eV. Trois raies fortement couplées aux phonons du réseau pourraient être impliquées ici. Une première, mesurée à 3.333 eV et caractérisée par une énergie d'activation de 12 ± 1.2 meV, serait liée aux surfaces et, notamment, aux joints de grains. Une seconde, centrée autour de 3.325 eV, traduirait la présence de fautes d'empilements de type I_1 au sein des nanostructures comme confirmé par imagerie MET. Une troisième, d'énergie légèrement inférieure, serait liée à l'apparition de contraintes aux joints de gains dans le cas de films denses, fortement texturés. La qualité structurale des nanofils de ZnO élaborés en bain chimique est moins bonne. La méthode de dépôt utilisée à basse température, la qualité des précurseurs à disposition, ou encore l'importance du rapport surface / volume associé à ce type de morphologie pourraient être impliqués ici. Néanmoins, les études réalisées au cours du travail de thèse présenté ici ont montré qu'un recuit optimal à 300°C sous flux d'oxygène permet d'améliorer drastiquement les propriétés optiques des fils. Par ailleurs, l'étude spectroscopique discutée dans ce paragraphe a permis de mettre en évidence l'apparition systématique d'une bande verte fortement structurée lorsque les nanostructures sont recuites à 900°C après croissance. Cette dernière, centrée autour de 2.5 eV, pourrait

être associée à la présence d'atomes de cuivre ou de lacunes d'oxygène au sein de la maille cristalline. Enfin, il doit être noté que les structures présentant la plus forte qualité optique sont sans conteste les nanofils élaborés par recuit thermique à partir de films amorphes déposés sur silicium par processus de trempage. Cette technique de dépôt innovante présente donc un intérêt tout particulier au regard de cette problématique car elle permet d'élaborer des nanofils d'oxyde de zinc avec une très bonne qualité optique proche de ceux formés par des techniques onéreuses de dépôt en phase vapeur, tout en ne sacrifiant pas aux aspects bas coût et facilité de mise en œuvre.

Par ailleurs, des études innovantes basées sur l'utilisation du rayonnement synchrotron ont été mises en œuvre pour étayer et/ou compléter les discussions. Des cellules de croissance permettant de suivre *in situ* le dépôt de nanofils de ZnO en bain chimique ont été réalisées. Une première campagne de mesures par GISAXS nous a permis d'étudier l'évolution de la morphologie des nano-objets déposés en fonction du temps de croissance. Il a ainsi été montré que dans le cas étudié (réservoir de solution limité) la croissance est caractérisée par la succession de deux régimes. Dans un premier temps, des nanofils à haut rapport de forme se développent puis, vraisemblablement suite à la chute du rapport $[Zn^{2+}]/[OH^-]$, une morphologie de type crayon accompagnée de la formation de cratère au centre des structures est favorisée. Par ailleurs, une seconde campagne de mesure par GIRD a été réalisée dans le but cette fois de sonder la matière cristallisée, toujours au regard du temps de croissance. Il a alors pu être mis en évidence que les nanostructures, cristallisées dès les premiers stades de croissance, apparaissent aux alentours de 60°C, température permettant de passer la barrière énergétique associée aux phénomènes de nucléation. Par ailleurs, au cours de cette seconde campagne de mesure, l'effet de la polarité sur les mécanismes de croissance a pu être étudié à travers l'utilisation de deux substrats : l'un de polarité oxygène et l'autre de polarité zinc. Il a ainsi été montré que la polarité aurait effectivement un impact sur les vitesses de croissance des nanofils. Enfin, parallèlement à ces études *in situ*, des mesures de diffraction anormale ont été réalisées *ex situ* sur des échantillons réalisés en laboratoire afin d'étudier la polarité de couches d'amorce et nanofils respectivement élaborés par processus de trempage et en bain chimique. Les résultats montrent que les deux types de nanostructures sont caractérisées par une polarité mixée, à dominante oxygène. Les techniques de dépôt en voie liquide sont donc compatibles avec le dépôt de nanofils d'oxyde de zinc de polarité oxygène, contrairement aux techniques de dépôt en phase vapeur jusqu'à ce jour pour lesquelles la nucléation de joints d'inversion de polarité a largement été rapportée.

Pour conclure, on notera que les travaux présentés ici ouvrent aujourd'hui la voie vers de nouveaux développements. Notamment, des études visant à transférer le processus de localisation de la croissance des nanofils en bain chimique à des substrats classiques de type silicium / couche d'amorce sont actuellement en cours au LMGP. Des méthodes d'élaboration de masques alternatives permettant de répondre à la problématique de réduction des coûts sont également en cours d'optimisation. Par ailleurs, l'analyse des données synchrotron récoltées doit être finalisée et de nouvelles demandes de temps de faisceau ont été déposées à l'ESRF pour poursuivre les études de croissance *in situ* et répondre aux problématiques de reconstruction de surface associées au ZnO. Enfin, la possibilité de mieux contrôler la croissance de nanofils de ZnO par recuits thermique devrait être étudiée afin d'en faire une technique de dépôt à part entière.

Bibliographie

- [1] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 041301, Aug. 2005.
- [2] J. Jaffe and A. Hess, “Hartree-fock study of phase-changes in ZnO at high-pressure,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 7903–7909, Sept. 1993.
- [3] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi, “Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 2183–2190, Nov. 2003.
- [4] E. Kisi and M. Elcombe, “Upsilon-parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron-diffraction,” *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, vol. 45, pp. 1867–1870, Dec. 1989.
- [5] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, “Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures,” *Physical Review B*, vol. 53, pp. 11425–11438, May 1996.
- [6] C. Wöll, “The chemistry and physics of zinc oxide surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 82, no. 2–3, pp. 55–120, 2007.
- [7] O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, “Novel stabilization mechanism on polar surfaces : ZnO(0001)-zn,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 016102, Jan. 2003.
- [8] M. Valtiner, M. Todorova, and J. Neugebauer, “Hydrogen adsorption on polar ZnO(0001)-zn : Extending equilibrium surface phase diagrams to kinetically stabilized structures,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 165418, Oct. 2010.
- [9] M. Valtiner, X. Torrelles, A. Pareek, S. Borodin, H. Gies, and G. Grundmeier, “In situ study of the polar ZnO(0001)-Zn surface in alkaline electrolytes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 15440–15447, Sept. 2010.
- [10] B. Meyer, “First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen,” *Physical Review B*, vol. 69, p. 045416, Jan. 2004.
- [11] M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus, and C. Wöll, “Stability of the polar surfaces of ZnO : A reinvestigation using he-atom scattering,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 081402, Aug. 2002.
- [12] J.-L. Santailier, C. Audoin, G. Chichignoud, R. Obrecht, B. Kaouache, P. Marotel, D. Pelenc, S. Brochen, J. Merlin, I. Bisotto, C. Granier, G. Feuillet, and F. Levy, “Chemically assisted vapour transport for bulk ZnO crystal growth,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, pp. 3417–3424, Nov. 2010.
- [13] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, and H. Roussel, “Critical nucleation effects on the structural relationship between ZnO seed layer and nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 25106–25111, Oct. 2012.

