



HAL
open science

Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc

Emir Zehani

► **To cite this version:**

Emir Zehani. Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015. Français. NNT : 2015VERS022V . tel-01252833

HAL Id: tel-01252833

<https://theses.hal.science/tel-01252833>

Submitted on 8 Jan 2016

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.

UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN YVELINES

ECOLE DOCTORALE ‘Sciences et Technologies de Versailles (STV)’

Groupe d’Etude de la Matière Condensée (GEMaC)

THÈSE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Spécialité : **‘PHYSIQUE – MILIEUX DENSES ET MATERIAUX’**

ETUDE DU DOPAGE DANS LES NANOFILS D’OXYDE DE ZINC

présentée par

Monsieur **Emir ZEHANI**

Soutenue publiquement le 16/07/2015 devant le jury composé de:

<i>Rapporteurs</i>	Georges Bremond	Professeur à l’INSA Lyon
	Mehrdad Nikravech	Professeur à l’université à Paris 13
<i>Examineurs</i>	Yves Dumont	Professeur à l’université à l’UVSQ
	Christian Morhain	Chargé de recherche au CHREA
<i>Directeur de thèse</i>	Pierre Galtier	Professeur à l’université à l’UVSQ
<i>Co-directeur de thèse</i>	Vincent Sallet	Chargé de recherche au GEMaC

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée), unité mixte du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines (UVSQ), au sein de l'équipe des Nouveaux Semiconducteurs et Propriétés (NSP). Je tiens d'abord à remercier l'école doctorale 'Sciences et Technologies de Versailles (STV)' de l'UVSQ pour le financement de mon contrat doctoral ainsi que Monsieur Niels Keller, directeur du GEMaC, pour m'avoir accueilli au sein de son unité de recherche.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur Pierre Galtier, Professeur d'université à l'UVSQ, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour m'avoir encadré et surtout pour ses précieux conseils. Sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. J'ai apprécié ses compétences ainsi que sa disponibilité. Egalement, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Vincent Sallet, chargé de recherche au GEMaC, qui a assuré la co-direction de cette thèse, pour son encadrement de grande qualité, son enthousiasme ainsi que la confiance qu'il m'a témoignée pendant ces trois années de thèse. J'ai énormément appris à travers ces discussions constructives qui m'ont beaucoup aidé dans ma réflexion.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du jury de cette thèse : les rapporteurs, Messieurs Georges Bremond, Professeur d'université à l'INSA Lyon, et Mehrdad Nikravech, Professeur d'université à Paris 13, qui ont accepté de rapporter ce mémoire ; les examinateurs, Monsieur Christian Morhain, chargé de recherche au CHREA, et Monsieur Yves Dumont, Professeur d'université à l'UVSQ, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Alain Lusson, chargé de recherche au GEMaC, qui m'a aidé à mener à bien les expériences de spectroscopie Raman et de Photoluminescence. Je le remercie aussi pour ses discussions fructueuses, son encouragement et sa disponibilité. Je souhaite également remercier Monsieur Saïd Hassani, ingénieur de recherche au GEMaC, qui m'a beaucoup aidé dans l'élaboration des échantillons de nanofils de ZnO. Je lui suis très reconnaissant pour son soutien, son dynamisme ainsi que sa rigueur. Je remercie aussi Madame Gaëlle Amiri, ingénieur de recherche au GEMaC, pour ses précieux conseils autour de la croissance MOCVD, pour les analyses RX et EDX ainsi que sa grande disponibilité. Je tiens à remercier aussi tous les autres membres de l'équipe NSP : M^{me} Corinne Sartel, M^{me} Nadia Sbai et M. Jean-Michel Laroche.

Je remercie également Madame Christèle Vilar, assistant ingénieur au GEMaC, qui m'a formé sur le microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que Monsieur François Jomard, ingénieur de recherche au GEMaC, pour les analyses de spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). J'ai eu un grand plaisir de travailler avec eux.

Je tiens à remercier Messieurs Jacky Vigneron, assistant ingénieur à l'Institut Lavoisier Versailles (ILV), et Arnaud Etcheberry, directeur de recherche à l'ILV, pour les analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ainsi que pour toutes les discussions scientifiques qu'on a pu avoir sur la partie du traitement de surface des nanofils de ZnO. Je remercie également Madame Muriel Bouttemy, ingénieur de recherche à l'ILV, pour les analyses de spectroscopie d'électrons Auger (AES).

Je tiens à remercier aussi Madame Nooshin Amirifar, doctorante au laboratoire GPM (Groupe de Physique des Matériaux) pour les mesures de sonde tomographique atomique (APT), et Monsieur Fabrice Donatini, ingénieur de recherche à l'Institut Néel à Grenoble, pour les mesures électriques des nanofils dopés azote.

Un grand merci à tous les thésards et les post-doctorants que j'ai côtoyé pendant ces trois années de thèse, en particulier Rabeb, George, Daniel, Hakima, Nicolas et Tamara. Un grand merci aussi aux personnels administratifs, particulièrement à Mesdames Danièle Aupetit-Ochin, Brigitte Simon et Corinne Roux. Merci aussi aux autres chercheurs des différentes équipes du laboratoire GEMaC et à tous ce j'ai pu oublier.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont à ma famille et à mes amis pour leur soutien et leur affection. Je dédie cette thèse à mes chers parents, à mes frères, à ma belle-sœur, et à ma chère Imen.

Tables de matières

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1

1 Généralités sur l'oxyde de zinc « ZnO »	7
1-1 Propriétés physiques	7
1-1.1 Structure cristalline	7
1-1.2 Structure de bande électronique	8
1-1.3 Modes de vibration	9
1-2 Propriétés optiques.....	12
1-2.1 Absorption et indice de réfraction	12
1-2.1 Photoluminescence à basse température	12
1-2.1.1 Bord de bande	13
1-2.1.2 La luminescence visible	16
1-3 Propriétés piézoélectriques	17
1-4 Propriétés magnétiques.....	18
1-5 Dopage du ZnO	18
1-6 Différentes formes de ZnO	20
1-7 Applications.....	21
1-7.1 La diode électroluminescente (LED)	21
1-7.2 Les capteurs	22
1-7.3 Le stockage d'information	22
1-7.4 Les cellules photovoltaïques	22
1-7.5 Applications piézoélectriques	23

Chapitre 2

2 Matériels et méthodes	27
2-1 Elaboration des nanofils de ZnO	27
2-1.1 Croissance des nanofils de ZnO	27
2-1.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (MOCVD)	27

2-1.1.2	Conditions de croissance des nanofils de ZnO	31
2-1.2	Traitement thermique des nanofils de ZnO.....	37
2-2	Caractérisation des nanofils de ZnO	38
2-2.1	Caractérisations morphologique, chimique et structurale	38
2-2.1.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	38
2-2.1.2	Microscope électronique en transmission (MET)	39
2-2.1.3	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	40
2-2.1.4	Spectroscopie d'électrons Auger (AES)	41
2-2.1.5	Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	42
2-2.1.6	Sonde tomographique atomique	43
2-2.1.7	Diffraction des rayons X (DRX)	44
2-2.2	Caractérisation optique	45
2-2.2.1	Spectroscopie Raman	45
2-2.2.2	La spectroscopie de Photoluminescence	48

Chapitre 3

3	Traitement ex-situ des nanofils de ZnO	55
3-1	Etat de l'art	55
3-2	Croissance des nanofils de ZnO non dopés	57
3-3	Tentatives de dopage ex-situ des nanofils de ZnO	59
3-3.1	Dopage Arsenic	59
3-3.1.1	Source GaAs	60
3-3.1.2	Source Zn ₃ As ₂	71
3-3.2	Dopage Phosphore	76
3-3.1	Dopage Antimoine	80

Chapitre 4

4	Traitement de surface des nanofils de ZnO	89
4-1	Les excitons de surface dans les nanofils de ZnO	89
4-2	Effet du recuit sous zinc sur les nanofils de ZnO	91
4-2.1	Etude morphologique et structurale	91
4-2.2	Caractérisations optiques	92
4-2.3	Analyse chimique par XPS	97

Chapitre 5

5 Dopage in-situ des nanofils de ZnO : cas de l'azote	105
5-1 Etat de l'art	105
5-2 Etude de la croissance des nanofils	106
5-2.1 Etude morphologique par MEB	106
5-2.2 Caractérisation chimique par sonde atomique	111
5-3 Propriétés optiques	113
5-3.1 Propriétés optiques collectives	113
5-3.1.1 Analyse Raman	113
5-3.1.2 Analyse en Photoluminescence	116
5-3.2 Propriétés optiques de nanofils uniques	117
5-3.2.1 Analyse micro-Raman	118
5-3.2.1 Analyse en micro-photoluminescence	119
5-4 Propriétés électriques de nanofils uniques	123
Conclusions et perspectives	127
Bibliographie	130
Résumé	137
Abstract	137

Introduction générale

Cadre général

Depuis les années 90, nous vivons une véritable explosion du marché des dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs. De nouvelles recherches en électronique et télécommunications se sont concentrées sur la miniaturisation et l'intégration, mais aussi sur l'extension de la longueur d'onde d'émission des composants actifs et passifs de ces systèmes qui couvraient seulement la gamme du proche infrarouge jusqu'au vert. Ces dispositifs étaient fabriqués essentiellement à base du Silicium-Germanium [Boo71] ou avec d'autres semi-conducteurs du groupe III-V (tels que GaAs, InP) [Dic05, Bou09]. Du côté des courtes longueurs d'ondes, ce n'est qu'à partir de 1993 qu'une diode bleue, à base de GaN (3.4 eV), a vu le jour par Nakamura et col. [Cla14] (Lauréat du prix nobel de physique 2014) et a révolutionné le monde de l'industrie dans la fabrication de diode LED émettant dans le visible et dans l'ultraviolet. Cependant, les diodes à base de GaN se réalisent essentiellement avec de l'indium (matériau rare et cher) ce qui augmente leur coût de fabrication. Ainsi, les recherches se sont orientées sur d'autres matériaux semi-conducteurs à grand gap alternatifs au GaN. Le ZnO, matériau très abondant sur terre, non toxique et biocompatible, semble être le meilleur candidat pour remédier à ce problème.

En effet, l'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur, appartenant au groupe II-VI, caractérisé par son large gap direct (3.37 eV à température ambiante). Il possède certaines propriétés intéressantes, comme une grande vitesse de saturation d'électrons [Alb99], qui sont meilleures que ceux des semi-conducteurs classiques tels que Si et GaAs. ZnO est également comparable avec d'autres semi-conducteurs à grande bande interdite comme SiC et GaN [Mor94]. De plus, la grande énergie de liaison de l'exciton libre (d'environ 60 meV) du ZnO et son haut point de fusion (2250K) le rendent potentiellement très efficace dans les dispositifs d'émission excitonique, car cela lui procure une bonne stabilité de fonctionnement à haute température et fait de lui un meilleur matériau que GaN. Les principales caractéristiques du ZnO sont représentées dans le tableau 1. Toutefois, le verrou essentiel de ZnO est l'obtention d'un dopage de type p stable et reproductible. Cet obstacle freine considérablement le développement de la technologie de ZnO pour les composants optoélectroniques.

Propriétés	ZnO	GaN	Diamant	SiC-4H	GaAs	Si
Eg (eV) à 300 K	3.37	3.43	5.47	3.27	1.43	1.13
Energie de l'exciton (meV)	60	25	80	3.2	4.2	15
Mobilité des électrons μ_n (cm ² /V.s) à 300K	200	2000	2400	1000	8600	1500
Mobilité des trous μ_p (cm ² /V.s) à 300K	-	200	2100	115	130	430
Vitesse de saturation (10 ⁷ cm/s)	3	2.5	2.7	2	2	1
Constante diélectrique	8.7	9	5.7	10	13.2	11.8
Coefficient piézoélectrique d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	12.4	2.8	-	-	1.6	-
Conductivité thermique (W/cm.K)	1 – 1.2	1.3	24	4.9	0.46	1.5
Température de fusion (K)	2250	2780	3820	3100	1512	1688

Tableau 1 : Comparaison des propriétés du ZnO, GaN, Diamant SiC-4H, GaAs et Si.

Contexte et objectifs

Depuis les années 2000, beaucoup de travaux sur le dopage p de ZnO ont déjà été réalisés sur des couches minces ou sur du massif. Excepté les travaux de Tsukazaki et col. [Tsu05] qui ont permis la réalisation d'une diode LED à base de ZnO, les autres résultats obtenus sont souvent peu convaincants ou ne sont pas reproductibles. Les défauts cristallins, les impuretés et les phénomènes d'auto-compensation demeurent importants et limitent la réalisation du ZnO de type p. D'où l'idée de faire des nanofils où on peut s'affranchir des défauts engendrés par le fort désaccord de maille ($\approx 18\%$) entre le substrat de dépôt (le saphir : Al₂O₃) et le ZnO qui se fera de façon élastique comparé aux couches minces où la relaxation se fait de façon plastique et entraîne la création de différentes sortes de défauts (dislocations, fautes d'empilements). Ces défauts joueront un rôle important dans le niveau résiduel 'n' du matériau ainsi que dans le piégeage des dopants de type p qui limitera leurs diffusions pour donner en fin de compte un matériau de type n. L'autre avantage des fils, est le fait qu'ils possèdent un rapport surface / volume élevé ce qui permettrait aux dopants de s'incorporer et/ou diffuser plus facilement dans la matrice de ZnO. C'est dans ce contexte que les travaux de cette thèse se situent. L'objectif est d'étudier le dopage 'p' des nanofils de ZnO via deux procédés d'incorporation des dopants : in-situ (durant la croissance) et ex-situ par diffusion des impuretés dans les nanofils à partir d'une phase gazeuse.

De plus, cette thèse s'inscrit dans la thématique « maîtrise du dopage des nanofils semi-conducteurs : cas de l'oxyde de zinc » du projet ANR MAD-FIZ qui a pour objectif d'évaluer et de comprendre les relations complexes entre le dopage, la base dimensionnalité, les effets de surface et les propriétés de transport de ce matériau. Ce projet regroupe six partenaires : le GEMaC, le GPM (Groupe de Physique des Matériaux), l'INL (Institut de Nanotechnologies de Lyon), l'institut Néel, le CEA-LETI (Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Informatique) et le CEA-DEN (Direction de l'Energie Nucléaire).

Organisation de la thèse

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier chapitre exposera les différentes propriétés physiques, optiques, piézoélectriques ou bien encore magnétiques de l'oxyde de zinc. Il présentera l'état de l'art sur les travaux de dopage réalisés sur ce matériau durant la dernière décennie, et nous décrira les diverses formes de ZnO ainsi que ses différents domaines d'applications.

Le second chapitre détaillera tous les moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation structurale et optique des nanofils de ZnO étudiés dans cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré aux études du traitement ex-situ réalisées sur les nanofils de ZnO. La première partie est dédiée à un état de l'art sur l'effet du traitement ex-situ sur le dopage, la qualité structurale et les propriétés optique de ZnO, alors que la deuxième partie de ce chapitre sera dédiée aux tentatives de dopage ex-situ des nanofils de ZnO par différentes sources : arsenic, phosphore et antimoine.

Le quatrième chapitre est consacré au traitement de surface des nanofils de ZnO. Nous étudierons l'effet du recuit des nanofils sous une atmosphère de zinc sur leurs morphologies, leur composition chimique et leurs propriétés optiques.

Le cinquième chapitre présentera l'étude du dopage à l'azote des nanofils de ZnO par une méthode in-situ. La première partie sera consacrée à l'état de l'art sur ce type de dopage. La seconde partie exposera l'influence de l'azote sur l'évolution de la morphologie des nanofils, tandis que la troisième partie sera dédiée aux propriétés optiques de ces nanofils. Et enfin, la dernière partie présentera les caractérisations électriques de quelques nanofils dopés azote.

Chapitre 1

Chapitre 1

Généralités sur l'oxyde de zinc « ZnO »

1-1 Propriétés physiques

1-1.1 Structure cristalline

La plupart des composés II-VI cristallisent suivant les structures suivantes : zinc-blende, Rocksalt ou Wurzite. Ces différentes phases dépendent essentiellement des conditions d'élaboration du matériau étudié (température, pression, substrat, etc...). Dans le cas de l'oxyde de zinc, qui est connu aussi sous le nom de zincite à l'état naturel, la structure Wurzite est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Cette structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3mc$ [Wyc63]) peut être décrite par un double empilement des plans (0001) selon la direction [0001] et suivant la séquence ABAB (figure 1.1.1). De plus, le ZnO est un matériau polaire à cause de sa structure wurzite anisotrope. On peut y distinguer une polarité dite 'zinc' notée (0001) ou (+c) et une polarité 'oxygène' notée (000-1) ou (-c). Les paramètres de maille du ZnO sont : $a = 3.249 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$. Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs comme la température, la présence de contraintes et la présence de défauts et d'impuretés. Chaque anion (O^{2-}) est entouré de quatre cations (Zn^{2+}) qui se trouvent au sommet d'un tétraèdre, et réciproquement. Cette coordinence 4 correspond à des liaisons covalentes de type sp^3 . Le cristal réel de ZnO présente des atomes de zinc et d'oxygène légèrement décalés par rapport à la structure wurzite idéale avec un ratio expérimental $c/a = 1,603$ inférieur à celui de la valeur d'une structure hexagonale compacte qui vaut $\sqrt{8/3} \approx 1,633$ [Ozg05]. Cette différence peut être expliquée par le caractère ionique de la liaison Zn-O dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, et qui permet en outre d'augmenter le gap par rapport à un matériau qui présente seulement des liaisons covalentes [Mor09].

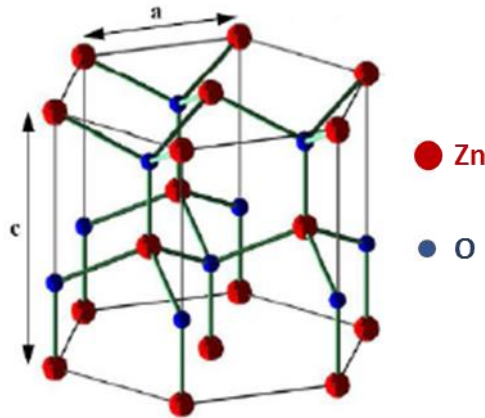


Figure 1.1.1 : Structure Wurzite du ZnO.

1-1.2 Structure de bande électronique

La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct (figure 1.1.2.a), à savoir que son maximum de la bande de valence et son minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Une structure de bande simplifiée de ZnO (figure 1.2.b), centrée autour du point Γ , a été proposée par Meyer et col. [Mey04]. Elle est constituée de trois bandes de valences notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie. Les différences d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence sont données dans le tableau 1.1. Le gap direct de ZnO est de 3.437 eV à 1.6 K [Mey04]. L'énergie de ce gap (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, mais c'est aussi lié aux interactions électrons-phonons où la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température. De ce fait, l'énergie de la bande interdite du ZnO suit la relation semi-empirique de Varshni [Var67] qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semi-conducteurs avec la température :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.1.1)$$

où α et β sont deux variables qui dépendent de la nature du matériau. Dans le cas du ZnO, $\alpha = 0.00067$ et $\beta = 672$ [Bom01].

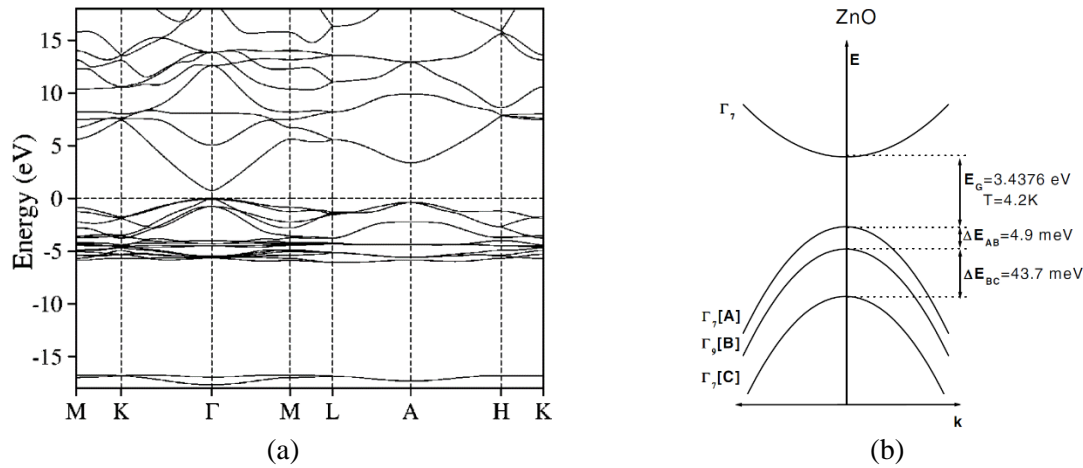


Figure 1.1.2 : (a) structure de bande de ZnO [Lam02] (b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point Γ [Mey04].

	Energie
E_{gA}	3.4375 eV
E_{gB}	3.4425 eV
E_{gC}	3.4813 eV

Tableau 1.1 : Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K [Mey04].

1-1.3 Modes de vibration

Les modes de vibration sont importants pour la compréhension des propriétés électriques et optiques du matériau. Pour un cristal donné, le nombre total des modes de vibration N_v est donné par la relation suivante : $N_v = 3 \times r$ où 'r' le nombre d'atomes non équivalents de la maille élémentaire. Pour la structure wurtzite du ZnO, la maille élémentaire contient 4 atomes non équivalents. Ce qui fait que pour un vecteur d'onde donné, il existe 12 branches de vibrations pour ZnO dont 3 branches acoustiques et 9 branches optiques. La figure 1.1.3 représente le diagramme de dispersion des phonons de ZnO [Call77].

Au point Γ de la zone de Brillouin, la représentation irréductible totale de ces modes vibrationnels, appartenant au groupe ponctuel de symétrie C_{6v}^4 [Lou64], est :

$$\Gamma_{\text{tot}} = 2 A_1 (1) + 2 B_1 (1) + 2 E_1 (2) + 2 E_2 (2) \quad (1.1..2)$$

où les modes A_1 et B_1 sont dégénérés une fois et les modes E_1 et E_2 sont dégénérés deux fois.

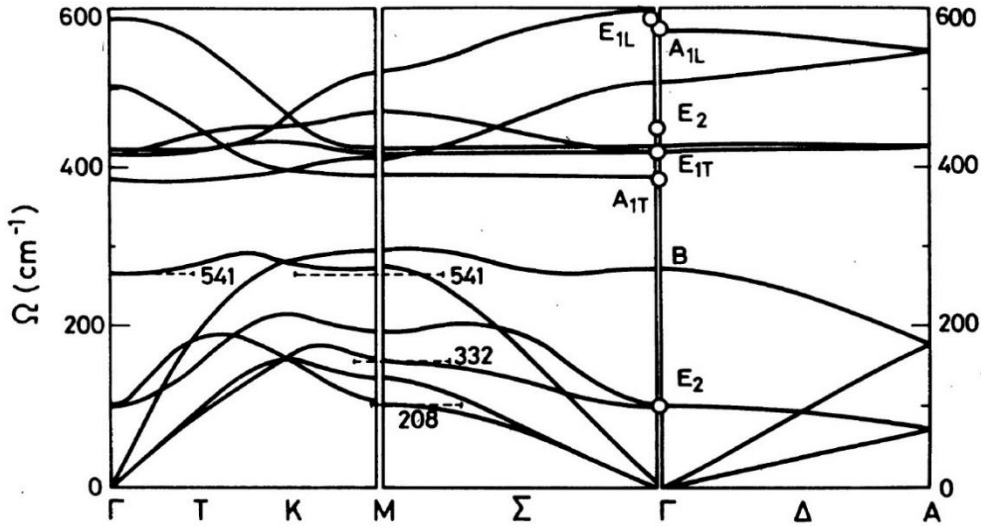


Figure 1.1.3 : Courbe de dispersion des phonons de ZnO [Call77].

Pour les trois modes acoustiques, la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma^{\text{ac}} = A_1 (1) + E_1 (2) \quad (1.1.3)$$

Alors que pour les neuf modes optiques, la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma^{\text{opt}} = A_1 (1) + B_1^{\text{low}} (1) + B_1^{\text{high}} (1) + E_1 (2) + E_2^{\text{low}} (2) + E_2^{\text{high}} (2) \quad (1.1.4)$$

Les déplacements atomiques associés à ces modes sont représentés sur la figure 1.1.4.

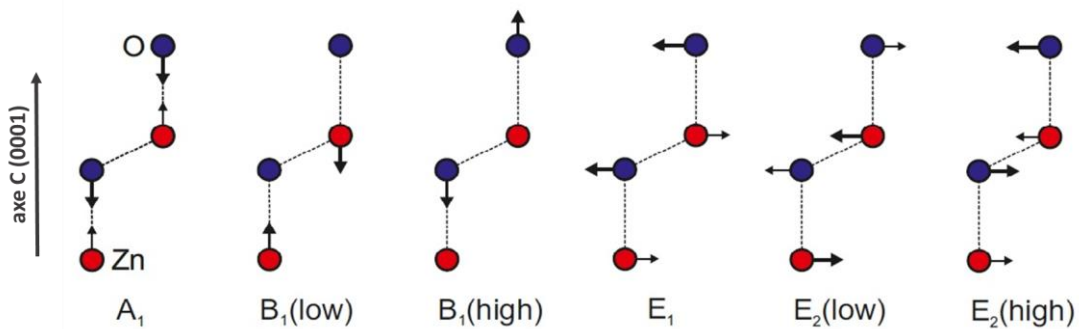


Figure 1.1.4 : Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO [Wag2010].

Les modes A_1 et B_1 oscillent suivant l'axe c [0001] tandis que les modes E_1 et E_2 représentent des vibrations dans le plan (0001) perpendiculaire à l'axe c . Parmi ces déplacements, on peut y distinguer des modes polaires (A_1 et E_1), où les ions de même nature oxygène ou zinc vibrent en phase, et des modes non polaires (B_1 et E_2) dans lesquels les ions de même nature (oxygène

ou zinc) vibrent en opposition de phase. D'après la théorie des groupes, l'activité optique de ces modes diffère : les modes A_1 et E_1 sont actifs en spectroscopie Raman et infra-rouge, les modes E_2 ne sont actifs qu'en Raman alors que les modes B_1 sont optiquement inactifs. Le tableau 1.2 donne les valeurs des principaux modes de vibration de ZnO mesuré par Damen et col. en 1966 [Dam66].

Mode	Frequency (cm ⁻¹)
E_2	101
E_2	437
E_1 (transverse)	407
A_1 (transverse)	380
E_1 (longitudinal)	583
A_1 (longitudinal)	574

Tableau 1.2 : Fréquence des principaux modes de vibrations de ZnO [Dam66].

La figure 1.1.5 représente les spectres Raman d'une couche de ZnO correspondants aux différents modes de vibrations de ZnO pour les différentes configurations de mesures.

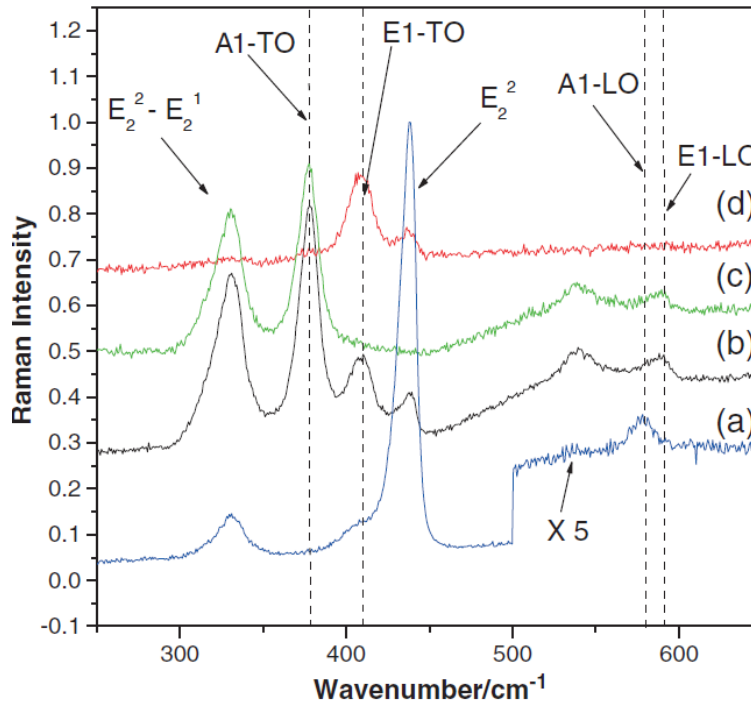


Figure 1.1.5 : Spectres Raman d'une couche de ZnO suivant les configurations et selon la notation de Porto (a) rétrodiffusé $z(\text{---})\bar{z}$, (b) $x(z\ y)\bar{x}$, (c) $x(yy)\bar{x}$ et (d) $x(\text{---})\bar{x}$ [Dam66, Jab14].

1-2 Propriétés optiques

ZnO, étant un semi-conducteur à large bande interdite directe, possède des propriétés optiques intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible.

1-2.1 Absorption et indice de réfraction

Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du ZnO dépendent de la qualité du matériau. Du fait de son grand gap, ce matériau peut laisser passer jusqu'à 80 % de la lumière visible lorsqu'il est de bonne qualité cristalline. Ceci fait de lui un matériau transparent dans le domaine du visible dont l'indice de réfraction est égal à 2 pour un échantillon massif [Wea75]. Son coefficient d'absorption est assez important ($\approx 2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) à partir de 3.3 eV (près du gap) et il est presque nul ($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$) pour les faibles énergies [Jel98]. Ainsi, le ZnO dopé fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxide).

1-2.2 Photoluminescence à basse température

En fonction des conditions d'élaboration et de traitement, différentes bandes de photoluminescence (PL) peuvent être observées pour ZnO entre le proche UV et le visible. La figure 1.2.1 représente le spectre PL typique d'un ZnO monocristallin obtenu à 4.2 K [Mey04]. La partie à haute énergie (UV), appelée aussi 'bord de bande', concerne les excitons alors que la région à basse énergie (visible), nommée 'bande verte', correspond aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds comme les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène [Liu92, Van96]. La région du visible peut aussi comporter des bandes émettant dans le bleu [Fan04], le jaune [Jag06] et le rouge [Pet08].

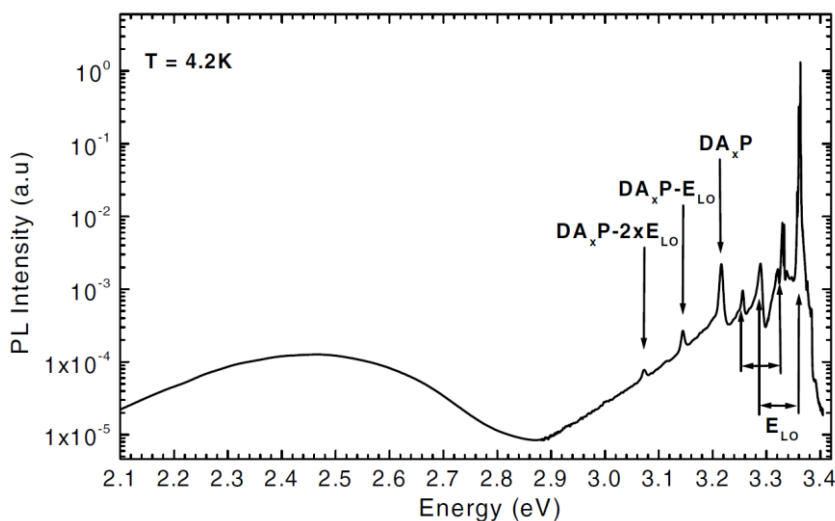


Figure 1.2.1 : Spectre PL d'une couche de ZnO obtenu à 4.2 K [Mey04].

1-2.2.1 Bord de bande

La luminescence du bord de bande correspond à la partie des spectres PL comprise entre 2.9 et 3.45 eV. Elle se divise principalement en deux parties : Une première à haute énergie et une seconde partie à basse énergie. La première partie est relative à l'émission intrinsèque du matériau. Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence et comprend l'essentiel des transitions excitoniques, libres et liés. La seconde partie du bord de bande, à énergie plus faible, représente l'émission des recombinaisons extrinsèques. Cette émission est associée aux défauts ou aux impuretés dans le matériau et contient aussi les répliques phonons des transitions excitoniques.

1-2.2.1 La recombinaison d'exciton libre (FX)

L'exciton est une quasi-particule neutre formée d'un électron lié à un trou par interaction coulombienne qui peuvent se former lors de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap. L'électron photogénéré dans la bande de conduction s'associe avec le trou laissé dans la bande de valence avec une énergie de liaison excitonique E_x . Dans le cas du ZnO, cette énergie dépend du trou mis en jeu dans l'exciton à savoir s'il provient de la bande de valence A, B ou C. Les transitions excitoniques libres relatives à ces bandes sont usuellement notées FX_A , FX_B et FX_C . Ces transitions sont délocalisées et leur énergie E_{FX} est tel que :

$$E_{FX} = E_g - E_x \quad (1.2.1)$$

où E_g correspond à l'énergie du gap.

Parmi ces trois transitions excitoniques, la recombinaison avec la bande de valence A est la plus probable et observable. De plus, chaque recombinaison excitonique peut s'accompagner de plusieurs émissions de phonons longitudinaux optiques (LO) d'énergie $\hbar\omega_{LO} \approx 72\text{meV}$. Le matériau présentant ce type d'émission possède une bonne pureté.

1-2.2.2 La recombinaison d'exciton lié à un donneur neutre (D^0X)

Plutôt que d'être 'libre', l'exciton peut se retrouver lié à des défauts étendus, des impuretés ou des dopants. Dans le cas d'un exciton lié à un donneur neutre D^0X , l'exciton libre est piégé par un donneur et son énergie de transition sera diminuée par l'énergie de localisation de l'exciton E_L correspondant à la profondeur de puit de potentiel créé :

$$E_{D^0X} = E_g - E_x - E_L(D^0X) \quad (1.2.2)$$

1-2.2.3 La recombinaison d'exciton lié à un accepteur neutre (A^0X)

Dans un autre cas, l'exciton libre peut être aussi piégé par un accepteur et on parle alors de l'émission d'un exciton lié à un accepteur neutre A^0X . L'énergie de cette recombinaison est :

$$E_{A^0X} = E_g - E_x - E_L(A^0X) \quad (1.2.3)$$

L'émission d'une raie A^0X n'a pas encore été confirmée clairement dans les spectres PL de ZnO. Les excitons peuvent aussi se piéger avec des donneurs ou des accepteurs ionisés. Le groupe Meyer et col. [Mey10] ont mis en évidence les principales raies excitoniques liées de type donneur qui peuvent être présentes dans un échantillon de ZnO non intentionnellement dopé (figure 1.2.2).

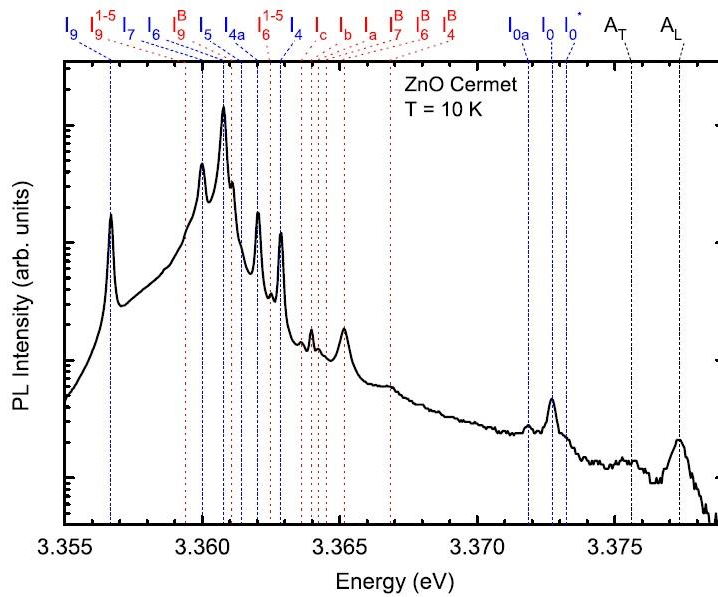


Figure 1.2.2 : Spectre PL d'un échantillon monocristallin de ZnO d'une grande pureté [Mey10].

On distingue 12 raies excitoniques qu'on retrouve souvent dans la littérature sous les noms I_n (avec n compris entre 0 et 11). Les énergies relatives à ces raies ainsi que leurs origines sont répertoriées dans le tableau 1.3.

Raie	Energie (eV)	Origine	Raie	Energie (eV)	Origine
I_0	3.3725		I_6	3.3608	Al
I_1	3.3718		I_{6a}	3.3604	
I_{1a}	3.3679		I_7	3.3600	
I_2	3.3674		I_8	3.3598	Ga
I_3	3.3665		I_{8a}	3.3593	
I_{3a}	3.3660		I_9	3.3567	In
I_4	3.3628	H	I_{10}	3.3531	
I_5	3.3614		I_{11}	3.3484	

Tableau 1.3 : Les principales recombinaisons excitoniques liées dans ZnO [Mey04].

L'attribution de ces raies à une impureté précise n'est pas quelque chose de trivial. Jusqu'à présent, 4 espèces chimiques (hydrogène, aluminium, galium et indium) ont été identifiées avec certitude pour donner lieu à des transitions excitoniques liées.

1-2.2.4 La recombinaison Paire Donneur Accepteur (DAP)

L'énergie d'une telle recombinaison est donnée par la formule suivante :

$$E_{DAP} = E_g + E_D - E_A + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon \cdot r_{AD}} \right) \quad \text{avec} \quad r_{AD} = \left(\frac{4\pi}{3N_{AD}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.2.5)$$

E_D et E_A représentent l'énergie d'ionisation du donneur et de l'accepteur respectivement.

Le dernier terme $\frac{e^2}{4\pi\epsilon \cdot r_{AD}}$ représente l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le

trou, r_{AD} est la distance moyenne entre le donneur et l'accepteur et ϵ est la constante électrique du matériau.

L'émission d'une telle DAP est représentée sur la figure 1.2.3 pour un échantillon de ZnO dopé arsenic.

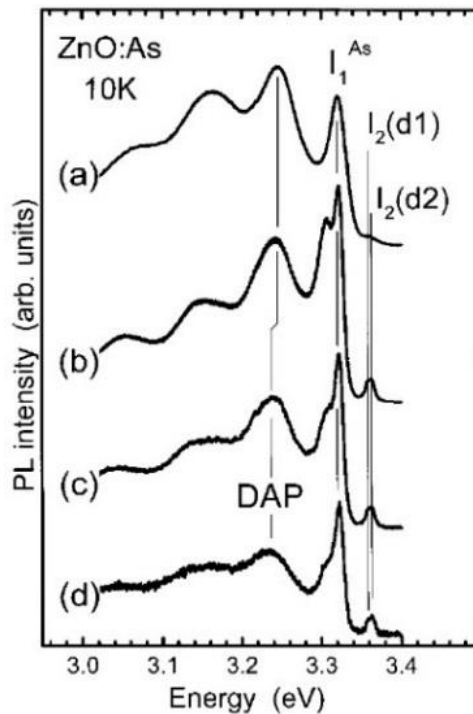


Figure 1.2.3 : Spectres PL d'une couche de ZnO dopé arsenic (a) post-croissance puis recuit 2h à 500 °C en fonction de la puissance d'excitation laser (b) 5 (c) 0.5 (d) 0.05 $W.cm^{-2}$ [Mor02].

La figure 1.2.4 représente les différents processus de recombinaison intrinsèques et extrinsèques dans un matériau semi-conducteur.



Figure 1.2.4 : Différents processus de recombinaison intrinsèques et extrinsèques dans un semi-conducteur.

1-2.2.5 Les transitions à deux électrons (TES)

Généralement, lors d'une recombinaison excitonique liée à une impureté, le donneur (ou l'accepteur) retrouve son état fondamental '1s'. Mais parfois, il est possible que la recombinaison ait lieu en cédant de l'énergie à l'impureté qui se trouve alors dans un état excité (2s ou 2p). Dans le cas d'un donneur, l'électron lié au donneur passe de son état fondamental à un état excité et on parle alors d'une transition à deux électrons. Cette recombinaison TES (Two Electrons Satellites) est observée à plus basse énergie que les excitons et a pour énergie :

$$E_{TES} = E_g - E_x - E(D^0 X) - \Delta E_D \quad (1.2.6)$$

où ΔE_D est l'énergie cédée au donneur qui passe de son état fondamental à son 1^{er} état excité.

1-2.2.6 Les recombinaisons d'excitons lié aux défauts

On distingue deux raies de défauts au bord de bande : la raie Y et la raie 3.31 eV. En ce qui concerne la raie Y, elle correspond à des recombinaisons d'excitons piégés sur des défauts structuraux étendus (boucle de dislocations) et apparaît souvent avec un pic fin à une énergie de 3.333 eV [Mey04]. Alors que l'origine de la raie 3.31 eV est attribuée aux défauts structuraux de type fautes d'empilements [Sch08].

1-2.2.2 La luminescence visible

La présence de la luminescence visible (1.8 - 2.6 eV), dans le spectre PL de ZnO, témoigne de la formation de niveaux profonds dans la bande interdite qui peuvent influencer les propriétés électriques. Ces défauts peuvent être des défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, anti-sites ou dislocations), des défauts extrinsèques (impuretés en substitution ou en sites interstitiels) ou bien des structures complexes, cela quel que soit la forme du ZnO (couches minces, substrats ou nanostructures) et sa technique d'élaboration. Jusqu'à présent, il n'existe pas de consensus, au sein de la communauté scientifique, sur l'origine de cette émission. Dans la littérature, on propose souvent les défauts intrinsèques comme étant des

lacunes ou des interstitiels de zinc et d'oxygène, et les défauts extrinsèques comme étant des impuretés de cuivre en substitution au zinc (Cu_{Zn}) [Din69]. De plus, la largeur de ses bandes, due au fort couplage entre électron et phonon lors de la recombinaison [Mor09], ainsi que la superposition de différentes bandes (vert, bleu, jaune, orange ou rouge) rend leur interprétation difficile. La figure 1.2.5 nous présente 8 bandes visibles d'échantillons de ZnO (issue de différentes méthodes d'élaboration) ayant des comportements bien différenciés [Res07]. L'ensemble de ces raies forme une émission lumineuse large entre 1.5 et 2.9 eV qui traduit la qualité cristalline du matériau élaboré.

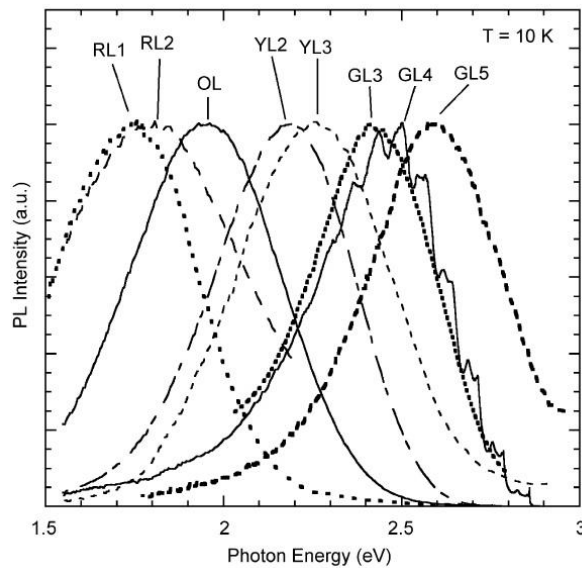


Figure 1.2.5 : Différents bande de photoluminescence composant la luminescence visible du ZnO [Res07].

1-3 Propriétés piézoélectriques

ZnO est un matériau piézoélectrique : sous l'effet d'une contrainte mécanique le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c' qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à la déformation mécanique du cristal. Ainsi, le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus important de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [Che05].

1-4 Propriétés magnétiques

L'oxyde de zinc dopé avec des métaux de transition pourrait faire partie des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués DMS (Diluted magnetic semi-conductors), cela d'après une étude théorique de Dietl [Die00]. Ces DMS ont des propriétés magnétiques intéressantes comme une température de Curie (T_C) supérieure à l'ambiante (DMS ferromagnétique) [Kim07, Kit06]. La plupart des métaux de transition sont susceptibles d'être incorporés dans la matrice de ZnO avec des teneurs assez importantes (entre 5 et 40%) [Zhe05]. Il a été montré, par exemple, que le dopage cobalt du ZnO par ablation laser donnait un couplage ferromagnétique faible avec une température T_C proche de l'ambiante (280-300 K) [Ued01]. De nombreuses études ont aussi concerné ZnO dopé manganèse pour la polarisation du spin des électrons (électronique de spin). Néanmoins l'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux reste sujette à controverse et pourrait provenir de clusters métalliques présents dans la matrice [Par04].

1-5 Dopage du ZnO

Durant cette dernière décennie, la recherche liée au ZnO a connu une croissance exponentielle, vu que ce dernier pourrait être utilisé dans le développement et la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques émettant dans l'UV, telle une diode électroluminescente (LED) [Loo01]. Cependant, l'enjeu majeur pour la conception de dispositifs à base de ZnO est la maîtrise du dopage p. En effet, ZnO, à l'état naturel, présente une conduction de type n. Cette conduction non intentionnelle est dû essentiellement à la présence de défauts ponctuels intrinsèques comme les lacunes, les interstitiels et les anti-sites [Koh00, Zha01, Loo05 (2)]. Il a été montré que la présence d'impuretés résiduelles (Aluminium ou Indium) introduites pendant la croissance contribuent aussi à la conduction de type n du ZnO [Mey04]. De plus, de nombreuses études ont révélés que l'hydrogène, qui est présent en abondance dans l'environnement de la croissance, joue un rôle important dans le dopage résiduel de type n [Wal00]. Par ailleurs, la faible solubilité et la grande énergie d'ionisation des dopants potentiels limitent l'obtention d'une conductivité de type p [Wal93, Par02]. Donc, il est important de comprendre et de maîtriser cette conduction résiduelle pour éviter tout phénomène de compensation lors de nos tentatives de dopage p.

De nombreux groupes de recherche se sont intéressés à résoudre ce problème en utilisant différentes méthodes de croissance (PLD, CVD ou MBE) et plusieurs éléments dopants (colonne I et V). Ainsi, pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO,

la méthode la plus simple consiste à substituer le cation Zn^{2+} par un élément de la colonne I, ou bien à substituer l'anion O^{2-} par un élément de la colonne V.

En ce qui concerne les éléments de la colonne I, il a été montré que le lithium Li ainsi que le sodium Na possèdent un comportement amphotère dans ZnO, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme un accepteur quand ils sont substitués à un atome de zinc et comme un donneur lorsqu'ils se trouvent en site interstitiel [Lan60, Jan09]. Des tentatives de dopage ont été réalisées. La présence d'accepteurs a été identifiée mais aucune conduction de type p n'a été vraiment confirmée [Wan06, Mey07 (1)]. Par ailleurs, des calculs réalisés sur les éléments de la colonne I ont montré que l'obtention d'un type p est limitée par la formation de sites interstitiels X_i (où $X = Li, Na$ ou K) qui le compense [Par02]. D'autres calculs ont montré que le co-dopage de Li et Na avec H en formant des complexes $Li_{Zn}-H$ ou $Na_{Zn}-H$ suivi d'un recuit permet la formation de centres accepteurs [Lee06 (2)].

Cependant, les dopants de la colonne V semblent être les plus prometteurs [Jan09]. Différents accepteurs ont été étudiés tels que l'azote [Zeu02, Bar05, Bor08], le phosphore [Kim03, Heo03], l'arsenic [Vai05, Sun07] et l'antimoine [Xiu05, Guo07, Aok02]. Mais, les résultats obtenus jusqu'à présent sont peu convaincants et sont souvent non reproductibles. De plus, la nature des accepteurs induits par ces éléments reste encore débattue. En effet, des études théoriques ont démontré que le dopage par une simple substitution X_O ($X : N, As, P, Sb$) de l'oxygène par les éléments de la colonne V ne conduit pas nécessairement à l'obtention d'une conduction de type p [Lyo09, Fan13, Pet14]. En revanche, différents modèles, liés à des complexes d'impuretés et de défauts cristallins, ont été proposés pour remédier à ce problème. Le premier modèle (figure 1.5.1.a) suggère un complexe associant l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine en site zinc avec deux lacunes de zinc $X_{Zn}-2V_{Zn}$ ($X : As, P$ ou Sb) [Lim04, Lee06 (1)]. Les calculs théoriques ont suggéré que ce complexe peut former des niveaux accepteurs peu profonds avec une énergie d'ionisation inférieure à 100 meV. Cependant, des récents calculs ab initio [Pet14], reprenant la théorie fonctionnelle de densité (DFT), ont montré que la formation de ce complexe est finalement peu probable et qu'il se comporterait plutôt comme un centre accepteur profond. D'autres modèles, étudiés dans la littérature, comme les complexes N_O-V_{Zn} [Liu12] et $V_{Zn}-N_O-H^+$ [Rey13] ou bien la substitution d'un atome de zinc par une molécule de diazote $(N_2)_{Zn}$ [Lam13] (figure 1.5.1.b), sont aussi cités comme étant de bons candidats pour obtenir un dopage de type p.

Le dopage intentionnel peut être obtenu par deux techniques différentes : le dopage 'in-situ' et le dopage 'ex-situ'. La méthode 'in-situ' consiste à introduire l'élément dopant dans la

matrice pendant la croissance du matériau. Alors que pour la méthode 'ex-situ', l'impureté dopante est introduite après l'élaboration du matériau en utilisant soit une implantation ionique soit une diffusion thermique. Dans ce travail, nous avons étudié l'incorporation de l'azote dans les nanofils de ZnO par dopage 'in-situ' et nous avons effectué des tentatives de dopage ex-situ par traitement thermique sur les nanofils de ZnO en utilisant des sources d'arsenic, de phosphore et d'antimoine.

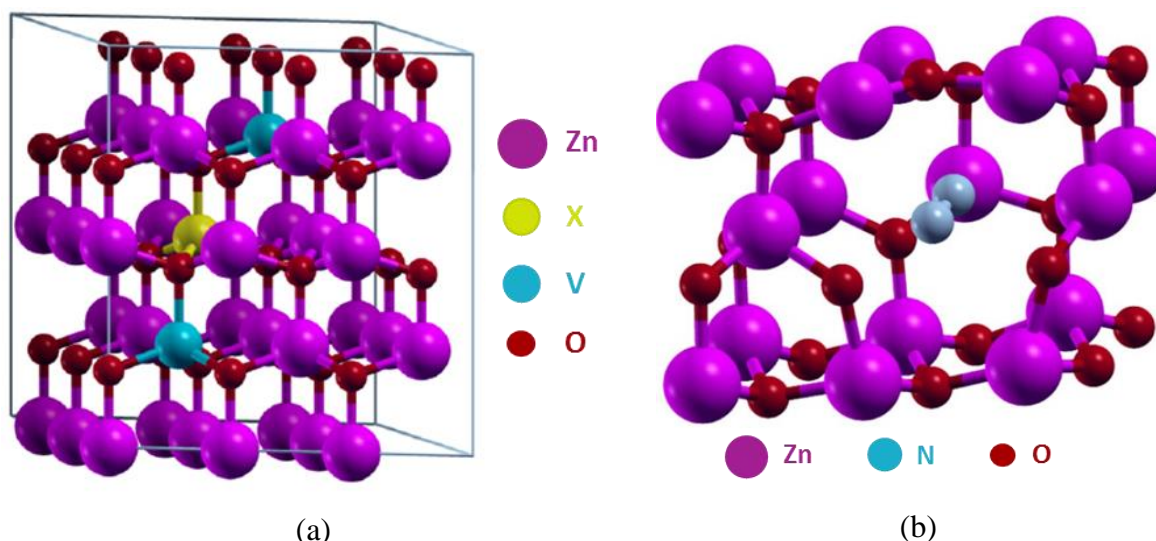


Figure 1.5.1 : Configurations (a) du complexe $X_{Zn}-2V_{Zn}$ et (b) de la substitution de la molécule N_2 dans la structure wurzite de ZnO [Pet14].

