



HAL
open science

Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : caractérisation du type de semiconductivité

Arnaud Valour

► **To cite this version:**

Arnaud Valour. Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : caractérisation du type de semiconductivité. Autre. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S014 . tel-01620445

HAL Id: tel-01620445

<https://theses.hal.science/tel-01620445v1>

Submitted on 20 Oct 2017

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

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

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

Arnaud VALOUR

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Synthèse d'oxyde de
zinc dopé azote sous
formes de poudre et
de couche mince.
Caractérisation du
type de semi-
conductivité.**

**Thèse soutenue à Rennes
le 27 janvier 2017**

devant le jury composé de :

Jean-François HOICHEPIED
Enseignant chercheur MINES Paris Tech /
rapporteur

Jean-René DUCLERE
Maître de conférences Université de Limoges /
rapporteur

Maryline GUILLOUX-VIRY
Professeur Université de Rennes 1 / *examineur*

Stéphane JOBIC
Directeur de Recherche CNRS IMN Nantes /
examineur

François CHEVIRE
Chargé de Recherche CNRS ISCR rennes / *co-
encadrant*

Fabien GRASSET
Directeur de Recherche – UMI CNRS – Saint-
Gobain (NIMS, Japon) / *Co-directeur de thèse*

Franck TESSIER
Directeur de Recherche CNRS ISCR rennes /
directeur de thèse

Sommaire

Introduction générale 10

Chapitre 1 : L'oxyde de zinc de type-p : un semi-conducteur prometteur pour l'avenir.....20

1. Introduction.....	22
1.1. Théorie des bandes et familles de matériaux	22
1.2. Couleur des semi-conducteurs	24
1.3. Le dopage dans les semi-conducteurs	25
2. L'oxyde de zinc	27
2.1. Structures de l'oxyde de zinc	28
2.2. Structure électronique.....	29
2.3. Voies de synthèse pour le ZnO nanoparticulaire	30
2.4. Les défauts dans ZnO	33
3. L'oxyde de zinc de type-p	35
3.1. Principaux dopants conduisant à une conductivité de type-p dans ZnO	35
3.2. Cas particulier de l'azote	37
3.3. L'oxyde de zinc dopé azote de type-p : un matériau controversé.....	39
4. ZnO ₂ : un précurseur original pour la stabilisation de p-ZnO:N.....	40
4.1. Généralités sur ZnO ₂	40
4.2. Voies de synthèse du ZnO ₂	41
4.3. Décomposition de ZnO ₂ en ZnO.....	43
5. Contexte général du projet et conclusion.....	44
6. Bibliographie.....	47

Chapitre 2 : Dopage par l'azote de ZnO pulvérulent dans le but de stabiliser la conductivité de type-p.....54

1. Introduction.....	56
2. Etudes préliminaires de nitruration	57
2.1. Protocole de nitruration	57
2.2. Essais de nitruration directe	57
2.2.1. ... à partir de ZnO commercial	58
2.2.1.1. Caractérisation structurale (diffraction des rayons X).....	58
2.2.1.2. Caractérisations chimiques.....	59

Sommaire

2.2.2.	... à partir de ZnO colloïdal.....	60
2.2.2.1.	Caractérisation structurale (diffraction des rayons X).....	61
2.2.2.2.	Caractérisation chimique.....	62
2.2.3.	... par décomposition de l'acétate de zinc.....	64
2.2.3.1.	Caractérisations structurales.....	64
2.2.3.2.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote.....	66
3.	Nitruration du peroxyde de zinc (ZnO ₂).....	69
3.1.	Synthèse de ZnO ₂ obtenu par voie de précipitation.....	69
3.2.	Nitruration de ZnO ₂	70
3.3.	Etude des paramètres de la nitruration.....	70
3.3.1.	Étude sur l'influence de la masse de précurseur utilisée.....	71
3.3.1.1.	Caractérisations de routine (DRX, UV-vis et dosages élémentaires).....	71
3.3.1.2.	Caractérisations électrochimiques des matériaux.....	73
3.3.2.	Étude de la température de palier nitruration.....	74
3.3.2.1.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	74
3.3.2.2.	Caractérisations chimiques.....	76
3.3.2.3.	Caractérisation du type de semi-conductivité des produits nitrurés.....	79
3.3.3.	Etude de l'influence du temps de nitruration.....	80
3.3.3.1.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	80
3.3.3.2.	Caractérisations chimiques par dosages élémentaires.....	82
3.3.3.3.	Caractérisation du type de semi-conductivité des produits nitrurés.....	83
4.	Rôle des nitrates sur la conductivité de type-p.....	84
4.1.	Généralités concernant l'hydroxynitrate de zinc.....	85
4.2.	Synthèse et propriétés électriques.....	86
5.	Etude comparative de la nitruration de ZnO ₂ obtenu par voie chlorure et par voie nitrate.....	88
5.1.	Protocole expérimental pour la synthèse directe de ZnO ₂	88
5.2.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	89
5.2.1.	Diffraction des rayons X.....	89
5.2.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	90
5.2.3.	Dosages élémentaires (taux en oxygène).....	91
5.2.4.	Mesures de densité et surfaces spécifiques.....	92
5.2.5.	Analyses thermiques des précurseurs ZnO ₂ (ATG/DSC).....	93
5.3.	Caractérisations chimiques et mise en évidence du dopage à l'azote.....	96

5.3.1.	Dosages élémentaires (taux en azote)	96
5.3.2.	Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse	97
5.3.3.	Spectroscopie FTIR.....	99
5.4.	Caractérisations électrochimiques des matériaux	101
6.	Conclusions	102
7.	Bibliographie	103

Chapitre 3 : Synthèse de nanoparticules de ZnO dopé N par voie colloïdale et transposition des résultats à la réalisation de films minces.....106