- [14] X. Wang, Y. Tomita, O.-H. Roh, M. Ohsugi, S.-B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, "Polarity control of ZnO films grown on nitrided c-sapphire by molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 011921, Jan. 2005.
- [15] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao, "Polarity control of ZnO on c-plane sapphire by plasma-assisted MBE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. e2459–e2465, Feb. 2005.
- [16] J. S. Park, J. H. Chang, T. Minegishi, H. J. Lee, S. H. Park, I. H. Im, T. Hanada, S. K. Hong, M. W. Cho, and T. Yao, "Growth of polarity-controlled ZnO films on (0001) Al₂O₃," *Journal of Electronic Materials*, vol. 37, pp. 736–742, May 2008.
- [17] J. Park, T. Minegishi, J. Lee, S. K. Hong, J. Song, J. Lee, E. Yoon, and T. Yao, "Anisotropic properties of periodically polarity-inverted zinc oxide structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 123519, June 2010.
- [18] S. H. Lee, T. Minegishi, J. S. Park, S. H. Park, J.-S. Ha, H.-J. Lee, H.-J. Lee, S. Ahn, J. Kim, H. Jeon, and T. Yao, "Ordered arrays of ZnO nanorods grown on periodically polarity-inverted surfaces," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2419–2422, Aug. 2008.
- [19] G. Perillat-Merceroz, P. H. Jouneau, G. Feuillet, R. Thierry, M. Rosina, and P. Ferret, "MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods," vol. 209, p. 012034, 2010.
- [20] S. Brochen, M. Lafossas, I.-C. Robin, P. Ferret, F. Gemain, J. Pernot, and G. Feuillet, "Residual and intentional n-type doping of ZnO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy on sapphire and ZnO substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 113508, Mar. 2014.
- [21] S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, and M. R. Wagner, "Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films," *Physical Review B*, vol. 77, p. 144108, Apr. 2008.
- [22] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations," *Physical Review B*, vol. 80, p. 035112, July 2009.
- [23] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, "Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO," *physica status solidi (b)*, vol. 241, pp. 231–260, Feb. 2004.
- [24] Béaur, Luc, *Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O*. PhD thesis, Montpellier, 2011.
- [25] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, "Point defects in ZnO : an approach from first principles," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 12, p. 034302, June 2011.
- [26] C. H. Park, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, "Origin of p-type doping difficulty in ZnO : The impurity perspective," *Physical Review B*, vol. 66, p. 073202, Aug. 2002.
- [27] V. Avrutin, D. Silversmith, and H. Morkoc, "Doping asymmetry problem in ZnO : Current status and outlook," *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, pp. 1269–1280, July 2010.
- [28] Marotel, Pascal, *Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [29] G. PERILLAT-MERCEROZ, *Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [30] J. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*. John Wiley & Sons, 1982.
- [31] T. Yao and S.-K. Hong, *Oxide and nitride semiconductors : Processing, properties, and applications*. Springer Science & Business Media, Mar. 2009.
- [32] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, "Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 15052–15055, June 1998.

- [33] J. Laehnemann, O. Brandt, U. Jahn, C. Pfueller, C. Roder, P. Dogan, F. Grosse, A. Be-labbes, F. Bechstedt, A. Trampert, and L. Geelhaar, "Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN," *Physical Review B*, vol. 86, p. 081302, Aug. 2012.
- [34] D. N. Zakharov, Z. Liliental-Weber, B. Wagner, Z. J. Reitmeier, E. A. Preble, and R. F. Davis, "Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11 $\bar{2}$ 0)4h-SiC by organometallic vapor phase epitaxy," *Physical Review B*, vol. 71, p. 235334, June 2005.
- [35] V. Potin, P. Ruterana, and G. Nouet, "The atomic structure of {10 $\bar{1}$ 0} inversion domain boundaries in GaN/sapphire layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2176–2183, Sept. 1997.
- [36] V. Potin, P. Ruterana, and G. Nouet, "TEM study of 10 $\bar{1}$ 0 inversion domains in GaN layers grown on (0001) sapphire substrate," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 59, pp. 173–176, May 1999.
- [37] V. Potin, G. Nouet, and P. Ruterana, "Evidence for multiple atomic structure for the {10 $\bar{1}$ 0} inversion domain boundaries in GaN layers," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 947–949, Feb. 1999.
- [38] Y. Yan and M. M. Al-Jassim, "Inversion domain boundaries in ZnO : First-principles total-energy calculations," *Physical Review B*, vol. 69, p. 085204, Feb. 2004.
- [39] G. P. Dimitrakopoulos, P. Komninou, J. Kioseoglou, T. Kehagias, E. Sarigiannidou, A. Geor-gakilas, G. Nouet, and T. Karakostas, "Structural transition of inversion domain bounda-ries through interactions with stacking faults in epitaxial GaN," *Physical Review B*, vol. 64, p. 245325, Dec. 2001.
- [40] A. M. Sanchez, G. Nouet, P. Ruterana, F. J. Pacheco, S. I. Molina, and R. Garcia, "A mechanism for the multiple atomic configurations of inversion domain boundaries in GaN layers grown on si(111)," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3588–3590, Nov. 2001.
- [41] M. de la Mata, C. Magen, J. Gazquez, M. I. B. Utama, M. Heiss, S. Lopatin, F. Furtmayr, C. J. Fernández-Rojas, B. Peng, J. R. Morante, R. Rurali, M. Eickhoff, A. Fontcuberta i Morral, Q. Xiong, and J. Arbiol, "Polarity assignment in ZnTe, GaAs, ZnO, and GaN-AlN nanowires from direct dumbbell analysis," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2579–2586, May 2012.
- [42] J. O. Barnes, D. J. Leary, and A. G. Jordan, "Relationship between deposition conditions and physical properties of sputtered ZnO," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, pp. 1636–1640, Jan. 1980.
- [43] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities," *Solid State Communications*, vol. 39, pp. 1269–1271, Sept. 1981.
- [44] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films : A review," *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, vol. 174, pp. 18–30, Oct. 2010.
- [45] S. Baruah and J. Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Science and Tech-nology of Advanced Materials*, vol. 10, p. 013001, Jan. 2009.
- [46] H. Zeng, J. Cui, B. Cao, U. Gibson, Y. Bando, and D. Golberg, "Electrochemical deposi-tion of ZnO nanowire arrays : Organization, doping, and properties," *Science of Advanced Materials*, vol. 2, pp. 336–358, Sept. 2010.
- [47] E. Appert-Botzung, *Nanocristaux organiques inclus dans des couches minces sol-gel : contrôle de leur distribution spatiale pour la réalisation de mémoires optiques ; spectro-scopie de luminescence pour la mise au point de capteurs chimiques ou biologiques*. PhD thesis, Grenoble, 2003.
- [48] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston : Academic Press, 1 edition ed., May 1990.

- [49] L. Spanhel and M. A. Anderson, "Semiconductor clusters in the sol-gel process : quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, pp. 2826–2833, Apr. 1991.
- [50] E. A. Meulenkamp, "Synthesis and growth of ZnO nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 5566–5572, July 1998.
- [51] M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and A. F. Craievich, "SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 247, pp. 176–182, June 1999.
- [52] L. Spanhel, "Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings : A survey," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, pp. 7–24, July 2006.
- [53] M. H. Habibi and M. K. Sardashti, "Structure and morphology of nanostructured zinc oxide thin films prepared by dip-vs. spin-coating methods," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 5, pp. 603–609, Dec. 2008.
- [54] M. Ohyama, H. Kouzuka, and T. Yoko, "Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution," *Thin Solid Films*, vol. 306, pp. 78–85, Aug. 1997.
- [55] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, "ZnO-nanostructures, defects, and devices," *Materials Today*, vol. 10, pp. 40–48, May 2007.
- [56] S. Xu and Z. L. Wang, "One-dimensional ZnO nanostructures : Solution growth and functional properties," *Nano Research*, vol. 4, pp. 1013–1098, Nov. 2011.
- [57] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 89–90, Mar. 1964.
- [58] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *Science*, vol. 292, pp. 1897–1899, Aug. 2001.
- [59] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 4232–4234, June 2002.
- [60] J. H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, "Initial preferred growth in zinc oxide thin films on si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 226, pp. 493–500, Aug. 2001.
- [61] L. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou, and J. Qi, "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 024108, Jan. 2005.
- [62] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "Purpose-built anisotropic metal oxide material : 3D highly oriented microrod array of ZnO," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 3350–3352, May 2001.
- [63] C. Xu, P. Shin, L. Cao, and D. Gao, "Preferential growth of long ZnO nanowire array and its application in dye-sensitized solar cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 125–129, Jan. 2010.
- [64] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni, and D. Bellet, "Efficient dye-sensitized solar cells made from ZnO nanostructure composites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 18117–18123, Aug. 2012.
- [65] S. Cho, S.-H. Jung, J.-W. Jang, E. Oh, and K.-H. Lee, "Simultaneous synthesis of al-doped ZnO nanoneedles and zinc aluminum hydroxides through use of a seed layer," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 4553–4558, Dec. 2008.