1-6 Différentes formes de ZnO

Parmi tous les oxydes, ZnO est le seul matériau qui possède une grande variété de morphologie à l'échelle macro, micro et nanométrique. On peut le trouver sous forme massif, couches minces et différentes autres formes telles que les nanofils, nanocolonnes, nanofleurs, nanoressorts tripods et les nanoarcs ... (figure 1.6.1). Cette grande diversité est due à une forte anisotropie de la structure et des propriétés cristallines et de surfaces du ZnO, ainsi qu'à la présence du champ électrique de polarisation interne.

Différentes techniques de croissance sont utilisées pour la fabrication du ZnO. On y distingue deux voies de synthèses : physique ou chimique. En ce qui concerne la synthèse par voie chimique, le dépôt fait intervenir une ou plusieurs réactions chimiques et se fait soit en phase liquide, où on y retrouve la croissance hydrothermale, l'électrodéposition, la méthode sol-gel, soit en phase vapeur où on y distingue le transport en phase vapeur CVD (Chemical Vapour Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)... Tandis que pour la synthèse de ZnO

par voie physique, le dépôt se fait en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) en arrachant les atomes à partir d'une cible pour les faire déposer sur un substrat. Dans ce cas, on peut utiliser la technique du dépôt par ablation laser PLD (Pulse laser Deposition), l'épitaxie par jets moléculaires MBE (Molecular Beam Epitaxy), ou bien la pulvérisation radio fréquence RF (Radio Frequency Magnetron Sputtering)...

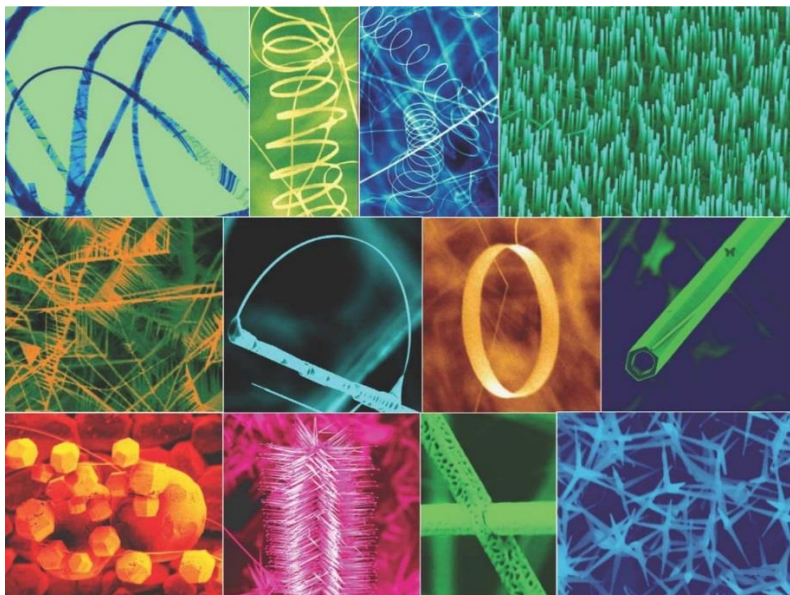


Figure 1.6.1 : Différentes formes de nanostructures de ZnO [Wan04].

1-7 Applications

Au vu des propriétés physiques remarquables que possède l'oxyde de zinc, ce dernier peut être utilisé dans des domaines d'applications très variés : électronique, optique, mécanique, cosmétiques (crème solaire) ...

1-7.1 La diode électroluminescente (LED)

Une diode électroluminescente 'LED' (Light Emitting Diode) est un composant opto-électronique qui permet d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. C'est une diode qui ne laisse passer le courant que dans un seul sens et produit par conséquent un rayonnement monochromatique ou polychromatique incohérent. Elle est principalement utilisée dans les systèmes d'éclairage (domestique, automobile etc...) ainsi que dans les dispositifs d'affichage. Dans une LED, le rendement quantique dépend essentiellement du gap du matériau semi-conducteur utilisé ainsi que de sa pureté chimique et de sa qualité cristalline. De ce fait, le ZnO, avec son gap direct de 370 nm qui se situe dans l'UV, se présente comme étant un bon candidat pour réaliser des LEDs ultraviolettes. A l'heure actuelle, ces dernières sont essentiellement fabriquées à base de GaN qui est un matériau onéreux et peu

abondant sur terre. Ainsi, depuis plus d'une dizaine d'année, les recherches se sont accentuées sur la réalisation des LEDs à base de ZnO [Oht00], mais le dopage p reste encore un verrou pour la réalisation de ces structures de type 'p-n'.

1-7.2 Les capteurs

De nombreux oxydes métalliques sont utilisés dans les systèmes de capteurs de gaz. La technique de détection utilisant ce type de matériau repose généralement sur un changement de conductivité de l'oxyde métallique lors de l'adsorption d'une espèce gazeuse polaire. Parmi ces oxydes métalliques, on peut distinguer les nanofils de ZnO qui sont actuellement étudiés dans le développement des capteurs de gaz miniatures de grande sensibilité (gamme du ppm) pour le NO₂, NH₃, CO ou H₂S... [Lu06]. La détection des molécules de gaz peut être aussi basée sur la mesure d'un changement de résistivité du canal d'un FET (Field effect transistor) constitué par un ou plusieurs nanofils.

1-7.3 Le stockage d'information

Comme évoqué précédemment, les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont très étudiés dans le domaine de la spintronique où on cherche actuellement à exploiter la nature quantique de l'état de spin pour le stockage d'information et pour l'intégration ultime qui conduit, à terme, à l'ordinateur quantique. Récemment, des résultats ont montré la possibilité d'injecter des porteurs de spin polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices nanomagnétiques à base d'alliages de type ZnCoO et ZnMnO [Beh09].

1-7.4 Les cellules photovoltaïques

Le ZnO est actuellement utilisé comme matériau support et collecteur dans les cellules solaires et dans les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). En effet, lorsque le ZnO est dopé à l'aluminium, au gallium, à l'indium ou au fluor, il peut être un bon film TCO (Transparent Conductive Oxide) qui joue le rôle d'un contact avant pour collecter le courant généré dans la cellule tout en laissant passer la lumière du soleil [Oh06]. Il a été montré qu'un film TCO à base de ZnO dopé fluor présente le plus grand facteur de qualité Q (le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible) égal à $7 \Omega^{-1}$ [Gor00]. Les films TCO à base de ZnO présentent de nombreux avantages, par rapport aux autres films conducteurs ITO (Indium Tin Oxide), tels que la non toxicité, la bonne stabilité thermique et un bas coût de fabrication. De plus, on peut recouvrir des fils de ZnO (ou du ZnO microporeux avec surface développée importante) d'une fine couche d'un matériau absorbant la lumière comme un colorant ("dye") pour réaliser une cellule de Grätzel ou Dye-Sensitized Solar Cell

[Ore00]. On peut aussi recouvrir d'un autre semiconducteur II-VI, CdTe ou ZnSe, pour former une jonction de type II absorbant dans le visible [Wan08]. De ce fait, le ZnO a permis d'améliorer le rendement des cellules solaires ainsi que d'autres dispositifs et il est devenu ainsi un concurrent redoutable pour l'ITO.

1-7.5 Applications piézoélectriques

Le ZnO est un matériau qui possède des propriétés piézoélectriques remarquables avec un coefficient de couplage électromécanique assez élevé pour un semi-conducteur [Ema97]. Donc, il permet de réaliser des micro-générateurs électromécaniques ainsi que des détecteurs de pression.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physiques, optiques, magnétiques, et piézoélectriques du ZnO ainsi que ses différentes applications potentielles. A noter que ZnO est déjà largement utilisé à l'heure actuelle dans l'industrie : produits cosmétiques, complément alimentaires pour les bétails, varistors pour l'électronique. Cependant, le développement de certaines applications à base de ZnO, comme les LEDs ultra-violettes, nécessite la maîtrise du dopage p, dont l'étude est l'objectif principal de cette thèse.

Chapitre 2

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter, dans un premier temps, la technique et les conditions de croissance à utiliser en MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) pour l'élaboration de nos échantillons de nanofils de ZnO. Ensuite, nous allons décrire la méthode entreprise lors des tentatives de dopage ex-situ de ces nanofils par traitement thermique. Enfin, nous allons présenter les principales techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales et optiques des nanofils de ZnO élaborés.

2-1 Elaboration des nanofils de ZnO

2-1.1 Croissance des nanofils de ZnO

Les nanofils de ZnO peuvent être fabriqués par différents techniques déjà utilisées pour le dépôt des films minces : croissance hydrothermale [Kim11], dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques MOCVD [Par05], dépôt laser par ablation laser PLD [Wil09] ou épitaxie par jet moléculaire MBE [Heo02]... Dans cette thèse, la croissance des nanofils de ZnO a été réalisée par la technique MOCVD.

2-1.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (MOCVD)

La technique MOCVD, qui est une variante de la technique CVD (Chemical Vapour Deposition), a commencé à se développer dans les années 1970. Cette méthode de dépôt diffère des autres techniques CVD par la nature des précurseurs utilisés lors de la croissance. Les précurseurs sont des composés organométalliques constitués d'un atome métallique (Al, Si, Zn ...) lié à des radicaux organiques. Les températures de décomposition ou de pyrolyse de ces précurseurs sont inférieures aux halogénures et hydrures utilisés en CVD classique. Ceci permet ainsi d'abaisser les températures de croissance des échantillons élaborés. Par ailleurs, il existe des variantes de la croissance MOCVD. Lorsque le dépôt se fait à pression atmosphérique, on parle d'AP-MOCVD (Atmospheric Pressure-MOCVD), et si le dépôt est réalisé à basse pression, permettant de limiter les pré-réactions en phase gazeuse, il s'agit alors de LP-MOCVD (Low Pressure-MOCVD). Malgré le coût élevé de ses précurseurs, la technique

MOCVD est largement utilisée en production industrielle pour la fabrication des matériaux semi-conducteurs dans l'optoélectronique (télécom).

2-1.1.1.1 Principe

La croissance MOCVD permet de déposer des couches minces ou des nanostructures (nanofils, boîtes quantiques,..) de matériaux sur un substrat. Elle consiste à transporter des espèces en phase vapeur jusqu'à un substrat où se produisent l'adsorption, la décomposition et les réactions chimiques de ces espèces à la température imposée par la surface du substrat. Les composés volatils sont transportés sous forme de vapeur par un gaz vecteur (H_2 , N_2 ou He) vers un substrat chauffé qui est placé sur un suscepteur (en graphite dans notre cas) situé au milieu du réacteur de croissance. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique entre les précurseurs et permettre la diffusion des atomes en surface. Cette diffusion à l'état solide produit une réorganisation du cristal en croissance et permet ainsi son adhérence au substrat. Le schéma de la figure 2.1.1 nous décrit les différentes séquences du dépôt lors de la croissance MOCVD [The06]. On peut y distinguer les étapes suivantes :

- Le transport des réactifs par un gaz vecteur vers la surface du substrat.
- La diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche limite.
- L'adsorption de ces espèces à la surface.
- La décomposition des précurseurs gazeux et incorporation des atomes dans le réseau sur des sites préférentiels.
- La désorption des sous-produits gazeux de la réaction.
- La diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite.
- L'évacuation des sous-produits de la réaction vers le système de récupération.

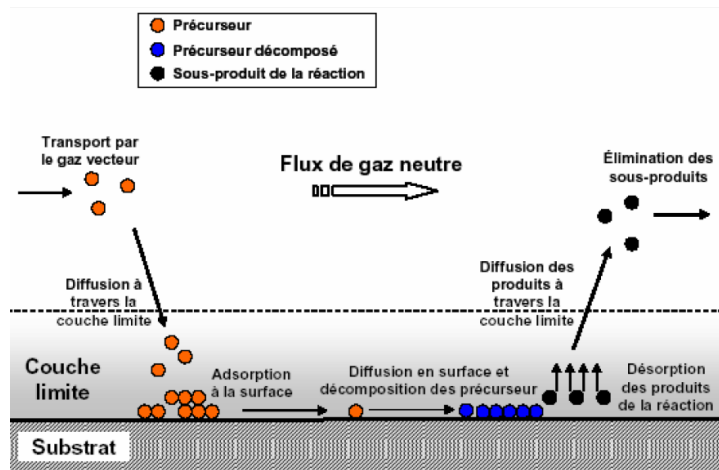


Figure 2.1.1 : Mécanismes la croissance MOCVD [The06].

Lors de la croissance MOCVD, il faut contrôler différents paramètres comme : la nature et la température du substrat, les pressions partielles des organométalliques, la pression totale, la composition chimique des produits de départ, la géométrie de la chambre de réaction ainsi que la position et la forme du suscepteur dans le réacteur...

2-1.1.1.2 Description des bâtis de croissance MOCVD

Dans notre laboratoire, nous disposons de deux bâtis de croissance MOCVD : Un bâti 'Ouri', avec un réacteur vertical, qui fonctionne à pression atmosphérique et un bâti 'SAT' (figure 2.1.2), avec un réacteur horizontal, qui peut fonctionner à basse pression (jusqu'à 30 torr). A part la différence de géométrie du réacteur et la pression régnant à l'intérieur, les principaux paramètres qui pilotent la croissance (température, multiplicité des lignes organométalliques, contrôle du rapport des pressions partielles des flux d'organométalliques, etc...) restent les mêmes dans les deux bâtis. Dans cette thèse, nous avons travaillé sur le bâti vertical 'Ouri' pour élaborer les échantillons de nanofils de ZnO non dopés utilisés dans les tentatives de dopage ex-situ, et nous avons effectué la croissance des nanofils de ZnO dopés azote sur le bâti horizontal 'SAT'.

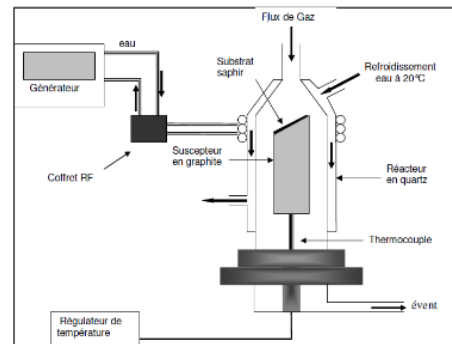


Figure 2.1.2 : Bâti de croissance MOCVD au GEMaC (le bâti 'SAT').

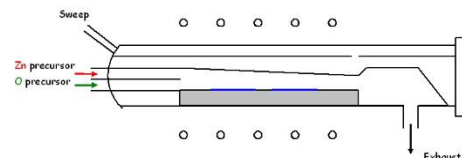
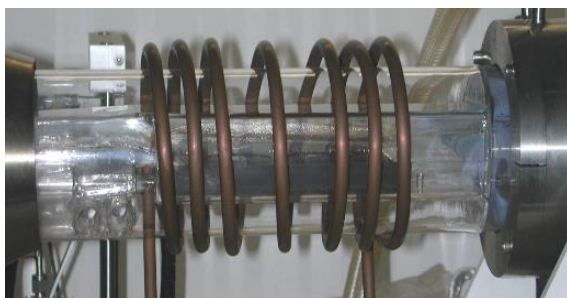
Les deux bâtis comportent essentiellement les composantes suivantes :

- Un panneau de gaz : Il est composé de lignes de raccordement liées à chaque précurseur organométallique. Le débit de gaz dans ces lignes est contrôlé par des vannes et des débitmètres massiques qui assurent un régime stationnaire du flux jusqu'à l'entrée du réacteur et des pressions partielles contrôlées dans le réacteur.
- Un injecteur : Il assure le mélange et l'entrée des gaz dans le réacteur.

- Un event : C'est un système d'évacuation qui est placé à la sortie du réacteur. Il permet d'éliminer les molécules plus ou moins toxiques issues des organométalliques pendant la croissance.
- Des bulleurs contenant les organométalliques : ils baignent dans des bains thermostatés afin de contrôler la température des organométalliques et maîtriser ainsi leurs pressions de vapeur saturante.
- Un réacteur en quartz : C'est l'enceinte dans laquelle se produit la croissance. Il comporte un suscepteur en graphite, qui est relié à un thermocouple et un régulateur de température, sur lequel on dépose le substrat. Le réacteur est de géométrie verticale dans le bâti 'Ouri' (figure 2.1.3.a) et horizontale dans le bâti 'SAT' (figure 2.1.3.b).
- Un générateur RF : Des spires entourent le réacteur en quartz et assurent le chauffage par induction.
- Un ordinateur : Il permet à l'opérateur de contrôler les paramètres importants de la croissance (débits, température, pression ...) en utilisant différents programmes.
- Un système d'interface ordinateur / machine.



(a)



(b)

Figure 2.1.3 : Réacteurs de croissance MOCVD au GEMaC : (a) le bâti 'Ouri' (b) le bâti 'SAT'.

2-1.1.2 Conditions de croissance des nanofils de ZnO

La morphologie et les propriétés structurales des nanofils de ZnO élaborés par la technique MOCVD sont conditionnées par l'optimisation de certains paramètres de croissance comme : le rapport $R_{VI/II}$ (entre les pressions partielles d'oxygène et de zinc), la température, la pression dans le réacteur, le temps de croissance, la nature du substrat, la géométrie du suscepteur et sa position par rapport à l'injecteur ainsi que la nature des précurseurs organométalliques utilisés... Dans la suite, nous allons détailler quelques-uns de ces paramètres étudiés dans cette thèse.

2-1.1.2.1 Bâti 'Ouri'

Dans le bâti 'Ouri' (réacteur vertical), nous avons élaboré les nanofils de ZnO non dopé destinés aux tentatives de dopage ex-situ. La croissance a été faite sur des substrats saphir (Al_2O_3) d'orientation A (1120) recuits préalablement pendant 5h sous atmosphère oxygène (O_2) à 1000 °C. Les sources organométalliques des précurseurs II et VI utilisées dans ces croissances sont respectivement le diméthylzinc-triéthylamine (DMZn : TEN) ou le diéthylzinc (DEZn) pour le zinc et le protoxyde d'azote (N_2O) pour l'oxygène. Dans un premier temps, nous avons essayé de retrouver les conditions de croissance des nanofils obtenus auparavant par notre équipe (avant le déménagement à Versailles) en utilisant le DMZn : TEN comme précurseur de zinc. Mais les résultats optiques de ces échantillons ne coïncidaient pas avec nos attentes pour des fils non dopés comparé aux résultats obtenus avec le DEZn. Donc, nous avons fait le choix d'utiliser par la suite le DEZn, comme précurseur de zinc, pour optimiser nos conditions de croissance. Ce choix sera plus expliqué en détail dans le chapitre 3. Par ailleurs, nous avons utilisé l'hélium (He) comme gaz vecteur et nous avons effectué, avant chaque croissance, des recuits de nettoyage du réacteur à 900°C sous hydrogène (dégazage) pendant une dizaine de minutes. La température des bulleurs du DEZn était fixée à 20°C.

Influence de de la température de croissance :

La température du suscepteur pendant la croissance est un paramètre important à tenir en compte pour l'obtention des nanofils de ZnO. Pour cela, nous avons effectué des croissances de nanofils à différentes température (800, 850 et 900°C) sur un suscepteur incliné tout en fixant le rapport $R_{VI/II}$ à 250 (avec un flux de 200 sccm d' N_2O et un flux de 50 sccm d'DEZn) et le temps de croissance à 15 min. Pour une température de 800 °C (figure 2.1.4.a), on obtient une surface recouverte de murets avec peu de nanofils au-dessus ayant une faible longueur (entre 100 et 300 nm) et un diamètre de l'ordre de 30 nm. Alors que pour une température de 850 °C

(figure 2.1.4.b), la densité des nanofils est importante avec 1.3 μm de longueur et 60 nm de diamètre. Finalement, la croissance faite à 900 °C (figure 2.1.4.c) nous a donné un film rugueux. A travers les résultats obtenus, on constate que la température idéale pour la croissance de nos nanofils est de 850 °C.

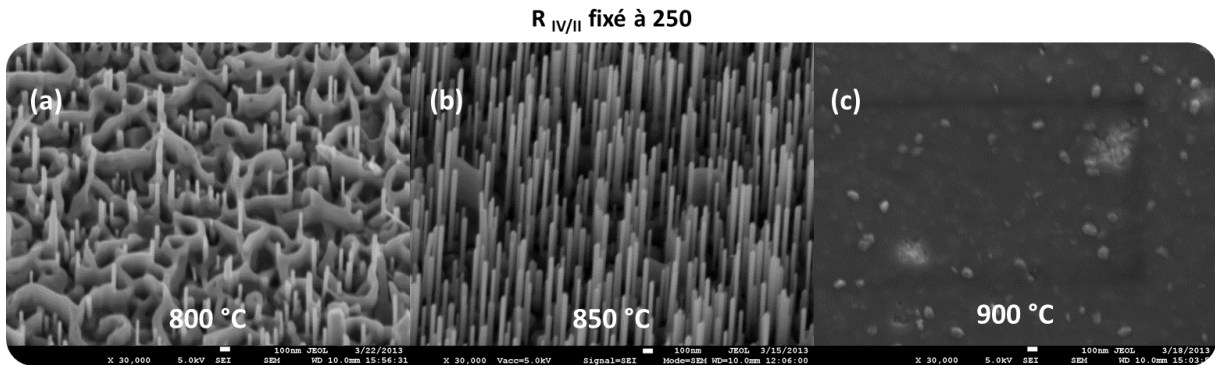


Figure 2.1.4 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO élaborés avec un rapport à différentes températures de croissance : (a) 800 °C (b) 850 °C et (c) 900°C.

Influence du rapport R_{VI/III} :

Un des paramètres importants dans la croissance de nanofils de ZnO est le rapport R_{VI/III} entre le flux d’oxygène et de zinc. Ce rapport se calcule par la formule suivante :

$$R_{VI/III} = \frac{P_O}{P_{Zn}} \tag{2.1.1}$$

où P_O et P_{Zn} sont les pressions partielles de l’oxygène et du zinc respectivement. Cette pression partielle se calcule ainsi :

$$P_{O(Zn)} = \frac{P_v \times D_{O(Zn)}}{D_T} \tag{2.1.2}$$

où D_{O (Zn)} est le débit du flux d’oxygène (ou de zinc), D_T est le débit total du réacteur et P_v est la pression saturante du précurseur organométallique. Cette pression saturante dépend de la température et varie suivant la loi de Clapeyron :

$$\log P_v (\text{mmHg}) = a - \frac{b}{T} \tag{2.1.3}$$

où a et b sont des constantes de tension de vapeur (a = 8.28 et b = 2109 pour le DEZn utilisé) et T la température en Kelvin (K). Dans le cas du protoxyde d’azote (pur), P_v est remplacé par la pression atmosphérique.

En utilisant un suscepteur incliné, nous avons donc varié ce rapport $R_{VI/II}$ en fixant le flux de DEZn à 100 sccm et la température de croissance à 850 °C pendant une durée de croissance de 15 min (figure 2.1.5). Pour un rapport $R_{VI/II} \approx 100$, nous obtenons des nanofils bien droit avec une structure hexagonale et une croissance préférentielle suivant l'axe c (0001). Les nanofils avaient un diamètre autour de 90 nm et une longueur de l'ordre de 7µm. En augmentant le flux de N₂O jusqu'à un rapport $R_{VI/II} \approx 400$, on constate une diminution de la densité et une évolution de la morphologie vers des murets et une couche mince. Donc, plus le rapport $R_{VI/II}$ est grand, plus on inhibe la croissance axiale des nanofils jusqu'à obtenir une couche (transition 1D → 2D).

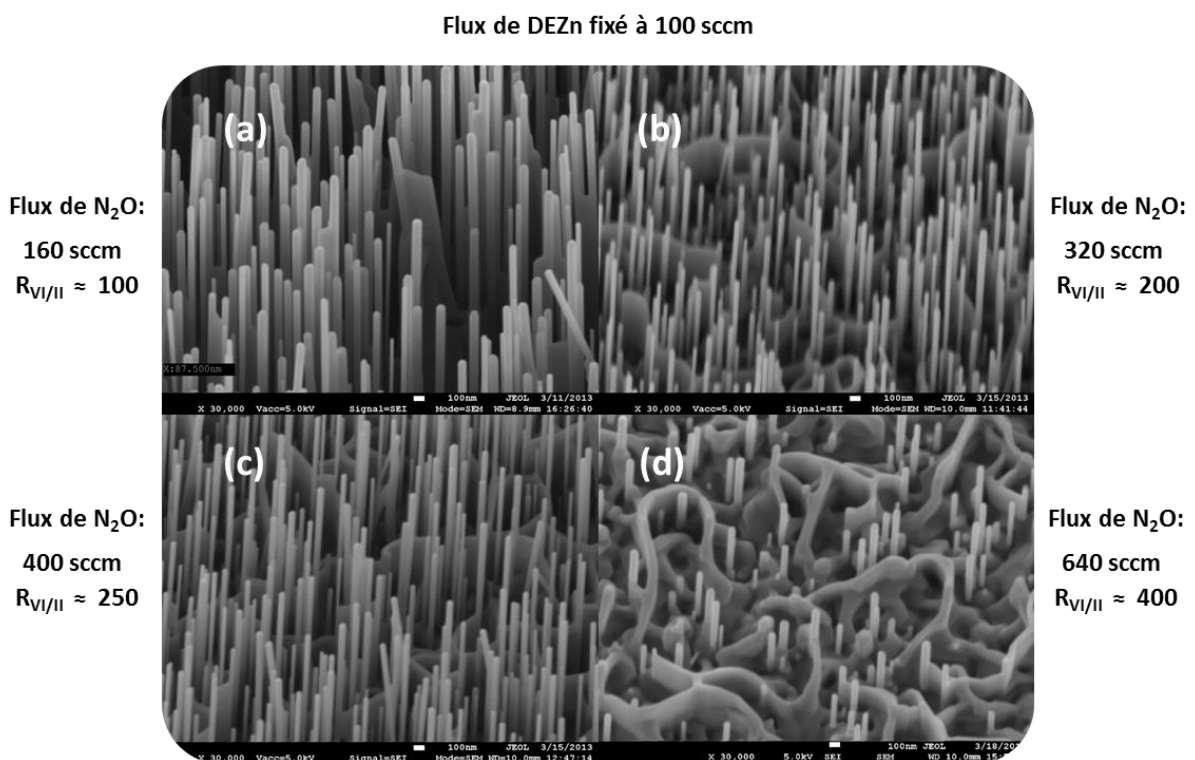


Figure 2.1.5 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO (a) $R_{VI/II} \approx 100$ (b) $R_{VI/II} \approx 200$ (c) $R_{VI/II} \approx 250$ (d) $R_{VI/II} \approx 400$.

Changement de la géométrie du suscepteur :

Sur le bâti ‘Ouri’, on dispose de deux types de suscepteurs en graphite : un suscepteur plat (figure 2.1.6.a) et un suscepteur incliné (figure 2.1.6.b).

Dans le cadre de l’optimisation des conditions de croissance des nanofils de ZnO, nous avons étudié aussi l’effet de la géométrie du suscepteur sur la morphologie de nos nanofils. Nous avons effectué une croissance sur les deux types de suscepteur (plat et incliné) tout en gardant les mêmes conditions de croissance (à savoir un rapport $R_{VI/II}$ fixé à 400 et une température de

croissance de 850 °C). Sur le suscepteur plat (figure 2.1.7.b), on obtient une densité de fils assez importante avec une longueur de fils autour de 5 µm et un diamètre compris entre 150 et 300 nm. Ceci est complètement différent sur la croissance réalisée sur le suscepteur incliné dans les mêmes conditions (figure 2.1.7.a), où ne n'avons pratiquement pas obtenu de nanofils (densité très faible avec beaucoup de murets). Cette différence de morphologie peut s'expliquer par le fait que la vitesse de croissance des nanofils suivant l'axe c (0001) dépend aussi de la position du substrat par rapport à l'arrivée du flux de gaz des précurseurs d'oxygène et de zinc, et donc des conditions hydrodynamiques dans le réacteur : écoulements des fluides, turbulences....

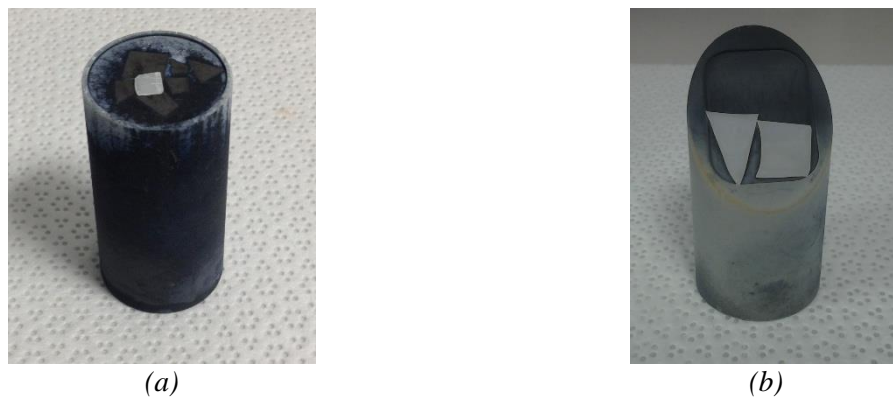


Figure 2.1.6 : Les deux types de suscepteurs en graphite utilisés dans le réacteur du bâti 'Ouri' : (a) le suscepteur plat, (b) le suscepteur incliné.

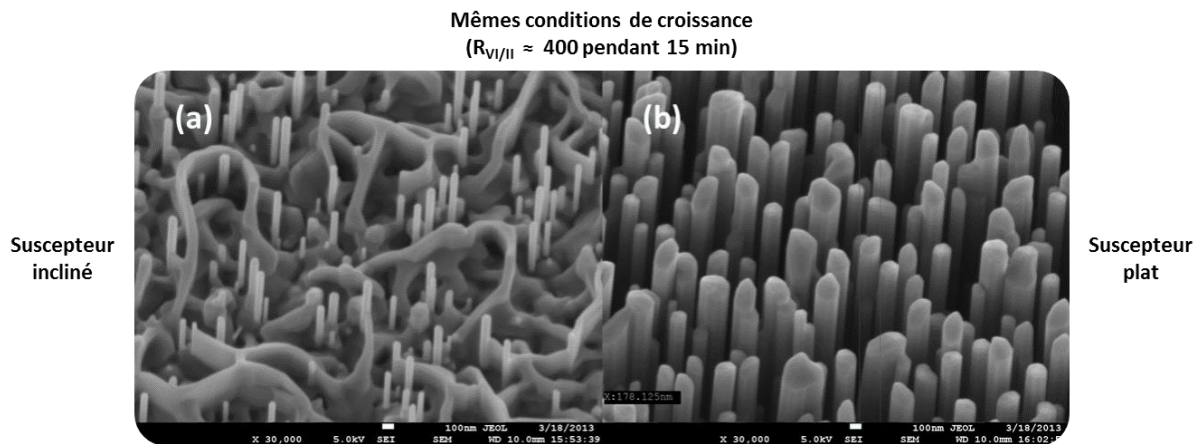


Figure 2.1.7 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO élaborés dans les mêmes conditions de croissance ($R_{V/II} \approx 400$ pendant 15 min) sur: (a) un suscepteur plat (b) un suscepteur incliné.

Variation du temps de croissance :

Le temps de croissance peut aussi jouer un rôle dans la morphologie des fils obtenus. En effet, nous avons gardé les mêmes conditions de croissance obtenus précédemment sur le

suscepteur plat ($R_{VI/II} \approx 400$ et $T_{\text{croissance}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$) et nous avons fait varier le temps de croissance des nanofils (20 et 30 min). Pour une croissance de 20 min (figure 2.1.8.a), la densité des nanofils est importante avec des diamètres comprises 200 et 400 nm et une longueur de nanofils autour de 5 μm . Alors que pour une croissance de 30 min (figure 2.1.8.b), on constate une augmentation de la taille des nanofils (entre 500 nm et 1 μm de diamètre et une longueur autour de 13,4 μm) et une densité plus importante.

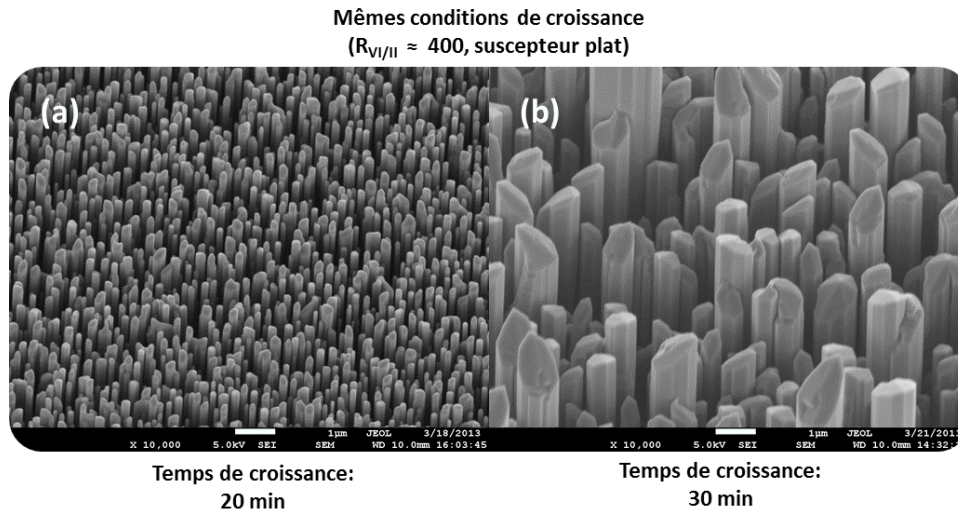


Figure 2.1.8 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO élaborés dans les mêmes conditions ($R_{VI/II} \approx 400$, suscepteur plat) mais avec différents temps de croissance : (a) 20 min (b) 30 min.

Donc, en faisant varier le temps de croissance, on peut jouer sur la taille des nanofils de ZnO obtenus. Dans la suite de notre étude sur le dopage ex-situ des nanofils de ZnO, nous avons choisi d'utiliser des nanofils élaborés sur un suscepteur plat dans les conditions suivantes : un rapport $R_{VI/II} \approx 400$, une température de croissance de 850 $^\circ\text{C}$ et un temps de croissance de 30 min.

2-1.1.2.1 Bâti 'SAT'

Par rapport au bâti 'Ouri', le bâti 'SAT' (réacteur horizontal) permet de travailler à basse pression. Ce paramètre pression, comme on l'a mentionné précédemment, peut aussi jouer un rôle dans la croissance des nanofils de ZnO. Quelques expériences de croissance de nanofils ont été faites en fonction de la pression du réacteur (Figure 2.1.9) tout en fixant les autres paramètres de croissance ($R_{VI/II} \approx 800$ et $T_{\text{croissance}} = 875 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min).

La croissance réalisée à 40 Torr (figure 2.1.9.a) montre des nanofils de ZnO assez denses et bien droits avec une structure hexagonale et une croissance préférentielle suivant l'axe c (0001). Le diamètre des nanofils était autour de 110 nm et leur longueur était de 12 μm . En augmentant la pression à 50 Torr dans les mêmes conditions de croissance (figure 2.1.9.b), la hauteur des

nanofils diminue ($L \approx 8.5 \mu\text{m}$) et leur diamètre s'élargit ($D \approx 135 \text{ nm}$). On observe la même tendance ($L \approx 6.5 \mu\text{m}$ et $D \approx 160 \text{ nm}$) lorsqu'on augmente la pression jusqu'à 60 Torr (figure 2.1.9.c). Donc, en diminuant la pression dans le réacteur de croissance, on peut obtenir des nanofils de ZnO plus fins et plus longs.

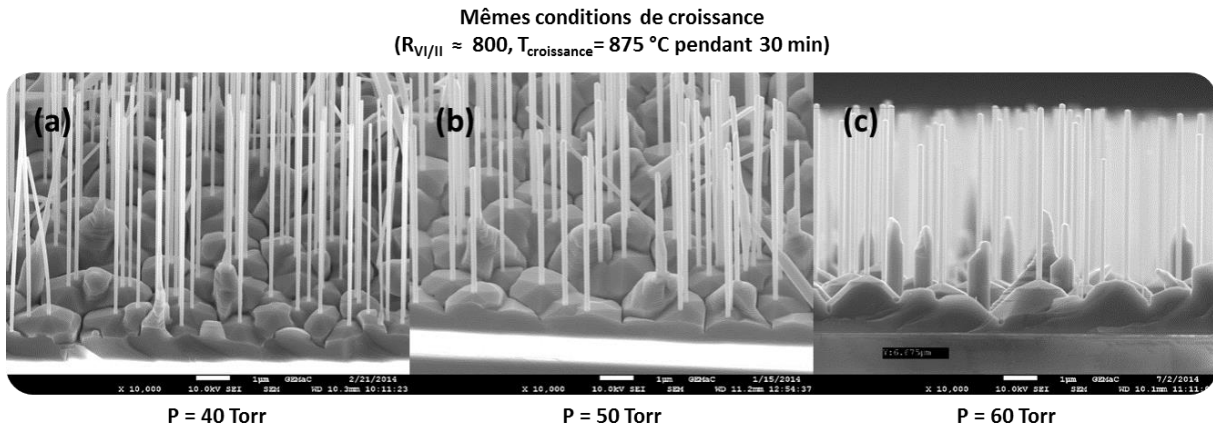


Figure 2.1.9 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO élaborés dans les mêmes conditions de croissance ($R_{\text{VI/II}} \approx 800$, $T_{\text{croissance}} = 875 \text{ °C}$ pendant 30 min) mais avec des pressions différentes : (a) 40 Torr (b) 50 Torr (c) 60 Torr.

Par ailleurs, les échantillons destinés à l'étude du dopage in-situ de l'azote dans les nanofils de ZnO ont été élaborés sur ce bâti avec une pression du réacteur fixé à 50 Torr. Les croissances sur ce bâti ont été faites sur différents substrats non recuits : saphir d'orientation C (0001), saphir d'orientation A ($11\bar{2}0$) et ZnO d'orientation C (0001). Nous avons utilisé le protoxyde d'azote (N_2O) comme source d'oxygène, le diéthylzinc (DEZn) comme source organométallique du zinc ($T_{\text{bulleur}} = 12 \text{ °C}$), l'ammoniac (NH_3) comme source dopante d'azote et l'hélium (He) comme gaz vecteur. L'optimisation des paramètres de croissance ($R_{\text{VI/II}}$ et $T_{\text{croissance}}$), dans ce bâti, des nanofils dopés azote avec l'ammoniac (NH_3), a commencé à être étudiée par C. Sartel dans le cadre de la thèse d'A. Souissi [Sou12]. Ils ont utilisé le saphir C comme substrat de dépôt, le N_2 comme gaz vecteur, le DEZn ($T_{\text{bulleur}} = 17 \text{ °C}$) et le N_2O comme sources respectives de zinc et d'oxygène. En faisant un compromis entre la morphologie des nanofils et le taux d'incorporation d'azote, ils ont montré que les meilleures conditions de croissance seraient un rapport $R_{\text{VI/II}} \approx 540$ et une température de croissance de 825 °C avec un flux d'ammoniac (NH_3) de $6,7 \mu\text{mol}/\text{min}$. Ainsi, dans notre étude, nous avons gardé le même rapport $R_{\text{VI/II}} \approx 540$ mais nous avons effectué nos croissances à une température de 800 °C pendant une durée de 30 min. Nous avons aussi varié le flux d' NH_3 entre 0 et $18 \mu\text{mol}/\text{min}$. L'effet de l'ajout d'ammoniac sur la morphologie des nanofils de ZnO sera présenté dans le chapitre 4.

2-1.2 Traitement thermique des nanofils de ZnO

Les échantillons de nanofils de ZnO non dopés préparés par la technique MOCVD sur le bâti 'Ouri' ont été utilisés dans l'étude du dopage ex-situ par traitement thermique en ampoule. Pour cela, les nanofils de ZnO non dopés sont placés dans un tube en quartz (longueur ≈ 25 cm, diamètre interne ≈ 16 mm) avec un substrat de ZnO (qui jouera le rôle de témoin) d'un côté, et la source dopante (GaAs, Zn_3As_2 , Zn_3P_2 et Sb_2O_5) d'un autre côté comme l'illustre la figure 2.1.10. Les ampoules ainsi que les nacelles (porte-échantillon) en silice utilisés ont été préalablement nettoyées à l'acide fluorhydrique (pendant 10 min), rincés (8 fois) à l'eau distillée puis séchées dans l'étuve à 40 °C.

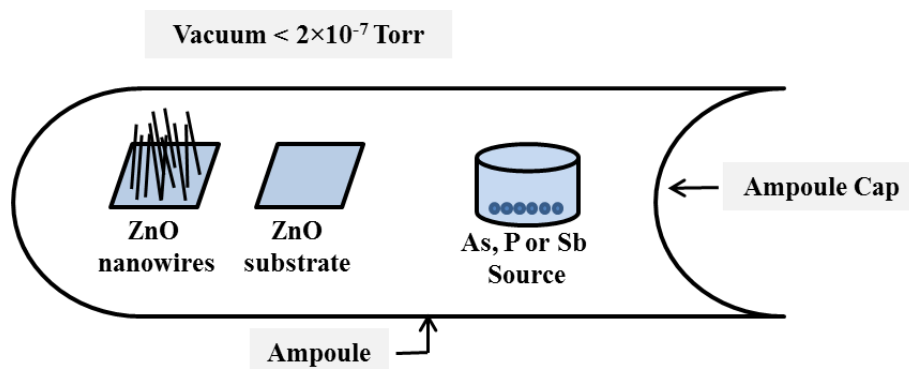


Figure 2.1.10 : Représentation schématique de l'ampoule scellée utilisée pour la diffusion de l'arsenic, du phosphore et de l'antimoine.

Par la suite, l'ampoule est mise sous vide secondaire (10^{-6} bar) en utilisant une pompe turbo 'Pfeiffer Vacuum', puis scellée à l'aide d'un chalumeau 'Hydroflame 550 M' (figure 2.1.11). L'ampoule ainsi formée est placée dans un four horizontal dans lequel on applique un léger gradient thermique (de 20 °C) de telle sorte qu'on favorise la migration des espèces dopantes (arsenic, phosphore ou antimoine) du côté chaud vers le côté froid et la diffusion des atomes dopants dans nos échantillons.

Le traitement thermique de la plupart de nos échantillons de nanofils de ZnO a été effectué dans une gamme de température comprise entre 550 °C et 800 °C pendant une durée de 5h. A la sortie du four, les échantillons subissent une trempe à l'air. Les choix des conditions de synthèse tiennent compte des travaux effectués par So et col. [So05] sur la diffusion en ampoule du phosphore et de l'arsenic sur des films minces de ZnO.

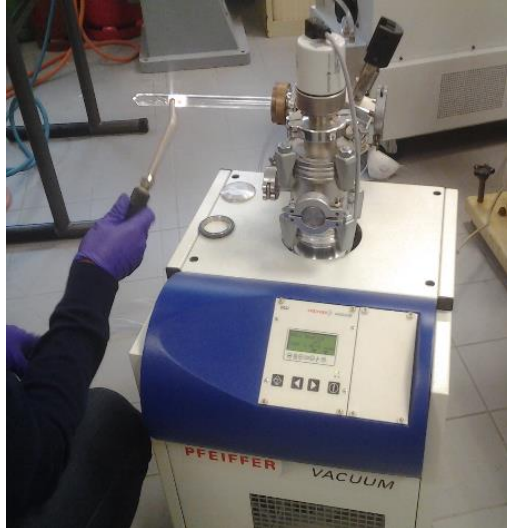


Figure 2.1.11 : Tube en Silice sous vide et en cours de scellement.

2-2 Caractérisation des nanofils de ZnO

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans cette thèse pour étudier les propriétés chimiques, structurales, optiques et électriques de nos nanofils de ZnO.

2-2.1 Caractérisations morphologique, chimique et structurale

2-2.1.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est basé sur l'interaction matière-électrons. Ce microscope utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à effet de champ (pointe de schottky) et accéléré par un système de lentilles (figure 2.2.1) de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p variant entre 0 et 100 keV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif) jusqu'à ce qu'il arrive à la surface de l'échantillon. Lors du choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié à la bande de conduction de l'atome (électron secondaire), provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Ces électrons secondaires sont émis par les atomes de la couche superficielle de l'échantillon et peuvent être captés par les détecteurs, jusqu'à une profondeur de 10 nanomètres, de façon synchrone avec un balayage de la surface à imager jusqu'à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.

L'analyse microstructurale de nos échantillons, essentiellement la morphologie des nanofils, a été réalisée par le microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001 F.

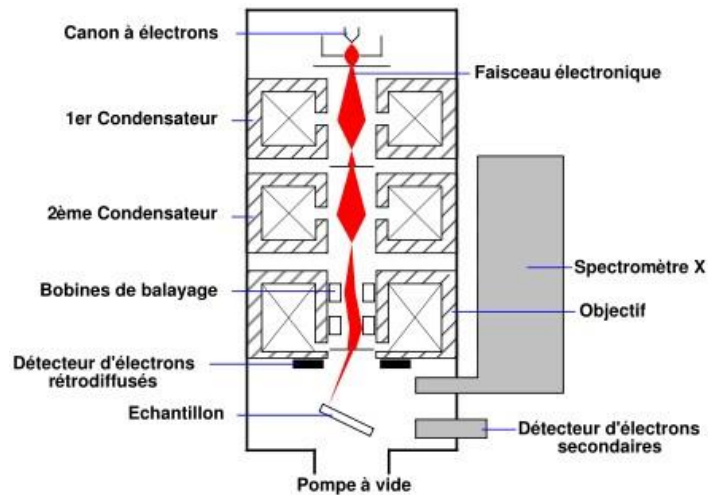


Figure 2.2.1 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Par ailleurs, lors du choc entre les électrons primaires du faisceau incident et la surface de l'échantillon, d'autres particules peuvent être émises par la surface : électrons rétrodiffusés, photons X et électrons Auger. En effet, suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire, ceux-ci se désexcitent et émettent des photons X qui correspondent à une transition d'énergie entre la couche externe et la couche interne d'origine de l'électron secondaire lors de son repeuplement. Donc, cette énergie est caractéristique de l'atome et permet ainsi l'identification chimique des atomes de la surface. Il existe deux types d'analyse et de détection des photons X qui permettent à la fois l'identification et la quantification des éléments chimiques d'un échantillon : une analyse en longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) ou bien une analyse en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Dans notre étude, nous avons utilisé un détecteur EDS d'Oxford Instruments, installé dans le MEB JEOL JSM-7001 F, pour identifier les éléments présents dans nos nanofils de ZnO après le traitement thermique. L'analyse des données a été faite par le logiciel Aztec EDS Advanced fourni par Oxford Instruments.

2-2.1.2 Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission MET (ou Transmission Electron Microscopy TEM) est une technique de microscopie à très haute résolution permettant d'observer des structures fines (de l'ordre du nanomètre) et de caractériser leurs propriétés structurale et chimique. Son principe de fonctionnement repose aussi sur l'interaction matière-électrons comme dans le cas d'un MEB, mais dans cette configuration le détecteur récolte que les électrons diffusés par l'échantillon. Suivant le choix de la focale de la lentille électromagnétique de projection, ce microscope permet aussi d'obtenir une figure de diffraction

électronique qui peut être utilisé pour l'identification des cristaux. Pour former l'image ou le cliché de diffraction, on peut sélectionner soit le faisceau transmis soit le faisceau diffracté tout en jouant sur les diaphragmes mis dans le plan focal où le cliché de diffraction se forme. Le faisceau transmis permet d'obtenir une image en champ clair (figure 2.2.2.a) alors que le faisceau diffracté donne une image en champ sombre (figure 2.2.2.b). Les propriétés chimiques du matériau sont obtenues à l'aide d'un détecteur EDX.

Les nanofils de ZnO, dont le diamètre était inférieur ou égal à 200 nm, sont suffisamment minces pour être directement observé en MET sans leur effectuer une préparation préalable d'amincissement (comme c'est le cas pour les échantillons massifs ou de couches minces). Cependant, pour effectuer l'analyse, les échantillons de nanofils sont grattés à l'aide d'un scalpel puis dispersés sur une grille de carbone à trous l'aide de quelques gouttes d'éthanol. Les images TEM des nanofils de ZnO étudiés dans cette thèse, ainsi que leurs clichés de diffraction, ont été réalisés sur un microscope TOPCON 002B.

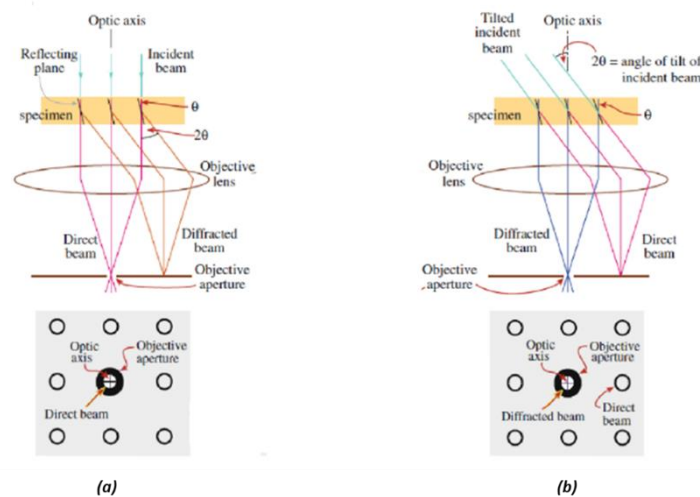


Figure 2.2.2 : Configuration des chemins optiques pour obtenir une image MET (a) en champ clair (b) en champ sombre [Per11].

2-2.1.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) induits par rayons X permet de déterminer la composition chimique de la surface de tout matériau solide sur une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm. Cette technique, non destructive, est basée sur l'irradiation d'une surface par un faisceau de rayon X d'énergie $h\nu$ connue dans une enceinte sous ultra-vide. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, des électrons de cœur (appelés photoélectrons) des atomes irradiés sont éjectés par effet photoélectrique avec une énergie cinétique E_c (figure 2.2.3). La détection et la détermination à haute résolution de cette

énergie cinétique permet de déterminer l'énergie de liaison E_L caractéristique de l'élément dont les photoélectrons sont issus. Cette énergie de liaison E_L est donnée par la relation suivante :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (2.2.1)$$

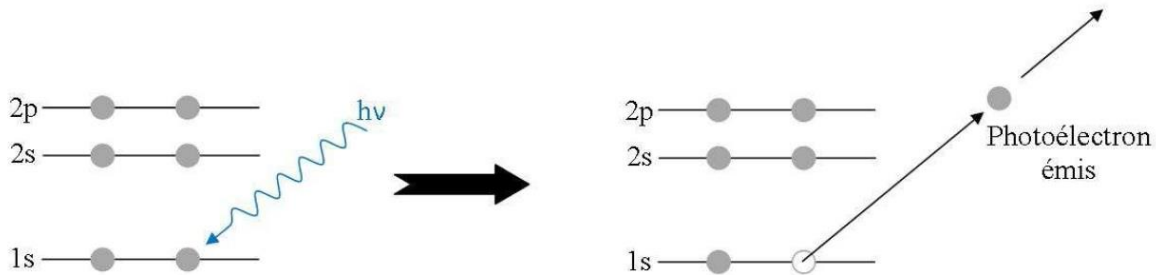


Figure 2.2.3 : Principe de photoémission au niveau de cœur du carbone 1s par une excitation d'énergie $h\nu$ [Cha11].