1.	Introduction.....	108
2.	Synthèse de nanoparticules de ZnO:N par voie colloïdale	110
2.1.	Le procédé sol-gel	110
2.2.	Protocole expérimental.....	111
2.2.1.	Synthèse de ZnO colloïdal.....	111
2.2.2.	Etape de conversion en ZnO ₂	112
2.2.3.	Etape de nitruration pour former ZnO:N	112
2.3.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	112
2.3.1.	Diffraction des rayons X.....	112
2.3.2.	Microscopie électronique en transmission.....	114
2.3.3.	Mesures de densité et surfaces spécifiques.....	115
2.3.4.	Dosages élémentaires (taux en oxygène).....	116
2.3.5.	Analyses thermiques du précurseur ZnO ₂ (ATG/ATD).....	116
2.4.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage à l'azote.....	117
2.4.1.	Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse	117
2.4.2.	Dosages élémentaires (taux en azote)	118
2.4.3.	Spectroscopie FTIR.....	119
2.4.4.	Analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	120
2.5.	Caractérisations optiques par photoluminescence (PL)	122
2.6.	Caractérisations électrochimiques du composé ZnO:N	124
3.	Transposition des résultats obtenus sur poudres à la réalisation de couches minces de ZnO:N par dip-coating.....	125
3.1.	Le procédé de dépôt par dip-coating	125
3.2.	Mode opératoire pour la formation de films de ZnO:N par dip-coating	126
3.3.	Elaboration de films multicouches.....	127

Sommaire

3.3.1.	Mode opératoire pour la préparation des films de ZnO multicouches	127
3.3.2.	Caractérisations des films	128
3.3.3.	Conversion des films de ZnO en ZnO ₂	131
3.3.4.	Nitruration des films de ZnO ₂ en ZnO:N	134
3.4.	Influence de la concentration de la solution	138
3.4.1.	Conditions expérimentales.....	138
3.4.2.	Etude structurale par diffraction des rayons X	138
3.4.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	139
3.4.4.	Spectroscopie UV-visible en transmission	140
3.5.	Elaboration et caractérisation des films de ZnO, ZnO ₂ et ZnO:N obtenus après la phase d'optimisation	141
3.5.1.	Protocole expérimental.....	141
3.5.2.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	141
4.	Conclusions.....	148
5.	Bibliographie.....	149

Chapitre 4 : Approches alternatives pour l'insertion de l'azote dans l'oxyde de zinc.....152

1.	Introduction.....	154
2.	Calculs théoriques : une nouvelle stratégie de dopage à l'azote ?	154
3.	Dopage de ZnO par l'azote sous forme NH ₄ ⁺ par précipitation directe de ZnO ₂ avec NH ₄ Cl.	156
3.1.	Protocole expérimental.....	157
3.2.	Caractérisations structurales et morphologiques des matériaux	158
3.2.1.	Diffraction des rayons X.....	158
3.2.2.	Mesures de densité et de surface spécifique	159
3.3.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote	161
3.3.1.	Dosages élémentaires	161
3.3.2.	Spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse.....	162
3.3.3.	Spectroscopie FTIR.....	163
3.4.	Caractérisations électrochimiques des matériaux	165
4.	Dopage par voie hydrothermale	166
4.1.	Protocole expérimental.....	166
4.2.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	167

Sommaire

4.2.1.	Diffraction des rayons X.....	167
4.2.2.	Analyses MEB	169
4.2.3.	Mesures de densité et de surface spécifique	170
4.3.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote	171
4.3.1.	Dosages élémentaires	171
4.3.2.	Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse	171
4.3.3.	Spectroscopie FTIR.....	172
4.4.	Caractérisations électrochimiques des matériaux	174
5.	Etude de l'influence de la température de recuit des matériaux	175
5.1.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	175
5.1.1.	Diffraction des rayons X.....	175
5.1.2.	Mesures de densité et de surface spécifique	176
5.2.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote	177
5.2.1.	Dosages élémentaires	177
5.2.2.	Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse	178
5.2.3.	Spectroscopie FTIR.....	179
5.2.4.	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	180
5.2.5.	Caractérisations électrochimiques des matériaux.....	182
6.	Etude du recuit à plus hautes températures sous air et NH ₃	183
6.1.	Caractérisations structurales et morphologiques.....	183
6.1.1.	Diffraction des rayons X.....	183
6.1.2.	Mesures de densité et de surface spécifique	186
6.2.	Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote	187
6.2.1.	Dosages élémentaires	187
6.2.2.	Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse	189
6.2.3.	Spectroscopie vibrationnelle.....	191
6.3.	Caractérisations électrochimiques des matériaux	197
7.	Conclusions.....	198
8.	Bibliographie.....	199
	Conclusion générale	202
	Annexes : méthodes de caractérisation des matériaux.....	206

Sommaire

1. Techniques de caractérisation structurale	208
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	208
1.2. Mesure de densité	208
1.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET)	210
1.4. Microscopie électronique :	211
1.5. Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrie (DSC/ATG)	212
2. Techniques de caractérisation chimique confirmant l'insertion d'azote dans ZnO	213
2.1. Couleur du matériau	213
2.2. Dosage oxygène/azote	213
2.3. Spectroscopie UV-vis :	214
2.4. Spectroscopies vibrationnelles	215
2.5. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	216
3. Technique de caractérisation optique (PL)	217
4. Détermination du type de semi-conductivité par la méthode Mott-Schottky	218
4.1. Principe de la méthode	218
4.2. Appareillage et mesures	221
5. Bibliographie	222

Introduction générale

L'émergence des nanotechnologies au XX^{ème} siècle a progressivement permis l'avènement des dispositifs optoélectroniques. Combinant l'électronique classique avec l'optique, l'optoélectronique est présente aussi bien dans les produits spécialisés que pour le « grand public » et est désormais bien ancrée dans notre vie quotidienne. Que ce soit dans le domaine du photovoltaïque, ou encore sous forme de lasers pour les DVD et les Blu-ray, de diodes électroluminescentes (DEL ou LED de l'anglais Light-Emitting Diode) pour les dispositifs d'affichage (téléviseurs, tablettes, smartphones...) ou pour l'éclairage..., leurs performances ont énormément progressé ces dernières années et devraient permettre des économies d'énergie à l'échelle mondiale (sans prendre en compte la fabrication). Ceci constitue un enjeu majeur dans le contexte environnemental actuel. En effet, certains prévisionnistes estiment que la demande globale mondiale en électricité augmentera de 85 % d'ici 2040 [1]. Sachant qu'un quart de la consommation d'électricité dans le monde est utilisée à des fins d'éclairage [2], la nécessité de mettre au point des dispositifs plus efficaces tout en étant moins énergivores est capitale, bien que le fait d'éteindre la lumière lorsque celle-ci n'est pas utilisée ou utile reste probablement encore la meilleure source d'économie !