- [66] J. T. Chen, J. Wang, R. F. Zhuo, D. Yan, J. J. Feng, F. Zhang, and P. X. Yan, "The effect of al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 3959–3964, Jan. 2009.
- [67] C.-H. Hsu and D.-H. Chen, "Synthesis and conductivity enhancement of al-doped ZnO nanorod array thin films," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 285603, July 2010.
- [68] J. K. Tsai, J. Y. Wei, Y. C. Chen, Y. C. Jheng, and T. H. Meen, "Characteristic of al-doped ZnO nanorods by a hydrothermal process," *Key Engineering Materials*, vol. 434-435, pp. 646–648, Mar. 2010.
- [69] S. Yun, J. Lee, J. Yang, and S. Lim, "Hydrothermal synthesis of al-doped ZnO nanorod arrays on si substrate," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, pp. 413–419, Jan. 2010.
- [70] J. B. Shim, H. S. Kim, H. Chang, and S.-O. Kim, "Growth and optical properties of aluminum-doped zinc oxide nanostructures on flexible substrates in flexible electronics," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 22, pp. 1350–1356, Sept. 2011.
- [71] P.-Y. Yang, J.-L. Wang, W.-C. Tsai, S.-J. Wang, J.-C. Lin, I.-C. Lee, C.-T. Chang, and H.-C. Cheng, "High field-emission stability of offset-thin-film transistor-controlled al-doped zinc oxide nanowires," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 04DN07, Apr. 2011.
- [72] X. Chong, L. Li, X. Yan, D. Hu, H. Li, and Y. Wang, "Synthesis, characterization and room temperature photoluminescence properties of al doped ZnO nanorods," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, pp. 1399–1405, Apr. 2012.
- [73] T. Holloway, R. Mundle, H. Dondapati, M. Bahoura, and A. K. Pradhan, "Aligned al :ZnO nanorods on si with different barrier layers for optoelectronic applications," *Chemical Physics Letters*, vol. 534, pp. 48–53, May 2012.
- [74] T.-H. Fang and S.-H. Kang, "Surface and physical characteristics of ZnO :al nanostructured films," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 113512, June 2009.
- [75] L. L. Wang, B. Z. Lin, M. P. Hung, L. Zhou, G. N. Panin, T. W. Kang, and D. J. Fu, "Optical and electrical properties of hydrothermally grown al-doped ZnO nanorods on graphene/ni/si substrate," *Solid-State Electronics*, vol. 82, pp. 99–102, Apr. 2013.
- [76] K. Mahmood, S. B. Park, and H. J. Sung, "Enhanced photoluminescence, raman spectra and field-emission behavior of indium-doped ZnO nanostructures," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, pp. 3138–3149, Apr. 2013.
- [77] S. Kim, G. Nam, H. Park, H. Yoon, S.-H. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Kim, S.-O. Kim, and J.-Y. Leem, "Effects of doping with al, ga, and in on structural and optical properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 34, pp. 1205–1211, Apr. 2013.
- [78] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 2575–2591, Aug. 2004.
- [79] Y. Sun, D. J. Riley, and M. N. R. Ashfold, "Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated si substrates," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 15186–15192, Aug. 2006.
- [80] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun, "The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8679–8683, Oct. 2007.
- [81] K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker, and J. B. Baxter, "In situ x-ray absorption near-edge structure spectroscopy of ZnO nanowire growth during chemical bath deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 6162–6170, Nov. 2010.

- [82] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, and J. B. Baxter, "Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA) : Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth," *Langmuir*, vol. 27, pp. 3672–3677, Apr. 2011.
- [83] V. G. Dubrovskii, V. Consonni, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, "Scaling thermodynamic model for the self-induced nucleation of GaN nanowires," *Physical Review B*, vol. 85, p. 165317, Apr. 2012.
- [84] T. W. J. Albrecht, J. Addai-Mensah, and D. Fornasiero, "Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution," 2011.
- [85] "International Energy Agency, le 12/10/2014."
- [86] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [87] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-x₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (x = cl-, br-, i-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382–6390, July 1993.
- [88] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, "Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 16835–16847, Dec. 2005.
- [89] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency," *Science*, vol. 334, pp. 629–634, Apr. 2011.
- [90] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 607–622, Mar. 2006.
- [91] J. Michallon, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, "Light trapping in ZnO nanowire arrays covered with an absorbing shell for solar cells," *Optics Express*, vol. 22, p. A1174, June 2014.
- [92] C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, "CdSe-sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions," *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 1512–1515, June 2005.
- [93] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, and D. Bellet, "Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 111906, Mar. 2011.
- [94] V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artús, J. Michallon, L. Rapenne, E. Appert, and A. Kaminski-Cachopo, "Improvement of the physical properties of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays by CdCl₂ heat treatment for solar cells," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 222, May 2014.
- [95] M. G. Panthani, J. M. Kurley, R. W. Crisp, T. C. Dietz, T. Ezzyat, J. M. Luther, and D. V. Talapin, "High efficiency solution processed sintered CdTe nanocrystal solar cells : The role of interfaces," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 670–675, Feb. 2014.
- [96] C. Klingshirn, "ZnO : From basics towards applications," *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, vol. 244, pp. 3027–3073, Sept. 2007.