Ainsi, l'XPS nous permet d'obtenir une analyse qualitative et quantitative (élémentaire et moléculaire) de la surface (10 nm) de différents types et formes (poudre, films minces, nanofils,...) de matériaux organiques et inorganiques, et d'identifier une éventuelle contamination de surface.

Des mesures d'XPS ont été effectuées sur les nanofils de ZnO traités sous atmosphère de zinc (chapitre 3) par nos collègues de l'institut Lavoisier de Versailles (ILV). Le spectromètre de photoélectrons X, dont ils disposent, est un système Thermo Scientific K-Alpha utilisant une source de rayon X monochromatique microfocalisé $Al_{K\alpha}$ avec une taille de spot variable (30 à 400 μm par incréments de 5 μm).

2-2.1.4 Spectrométrie d'électrons Auger (AES)

La spectroscopie d'électrons Auger AES (Auger Electron Spectrometry) est une autre technique de surface non destructive qui permet d'obtenir la composition chimique (semi-quantitative) d'une surface (quelques microns carrés voir quelques dizaines de nanomètres carrés pour la nanosonde Auger) d'un échantillon sur une profondeur d'analyse de quelques nanomètres (≈ 5 nm). En effet, ce dernier est soumis à un faisceau d'électrons focalisés qui lui éjecte un électron d'une couche électronique inférieure. Pour que l'atome excité retrouve son équilibre, un électron d'une couche électronique supérieure se déplace à une couche électronique inférieure, transférant son excès d'énergie à un électron Auger qui est alors émis par l'atome (figure 2.2.4). Cette émission d'électron Auger est aussi observable en XPS sous l'impact d'un rayon X. Par ailleurs, la spectroscopie AES permet aussi d'analyser les défauts, effectuer des profils de compositions en profondeur, faire des analyses cristallographiques et obtenir des images à très haute résolution de la surface.

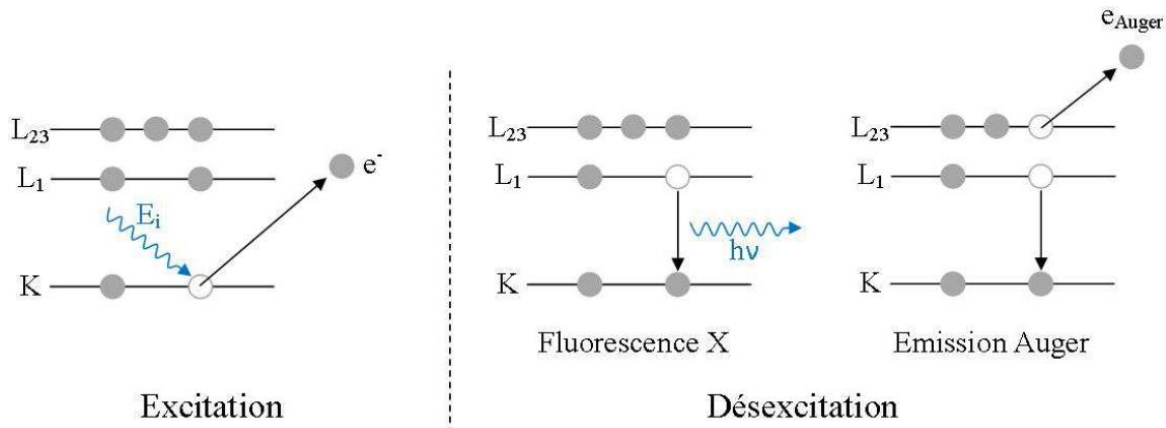


Figure 2.2.4 : Processus d'excitation et de désexcitation atomique entraînant la fluorescence X ou l'émission Auger [Cha11].

Dans notre étude, des mesures de spectroscopie nano-Auger ont été réalisées sur des nanofils de ZnO traités sous atmosphère arsenic à l'ILV (chapitre 3). Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'une nanosonde Auger à émission de champ JEOL JAMP-9500 F.

2-2.1.5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique d'analyse physico-chimique de la surface des matériaux connue sous le nom de SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Elle consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires et à analyser les ions secondaires éjectés par pulvérisation. Cette technique permet de faire des analyses élémentaires en profondeur (du nm au micron) sur des matériaux solides avec une très grande sensibilité (du ppm au ppb selon les éléments). En effet, en mesurant le rapport masse sur charge (m/e) des ions secondaires (provenant des premières couches atomiques), on peut déterminer la composition élémentaire (et parfois la structure chimique) des couches supérieures de l'échantillon. Le SIMS permet aussi d'analyser des distributions de dopants dans un matériau et d'obtenir des images ioniques soit par microscopie (optique de projection) soit par balayage. Cette technique d'analyse est considérée comme destructive dans la mesure où l'échantillon est érodé jusqu'à des épaisseurs de plusieurs microns et sur des surfaces de quelques centaines de microns. L'utilisation d'étalons (matériau de matrice identique à la matrice sondée et implantée d'une ou plusieurs doses connues d'éléments) est indispensable pour la quantification des éléments. Par ailleurs, on peut distinguer deux modes d'utilisation de la spectrométrie d'émission ionique secondaire : le SIMS dynamique, où on utilise un faisceau d'ion primaire intense et continu et un spectromètre de masse magnétique pour la détection, et

le SIMS statique, qui diffère par un faisceau primaire pulsé très bref (10^{-9} s) et peu intense ainsi qu'un spectromètre de masse à temps de vol pour la détection.

Dans notre laboratoire, on dispose d'un SIMS dynamique IMS7f CAMECA (figure 2.2.5) qui se distingue par une très bonne résolution en profondeur (quelques nm), une grande sensibilité, d'excellentes limites de détection (1×10^{14} at.cm⁻³) et une haute résolution en masse ($M/\Delta M = 10000$). Ce SIMS possède deux sources d'ions primaires : les ions Césium (Cs^+) ou les ions Oxygène (O_2^+). Dans notre étude, nous avons utilisés la source Cs^+ pour analyser les éléments facilement détectables en ions secondaires négatifs tels que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine dans ZnO. La taille de cratère était souvent de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

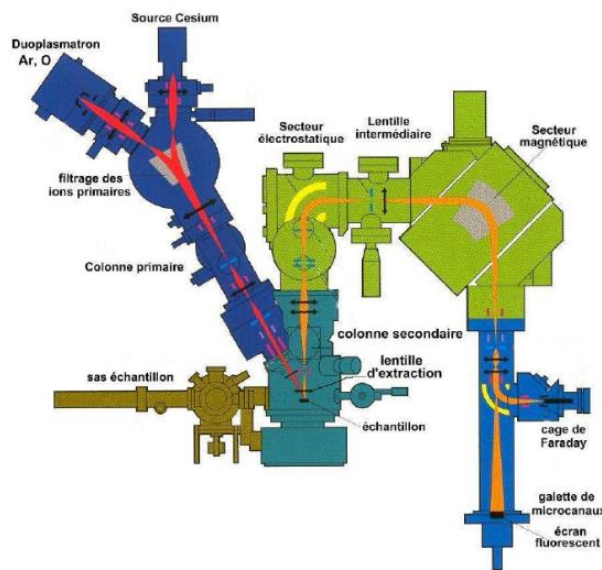


Figure 2.2.5 : Schéma de principe du spectromètre de masse à ion secondaire (SIMS) IMS7f CAMECA au GEMaC.

2-2.1.6 Sonde tomographique atomique

La sonde atomique tomographique APT (Atom Probe tomography) est une technique d'imagerie tridimensionnelle de haute résolution qui permet de reconstruire, atome par atome, un élément de volume d'un matériau donné (ex : $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$) et d'observer la distribution spatiale de ses atomes. Son principe de fonctionnement repose sur l'évaporation par effet de champ des atomes de surface d'un échantillon à l'aide d'un microscope ionique. L'échantillon est préalablement préparé (figure 2.2.6.a) sous forme de pointe extrêmement fine (rayon de courbure de quelques nanomètres). Ensuite, un potentiel contenu positif et intense (quelques kV) ou une impulsion laser est appliqué à l'échantillon qui sera évaporé atome par atome et couche atomique par couche atomique. Les atomes évaporés sont collectés par un

détecteur spatial d'ions à haute multiplicité (figure 2.2.6.b) qui permet d'identifier la nature chimique de chaque atome par spectrométrie de masse à temps de vol et de déterminer leur répartition initiale dans le matériau sondé. On obtient donc une cartographie 3D de la distribution des atomes dans l'échantillon avec une résolution atomique.

Dans le cadre du projet MADFIZ, des mesures de sonde tomographique atomique ont été effectués, par nos collègues du laboratoire GPM (Groupe de Physique des Matériaux) de Rouen, sur les nanofils de ZnO dopé azote (chapitre 4).

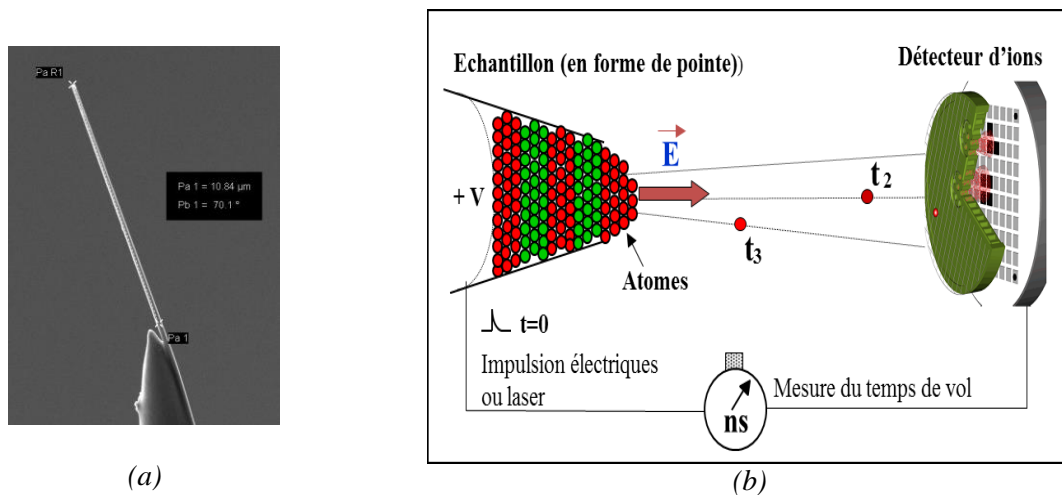


Figure 2.2.6 : (a) Pointe fine d'un nanofils de ZnO prêt pour l'analyse (b) Schéma de principe de la sonde atomique.

2-2.1.7 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux cristallins. Elle permet d'identifier la phase cristallographique du matériau et de déterminer le paramètre de maille du matériau polycristallin. Son principe est d'envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayon X et d'observer les interférences du rayonnement réfléchi par les plans du réseau de Bragg à différents angles. Les angles θ à interférences constructives sont caractéristiques des distances 'd' entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure, selon la formule :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.2.2)$$

avec 'd_{hkl}' distance inter-planaire, 'θ' l'angle de diffraction et 'λ' la longueur d'onde.

Les analyses ont été effectuées avec le diffractomètre Philips PW1730, à focalisation Bragg-Brentano θ - θ utilisant le rayonnement $K\alpha$, d'une anticathode en cuivre, constitué de raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Les rayons X sont focalisés sur un porte échantillon en plexiglas.

Les conditions d'enregistrement du diffractogramme des rayons X sont les suivantes : $\lambda (\text{CuK}\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{CuK}\alpha_2) = 1.54439 \text{ \AA}$, domaine angulaire entre 20 et 90 degré, le pas d'enregistrement était de 0.02 degré et la durée d'enregistrement était de 1s par pas. La base de données des fiches ASTM (American Society for Testing Materials) nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos échantillons.

2-2.2 Caractérisation optique

2-2.2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation optique non destructive qui consiste à l'excitation d'un matériau généralement par une lumière laser et l'analyse du rayonnement diffusé. L'effet Raman a été découvert en 1928 par C. V. Raman [Ram28], lauréat du prix Nobel de physique en 1930. Il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu les vibrations élémentaires de la matière. Tous les matériaux peuvent être analysés par cette technique quel que soit leur état physique.

2-2.2.1.1 Principe de l'effet Raman

La diffusion Raman est due à l'interaction rayonnement-matière. En effet, lorsqu'un matériau est soumis à une radiation monochromatique, il peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser l'onde incidente. L'analyse spectrale (figure 2.2.7) de la lumière diffusée montre d'une part une composante intense de même fréquence que l'onde incidente ($\omega_d = \omega_0$), appelée raie de diffusion Rayleigh (raie élastique), et d'autre part, des radiations de fréquences différentes correspondantes à des diffusions inélastiques de la lumière qui constituent la diffusion Raman : les raies Stokes ($\omega_d = \omega_0 - \omega$) du côté basses fréquences et les raies anti-Stokes ($\omega_d = \omega_0 + \omega$) de l'autre côté. Ainsi, les fréquences de la lumière diffusée (Stokes et anti-Stokes) caractérisent les vibrations des liaisons de la molécule sondée.

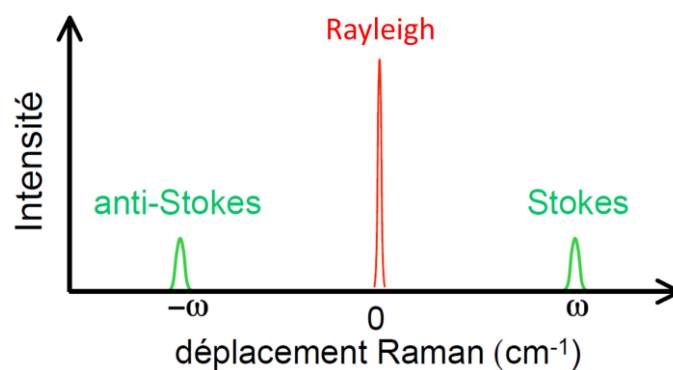


Figure 2.2.7 : Représentation schématique du spectre de diffusion Raman.

Une interprétation quantique de la diffusion Raman au premier ordre a été proposée par London [Lou64] en 1964. Il décrit cette diffusion de la lumière comme un processus physique au cours duquel un système physique passe par deux états électroniques intermédiaires ($|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$) et qui sont généralement virtuels. Lorsqu'un d'entre eux ou les deux sont réels, la diffusion Raman est résonnante. Les étapes d'interaction sont les suivantes :

- Un photon incident, d'énergie $\hbar\omega_i$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}_i$, excite un électron de l'état fondamental $|0\rangle$ vers état excité $|\alpha\rangle$ d'énergie E_α .
- L'électron est alors diffusé par un phonon d'énergie $\hbar\omega_p$ vers un autre état excité $|\beta\rangle$ d'énergie E_β . Dans cette étape, le phonon est soit créé (Stokes) soit annihilé (anti-Stokes).
- L'électron retourne enfin à son état fondamental $|0\rangle$ et cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_D$.

La figure 2.2.8 représente les états vibrationnels mis en jeu lors de l'excitation d'une molécule.

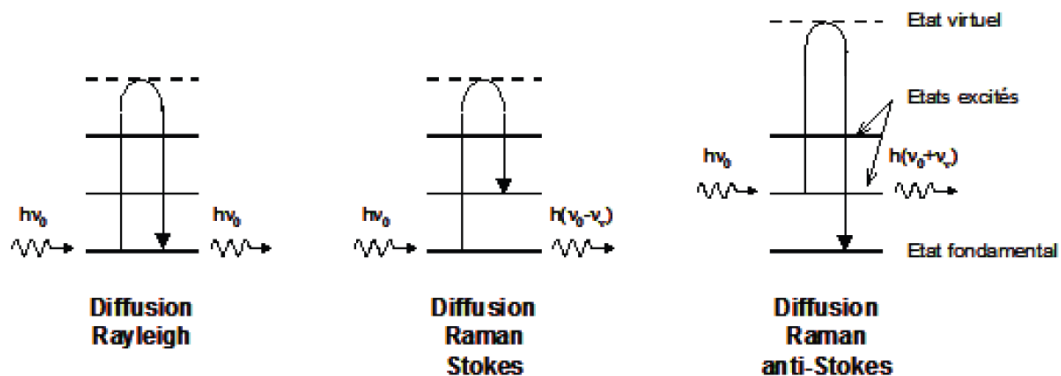


Figure 2.2.8 : Principe de la diffusion Raman [Lan09].

2-2.2.1.2 Dispositif expérimental

Dans notre laboratoire, on dispose d'un spectromètre de micro-Raman confocal 'LabRam HR 800' de Horiba Jobin Yvon (figure 2.2.9). C'est un appareil qui présente une très bonne résolution spatiale, grâce à l'association d'un microscope optique muni de différents objectifs ($\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$), et une excellente résolution spectrale due à sa focale de 800 mm combinée à des réseaux de 2400, 1800 ou 600 traits par mm. Le dispositif de mesure de micro-Raman est doté des éléments suivants :

- Une platine porte-échantillon qui permet d'effectuer un réglage précis en X, Y et Z grâce à sa motorisation dans les trois directions de l'espace, et de faire de l'imagerie

Raman de la surface d'un échantillon ou selon une strate à la profondeur Z sous la surface. La platine fonctionne à température ambiante. Avec l'objectif x100, la résolution spatiale (xy) est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

- *Un microscope optique Olympus BX41* utilisé pour la focalisation du laser à la surface de l'échantillon et la collection du signal de l'ordre de quelques micromètres. Ce système dispose de trois grossissements ($\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$) et d'un diaphragme confocal. Aussi, pour contrôler la résolution en profondeur dans les couches à analyser, un trou laissant passer le signal collecté, peut être réglé entre 0 et $1000\ \mu\text{m}$.
- *Une source excitatrice* produite soit par un laser hélium-néon émettant dans le rouge ($633\ \text{nm}$), soit par un laser argon émettant dans le bleu ($488.0\ \text{nm}$) ou dans le vert ($514\ \text{nm}$), ou bien aussi par un laser He-Cd émettant dans l'UV ($325\ \text{nm}$).
- *Un filtre 'notch'* qui joue le rôle de coupe bande à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée et permet ainsi d'éliminer la diffusion Rayleigh. Ce filtre sert aussi de séparatrice pour acheminer le faisceau d'excitation.
- *Un dispositif monochromateur* pour l'analyse spectrale. Il est composé de 3 réseaux (600 , 1800 et 2400 traits par millimètres) et il permet de disperser les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon.
- *Un système de détection* composé d'une caméra multi-canal CCD (Charge Coupled Device) refroidie à l'azote liquide ($77\ \text{K}$) pour diminuer le bruit (électronique). La résolution de cette caméra est de 1024×256 pixels de $26\ \mu\text{m}$ chacun.
- *Une caméra couleur* pour visualiser la zone analysée.

Ce dispositif expérimental est doté d'un système informatique de pilotage. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur...) sont analysées par le logiciel LabSpec.

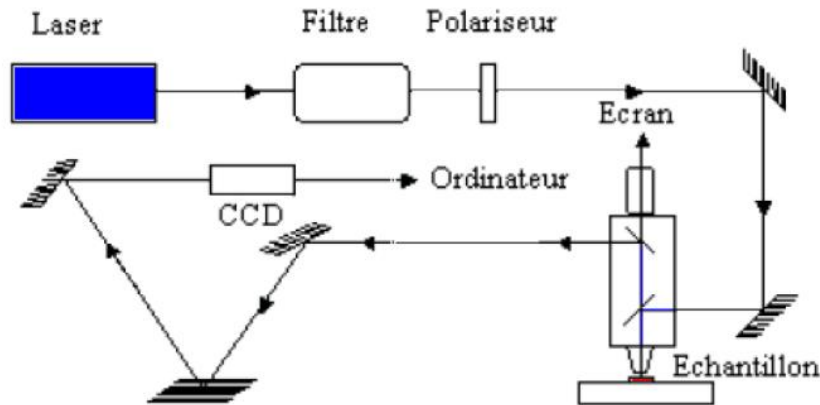


Figure 2.2.9 : Schéma de principe spectromètre de micro-Raman Horiba-Jobin-Yvon Labram HR 8500 au GEMaC [Han11].

2-2.2.2 La spectroscopie de Photoluminescence (PL)

2-2.2.2.1 Principe de la photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une puissante technique de caractérisation optique non destructive des matériaux semi-conducteurs et isolants. Son principe consiste à exciter un semi-conducteur par un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du matériau et d'étudier les photons réémis. L'énergie des photons émis nous permet d'analyser les différents mécanismes de recombinaison radiative au sein du matériau étudié. Cette technique nous permet d'obtenir rapidement de nombreuses informations sur un échantillon : nature et qualité du matériau, composition d'un alliage, concentration des dopants, identification des impuretés ou des défauts particuliers et évaluation des contraintes. L'évolution de l'intensité ainsi que l'énergie des bandes de photoluminescence en fonctions d'autres paramètres expérimentaux (température, puissance d'excitation ou énergie de la lumière incidente) nous donne aussi des informations sur les niveaux d'énergies électroniques mis en jeu. Par ailleurs, on distingue deux types de recombinaisons radiatives au sein d'un matériau :

- *L'émission intrinsèque* proche de l'énergie de la bande interdite. Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence.
- *L'émission extrinsèque* d'énergie inférieure au gap. Elle est associée à la présence de défauts ou d'impuretés dans le matériau qui peuvent être introduites par dopage ou durant la croissance.

Cependant, ces processus de recombinaison radiatifs sont souvent en concurrence avec les processus de recombinaison non-radiatifs qui limitent l'intensité de luminescence émise.

2-2.2.1.2 Dispositif expérimental

Le montage expérimental de mesure par photoluminescence, dont nous disposons au sein de notre laboratoire, est représenté sur la figure 2.2.10.

Ce montage est composé des éléments suivants :

- *Une source excitatrice* produite par un laser argon ‘Spectra Physics Beamlock 2080’ ayant une puissance de 30 W dans le visible et émettant avec différents longueurs d’onde (visible, UV et UV profond). Pour travailler avec une certaine gamme, il faut modifier la cavité optique en choisissant les miroirs adaptés. Ensuite, les raies lasers sont sélectionnées par un prisme intra-cavité. La plupart des mesures de photoluminescence ont été réalisées avec une puissance d’excitation de 10 mW et avec une longueur d’onde émettant dans l’UV ($\lambda = 325$ ou 351 nm) supérieure au gap du ZnO.
- *Un porte-échantillon* plongé dans un cryostat à bain d’hélium (4 K) et d’azote (77 K). Ce dernier permet ainsi de maintenir les échantillons à très basse température (1.6 K) pour mieux observer les raies excitoniques dans les spectres de photoluminescence. Aussi, ce cryostat est couplé à un système de chauffage qui fait varier la température jusqu’à 300 K.
- *Un dispositif de miroirs, lentille et diaphragmes* pour collecter la photoluminescence. En effet, le faisceau incident est dirigé vers l’échantillon à l’aide de miroirs incliné de 45° . Des diaphragmes sont disposés sur la trajectoire du faisceau pour atténuer les raies plasma du laser. La densité de puissance après focalisation est d’environ 100 W/cm^2 sur l’échantillon. Le signal de photoluminescence, émis par l’échantillon, est collecté par une lentille et focalisé par une autre lentille achromatique sur la fente du monochromateur afin d’être analysé.
- *Un monochromateur* pour analyser le spectre de photoluminescence. C’est le composant déterminant du montage PL vue que le choix du réseau qu’il contient, de la largeur d’ouverture des fentes d’entrée et de sortie ainsi que sa focale permettent d’obtenir avec précision la séparation des différentes longueurs d’onde composant le spectre PL émis par l’échantillon. Notre système est équipé d’un monochromateur Jobin Yvon TRIAX 550 qui contient deux réseaux de 600 ou 1800 traits/mm avec une focale de 0.55 m et une largeur minimale de fentes de $50 \mu\text{m}$. Sa résolution est d’environ 0.2 meV au gap de ZnO. Dans notre étude, nous avons aussi effectué des mesures de PL à haute résolution avec un double monochromateur Jobin Yvon Raman U 1000 qui possède une

distance focale de 2×1 m, 4 fentes de $20 \mu\text{m}$, deux réseaux de 1800 traits/mm et une résolution de 0.05 meV.

- *Un système de détection* composé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (77 K) avec une résolution de 1024×256 pixels de $25 \mu\text{m}$ de diamètre chacun. Ce système détecte le signal de photoluminescence et le convertit en signal électrique. Dans les mesures de PL à haute résolution (double monochromateur U1000), on utilise un photomultiplicateur pour éviter la limite en résolution par la taille de pixels d'une caméra CCD.
- *Un ordinateur* pour piloter l'ensemble des éléments du dispositif.

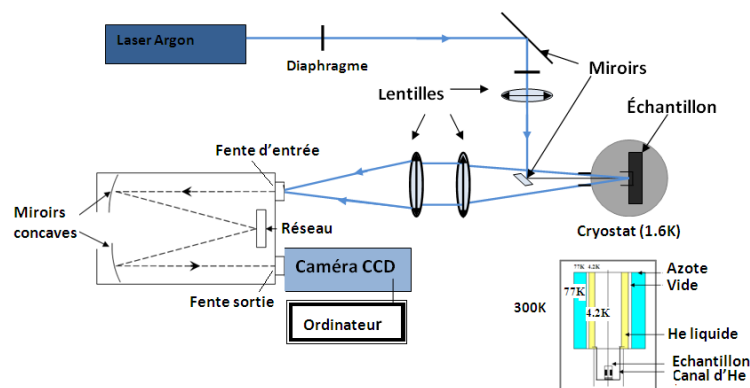


Figure 2.2.10 : Schéma simplifié Dispositif expérimental pour les mesures de photoluminescence PL au GEMaC [Han11].

2-2.2.1.3 Mesures de micro-photoluminescence (μ -PL)

Contrairement à la macro-photoluminescence, la micro-photoluminescence (μ -PL) permet d'améliorer la résolution spatiale de la mesure. Pour cela, le montage optique a été légèrement modifié puisque la source utilisée est maintenant focalisée à travers un objectif optique sur un autre type de cryostat 'MicrostatHe2' d'Oxford Instruments (figure 2.2.12.a) refroidi uniquement à l'hélium (4K). Grâce à une taille de spot de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ (objectif $\times 20$), nous avons pu effectuer, dans notre étude, des mesures de μ -PL sur un nanofil unique de ZnO qui a été préalablement dispersé sur un substrat de saphir (figure 2.2.12.b). Une caméra couleur a été ajoutée au montage pour pouvoir visualiser les nanofils.

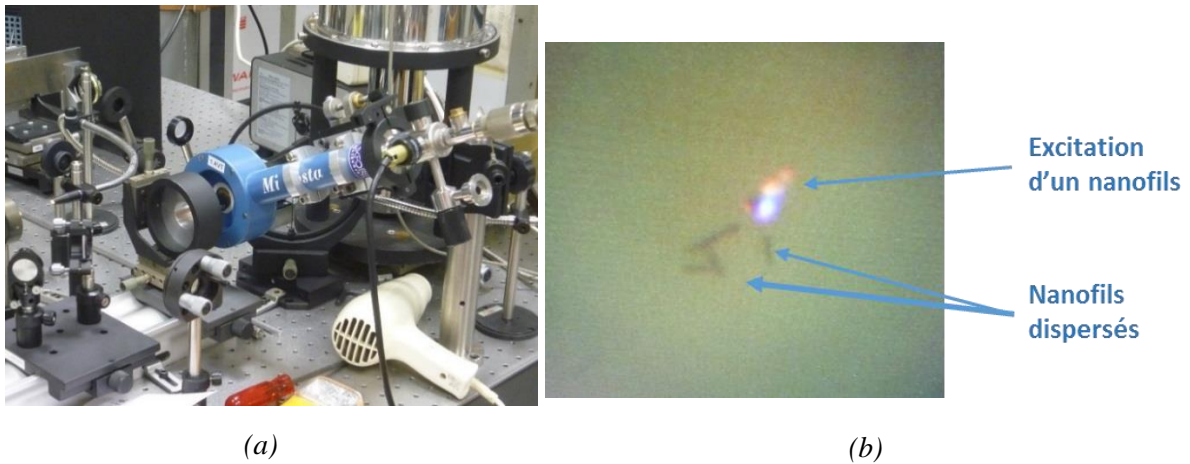


Figure 2.2.12 : (a) cryostat 'MicrostatHe2' pour le dispositif expérimental des mesures de μ -PL (b) Photographie de nanofils de ZnO dispersé sur un substrat saphir et excités par laser.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthode et les conditions de croissance des nanofils de ZnO utilisé dans cette thèse (obtenues par MOCVD), ainsi que le protocole expérimental utilisé pour le traitement thermique de nos nanofils en ampoule scellée. Ensuite, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation utilisés dans les études du dopage ex-situ et in-situ des nanofils de ZnO présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 3

Chapitre 3

Traitement ex-situ des nanofils de ZnO

Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier le dopage p des nanofils de ZnO par une méthode de diffusion ex-situ. Pour cela, nous présenterons tout d'abord dans le premier paragraphe un état de l'art sur les différentes tentatives de dopage ex-situ du ZnO qui ont pu être réalisées jusqu'à aujourd'hui. Ensuite, nous étudierons l'effet des différentes sources de dopage ex-situ utilisées (arsenic, phosphore et antimoine) sur la morphologie et les propriétés optiques des nanofils de ZnO. On notera un effet inattendu et bénéfique du traitement thermique en présence de vapeur de zinc sur ces propriétés optiques.

3-1 Etat de l'art

De nombreuses tentatives expérimentales de dopage 'in-situ' ont été signalées pour différents dopants au cours des dernières années [Loo05 (1)], surtout sur des couches épitaxiales ou des cristaux massifs. Cependant, le dopage ex-situ du ZnO a été peu étudié. Certaines publications annoncent même du dopage p dans ZnO, mais les résultats sont à considérer avec précautions. Bang et col. [Ban03] ont réussi à doper des couches minces de ZnO élaborées sur un substrat InP par pulvérisation cathodique RF. Ce dopage a été obtenu par traitement thermique dans une ampoule scellée sous atmosphère N₂ et après diffusion du phosphore dans ces couches de ZnO à partir d'une source Zn₃P₂ à 495 °C (la diffusion du phosphore à partir du substrat de dépôt InP est supposée négligeable). Les mesures électriques effectuées sur ces couches ont montré une conduction de type p. So et col. [So 05] ont étudié la diffusion en ampoule du phosphore et de l'arsenic sur des films minces de ZnO. Ils ont constaté, par des mesures SIMS, la diffusion du phosphore et de l'arsenic à partir de 600 °C. Les mesures PL ont révélé l'émission de paires donneurs-accepteurs (DAP) autour de 3.22 eV. Les mesures électriques ont clamé une conductivité de type p pour l'échantillon recuit à 700 °C avec une faible résistivité ($4.72 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et une concentration de porteurs élevée ($6.94 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Dangbergnon et col. [Dan08, Dan11] ont étudié l'effet du recuit sous oxygène ou azote des couches minces de ZnO élaborées sur un substrat GaAs. A travers les mesures PL, ils ont montré que ce recuit a permis la diffusion de l'arsenic dans les films de ZnO avec la formation

d'un complexe $As_{Zn}-2V_{Zn}$ dans leurs échantillons. Ils ont observé l'émission d'un exciton lié qu'ils ont attribué à un accepteur (A^0X) à 3.35 eV et l'apparition d'une DAP à 3.26 eV. L'énergie d'ionisation de ce complexe accepteur était estimée entre 160 et 240 meV pour différentes températures de recuit. En revanche, en raison des difficultés évidentes liées à la fois à la préparation et la caractérisation électrique, il y a moins d'articles sur des nanofils de ZnO dopés. L'avantage est que la conductivité de type p pourrait se réaliser plus facilement avec la qualité cristalline supérieure des nanofils et en tirant profit des effets de surface possibles sur l'efficacité de dopage. Lee et col. [Lee04 (1), Lee04 (2), Lee05] ont élaboré des nanofils de ZnO sur un substrat GaAs qui ont été dopés arsenic après un traitement thermique. Ils ont suggéré l'émission d'un exciton lié à un accepteur (A^0X) à 3.358 eV. Shan et col. [Sha07] ont procédé au co-dopage des nanofils de ZnO par un procédé de recuit en utilisant des substrats GaAs et InP en tant que sources de dopants d'arsenic et de phosphore. Ils ont identifié une émission de paires donneurs accepteurs (DAP) autour de 3.294 eV suivi d'une transition électron-accepteur (eA^0) à 3.313 eV ainsi que l'émission d'une A^0X à 3.349 eV. Bocheux et col. [Boc14] ont récemment étudié le dopage phosphore des nanofils de ZnO par diffusion SOD (Spin On Dopant). Le SOD est un gel de silice étalé en surface par spin-coating, et contenant les impuretés à diffuser. La présence du phosphore dans les nanofils a été identifiée par la spectroscopie d'absorption XANES (X-ray absorption near edge structure). L'introduction d'accepteur a été démontrée par la présence d'une émission A^0X à 3.344 eV, une émission DAP autour 2.88 eV et une transition électron-accepteur (e,A^0) à 3.95 eV. A travers ces quelques exemples, on constate qu'il y a eu finalement assez peu de travaux fiables sur le dopage ex-situ de ZnO. Ceci nous a motivé à étudier cette technique de dopage en ampoule sur nos nanofils de ZnO.

D'autre part, en dehors de l'étude de dopage, le traitement ex-situ peut aussi induire une modification de la qualité structurale et des propriétés optique de ZnO. Yang et col. [Yan09] ont étudié les propriétés optiques des nanotubes de ZnO préparés par dépôt en bain chimique (CBD) à 93 °C puis recuit à l'air entre 500 et 700 °C. Après un traitement thermique à 500 °C, ils ont obtenu une meilleure qualité structurale et optique de leurs échantillons en raison d'une diminution des défauts de surface. Lim et col. [Lim08] ont aussi étudié l'effet du recuit entre 400 et 1000 °C sur des substrats ZnO (Cermet) sous une atmosphère de dioxygène (O_2). Ils ont observé, après un recuit à 900 et 1000 °C, une très bonne qualité structurale de leurs échantillons par diffraction de rayons X (DRX) et une diminution de l'intensité de photoluminescence (PL) du bord de bande aux dépens d'une augmentation de l'intensité de

la luminescence visible relative aux défauts. On peut citer aussi le travail réalisé par Lu et col. [Lu00] sur le traitement thermique des couches minces de ZnO élaborées par PLD. Ils ont montrés que le recuit à 600 °C, sous une atmosphère O₂, permettait d'obtenir une meilleure qualité structurale de leurs échantillons. Dans notre travail, nous nous sommes donc aussi intéressés à l'effet du traitement thermique (en plus de l'effet de diffusion des dopants) sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO.

3-2 Croissance des nanofils de ZnO non dopés

Les nanofils de ZnO non dopés destinés à l'étude du dopage ex-situ, par traitement thermique en ampoule, ont été élaborés sur le bâti 'Ouri' à pression atmosphérique. Dans un premier temps, nous avons essayé de retrouver les conditions de croissance de ces nanofils (chapitre 2), et avant de commencer le traitement thermique, nous avons aussi veillé à vérifier les propriétés optiques (Raman et Photoluminescence) de nos échantillons non dopés.

En effet, les premières expériences ont été faites sur un suscepteur incliné en utilisant le diméthylzinc-triéthylamine (DMZn : TEN) et le protoxyde d'azote (N₂O) comme précurseurs respectifs de zinc et d'oxygène. En fixant le flux de l'élément II (DMZn : TEN) à 50 sccm, nous avons commencé par faire varier le rapport $R_{VI/II}$ (75 et 100, figure 3.2.1 a et b) et nous avons ensuite fait varier le temps de dépôt de 15 à 20 min avec $R_{VI/II} = 75$ (figure 3.2.1.c). La température de dépôt était de 800 °C et les croissances ont été faites sur un substrat de saphir C. Les images MEB (figure 3.2.1) de ces échantillons montrent une bonne tenue des fils réalisés dans ces conditions de croissance. Le diamètre de ces fils était autour de 250 nm alors que la longueur des fils était autour de 11 µm pour un dépôt de 15 min et autour de 13 µm pour un dépôt de 20 min.

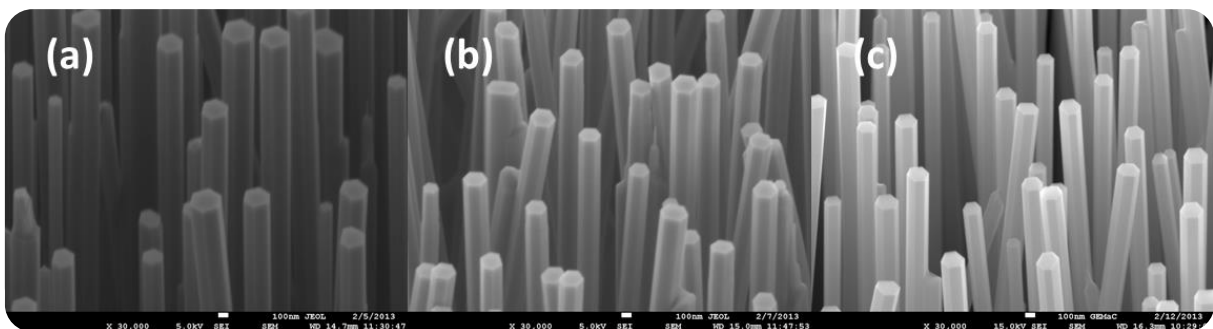


Figure 3.2.1: Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO (a) $R_{VI/II} = 100$ pendant 15 min (b) $R_{VI/II} = 75$ pendant 15 min (c) $R_{VI/II} = 75$ pendant 20 min

Nous avons ensuite effectué une analyse Raman sur ces échantillons (figure 3.2.2) et nous l'avons comparée au cas d'un échantillon de nanofils élaboré avec le diéthylzinc (DEZn)

comme source de précurseur pour le zinc. L'analyse Raman sur les échantillons crus avec une source DMZn:TEN révèle l'apparition des modes propres de ZnO : le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} ainsi que le mode $E_2^2 - E_1^2$ à la fréquence 332 cm^{-1} . De plus, on constate l'apparition de deux modes additionnels I_1 et I_2 sur ces échantillons aux fréquences respectives de 275 et 580 cm^{-1} . Ces modes sont probablement dus à la présence d'azote dans nos échantillons introduit par les groupes amine ($-\text{NH}_2$) du précurseur DMZn:TEN. Donc, si on considère que ces modes sont relatifs à une signature de dopage ou à la présence d'une impureté (azote) dans notre matrice de ZnO [Fri09], alors il faut éviter d'utiliser les nanofils élaborés avec du DMZn:TEN dans les expériences de diffusion en ampoule scellé et opter pour une croissance de nanofils de ZnO non dopé utilisant une source de DeZn comme précurseur de zinc.

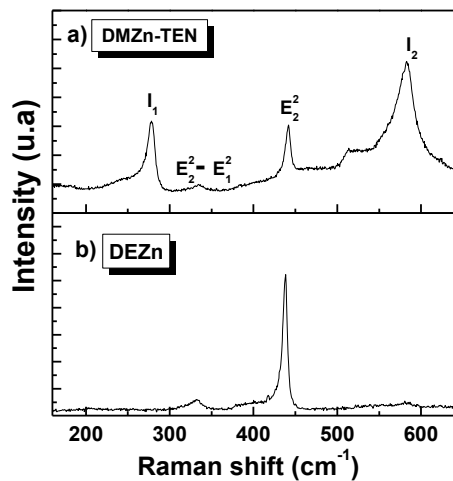


Figure 3.2.2 : Spectres Raman des échantillons de nanofils de ZnO préparés avec différents précurseurs de Zinc : (a) DMZn-TEN ($R_{\text{VII}} = 100$) (b) DEZn ($R_{\text{VII}} = 100$).

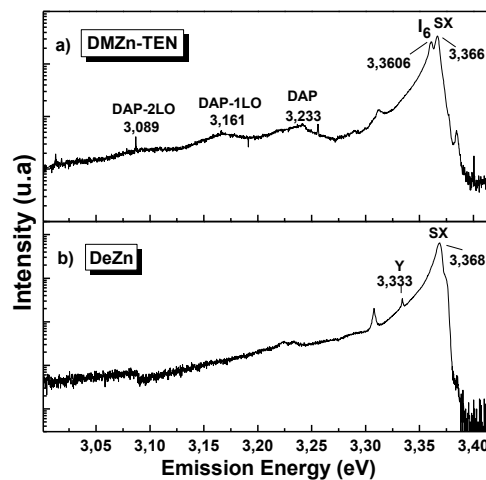


Figure 3.2.3 : Spectres PL ($T = 5 \text{ K}$; $P = 10 \text{ mW}$) des échantillons de nanofils de ZnO préparés avec différents précurseurs de Zinc : (a) DMZn-TEN ($R_{\text{VII}} = 100$) (b) DEZn ($R_{\text{VII}} = 100$).

Afin de confirmer la présence d'azote observé dans les mesures Raman, nous avons réalisé des mesures de photoluminescence (PL) à basse température (5 K) sur ces échantillons (figure 3.2.3). Le spectre PL des nanofils de ZnO élaborés avec le précurseur DMZn-TEN montre la présence d'une large bande autour de 3.233 eV qu'on peut associer à une émission de recombinaison de type donneur-accepteur (DAP) relatif au dopage de nos fils. Cette bande DAP réplique à 3,161 eV et à 3.089 eV avec une différence d'énergie égale à 72 meV.

Par la suite, nous avons essayé d'optimiser les conditions de croissance des nanofils de ZnO en utilisant le DEZn comme source d'organométalliques pour le zinc (chapitre 2). Les meilleures morphologies de nanofils ont été obtenues sur le suscepteur plat à une température de croissance de 850 °C pendant un temps de croissance de 30 minutes et un rapport $R_{VII} \approx 400$ (figure 3.2.4). Les nanostructures obtenues avaient une densité assez importante ($6,35 \times 10^8$ nanofils/cm²) et présentaient différents diamètres : des petits fils de 500 nm et des gros fils de 1 µm. La longueur de ces fils était autour de 13,5 µm. Nous avons ensuite utilisé ces mêmes conditions de croissance pour réaliser les nanofils de ZnO non dopé utilisés dans les expériences de dopage ex-situ par diffusion en ampoule.

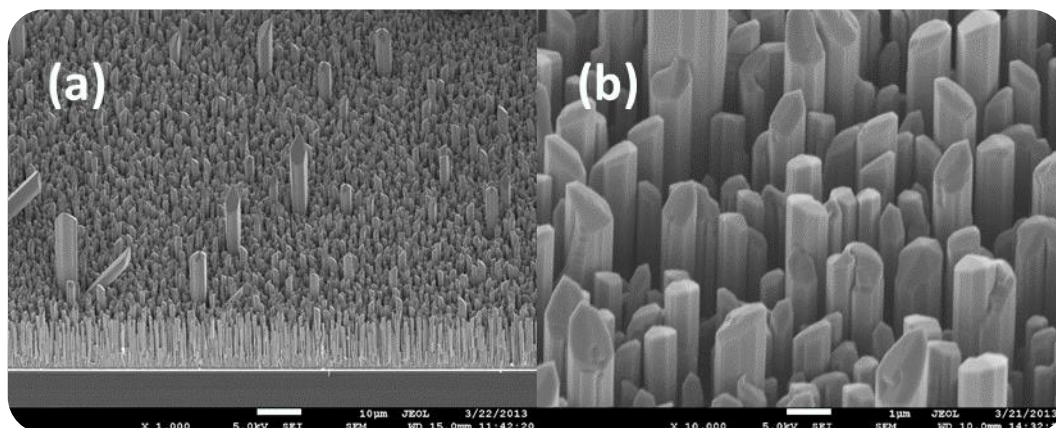


Figure 3.2.4: Images MEB de l'échantillon de nanofils de ZnO obtenu sur un suscepteur plat, à une température de croissance de 850 °C pendant 30 minutes et un rapport $R_{VII} \approx 400$ (a) vue sur la tranche (b) vue tilté à 35°.

3-3 Tentatives de dopage ex-situ des nanofils de ZnO

3-3.1 Dopage Arsenic

Dans les essais de dopage ex-situ des nanofils de ZnO par l'arsenic, nous avons étudié l'effet de diffusion de deux sources différentes : un substrat d'arséniure de gallium GaAs et des cristaux d'arséniure de zinc Zn₃As₂.

3-3.1.1 Source GaAs

3-3.1.1.1 Méthode 1

Dans cette méthode, les nanofils et le substrat de ZnO non dopés ont été séparés, à l'intérieur de l'ampoule en silice, d'une distance de 5 cm par rapport au substrat de GaAs (figure 3.3.1.a). Cette ampoule est ensuite scellée sous vide secondaire (10^{-6} bar). Puis, les échantillons subissent un traitement thermique de 5h aux températures suivantes : 550, 580 et 600 °C. Nous avons effectué nos recuits à ces températures pour éviter l'évaporation du gallium (prévu au-dessus de 600°C) et bénéficier que de la vapeur d'arsenic pour le dopage.

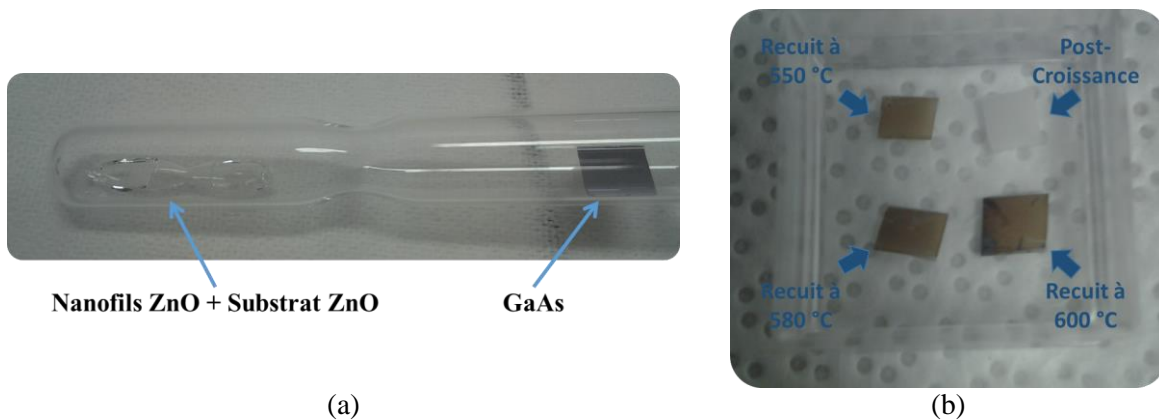


Figure 3.3.1 : (a) Tube en Silice sous vide et scellé prêt pour le traitement thermique (b) Photographie des échantillons de nanofils de ZnO avant et après recuit sous atmosphère GaAs à 550, 580 et 600 °C.

Après le recuit, nous avons constaté que les échantillons de nanofils de ZnO ont changé de couleur et passent d'une couleur blanche (propre au ZnO non dopé) pour les nanofils post-croissance à une couleur marron pour les nanofils traités thermiquement sous une atmosphère d'arsenic (figure 3.3.1.b). Ceci témoigne du fait qu'une réaction chimique ou un transport de matière a eu lieu pendant le traitement thermique. Les substrats de ZnO témoins n'ont subi aucun changement apparent.

Nous avons ensuite effectué une observation au MEB sur ces échantillons pour contrôler leurs morphologies après le traitement (figures 3.3.2, 3.3.3 et 3.3.4).

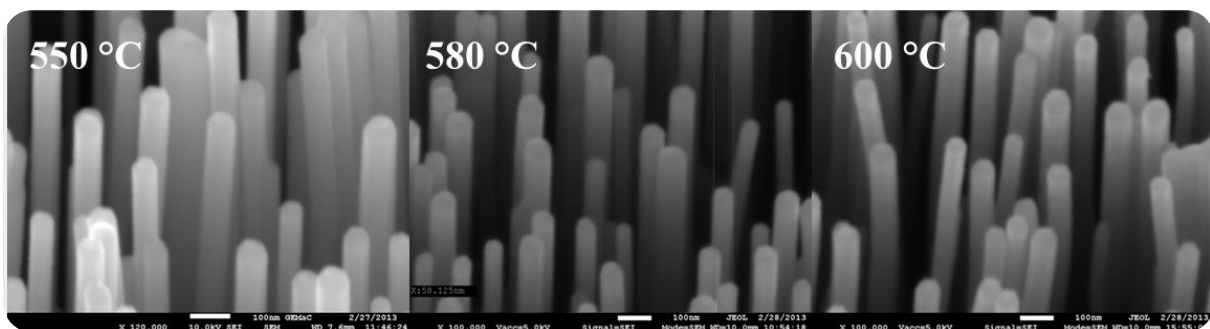


Figure 3.3.2 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère As (source GaAs).

Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas eu de modification de morphologie des nanofils et des substrats témoins de ZnO aux différentes températures de recuit 550, 580 et 600 °C. Cependant, on remarque l'apparition de quelques germes de forme cubique sur le substrat témoin de ZnO recuit à 580 °C (figure 3.3.3). Ces germes sont probablement dus au transport des atomes de Ga et d'As sur nos échantillons, et la nucléation sur un défaut présent initialement sur le substrat ZnO. La dégradation des substrats GaAs observée sur les images MEB de la figure 3.3.4 confirme le transport de la source sur nos échantillons.

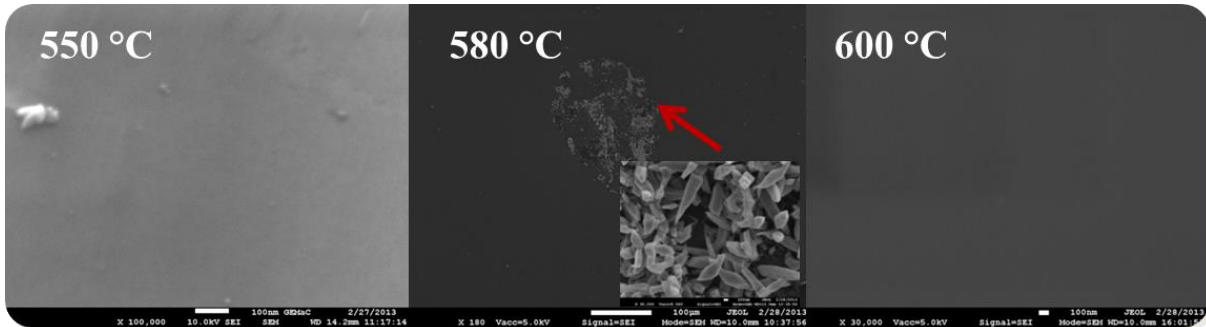


Figure 3.3.3 : Images SEM des substrats de ZnO témoin recuits sous atmosphère As (source GaAs).

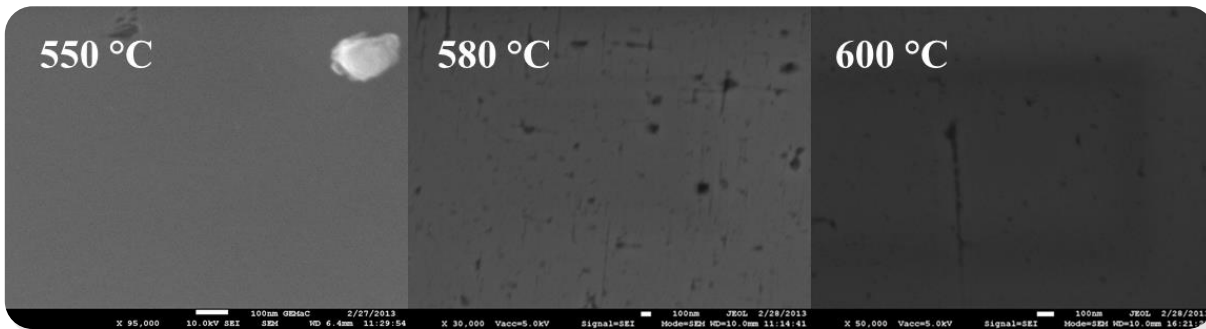


Figure 3.3.4 : Images MEB des substrats de GaAs utilisés pour le recuit sous atmosphère As.