La révolution du monde de l'éclairage est déjà en marche depuis quelques années, notamment par la mise au point dans les années 1990 de la LED émettant dans le bleu à partir de nitrure de gallium ((Ga,In)N/GaN), ce qui a ouvert la voie à la fabrication de LED blanche (travaux japonais récemment récompensés par le prix Nobel de physique en 2014) [3-5]. En effet, la fabrication de LED émettant dans le rouge et le vert était déjà maîtrisée depuis des décennies, mais l'incapacité de mettre au point une LED émettant dans le bleu constituait un verrou technologique empêchant la fabrication de LED émettant de la lumière blanche (DEL bleue + luminophore émettant dans le jaune (le plus connu étant le YAG:Ce³⁺)¹, DEL UV + phosphore rouge, vert et bleu). Cette avancée technologique a permis le remplacement partiel des ampoules à incandescence, des lampes halogènes, fluorescentes... par des LED. Basées sur un principe qui sera explicité plus en détail par la suite, mais qui peut être résumé brièvement par la désexcitation radiative d'un électron avec un trou qui va produire l'émission d'un photon, le tout à partir d'une homojonction p-n, les LED présentent comme avantages une très longue durée de vie, de petites dimensions, pas d'émission dans l'infrarouge (sauf celles spécifiquement fabriquées pour) et surtout une très faible consommation électrique comparée aux anciennes technologies d'éclairage, synonyme d'économie d'énergie et de matières premières. Concernant les désavantages, on notera notamment le coût encore

¹ YAG pour yttrium aluminium granet

relativement élevé, une émission dans l'UV, une suppression de la sécrétion de mélatonine par la lumière bleue, des problèmes de ressources non renouvelables (gallium, indium, terres rares...) et des risques environnementaux (utilisation d'arsenic, de sélénium...).

Le marché de l'optoélectronique est depuis quelques années en pleine expansion et les LED représentent la majorité de ce marché (figure 1). Le marché des composants optoélectroniques représente, pour les années à venir, un chiffre d'affaires supérieur à 20 milliards de dollars par an à l'échelle mondiale. Les LED représentent à elles seules plus de 80% du marché de l'optoélectronique.

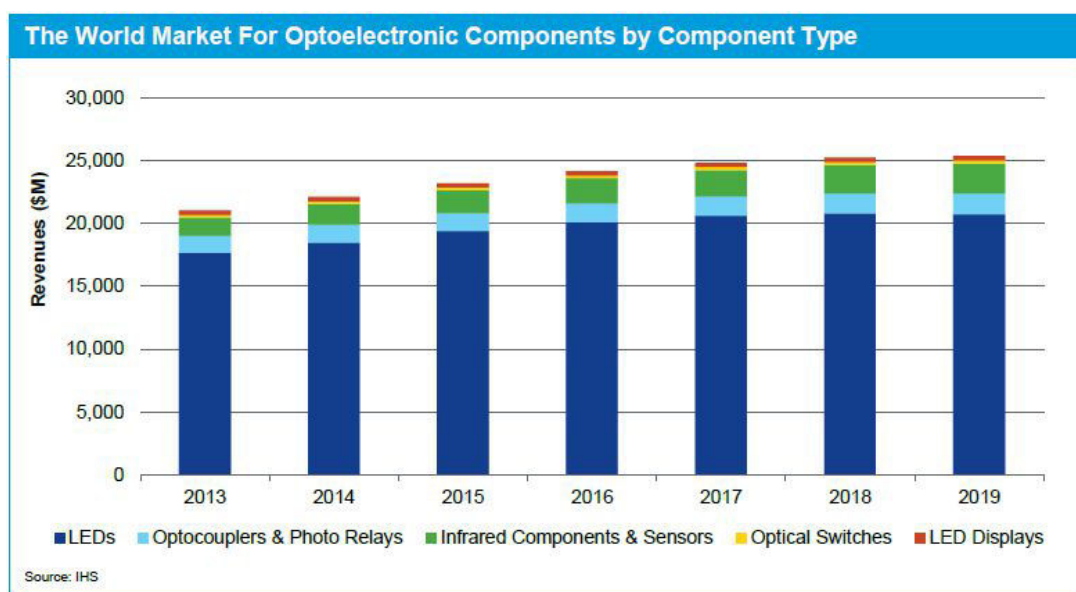


Figure 1 : Prévisions (réalisées en 2014) des revenus générés pour les prochaines années du marché mondial de l'optoélectronique et proportions des différents composants sur ce marché. Données et prédictions selon IHS (entreprise américaine d'informations économiques).

Actuellement, pour l'UV, le bleu et le vert, le nitrure de gallium fait office de matériau phare dans ce domaine. En effet, ce semi-conducteur à large bande interdite (3,3 eV) est très largement répandu pour la fabrication des LED bleues car la stabilisation de la conductivité de type-n et de type-p est parfaitement maîtrisée (notamment par dopage au magnésium [6] ...). Cependant, l'utilisation de ce matériau présente quelques inconvénients tels que ses coûts de production et de recyclage, son impact environnemental... Parallèlement au GaN, l'oxyde de zinc ZnO se place également comme un matériau prometteur pour des applications dans la plage ultraviolette du spectre de la lumière et pourrait devenir un sérieux concurrent du GaN. Les avantages de l'oxyde de zinc sur son concurrent sont multiples : il est constitué

d'éléments abondants sur terre, il est moins nocif, moins coûteux pour sa mise en œuvre comparé au GaN et est également déjà largement utilisé dans différents domaines industriels (pigments, etc...). Par conséquent, l'intérêt porté par la communauté scientifique au sujet de p-ZnO n'a cessé de croître au fil des années.

Néanmoins, les applications potentielles de ZnO en optoélectronique sont encore à ce jour assez limitées à cause des difficultés rencontrées pour bien exploiter ses propriétés électroniques. En effet, la maîtrise de procédés permettant de stabiliser une conductivité de type-n et de type-p dans les semi-conducteurs est essentielle pour l'intégration de ceux-ci dans ces nouveaux dispositifs. Comme mentionné précédemment, ces dispositifs optoélectroniques sont élaborés à partir d'homojonction p-n, or la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO reste un frein majeur à l'avènement de ce semi-conducteur en optoélectronique. Si un tel matériau pouvait être stabilisé durablement, le GaN pourrait sans doute à terme être remplacé par le ZnO pour la fabrication de composants électroniques inorganiques.

- La jonction p-n au cœur des diodes électroluminescentes.