- [97] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials : A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1529–1598, Oct. 2007.
- [98] U. Ozgur, D. Hofstetter, and H. Morkoc, "ZnO devices and applications : A review of current status and future prospects," *Proceedings of the Ieee*, vol. 98, pp. 1255–1268, July 2010.
- [99] Y. Q. Fu, J. K. Luo, X. Y. Du, A. J. Flewitt, Y. Li, G. H. Markx, A. J. Walton, and W. I. Milne, "Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications : a review," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 143, pp. 606–619, Jan. 2010.
- [100] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, "Ferromagnetism of ZnO and GaN : A review," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 16, pp. 555–597, Sept. 2005.
- [101] J.-H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures : Overview," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 140, pp. 319–336, June 2009.
- [102] "Recherche Web of Science : ZnO + sol-gel le 26/10/2014."
- [103] P. Sagar, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, and A. Yoshida, "Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films," *Journal of Luminescence*, vol. 126, pp. 800–806, Oct. 2007.
- [104] A. Pakdel and F. E. Ghodsi, "Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol-gel-derived ZnO nanocrystalline films," *Pramana*, vol. 76, pp. 973–983, June 2011.
- [105] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, and Y. Zhang, "A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, p. 2673, Dec. 2007.
- [106] Y.-S. Kim, W.-P. Tai, and S.-J. Shu, "Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process," *Thin Solid Films*, vol. 491, pp. 153–160, Nov. 2005.
- [107] D. Raoufi and T. Raoufi, "The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 5812–5817, Mar. 2009.
- [108] Z.-N. Ng, K.-Y. Chan, and T. Tohsophon, "Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 9604–9609, Oct. 2012.
- [109] J.-H. Lee, K.-H. Ko, and B.-O. Park, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, pp. 119–125, Jan. 2003.
- [110] Y. Kokubun, H. Kimura, and S. Nakagomi, "Preparation of ZnO thin films on sapphire substrates by sol-gel method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, p. L904, Aug. 2003.
- [111] H. Li, J. Wang, H. Liu, C. Yang, H. Xu, X. Li, and H. Cui, "Sol-gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation," *Vacuum*, vol. 77, pp. 57–62, Dec. 2004.
- [112] H. Li, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, and X. Li, "Zinc oxide films prepared by sol-gel method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, pp. e943–e946, Feb. 2005.
- [113] B. K. Choi, D. H. Chang, Y. S. Yoon, and S. J. Kang, "Optical characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel method," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 17, pp. 1011–1015, Dec. 2006.

- [114] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, M. S. Lee, and C. C. Cheng, "The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by sol-gel technology," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3815–3818, 2007.
- [115] M. W. Zhu, J. H. Xia, R. J. Hong, H. Abu-Samra, H. Huang, T. Staedler, J. Gong, C. Sun, and X. Jiang, "Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 816–823, Feb. 2008.
- [116] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, J. Wu, K. Gao, P. Lu, and D. Xue, "Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-si," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481, pp. 885–889, July 2009.
- [117] Y. Chen, N. Jyoti, K. Hyun-U, and J. Kim, "Effect of annealing temperature on the characteristics of ZnO thin films," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, pp. 1259–1263, Nov. 2012.
- [118] D. Guo, K. Sato, S. Hibino, T. Takeuchi, H. Bessho, and K. Kato, "Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 250–258, Jan. 2014.
- [119] Y.-W. Cheng, H.-L. Su, W.-H. Lin, and C.-F. Lin, "Forming extremely smooth ZnO thin film on silicon substrates for growth of large and well-aligned ZnO rods with the hydrothermal method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 70, pp. 81–89, Apr. 2014.
- [120] N. Kumar, R. Kaur, and R. M. Mehra, "Photoluminescence studies in sol-gel derived zno films," *Journal of Luminescence*, vol. 126, pp. 784–788, Oct. 2007.
- [121] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura, and Y. Ohya, "Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 6611, Dec. 1994.
- [122] H. Youl Bae and G. Man Choi, "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO - CuO thin films fabricated by spin coating method," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 55, pp. 47–54, Apr. 1999.
- [123] S. Chakrabarti, D. Ganguli, and S. Chaudhuri, "Substrate dependence of preferred orientation in sol-gel-derived zinc oxide films," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 3952–3957, Dec. 2004.
- [124] M. H. Aslan, A. Y. Oral, E. Menşur, A. Gül, and E. Başaran, "Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, pp. 543–552, May 2004.
- [125] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, and L. Wang, "Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, pp. 219–225, June 2006.
- [126] M. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. Park, "Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films," *physica status solidi (a)*, vol. 203, pp. 2418–2425, Aug. 2006.
- [127] L.-Y. Lin and D.-E. Kim, "Effect of annealing temperature on the tribological behavior of ZnO films prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1690–1700, Jan. 2009.
- [128] Y. Zhang, W. Fa, F. Yang, Z. Zheng, and P. Zhang, "Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Ionics*, vol. 16, pp. 815–820, Dec. 2010.
- [129] L. Xu, G. Zheng, J. Miao, and F. Xian, "Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7760–7765, July 2012.

- [130] M. Dutta, S. Mridha, and D. Basak, "Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 2743–2747, Feb. 2008.
- [131] J. Rao, R. J. Winfield, L. H. K. Koh, S. O'Brien, and G. M. Crean, "Patterned transparent zinc oxide films produced by sol-gel embossing," *physica status solidi (a)*, vol. 205, pp. 1938–1942, Aug. 2008.
- [132] J. B. Miller, H.-J. Hsieh, B. H. Howard, and E. Broitman, "Microstructural evolution of sol-gel derived ZnO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 6792–6798, Sept. 2010.
- [133] S. A. Kamaruddin, K.-Y. Chan, H.-K. Yow, M. Z. Sahdan, H. Saim, and D. Knipp, "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique," *Applied Physics A*, vol. 104, pp. 263–268, July 2011.
- [134] J. Liu, X. Zhao, L. Duan, M. Cao, M. Guan, and W. Guo, "Effect of solution concentration on the structural, optical and conductive properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 24, pp. 4932–4937, Dec. 2013.
- [135] M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, M. M. Zahidi, Z. Khusaimi, and M. R. Mahmood, "Influence of various sol concentrations on stress/strain and properties of ZnO thin films synthesised by sol-gel technique," *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 102–109, Jan. 2013.
- [136] E. V. Gritskova, D. M. Mukhamedshina, K. A. Mit', N. A. Dolya, and K. A. Abdullin, "The structure, photoluminescence, optical and magnetic properties of ZnO films doped with ferromagnetic impurities," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 404, pp. 4816–4819, Dec. 2009.
- [137] N. Z. Zakaria, S. Amizam, and M. Rusop, "SEM characterization of ZnO thin films deposited by dip-coating technique," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1136, pp. 786–789, AIP Publishing, June 2009.
- [138] V. Musat, A. M. Rego, R. Monteiro, and E. Fortunato, "Microstructure and gas-sensing properties of sol-gel ZnO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1512–1515, Feb. 2008.
- [139] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, and T. Ratana, "Surface and photocatalytic properties of ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 5561–5567, June 2012.
- [140] T. Koehler, S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, C. Camus, A. Hänsel, W. Bohne, J. Röhrich, M. Lux-Steiner, and C. H. Fischer, "An investigation of the dip-ion layer gas reaction process to produce ZnO films with increased deposition rates," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 3332–3339, Apr. 2009.
- [141] M. Krumm, F. Pawlitzek, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, and S. Polarz, "Temperature-stable and optically transparent thin-film zinc oxide aerogel electrodes as model systems for 3d interpenetrating organic-inorganic heterojunction solar cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 6522–6529, Nov. 2012.
- [142] G. Berteloot, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat, "Dip coating with colloids and evaporation," *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 68, pp. 69–73, June 2013.
- [143] V. Consonni, N. Baier, O. Robach, C. Cayron, F. Donatini, and G. Feuillet, "Local band bending and grain-to-grain interaction induced strain nonuniformity in polycrystalline CdTe films," *Physical Review B*, vol. 89, p. 035310, Jan. 2014.
- [144] Y. J. Kim, D.-W. Kim, S. Joon Ahn, H. S. Kim, and S. Ahn, "Study on the non-linear property of abnormally grown grain ZnO," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, pp. 410–413, Nov. 2003.