Pour détecter l'éventuelle présence d'arsenic dans nos échantillons, une analyse nano-Auger (AES) a été effectuée sur les nanofils de ZnO recuit à 600 °C sous atmosphère GaAs (figure 3.3.5). Le spectre brut global obtenu en mode direct (figure 3.3.5.a) montre la présence d'arsenic sur les facettes des nanofils avec deux transitions As-LMM aux énergies cinétiques de 1112 et 1259 eV. Malgré la basse température de recuit, on note aussi la présence du gallium sur la surface des nanofils avec deux transitions Ga-LMM à 971 et 1093 eV et aussi la présence du carbone avec une transition C-KLL à 263 eV. Les pics sélectionnés sur le spectre dérivé (figure 3.3.5.b) ont permis d'obtenir une semi-quantification des éléments présents en surface (tableau 3.1). Il est à noter qu'une partie de la quantité d'oxygène (O) mesurée est liée à la présence de la couche de contamination carbonée présente en surface du nanofil. Cette pollution

de type organique est pratiquement impossible à éviter car elle apparait au simple contact de l'air.

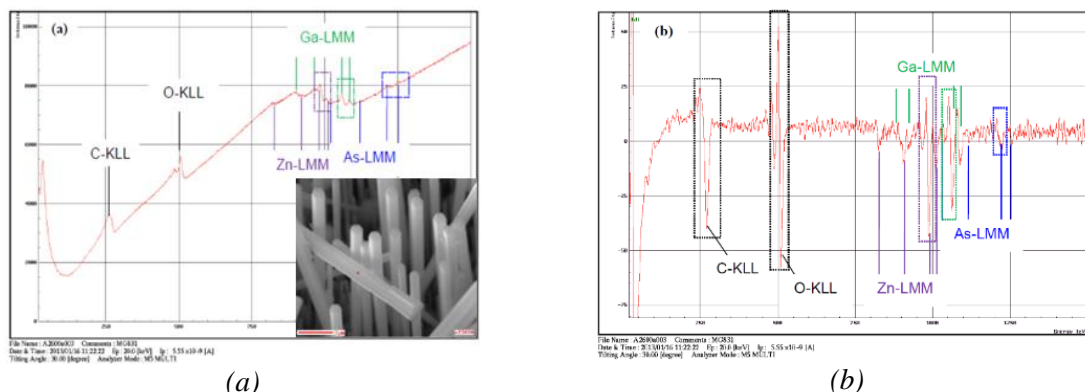


Figure 3.3.5 : Spectres Auger globaux (widescans) acquis sur un nanofil recuit à 600°C sous atmosphère GaAs (a) en mode direct (b) dérivée.

Eléments	C	O	Ga	Zn	As
Quantification (at.%)	32,5	33,1	15,4	13,9	5,1

Tableau 3.1 : Semi-quantification des éléments présents sur la surface nanofil recuit à 600°C sous atmosphère GaAs.

Une analyse SIMS a été effectuée sur les substrats ZnO témoin recuits à différentes température sous une atmosphère de GaAs (figure 3.3.6) ainsi que sur un échantillon implanté arsenic (CT4). Les résultats SIMS obtenus, jusqu'à une profondeur de 1.2 µm, ne révèle pas de profil de diffusion de l'As dans nos échantillons comparé à l'échantillon implanté arsenic.

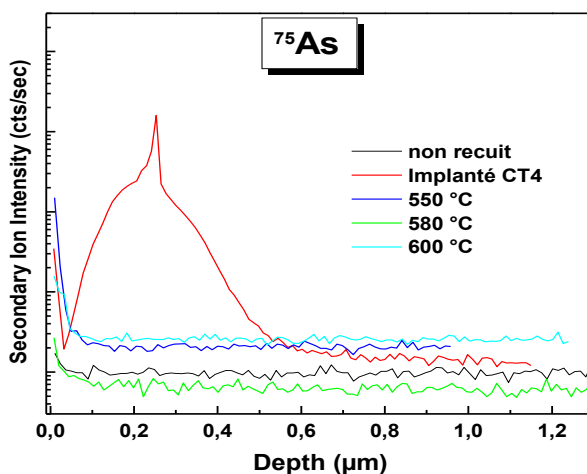


Figure 3.3.6 : Spectres SIMS des substrats de ZnO témoins recuits en présence d'une source GaAs.

Ensuite, nous avons réalisé une analyse Raman sur ces échantillons pour vérifier s'il y a eu ou pas une incorporation de dopants dans la matrice de nos nanofils ou des substrats de ZnO témoins (figure 3.3.7). Sur les spectres Raman obtenus, on observe les modes propres

du ZnO : le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} sur tous les échantillons étudiés ainsi que le mode $E_2^2-E_2^1$ à la fréquence 332 cm^{-1} sur les substrats ZnO témoins. En confirmation des mesures SIMS, on remarque l'absence des raies Raman additionnelles (I_1 et I_2) aux fréquences 275 et 580 cm^{-1} relatifs à la présence d'une impureté dans notre matrice.

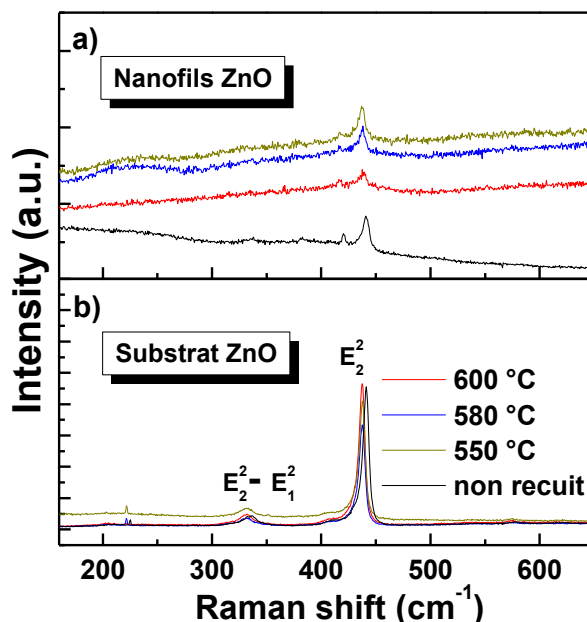


Figure 3.3.7 : Spectres Raman des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source GaAs : (a) nanofils (b) substrats témoins.

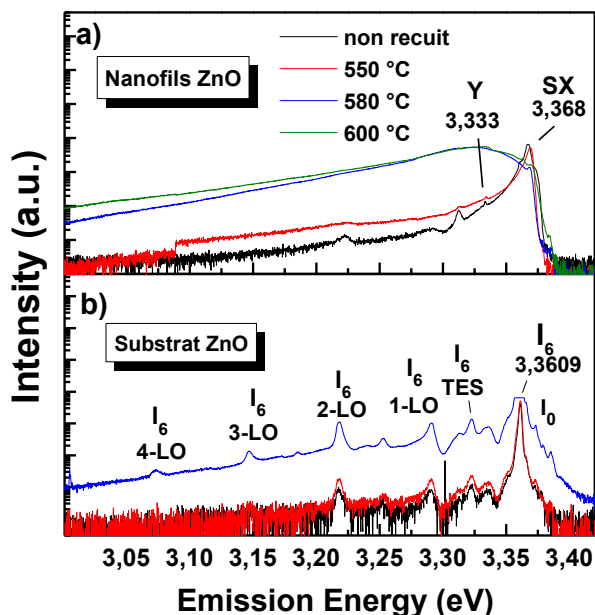


Figure 3.3.8 : Spectres PL ($T = 5\text{ K}$; $P = 10\text{ mW}$) des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source GaAs : (a) nanofils (b) substrats témoins.

Par ailleurs, une analyse de photoluminescence (PL) a été effectuée sur ces échantillons (figure 3.3.8). On constate que le bord de bande des spectres PL obtenus sur les nanofils de ZnO (figure 3.3.6.a) est dominé par la raie SX (3.368 eV) relative à l'exciton de surface [Bis11]. On observe aussi la raie Y (3.333 eV) relative aux défauts étendus [Mey04] sur les échantillons de nanofils non recuit (post-croissance) et recuit à 550 °C. Cette raie Y n'est pas visible en μ PL (cf chapitre 5), ainsi ces défauts sont issues probablement de la couche de mouillage des fils. Par contre, sur les échantillons de nanofils recuits à 580 et 620 °C, on remarque l'apparition d'une large bande centrée autour de 3.324 eV dont l'origine est inconnue mais qui traduit une modification importante des propriétés du matériau. En ce qui concerne les spectres PL obtenus sur les substrats de ZnO témoins (figure 3.3.6.b), on peut identifier une raie d'excitons liés à un donneur ionisé D^+X (I_0 : 3.3733 eV) et une raie d'excitons liés à l'aluminium (I_6 : 3.3609 eV) ainsi que ses quatre répliques phonons (dont l'écart énergétique est assez proche de la valeur 72 meV pour le mode LO) et sa recombinaison TES autour de 3.323 eV. Cependant, dans tous ces spectres, nous n'avons constaté aucune recombinaison donneur-accepteur (DAP) relative à un éventuel dopage de nos échantillons.

3-3.1.1.2 Méthode 2

Aussi dans le but d'étudier la diffusion de l'arsenic à partir d'une source GaAs, nous avons utilisé une autre méthode pour le traitement thermique de diffusion. Cette méthode consiste à placer un substrat GaAs au-dessus des nanofils de ZnO et aussi au-dessus du substrat ZnO (face Zn) qui jouera le rôle de témoin (figure 3.3.9). Ensuite, ces échantillons sont placés dans une ampoule en silice et scellée sous vide secondaire (10^{-6} bar), puis recuits à 620 °C pendant 5h.

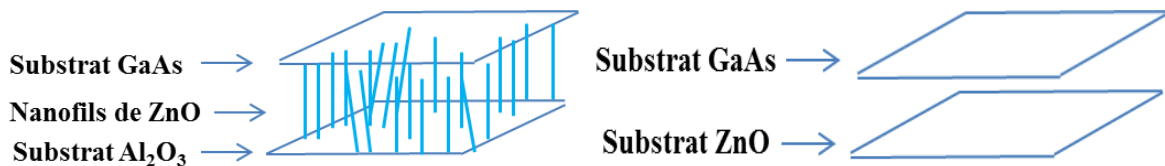


Figure 3.3.9 : Représentation schématique de la diffusion de l'arsenic dans l'ampoule scellée.

Après le processus de recuit, une analyse microstructurale au MEB nous a permis de constater l'apparition de germes de forme cubique sur les facettes des nanofils de ZnO (figure 3.3.10.b). Pour déterminer la composition de ces germes, une analyse EDS a été faite (figure 3.3.11) et elle nous a révélé la présence d'arsenic et l'absence du gallium sur les facettes des nanofils.

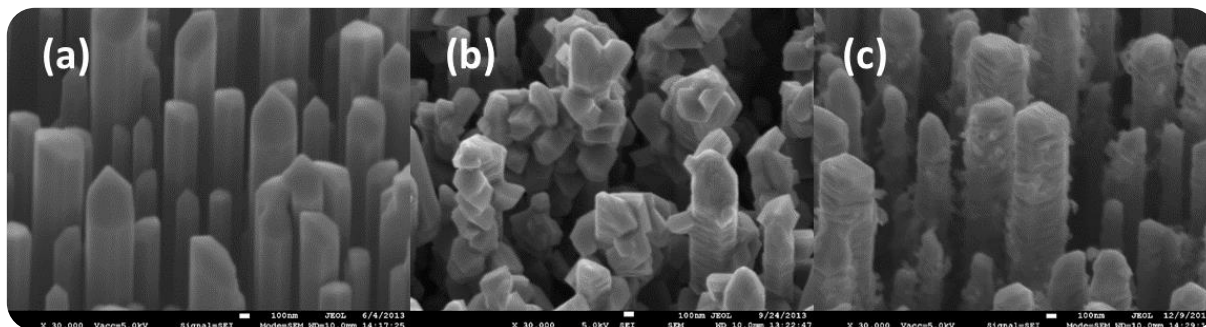


Figure 3.3.10 : Images MEB des nanofils de ZnO (a) non recuit (b) recuit en dessous d'un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h (b) puis recuit sans source à 600 °C pendant 3 jours.

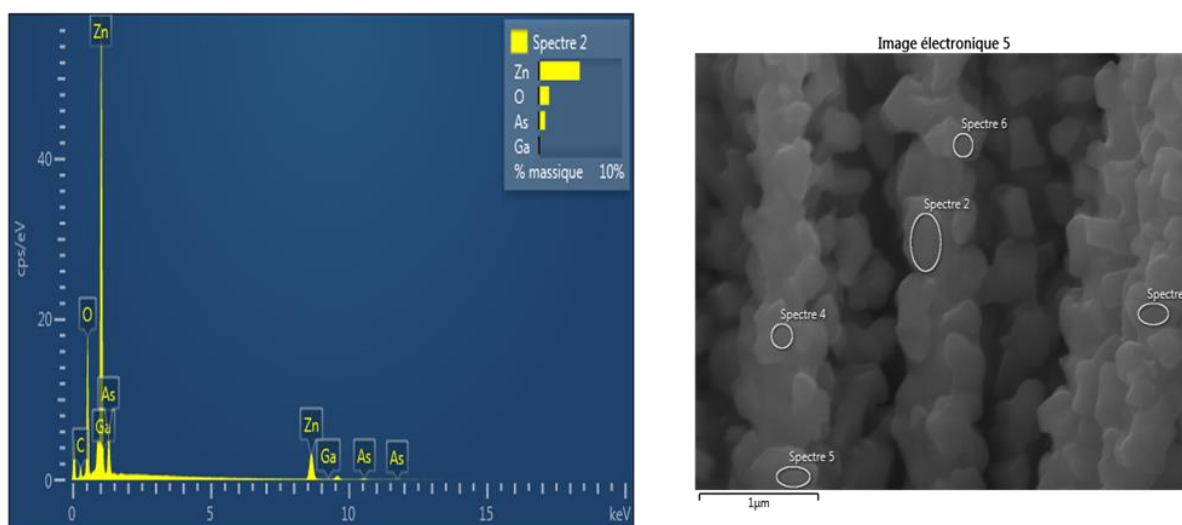


Figure 3.3.11 : Analyse EDX des nanofils de ZnO recuit à 620 °C sous un substrat GaAs pendant 5h.

Ces germes ont aussi été observés sur les deux faces du substrat ZnO témoin (figure 3.3.12.a), mais en quantités plus importantes et de formes différentes sur la face Zn (celle qui est été en contact avec le substrat GaAs) que sur la face O. L'analyse EDS sur ces substrats de ZnO a montré aussi la présence d'arsenic sur ces germes sans pour autant détecter le gallium. Donc, on peut prétendre qu'on n'a pas transporté de GaAs sur nos échantillons (à confirmer cf résultats RX)

Vue la présence d'arsenic sur la surface de nos échantillons, nous avons décidé de refaire un recuit isotherme de 3 jours à 600 °C sans source, sur ces nanofils de ZnO déjà traités thermiquement, afin de laisser le temps nécessaire aux atomes d'arsenic de diffuser dans la matrice de ZnO. Nous avons effectué la même opération de recuit sur le substrat témoin de ZnO traité mais sur deux étapes : Un premier recuit à 620 °C pendant 2 jours puis un deuxième recuit à 650 °C pendant 3 jours.

Après ce nouveau recuit à 600 °C pendant 3 jours, on remarque que, sur les nanofils de ZnO (figure 3.3.10.c), les germes contenant de l'arsenic ont disparus en laissant place à la structure

hexagonale propre des nanofils de ZnO avec quelques dégradations des facettes. En ce qui concerne le substrat de ZnO témoin (figure 3.3.12.c), ces germes d'arsenic ont été partiellement évaporés au fur et à mesure du traitement thermique imposé. L'analyse EDS a révélé quand même la présence d'une concentration apparente d'arsenic (arsenic déposé en surface) à hauteur de 0.16 at.% sur la face Zn et 0.48 at.% sur la face O.

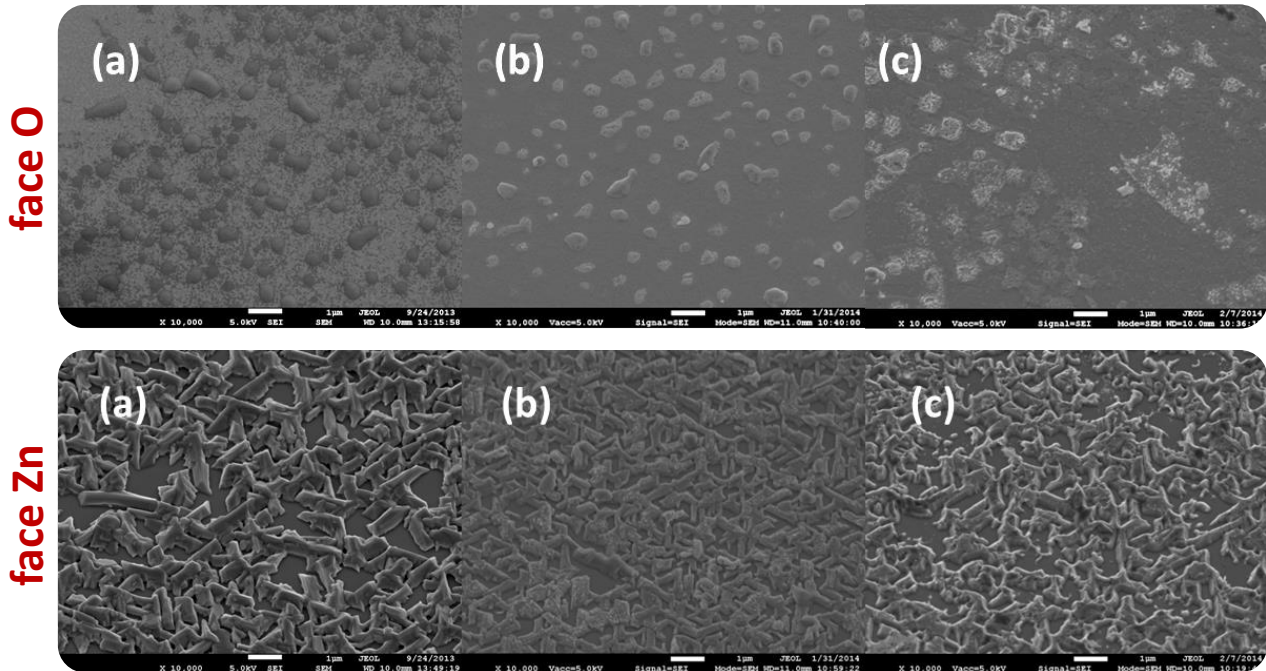


Figure 3.3.12 : Images MEB des substrats de ZnO recuit en dessous d'un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h (a) puis recuit sans source à 620 °C pendant 2 jours (b) puis recuit encore sans source à 650 °C pendant 3jours (c).

Par ailleurs, une analyse SIMS a été faite sur le substrat ZnO témoin (recuit à 620 °C pendant 2 jours puis à 650 °C pendant 3 jours), où nous avons utilisé le mode checker-board de l'appareil IMS7f CAMECA qui permet d'avoir en même temps une cartographie du cratère analysé et de déterminer le profil SIMS dans une zone bien précise tout au long des différents cycles d'analyses.

Les cartographies obtenues sur la face O (qui n'était pas en contact avec le substrat GaAs) du substrat ZnO témoin révèle la présence d'arsenic en surface qui disparaît au fur et à mesure des différents cycles d'abrasion (figure 3.3.13). Les profils SIMS des isotopes ^{75}As et $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$ obtenus sur le cratère d'abrasion sont représentés sur la figure 3.3.14. On constate que si on choisit une zone pauvre en arsenic en surface (figure 3.3.14.a), on obtient un profil typique dont l'allure peut être assimilée à un profil de diffusion. Ce profil de diffusion se reproduit sur une zone homogène en arsenic (figure 3.3.14.b). Tandis que sur une zone très riche en arsenic (figure 3.3.14.c), le profil de diffusion change d'allure.

Les cartographies obtenues sur la face Zn (directement en contact avec le substrat GaAs) du substrat ZnO témoin révèle la présence d'arsenic en plus grande quantité en surface que pour la face O (figure 3.3.15).

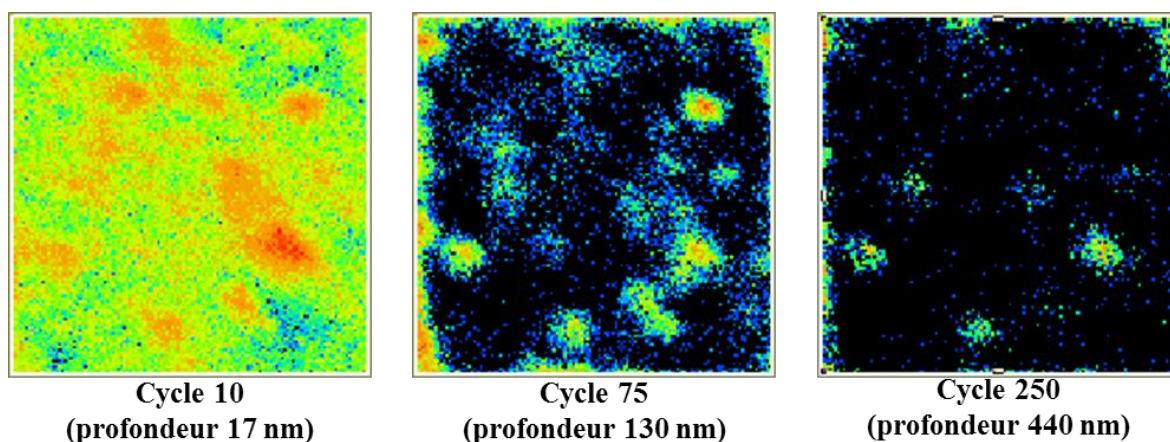


Figure 3.3.13 : Cartographies SIMS de l'élément ^{75}As effectuées pour différents cycles d'abrasion sur le substrat ZnO - face O recuit en dessous d'un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h ensuite recuit sans source à 620 °C pendant 2 jours puis recuit encore sans source à 650 °C pendant 3jours.

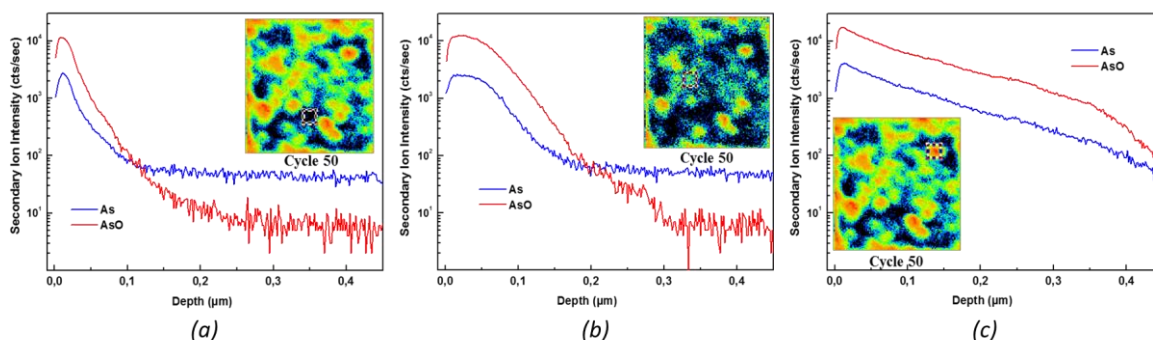


Figure 3.3.14 : Profils SIMS effectués sur le substrat ZnO – face O recuit en dessous d'un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h ensuite recuit sans source à 620 °C pendant 2 jours puis recuit encore sans source à 650 °C pendant 3jours : (a) zone pauvre, (b) zone homogène et (c) zone riche en arsenic.

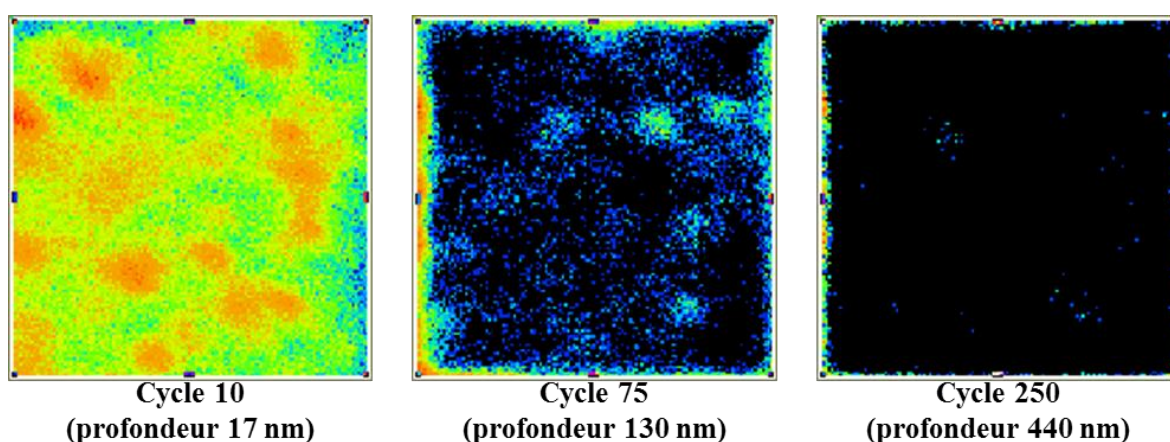


Figure 3.3.15 : Cartographies SIMS de l'élément ^{75}As effectuées pour différents cycles d'abrasion sur le substrat ZnO – face Zn à recuit en dessous d'un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h ensuite recuit sans source à 620°C pendant 2 jours puis recuit encore sans source à 650 °C pendant 3jours.

Les profils SIMS des isotopes ^{75}As et $^{75}\text{As}^{16}\text{O}$ obtenus sur cette face zinc montrent un profil de diffusion de l'arsenic dans ZnO dans une zone pauvre (figure 3.3.16.a) et une autre zone homogène (figure 3.3.16.b) en arsenic. Sur une zone assez riche en arsenic (figure 3.3.16.c), le profil change de courbure comme cela a été le cas sur la face oxygène (figure 3.3.14.c).

Vu les différents profils SIMS obtenus sur de les deux faces du substrat ZnO (face O et face Zn), on ne peut pas conclure à une éventuelle diffusion homogène de l'arsenic dans la matrice de ZnO.

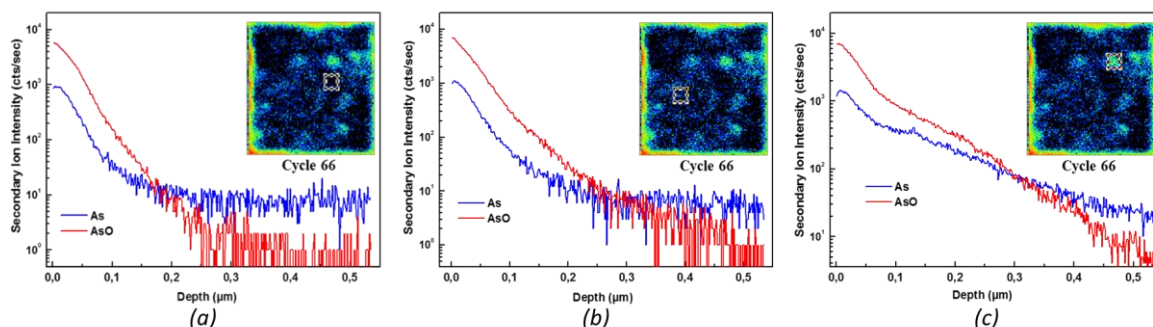


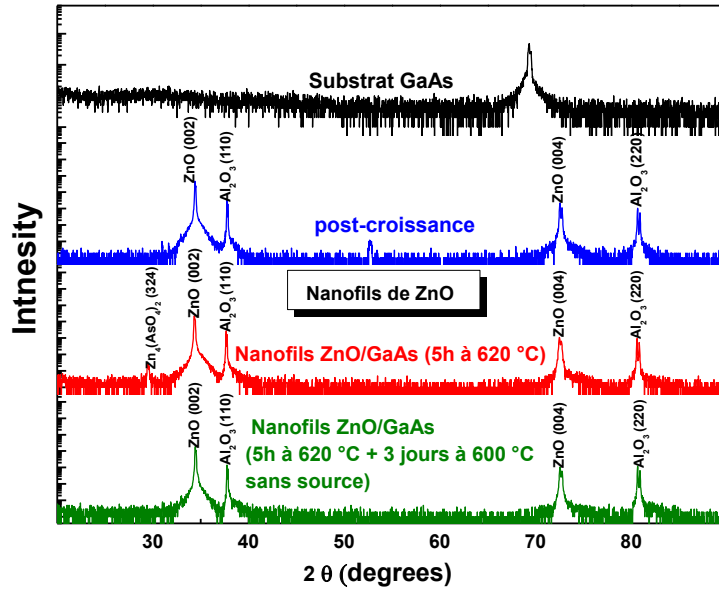
Figure 3.3.16 : Profils SIMS effectués sur le substrat ZnO – face Zn en dessous d’un substrat GaAs à 620 °C pendant 5h ensuite recuit sans source à 620 °C pendant 2 jours puis recuit encore sans source à 650 °C pendant 3jours : (a) zone pauvre, (b) zone homogène et (c) zone riche en arsenic.

L’analyse de la diffraction des rayons X sur nos échantillons montrent la présence d’un faible pic à 29,5 ° que nous attribuons à un oxyde $\text{Zn}_4(\text{AsO}_4)_2$ formé sur les facettes des nanofils de ZnO après le traitement de 5h en dessous du substrat GaAs (figure 3.3.17.a). Cet oxyde disparaît après le recuit de ces nanofils à 600 °C pendant 3 jours sans source. De même, sur le substrat ZnO témoin (figure 3.3.17.b), nous avons constaté l’apparition de deux pics à 31,02 ° et 32,95 ° relatifs à l’oxyde $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$. L’absence d’un pic relatif à GaAs confirme bien qu’on n’a pas transporté du gallium sur nos échantillons.

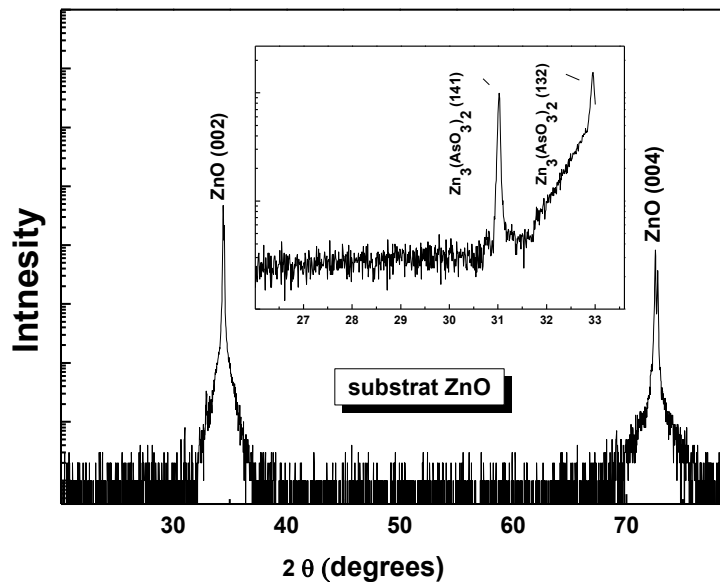
Ce résultat nous permet de conclure que les différents profils SIMS semblable à des profils de diffusion (figures 3.3.14 et 3.3.16) correspondent plutôt à la détection de l’arsenic contenu dans cet oxyde $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$ et présent de façon inhomogène en surface de l’échantillon.

La figure (figure 3.3.19) présente l’analyse Raman effectuée sur ces échantillons de ZnO (nanofils et substrats témoin) traités en présence d’une source GaAs placé juste au-dessus. D’après les résultats Raman obtenus, les modes propres de ZnO sont bien présents sur nos spectres (E_2^2 et $E_2^2-E_2^1$). Par contre, on constate l’apparition des modes 840 et 868 cm^{-1} sur le spectre des nanofils de ZnO recuit à 620 °C pendant 5h en dessous de GaAs (figure 3.3.19.a),

et les modes 257 et 474 cm^{-1} sur le spectre de ce même échantillon après l'avoir recuit de nouveau sans source à 600 °C pendant 3 jours. L'origine de ces modes n'a pas encore été identifiée, mais on suppose qu'ils proviennent essentiellement des cristaux $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$ présents sur les facettes des nanofils.



(a)



(b)

Figure 3.3.17 : Diffraction des rayons X effectué sur les nanofils de ZnO (a) et sur le substrat témoin de ZnO recuit à 650 °C pendant 3 jours sans source (b).

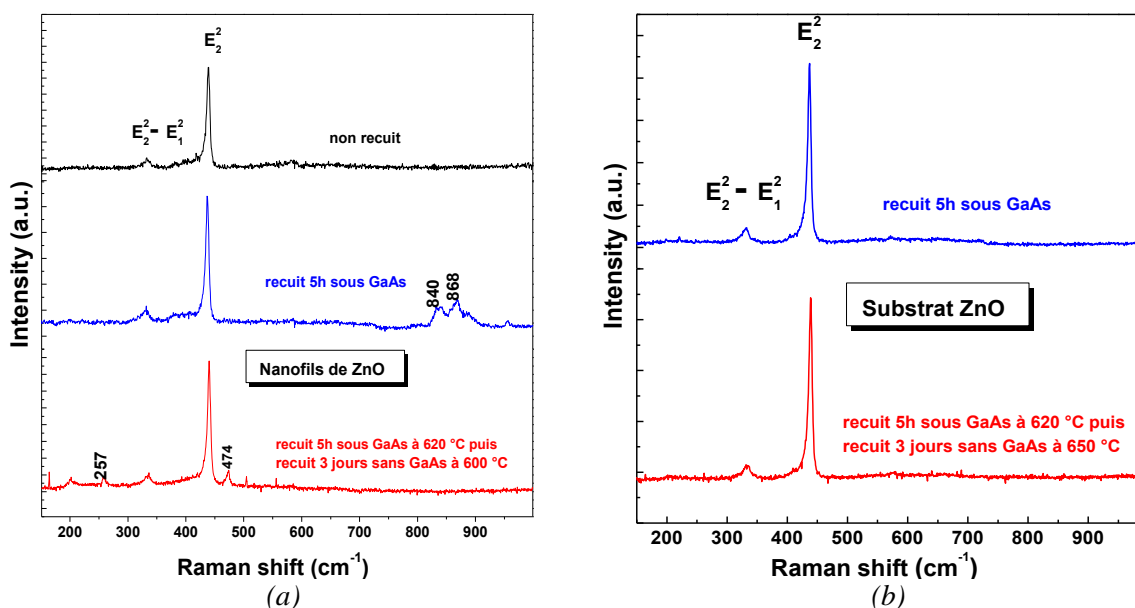


Figure 3.3.18 : Spectres Raman des échantillons recuits en présence d'une source GaAs placé au-dessus (a) des nanofils de ZnO (b) des substrats de ZnO témoin puis recuits à différentes températures.

Nous avons réalisé par la suite une analyse de photoluminescence sur ces échantillons de ZnO traités (nanofils et substrats témoin). Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure 3.3.15.

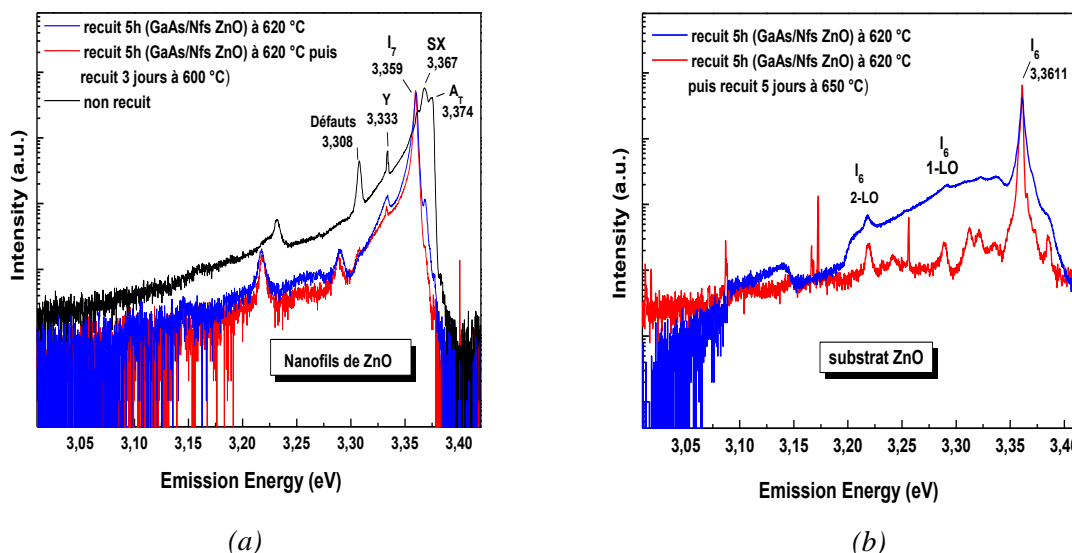


Figure 3.3.19 : Spectres PL ($T = 5 K$; $P = 10 mW$) des échantillons recuits en présence d'une source GaAs placés au-dessus (a) des nanofils de ZnO (b) des substrats de ZnO témoins puis recuits à différentes températures.

A partir de ces résultats, on remarque un changement dans l'émission du bord de bande de la PL des nanofils de ZnO entre les différentes étapes de recuit (figure 3.3.19.a). En effet, le spectre PL de l'échantillon non recuit est dominé par la raie SX émis à 3.367 eV.

On y aperçoit aussi la raie des défauts étendus Y (3.333 eV) et une autre raie de défauts à 3.308 eV. Après les différents traitements de recuit, le bord de bande est dominé par l'émission d'une nouvelle raie à 3.359 eV noté I_7 dans la littérature dont l'origine est inconnue. Sur le substrat ZnO témoin (figure 3.3.19.b), le bord de bande des spectres PL des échantillons traités est dominé par la raie excitonique lié à l'aluminium (I_6 : 3.3611 eV) ainsi que ses deux répliques phonons. Cependant, le spectre PL de l'échantillon recuit à 600 °C sous un substrat GaAs, présente l'émission d'une grande bande large entre 3.17 et 3.36 eV. Cette bande large disparaît après le deuxième recuit de 3 jours à 650 °C. Donc, l'origine de cette bande peut être due aux germes d'arsenic présent sur le substrat ZnO et qui se sont partiellement évaporé après le dernier recuit.

A travers les deux méthodes utilisées pour le dopage arsenic des nanofils à partir d'une source d'arséniure de gallium (GaAs), nous n'avons pas réussi à incorporer de l'arsenic dans la matrice de ZnO (absence de modes additionnels Raman et d'une DAP en PL). La diffusion n'a pas été observée par SIMS. C'est plutôt la formation d'un oxyde (Zn, As, O) qui se produirait. Ces résultats mettent en doute les travaux de Dangberg et col. [Dan04, Dan11], ainsi que ceux de Lee et col. [Lee04 (1), Lee04 (2), Lee05] qui ont observé l'émission d'un exciton lié à une impureté autour de 3.35 eV et l'ont attribué à un exciton lié à un accepteur pour annoncer un dopage de type p après le recuit de nanofils ou de substrat de ZnO élaboré sur un substrat de GaAs.

3-3.1.2 Source Zn_3As_2

En parallèle de l'étude du dopage des nanofils de ZnO par une source GaAs, nous avons aussi effectué une autre tentative de dopage arsenic des nanofils de ZnO en utilisant une source d'arséniure de zinc (Zn_3As_2) sous forme massive. Cette source d'arsenic permet d'amener en même temps le dopant ainsi que le zinc qui peut compenser une éventuelle exo-diffusion du zinc lors du recuit. Pour cela, les échantillons de nanofils et de substrats de ZnO non dopé ont subi un traitement thermique de 5h entre 580 et 800 °C. La figure 3.3.20 montre l'évolution de la morphologie des nanofils de ZnO en fonction de la température de recuit. On constate qu'aux températures de 580 et 620 °C, il n'y a pas eu de modification de morphologie apparente sur les facettes des nanofils. A partir de 650 °C, les nanofils de ZnO commencent à se dégrader partiellement sur les facettes jusqu'à obtenir des 'squelettes' creux de nanofils à 700 °C. A 750 °C, il n'y a presque plus de nanofils sur le substrat de saphir, et à 800 °C on y aperçoit le reste de la base de nanofil.

La figure 3.3.21 nous montre l'évolution de la morphologie des substrats de ZnO témoins en fonction de la température du recuit. On remarque que les substrats de ZnO commencent à se dégrader aussi à partir de 650 °C et qu'ils sont de plus en plus gravés sur la face O (qui est plus en contact avec la vapeur de Zn_3As_2) que sur la face Zn en augmentant la température de recuit. A 800 °C, on constate l'apparition de trous en forme de pyramide hexagonale renversé sur la face zinc. Ceci a été déjà observé par Robin Thierry [Thi11] lors de la croissance de nanofils de ZnO sur un substrat de ZnO de polarité Zn à une température de 880 °C.

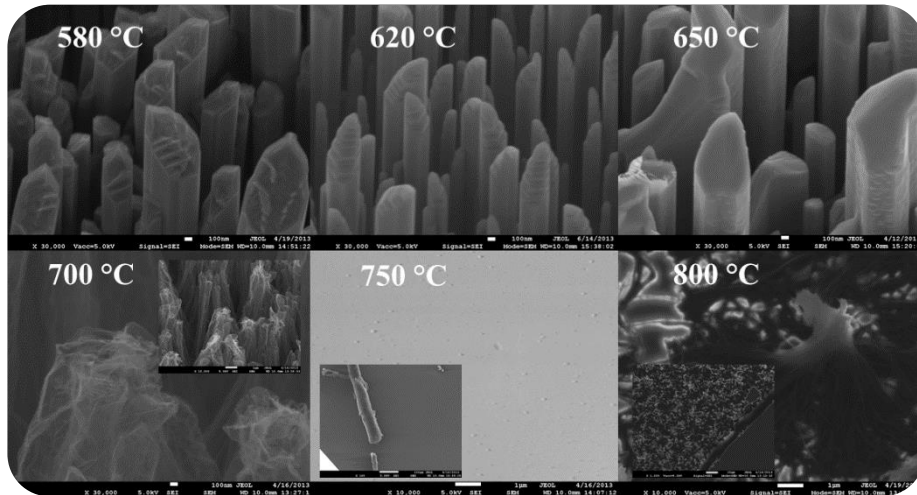


Figure 3.3.20 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère As (source Zn_3As_2).

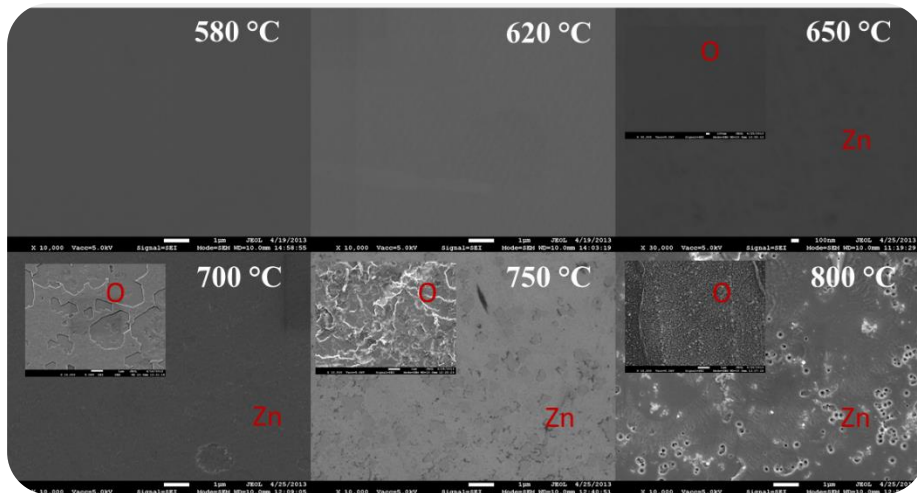


Figure 3.3.21 : Images MEB des substrats de ZnO témoins recuits sous atmosphère As (source Zn_3As_2).

Par ailleurs, les nanofils de ZnO recuit à 700 °C en présence d'une source de Zn_3As_2 , ont subi une analyse au microscope électronique à transmission (MET). La diffraction électronique de cet échantillon en champ sombre, représenté sur la figure 3.3.22.a, montre des anneaux très large. Ceci signifie que les nanofils traités à cette température ont une structure amorphe et cela confirme ainsi leurs dégradations observé précédemment au MEB.

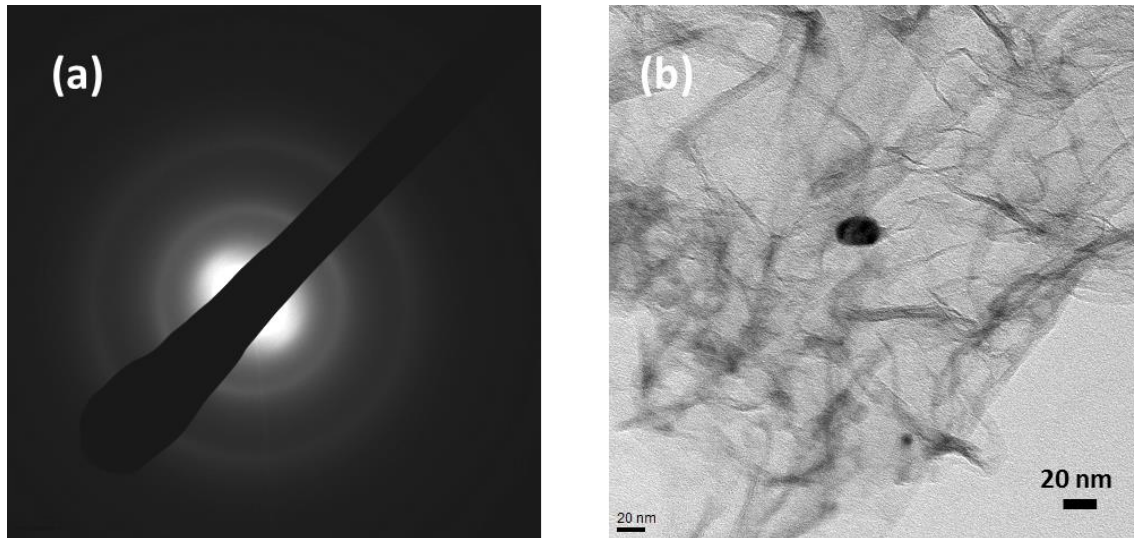


Figure 3.3.22 : Images TEM des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère As (source Zn_3As_2) à 700 °C : (a) diffraction électronique (b) fond clair avec une résolution de 20 nm.

Sur l'image en fond clair de cet échantillon (figure 3.3.22.b), réalisé avec une résolution de 20 nm, on observe la présence de billes noires au milieu des fins squelettes des nanofils de ZnO. La taille de ces billes est de l'ordre de 25 nm. Pour déterminer la nature chimique de ces billes, une analyse EDX a été effectuée sur cet échantillon. Le profil EDX obtenu sur ces nanofils, nous a permis de conclure qu'il s'agissait de billes d'arsenic présentes dans la structure de notre échantillon.

L'analyse SIMS sur les substrats ZnO témoins de cette série d'échantillons était difficile à effectuer vu leur état de dégradation à partir de 650 °C. Donc, nous nous sommes contentés d'une analyse de profil SIMS sur les substrats témoin recuit à 620 et 650 °C (figure 3.3.23.a) et une analyse à haute résolution en masse sur le substrat ZnO témoin recuit à 620 °C (figure 3.3.23.b). Les résultats obtenus ne correspondent pas à des profils de diffusion, même si le spectre à haute résolution en masse nous indique la présence d'arsenic sur la surface du substrat ZnO témoin. Donc, à partir de ces résultats, nous pouvons dire que nous avons réussi à décomposer notre source Zn_3As_2 et à transporter de l'arsenic sur nos échantillons, mais malheureusement l'arsenic n'a pas diffusé dans les nanofils ni dans les substrats témoins de ZnO.

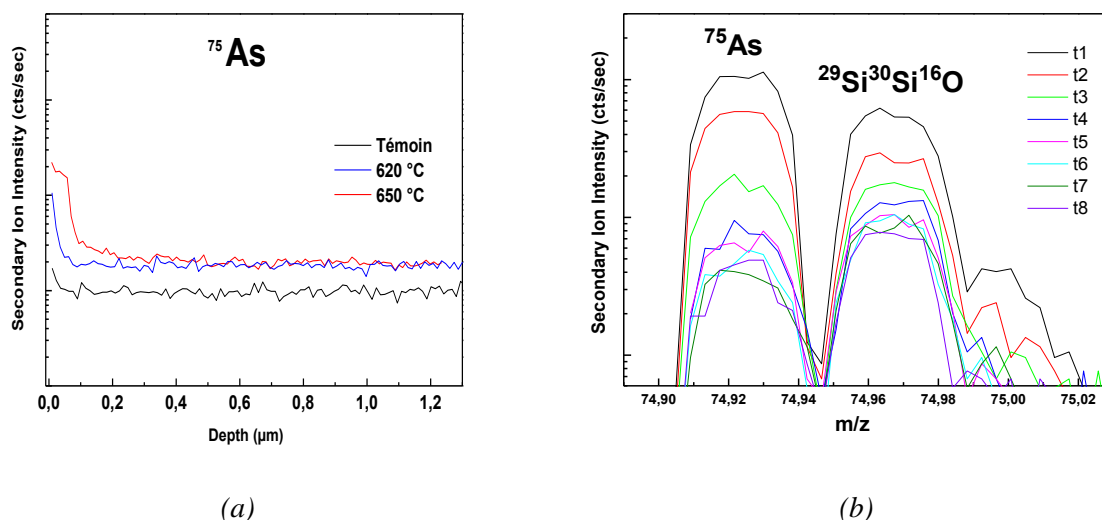


Figure 3.3.23 : Analyse SIMS sur les substrats ZnO témoins recuits sous atmosphère Zn_3As_2 : (a) Evolution de l'intensité des ions secondaires en fonction de la profondeur (b) Evolution du pic ^{75}As en fonction du temps d'abrasion pour le substrat recuit à 620°C .

Une analyse Raman a été effectuée sur ces échantillons de nanofils et de substrats ZnO recuit en présence d'une source Zn_3As_2 (Figure 3.3.24).