Les diodes électroluminescentes sont composées de jonctions p-n. Ce dispositif est obtenu après mise en contact d'un semi-conducteur de type-n avec un semi-conducteur de type-p. On parle d'homojonction lorsque les deux parties de la jonction sont constituées du même semi-conducteur comme par exemple TiO_2 [7], CuO_2 [8], GaN [9], etc... Dans le cas de deux matériaux différents, on parle d'hétérojonction (exemple de n-ZnO/p-GaN [10], InGaN/Si [11], Ge/GaAs [12] etc...).

Comme nous le verrons plus en détail par la suite, un semi-conducteur de type-p est caractérisé par des porteurs majoritaires de charges positifs (les trous) et inversement son homologue de type-n par des porteurs de charges négatifs (les électrons). Lorsque ces deux semi-conducteurs sont mis en contact, une zone va se former autour de la jonction p-n où les électrons et les trous vont diffuser respectivement dans la région p et n afin de se recombiner et ainsi former une région appauvrie en porteurs de charges libres (figure 2). Les atomes de la région p proches de la jonction, qui étaient neutres et qui ont reçu un électron, sont désormais des ions négatifs et de la même manière, les atomes de la région n qui ont cédé un électron sont devenus des ions positifs. A l'équilibre, on a ainsi une zone de déplétion, également appelée zone de charge d'espace (ZCE) où il ne reste quasiment plus que des charges fixes qui vont jouer le rôle de barrière électrostatique et empêcher l'effet de diffusion de se

poursuivre. Une différence de potentiel va se créer à l'intérieur de cette zone de déplétion et ainsi jouer le rôle de résistance [13]

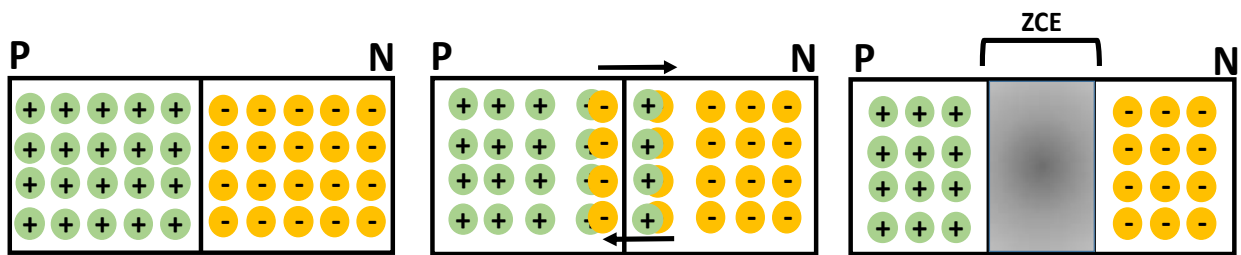


Figure 2 : A gauche représentation schématique d'une jonction p-n avec, au milieu, la diffusion des porteurs de charges libres dans la zone opposée jusqu'à la formation, à droite, d'une ZCE qui empêche le phénomène de diffusion de se poursuivre.

Lorsque l'on fait passer un courant dans cette jonction p-n à l'équilibre, deux comportements différents s'offrent à nous, dépendant du sens du courant appliqué :

- En polarisation directe, la zone de déplétion va se rétrécir et permettre la diffusion des électrons et des trous et donc laisser passer le courant au travers de la jonction.
- En polarisation inverse, la zone de déplétion va s'élargir et ainsi empêcher la diffusion des électrons et des trous et par conséquent le courant électrique traversant la jonction est négligeable.

Ce dispositif qui ne laisse passer le courant électrique que dans un sens est à la base de la diode. Une diode électroluminescente est donc une jonction p-n qui doit être placée en polarisation directe pour qu'elle puisse émettre. A partir d'une certaine tension, supérieure au potentiel de jonction, une recombinaison des paires électron-trou libres va entraîner une émission lumineuse monochromatique (figure 3).

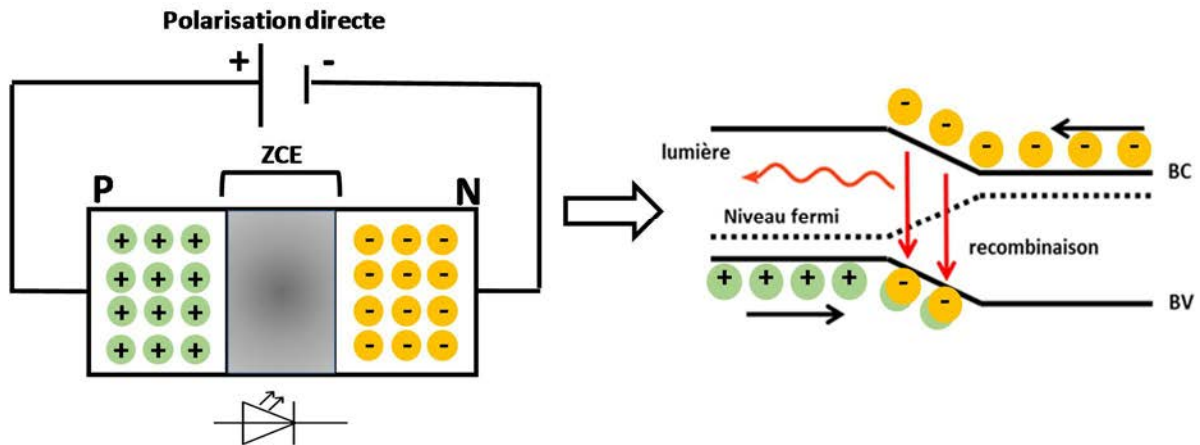


Figure 3 : Schéma simplifié du processus de recombinaison des paires électron – trou libres avec émission de photons lors de la mise en polarisation directe d’une jonction p-n à l’équilibre.

L’énergie d’un photon émis par la diode est égale à l’énergie de la bande interdite, c’est-à-dire à la différence entre l’énergie de la bande de conduction (E_{BC}) et l’énergie de la bande de valence (E_{BV}) comme le montre l’équation 1 :

$$E_{\text{photon}} = E_{BC} - E_{BV} = E_g \quad (1)$$

A partir de l’équation 2, avec c la célérité de la lumière ($c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), h la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$) et $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$$\lambda = hc / E_g \quad (2)$$

nous pouvons déterminer la longueur d’onde d’un photon émis. Sachant que la longueur d’onde λ du photon émis est inversement proportionnelle à l’énergie de la bande interdite, augmenter ou réduire l’énergie de cette bande en changeant de matériau va induire un changement de longueur d’onde du photon émis et par conséquent sa couleur émise. Dans le cas du ZnO, son énergie de bande interdite est $E_g = 3,3 \text{ eV}$ à température ambiante donc il émettra des photons d’une longueur d’onde d’environ 375 nm, ce qui fait bien de ce composé un émetteur dans la plage UV/bleu (comme son homologue GaN, présentant une bande interdite de 3,4 eV [14]).