- [145] C. B. Garcia, E. Ariza, C. J. Tavares, and P. Villechaise, "Electron backscatter diffraction analysis of ZnO :al thin films," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 590–595, Oct. 2012.
- [146] C. B. Garcia, E. Ariza, and C. J. Tavares, "Influence of substrate temperature and post-annealing treatment on the microstructure and electric properties of ZnO :al thin films deposited by sputtering," *Materials Science Forum*, vol. 730-732, pp. 215–220, Nov. 2012.
- [147] J. Michallon, M. Zanuccoli, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, A. Morand, D. Bucci, F. Emieux, H. Szabolics, S. Perraud, and I. Semenikhin, "Comparison of optical properties of si and ZnO/CdTe core/shell nanowire arrays," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 178, pp. 665–669, May 2013.
- [148] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds," *Nano Letters*, vol. 5, pp. 1231–1236, July 2005.
- [149] M. Guo, P. Diao, and S. Cai, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays : Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1864–1873, June 2005.
- [150] A. Dev, S. Panda, S. Kar, S. Chakrabarti, and S. Chaudhuri, "Surfactant-assisted route to synthesize well-aligned ZnO nanorod arrays on sol-gel-derived ZnO thin films," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 14266–14272, July 2006.
- [151] J. Song and S. Lim, "Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 596–600, Jan. 2007.
- [152] M. Wang, C.-H. Ye, Y. Zhang, H.-X. Wang, X.-Y. Zeng, and L.-D. Zhang, "Seed-layer controlled synthesis of well-aligned ZnO nanowire arrays via a low temperature aqueous solution method," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 19, pp. 211–216, Mar. 2008.
- [153] W. Wu, G. Hu, S. Cui, Y. Zhou, and H. Wu, "Epitaxy of vertical ZnO nanorod arrays on highly (001)-oriented ZnO seed monolayer by a hydrothermal route," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 4014–4020, Nov. 2008.
- [154] W.-Y. Wu, C.-C. Yeh, and J.-M. Ting, "Effects of seed layer characteristics on the synthesis of ZnO nanowires," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 2718–2723, Nov. 2009.
- [155] J. Liu, J. She, S. Deng, J. Chen, and N. Xu, "Ultrathin seed-layer for tuning density of ZnO nanowire arrays and their field emission characteristics," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, Aug. 2008.
- [156] S.-W. Chen and J.-M. Wu, "Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 841–847, Jan. 2011.
- [157] F. Solis-Pomar, E. Martinez, M. F. Meléndrez, and E. Pérez-Tijerina, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films," *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, p. 524, 2011.
- [158] C.-H. Hung and W.-T. Whang, "A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 82, pp. 705–710, Dec. 2003.
- [159] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, "Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 035605, Jan. 2007.
- [160] L.-W. Ji, S.-M. Peng, J.-S. Wu, W.-S. Shih, C.-Z. Wu, and I.-T. Tang, "Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 1359–1362, Oct. 2009.

- [161] Z. Li, X. Huang, J. Liu, and H. Ai, "Single-crystalline ZnO nanowires on zinc substrate by a simple hydrothermal synthesis method," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 2507–2511, June 2008.
- [162] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, "Growth of *c*-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution : The decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 4799–4804, Dec. 2009.
- [163] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, "Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 1001–1006, Mar. 2005.
- [164] J. Qiu, X. Li, W. He, S.-J. Park, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, J.-H. Lee, and Y.-D. Kim, "The growth mechanism and optical properties of ultralong ZnO nanorod arrays with a high aspect ratio by a preheating hydrothermal method," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 155603, Apr. 2009.
- [165] J. B. Cui, C. P. Daghljan, U. J. Gibson, R. Püsche, P. Geithner, and L. Ley, "Low-temperature growth and field emission of ZnO nanowire arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 044315, Feb. 2005.
- [166] J. E. Boercker, J. B. Schmidt, and E. S. Aydil, "Transport limited growth of zinc oxide nanowires," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 2783–2789, June 2009.
- [167] J. B. Baxter, F. Wu, and E. S. Aydil, "Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3797–3799, Nov. 2003.
- [168] G. Perillat-Merceroz, R. Thierry, P.-H. Jouneau, P. Ferret, and G. Feuillet, "Compared growth mechanisms of zn-polar ZnO nanowires on o-polar ZnO and on sapphire," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 125702, Mar. 2012.
- [169] D. Cherns and Y. Sun, "Defect reduction by epitaxial lateral overgrowth of nanorods in ZnO/(0001) sapphire films," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 051909, Feb. 2008.
- [170] Y. Sun, D. Cherns, R. P. Doherty, J. L. Warren, and P. J. Heard, "Reduction of threading dislocations in ZnO/(0001) sapphire film heterostructure by epitaxial lateral overgrowth of nanorods," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 023533, July 2008.
- [171] W. W. Lee, S. B. Kim, J. Yi, W. T. Nichols, and W. I. Park, "Surface polarity-dependent cathodoluminescence in hydrothermally grown ZnO hexagonal rods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 456–460, Jan. 2012.
- [172] D. A. Scrymgeour, T. L. Sounart, N. C. Simmons, and J. W. P. Hsu, "Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 014316, Jan. 2007.
- [173] D. P. Nicholls, R. Vincent, D. Cherns, Y. Sun, and M. N. R. Ashfold, "Polarity determination of zinc oxide nanorods by defocused convergent-beam electron diffraction," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 87, pp. 417–421, Mar. 2007.
- [174] Z. L. Wang, X. Y. Kong, and J. M. Zuo, "Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 185502, Oct. 2003.
- [175] T. Song, J. W. Choung, J.-G. Park, W. I. Park, J. A. Rogers, and U. Paik, "Surface polarity and shape-controlled synthesis of ZnO nanostructures on GaN thin films based on catalyst-free metalorganic vapor phase epitaxy," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 4464–4469, Dec. 2008.
- [176] J. Park, K. H. Kim, S. H. Park, E. Yoon, and T. Yao, "Catalyst-free growth of vertically aligned ZnO nanostructures arrays on periodically polarity-inverted substrate," *Applied Physics Express*, vol. 3, p. 105001, Oct. 2010.

- [177] J. Park and T. Yao, "Position-controlled vertical arrays of single-crystalline ZnO nanowires on periodically polarity inverted templates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 513, pp. 180–183, Feb. 2012.
- [178] S. Fernández-Garrido, X. Kong, T. Gotschke, R. Calarco, L. Geelhaar, A. Trampert, and O. Brandt, "Spontaneous nucleation and growth of GaN nanowires : The fundamental role of crystal polarity," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 6119–6125, Dec. 2012.
- [179] R. E. Sherriff, D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, T. C. Collins, G. Cantwell, and W. C. Harsch, "Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 3454–3457, Sept. 2000.
- [180] E. S. Hellman, "The polarity of GaN : a critical review," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 3, Jan. 1998.
- [181] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, "Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates : Role of hexamine," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, pp. 49–56, July 2006.
- [182] A. Wander and N. M. Harrison, "An ab-initio study of ZnO(11-20)," *Surface Science*, vol. 468, pp. L851–L855, Nov. 2000.
- [183] A. Wander and N. M. Harrison, "An ab initio study of ZnO(10-10)," *Surface Science*, vol. 457, pp. L342–L346, June 2000.
- [184] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, "Stability of polar oxide surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 3811–3814, Apr. 2001.
- [185] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai, and T. Kawai, "Crystal-plane dependence of critical concentration for nucleation on hydrothermal ZnO nanowires," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 1197–1203, Jan. 2013.
- [186] S.-H. Na and C.-H. Park, "First-principles study of the surface energy and the atom cohesion of wurtzite ZnO and ZnS - implications for nanostructure formation," 2010.
- [187] B. Meyer and D. Marx, "Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces," *Physical Review B*, vol. 67, p. 035403, Jan. 2003.
- [188] S. Zhu, C. H. Su, S. L. Lehoczky, M. T. Harris, M. J. Callahan, P. McCarty, and M. A. George, "Polarity effects of substrate surface in homoepitaxial ZnO film growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 219, pp. 361–367, Nov. 2000.
- [189] J.-J. Chen, X.-R. Deng, and H. Deng, "Progress in the growth and characterization of nonpolar ZnO films," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 532–542, Jan. 2013.
- [190] J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón, and J. Colchero, "Polarity effects on ZnO films grown along the nonpolar [11-20] direction," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 226105, Nov. 2005.
- [191] J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón, and J. Colchero, "Facets evolution and surface electrical properties of nonpolar m-plane ZnO thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 261912, June 2006.
- [192] M. M. C. Chou, D.-R. Hang, C. Chen, S. C. Wang, and C.-Y. Lee, "Nonpolar a-plane ZnO growth and nucleation mechanism on (100) (La,Sr)(Al,Ta)O₃ substrate," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, Feb. 2011.
- [193] M. M. C. Chou, D.-R. Hang, C. Chen, and Y.-H. Liao, "Epitaxial growth of nonpolar m-plane ZnO (10–10) on large-size LiGaO₂ (100) substrates," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 3627–3631, Mar. 2011.