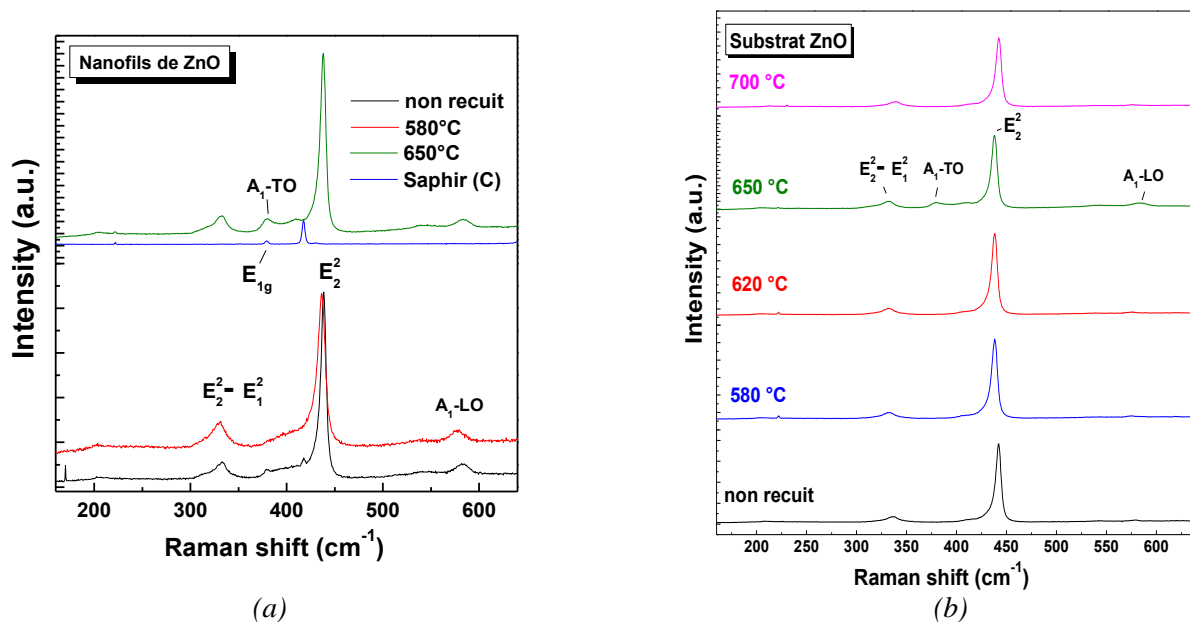


Figure 3.3.24 : Spectres Raman des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source Zn_3As_2 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

A partir des résultats obtenus, on observe les modes propres du ZnO sur tous les échantillons étudiés (nanofils et substrats ZnO) : le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} , le mode $E_2^2 - E_1^2$ à la fréquence 332 cm^{-1} ainsi que le mode $A_1\text{-LO}$ à la fréquence 580 cm^{-1} . On constate aussi l'apparition du mode optique de vibration de ZnO $A_1\text{-TO}$ à la fréquence de 379 cm^{-1} sur l'échantillon de nanofils et de substrat de ZnO recuit à 650°C . Ce mode $A_1\text{-TO}$ n'est pas actif

dans la configuration rétrodiffusion $z(xx)\bar{z}$ dont dépend notre mesure mais apparaît souvent dans la configuration $x(yy)\bar{x}$ [Cus07] et il se chevauche avec le mode E_{1g} du saphir (Al_2O_3) qui résonne aussi à la même fréquence de 379 cm^{-1} [Sou11]. A nouveau, on remarque l'absence des raies Raman additionnelles aux fréquences 275 et 580 cm^{-1} relatifs au dopage.

En complément, une analyse de photoluminescence a été faite sur ces échantillons. Les résultats PL obtenus sur la figure 3.3.25 ne montrent pas une signature de paires donneur-accepteur (DAP) autour de 3.24 eV relative aux différentes températures de recuit étudiées que ce soit sur les échantillons de nanofils de ZnO (figure 3.3.25.a) ou bien sur les échantillons de substrats de ZnO témoins (figure 3.3.25.b).

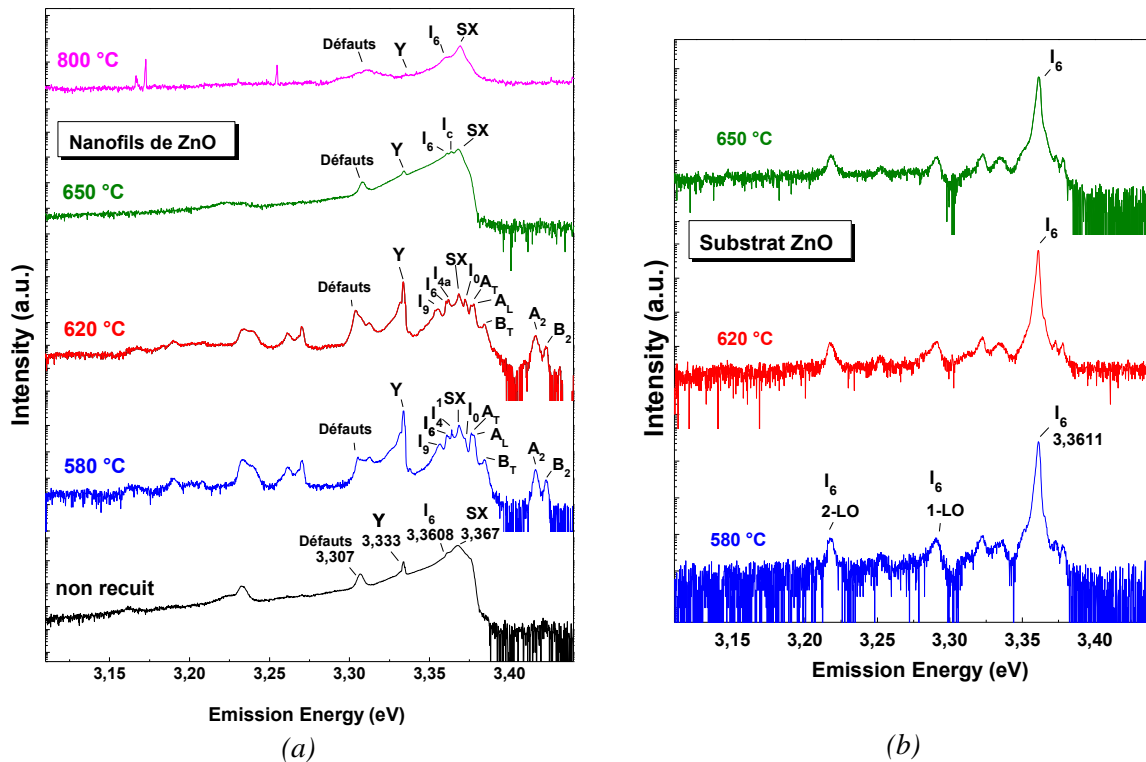


Figure 3.3.25 : Spectres PL ($T = 5\text{ K}$; $P = 10\text{ mW}$) des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source Zn_3As_2 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

Cependant, nous avons constaté une nette amélioration de l'émission du bord de bande des spectres PL des nanofils de ZnO recuits à 580 et 620 °C . En effet, le spectre des nanofils non recuits est dominé par la contribution de l'exciton de surface SX à 3.367 eV suivie par l'émission de la raie I_6 relative à un exciton lié à l'aluminium et la raie Y à 3.333 eV relative aux défauts étendus ainsi que la raie de défauts localisés (défauts d'empilement) à 3.307 eV . Après un recuit à 580 et 620 °C , la contribution du pic SX diminue fortement en intensité au

profit de l'apparition de nouvelles raies excitoniques fines : les excitons libres A_L et A_T à 3.3772 et 3.3756 eV respectivement, la raie I_0 à 3.3722 eV, la raie I_4^1 à 3.3638 eV et la raie I_{4a} à 3.3617 eV relative à un exciton lié à l'hydrogène, la raie I_6 à 3.3608 eV qui correspond à l'excitation lié à l'aluminium, la raie I_9 à 3.3558 eV attribué à un exciton lié à l'indium. La raie Y (3.333 eV) et la raie de défauts (3.307 eV) ont une intensité plus importante par rapport à la raie SX comparé à l'échantillon non recuit. Par contre, à partir de 650 °C, l'exciton de surface SX domine à nouveau le spectre PL des nanofils, comme c'était le cas sur l'échantillon non recuit, et une nouvelle raie noté I_c apparaît à 3.3635 eV avec une faible intensité. L'augmentation de l'intensité de la raie SX peut s'expliquer par la dégradation des nanofils à partir de 650 °C. En ce qui concerne le spectre PL du substrat ZnO témoin, le bord de bande est dominé par la raie I_6 à 3,3611eV suivi de ces deux répliques phonons dont l'écart énergétique est autour de 70 meV.

Ainsi, les mesures PL et Raman confirment qu'il n'y a pas d'arsenic dans la matrice de ZnO de nos échantillons. Encore une fois, ceci est en contradiction avec la littérature notamment les travaux de So et col. [So 05] qui ont observé des profils de diffusion d'arsenic sur des films de ZnO recuit à partir d'une température de 600 °C en présence d'une source de Zn_3As_2 (suivant le même protocole expérimental) ainsi qu'une conduction de type p pour un recuit à 700 °C.

3-3.2 Dopage Phosphore

Après les tentatives de dopage à l'arsenic, nous avons étudié le dopage au phosphore des nanofils de ZnO en utilisant une source de phosphore de zinc (Zn_3P_2) massif. Le même traitement thermique de 5h a été appliqué sur les échantillons de nanofils et de substrats de ZnO non dopés pour des températures comprises entre 580 et 800 °C.

L'évolution de la morphologie des nanofils de ZnO en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure 3.3.26. Comme cela a été constaté précédemment avec la source Zn_3As_2 , les nanofils conservent leur structure hexagonale pour des températures de recuit de 580 et 620 °C et ils commencent à se dégrader aussi à partir de 650 °C. Aux températures de recuit de 750 et 800 °C, le ZnO s'évapore et il ne reste plus que des squelettes de nanofils jusqu'à voir le substrat de saphir de départ à 800 °C.

La figure 3.3.27 nous présente l'évolution de la morphologie des substrats de ZnO témoins utilisés lors de ces tentatives de dopage ex-situ avec une source de phosphore (Zn_3P_2). Comme c'était le cas avec la source Zn_3As_2 , les substrats de ZnO commencent à se dégrader à partir de

650 °C. A partir de 750 °C, on constate que les substrats sont plus gravés sur la face zinc (Zn) que sur la face oxygène (O). A 800 °C, la face zinc présente aussi des trous assez profonds en forme de pyramide hexagonale renversée.

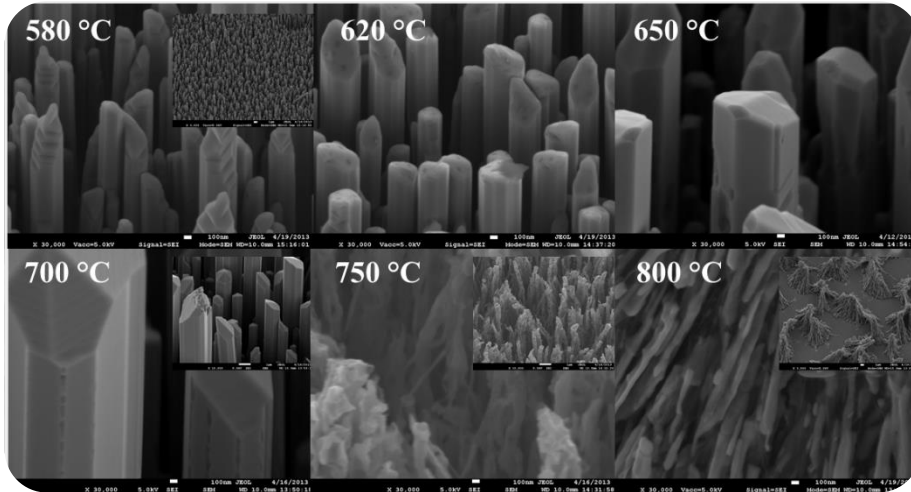


Figure 3.3.26 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère Zn_3P_2 .

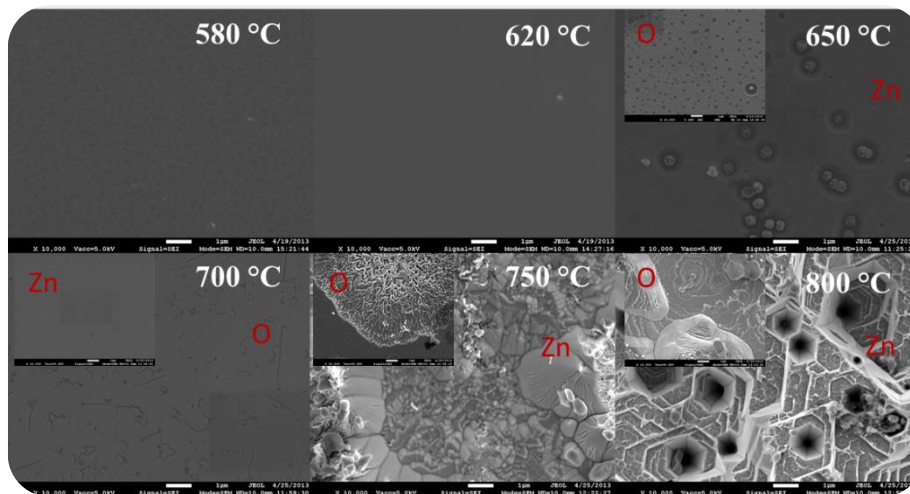


Figure 3.3.27 : Images MEB des substrats de ZnO témoins recuits sous atmosphère Zn_3P_2 .

Par ailleurs, une analyse EDX a été effectuée en vue transverse sur les nanofils de ZnO recuit à 620 °C. La cartographie (figure 3.3.28), le spectre et le profil EDX (figure 3.3.29) réalisés sur cet échantillon ne révèlent pas la présence de phosphore dans les nanofils de ZnO. Néanmoins, on constate la présence d'une couche carbonée en haut de l'échantillon (figure 3.3.28) issue de la croissance MOCVD (précurseur organométallique) et qui pourrait faciliter la dégradation des nanofils de ZnO à haute température.

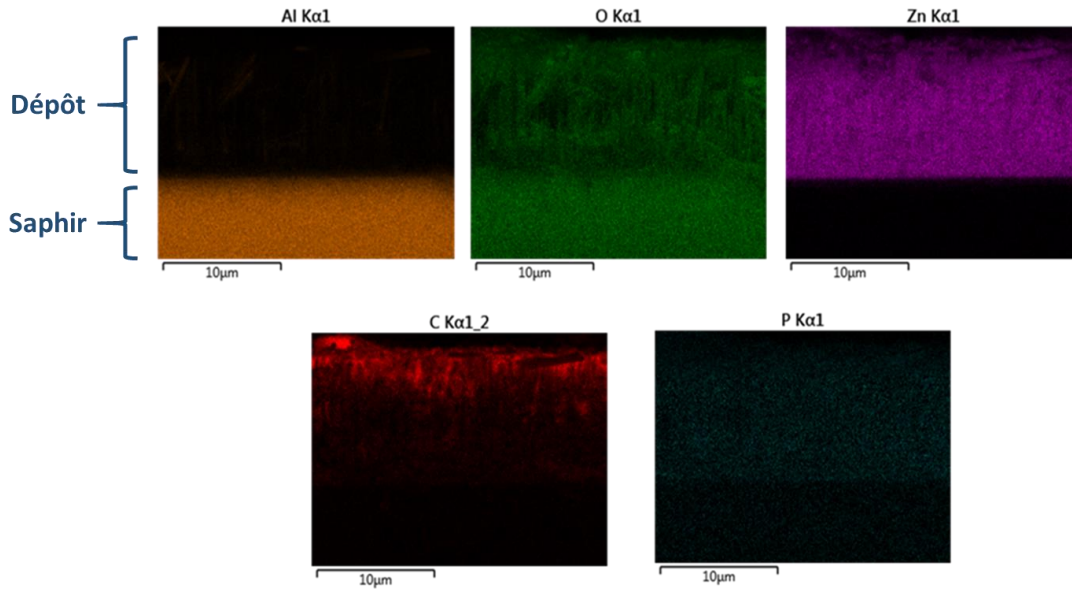


Figure 3.3.28 : Cartographie EDX des nanofils de ZnO recuit à 620 °C sous atmosphère Zn_3P_2 .

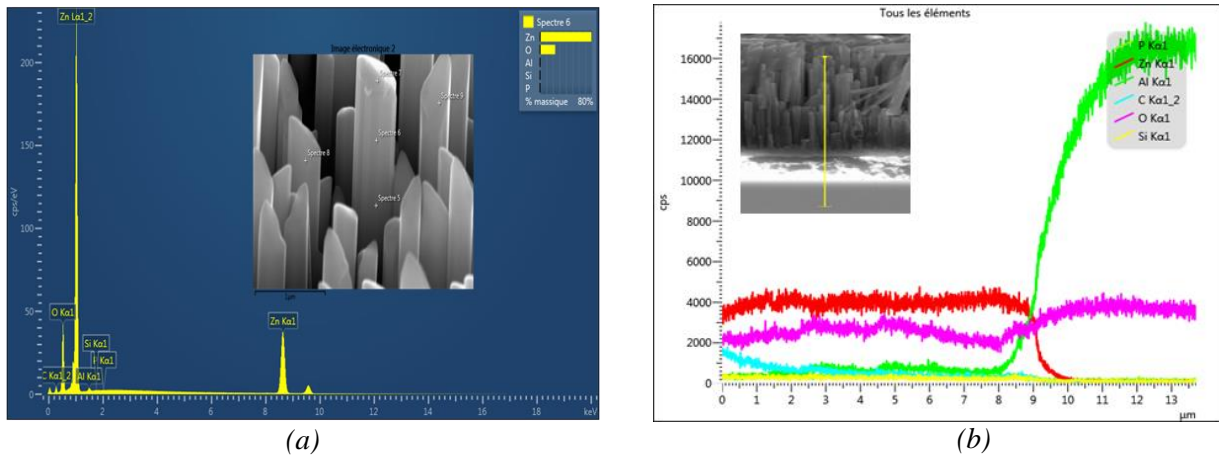


Figure 3.3.29 : Analyse EDX des nanofils de ZnO recuits à 620 °C sous atmosphère Zn_3P_2 : (a) spectre et (b) profil EDX le long d'un fil qui ne révèle pas la présence de phosphore.

L'analyse SIMS sur tous les substrats ZnO témoins de cette série d'échantillons était difficile à effectuer au vue de leurs états de dégradation de surface à partir de 750 °C. Donc, nous nous sommes limités à faire une analyse de profil de diffusion sur les substrats témoins recuits à 620, 650 et 700 °C (figure 3.3.30.a) et une analyse à haute résolution en masse sur le substrat recuit à 620 °C (figure 3.3.30.b).

Les résultats obtenus ne montrent pas de diffusion du phosphore dans nos substrats ZnO témoins. On obtient une décroissance exponentielle du signal qui traduit la présence probable de phosphore en surface du substrat. Ceci est confirmé par l'analyse en haute résolution en masse sur le substrat témoin recuit à 620 °C (figure 3.3.30.b). Alors, on peut parvenir à la même conclusion que celle obtenue avec la source Zn_3As_2 , à savoir que nous avons réussi à transporter

du phosphore dans nos échantillons, mais ce dernier reste encore en surface et il n'a donc pas diffuser dans la matrice de ZnO.

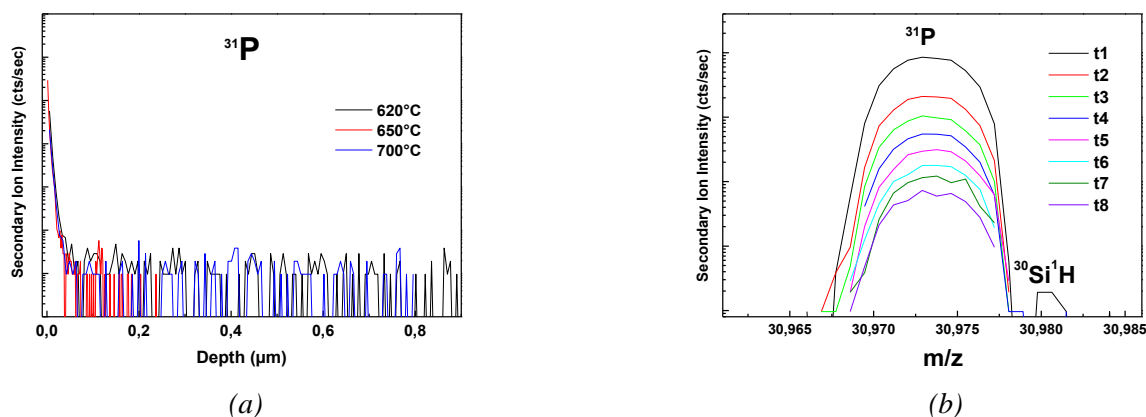


Figure 3.3.30 : Analyse SIMS sur les substrats ZnO témoins recuits sous atmosphère Zn_3P_2 : (a) Evolution de l'intensité des ions secondaires en fonction de la profondeur (b) Evolution du pic ^{31}P en fonction du temps d'abrasion pour le substrat recuit à 620°C.

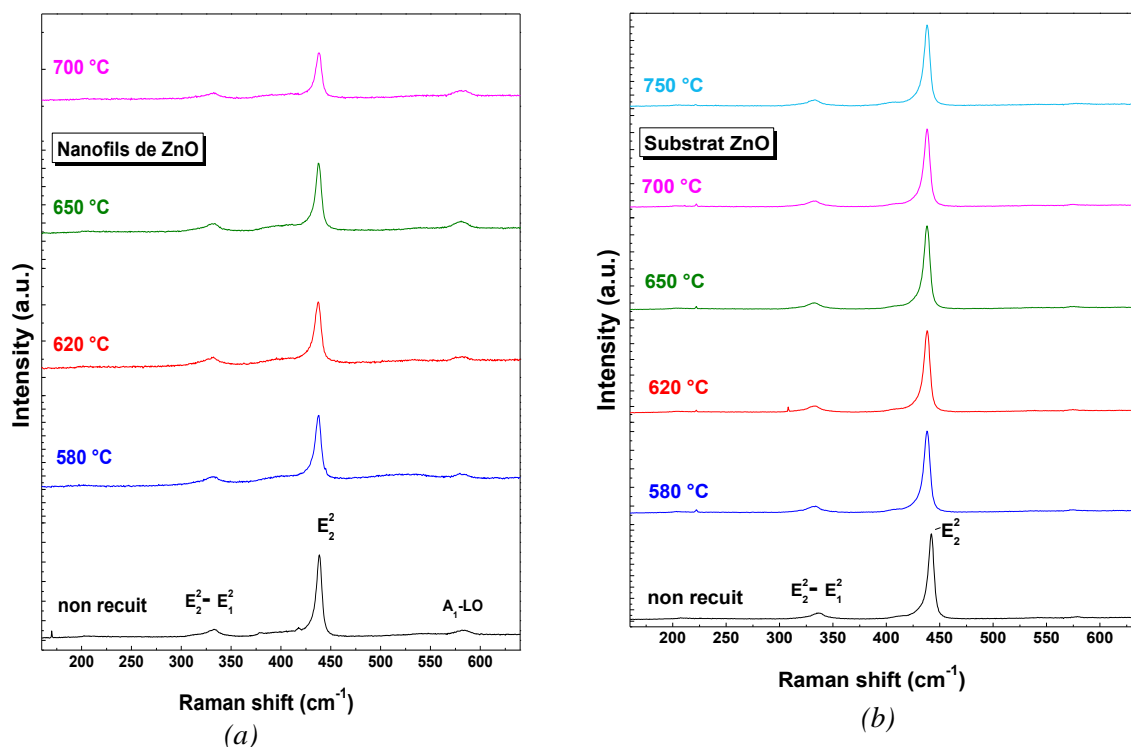


Figure 3.3.31: Spectres Raman des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source Zn_3P_2 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

En parallèle, une analyse en spectroscopie Raman a été réalisée sur ces échantillons. Les résultats obtenus sur les nanofils (figure 3.3.31.a) et les substrats de ZnO (figure 3.3.31.b) recuits en présence d'une source Zn_3P_2 montre la présence des modes propre du ZnO : le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} et le mode $\text{E}_2^2 - \text{E}_1^2$ à la fréquence 332 cm^{-1} sur tous les échantillons

étudiés et le mode A1-LO à la fréquence 580 cm^{-1} uniquement sur les nanofils. Et logiquement, les spectres obtenus ne révèlent pas la présence de modes Raman additionnels I_1 et I_2 (aux fréquences 275 et 580 cm^{-1}) relatifs à l'incorporation ou au dopage du phosphore dans la matrice du ZnO.

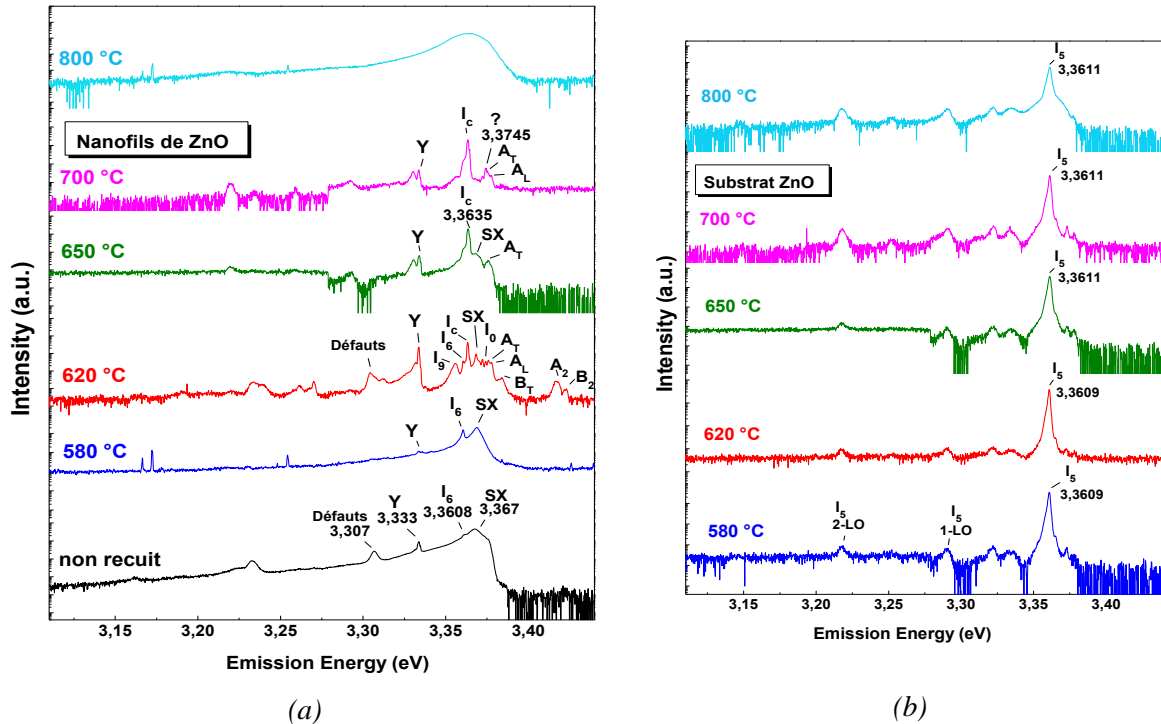


Figure 3.3.32 : Spectres PL ($T = 5 \text{ K}$; $P = 10 \text{ mW}$) des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source Zn_3P_2 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

De plus, l'analyse de photoluminescence de ces échantillons (figure 3.3.32) n'indique pas la présence de centres donneurs-accepteurs (DAP) relative au dopage pour les différentes températures de recuit étudiées. Néanmoins, nous avons encore constaté une nette amélioration de l'émission du bord de bande du spectre PL des nanofils de ZnO recuit à 620 °C . En effet, le bord de bande du spectre PL de l'échantillon de nanofils non recuit est toujours dominé par le pic SX (3.367 eV) relatif à l'exciton de surface suivie de la raie I_6 (3.3608 eV), la raie Y (3.333 eV) et la raie de défauts (3.307). Après un recuit à 580 °C , le pic SX commence à perdre un peu d'intensité par rapport la raie I_6 . Ce n'est qu'après un recuit à 620 °C que l'intensité du pic SX chute drastiquement au bénéfice de l'émission de nouvelles raies excitoniques fines. On peut identifier les excitons libres du 1^{er} ordre A_L (3.3773 eV), A_T (3.3756 eV) et B_T (3.3839 eV) et les excitons libre du 2nd ordre A_2 (3.4172 eV) et B_2 (3.4226 eV). On retrouve aussi les excitons lié aux donneurs avec la raie I_0 à 3.3726 eV , la raie I_c à 3.3635 eV , la raie I_6 à 3.3608 eV qui correspond à l'excitation lié à l'aluminium et la raie I_9 à 3.3558 eV attribué à un

exciton lié à l'indium. On constate aussi que la raie Y (3.333 eV) et la raie de défauts (3.307 eV) ont une intensité plus importante que la raie SX comparé à l'échantillon non recuit. Ceci a été déjà observé sur les spectres PL des nanofils de ZnO recuit sous atmosphère Zn_3As_2 (figure 3.3.25.a). A 700 °C, la raie SX disparaît et c'est la raie I_c qui domine le bord de bande. Cette raie a été attribuée par Meyer et al. [Mey10] à un exciton lié à l'hydrogène. A 800 °C, le spectre est dominé par une raie large autour de 3.36 eV traduisant la dégradation des fils.

Les mesures optiques sont en accord avec les analyses SIMS et EDX à savoir qu'on n'a pas réussi à diffuser du phosphore dans nos échantillons de ZnO. Donc, on peut remettre en question les travaux de So et col. [So 05] ainsi que Bang et col. [Ban03] qui utilisent aussi Zn_3P_2 pour obtenir un dopage phosphore de type p par traitement thermique.

3-3.3 Dopage Antimoine

Dans la même optique de dopage ex-situ, nous avons aussi étudié le dopage antimoine des nanofils de ZnO en utilisant une source de pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) sous forme de poudre qui amène en même temps le dopant (antimoine) et l'oxygène qui peut combler éventuellement des lacunes d'oxygène V_O . Dans cette étude, nous avons appliqué le même traitement thermique de 5h sur les échantillons de ZnO (nanofils et substrats témoins) avec des températures de recuit comprises entre 580 et 780 °C.

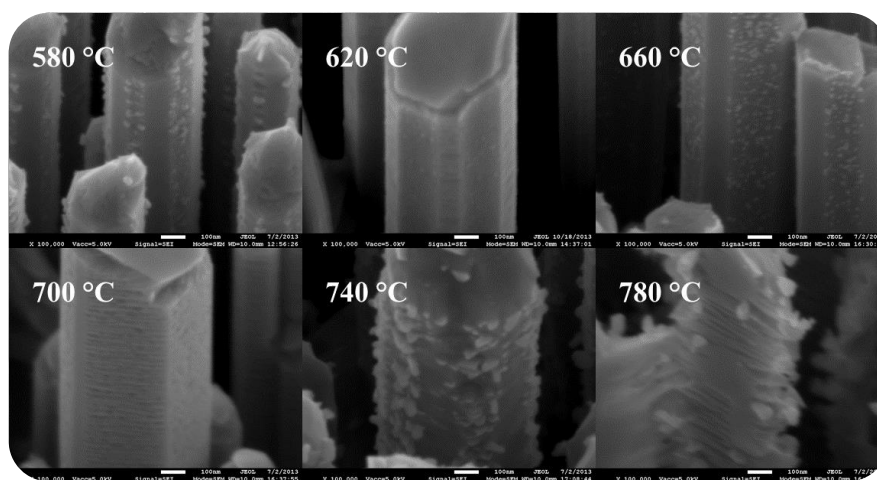


Figure 3.3.33 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère Sb (source Sb_2O_5).

L'analyse par microscopie électronique à balayage effectuée sur les échantillons de ZnO recuit sous atmosphère Sb_2O_5 révèle une modification de la morphologie des nanofils jusqu'à une température de traitement thermique de 740 °C avec l'apparition de grains blancs sur la surface latérale des fils qui peuvent correspondre à de l'antimoine (figure 3.3.33). A 780 °C, le ZnO s'évapore et il ne reste plus que le squelette du nanofils. Les substrats de ZnO témoins

commencent visiblement à se dégrader à partir d'une température de recuit de 660 °C (figure 3.3.34) avec une face oxygène (O) plus gravée que la face zinc (Zn). Des grains blancs sont aussi observables sur l'échantillon recuit à 740 °C.

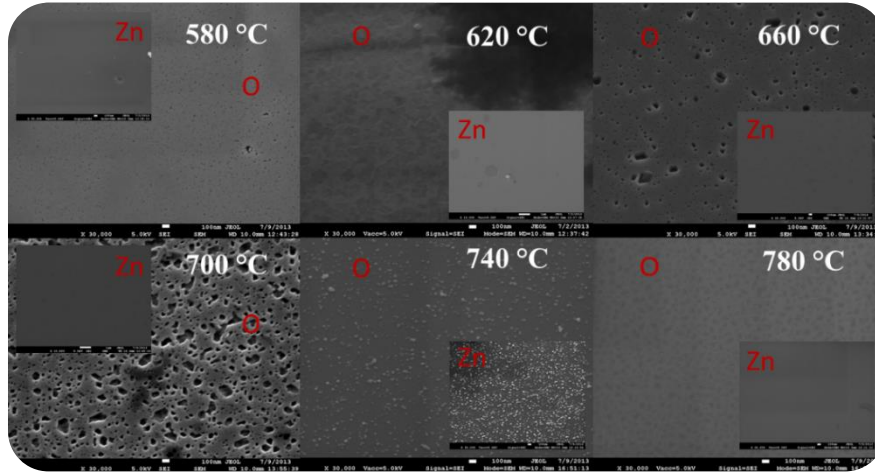


Figure 3.3.34 : Images MEB des substrats de ZnO témoins recuits sous atmosphère Sb (source Sb_2O_5).

Pour identifier une éventuelle incorporation de l'antimoine (Sb) dans nos échantillons, une analyse SIMS a été réalisée sur tous les substrats de ZnO témoins recuits sous atmosphère Sb_2O_5 ainsi que sur un échantillon implanté Sb (figure 3.3.35). En comparant les profils SIMS obtenus sur les substrats témoins à celui obtenu sur l'échantillon implanté, on peut penser que l'antimoine a pu diffuser dans les substrats recuit à 700 et 780 °C.

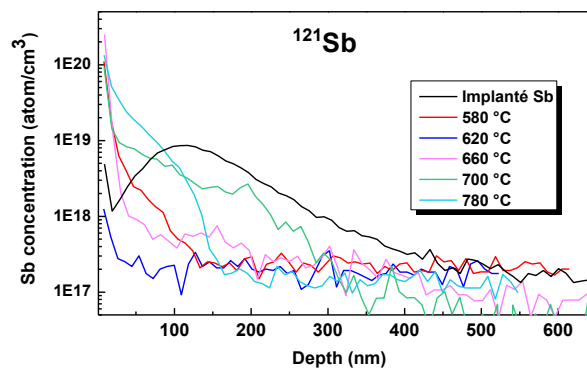


Figure 3.3.35 : Analyse SIMS : Profil de concentration du ^{121}Sb en fonction de la profondeur.

Pour confirmer l'identification et la présence de l'antimoine en surface, une analyse SIMS à haute résolution en masse a été effectuée sur les substrats de ZnO témoins recuits à 580 et 780 °C et une cartographie de l'élément ^{123}Sb a été faite sur le substrat recuit à 780 °C. Les résultats obtenus sur la figure 3.3.36 montrent que l'antimoine est bien présent en surface

avec une contribution d'intensité de l'isotope ^{123}Sb qui diminue au fur mesure du temps d'abrasion du cratère.

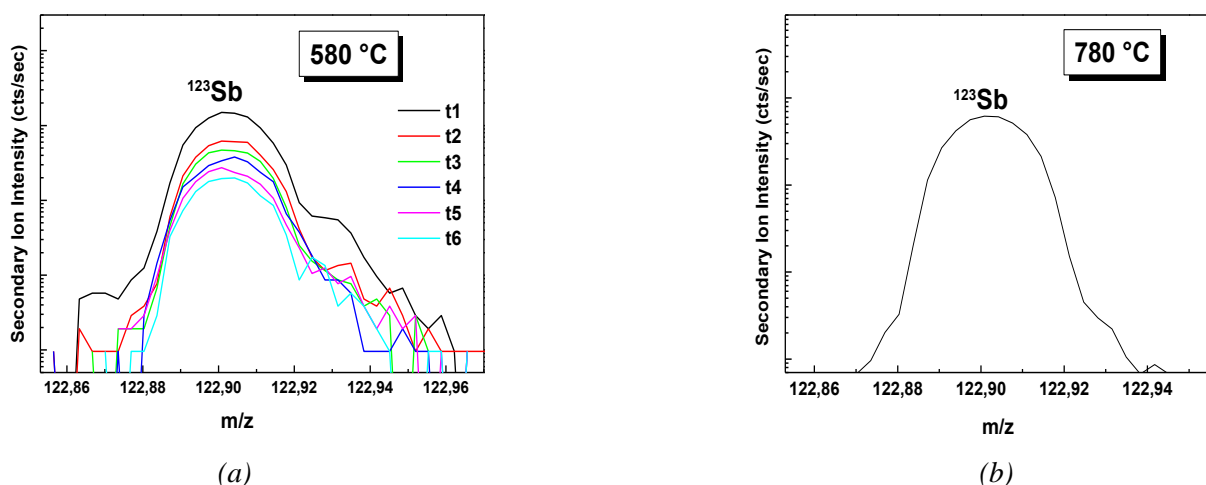


Figure 3.3.36 : Evolution du pic ^{123}Sb en fonction du temps d'abrasion pour le substrat ZnO (a) recuit à 580 °C (b) recuit à 780 °C.

De plus, les résultats de la cartographie (figure 3.3.37) montrent la présence de l'antimoine sur le substrat étudié avec une répartition hétérogène de cet élément dont l'intensité diminue aussi au cours des cycles d'abrasion. Ainsi, on peut conclure que nous avons réussi à décomposer thermiquement notre source Sb_2O_5 , à transporter et à déposer de l'antimoine sur la surface de nos échantillons de manière hétérogène (grains) sans pouvoir le faire diffuser dans la matrice du ZnO.

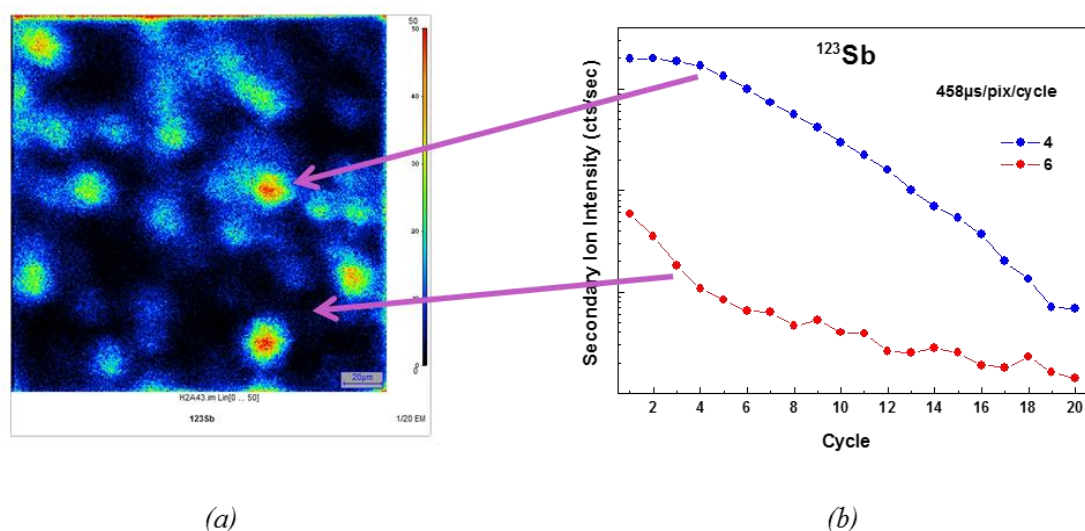


Figure 3.3.37 : (a) Cartographie de l'élément ^{123}Sb pour le substrat ZnO témoin recuit à 780 °C (b) Evolution de l'intensité des ions secondaires en fonction de la profondeur en deux points de la cartographie du substrat ZnO témoin recuit à 780 °C.

La figure 3.3.38 représente l'analyse Raman effectuée sur ces échantillons de ZnO (nanofils et substrat) recuit sous atmosphère Sb_2O_5 .

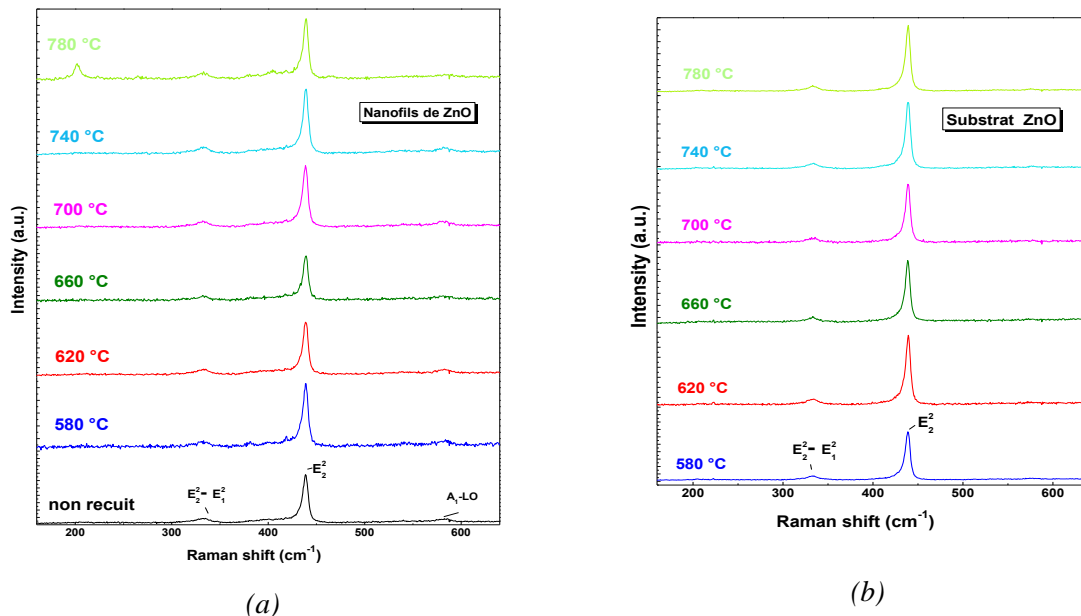


Figure 3.3.38 : Spectres Raman des échantillons de ZnO recuits en présence d'une source Sb_2O_5 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

Les spectres Raman obtenus ne révèle pas l'apparition des raies Raman additionnels I_1 et I_2 (aux fréquences 275 et 580 cm^{-1} respectivement) relatifs au dopage ou à l'incorporation d'une impureté dans notre matrice de ZnO. On y observe seulement l'émission des modes propre du ZnO : le mode E_2^2 (438 cm^{-1}) ainsi que le mode $E_2^2-E_2^1$ (332 cm^{-1}) sur tous les échantillons étudiés et le mode A1-LO (580 cm^{-1}) uniquement sur les échantillons de nanofils.

Une analyse de photoluminescence a aussi été réalisée sur ces échantillons (figure 3.3.39). Le spectre PL des nanofils non recuits est dominé par la raie SX à 3.367 eV relative à un exciton lié à la surface, suivie de la raie I_6 (3.3608 eV), la raie Y (3.333 eV) et la raie de défauts (3.307 eV). On y retrouve aussi une petite contribution de l'exciton libre A_T à 3.3754 eV. Après le traitement thermique, on constate que le pic SX domine encore le bord de bande des spectres PL avec l'émission de deux nouveaux pics pour les différentes températures de recuit : la raie I_0 à 3.3733 eV et la raie de l'exciton libre A_L à 3.3772 eV. On rappelle que la source dopante Sb_2O_5 contient de l'antimoine (Sb) et de l'oxygène (O), donc il est à noter que lorsqu'on effectue les mêmes conditions du traitement thermique en utilisant une source contenant du zinc (Zn_3As_2 ou Zn_3P_2), la contribution du pic SX diminue fortement en intensité pour un recuit à 580 °C ou 620 °C. D'où l'importance de la vapeur de zinc pour améliorer l'émission du bord de bande des spectres PL des nanofils de ZnO. En ce qui concerne

les spectres PL des substrats ZnO témoin, ils sont tous dominés par la raie I_6 à 3.3607 eV suivie de ses deux répliques phonons. Cependant, aucun des spectres PL obtenus, sur tous les échantillons étudiés, ne présente l'émission d'une DAP relative au dopage antimoine de ZnO.

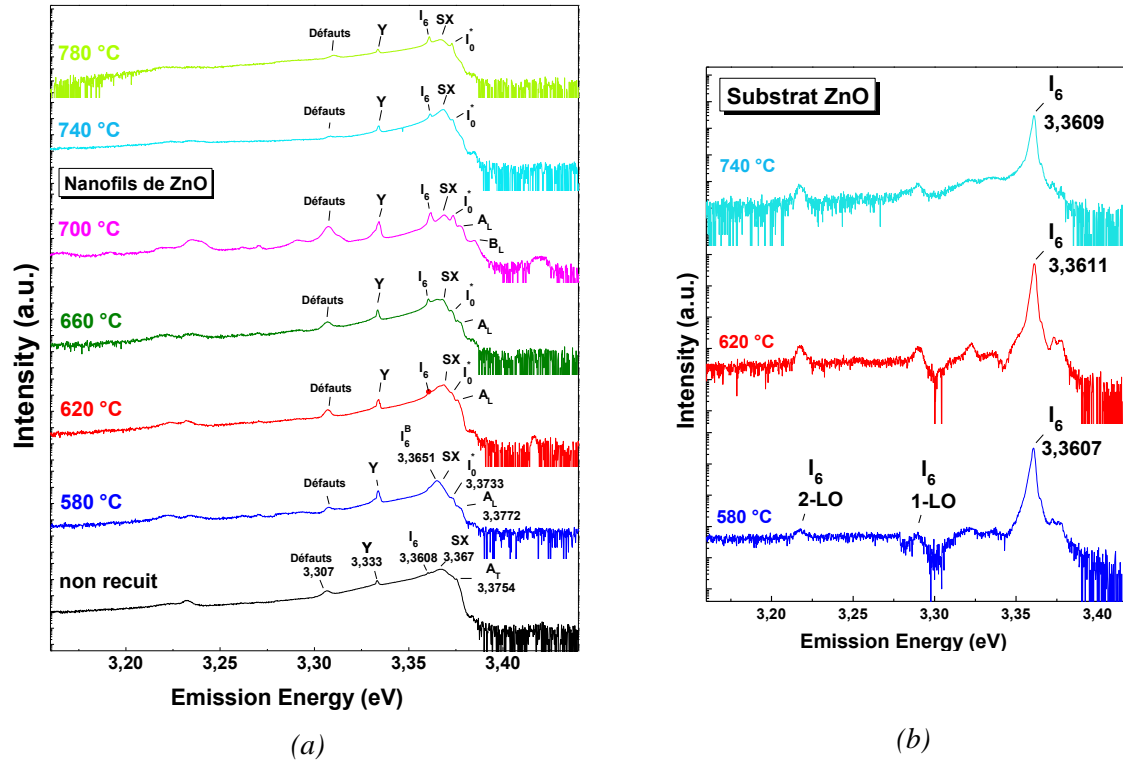


Figure 3.3.41 : Spectres PL ($T = 5 K$; $P = 10 mW$) des échantillons de ZnO recuit en présence d'une source Sb_2O_5 : (a) nanofils (b) substrats témoins.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que le traitement thermique des nanofils de ZnO, en présence de différentes sources de dopage ($GaAs$, Zn_3As_2 , Zn_3P_2 et Sb_2O_5), affecte la morphologie des fils et que ces derniers commencent à se dégrader à partir 650 °C. Les mesures Raman ne révèlent pas l'apparition des modes additionnels attribués à l'incorporation d'une impureté (As, P ou Sb) dans notre matrice de ZnO. Ceci est confirmé par les résultats PL obtenus à basse température qui ne montrent pas la présence directe ou indirecte de centres de type accepteur dans les fils. Enfin, les analyses SIMS n'indiquent pas de profil de diffusion dans les substrats témoins de ZnO.

Donc, les résultats obtenus sur les tentatives de dopage ex-situ réalisés sur les nanofils de ZnO, par les différentes sources $GaAs$, Zn_3As_2 , Zn_3P_2 et Sb_2O_5 , nous révèlent que jusqu'à

présent nous n'avons réussi qu'à décomposer la source dopante et à amener l'élément dopant (P, As ou Sb) jusqu'à la surface de nos échantillons sans pour autant le faire diffuser dans la matrice de ZnO. Ceci montre que cette technique, basé sur le traitement thermique, ne permet pas d'incorporer des dopants de la colonne V dans les nanofils et n'aboutit pas ainsi à un dopage p du ZnO.

En revanche, nous avons observés, sur les nanofils dont la diffusion a été réalisée à 580 °C pour Zn_3As_2 et à 620 °C pour Zn_3P_2 , une nette amélioration des spectres PL qui révèlent une diminution des contributions excitoniques liés aux impuretés de surface ainsi que l'apparition nettement résolue des contributions d'excitons libres, ce qui sera l'objet du chapitre 4 de ce manuscrit.

Chapitre 4

Chapitre 4

Traitement de surface des nanofils de ZnO

Introduction

En se basant sur les résultats de photoluminescence obtenus lors des tentatives de dopage ex-situ utilisant une source contenant du zinc (Zn_3As_2 et Zn_3P_2), nous avons décidé d'étudier l'effet du recuit sous atmosphère de zinc sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO et en particulier l'exciton de surface SX. Pour cela, nous allons commencer par donner un aperçu de l'état de l'art concernant les excitons de surface dans les nanofils de ZnO, ensuite nous présenterons les résultats de cette étude.

4-1 Les excitons de surface dans les nanofils de ZnO

De même que dans les matériaux massifs où on observe des excitons liés aux impuretés, il est fait référence à l'existence dans les nanostructures de possibles excitons liés à la surface. En effet, la surface forme de nombreuses liaisons pendantes ou défauts qui peuvent adsorber toutes les impuretés de l'environnement alentour. Les états électroniques à proximité des surfaces sont ainsi modifiés en raison de la forte réactivité de ZnO. L'apparition d'une raie excitonique attribué à la surface (SX) a été déjà observée à 3.367 eV et indexé I_s pour la première fois sur un monocristal de ZnO par Freiberg et col. [Tra90] en 1990, suivi de Meyer et col. [Mey04] (noté I_3) qui l'ont attribué à un exciton lié à un donneur ionisé. Cette raie SX est plus souvent observée dans le cas des nanofils de ZnO que dans un monocristal, vu que les nanofils présentent une importante surface développée pour un volume de matériau donné. Ceci aura un impact important sur la réponse optique des échantillons et aura pour contribution une émission excitonique entre 3.365 et 3.367 eV [Wis06, Ric08, Bis11].

Il a été montré que l'intensité de cette raie SX est plus importante par rapport aux autres émissions du bord de bande pour des nanofils de ZnO de faible diamètre [Vos10] (figure 4.1.1). Par ailleurs, d'autres études ont aussi révélé que l'intensité de ce pic SX peut être modifiée, soit par un enrobage d'une monocouche organique [Kue13], soit par un revêtement métallique [Vos10] ou bien par un enrobage d' Al_2O_3 [Ric08] suivi d'un traitement thermique (recuit à 500 °C à l'air). Biswas et col. [Bis11] ont aussi étudié l'évolution de pic SX de nanostructures

de ZnO avant et après un traitement de plasma d'oxygène, d'argon ou d'illumination UV. Ils ont conclu que le processus d'émission des excitons de surface SX est lié à des espèces OH adsorbées en surface du ZnO. Par ailleurs, il a été montré que les effets de surface peuvent contribuer au processus de recombinaison dans la région de la luminescence visible liée aux défauts DLE (Defect Luminescence Emission). Shalish et col. [Sha04] ont proposé un processus de recombinaison radiative via les défauts de surface où ils ont montré que le rapport d'intensité entre la région du bord de bande NBE (Near Band Edge) et la DLE augmente pour des diamètres de nanofils élevés (figure 4.1.2.a). D'autre part, Voss et col. [Vos10] ont suggéré un processus d'activation des défauts profonds de la DLE à travers la recombinaison d'électrons ou de trous issus du bord de bande suivant le modèle de la figure 4.1.2.b. A travers ce modèle, ils expliquent que les lacunes d'oxygène (V_O), qui sont responsable de la bande DLE, sont activées par le piégeage d'un trou (situé profondément en-dessous du niveau de Fermi) issue de la surface des nanofils de ZnO par effet tunnel.