Compte tenu du contexte présenté précédemment, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à l’étude de la stabilisation de l’oxyde de zinc de type-p sous forme de poudres et de couches minces dans le but à terme d’obtenir des homojonctions de ZnO p-n pouvant

avoir de potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique UV. Notre propos concernera donc par la suite principalement ce domaine d'application.

Cette thèse de doctorat comporte quatre chapitres. Le premier sera consacré à exposer les bases et généralités concernant les semi-conducteurs ainsi que l'origine des conductivités de type-n et p à la base des jonctions p-n. Une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc, associée aux différents dopants conduisant à une conductivité de type-p, nous permettra de discuter sur la sélection de l'azote comme dopant de choix pour la stabilisation du caractère p dans ZnO. Le peroxyde de zinc (ZnO_2), en tant que précurseur original pour la synthèse de ZnO dopé azote (ZnO:N), sera également étudié.

Les résultats obtenus dans la recherche d'une méthode de synthèse reproductible permettant de stabiliser la conductivité de type-p dans ZnO:N seront présentés et discutés dans un second chapitre. L'influence sur le type de conductivité de différents paramètres clés de la réaction de nitruration de ZnO_2 (nous permettant de synthétiser le matériau ZnO:N) sera abordé ainsi qu'une étude sur le rôle des groupements nitrates dans notre matériau.

Le chapitre 3 concernera les travaux réalisés sur la mise en place d'un protocole de synthèse original afin de préparer des nanoparticules de ZnO:N par voie colloïdale ainsi que la transposition de ces résultats à la formation de couches minces de ZnO dopées azote par dip-coating. La conductivité de tous ces matériaux sera également étudiée.

Enfin dans un dernier chapitre, nous aborderons toujours la question de la stabilisation de ZnO:N de type-p sous forme pulvérulente, mais à partir d'approches alternatives pour l'insertion d'azote dans le ZnO, faisant suite à des résultats de calculs théoriques réalisés parallèlement à cette thèse. Ce manuscrit s'achèvera par les conclusions et les perspectives envisagées afin de surmonter les difficultés rencontrées et de répondre aux problématiques du projet global qui sont la compréhension de l'origine du type-p dans ZnO:N et la fabrication d'homojonctions p-n tout ZnO pour des applications en optoélectronique.

Bibliographie

[1] 2015 Outlook for Energy, print resolution

[2] Communiqué de presse de l'académie royale des sciences de Suède, prix Nobel de physique, 7 octobre 2014.

[3] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L2112, (1989).

[4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1687, 1994.

[5] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, et K. Chocho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1568, (1997).

[6] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, *J. Lumin.* 48, 666 (1991).

[7] L. Pan, S. Wang, J. Xie, L. Wang, X. Zhang, and J.-J. Zou, *Nano Energy* 28, 296 (2016).

[8] L. Yu, L. Xiong, and Y. Yu, *J. Phys. Chem. C* 119, 22803 (2015).

[9] S. N. Das and A. K. Pal, *Semicond. Sci. Technol.* 21, 1557 (2006).

[10] Y. I. Alivov, J. E. V. Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, and B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2943 (2003).

[11] J. W. Ager, L. A. Reichertz, K. M. Yu, W. J. Schaff, T. L. Williamson, M. A. Hoffbauer, N. M. Haegel, and W. Walukiewicz, in *33rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2008 PVSC 08* (2008), pp. 1–5.

[12] J. P. Donnelly and A. G. milnes, *Int. J. Electron.* 20, 295 (1966).

[13] V. Gorge, *Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V*, thèse Université Paris Sud - Paris XI, 2012.

[14] S. Strite and H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 1237 (1992).

Chapitre 1 : L'oxyde de zinc de type-p : un semi-conducteur prometteur pour l'avenir

1. Introduction

Comme illustré en préambule, les semi-conducteurs font partie intégrante de nombreux dispositifs de la vie quotidienne (informatique, télévision, smartphone, éclairage ...) en raison de leurs propriétés particulières de conductivité électrique. En effet, un semi-conducteur possède des propriétés à mi-chemin entre celles d'un isolant et d'un conducteur. Il est possible, à l'aide de la théorie des bandes, d'explicitier les propriétés isolantes, conductrices ou semi-conductrices d'un matériau.

1.1. Théorie des bandes et familles de matériaux

Dans un atome isolé, les électrons possèdent des niveaux d'énergie quantifiée (par exemple dans le cas du zinc de configuration électronique $[Ar] 3d^{10}4s^2$), c'est-à-dire avec des énergies bien définies. Lorsqu'un second atome est mis en présence, les électrons vont interagir entre eux provoquant un décalage des niveaux énergétiques. Ce décalage est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent jamais avoir le même état quantique, et par conséquent le même état énergétique. En continuant à assembler les atomes afin de former le réseau constituant un solide, les niveaux énergétiques possibles des électrons se répartissent de plus en plus, la notion de structure électronique laissant alors place à la notion de structure de bandes. Ces bandes sont séparées par des zones d'énergie interdite aux électrons (figure 4).

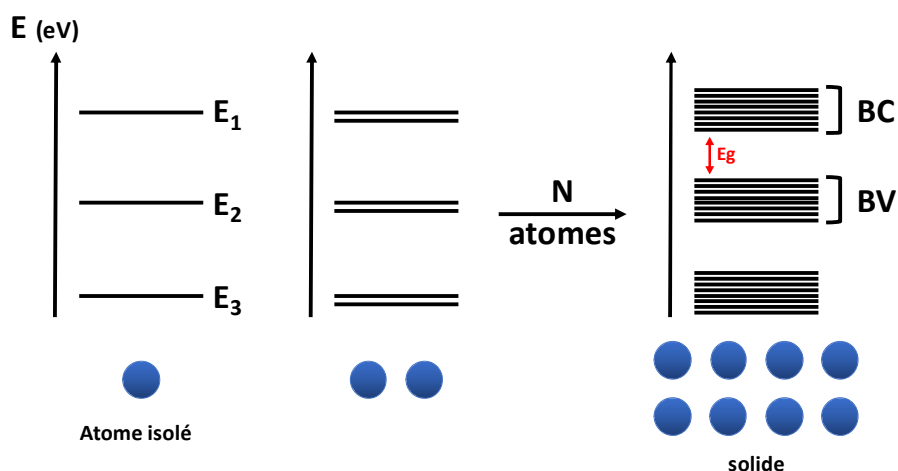


Figure 4: Représentation schématique de la théorie des bandes dans un solide cristallin.