- [194] A. Degen and M. Kosec, "Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 667–673, May 2000.
- [195] V. Sallet, C. Sartel, C. Vilar, A. Lussou, and P. Galtier, "Opposite crystal polarities observed in spontaneous and vapour-liquid-solid grown ZnO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 182103, May 2013.
- [196] B. Postels, M. Kreye, H. H. Wehmann, A. Bakin, N. Boukos, A. Travlos, and A. Waag, "Selective growth of ZnO nanorods in aqueous solution," *Superlattices and Microstructures*, vol. 42, pp. 425–430, July 2007.
- [197] Q. Ahsanulhaq, J.-H. Kim, and Y.-B. Hahn, "Controlled selective growth of ZnO nanorod arrays and their field emission properties," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 485307, Dec. 2007.
- [198] X. Yan, Z. Li, R. Chen, and W. Gao, "Template growth of ZnO nanorods and microrods with controllable densities," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, pp. 2406–2410, July 2008.
- [199] C. Li, G. Hong, P. Wang, D. Yu, and L. Qi, "Wet chemical approaches to patterned arrays of well-aligned ZnO nanopillars assisted by monolayer colloidal crystals," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 891–897, Mar. 2009.
- [200] Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, J. H. Kim, and Y. B. Hahn, "Seedless pattern growth of quasi-aligned ZnO nanorod arrays on cover glass substrates in solution," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, p. 669, Dec. 2009.
- [201] J. Zhang, W. Que, Q. Jia, X. Ye, and Y. Ding, "Controllable hydrothermal synthesis of ZnO nanowires arrays on Al-doped ZnO seed layer and patterning of ZnO nanowires arrays via surface modification of substrate," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 10134–10140, Sept. 2011.
- [202] Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, and Y.-B. Hahn, "Etch-free selective area growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by economical polymer mask for large-area solar cell applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 476–481, Mar. 2012.
- [203] H.-H. Park, X. Zhang, K. W. Lee, K. H. Kim, S. H. Jung, D. S. Park, Y. S. Choi, H.-B. Shin, H. K. Sung, K. H. Park, H. K. Kang, H.-H. Park, and C. K. Ko, "Position-controlled hydrothermal growth of ZnO nanorods on arbitrary substrates with a patterned seed layer via ultraviolet-assisted nanoimprint lithography," *Crystengcomm*, vol. 15, no. 17, pp. 3463–3469, 2013.
- [204] Wang Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, "Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 423–426, Mar. 2004.
- [205] Y.-J. Kim, C.-H. Lee, Y. J. Hong, G.-C. Yi, S. S. Kim, and H. Cheong, "Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 163128, Oct. 2006.
- [206] B. Weintraub, Y. Deng, and Z. L. Wang, "Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 10162–10165, July 2007.
- [207] J. Cui and U. Gibson, "Low-temperature fabrication of single-crystal ZnO nanopillar photonic bandgap structures," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 155302, Apr. 2007.
- [208] S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 14958–14959, Nov. 2008.

- [209] S. Zhang, Y. Shen, H. Fang, S. Xu, J. Song, and Z. L. Wang, "Growth and replication of ordered ZnO nanowire arrays on general flexible substrates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 47, p. 10606, 2010.
- [210] Y. Wei, W. Wu, R. Guo, D. Yuan, S. Das, and Z. L. Wang, "Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3414–3419, Sept. 2010.
- [211] G. P. Li, L. Jiang, S. J. Wang, X. W. Sun, X. Chen, and T. Wu, "Buffer-layer-assisted epitaxial growth of perfectly aligned oxide nanorod arrays in solution," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 4885–4891, Nov. 2011.
- [212] J. J. Richardson, D. Estrada, S. P. DenBaars, C. J. Hawker, and L. M. Campos, "A facile route to patterned epitaxial ZnO nanostructures by soft lithography," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 14417–14419, Sept. 2011.
- [213] S. Oh, T. Nagata, J. Volk, and Y. Wakayama, "Nanoimprint for fabrication of highly ordered epitaxial ZnO nanorods on transparent conductive oxide films," *Applied Physics Express*, vol. 5, p. 095003, Sept. 2012.
- [214] Y. J. Hong, S. J. An, H. S. Jung, C.-H. Lee, and G.-C. Yi, "Position-controlled selective growth of ZnO nanorods on Si substrates using facet-controlled GaN micropatterns," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 4416–4419, Dec. 2007.
- [215] B. Meyer, J. Sann, S. Eisermann, S. Lautenschlaeger, M. Wagner, M. Kaiser, G. Callsen, J. Reparaz, and A. Hoffmann, "Excited state properties of donor bound excitons in ZnO," *Physical Review B*, vol. 82, p. 115207, Sept. 2010.
- [216] J. R. Haynes, "Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon," *Physical Review Letters*, vol. 4, pp. 361–363, Apr. 1960.
- [217] B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, and A. Hoffmann, "Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO," *Physical Review B*, vol. 76, p. 184120, Nov. 2007.
- [218] A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, "Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO," *Physical Review B*, vol. 69, p. 125206, Mar. 2004.
- [219] M. R. Wagner, T. P. Bartel, R. Kirste, A. Hoffmann, J. Sann, S. Lautenschläger, B. K. Meyer, and C. Kisielowski, "Influence of substrate surface polarity on homoepitaxial growth of ZnO layers by chemical vapor deposition," *Physical Review B*, vol. 79, p. 035307, Jan. 2009.
- [220] R. Dingle, "Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide," *Physical Review Letters*, vol. 23, pp. 579–581, Sept. 1969.
- [221] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 403–405, Jan. 1996.
- [222] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 7983–7990, May 1996.
- [223] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, "Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 308–310, pp. 908–911, Dec. 2001.
- [224] F. Leiter, H. Alves, A. Hofstaetter, D. Hofmann, and B. Meyer, "The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO," *physica status solidi (b)*, vol. 226, pp. R4–R5, July 2001.