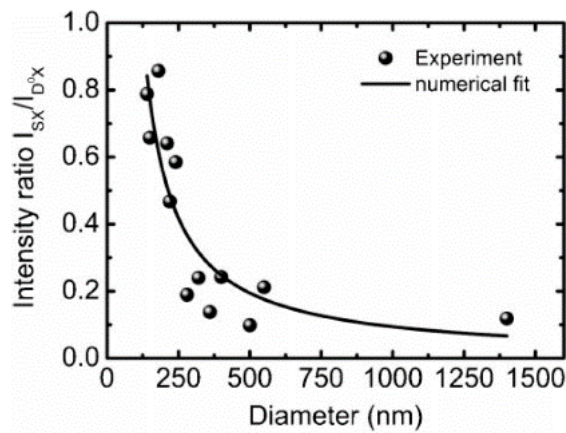


Figure 4.1.1 : Evolution du rapport I_{SX}/I_{DLE} en fonction du diamètre de nanofils de ZnO [Vos10].

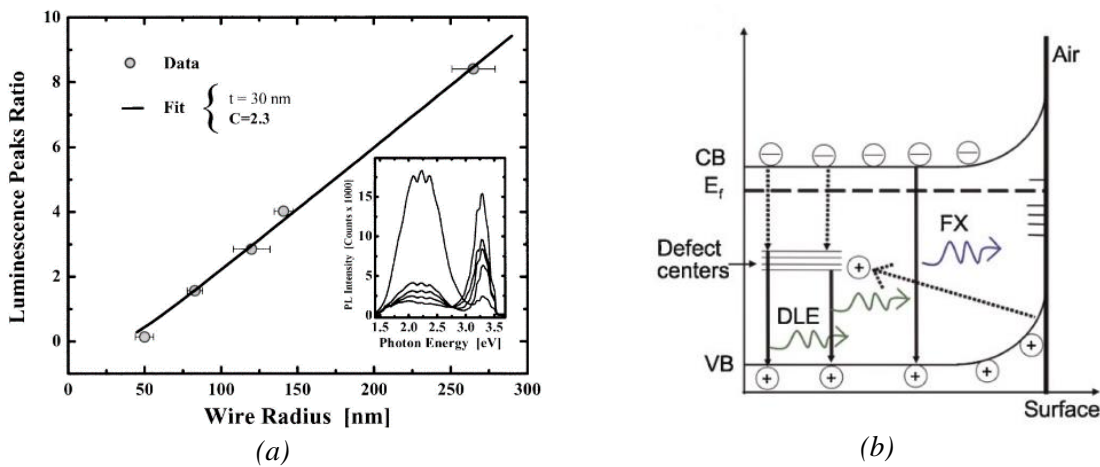


Figure 4.1.2 : (a) Rapport d'intensité PL I_{NBE}/I_{DLE} en fonction du diamètre des nanofils de ZnO [Sha04], (b) Modèle de recombinaison de surface lié à l'activation de la DLE dans les nanofils de ZnO [Vos10].

4-2 Effet du recuit sous zinc sur les nanofils de ZnO

Pour vérifier si le zinc était la cause de l'amélioration du bord de bande de certains de nos spectres PL (observation sur les fils dont la diffusion a été réalisée à 580°C pour Zn_3As_2 et à 620°C pour Zn_3P_2), nous avons réalisé une étude sur des échantillons de nanofils de ZnO recuits sans zinc et d'autres échantillons recuits avec une source de zinc massif. Les échantillons de nanofils non dopés ont subi les mêmes conditions du traitement thermique à savoir un recuit pendant 5h pour des températures comprise entre 500 et 800 °C.

4-2.1 Etude morphologique et structurale

Tout d'abord, l'évolution de la morphologie des nanofils après traitement thermique a été observée par MEB. Nous constatons que les nanofils de ZnO recuits sans source à différentes températures de recuit commencent à se dégrader avant 700 °C tout en gardant leurs formes hexagonales (figure 4.2.1). Tandis que si les nanofils de ZnO sont recuits sous une atmosphère de zinc, ils gardent alors une bonne structure jusqu'à une température de 700 °C (figure 4.2.2). Ceci est probablement dû essentiellement à l'apport de la pression de vapeur de zinc qui limite l'exo-diffusion de ce dernier des nanofils.

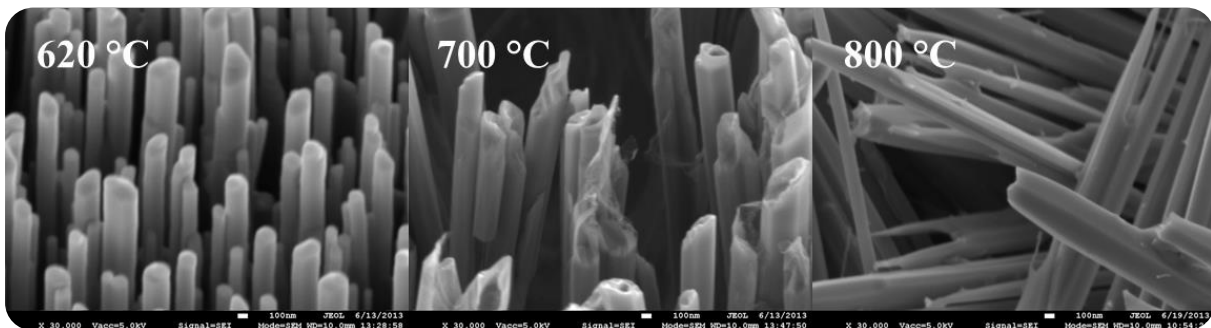


Figure 4.2.1 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sans source.

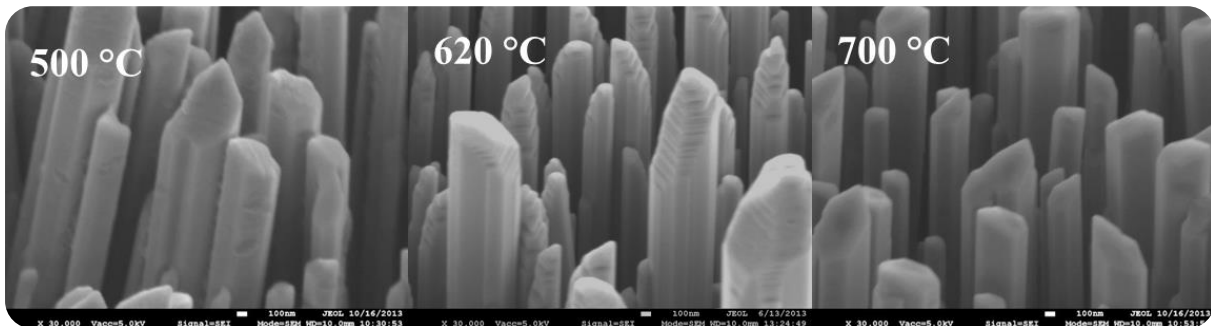


Figure 4.2.2 : Images MEB des nanofils de ZnO recuits sous atmosphère de Zinc (source Zn massif).

D'un autre côté, des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées après le traitement thermique sur quelques nanofils de ZnO issus d'un autre échantillon recuit à 620 °C sous atmosphère de zinc qui se distingue par des diamètres de fils plus petits (≈ 200 nm), condition nécessaire pour l'analyse TEM (figure 4.2.3). On note que le traitement n'induit aucun défaut visible plan (dislocations, fautes d'empilement...). Les franges longitudinales observées le long du fil sont liées à l'épaisseur croissante du fil depuis l'arête jusqu'au cœur. Il n'y a donc pas de modification de l'intégrité structurale du nanofil après traitement.

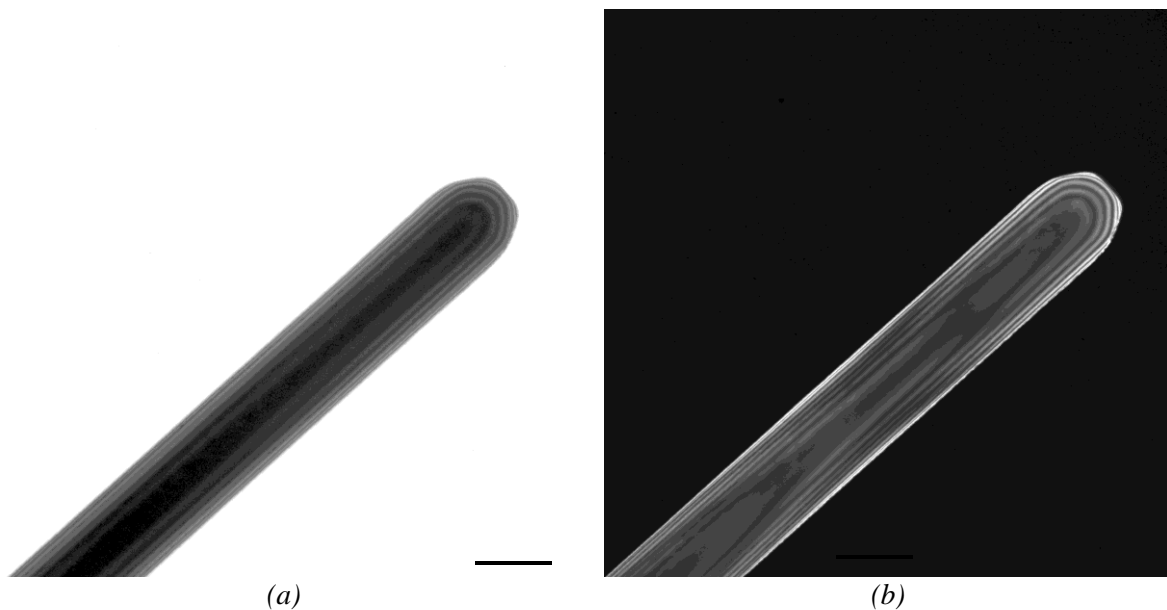


Figure 4.2.3 : Image TEM d'un nanofil de ZnO après un traitement thermique sous atmosphère de zinc à 620 °C (a) fond clair ; (b) fond sombre en faisceau faible sur la tache (002).

4-2.2 Caractérisations optiques

Nous avons effectué une analyse Raman sur ces échantillons de nanofils de ZnO recuits sans source (figure 4.2.4.a) ainsi que sur les échantillons de nanofils recuits en présence d'une source de zinc (figure 4.2.4.b) pour les différentes températures du traitement thermique.

Les résultats des spectres Raman obtenues (figure 4.2.4) montrent des modes propres du ZnO sur tous les échantillons étudiés : le mode $E_2^2-E_2^1$ à la fréquence 332 cm^{-1} , le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} et le mode A1-LO à la fréquence 580 cm^{-1} . Malgré la dégradation de la morphologie observée aux plus hautes températures ($>700^\circ\text{C}$), cela traduit une bonne stabilité du cœur du matériau.

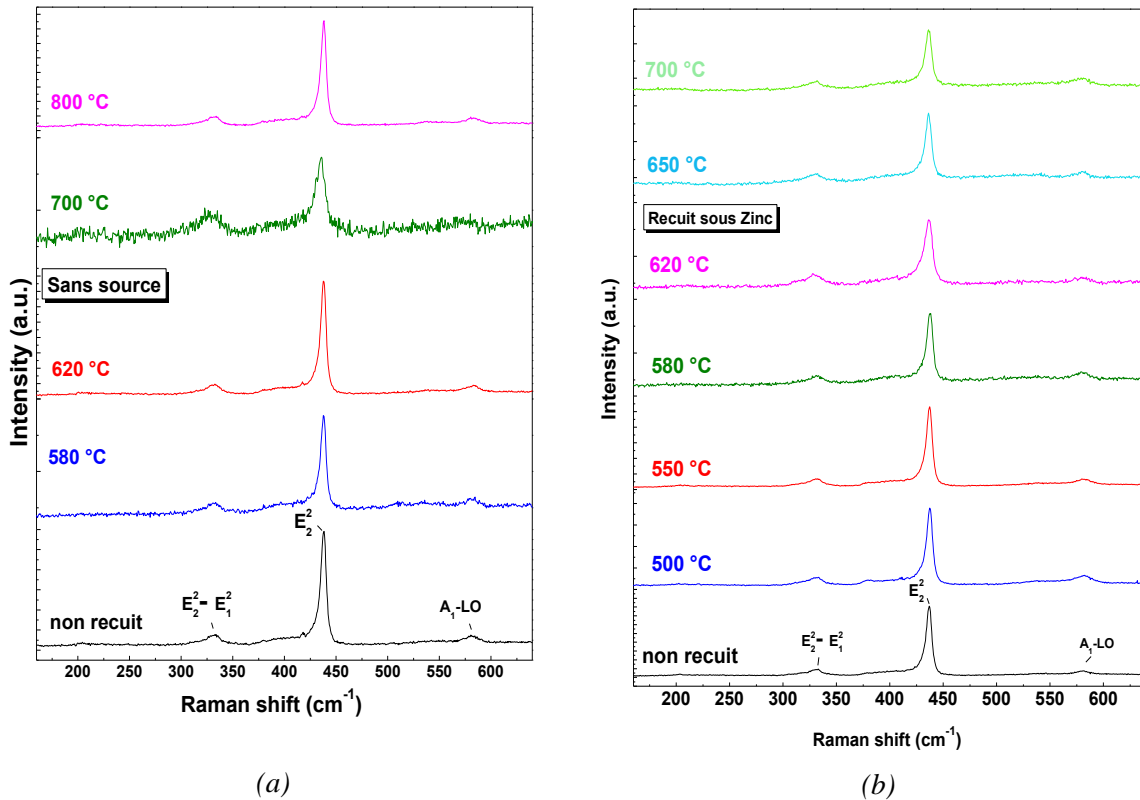


Figure 4.2.4 : Spectres Raman des nanofils de ZnO recuits sans source.

Ces échantillons de nanofils de ZnO ont été ensuite analysés en spectroscopie de photoluminescence pour déterminer la cause de l'amélioration du bord de bande des spectres PL relatifs aux échantillons de nanofils de ZnO qui ont subi un traitement thermique avec une source contenant du zinc (figures 3.3.25.a et 3.3.32.a). Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure 4.2.5.

Les résultats de photoluminescence obtenus montrent que les nanofils de ZnO recuits sans source (figure 4.2.5.a) n'ont subi aucune modification notable du spectre de bord de bande PL par rapport à l'échantillon de référence. En effet, le bord de bande du spectre PL des nanofils non recuits est toujours dominé par l'exciton de surface SX (3.367 eV). On y observe les mêmes raies habituelles pour un échantillon post-croissance à savoir la contribution de l'exciton libre A_T (3.3757 eV), la raie I₆ (3.3608 eV), la raie Y (3.333 eV) et la raie de défauts (3.307 eV). Après le traitement thermique, la raie SX domine encore le bord de bande des spectres PL excepté pour l'échantillon recuit à 700 °C où l'intensité d'une nouvelle raie I₄ à 3.3629 eV (relative à un exciton lié à l'hydrogène) est plus importante que les autres contributions excitoniques. On peut observer l'apparition d'autres raies pour les échantillons recuit sans

source : la raie I_9 à 3.3566 eV (relative à un exciton lié à l'indium) pour l'échantillon recuit à 580 °C, la raie I_0^+ (3.3733 eV) et la raie I_{4a} (3.3617 eV) pour l'échantillon recuit à 620 °C.

Tandis que sur les échantillons des nanofils de ZnO recuit sous atmosphère de zinc (figure 4.2.5.b), on constate une nette amélioration des spectres PL à partir d'une température de recuit de 580 °C où l'intensité du pic SX diminue énormément jusqu'à l'apparition d'autres contribution excitoniques comme cela a été déjà observé sur les spectres PL des nanofils recuit sous atmosphère Zn_3As_2 (figure 3.3.25.a) et Zn_3P_2 (figure 3.3.32.a). Sur le spectre de l'échantillon recuit à 620 °C avec du zinc, on peut identifier des nouvelles raies : la raie I_{10} (3.3533 eV) relative à un exciton lié un donneur neutre [Mey07 (2)] dont l'origine est inconnue et la raie I_c (3.3633 eV). Cette raie I_c est déjà présente sur le spectre PL de l'échantillon recuit à 580 °C et elle domine tous les spectres PL à partir d'une température de recuit de 620 °C.

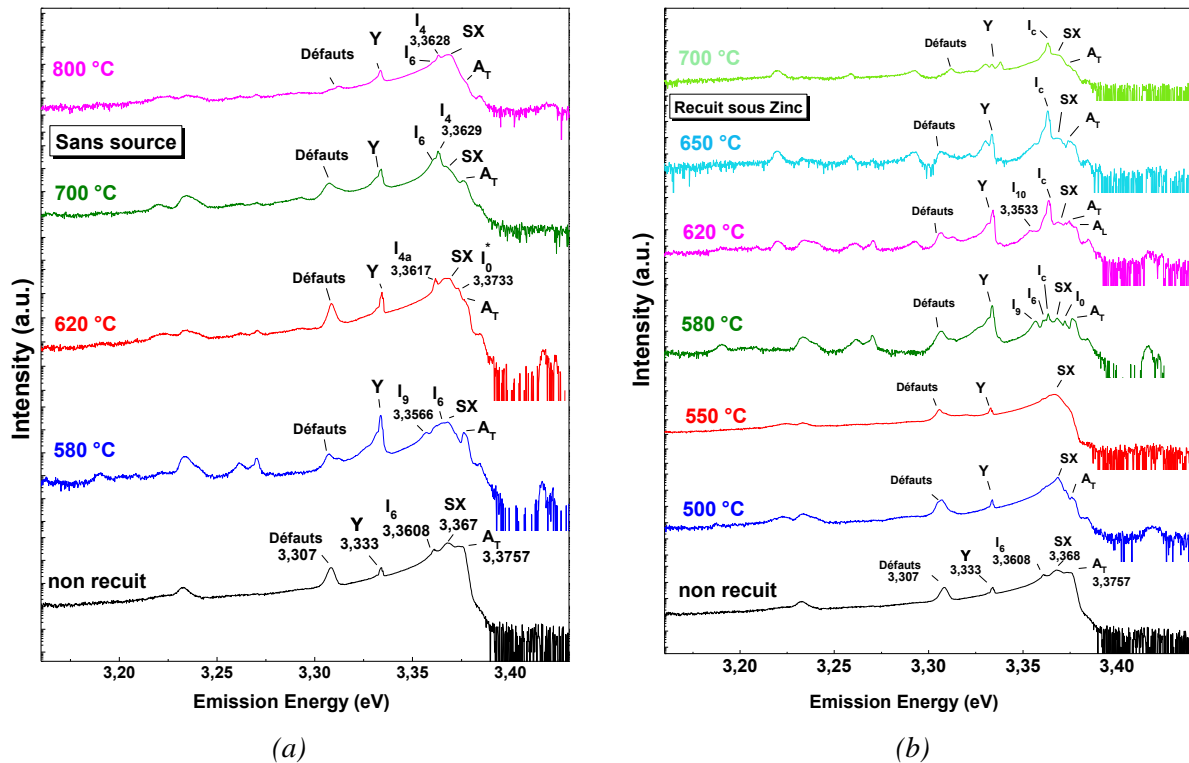


Figure 4.2.5 : Spectres PL ($T = 5 K$; $P = 10 mW$) des échantillons de nanofils de ZnO recuits (a) sans source (b) sous atmosphère Zinc à des températures allant de 500 jusqu'à 800 °C.

Pour mieux séparer et identifier les différentes raies fines obtenues après le traitement thermique sous atmosphère de zinc, nous avons effectué des mesures PL à haute résolution en utilisant un double monochromateur Jobin Yvon Raman U1000 (distance focale $2 \times 1 m$ possédant 4 fentes de $20 \mu m$ et une résolution d'environ 0.05 meV). Cette analyse à haute résolution (figure 4.2.6), effectuée sur l'échantillon post-croissance et l'échantillon recuit

à 580 °C avec une source zinc, nous a permis d'identifier, avec précision, les différentes raies fines obtenues sur le bord de bande de la PL améliorée.

Nous confirmons que la raie SX à 3.3677 eV, relative à l'exciton dit de surface SX, domine le bord de bande avant le traitement thermique (figure 4.2.6.a), puis elle décroît en intensité après le recuit à 580 °C (figure 4.2.6.b) au profit de différentes raies fines constituant le bord de bande de la PL du ZnO. Les résultats obtenus sur les deux échantillons de nanofils de ZnO recuit et non recuit sont résumés dans le tableau 4.1. D'après ces résultats, on constate que les différentes raies excitoniques obtenus sont semblables à celles observés dans la littérature.

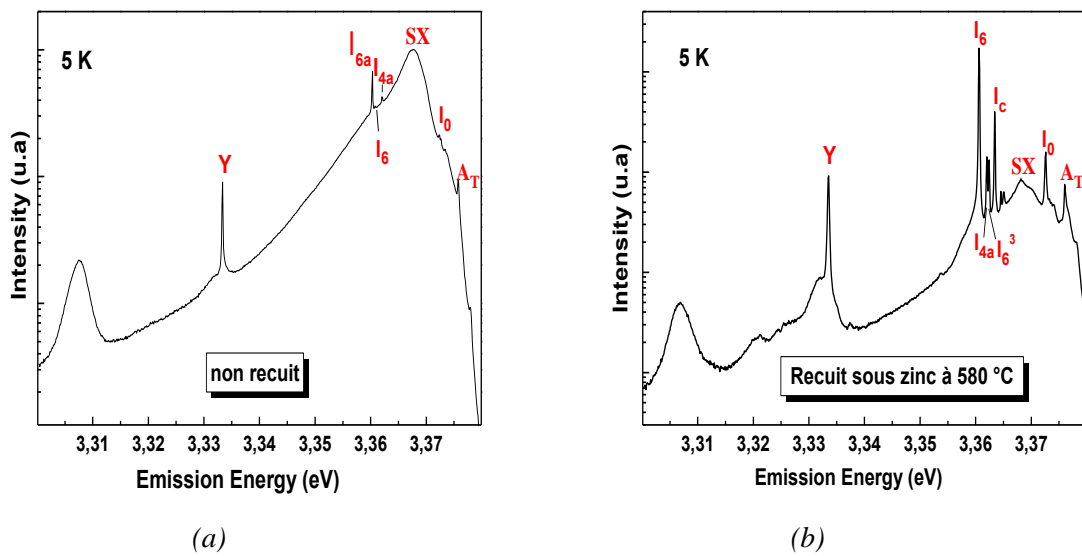


Figure 4.2.6 : Spectres PL ($T = 5 \text{ K}$; $P = 10 \text{ mW}$) à haute résolution des nanofils de ZnO (a) non recuits (b) recuits en présence d'une source de zinc massif (Zn) à 580 °C.

Raie	Origine	Echantillon non recuit (eV)	Echantillon recuit (eV)	Littérature (eV)
A_T (FX)	Exciton libre	3.3757	3.3761	3.3759 [Mey04]
I_0 (D^+X_A)	Al	3.3724	3.3727	3.3725 [Mey10]
SX	Exciton de surface	3.3677	3.3668	3.3665 [Ric08, Wis08] 3.3670 [Bis11]
I_c	-	-	3.3635	3.3636 [Mey10]
I_{4a} (D^0X_A)	H	3.3620	3.3620	3.3620 [Mey10]
I_6^3 (R-V)	Al	-	3.3624	3.3624 [Mey04]
I_6 (D^0X_A)	Al	3.3608	3.3607	3.3608 [Mey04]
I_{6a} (D^0X_A)	Al	3.3603	-	3.3604 [Mey04]
Y	Défauts étendu	3.3333	3.3336	3.333 [Mey04]
3.31	Défauts	3.3074	3.3071	3.31 [Sch08]

Tableau 4.1 : Les différents transitions excitoniques observés des nanofils de ZnO non recuits et recuits en présence d'une source de zinc massif (Zn) à 580 °C.

Les mesures PL en fonction de la température sont représentées sur la figure 4.2.7. On observe que les raies excitoniques observées à haute énergie (A_T , I_0 , SX , I_c , I_{4a} , I_6) se déplacent vers les basses énergies quand la température augmente, alors que la raie de défauts (3.307 eV à 5 K) semble augmenter en énergie entre 5 et 50 K.

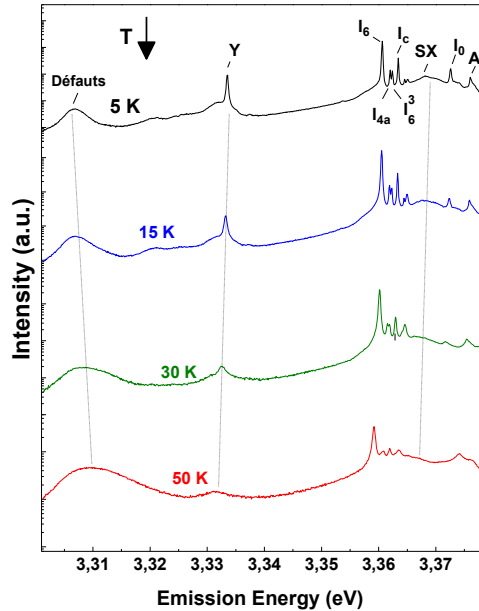


Figure 4.2.7 : Spectres PL (de 5 K à 50 K ; $P = 10$ mW) à haute résolution des nanofils de ZnO recuits en présence d'une source de zinc massif (Zn) à 580 °C.

Nous avons ensuite reporté sur la figure 4.2.8.a les énergies d'émission des raies observées sur la figure 4.2.7 en fonction de la température. On remarque que toutes les transitions excitoniques (A_T , I_0 , SX , I_c , I_{4a} , I_6) évoluent selon la loi de Varshni (équation 1.1.1) relative à la variation classique de l'énergie de la bande interdite [Var67] excepté la raie excitonique de surface SX qui suit un autre comportement de décroissance en fonction de la température (figure 4.2.8.b). Ceci s'explique par le fait qu'on arrive à suivre le pic SX jusqu'à 20 K, puis l'intensité de ce pic diminue au profit d'une autre contribution excitonique due à la modification de la surface en augmentant la température.

Nous avons tracé aussi la variation d'intensité du pic SX en fonction de l'inverse de la température (figure 4.2.9), puis nous avons modélisé cette courbe par l'équation suivante [Wis08] :

$$I(T)/I_0 = (1 + a_1 e^{-E_1/k_B T} + a_2 e^{-E_2/k_B T})^{-1} \quad (3.4.1)$$

A partir de cet ajustement, nous avons déduit l'énergie d'activation de la raie SX . Celle-ci a été évaluée à 4 ± 2 meV. Cette énergie d'activation de l'exciton de surface n'est pas très éloignée de l'énergie de localisation à laquelle on s'attend (9 meV).

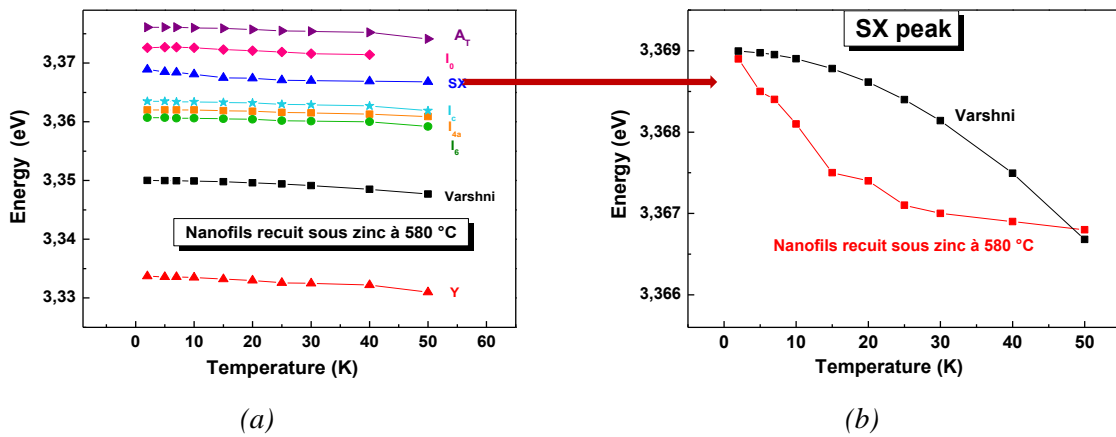


Figure 4.2.8 : Energie des pics de PL (a) de la figure 3.4.9 en fonction de la température (b) de l'exciton de surface en fonction de la température.

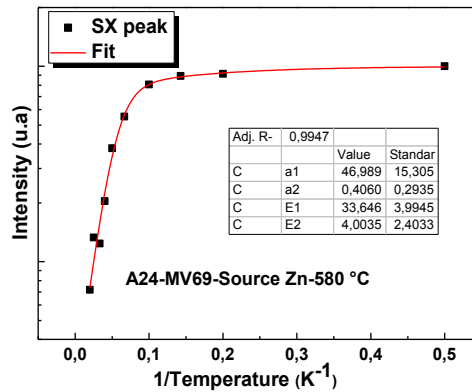


Figure 4.2.9 : L'intensité du pic SX en fonction de l'inverse de la température.

4-2.3 Analyse chimique par XPS

Par ailleurs, pour corrélérer la diminution de l'intensité du pic SX avec la réduction de la densité d'impuretés résiduelles à la surface des nanofils après un recuit sous une atmosphère de zinc, nous avons effectué des mesures XPS sur des nanofils de ZnO ayant subi le même traitement thermique sous zinc. Vu que l'analyse XPS est très sensible à la surface, nous avons élaboré une nouvelle série d'échantillons de nanofils de ZnO : un échantillon non dopé (post-croissance) et deux échantillons de nanofils recuits sous une atmosphère de zinc à 550 °C et 620 °C. Les spectres XPS obtenus sur ces échantillons sont représentés sur la figure 4.2.10.

D'après les résultats obtenus, on constate que le spectre relatif au niveau de cœur O_{1s} (figure 4.2.10.a), de l'échantillon de nanofils de ZnO non recuit, présente une contribution

principale à 531 eV (correspondant à la liaison principale O-Zn) suivie d'un épaulement autour de 532,5 eV. On peut déconvoluer le spectre O_{1s} du ZnO à l'aide de trois contributions autour de 531 eV, 532 eV et 533,3 eV. Comme les énergies des orbitales de l'électron dans un atome sont connues, alors les positions des pics du spectre vont nous permettre d'identifier l'environnement de l'atome irradié, et donc les éléments contaminants de la surface de l'échantillon. Le tableau 4.2 présente les valeurs des pics calculés par notre fit (relatives au spectre O_{1s} de la figure 4.2.10.a), leurs origines ainsi que les différentes valeurs trouvées dans la littérature.

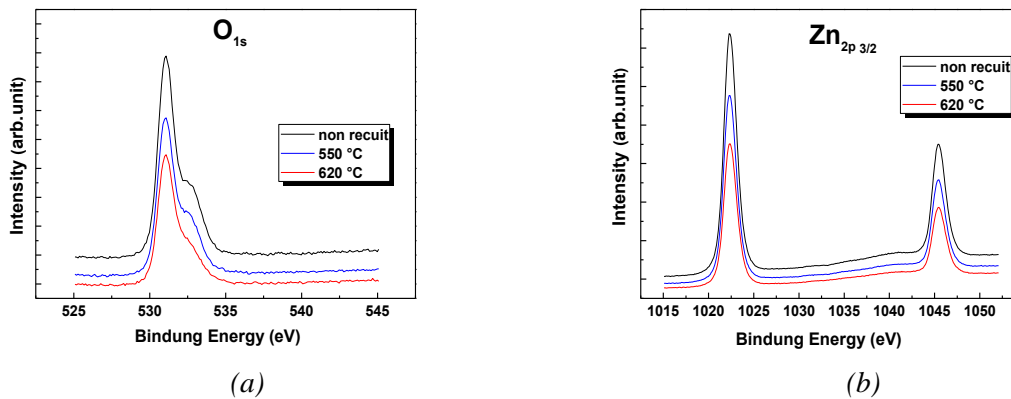


Figure 4.2.10 : Spectres XPS des échantillons de nanofils recuit sous atmosphère de zinc : (a) niveau de cœur O_{1s} (b) niveau de cœur $Zn_{2p3/2}$.

Pics O_{1s}	Origine	Littérature
531 eV	Liaison O-Zn stœchiométrique	531,5 eV [Duc14] 531 eV [Bis11] 530,9 eV [Wet05] 530,6 eV [Zha04] 530 eV [Lu00]
532,4 eV	Couche de contamination (CO, NO, ...)	531,8 eV [Zha04]
	Zn-(OH)	532,5 eV [Bis11] 532,3 eV [Kab13] 531,5 eV [Lu00]
533,3 eV	Zn-(OH) ₂	533,2 eV [Wet05]] 533 eV [Pug08]
	Zn-H ₂ O	533 eV [Pug08]

Tableau 4.2 : Différents pics XPS pour le spectre O_{1s} du ZnO.

Pour l'échantillon recuit à 550 °C, on constate qu'il n'y a pratiquement pas eu de modification du spectre XPS- O_{1s} par rapport à l'échantillon non recuit (légère diminution de l'épaule). Alors que pour l'échantillon recuit à 620 °C, on remarque une diminution de l'intensité de l'épaule (autour de 532,5) par rapport au pic principal (531 eV). Ainsi, on peut attribuer cette chute d'intensité à une diminution de la contribution du pic à haute énergie (533,3 eV) relatif à la liaison $Zn-(OH)_2$. A partir de ce résultat, il est tentant d'établir une corrélation entre les résultats obtenus en photoluminescence pour l'échantillon de nanofils de ZnO recuit sous une atmosphère de zinc à 620 °C, où on a constaté une amélioration du bord de bande du spectre PL (figure 4.2.5.b), et ce résultat d'XPS. Notons que les spectres XPS relatifs au niveau de cœur $Zn_{2p_{3/2}}$ (figure 4.2.10.b) sont quasi identiques à ceux de l'échantillon de référence (post-croissance).

Au vu des résultats obtenus, nous avons décidé de laisser vieillir à l'air, pendant deux mois, l'échantillon de nanofils recuit à 620 °C. Après vieillissement, le spectre O_{1s} de cet échantillon (figure 4.2.11.a) montre que l'intensité de l'épaule autour de 532,5 eV augmente de nouveau par rapport au pic principal (531 eV) pour retrouver l'allure du spectre de l'échantillon non recuit, tandis qu'il n'y a pas eu de modification sur le spectre $Zn_{2p_{3/2}}$ (figure 4.2.11.b).

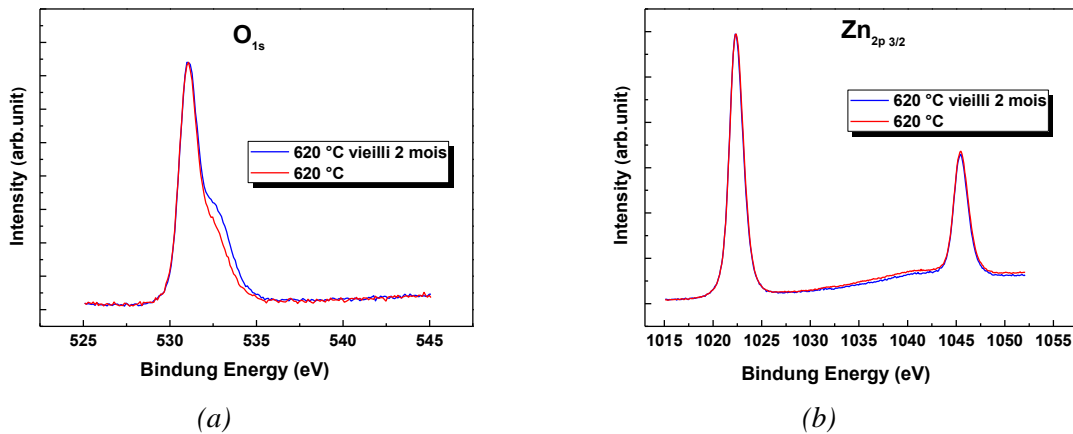


Figure 4.2.11 : Spectres XPS des échantillons de nanofils recuit sous atmosphère zinc à 620 °C puis vieilli pendant 2 mois : (a) niveau de cœur O_{1s} (b) niveau de cœur $O_{2p_{3/2}}$.

Par ailleurs, en se basant sur la littérature, nous avons cherché à modéliser les spectres O_{1s} obtenus sur nos échantillons de nanofils de ZnO afin d'en tirer des informations quantitatives pour les trois contributions : le pic 531 eV relatif à la liaison principale O-Zn, le pic 532,4 eV correspondant à la liaison de la couche de contamination C-O et le pic 533,3 eV qui est attribué à la liaison $Zn-(OH)_2$. Les résultats de cette modélisation sont représentés sur la figure 4.2.12. On y voit clairement que le pic à 533,3 eV, relatif à la liaison $Zn-(OH)_2$, diminue en intensité

après un recuit à 620 °C sous une atmosphère zinc. La mesure des aires relatives de ces pics permet de déterminer la composition chimique de la surface de l'échantillon. Les résultats de cette quantification sont présentés dans le tableau 4.3.

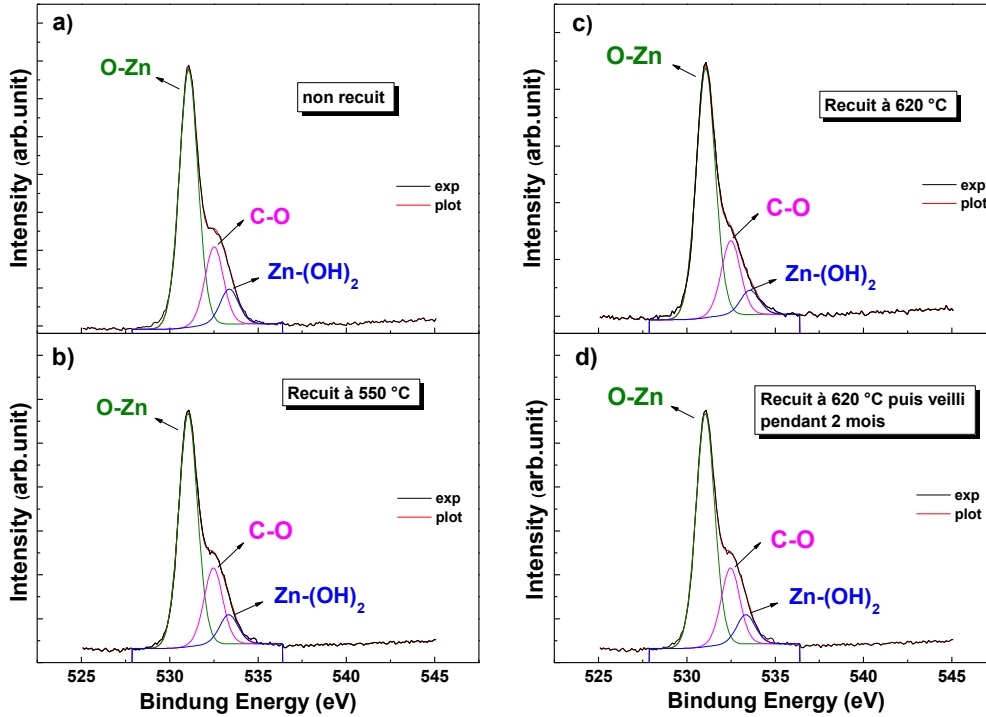


Figure 4.2.12 : Modélisation des pics XPS obtenus sur les échantillons de nanofils de ZnO traités sous atmosphère de zinc : (a) non recuit (b) recuit à 550 °C (c) recuit à 620 °C (d) recuit à 620 °C puis vieilli à l'air pendant 2 mois.

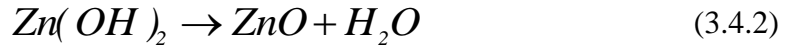
	Zn _{2p3/2} Zn-O 1022 eV	O _{1s} O-Zn 531 eV	O _{1s} C-O 532,4 eV	O _{1s} Zn(OH) ₂ 533,3 eV	C _{1s} COOH 289,9 eV	C _{1s} C=O 287,2 eV	C _{1s} C-C 287,2 eV
Non recuit	50,03	29,91	9,09	4,09	1,12	0,84	4,92
550 °C	48,34	28,91	9,51	3,63	0,8	1,02	7,79
620 °C	44,17	29,05	8,72	2,83	1,11	1,6	12,52
620°C vieilli 2 mois	42,44	29,41	10,7	4,26	2,01	2,41	8,77

Tableau 4.3 : Quantifications (en atm.%) issues des différents pics XPS des spectres (C_{1s}, O_{1s}, Zn_{2p3/2}) obtenus sur les échantillons de nanofils de ZnO recuits sous atmosphère zinc.

Les résultats obtenus montrent que la quantité d'hydroxyde adsorbé en surface Zn(OH)₂ a tendance à diminuer au fur et à mesure que la température de recuit sous atmosphère de zinc augmente et passe de 4.09 atm.% pour l'échantillon non recuit à 2.83 atm.% pour l'échantillon recuit à 620 °C. Après un vieillissement de deux mois, la quantité de Zn(OH)₂ est revue à la

hausse pour atteindre 4,26 atm.%, supérieure à la quantité mesurée sur l'échantillon non recuit de départ. Ceci nous permet de suggérer que pendant le traitement thermique sous zinc,

- on décompose l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ formé sur la surface des nanofils de ZnO selon la réaction suivante [Duc14] :



- simultanément, on reconstruit une surface propre de ZnO grâce à l'apport de Zn (et on limite aussi l'exo-diffusion du zinc des nanofils).

D'un autre côté, des mesures de photoluminescence ont été faites sur cette même série d'échantillons. On y observe une amélioration du bord de bande PL pour l'échantillon de nanofils de ZnO recuit sous atmosphère de zinc à 620 °C (figure 4.2.13.a) avec une diminution de l'intensité du pic SX (3.366 eV) relatif à l'exciton de surface au profit de l'apparition d'autres pics excitoniques A_T (3.3756 eV), I_{6a} (3.3605) et I_9 (3.3567 eV). Après un vieillissement de 2 mois, on constate que le bord de bande du spectre PL est dominé de nouveau par la contribution de l'exciton de surface. Ce dernier résultat peut être directement corrélé à l'augmentation de la quantité d'hydroxyde $Zn(OH)_2$ observée lors des mesures XPS sur le même échantillon vieilli à l'air pendant 2 mois. Ainsi, on peut attribuer l'émission excitonique SX à une surface de ZnO intrinsèquement très réactive, et en particulier à la présence d'hydroxyde adsorbé ou formé en surface des facettes des nanofils de ZnO.

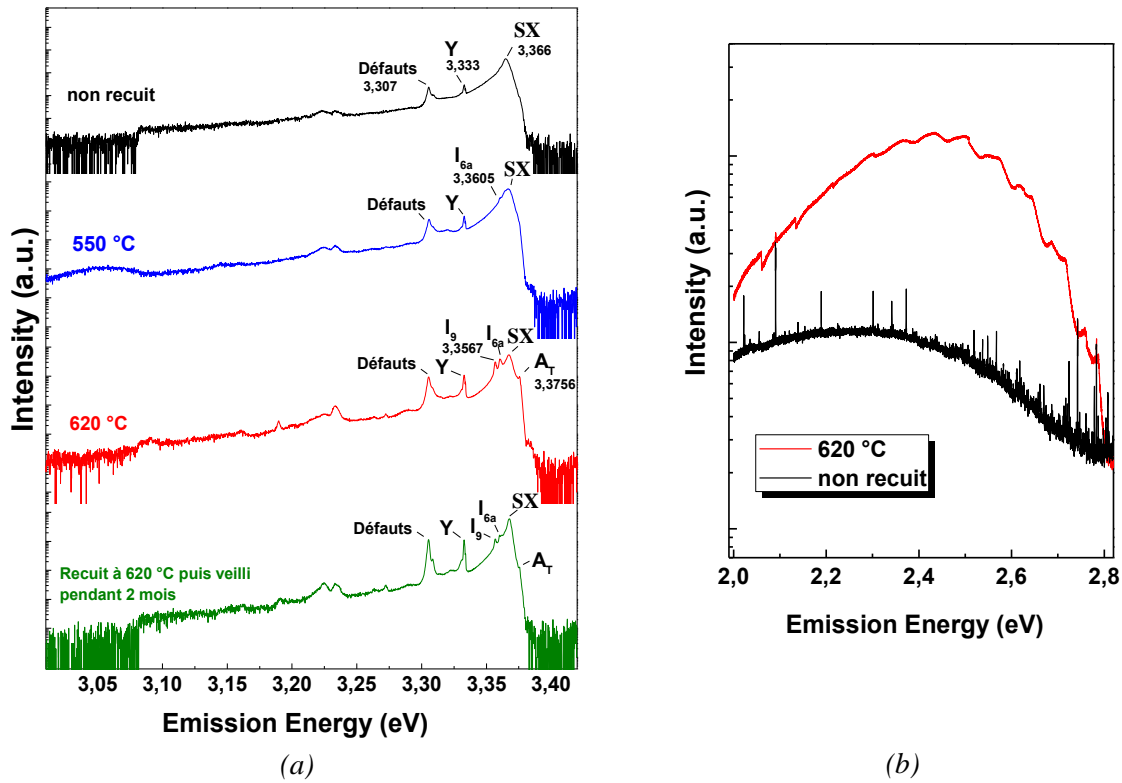


Figure 4.2.13 : Spectres PL ($T = 5 \text{ K}$; $P = 10 \text{ mW}$) des échantillons de nanofils de ZnO recuits sous atmosphère zinc (a) bord de bande (b) bande des défauts.

Nous nous sommes aussi intéressés à la luminescence visible (1,8 - 2,6 eV) de ces échantillons de nanofils recuits sous zinc (figure 4.2.13.b). On constate que la bande de défauts est peu intense avant le traitement thermique et centré autour 2.3 eV. D'après la littérature, cette bande correspond à la bande jaune et elle peut être due à des lacunes de zinc (V_{Zn}) ou un complexe entre une lacune de zinc et un donneur peu profond [Res07]. Après un recuit à 620 °C sous une atmosphère de zinc, on remarque que la bande jaune augmente en intensité et migre vers la bande verte (centré autour 2.45 eV) qui caractérise soit la présence d'impuretés de cuivre en substitution au zinc (Cu_{Zn}) [Din69, Mar11] ou bien des lacunes d'oxygène (V_{O}) [Lei03]. Ce shift en énergie pour la bande de défaut, ainsi que l'augmentation de son intensité après recuit, ont été déjà observés par Lim et col. [Lim08] lors du recuit des substrats de ZnO entre 600 et 1000 °C sous une atmosphère d'oxygène (O_2). Notre traitement thermique a donc probablement modifié les concentrations de défauts ponctuels dans le cœur du nanofil.

Conclusion

La corrélation entre les résultats de photoluminescence et d'XPS obtenus sur les échantillons de nanofils de ZnO recuits sous une atmosphère de zinc, nous permet de conclure que l'amélioration des spectres PL, observée sur les échantillons de nanofils dont le traitement thermique a été réalisé à 580 °C pour Zn₃As₂ et à 620 °C pour Zn₃P₂, est due à l'amélioration de la qualité de surface, et notamment à la réduction de la couche d'hydroxyde présente à la surface des nanofils de ZnO après la croissance. Ainsi, nous avons pu montrer que le recuit des nanofils de ZnO entre 580 et 620 °C, avec une source contenant du zinc, permet de construire une surface propre des nanofils et d'améliorer leur qualité optique. Ceci est encourageant pour réduire éventuellement la densité d'impuretés résiduelles de type n dans les nanofils de ZnO qui est une condition préliminaire à l'incorporation de dopants de type p électriquement actifs.

Chapitre 5

Chapitre 5

Dopage in-situ des nanofils de ZnO : cas de l'azote

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au dopage azote des nanofils de ZnO en utilisant une méthode in-situ. Dans un premier temps, nous présenterons un état de l'art sur le dopage azote de ZnO. Puis, nous exposerons les résultats des caractérisations morphologiques, chimiques, optiques et électriques des nanofils élaborés.

5-1 Etat de l'art

L'azote a déjà été utilisé auparavant dans d'autres semi-conducteurs à grande bande interdite comme dans le dopage 'p' de ZnSe et ZnS [Ohk91, Svo00] et aurait permis de créer des niveaux accepteurs peu profonds dans ces matériaux. De plus, concernant ZnO, les premiers calculs ab-initio avaient prédits des niveaux accepteurs peu profonds pour l'azote en substitution à l'oxygène (N_O) [Kob83]. Ceci a motivé la communauté scientifique à étudier de plus près cet élément pour le dopage 'p' du ZnO. En effet, l'azote a un rayon atomique et une électronégativité les plus proches de ceux de l'oxygène, comparé aux autres éléments de la colonne V. Tout cela fait de lui le meilleur candidat pour se substituer facilement à l'oxygène. De nombreux résultats expérimentaux de dopage azote ont mis en évidence un accepteur lié à l'azote avec une énergie d'ionisation comprise entre 160 et 190 meV [Zeu02, Reu04, Lau12]. Cependant, des calculs récents ont montré que la substitution simple de l'oxygène par l'azote N_O donnait une énergie d'ionisation assez élevée (1,3 eV) et par suite un niveau accepteur profond [Lyo09]. Ceci a été suggéré par des résultats de photoluminescence de couches dopées azote qui présentaient une large bande rouge centrée autour de 1.7 eV et dont l'origine est reliée à un accepteur profond de type N_O [Tai11]. Par la suite, différents modèles ont été proposés dans la littérature pour mettre en évidence des niveaux accepteurs peu profonds liés à l'azote. Le premier modèle présenté par Liu et col. [Liu12] est un complexe associant un atome d'azote en site zinc et une lacune de zinc (N_O-V_{Zn}). Les calculs ont montré que ce complexe a une énergie d'ionisation assez faible (230 meV) par rapport au modèle classique de substitution de l'oxygène. Reynolds et col. [Rey13] ont suggéré un autre complexe, lié à l'azote, formé d'un azote en site oxygène entouré par une lacune de zinc et un hydrogène ($V_{Zn}-N_O-H^+$). Ce dernier

aurait une énergie d'ionisation de l'ordre de 130 meV. D'autres complexes ont été proposés pour le dopage 'p' de ZnO, où l'azote occupe un site zinc entouré d'une ou de deux lacunes de zinc ($N_{Zn}-V_{Zn}$ et $N_{Zn}-2V_{Zn}$ respectivement [Lim04]). Mais, les derniers calculs, effectués par Petretto et col. [Pet14], ont montré que tous ces complexes présentent un niveau accepteur assez profond. Enfin, un autre modèle pour le dopage 'p' a été présenté par Lambrecht et col. [Lam13] où le zinc est substitué par une molécule de diazote ($(N_2)_{Zn}$). Par ailleurs, différentes techniques de dopage ont été essayées dans le cas de l'azote : incorporation pendant la croissance [Zeu02, Mur12], implantation ionique [Reu04], dopage par diffusion [Rom03]. Dans ce travail, nous avons étudié l'incorporation de l'azote dans les nanofils de ZnO élaborés par la technique de croissance MOCVD.