Afin de respecter l'ordre de remplissage des niveaux électroniques, en commençant par remplir le système par les niveaux les plus stables énergétiquement (règle de Klechkowski), les électrons périphériques peuvent alors se situer dans deux bandes permises différentes : La bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La bande de valence est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons alors que la bande de conduction est la bande suivante avec une énergie supérieure pouvant être vide ou partiellement remplie par les électrons de valence. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (ou band gap (anglicisme)) dont la valeur E_g est caractéristique du semi-conducteur ou de l'isolant considéré. L'écart énergétique entre BV et BC va alors déterminer les propriétés électroniques du matériau, à savoir son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur.

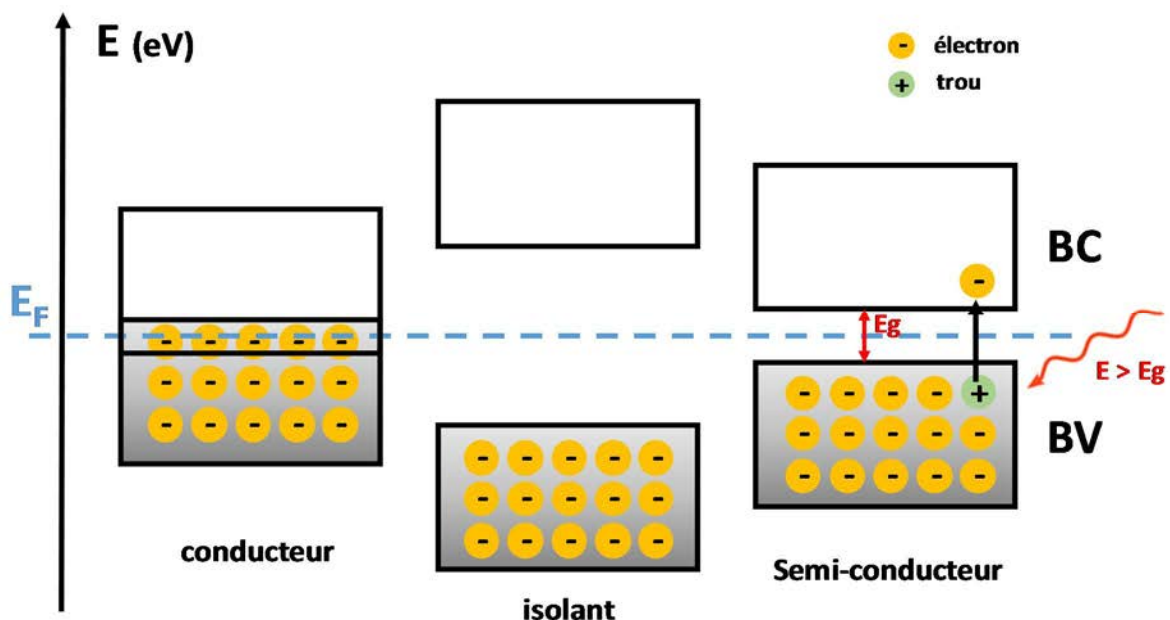


Figure 5: Positionnement de la BC et de la BV dans le cas d'un conducteur, d'un isolant et d'un semi-conducteur. Pour les métaux, le niveau de Fermi E_F est positionné à l'endroit où la BV et la BC se chevauchent alors que dans les autres cas, il se positionne dans la bande interdite.

Dans le cas d'un matériau isolant électrique, par exemple la silice, le quartz ou le diamant (résistivité comprise entre 10^{14} et $10^{17} \Omega \cdot m^{-1}$), les bandes de conduction et de valence sont séparées par une bande interdite importante ($E_g > 5eV$) comme le montre la figure 5. Le coût énergétique d'une telle transition électronique correspond à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde d'environ 250 nm. Aucune charge mobile n'est disponible dans la BC et promouvoir des électrons de la BV à la BC va alors demander un

apport énergétique extérieur très important, qui doit être supérieur à l'énergie de la bande interdite. Ce phénomène sera d'autant plus vrai que le gap sera élevé. Une telle configuration ne permet pas à ce matériau de conduire le courant.

Pour un matériau conducteur (métal), par exemple l'or et le cuivre (qui possèdent des conductivités électriques élevées supérieures à 10^7 S.m^{-1}), la BC et la BV se recouvrent et le niveau de Fermi (E_F), souvent considéré comme le niveau d'énergie le plus haut occupé par les électrons, se situe au centre de la bande BC + BV, permettant ainsi aux électrons libres de pouvoir circuler facilement dans la bande de conduction, le tout sans apport d'énergie². Cette configuration fait de ces métaux de très bons conducteurs électriques.

Enfin dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement, celui des semi-conducteurs, la BC et la BV sont séparées par une bande interdite de plus faible énergie. Un apport d'énergie plus modéré (sous forme de lumière, de chaleur, d'électricité...), mais toujours supérieur à l'énergie de la bande interdite va permettre l'excitation d'un électron de la BV à la BC et ainsi induire une conductivité électrique dans le matériau. On différencie généralement les semi-conducteurs en deux catégories distinctes : les semi-conducteurs à faible gap tel que Si, Ge ou GaAs, couramment utilisés en électronique et possédant un gap inférieur à 1,5 eV et les semi-conducteurs à large bande supérieure à 1,5 - 2 eV comme dans le cas de TiO₂, ZnO, GaN... Dans la suite de ce manuscrit, nos propos concerneront la deuxième catégorie de semi-conducteurs.