- [225] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, "Fine structure on the green band in ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 6189–6191, June 2001.
- [226] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell, "Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 622–624, July 2002.
- [227] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, "Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 073502, Oct. 2005.
- [228] A. Janotti and C. G. V. d. Walle, "Oxygen vacancies in ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 122102, Sept. 2005.
- [229] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, and W. K. Ge, "Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 20865–20871, Oct. 2006.
- [230] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 76, p. 165202, Oct. 2007.
- [231] M. A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, and A. Osinsky, "Luminescence properties of defects in ZnO," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 401–402, pp. 358–361, Dec. 2007.
- [232] D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, and G. Pensl, "Properties of the oxygen vacancy in ZnO," *Applied Physics A*, vol. 88, pp. 147–151, July 2007.
- [233] R. Chen, Y. Tay, J. Ye, Y. Zhao, G. Xing, T. Wu, and H. Sun, "Investigation of structured green-band emission and electron-phonon interactions in vertically aligned ZnO nanowires," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 17889–17893, Oct. 2010.
- [234] D. Byrne, F. Herklotz, M. O. Henry, and E. McGlynn, "Unambiguous identification of the role of a single cu atom in the ZnO structured green band," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 215802, May 2012.
- [235] X. H. Huang, C. Zhang, C. B. Tay, T. Venkatesan, and S. J. Chua, "Green luminescence from cu-doped ZnO nanorods : Role of zn vacancies and negative thermal quenching," *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 111106, Mar. 2013.
- [236] O. F. Schirmer and D. Zwingel, "The yellow luminescence of zinc oxide," *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 1559–1563, Oct. 1970.
- [237] R. T. Cox, D. Block, A. Hervé, R. Picard, C. Santier, and R. Helbig, "Exchange broadened, optically detected ESR spectra for luminescent donor-acceptor pairs in li doped ZnO," *Solid State Communications*, vol. 25, pp. 77–80, Jan. 1978.
- [238] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, pp. 3031–3034, July 2003.
- [239] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, "Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 k," *Physical Review B*, vol. 72, p. 035203, July 2005.
- [240] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, and D. L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 095702, Mar. 2007.
- [241] Y. Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, D. R. Doust, G. Cantwell, J. Zhang, J. J. Song, and L. J. Brillson, "Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 103718, Nov. 2010.

- [242] R. E. Marotti, J. A. Badán, E. Quagliata, and E. A. Dalchiele, “Red photoluminescence and band edge shift from ZnO thin films,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 398, pp. 337–340, Sept. 2007.
- [243] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, “A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, pp. 013502–013502–5, Jan. 2009.
- [244] Y. Dong, F. Tuomisto, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, and L. J. Brillson, “Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 081201, Feb. 2010.
- [245] J. Botsoa, *Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques*. PhD thesis, Universités de Lyon, 2008.
- [246] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe, “Thermal dissociation of excitons bounds to neutral acceptors in high-purity GaAs,” *Physical Review B*, vol. 4, pp. 3451–3455, Nov. 1971.
- [247] R. Passler, “Parameter sets due to fittings of the temperature dependencies of fundamental bandgaps in semiconductors,” *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 216, pp. 975–1007, Dec. 1999.
- [248] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [249] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, “Temperature dependence of the dielectric function of germanium,” *Physical Review B*, vol. 30, pp. 1979–1991, Aug. 1984.
- [250] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, “Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 8989–8994, Apr. 1992.
- [251] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, and H. Kalt, “Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 073506, Apr. 2007.
- [252] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, R. Sauer, and K. Thonke, “Acceptor-related luminescence at 3.314 eV in zinc oxide confined to crystallographic line defects,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 401–402, pp. 362–365, Dec. 2007.
- [253] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, “Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 125215, Mar. 2008.
- [254] S. S. Kurbanov, G. N. Panin, and T. W. Kang, “Spatially resolved investigations of the emission around 3.31 eV (a-line) from ZnO nanocrystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 211902, Nov. 2009.
- [255] S. S. Kurbanov and T. W. Kang, “Spectral behavior of the emission around 3.31 eV (A-line) from ZnO nanocrystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 130, pp. 767–770, May 2010.
- [256] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Melinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov, and P. Martin, “Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 115304, Mar. 2010.
- [257] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, and R. Sauer, “The role of stacking faults and their associated 0.13 eV acceptor state in doped and undoped ZnO layers and nanostructures,” *Microelectronics Journal*, vol. 40, pp. 210–214, Feb. 2009.

- [258] S. S. Kurbanov and T. W. Kang, "The omnipresent 3.31 eV emission band and its correlation with the thermoannealing induced defects on ZnO nanoparticle surface," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1399, pp. 73–74, AIP Publishing, Dec. 2011.
- [259] L. Sun, H. He, S. Li, and Z. Ye, "Annealing-induced changes of the 3.31 eV emission in ZnO nanorods," *Applied Physics A*, vol. 115, pp. 879–883, June 2014.
- [260] Y. Yan, G. M. Dalpian, M. M. Al-Jassim, and S.-H. Wei, "Energetics and electronic structure of stacking faults in ZnO," *Physical Review B*, vol. 70, p. 193206, Nov. 2004.
- [261] X. Yong, J. Wan-Qi, W. Tao, W. Michael, N. Benjamin, M. Manfred, W. Ya-Bin, F. Martin, and T. Klaus, "Growth-induced stacking faults of ZnO nanorods probed by spatial resolved cathodoluminescence," *Chinese Physics Letters*, vol. 29, p. 077803, July 2012.
- [262] W.-H. Lin, U. Jahn, H. T. Grahn, L. Chang, M. M. C. Chou, and J.-J. Wu, "Spectral and spatial luminescence distribution of m-plane ZnO epitaxial films containing stacking faults : A cathodoluminescence study," *Applied Physics Express*, vol. 6, p. 061101, June 2013.
- [263] V. Khranovskyy, A. M. Glushenkov, Y. Chen, A. Khalid, H. Zhang, L. Hultman, B. Monemar, and R. Yakimova, "Crystal phase engineered quantum wells in ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 215202, May 2013.
- [264] V. Khranovskyy, M. O. Eriksson, G. Z. Radnoczi, A. Khalid, H. Zhang, P. O. Holtz, L. Hultman, and R. Yakimova, "Photoluminescence study of basal plane stacking faults in ZnO nanowires," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 439, pp. 50–53, Apr. 2014.
- [265] S. Yang, H. C. Hsu, W.-R. Liu, B. H. Lin, C. C. Kuo, C.-H. Hsu, M. O. Eriksson, P. O. Holtz, and W. F. Hsieh, "Recombination dynamics of a localized exciton bound at basal stacking faults within the m-plane ZnO film," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 011106, July 2014.
- [266] S. Kurbanov, K. Igamberdiev, S. Yuldashev, and T. W. Kang, "Excitation intensity dependent studies of photoluminescence from ZnO nanocrystals deposited on different substrates," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 115004, Nov. 2009.
- [267] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, "Luminescence properties of defects in GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 061301, Mar. 2005.
- [268] V. Consonni, M. Knelangen, U. Jahn, A. Trampert, L. Geelhaar, and H. Riechert, "Effects of nanowire coalescence on their structural and optical properties on a local scale," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 241910, Dec. 2009.
- [269] I. Tischer, M. Feneberg, M. Schirra, H. Yacoub, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, F. Scholz, L. Dieterle, E. Müller, and D. Gerthsen, "I2 basal plane stacking fault in GaN : Origin of the 3.32 eV luminescence band," *Physical Review B*, vol. 83, p. 035314, Jan. 2011.
- [270] I. Tischer, M. Feneberg, M. Schirra, H. Yacoub, R. Sauer, K. Thonke, T. Wunderer, F. Scholz, L. Dieterle, E. Müller, and D. Gerthsen, "Stacking fault-related luminescence features in semi-polar GaN," *physica status solidi (b)*, vol. 248, pp. 611–615, Mar. 2011.
- [271] U. Jahn, J. Lähnemann, C. Pfüller, O. Brandt, S. Breuer, B. Jenichen, M. Ramsteiner, L. Geelhaar, and H. Riechert, "Luminescence of GaAs nanowires consisting of wurtzite and zinc-blende segments," *Physical Review B*, vol. 85, p. 045323, Jan. 2012.
- [272] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, "Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO," *Optical Materials*, vol. 23, pp. 33–37, July 2003.
- [273] D. C. Look, C. Coşkun, B. Claffin, and G. C. Farlow, "Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 340–342, pp. 32–38, Dec. 2003.