5-2 Etude de la croissance des nanofils

Les nanofils de ZnO dopés azote ont été élaborés dans le bâti 'SAT' à basse pression (50 Torr). Le rapport $R_{V/II}$ entre les pressions partielles d'oxygène (N_2O) et de zinc (DEZn) était de 540, alors que la température de croissance était de 800 °C. Le temps de dépôt était de 30 min. Dans cette étude, nous avons juste fait varier le flux d'ammoniac (NH_3), qui est utilisé comme source dopante d'azote, entre 0 et 18 $\mu\text{mol}/\text{min}$. La croissance a été faite sur différents substrats : saphir C (0001), saphir A ($11\bar{2}0$) et ZnO de polarité O (000-1).

5-2.1 Etude morphologique par MEB

Croissance sur saphir A

L'évolution de la morphologie des nanofils de ZnO dopé azote, élaborés sur le substrat de saphir A, en fonction de flux de NH_3 est représentée sur la figure 5.2.1. L'échantillon non dopé (figure 5.2.1.a) présente des nanofils bien droit avec une croissance préférentielle suivant l'axe C (0001). Les nanofils étaient très fins de l'ordre de 30 nm de diamètre et de 17 μm de longueur. La densité de ces nanofils était de 3×10^7 nanofils/ cm^2 . Lorsqu'on effectue une croissance de nanofils avec un flux d'ammoniac de 4,5 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (figure 5.2.1.b), on obtient des fils un peu plus gros avec un diamètre de 90 nm et une longueur autour de 12,5 μm . A partir d'un flux de NH_3 égal 6,7 $\mu\text{mol}/\text{min}$, on constate que les nanofils de ZnO prennent une forme conique (figure 5.2.1.c). Leurs tailles continuent à évoluer jusqu'à atteindre au maximum un diamètre d'environ 750 nm en haut du fil et 370 nm en bas pour un flux de NH_3 égal à 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (figure 5.2.1.d). Pour ce flux, la longueur de ces nanofils était de 8 μm . Maintenant, dès qu'on augmente le flux de NH_3 jusqu'à 13,5 $\mu\text{mol}/\text{min}$, on constate que les fils s'élargissent de plus en plus (jusqu'à 1 μm de diamètre au sommet du fil) et leurs hauteurs continue à

diminuer (jusqu'à 5 μm), mais, on aperçoit un changement de morphologie au niveau des facettes latérales où les fils passent d'une forme hexagonale à une structure sous forme d'étoile (figure 5.2.1.e). Ceci a aussi été observé sur la croissance de nanofils de ZnO réalisée avec un flux de NH_3 égal à 18 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (figure 5.2.1.f). De plus, on constate que ce changement de forme, observé à partir d'un flux de 13,5 $\mu\text{mol}/\text{min}$, ne concerne que le haut du fil vu qu'à sa base il conserve une structure hexagonale (figure 5.2.2). Une vue de dessus des nanofils fortement dopés (18 $\mu\text{mol}/\text{min}$) montre que les pointes de la structure en étoile coïncident avec celles de la pyramide sur laquelle le fil croît, au contraire des nanofils faiblement dopés (9 $\mu\text{mol}/\text{min}$) où les extrémités de la structure hexagonale sont en opposition de phase avec ceux de la pyramides et où les angles des hexagones sont décalés de 30° (figure 5.2.3).

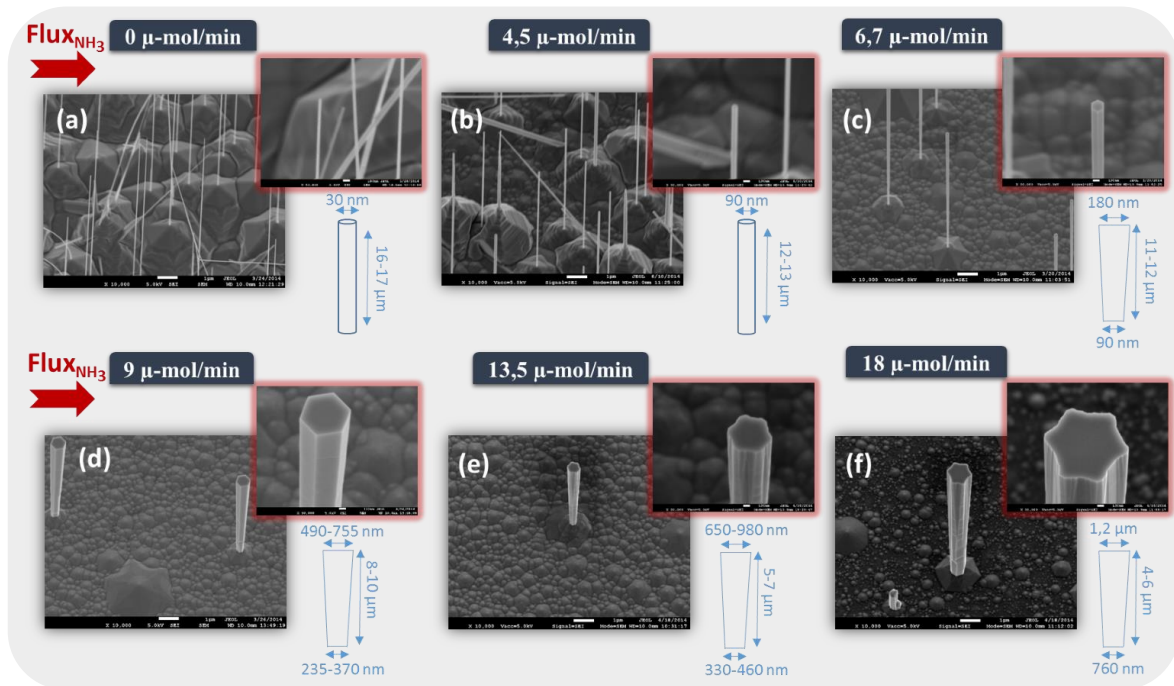


Figure 5.2.1 : Images MEB des nanofils de ZnO dopés azote pour différents flux d'ammoniac ($\mu\text{mol}/\text{min}$) élaborés sur saphir A : (a) 0 (b) 4,5 (c) 6,7 (d) 9 (e) 13,5 (f) 18.

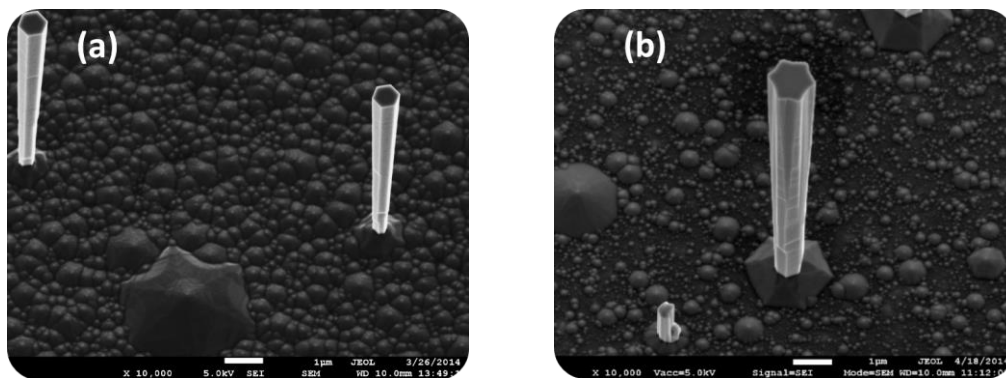


Figure 5.2.2 : Images MEB (vue tilté à 30°) illustrant la comparaison des structures hexagoneles des nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur saphir A : (a) 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (b) 18 $\mu\text{mol}/\text{min}$.

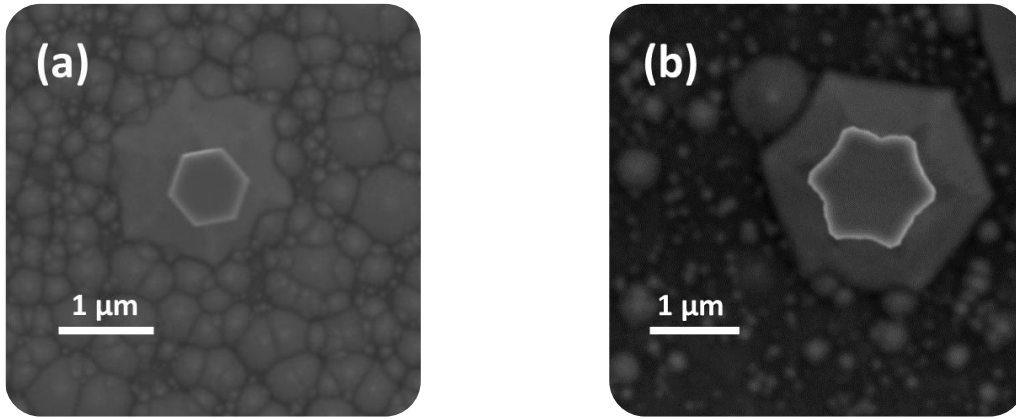


Figure 5.2.3 : Images MEB (vue de dessus) illustrant la comparaison des structures hexagonales des nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur saphir A : (a) $9 \mu\text{mol}/\text{min}$ (b) $18 \mu\text{mol}/\text{min}$.

En faisant une reconstitution des plans M (1010) et des plans A (1120) de la structure hexagonale, on remarque que la forme en étoile, observée sur les nanofils fortement dopés en ammoniac, est la superposition principale des différents plans A (figure 5.2.3.b) avec une faible contribution des plans M qui donne cet effet de courbure entre chaque pointe de l'étoile. Ce phénomène pourrait être expliqué par une augmentation de la vitesse de croissance des plans M par rapport aux plans A au fur et à mesure qu'on augmente la quantité d'ammoniacque durant la croissance des nanofils de ZnO où l'énergie de formation des plans M devient plus importante que l'énergie de formation des plans A.

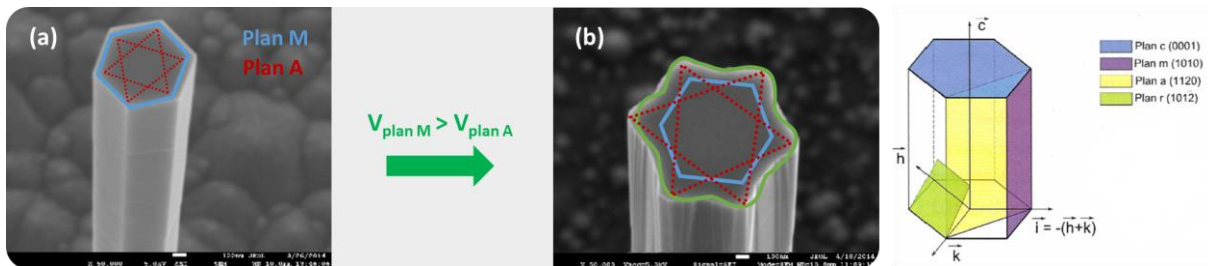


Figure 5.2.4 : Evolution de la vitesse de croissance des plan M et A dans les nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur saphir A : (a) $9 \mu\text{mol}/\text{min}$ (b) $18 \mu\text{mol}/\text{min}$.

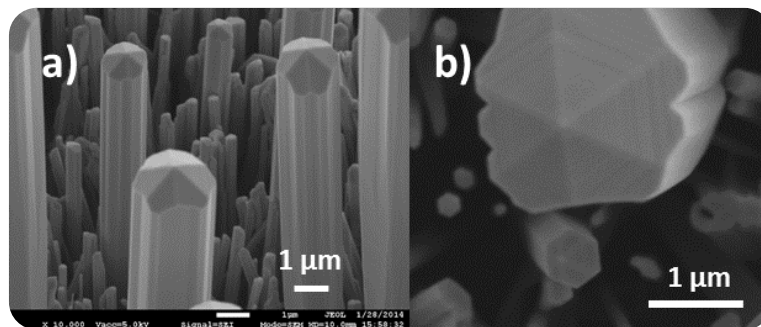


Figure 5.2.5 : Images MEB des échantillons de nanofils de ZnO non dopés élaborés dans le bâti Ouri (suscepteur plat, $R_{VII} \approx 400$, $T_{\text{croissance}} = 850 \text{ } ^\circ\text{C}$ pendant 30 min sur un substrat de saphir A) : (a) tilt à 30° (b) tilt à 0° .

Cependant, nous avons déjà observé ce phénomène sur des nanofils non dopés élaborés sur le bâti 'Ouri' à pression atmosphérique en utilisant les mêmes précurseurs de zinc (DEZn) et d'oxygène (N₂O) avec un rapport R_{VII} égal à 400. En effet, dans 'la forêt' de nanofils (D ≈ 400 nm), nous avons obtenu des gros fils (D ≈ 1,30 μm) qui présentaient aussi une structure sous forme d'étoile (figure 5.2.5). Donc, ce changement de morphologie, sur les facettes des fils, peut être interprétée par un effet de taille (ou de volume) où à partir d'un certain diamètre, la morphologie des nanofils de ZnO change.

Croissance sur ZnO

La croissance des nanofils de ZnO dopés azote réalisée sur les substrats ZnO, révèle une évolution de morphologie des nanofils en fonction du flux de NH₃ identique à celle observée sur saphir A. Les nanofils non dopés (figure 5.2.6.a) étaient très fins (35 nm de diamètre) et assez longs (18 μm de longueur) avec une densité de 1×10⁶ nanofils/cm², alors que lorsqu'on rajoute de l'ammoniac (NH₃), les nanofils de ZnO grossissent et deviennent de plus en plus courts jusqu'à atteindre 1,2 μm de diamètre et 5,5 μm de longueur pour un flux de NH₃ égal à 18 μmol/min (figure 5.2.6.d). Le changement de morphologie sur les facettes des nanofils, qui tend à obtenir une structure sous forme d'étoile (au lieu d'un hexagone), est aussi observé dès qu'on réalise une croissance avec 9 μmol/min d'NH₃.

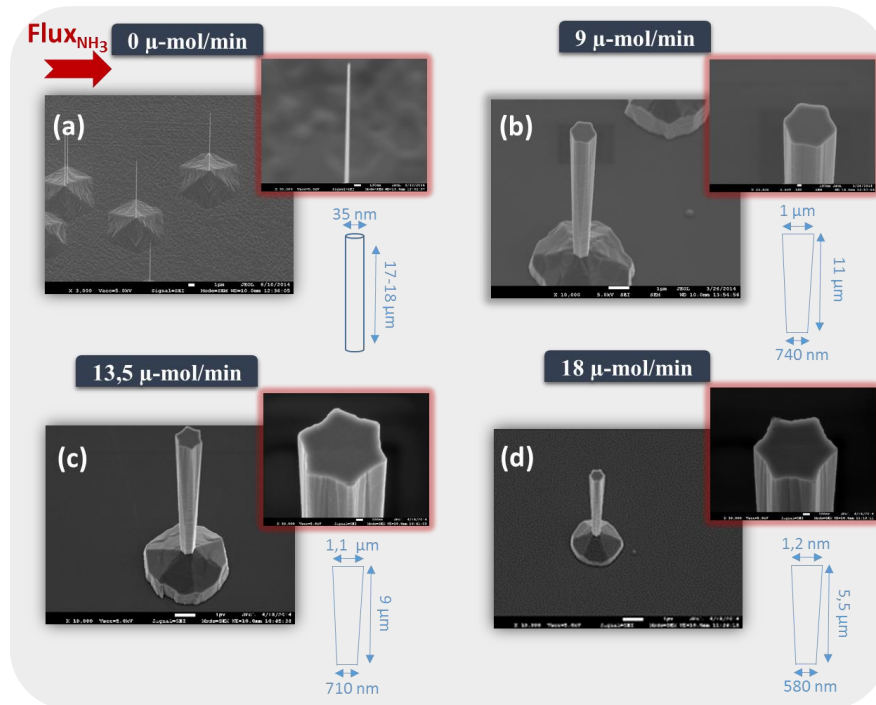


Figure 5.2.6 : Images MEB des nanofils de ZnO dopés azote pour différents flux d'ammoniac (μmol/min) élaborés sur ZnO : (a) 0 (b) 9 (c) 13,5 (d) 18.

Croissance sur saphir C

En ce qui concerne la croissance des nanofils élaborés sur des substrats de saphir C (figure 5.2.7), les nanofils non dopés sont aussi très fins (30 nm de diamètre) et croissent sur des murets contrairement aux autres croissances sur saphir A et ZnO (figures 5.2.1 et 5.2.6) où les nanofils poussaient sur des pyramides. La densité de ces nanofils était plus importante que celles obtenue sur les autres substrats ($6,7 \times 10^8$ nanofils/cm²). L'évolution de la morphologie des nanofils en fonction du flux de NH₃ est analogue à celle observée sur les croissances réalisés sur les substrats de saphir A et ZnO. Par contre, à partir de 6,7 μmol/min, on obtient un mélange de petits fils (entre 60 et 90 nm) et de gros fils (entre 200 et 470 nm) qui conservent une structure hexagonale pour les différents flux de NH₃ utilisé durant la croissance, avec des facettes bien droites suivant les plans M. La longueur de ces nanofils passe de 10 μm pour l'échantillon non dopé pour diminuer à 4 μm pour les gros fils et 1 μm pour les petits fils.

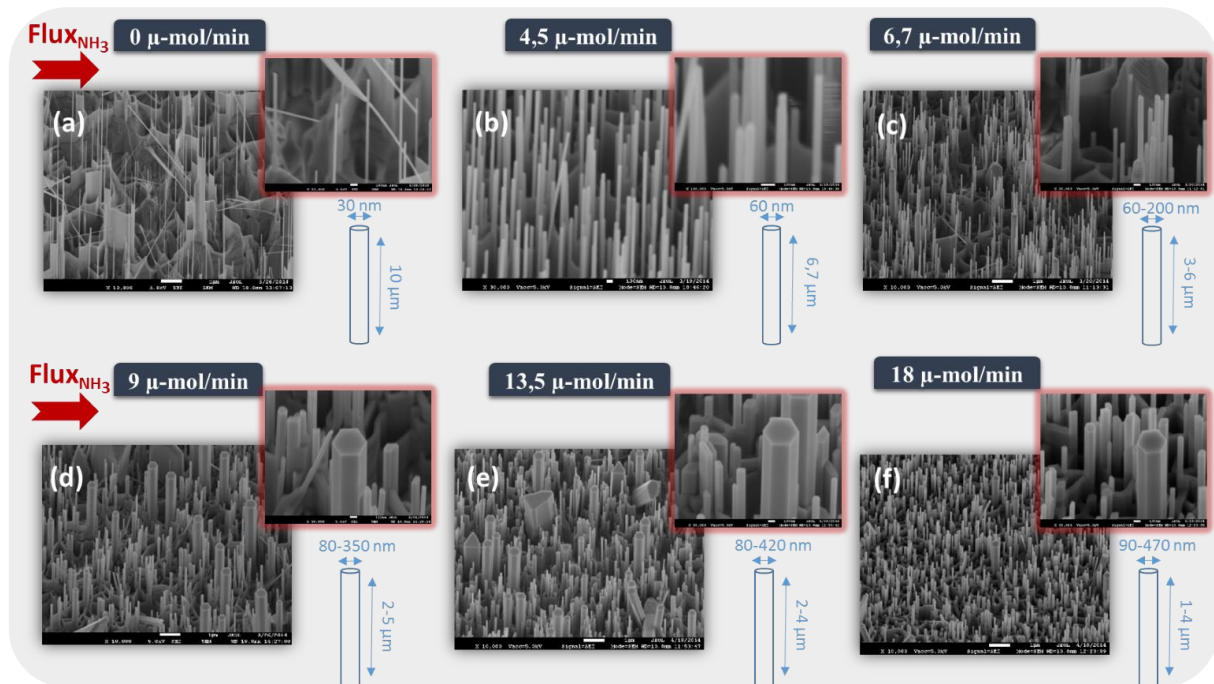


Figure 5.2.7 : Images MEB des nanofils de ZnO dopés azote pour différents flux d'ammoniac (μmol/min) élaborés sur saphir C : (a) 0 (b) 4,5 (c) 6,7 (d) 9 (e) 13,5 (f) 18.

Pour les trois substrats utilisés durant cette croissance, nous avons reporté sur la figure 5.2.8 l'évolution du diamètre et de la longueur de ces nanofils dopés azote en fonction du flux d'ammoniac NH₃. On peut constater que plus on rajoute de l'ammoniac dans la croissance de nos nanofils et plus leur diamètre a tendance à augmenter (figure 5.2.8.a) au détriment de leur hauteur (figure 5.2.8.b). Donc, l'introduction de NH₃ en phase gazeuse, et/ou la présence d'atomes d'azote en surface a une influence sur les vitesses de croissance des plans

C (0001), A (1120) et M (1010) en agissant sur la mobilité des atomes, l'énergie de la surface développée, ou encore les réactions entre les précurseurs. Le dopage azote in-situ tend ainsi à favoriser la croissance latérale des nanofils.

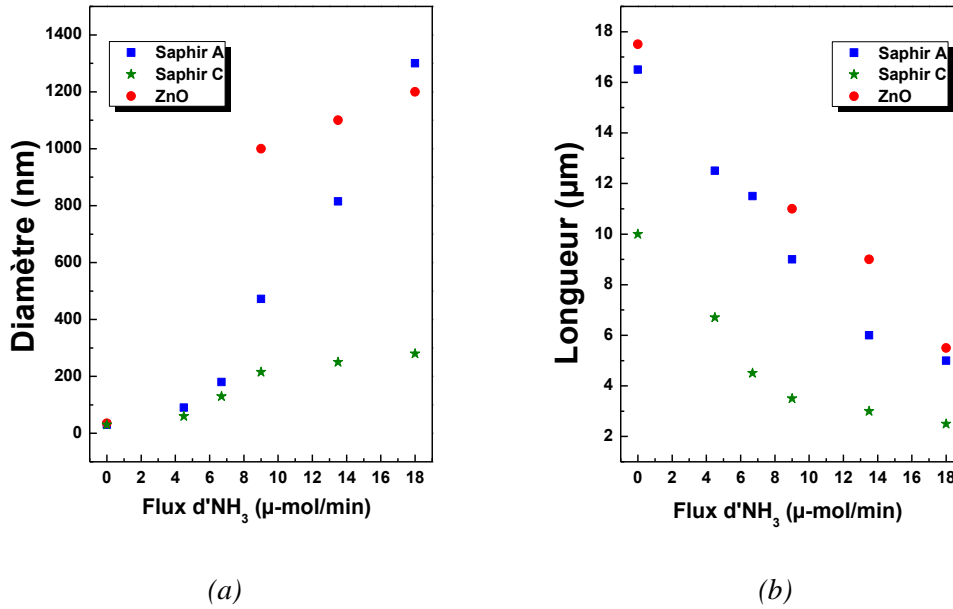


Figure 5.2.8 : Evolution de la taille des nanofils de ZnO dopés azote en fonction du flux de NH₃ : (a) Le diamètre des nanofils (b) La longueur des nanofils.

5-2.2 Caractérisation chimique par sonde atomique

Afin de vérifier la présence d'azote dans nos échantillons de nanofils de ZnO dopés avec l'ammoniac, des mesures de sonde tomographique (APT) ont été effectuées par N. Amirifar (Laboratoire GPM à Rouen) sur des nanofils dopés avec un flux de 6,7 μmol/min de NH₃ issus d'une croissance réalisée sur un substrat de saphir A. Le nanofil étudié (figure 5.2.9) a été préalablement soudé sur une pointe de tungstène puis son extrémité amincie à l'aide d'une sonde ionique focalisé FIB (focused ion beam).

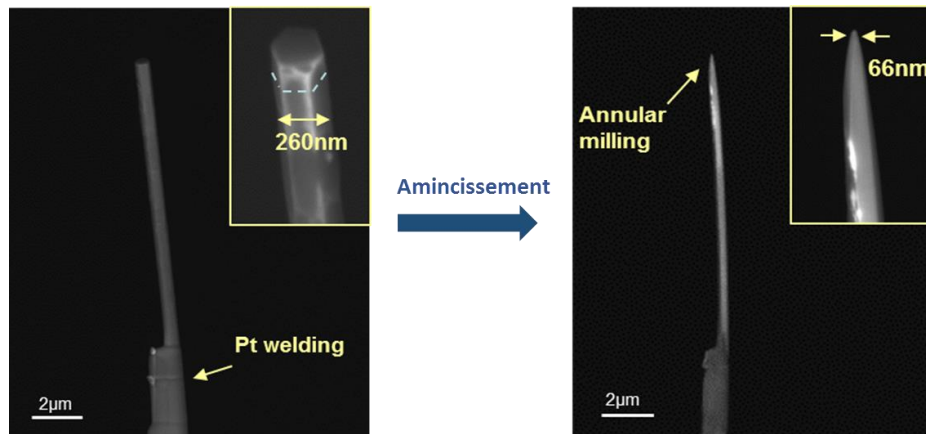


Figure 5.2.9 : Préparation d'un nanofil dopé azote pour la mesure APT (GPM Rouen).

Dans le spectre de masse obtenu en mode impulsion laser UV (figure 5.2.10), on peut distinguer, en plus des pics relatifs au zinc et à l'oxygène, l'apparition d'autres pics relatifs à la présence d'azote : N^+ , N_2 , NO^+ et NO_2 . Une reconstruction en 3D du nanofil étudié (figure 5.2.11) montre que la distribution des atomes d'azote est homogène sur tout le volume analysé ($30 \times 30 \times 70 \text{ nm}^3$) et ne révèle pas la formation de défauts (agrégats ou clusters) dans le nanofil. La concentration des atomes d'azote $[N]$ dans le volume étudié était comprise entre 1.0×10^{20} et $3.5 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$. Donc, nous avons réussi à incorporer une grande quantité d'azote dans le volume des nanofils de ZnO, cela de façon homogène.

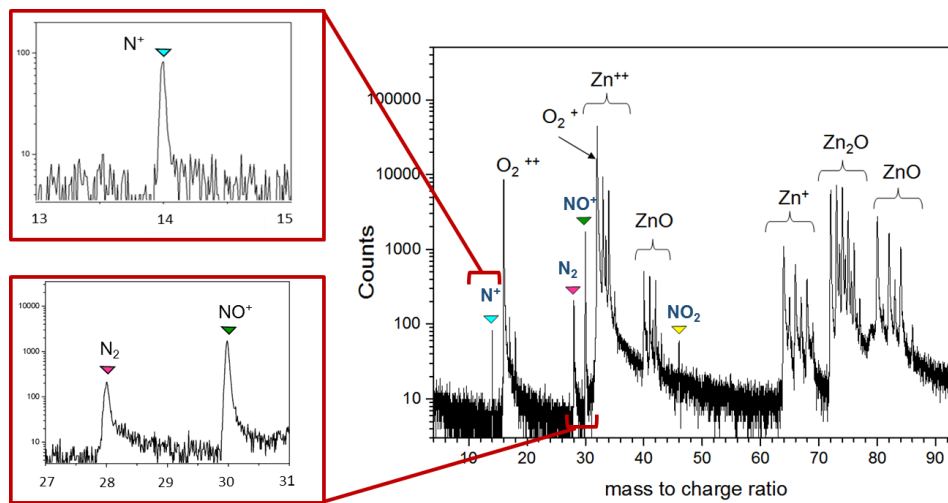


Figure 5.2.10 : Spectre de masse sur un nanofil de ZnO dopé azote ($6,7 \mu\text{-mol/min}$ sur saphir A) obtenu en APT à 80K utilisant un laser UV pulsé ($\lambda = 343 \text{ nm}$, $E = 1 \text{ nJ/pulse}$, GPM Rouen).

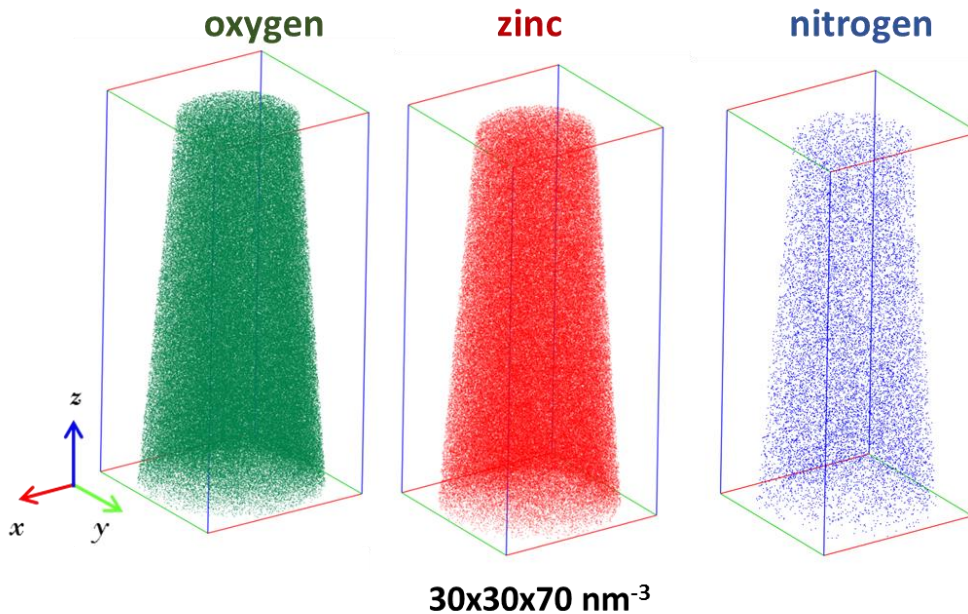


Figure 5.2.11 : Distribution des atomes, obtenue par APT, dans un nanofils de ZnO dopés azote à $6,7 \mu\text{-mol/min}$ (GPM Rouen).

5-3 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons exposer les études de spectroscopie Raman et de photoluminescence réalisées sur les échantillons de nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur les différents substrats : saphir A, saphir C et ZnO. Nous commencerons par présenter les résultats obtenus sur les mesures de nanofils en collectives puis les mesures réalisés sur un nanofil unique.

5-3.1 Propriétés optiques collectives

5-3.1.1 Analyse Raman

Tout d'abord, nous avons commencé par des mesures de micro-Raman collectives sur les échantillons élaborés sur saphir A (figure 5.3.1.a) et sur saphir C (5.3.1.b). Les spectres Raman des nanofils non dopés montrent seulement la présence des modes propre du ZnO : le mode E_2^2 à la fréquence 438 cm^{-1} et le mode $E_2^2-E_2^1$ à la fréquence 332 cm^{-1} pour les deux substrats, alors que le mode A1-LO à la fréquence 580 cm^{-1} apparaît que dans le spectre des nanofils élaborés sur saphir C. Maintenant, lorsqu'on introduit de l'ammoniac dans la croissance des nanofils de ZnO, on observe, en plus des modes de vibration propres de ZnO, l'apparition d'autres modes dits 'additionnels' à $276, 512, 582$ et 646 cm^{-1} qu'il est tentant de relier à la présence d'azote dans tous nos échantillons de nanofils dopés.

L'origine de ces modes est très discutée. Wang et col. [Wan01], ainsi que d'autres auteurs [Kas02, Ker07], les ont attribués à des modes locaux de vibration relatifs à l'azote. En particulier, Kachner et col. [Kas02] ont étudié l'évolution de l'intensité de ces modes en fonction de la concentration d'azote dans les couches de ZnO et ils ont montré que les modes 275 et 580 cm^{-1} (notés I_1 et I_2 respectivement) sont les plus sensibles au dopage. Par ailleurs, Bundesmann et col. [Bun03] ont suggéré que ces modes ne sont pas directement lié à la présence d'azote mais plutôt aux défauts, car ils ont aussi observé ces modes 'additionnels' sur des films de ZnO dopé avec du fer, de l'antimoine, de l'aluminium et du gallium, à ces mêmes fréquences. Manjon et col. [Man05] ont attribué les modes I_1 et I_2 aux modes silencieux du ZnO (B_1 'low' et B_1 'high') qui sont actives par la présence d'impuretés dans la matrice. Alors que pour le groupe de Nickel et col. [Fri07], en étudiant par diffusion Raman des films de ZnO implanté avec de l'hydrogène et de l'azote, ils ont constaté que ces modes (I_1 et I_2) ne pouvaient pas correspondre à des modes silencieux B et ils ont attribué le mode I_2 (580 cm^{-1}) à un mode résonnant du ZnO (son intensité dépend de la longueur d'onde excitatrice λ_{exc} et diminue lorsque $\lambda_{exc} > 632\text{ nm}$). Ensuite, ce même groupe [Fri09] a étudié par spectroscopie Raman

l'implantation de l'azote dans une couche de ZnO naturel et une couche de ^{68}ZnO . Ils ont observé, dans la couche isotopique ($^{68}\text{ZnO:N}$) un shift de 5,4 et 1.6 cm^{-1} pour les modes 275 et 510 cm^{-1} respectivement. En se basant sur ces résultats, et en s'aidant de calculs ab-initio, ils ont pu attribuer le mode I_1 (275 cm^{-1}) à la vibration d'un complexe formé par un atome de zinc en site interstitiel et un atome d'azote en substitution à l'oxygène ($\text{Zn}_i\text{-N}_o$), et le mode additionnel 510 cm^{-1} au complexe associant un atome de zinc en interstitiel avec un atome d'oxygène en interstitiel ($\text{Zn}_i\text{-O}_i$). Récemment, l'équipe de Nickel a refait des nouveaux calculs [Glu13], en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), et ils ont suggéré que le mode I_1 ne peut correspondre qu'à un complexe de clusters de zinc en interstitiels ($\text{Zn}_i\text{-Zn}_i$). En ce qui concerne le GEMaC, on note qu'il faut nécessairement la présence d'une impureté ou d'un dopant dans la croissance de ZnO pour obtenir ces modes additionnels. Ceci est suggéré par l'étude des nanofils de ZnO non dopés intentionnellement que nous avons réalisé sur le bâti 'Ouri' avec deux précurseurs de zinc différents (section 3-2 du chapitre 3) : le DMZn-TEN (contenant de l'azote) et le DEZn (n'en contenant pas). A conditions de croissance équivalentes, les modes additionnels Raman ne sont présents qu'avec le DMZn-TEN.

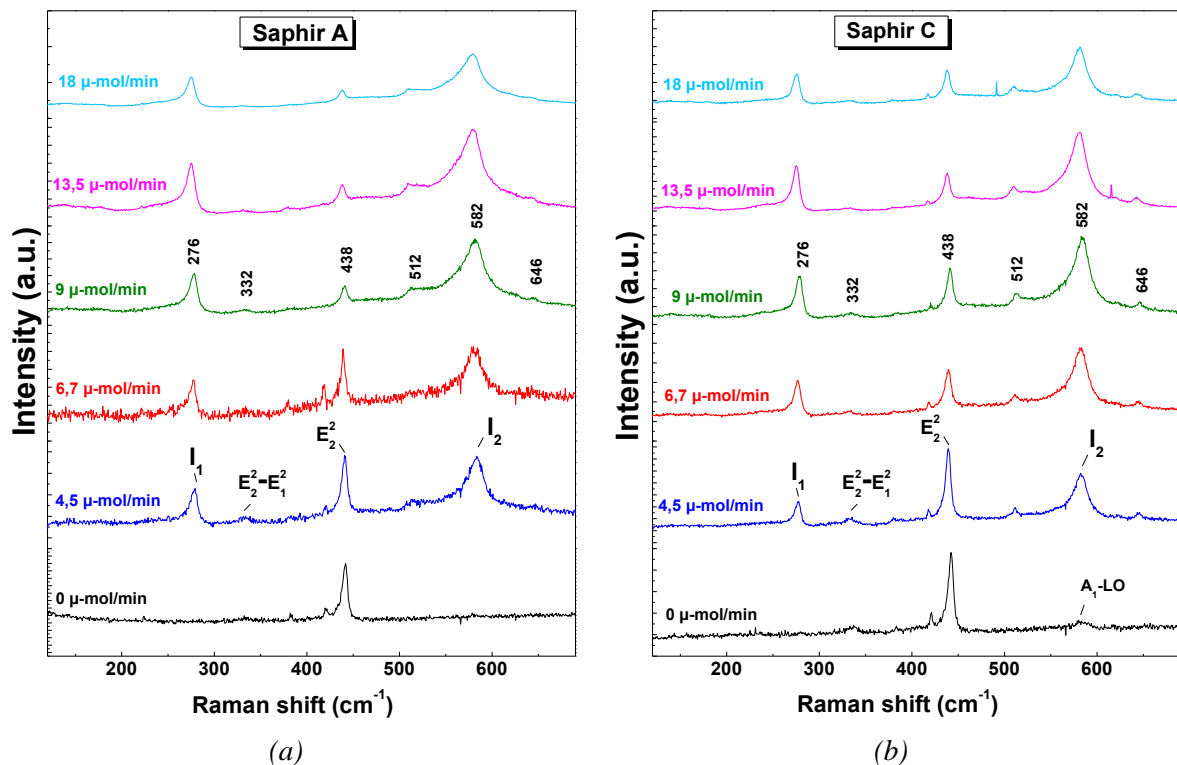


Figure 5.3.1 : Spectres Raman des nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur : (a) saphir A (b) saphir C.

Dans la suite de notre étude, nous allons vérifier si les modes I_1 et I_2 sont sensibles à la présence d'azote dans notre matrice de ZnO. Sur la figure 5.3.2, nous avons reporté, pour les croissances

faites sur les deux substrats de saphir A et saphir C, le rapport de l'intensité normalisé des modes I_1 et I_2 par rapport au mode E_2^2 de ZnO en fonction du flux d'ammoniac (NH_3). On constate une évolution croissante de ces rapports en fonction de la quantité d'azote envoyé dans le réacteur, ce qui confirme que l'azote s'incorpore proportionnellement aux flux de NH_3 . Cette évolution linéaire a déjà été observée par A. Souissi et col. [Sou13].

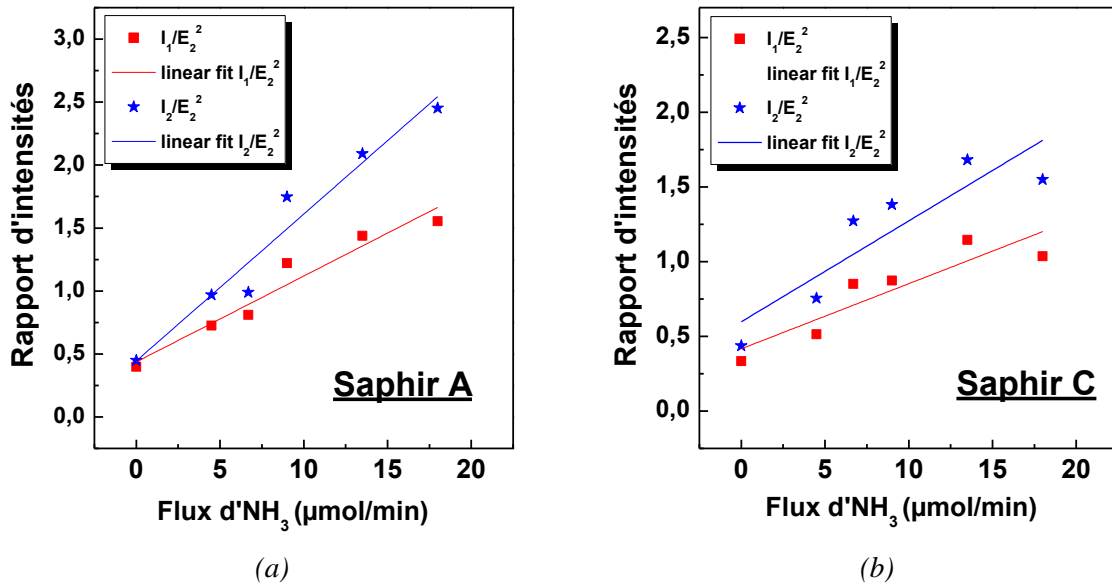


Figure 5.3.2 : Evolution du rapport d'intensités entre les modes Raman additionnels (I_1 et I_2) et le mode propre de ZnO (E_2^2) en fonction du flux de NH_3 pour les nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur : (a) saphir A (b) saphir C.

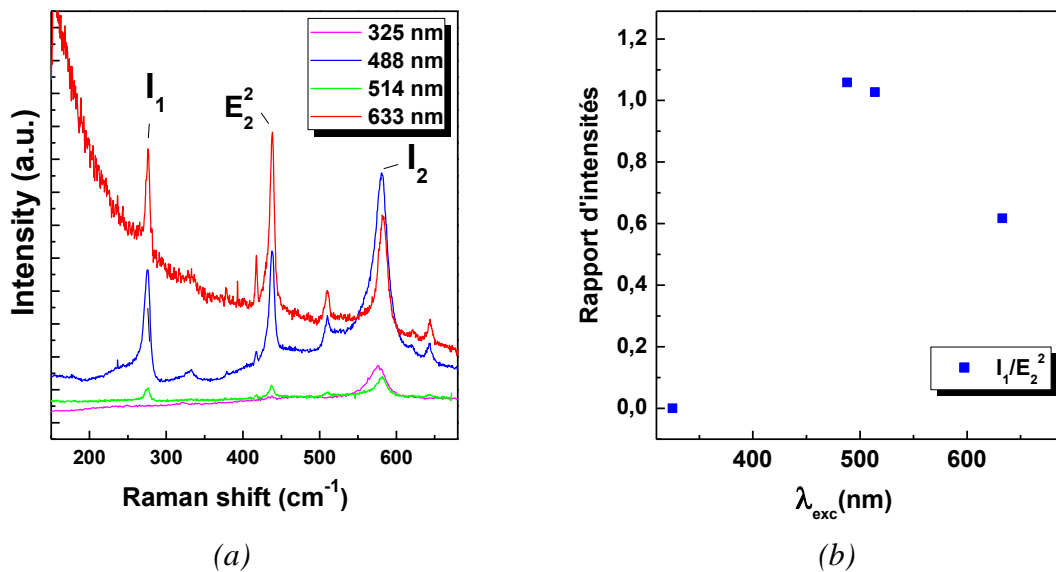


Figure 5.3.3 : (a) Spectres Raman des nanofils de ZnO dopés azote ($9 \mu\text{mol/min}$) élaborés sur saphir C en fonction de la longueur d'onde excitatrice λ (b) Rapports d'intensités entre le mode I_1 et le mode propre du ZnO E_2^2 en fonction de λ .

Comme la taille du spot laser est de l'ordre de 2 μm , les mesures effectuées sur les échantillons de nanofils élaborés sur un substrat ZnO n'ont pas pu nous donner des informations précises sur une éventuelle présence d'azote dans les fils car les nanofils étaient assez dispersés et le signal collecté provenait majoritairement du substrat ZnO.

D'autre part, nous avons effectué une analyse de diffusion Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice λ_{exc} sur l'échantillon de nanofils de ZnO élaboré sur saphir C avec un flux de 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (figure 5.3.3.a). Le résultat obtenu montre que le rapport d'intensité entre le mode additionnel I_1 et le mode E_2^2 du ZnO est sensible à la longueur d'onde excitatrice λ_{exc} (figure 5.3.3.b). Donc, on peut supposer que le mode I_1 est un mode du ZnO qui résonne à une énergie un peu plus faible que celle du gap (3.37 eV).

5-3.1.2 Analyse en Photoluminescence

Nous avons ensuite effectué une analyse en photoluminescence collective de ces échantillons de nanofils dopés azote pour les différents flux d'ammoniac (NH_3) utilisés (figure 5.3.4). Les résultats obtenus montrent que tous les spectres PL sont dominés par les recombinaisons d'excitons liés à des impuretés de type donneur ($D^\circ X$) à une énergie voisine de 3.36 eV. Ceci indique que tous les échantillons sont sans doute de type n. La raie Y (3.333 eV) ainsi que la raie de défauts (3.308 eV) sont peu observables sur les échantillons non dopés et dopés élaborés sur saphir A, alors qu'elles le sont plus nettement sur ceux élaborés sur saphir C. Ceci peut s'expliquer par la nature de la couche de mouillage des échantillons produits sur saphir C qui est essentiellement dominée par des murets dont l'émission PL se rapproche d'un ZnO massif et où ces deux raies sont quasiment absentes du spectre. Pour les spectres des échantillons dopés, on constate l'apparition d'une bande de recombinaison de paires donneur-accepteur (DAP) autour de 3.24 eV pour les nanofils faits sur saphir A (figure 5.3.4.a) et autour de 3.22 eV pour le cas des nanofils produits sur saphir C (figure 5.3.4.b). Ces bandes DAP sont suivies par leurs répliques phonons LO dont l'écart énergétique avoisine les 70 meV. On remarque que l'intensité de cette bande DAP devient plus intense et que son énergie augmente quand le flux de NH_3 augmente. Vu que cette bande DAP n'apparaît pas dans le spectre de nos échantillons non dopés, on peut considérer que sa présence, dans les spectres PL des échantillons dopés, est liée à l'incorporation d'impuretés de type accepteur (due à l'azote) dans les nanofils de ZnO [Sou13]. Dans la littérature, l'énergie de cette bande DAP est souvent comprise entre 3.22 et 3.24 eV [Tho01, Loo02, Mey05, Xio05, Sti08] et elle apparaît aussi dans les spectres PL de ZnO dopés avec d'autres éléments comme l'arsenic [Fan09], le phosphore [Hwa05] ou l'antimoine [Zan08].

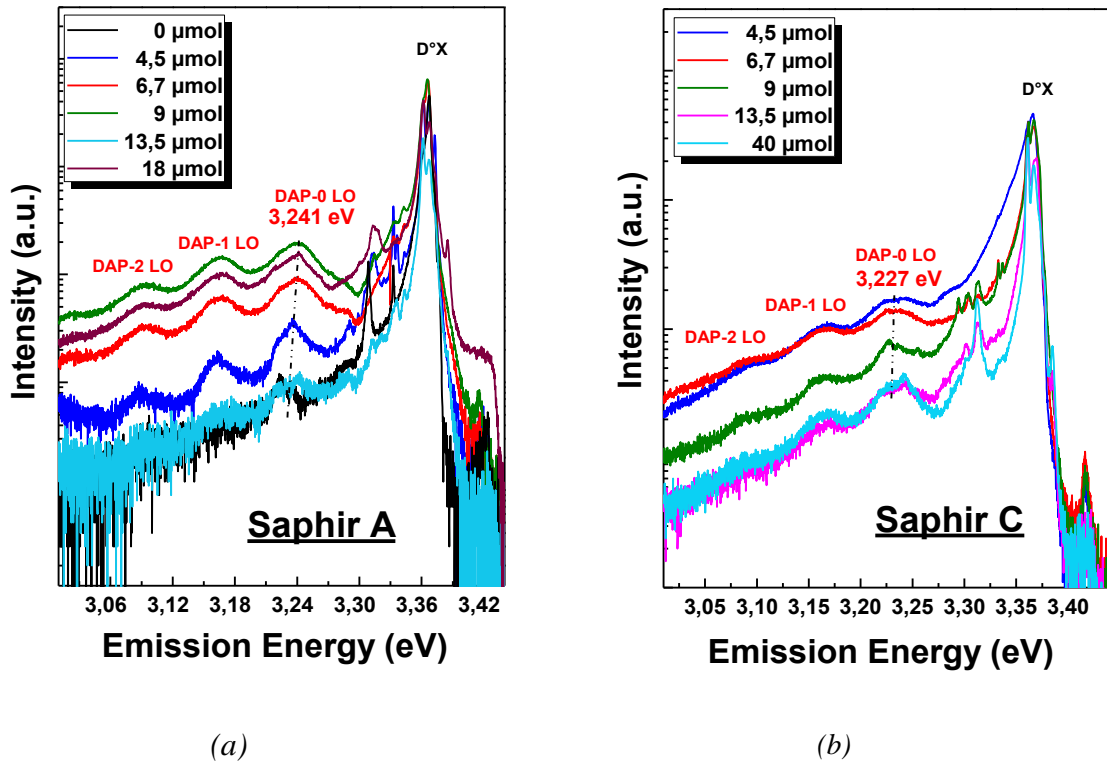


Figure 5.3.4 : Spectres PL ($T = 5\text{ K}$; $P = 10\text{ mW}$) des échantillons de nanofils de ZnO dopés azote élaborés sur différents substrats : (a) saphir A (b) saphir C.

5-3.2 Propriétés optiques de nanofils uniques

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques (Raman et PL) de nanofils uniques pour confirmer la présence d'azote dans le fil (et ainsi exclure la couche de mouillage) et les résultats obtenus en mesures collectives. Pour cela, nous avons gratté et dispersé quelques nanofils (issus de chaque croissance) sur un substrat de saphir (figure 5.3.5).

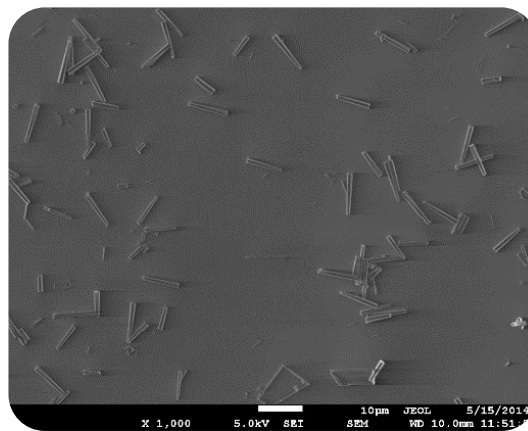


Figure 5.3.5 : Images MEB des nanofils de ZnO dopés azote ($40\text{ }\mu\text{mol/min}$) dispersé sur un substrat de saphir.

5-3.2.1 Analyse micro-Raman

La figure 5.3.6 présente les spectres Raman le long d'un nanofil isolé dopé azote (18 $\mu\text{mol}/\text{min}$) et élaboré sur les différents substrats (saphir A, saphir C et ZnO). On peut y apercevoir le mode propre du ZnO (E_2^2) à 438 cm^{-1} , les modes additionnels à $276\text{ (I}_1\text{)}$, 512 , $582\text{ (I}_2\text{)}$ et 646 cm^{-1} , ainsi que les modes E_{1g} (379 cm^{-1}) et A_{1g} (417 cm^{-1}) du substrat saphir utilisé [Jia89].