1.2. Couleur des semi-conducteurs

Concernant les semi-conducteurs à large bande, la couleur de ces derniers est directement reliée à la valeur du gap optique par la relation $E(\text{eV}) = (hc)/\lambda \approx 1239,9/\lambda \text{ (nm)}$ déjà présentée précédemment. Sachant que l'œil humain n'est sensible qu'à des longueurs d'onde comprises entre 380 et 780 nm (soit de 3,1 à 1,6 eV), un matériau présentant un gap optique supérieur à 3 eV (c'est-à-dire absorbant dans le domaine de l'UV) nous apparaîtra blanc, par exemple ZnO, TiO₂ ou GaN, tandis qu'un matériau avec un gap optique inférieur à 1,5 eV (c'est-à-dire absorbant tout le spectre du visible) nous apparaîtra noir comme Si, Ge ou GaAs. Dans le cas intermédiaire, le semi-conducteur présentera une coloration variant du jaune (par exemple

² En conditions ambiantes, c'est-à-dire où l'agitation thermique permet à un électron d'être promu sur un niveau proche sans apport extérieur d'énergie.

CdS : $E_g \approx 2,5$ eV) à l'orange (AlAs, GaP : $E_g \approx 2,2$ eV) voir même rouge (CdSe : $E_g \approx 1,8$ eV) en fonction de la valeur de son gap optique (figure 6).

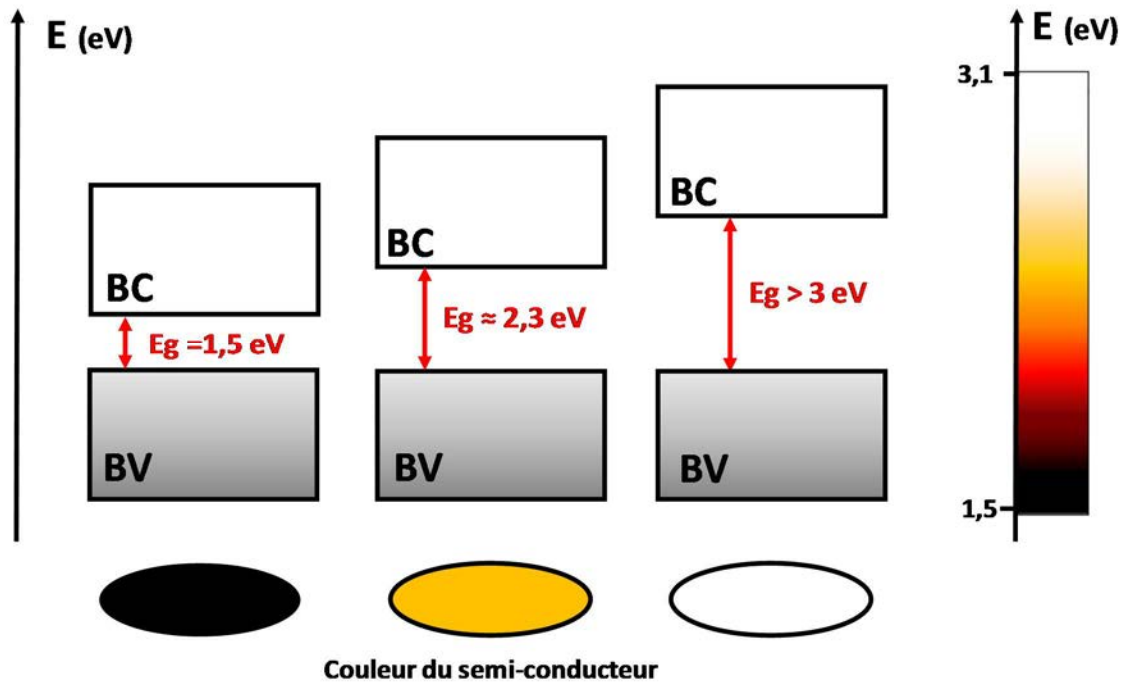


Figure 6 : Correspondance entre la valeur de la bande interdite (E_g) et la couleur perçue dans les semi-conducteurs.

1.3. Le dopage dans les semi-conducteurs

Jusqu'à maintenant, nous avons vu le cas de matériaux idéaux sans aucune impureté ou défaut. Dans le cas des semi-conducteurs, une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est suffisante pour promouvoir un électron de la BV à la BC et le niveau de Fermi est situé au milieu de cette bande interdite (figure 7). On parle alors de semi-conducteurs intrinsèques. Leurs comportements électriques ne dépendent que de la structure des matériaux. Dans la réalité, les semi-conducteurs ne sont jamais parfaits et présentent tous des défauts structuraux ou des impuretés chimiques naturelles ou volontaires. Dans ce cas-là, on parle alors de semi-conducteurs extrinsèques. La présence de ces défauts ou impuretés va avoir des répercussions sur les propriétés électriques de ces matériaux. Il est alors possible de modifier la structure électronique des matériaux à l'aide de dopages intentionnels, c'est-à-dire en insérant des atomes étrangers dans les semi-conducteurs. L'apport d'impuretés dans le

réseau atomique va créer de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite et ainsi modifier les propriétés de nos matériaux.

On distingue deux types différents de dopage conduisant à deux types de conductivité dans les semi-conducteurs selon la nature des porteurs de charges majoritaires présents : la conductivité de type-n, qui est assurée par les électrons dans la BC, et la conductivité de type-p assurée par les lacunes électroniques pouvant être schématisées par des « trous d'électron chargés positivement » dans la bande de valence. Ces deux types de conductivité sont caractérisés par deux configurations différentes comme le montre la figure 7.

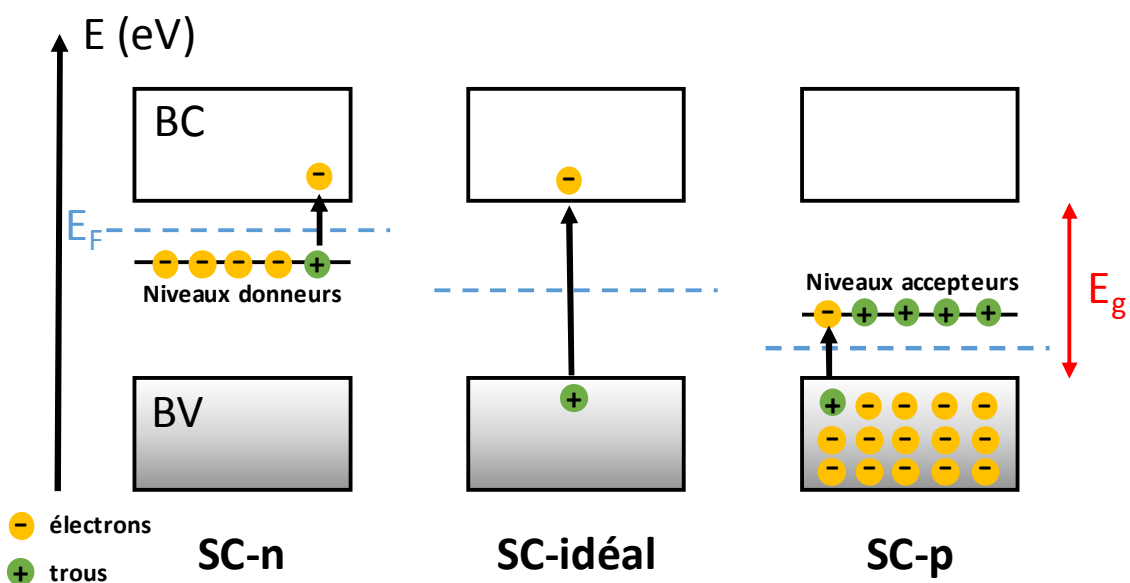


Figure 7: Représentation simplifiée des configurations électroniques dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (idéal), de type-n et de type-p.