- [274] A. Schildknecht, R. Sauer, and K. Thonke, "Donor-related defect states in ZnO substrate material," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 340, pp. 205–209, Dec. 2003.
- [275] S. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, "Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 093505–093505–6, May 2006.
- [276] K. Johnston, M. O. Henry, D. McCabe, E. McGlynn, M. Dietrich, E. Alves, and M. Xia, "Identification of donor-related impurities in ZnO using photoluminescence and radiotracer techniques," *Physical Review B*, vol. 73, p. 165212, Apr. 2006.
- [277] J. Mass, M. Avella, J. Jimenez, M. Callahan, E. Grant, K. Rakes, D. Bliss, and B. Wang, "Cathodoluminescence study of extended defects in hydrothermal ZnO crystals," *Superlattices and Microstructures*, vol. 42, pp. 306–313, Dec. 2007.
- [278] D. Stichtenoth, C. Ronning, T. Niermann, L. Wischmeier, T. Voss, C.-J. Chien, P.-C. Chang, and J. G. Lu, "Optical size effects in ultrathin ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 435701, Oct. 2007.
- [279] J. Fallert, R. J. B. Dietz, M. Hauser, F. Stelzl, C. Klingshirn, and H. Kalt, "Random lasing in ZnO nanocrystals," *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 1685–1688, Dec. 2009.
- [280] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I. A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A. V. Rodina, M. R. Phillips, S. Lautenschlaeger, S. Eisermann, and B. K. Meyer, "Bound excitons in ZnO : Structural defect complexes versus shallow impurity centers," *Physical Review B*, vol. 84, p. 035313, July 2011.
- [281] L. M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, D. M. Phase, and H. Kalt, "Correlation of spectral features of photoluminescence with residual native defects of ZnO thin films annealed at different temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 013525, July 2012.
- [282] V. S. Yalishev, Y. S. Kim, X. L. Deng, B. H. Park, and S. U. Yuldashev, "Study of the photoluminescence emission line at 3.33 eV in ZnO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 013528, July 2012.
- [283] Claus Klingshirn, *Semiconductor Optics*. Springer, 2nd ed.
- [284] D. Hapiuk, *ZnO nanostructuré : étude expérimentale de l'autoorganisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées*. PhD thesis, Universités de Lyon, 2013.
- [285] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, and S. Gwo, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures : Influence of excitation wavelength," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 103107, Mar. 2006.
- [286] P. Klason, T. Moe Børseth, Q. X. Zhao, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. J. Bergman, and M. Willander, "Temperature dependence and decay times of zinc and oxygen vacancy related photoluminescence bands in zinc oxide," *Solid State Communications*, vol. 145, pp. 321–326, Feb. 2008.
- [287] R. E. Dietz, H. Kamimura, M. D. Sturge, and A. Yariv, "Electronic structure of copper impurities in ZnO," *Physical Review*, vol. 132, pp. 1559–1569, Nov. 1963.
- [288] J.-P. Richters, T. Voss, D. S. Kim, R. Scholz, and M. Zacharias, "Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/al₂O₃ core-shell nanowires," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 305202, July 2008.
- [289] T. Voss, J.-P. Richters, and A. Dev, "Surface effects and nonlinear optical properties of ZnO nanowires," *physica status solidi (b)*, vol. 247, pp. 2476–2487, Oct. 2010.
- [290] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, "Shallow donors and acceptors in ZnO," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, p. S62, Apr. 2005.

- [291] M. Wagner, *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO : A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields*. PhD thesis, Berlin, 2010.
- [292] C. Ternon, P. Serre, G. Rey, C. Holtzinger, P. Periwal, M. Martin, T. Baron, V. Stambouli, and M. Langlet, "High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks : highly versatile materials for multiple applications," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 7, pp. 919–923, Oct. 2013.
- [293] P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli, P. Periwal, and T. Baron, "Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, pp. 390–395, June 2013.
- [294] C. Leclere, *Spectroscopies X et diffraction anormale de boîtes quantiques GaN et d'hétérostructure III-N : interdiffusion et ordre à courte distance*. PhD thesis, Grenoble, 2013.
- [295] C. Lamberti, *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. Elsevier, 2008.
- [296] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy, "Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering," *Surface Science Reports*, vol. 64, pp. 255–380, Aug. 2009.
- [297] A. Meyer, "GISAXS," 2011.
- [298] H. Renevier, S. Grenier, S. Arnaud, J. Bézar, B. Caillot, J. Hodeau, A. Letoublon, P. M.G., and R. B., "Diffraction anomalous fine-structure spectroscopy at beamline BM2 at the European Synchrotron Radiation Facility," *J. Synchrotron Rad.*, vol. 10, pp. 435–444, 2003.
- [299] K. Hestroffer, *Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d'hétérostructures filaires de GaN/AlN*. PhD thesis, Grenoble, 2012.

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit traitent des mécanismes de croissance associés au dépôt de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) en bain chimique. Cette technique de croissance, attractive de par sa facilité de mise en œuvre et son coût limité, consiste à immerger un substrat dans une solution de précurseurs portée à basse température (typiquement 90°C) pendant quelques heures. Le dépôt préalable d'une fine couche de ZnO fortement texturée est nécessaire à l'obtention de la morphologie nanofils et il est donc nécessaire de maîtriser le processus de croissance associé. Dans un souci de cohérence, la méthode sol-gel dite de trempage consistant à immerger le substrat dans une solution de précurseurs avant de recuire la couche ainsi déposée est ici adoptée. Le ZnO, sous sa morphologie nanofils, est actuellement fortement étudié du fait de son fort potentiel applicatif. Typiquement, il peut être utilisé en tant que brique de basse dans la réalisation de cellules solaires de types Grätzel ou à absorbeur extrêmement mince. Dans ce contexte, il est nécessaire que les nanostructures élaborées présentent des propriétés physiques attractives et ces dernières doivent donc être finement caractérisées.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres expérimentaux associés au processus de dépôt par trempage sur les propriétés morphologiques et structurales de films minces de ZnO déposés *via* cette méthode est quantifiée. Il est montré à cette occasion que, dans des conditions extrêmes de recuit, les couches évoluent vers une morphologie de type nanofil, définissant ainsi une nouvelle méthode de croissance. Fort des conclusions obtenues, les mécanismes régissant la croissance des nanofils de ZnO en bain chimique, et plus particulièrement l'influence de la surface de nucléation sur ces derniers, sont étudiés. La possibilité d'obtenir des nanofils localisés et parfaitement alignés à travers la réalisation de masques est démontrée. L'ensemble des nanostructures élaborées (couches et nanofils) sont caractérisées par photoluminescence afin de pouvoir estimer leur qualité structurale et d'étudier les défauts en présence. Pour finir, une étude plus fondamentale consistant à suivre *in situ* l'évolution des nanofils au cours de la croissance par rayonnement synchrotron est proposée et les phénomènes liés à la polarité sont plus spécifiquement traités par diffraction anormale.

Mots-clés : ZnO, processus de trempage, films minces, dépôt en bain chimique, nanofils, croissance localisée, recuits, photoluminescence, caractérisation par rayonnement synchrotron.