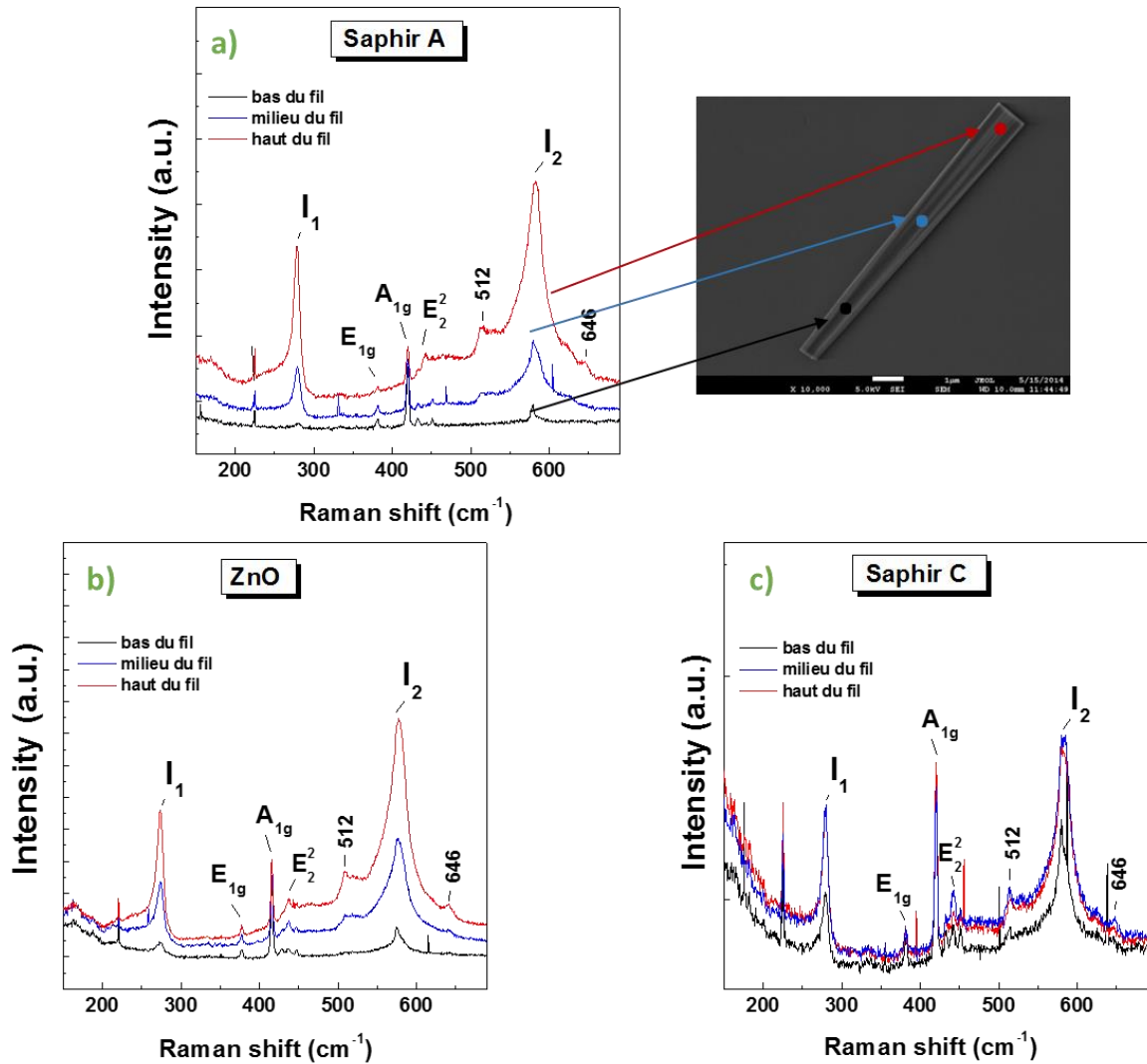


Figure 5.3.6 : Spectres de micro-Raman d'un nanofils de ZnO dopés azote à $18\ \mu\text{mol}/\text{min}$ élaboré sur différents substrats : (a) saphir A (b) ZnO (c) saphir C.

On peut constater que les modes additionnels I_1 et I_2 , relatifs à la présence d'azote dans les nanofils de ZnO, sont plus intenses en haut du fil qu'en bas du fil pour tous les échantillons étudiés. Ceci indique probablement qu'il y a une quantité d'azote plus importante au sommet des fils qui peut justifier leurs formes conique. Par contre, on remarque aussi que l'intensité du

mode E_2^2 du ZnO est beaucoup moins intense par rapport aux modes additionnels (I_1 et I_2) dans ces mesures Raman sur nanofil unique que dans les mesures des nanofils en collectifs (figure 5.3.1). Ceci n'est pas lié à l'azote, mais plutôt il est dû aux règles de sélection des modes actifs Raman du ZnO qui font que ce mode E_2^2 n'est pas actif dans cette configuration de mesure $x(yy)\bar{x}$ [Arg69] où les fils sont couchés.

5-3.2.2 Analyse en micro-photoluminescence

Une analyse de micro-photoluminescence (μ -PL) a été réalisée sur des fils uniques (dopés et non dopés) issus des différents substrats de croissance (figure 5.3.7). Le bord de bande du spectre du nanofil non dopé (figure 5.3.7.a) est dominé par la raie I_9 à 3.359 eV qui a été associée dans la littérature à un exciton lié à un donneur (indium) [Mey04]. Cette émission est suivie de ses deux répliques phonons à 3.286 eV et 3.215 eV. Dans ce spectre, on y observe aussi une petite contribution de l'exciton de surface SX à 3.366 eV et la contribution de la raie de défauts à 3.307 eV. Pour les spectres des fils dopés, le bord de bande reste dominé par la bande I_9 liée aux impuretés et qui se déplace en énergie de quelques meV (entre 3.354 et 3.359 eV). Ce déplacement peut être dû à un effet de surface qui a été déjà observé par C-W. Chen et col. [Che06]. Par contre, à partir d'un flux d'ammoniac égal à 6,7 μ mol/min, le bord de bande des spectres PL, correspondants aux fils issues des croissances sur saphir A et ZnO (figure 5.3.7.a et b), présente l'émission d'une nouvelle raie à 3.353 eV qui est attribué à un exciton lié à un donneur D^0X (noté I_{10}) par Meyer et col. [Mey04] dont l'origine est encore inconnue, mais elle est aussi associée à un exciton lié à un accepteur A^0X par Teke et col. [Tek04]. L'émission des raies excitoniques dans cette région du bord de bande (entre 3.348 et 3.359 eV) reste encore un sujet de discussion. En effet, Look et col. [Loo02] ont mentionné l'émission de deux A^0X , une à 3.3568 eV suivie d'une deuxième à 3.318 eV, pour des couches de ZnO dopées azote qui ont été réalisées par MBE. Hwang et col. [Hwa05] ont attribué la raie 3.355 eV à une A^0X pour un film de ZnO dopé phosphore obtenu par pulvérisation RF. Aussi, Ryu et col. [Ryu03] ont observé, pour des films de ZnO dopé arsenic fait par HBD (Hybrid Beam Deposition), une bande A^0X à 3.359 eV qui se déplace en énergie jusqu'à 3.348 eV lorsqu'ils augmentent la concentration du dopant (As). Alors que Lee et col. [Lee04 (2)] ont rapporté l'émission d'une A^0X à 3.358 eV pour des nanofils de ZnO élaborés par MOCVD puis dopés arsenic par un recuit ex-situ.

Cependant, sur nos spectres PL de nanofils dopés, on peut identifier l'émission de l'exciton libre du 2nd ordre A_2 à 3.417 eV, l'émission des raies I_4 (3.3626 eV) et I_c (3.3638 eV) relatives à la présence d'hydrogène et les raies I_6 (3.3606 eV) et I_{0a} (3.3717 eV) correspondant

respectivement aux excitons liés à l'aluminium [Mey10]. On observe aussi une bande à 3.316 eV qui se déplace énergie de quelques meV d'un fil à un à un autre (entre 3.314 et 3.321 eV). Cette bande peut correspondre à la raie 3.31 eV qui est souvent observée lors du dopage de ZnO et qui a été attribué, par Thonke et Schirra [Tho01, Sch08], à une transition électron-accepteur (e,A) lié aux défauts structuraux (fautes d'empilements). Cette raie peut correspondre aussi à la raie de défauts souvent observée à 3.307 eV ou bien la réplique phonon de l'exciton libre FX_A (A_L) à 3.377 eV.

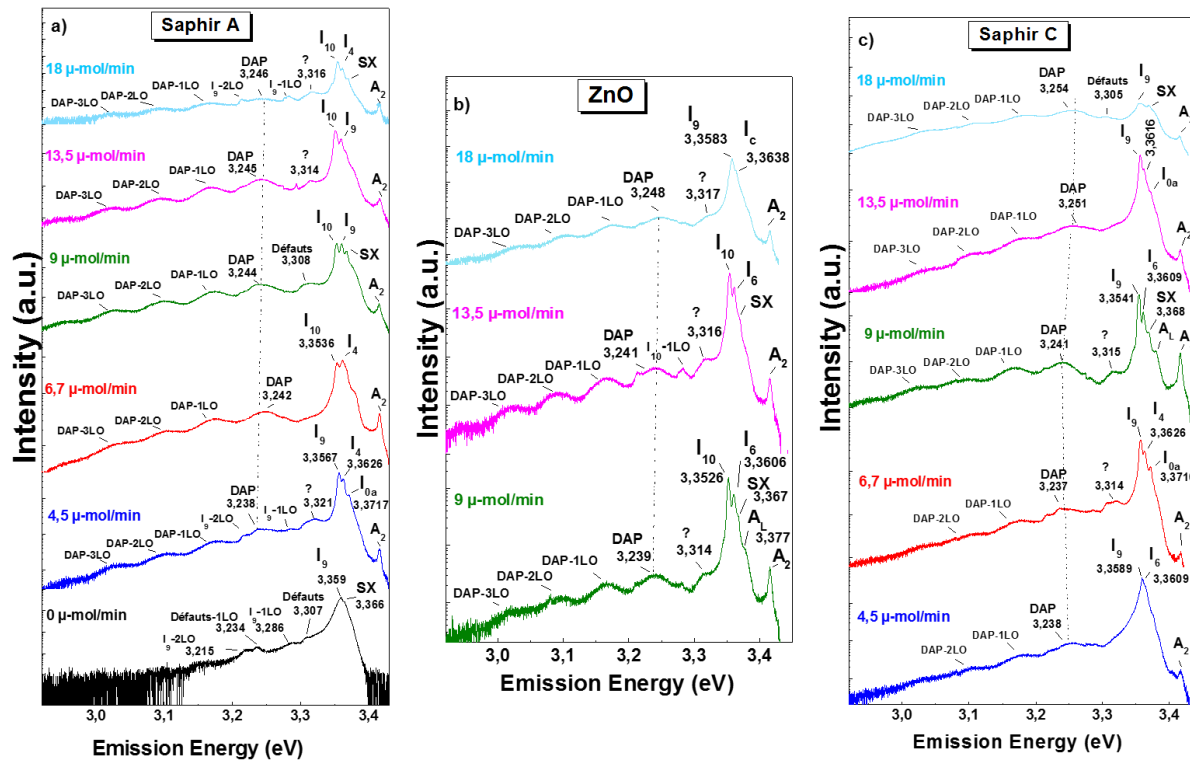


Figure 5.3.7 : Spectres de micro-PL ($T = 5 K$; $P = 10 mW$) des nanofils de ZnO dopés azote élaborés différents substrats : (a) saphir A (b) saphir C.

A plus basse énergie, on observe l'apparition d'une bande large autour de 3.24 eV que nous avons associé à la recombinaison de paires donneurs-accepteurs (DAP). Cette bande est suivie de ses trois répliques phonons LO avec un écart de 70 meV et elle apparaît sur tous les spectres de nanofils dopés. On remarque aussi que la bande DAP se déplace vers les hautes énergies lorsque la quantité d'ammoniac augmente dans les fils, et son énergie atteint 3.254 eV sur un nanofil dopé azote (à 18 $\mu\text{mol}/\text{min}$) issu de l'échantillon élaboré sur saphir C. La présence des DAP, dans ces spectres de micro-PL, confirme la présence d'accepteurs dans les nanofils de ZnO élaborés sur les différents substrats.

Par ailleurs, pour vérifier et confirmer la nature de la bande DAP, nous avons effectué une étude de micro-PL en fonction de la puissance d'excitation du laser (entre 0.01 et 10 mW) sur deux nanofils dopés azote (à 9 $\mu\text{mol}/\text{min}$) issus de deux substrats différents (saphir A et ZnO). Les résultats obtenus (figure 5.3.8) montrent que plus la puissance d'excitation est importante, plus la bande DAP se déplace vers les hautes énergies, de 3.226 eV à 0.01 mW jusqu'à 3.245 eV à 10 mW pour le fil issu du substrat saphir A et de 3.227 eV à 0.01 mW jusqu'à 3.242 eV pour le fil issu du substrat ZnO. Ces shifts de 19 meV (figure 5.3.8.a) et de 15 meV (figure 5.3.8.b) confirment bien l'émission d'une bande DAP vue que lorsqu'on augmente la puissance d'excitation, le nombre de porteurs photo-excités va augmenter. Ceci va saturer les paires donneur-accepteurs éloignées et va réduire la distance moyenne r_{AD} entre donneurs et accepteurs. Ainsi, l'énergie de la transition DAP va augmenter par le terme coulombien de la relation suivante :

$$E_{DAP} = E_g + E_D - E_A + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AD}} \right) \quad \text{avec} \quad r_{AD} = \left(\frac{4\pi}{3N_{AD}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.3.1)$$

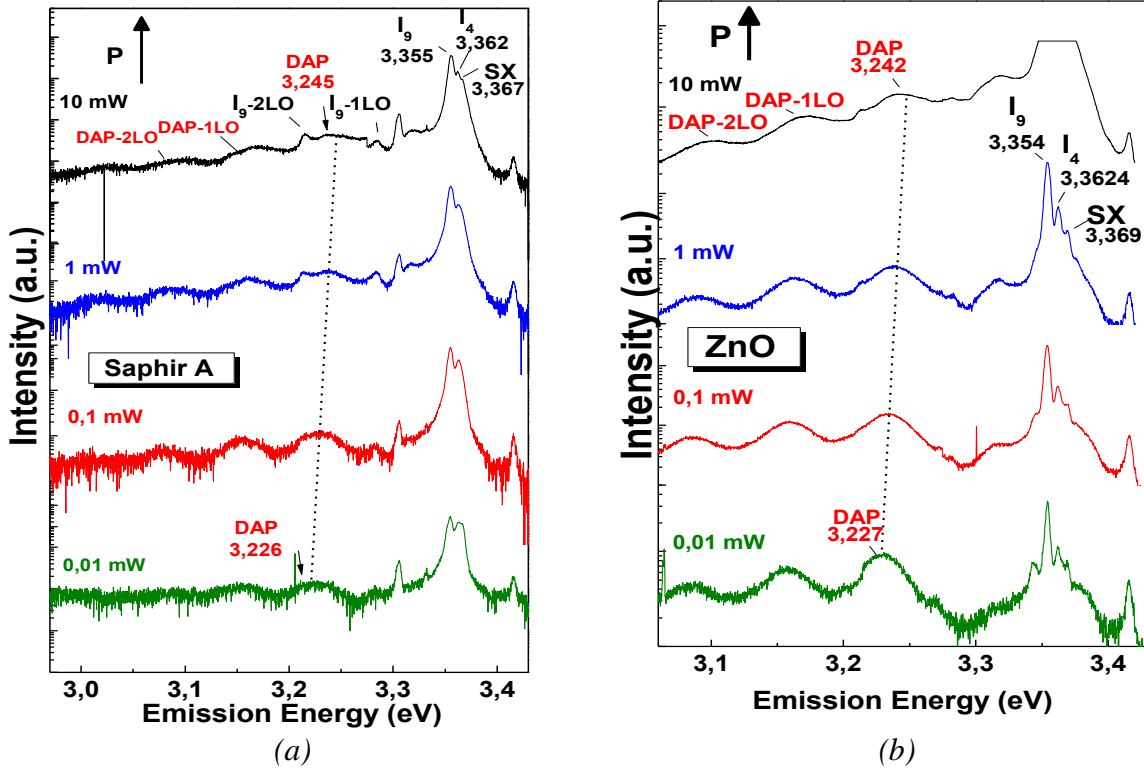


Figure 5.3.8 : Spectres de micro-PL (5 K) en puissance d'excitation variable des échantillons de nanofils de ZnO dopés azote à 9 $\mu\text{-mol}/\text{min}$ et élaborés sur différents substrats : (a) saphir A (b) ZnO.

Les résultats obtenus (figure 5.3.10) ne montre pas l'apparition d'une telle transition (e,A). Cependant, on constate que, lorsque la température augmente, la bande DAP et les raies excitoniques observées au bord de bande (I_9 , I_6 , I_4 et A_T) se déplacent vers les basses énergies et évoluent ainsi selon la loi de Varshni relative à la variation classique du gap en fonction de la température (équation 1.1.1).

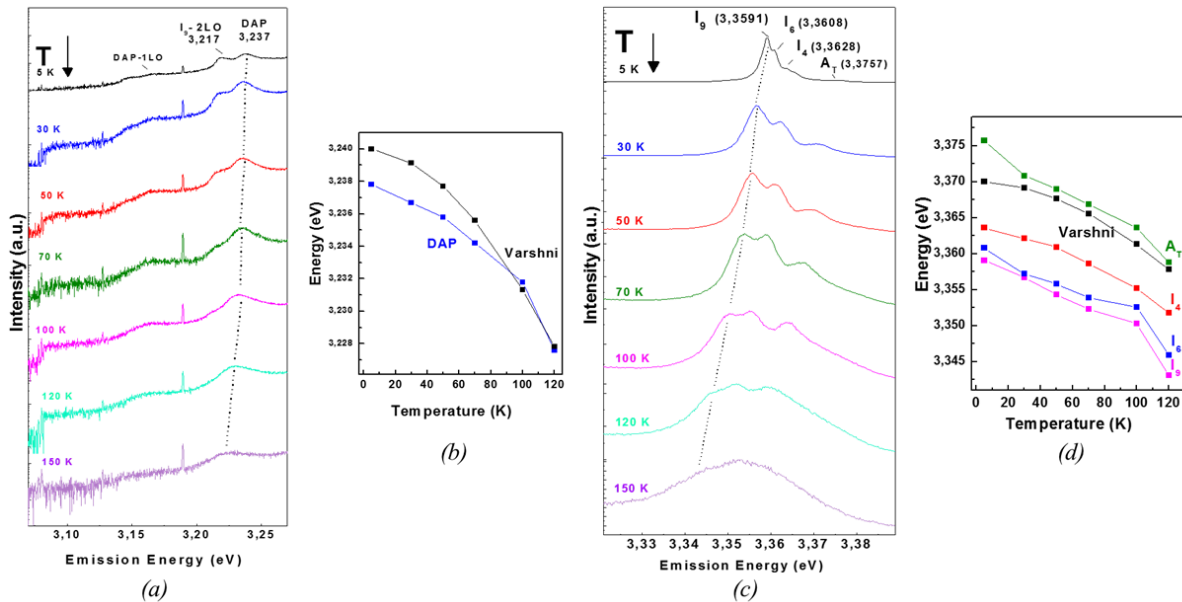


Figure 5.3.10 : Spectres de micro-PL en fonction de la température ($P = 10$ mW) d'un nanofil de ZnO dopés azote (à $9 \mu\text{-mol/min}$) et élaborés sur un substrat de saphir A : (a) basse énergie (c) bord de bande. Et évolution des énergies des pics de micro-PL en fonction de la température: (c) DAP (d) autres pics excitoniques.

5-4 Propriétés électriques de nanofils uniques

Au vu des résultats optiques obtenus qui confirment la présence de l'azote dans les nanofils de ZnO en tant qu'impureté de type accepteur, nous avons voulu vérifier la conduction de nos nanofils, et voir si l'azote est réellement activé électriquement. Pour cela, quelques mesures électriques, de type transistor à effet de champ FET (Field Effect Transistor), ont été effectuées sur ces nanofils dopés azote par Fabrice Donatini de l'Institut Néel à Grenoble dans le cadre du projet MADFIZ. Cette mesure consiste à placer un nanofil aux bords de deux électrodes (source et drain) déposées sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde. Le nanofil jouera le rôle d'un canal de conduction. Ainsi, une tension de grille peut être appliquée sous le nanofil (figure 5.4.1).

Les mesures électriques ont été réalisées sur des nanofils de différents diamètres issus de l'échantillon élaboré sur un substrat de saphir A et dopé azote à 6,7 $\mu\text{mol}/\text{min}$. Les caractéristiques I(V) obtenus sont représentés sur la figure 5.4.2.

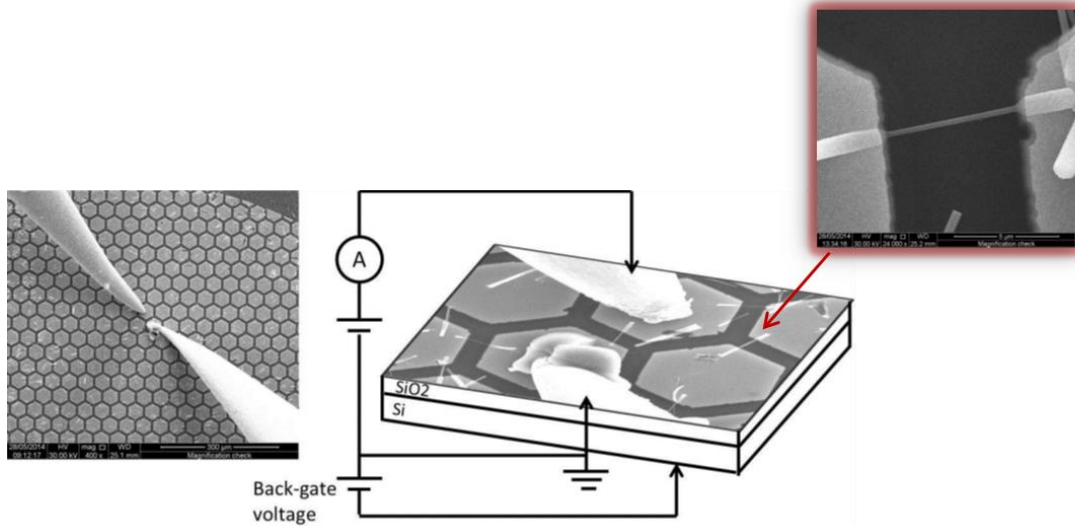


Figure 5.4.1 : Dispositif de mesures électriques d'un nanofil par transistor à effet de champ (Institut Néel).

Les résultats obtenus (figure 5.4.2), montrent une conduction de type 'n' de nos nanofils à savoir que lorsque la tension de polarisation augmente, le courant traversant le canal-nanofil augmente. Les porteurs de charge sont donc des électrons (le courant devrait diminuer si le nanofil était dopé p, avec des porteurs de type trous). Cette conduction de type 'n' peut s'expliquer par une concentration d'électron résiduelle assez élevée ($\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) mesurés déjà dans les nanofils de ZnO non dopés.

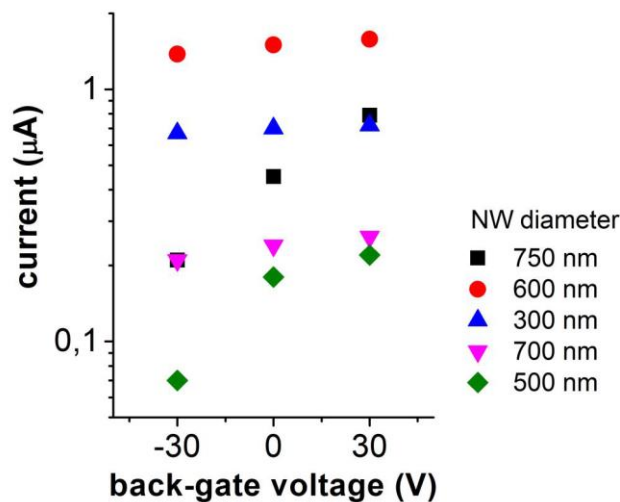


Figure 5.4.2 : Mesures électriques I(V) de type FET sur plusieurs nanofils de différents diamètres issues de l'échantillon élaboré sur saphir A et dopé azote à 6,7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (Institut Néel).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'influence de l'ammoniac sur la morphologie des nanofils de ZnO élaborés sur les différents substrats de croissance (saphir A, saphir C et ZnO). Nous avons constaté que la présence d'une certaine quantité d'azote dans la matrice de ZnO peut modifier la structure en facette des nanofils tout en jouant sur la vitesse de croissance ainsi que l'énergie de formation des plans M (1010) et A (1120). La mesure de sonde atomique nous a permis d'identifier la présence d'azote dans les nanofils avec une concentration d'atomes comprise entre 1.0×10^{20} et 3.5×10^{20} at.cm⁻³. Les mesures par spectroscopie Raman ont révélé l'apparition de pics supplémentaires associés à l'incorporation de l'azote dans les nanofils. L'intensité de ces pics est proportionnelle à la quantité d'azote présente dans les nanofils. Les mêmes mesures, réalisées en micro-Raman, sur des fils uniques, indiquent que la répartition de l'azote n'est pas homogène le long du fil et qu'il s'est plus incorporé au sommet des nanofils. Ce constat a été aussi observé dans l'étude en micro-PL où la transition de paires donneurs-accepteurs (DAP), relative à la présence d'impureté lié à l'azote dans le nanofil, apparait avec une énergie et une intensité plus importante en haut des fils. Cependant, les quelques mesures électriques effectuées jusqu'à présent sur des nanofils uniques, révèlent une conduction de type 'n' qui indique que l'azote n'est pas totalement actif dans les fils et/ou qu'il est dominé par une concentration d'électrons résiduelle assez élevée due éventuellement à l'aluminium provenant du saphir. On peut espérer que cette concentration résiduelle soit moins importante sur les nanofils issu de la croissance réalisée sur un substrat de ZnO et que les mesures électriques ultérieures sur ces fils peuvent aboutir à une conduction de type 'p'.

Conclusion et perspectives

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse représentent une contribution à la thématique du dopage des nanofils semi-conducteurs, avec le cas particulier de l'oxyde de zinc. L'objectif principal de ce travail était de mettre en place des procédés originaux qui permettent de contourner le verrou actuel de ZnO qui est le dopage de type p, condition nécessaire à la réalisation de dispositifs optoélectronique émettant dans l'UV. Surtout, nous avons mené cette étude sur des nanofils de ZnO, qui sont des nanostructures unidimensionnelles parfaitement cristallisées, en pensant améliorer ainsi les possibilités d'introduire des accepteurs.

Tout d'abord, dans le cadre de l'optimisation des conditions de croissance des nanofils de ZnO non dopés destinés aux études du dopage ex-situ (bâti Ouri), nous avons montré que le choix du précurseur organométallique du zinc pouvait influencer la réponse optique de nos échantillons. En effet, lorsqu'on utilise le diméthylzinc-triéthylamine (DMZn : TEN) comme source de zinc, nous observons l'apparition des modes additionnels en spectroscopie Raman et d'une paire donneur-accepteur (DAP) en spectroscopie de photoluminescence qui confirment la présence de l'azote dans les nanofils non intentionnellement dopés. Ceci n'est pas le cas lorsque les fils non dopés sont élaborés en utilisant le diéthylzinc (DEZn) comme précurseur de zinc.

Maintenant en ce qui concerne les essais de dopage ex-situ des nanofils de ZnO en utilisant différentes sources dopantes (arsenic, phosphore et antimoine), les images MEB montrent que ce traitement thermique dégrade les fils à partir d'une température de recuit avoisinant les 650 °C. Les mesures optiques ne montrent ni la présence des modes additionnels dans les spectres Raman ni la signature d'une bande DAP dans les spectres PL de ces fils, ce qui indique l'absence d'une impureté dopante dans la matrice du ZnO. L'analyse chimique de nos échantillons (nano-Auger, EDX et SIMS) révèlent la présence des dopants en surface. Donc, à travers ce procédé de dopage, nous avons bien réussi à transporter les atomes dopants à la surface de nos échantillons mais sans pouvoir la faire diffuser dans les nanofils ou substrats de ZnO. Néanmoins, nous avons observé une nette amélioration des spectres PL des nanofils de ZnO dont la diffusion a été réalisée entre 580 °C et 620 °C en présence d'une source contenant du zinc (Zn_3As_2 ou Zn_3P_2).

Ensuite, l'étude réalisée sur le traitement de surface des nanofils de ZnO a confirmé l'effet du recuit sous zinc observé sur le bord de bande des spectres PL. De plus, les résultats

montrent une corrélation entre l'intensité PL du pic SX lié à l'exciton de surface et la composition chimique de la surface des nanofils où l'intensité de la contribution Zn(OH)_2 du spectre XPS (O_{1s}) ainsi que celle du pic SX diminue après le traitement thermique. Donc, le recuit des nanofils de ZnO sous atmosphère de zinc permet de retirer les hydroxydes (-OH) présents en surface des nanofils post-croissance et de reconstruire une surface propre des fils avec moins de défauts (lacunes de zinc, liaisons pendantes,...). L'originalité de ce travail repose sur le fait qu'en faisant un recuit préalable sous zinc, il est envisageable maintenant de réduire la densité d'impuretés résiduelles de type n dans les nanofils pour faciliter ensuite l'incorporation de dopants de type p électriquement actifs. Cependant, il s'avère que ce recuit sous zinc ramène aussi des défauts ponctuels en volume ou change la stœchiométrie des fils (photoluminescence visible en particulier la bande verte).

Par ailleurs, dans l'étude du dopage in-situ des nanofils de ZnO avec l'azote, les résultats étaient plus encourageants vu que les mesures de sonde atomique ont identifié la présence de l'azote avec une concentration comprise entre 1.0×10^{20} et 3.5×10^{20} at.cm^{-3} . La présence du dopant dans la matrice de ZnO a été confirmée par l'apparition des modes additionnels (275 et 580 cm^{-1}) en spectroscopie Raman et une large bande DAP (3.24 eV) en spectroscopie de photoluminescence pour tous les substrats étudiés. Les mesures optiques sur un fil unique (μ -Raman et μ -PL) ont révélé que l'azote ne s'est pas incorporé de façon homogène le long du fil. Ce dernier est plus présent au sommet des nanofils. De plus, l'analyse morphologique des nanofils a montré que l'incorporation d'une certaine quantité d'azote peut influencer la structure hexagonale des fils. Toutefois, une conduction de type 'n' a été retrouvée sur les quelques nanofils mesurés électriquement. Ceci, nous indique que l'azote est probablement partiellement actif mais qu'il est dominé par une concentration d'électrons résiduelle assez élevée dans les fils.

En somme, ce travail de thèse nous a permis de conclure qu'il est difficile d'obtenir un dopage de type p pour les nanofils de ZnO soit par traitement ex-situ ou soit par dopage in-situ (durant la croissance des fils). Nous avons montré que la première technique (dopage ex-situ) n'est pas adaptée à l'incorporation des dopants (As, P et Sb) dans la matrice de ZnO. En ce qui concerne la deuxième technique (dopage in-situ), il s'avère qu'on est peut-être limité par la technique MOCVD, à cause de la présence d'hydrogène (dopant de type n) dans nos échantillons qui est due au nettoyage permanent du réacteur après chaque expérience, et qui est aussi présent dans les précurseurs organométalliques. On est aussi limité par l'utilisation du saphir (Al_2O_3) comme substrat de dépôt, malgré les quelques avantages qu'il présente (isolant et bas coût), où l'aluminium (dopant de type n) issu de ce dernier peut diffuser durant la

croissance dans les nanofils de ZnO. Tout cela génère un excès de porteurs majoritaires de type n ($10^{17} < [n] \text{ (cm}^{-3}\text{)} < 10^{18}$) qui compenserait les porteurs minoritaires de type p (due à l'incorporation de l'azote) et limiterait l'obtention d'un dopage de type p. Il faut aussi envisager des phénomènes d'auto-compensation lors du dopage in situ, où l'on introduirait à la fois une impureté acceptrice et un défaut donneur dans la matrice de ZnO. De plus, d'après les récents calculs [Pet14], on conclue que pour ZnO l'énergie de formation des complexes ($N_{Zn}-V_{Zn}$, $N_{Zn}-2V_{Zn}$, etc ...) est plus faible que celle de la formation d'une impureté en substitution ; cependant, même si ces complexes sont formés dans la matrice, ces derniers présenteraient des niveaux accepteurs très profonds (1.53 eV avec l'azote).

Par ailleurs, on peut envisager d'autres stratégies de dopage que celles présentées dans ce manuscrit. Tout d'abord, pour contourner un dopage résiduel assez élevée de ZnO, il peut être intéressant d'utiliser la technique MBE pour l'élaboration de ZnO car des résultats récents ont montré l'obtention d'une concentration de dopage résiduel de type n de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} sur des couches minces de ZnO préparé par MBE [Tai11]. On peut aussi penser au dopage des alliages à base de ZnO (ZnMgO et ZnCdO) où un résultat prometteur a déjà été montré avec le dopage p de l'alliage ZnMgO : N [Nak10]. Ainsi, l'utilisation d'un alliage dopé p permettra à terme de fabriquer des dispositifs électroluminescent sans avoir recours à du ZnO de type p.

Bibliographie

A

- [Alb99] J. D. Albrecht, P. P. Ruden and al., J. Appl. Physics 86, 6864 (1999).
[Aok02] T. Aoki, Y. Shimizu and al., Phys. Stat. Solidi (b) 229, No. 2, 911 (2002).
[Arg69] C. A. Arguello, D. L. Rousseau and al., Physical Review 181 (3), 1351 (1969).

B

- [Ban03] K. H. Bang, D.K. Hwang and al. Appl. Surface Science 210, 177 (2003).
[Bar05] M. Barnes, K. Olson and al., Appl. Phys. Letters 86, 112112 (2005).
[Bis11] M. Biswas, Y. S. Jung and al., Physical Review B 83, 2353210 (2011).
[Boc14] A. Bocheux, I. C. Robin and al., J. Appl. Physics 115, 194302 (2014).
[Bom01] C. Boemare, T. Monteiro and al., Physica B 308, 985 (2001).
[Boo71] G. A. Bootsma and al., J. Cryst. Growth 10, 223 (1971).
[Bor08] T. M. Borseth, F. Tuomisto and al., Physical Review B 77, 045204 (2008).
[Bou09] C. Bougerol and al., Nanotechnology 18, 385306 (2007).
[Bun03] C. Bundesmann, N. Ashkenov and al., Appl. Phys. Letters 83 (10), 1974 (2003).

C

- [Call77] J. M. Calleja and M. Cardona, Physical Review B 16, 3753 (1977).
[Cla14] Class Phys. Roy. Swe. Academy of Sciences, *'Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light source'*, Scien. Back. Nobel Prize in Physics 2014 (2014).
[Cha11] A. Chavanne, *Heteroépitaxie du diamant sur iridium*, Thèse de doctorat, Université de Versailles St Quentin en Yvelines (2011).
[Che05] S. J. Chen, Y. C. Liu and al., Journal of Crystal Growth 285, 24 (2005).
[Che06] C-W. Chen, K-H. Chen and al., Appl. Phys. Letters 88, 241905 (2006).
[Cos04] C. Coskun, D.C. Look and al., Semicond. Sci. Technology 19, 752 (2004).
[Cus07] R. Cusco, E. A. Llado, and al., Physical Review B 75, 165202 (2007).

D

- [Dam66] T. C. Damen, Physical Review 142, Num. 2 (1966).
[Dan08] J. K. Dangbegnon, K. T. Roro and al., Phys. Status Solidi A 205, 155 (2008).
[Dan11] J. K. Dangbegnon and al., Journal of Luminescence 131, 2457 (2011).
[Dic05] K. A. Dick and al., Nano Letters 5, 761 (2005).
[Die00] T. Dietl, H. Ohno and al., Science 287, 1019 (2000).
[Din69] R. Dingle, Physical Review Letters 23 (11), 579 (1969).
[Duc14] J. Duchoslav, R. Steinberger and al., Corrosion Science 82, 356 (2014).

E

[Ema97] N. W. Emanetoglu and al., IEEE Ult. Sym. Proceeding 1, 195 (1997).

F

[Fan04] Z. Fang, Y. Wang and al., Optical Materials 26, 239 (2004).

[Fan09] J. C. Fan, C. Y. Zhu and al., J. Appl. Physics 106, 073709 (2009).

[Fan13] J.C. Fan, K.M. Sreekanth and al., Progress in Materials Science 58, 874 (2013).

[Fri07] F. Friedrich and N. H. Nickel, Appl. Phys. Letters 91, 111903 (2007).

[Fri09] F. Friedrich, M. A. Gluba and N. H. Nickel, Appl. Phys. Letters 95, 141903 (2009).

G

[Glu13] M. A. Gluba, N. H. Nickel and N. Karpensky, Physical Review B 88, 245201 (2013).

[Gor00] G. Gordon, MRS Bulletin 25, 52 (2000).

[Guo07] W. Guo, A. Allenic and al., Appl. Phys. Letters 90, 242108 (2007).

H

[Han11] N. Haneche, *Etudes optiques de ZnO et des solutions solides $Zn_{(1-x)}Mg_xO$ et $Zn_{(1-x)}Cd_xO$; conception de nanostructures et dopage de type p*, Thèse de doctorat, Université de Versailles St Quentin en Yvelines (2011).

[Heo02] Y. W. Heo, V. Varadarajan and al., Appl. Phys. Letters 81 (16), 3046 (2002).

[Heo03] Y.W. Heo, S. J. Park and al., Appl. Phys. Letters 83, 1128 (2003).

[Hwa05] D-K. Hwang, H-S. Kim and al., Appl. Phys. Letters 86, 151917 (2005).

J

[Jab14] S. Jabri, H. Souissi and al., J. Raman Spectroscopy, DOI 10.1002/jrs.4617 (2014).

[Jag06] C. Jagadish, S. J. Pearton and al., Zinc Oxide Bulk, Thin films and nanostructures, Elsevier (2006).

[Jan09] A. Janotti and C.G. Van de Walle, Rep. on Progress in Physics, 72, 126501 (2009).

[Jel98] G.E. Jellison and L. A. Boatner, Physical Review B 58, 3586 (1998).

[Jia89] W. Jia and W. M. Yen, J. Raman Spectroscopy 20, 785 (1989).

K

[Kab13] S. Käbisch, M. A. Gluba and al., Appl. Phys. Letters 103, 103106 (2013).

[Kas02] A. Kaschner, U. Haboeck and al., Appl. Phys. Letters 80, 1909 (2002).

[Ker07] L. L. Kerr, X. Li and al., Thin Solid Films 515, 5282 (2007).

[Kim03] K. Kim, K. Hwang, J. Park and al. Appl. Phys. Letters 83, 63 (2003).

- [Kim07] K. C. Kim, E. K. Kim and al., *Superlattices and Microstructures* 42, 246 (2007).
- [Kim11] J. Y. Kim, J. W. Cho and al., *Materials Letters* 65 (8), 1161 (2011).
- [Kit06] K. R. Kittilstved and D. R. Gamelin, *J. Appl. Physics* 99, 08M112 (2006).
- [Kob83] A. Kobayashi, O. F. Sankey and al., *Physical Review B* 28 (2), 946 (1983).
- [Koh00] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and al., *Physical Review B* 61, 15019 (2000).
- [Kue13] S. Kuehn, S. Friede and al., *Applied Physics Letters*, 92, 011103 (2013).

L

- [Lam02] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina and al., *Physical Review B* 65, 075207 (2002).
- [Lam13] W. R. L. Lambrecht and A. Boonchun, *Physical Review B* 87, 195207 (2013).
- [Lan09] O. Lancry, *Etude par microspectrométrie Raman de matériaux et de composants microélectroniques à base de semi-conducteurs III-V grand gap*, Thèse de doctorat, Université de Lille1 (2009).
- [Lan60] J. J. Lander, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15, 324 (1960).
- [Lau12] S. Lautenschlaeger, S. Eisermann and al., *Physical Review B* 85, 235204 (2012).
- [Lee04 (1)] W. Lee, M. C. Jeong and J. M. Myoung, *Acta Mater.* 52, 3949 (2004).
- [Lee04 (2)] W. Lee, M. C. Jeong and J. M. Myoung, *Appl. Phys. Lett.* 85 (25), 6167 (2004).
- [Lee05] W. Lee, M. C. Jeong and al., *I. Phys. Publ. Nanotechnology* 16, 764 (2005).
- [Lee06 (1)] W.J. Lee, J. Kang, and K. J. Chang, *Physical Review B* 73, 024117 (2006).
- [Lee06 (2)] E. Lee and K. Chang, *Physica B*, 376, 707 (2006).
- [Lei03] F. Leiter, H. Alves and al., *Physica B* 340-342, 201 (2003).
- [Lim04] S. Limpijumng, S.B. Zhang and al., *Phys. Rev. Lett.* 92, 155504 (2004).
- [Lim08] W. Lim, V. Craciun and al., *Applied Surface Science* 254, 2396 (2008).
- [Liu12] L. Liu, J.L. Xu and al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 215501 (2012).
- [Liu92] M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *Journal of Luminescence* 54, 35 (1992).
- [Loo01] D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* 80, 383 (2001).
- [Loo02] D. C. Look, D. C. Reynolds and al., *Appl. Phys. Letters* 81, 1830 (2002).
- [Loo05 (1)] D. C. Look, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S55-S61 (2005).
- [Loo05 (2)] D. Look, G. Farlow and al., *Physical Review Letters* 95, 225502 (2005).
- [Lou64] R. Loudon, *Advances in Physics* 13, 423 (1964).
- [Lu00] Y. F. Lu, H. Q. Ni and al., *J. Appl. Physics* 88, 498 (2000).
- [Lu06] J. G. Lu, *SPIE Newsroom*, 10.1117/2.1200604.0194 (2006).
- [Lyo09] J.L. Lyons, A. Janotti and al., *Appl. Phys. Letters* 95, 252105 (2009).

M

- [Man05] F. J. Manjon, B. Mari and al., *J. Appl. Physics* 97, 053516 (2005).
- [Mar11] P. Marotel, *Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [Mey04] B. K. Meyer, H. Alves and al., *Phys. Stat. Solidi (b)* 241, No. 2, 231 (2004).
- [Mey05] B. K. Meyer, J. Sann and al., *Semicond. Sci. Technol.* 20, S62 (2005).

- [Mey07 (1)] B. K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter and al., J. Appl. Phys. A 88, 119 (2007).
 [Mey07 (2)] B. K. Meyer, J. Sann and al., Physical Review B 76, 184120 (2007).
 [Mey10] B. K. Meyer, J. Sann and al., Physical Review B 82, 115207 (2010).
 [Mor02] C. Morhain, M. Teisseire and al., Phys. Stat. Solidi (b) 229, No. 2, 881 (2002).
 [Mor09] H. Morkoç and U. Özgür, Zinc oxide: fund., mat., and device Technology (2009).
 [Mor94] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao and al., J. Appl. Physics 76, 1363 (1994).
 [Mur12] P. Muret, D. Tainoff and al., Appl. Phys. Letters 101, 122104 (2012).

N

- [Nak10] K. Nakahara, S. Akasaka and al., Appl. Phys. Letters 97, 013501 (2010).

O

- [Oh06] B-Y. Oh, M-C. Jeong and al., J. Appl. Physics 99, 124505 (2006).
 [Ohk91] K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, J. Crystal Growth 111, 797 (1991).
 [Oht00] A. Ohtomo, H. Kimura and al., Journal of Crystal Growth 214, 284 (2000).
 [Ore00] B. O'Regan, D. T. Schwartz and al., Advanced Materials 12(17), 1263 (2000).
 [Ozg05] U. Özgür, Y. I. Alivov and al., J. Appl. Physics 98, 041301 (2005).

P

- [Par02] C. H. Park, S.B. Zhang and al., Physical Review B 66, 073202 (2002).
 [Par04] J. H. Park, M. G. Kim and al., Appl. Phys. Letters 84, 1338 (2004).
 [Par05] J. Y. Park, D. J. Lee and al., Nanotechnology 16, 2044 (2005).
 [Per11] G. Perillat-Merceroz, *Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
 [Pet08] J. Petersen, C. Brimont and al., J. Appl. Physics 104, 113539 (2008).
 [Pet14] G. Petretto, F. Bruneval, Physical Review Applied 1, 024005 (2014).
 [Pug08] D. E. Pugel, R. D. Vispute and al., Applied Surface Science 254, 2220 (2008).

R

- [Ram28] C. V. Raman and K. S. Krishnan, Nature 121, 501 (1928).
 [Res07] M. A. Reshchikov, H. Morkoç and al., Physica B 401-402, 358 (2007).
 [Reu04] F. Reuss, C. Krichner, P. Ziemann and al. J. Appl. Physics 95, 3385 (2004).
 [Rey13] J. G. Reynolds, C. L. Reynolds and al., Appl. Phys. Letters 102, 152114 (2013).
 [Ric08] J. P. Richters, T. Voss and al., Applied Physics Letters, 92, 011103 (2008).
 [Rom03] J.F. Rommeluere, L. Svob and al. , Appl. Phys. Letters 83 (2), 287 (2003).
 [Ryu03] Y. R. Ryu and T. S. Lee, Appl. Phys. Letters 83 (1), 87 (2003).

S

- [Sch08] M. Schirra, R. Schneider and al., *Physical Review B* 77, 125215 (2008).
 [Sha04] I. Shalish, H. Temkin and al., *Physical Review B* 69, 245401 (2004).
 [Sha07] C. X. Shan, Z. Liu and S. K. Hark, *J. Nanosci. Nanotech.* 7 (2), 700 (2007).
 [So 05] S. J. So and C. B. Park, *Journal of Crystal Growth* 285, 606 (2005).
 [Sou11] A. Souissi, A. Marzouki and al., *J. Raman Spectroscopy* 42, 1574 (2011).
 [Sou12] A. Souissi, *Elaboration et Caractérisation Structurales et Optiques des Nanofils de ZnO : Etude des Modes Normaux de Vibration par Spectroscopie Raman*, Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar (2012).
 [Sou13] A. Souissi, N. Haneche and al., *Journal of Luminescence* 136, 265 (2013).
 [Sti08] D. Stichtenoth, J. Durr and al., *J. Appl. Physics* 103, 083513 (2008).
 [Sun07] J. C. Sun, J. Z. Zhao and al., *Appl. Phys. Letters* 90, 121128 (2007).
 [Svo00] L. Svob, C. Thiandoume and al., *Appl. Phys. Letters* 76 (13), 1695 (2000).

T

- [Tai11] D. Taïnoff, M. Al-Khalfioui, and al., *Appl. Phys. Letters* 98, 131915 (2011).
 [Tek04] A. Teke, U. Ozgur and al., *Physical Review B* 70, 195207 (2004).
 [The06] J. Thery, *Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BIFEO₃*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2006).
 [Thi11] R. Thierry, *Croissance de nanofils de ZnO et d'hétérostructures cœur-coquilles ZnO/ZnMgO par MOVPE*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2011).
 [Tho01] K. Thonke, T. Gruber and al., *Physica B* 308, 945 (2001).
 [Tra90] V. V. Travnikov, A. Freiberg and al., *Journal of Luminescence* 47, 107 (1990).
 [Tsu05] A. Tsukazaki, M. Kubota and al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 L643 (2005).

U

- [Ued01] K. Ueda, H. Tabata and al., *Appl. Phys. Letters* 79, 988 (2001).

V

- [Vai05] V. Vaithianathan, B. T. Lee and al., *Appl. Phys. Letters* 86, 062101 (2005).
 [Van96] K. Vanheusden, C. H. Seager and al., *Appl. Phys. Letters* 68, 403 (1996).
 [Var67] Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149 (1967).
 [Vos10] T. Voss, J. P. Richters and A. Dev, *Phys. Stat. Solidi (b)* 247, 2476 (2010).

W

- [Wag10] M. R. Wagner, *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO*, Thèse de doctorat, Technische Universität Berlin (2010).
 [Wal00] C.G. Van de Walle, *Physical Review Letters* 85, 1012 (2000).
 [Wal93] C.G. Van de Walle, *Physical Review Letters* 47, 9425 (1993).
 [Wan01] X. Wang, S. Yang and al., *J. Crystal Growth* 226, 123 (2001).

- [Wan04] Z. L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today* 7 (6), 26 (2004).
[Wan06] X. H. Wang and al., *Semicond. Sci. Technol.* 21, 494 (2006).
[Wan08] B. K. Wang, J. Chen and al., *Advanced Materials* 20, 3248 (2008).
[Wea75] R. C. Weast, *Hand. Chemistry and Physics*, 56th Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
[Wet05] D. Wett, L. Zhang and al., Electronic structure and termination of ZnO single crystals and thin films studied by means of X-ray fluorescence and photoemission, Poster Universität Leipzig:
www.unileipzig.de/~xray/download/posters/Poster_Wien_FKA.pdf.
[Wil09] M. Willander, O. Nur and al., *Nanotechnology* 20 (33), 332001 (2009).
[Wis06] L. Wischmeier, T. Voss and al., *Applied physics A* 84, 111 (2006).
[Wis08] L. Wischmeier, T. Voss and al., *Nanotechnology* 19, 135705 (2008).
[Wyc63] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, V 1, John Wiley & Sons (1963).

X

- [Xio05] G. Xiong, K. B. Ucer and al., *J. Appl. Physics* 97, 043528 (2005).
[Xiu05] F. X. Xiu, Z. Yang and al., *Appl. Phys. Letters* 87, 252102 (2005).

Y

- [Yan09] L. L. Yang, Q. X. Zhao and al., *J. Appl. Physics* 105, 053503 (2009).

Z

- [Zeu02] A. Zeuner, H. Alves and al., *Phys. Stat. Sol. (c)* 1, No. 4, 731 (2002).
[Zha01] S. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Physical Review B* 63, 075205 (2001).
[Zha04] L. Zhang, D. Wett and al., *Surface and Interface Analysis* 36, 1479 (2004).
[Zan08] C. H. Zang, D. X. Zhao and al., *Chem. Phys. Letters* 452, 148 (2008).
[Zhe05] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, and al., *Journal of Crystal Growth* 274, 156 (2005).

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a pour objectif d'étudier le dopage p des nanofils de ZnO par deux procédés différents : in-situ (durant la croissance) et ex-situ par diffusion des impuretés dans les nanofils à partir d'une phase gazeuse. Les nanofils de ZnO étudiés ont été élaborés par MOCVD et caractérisés par différentes techniques : MEB, MET, EDX, XPS, nano-Auger, DRX, SIMS, Sonde atomique tomographique, Raman, PL et I(V). Les tentatives de dopage ex-situ n'ont pas permis aux dopants (arsenic, phosphore et antimoine) de diffuser et de s'incorporer dans la matrice de ZnO. Ces derniers sont restés en surface. Néanmoins, ce procédé a mis en évidence l'importance du traitement de surface des nanofils, avec un recuit sous zinc, afin de réduire d'une part les défauts associés à la surface très réactive de ZnO, et d'autre part de diminuer la densité d'impuretés résiduelle de type n, condition préliminaire à l'incorporation de dopants de type p électriquement actifs. Concernant le dopage in-situ des nanofils de ZnO, le dopant (azote) s'incorpore plus facilement dans la matrice ZnO atteignant une concentration de l'ordre de 10^{20} at.cm⁻³. Les analyses de μ -Raman et de μ -PL montrent que l'azote est reparti de façon inhomogène le long des fils. Si les mesures optiques confirment la présence d'accepteurs dans le matériau après dopage, les mesures électriques révèlent toutefois que la conduction des fils dopés azote restent de type n.

Mots clés : nanofils de ZnO, dopage, MOCVD, traitement thermique, Raman, photoluminescence, caractérisations structurales, exciton de surface.

Abstract

The work presented in this thesis aims to study the p-doping of ZnO nanowires by two different methods: in-situ (during growth) and ex-situ by diffusion of impurities in the nanowires from a gas phase. ZnO nanowires were prepared by MOCVD and characterized by different techniques: SEM, TEM, EDX, XPS, nano-Auger, XRD, SIMS, atom probe tomography, Raman, PL and I (V). The ex-situ doping attempts have not allowed the dopants (arsenic, phosphorus and antimony) to be diffused and incorporated into the ZnO matrix. They still remained on the surface. However, this process has highlighted the importance of nanowire surface annealing treatment with zinc, in order to reduce i) the density of surface related defects, and ii) the density of residual impurities n-type. This is a precondition for the incorporation of electrically active p-type dopants. For in-situ doping of ZnO nanowires, the dopant (nitrogen) is incorporated more easily into the ZnO matrix, reaching a concentration of about 10^{20} at.cm⁻³. Analyses of μ -Raman and μ -PL show that nitrogen atoms are inhomogeneously incorporated along the nanowires. If optical measurements confirm the presence of acceptors in the material after doping, the electrical measurements show, however, that nitrogen doped nanowires remain n-type.

Keywords : ZnO nanowires, doping, MOCVD, annealing treatment, Raman, photoluminescence, structural characterization, surface exciton.