La conductivité de type-n est obtenue à l'aide d'un dopage n. Ce dopage consiste à substituer un élément de notre semi-conducteur par un élément possédant un électron supplémentaire, par exemple le cas classique de système à un élément tels que le C dopé N ou le Si dopé P. Le remplacement d'un carbone par un azote va induire l'ajout d'un électron supplémentaire dans la structure électronique du semi-conducteur. Cela va se répercuter par la formation d'un niveau donneur d'électron sous la bande de conduction (avec le niveau de Fermi qui va se déplacer pour se situer entre la BC et ce niveau donneur). Ces électrons vont facilement pouvoir être promus dans la BC après un faible apport d'énergie et ainsi pouvoir se déplacer librement et induire la conductivité de type-n dans le matériau.

Dans le cas d'un dopage p, un élément de notre semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un électron de moins comme dans le cas du C dopé B ou du Si dopé Al ce qui va induire la perte d'un électron dans notre système. Un niveau accepteur d'électrons va alors se créer juste au-dessus de la bande de valence et le niveau de Fermi va se positionner entre ce niveau accepteur et la BV. Comme dans le cas du dopage n, un faible apport énergétique va permettre à des électrons de la BV de pouvoir accéder au niveau accepteur et ainsi créer des trous d'électron dans la BV. Ces derniers vont être comblés par des électrons voisins et générer des nouveaux trous qui vont eux-mêmes être comblés et ainsi de suite. Ce phénomène va se propager dans la BV et ainsi induire la conductivité de type-p. A noter que la mobilité des trous d'électron dans la BV est plus faible que celle des électrons libres dans la BC.

Cependant, afin que ces dopages soient réellement effectifs, il est nécessaire que les niveaux accepteurs et donneurs ne soient pas trop éloignés en énergie de la BV et de la BC respectivement (on parle souvent de donneurs ou accepteurs peu profonds pour des énergies $E < 1\text{eV}$). En effet, si ces niveaux sont trop éloignés de la BC ou de la BV (on parle d'accepteurs ou de donneurs profonds pour des énergies $E > 1\text{eV}$), ces derniers agissent comme des pièges à électrons. La profondeur de ces niveaux va dépendre du type de dopant utilisé, de la nature du semi-conducteur... Avec un dopage induisant des niveaux peu profonds, on va alors pouvoir exacerber la conductivité intrinsèque d'un matériau ou au contraire l'inverser en augmentant la quantité de porteurs de charges majoritaires (électrons ou trous).

2. L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur II-VI (c'est-à-dire composé d'éléments appartenant au groupe 12 (Zn, Cd et Hg) et aux chalcogènes (O, S, Se, Te...)) présentant des propriétés pigmentaires [1], photo-catalytiques [2], piézoélectriques [3], antibactériennes [4] et de varistance [5] qui sont déjà largement utilisées dans différents domaines de l'industrie [6]. Dans le domaine de l'optoélectronique, ce composé, appartenant à la famille des TCO (Oxydes Transparent Conducteurs), possède une grande transparence optique couplée à une bonne conductivité électrique de type-n (de l'ordre de $3 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ et même 10^5 S.m^{-1} dans le cas de dopage Al [7]). De par sa forte luminescence à température ambiante, l'oxyde de zinc pourrait ouvrir la porte à une amélioration notable des technologies telles que les écrans plats [8], des diodes électroluminescentes [9] ou des lasers [10]. En effet, l'oxyde

de zinc possède une énergie de liaison excitonique (qui peut être assimilée à une paire électron-trou liée par attraction Coulombienne) de l'ordre de 60 meV. Cette énergie de liaison de l'exciton est largement supérieure à celle du GaN (25 meV) ce qui fait de ZnO un matériau plus intéressant dans le domaine des ultraviolets à température ambiante.

2.1. Structures de l'oxyde de zinc

Dans son état naturel, c'est-à-dire dans des conditions ambiantes, ZnO cristallise selon le groupe d'espace $P6_3mc$ dans une structure hexagonale de type « wurtzite », avec comme paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ (tableau 1). Dans cette structure cristalline, les atomes de zinc occupent des sites tétraédriques formés de quatre atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène sont dans une configuration tétraédrique entourés de quatre atomes de zinc comme le montre la figure 8. Cet oxyde binaire se présente sous la forme d'une poudre blanche voir légèrement jaunâtre (couleur associée à la présence de défauts). Ce composé possède également deux autres formes allotropiques : La structure de type blende qui ne peut être stabilisée que par croissance sur des substrats cubiques, et la structure de type rocksalt (NaCl) ne peut être obtenue qu'à des pressions relativement élevées [6]. Ces dernières ne nous concerneront pas dans la suite de ce manuscrit.

Tableau 1: Données cristallographiques des différentes structures de l'oxyde de zinc

Groupe d'espace	Maille élémentaire	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques (x ; y ; z) – positions Wyckoff	Nombre de motifs (Z)
ZnO type wurtzite				
$P6_3mc$	Hexagonale	$a = 3,250$ $c = 5,207$	Zn (0,3333 ; 0,6667 ; 0) – 2b O (0,3333 ; 0,6667 ; 0,3821) – 2b	2
ZnO type blende				
$F-4_3m$	Cubique	$a = 4,629$	Zn (0 ; 0 ; 0) - 4a O (0,25 ; 0,25 ; 0,25) – 4c	4
ZnO type rocksalt				
$Fm-3m$	Cubique	$a = 4,270$	Zn (0 ; 0 ; 0) - 4a O (0,5 ; 0,5 ; 0,5) – 4b	4

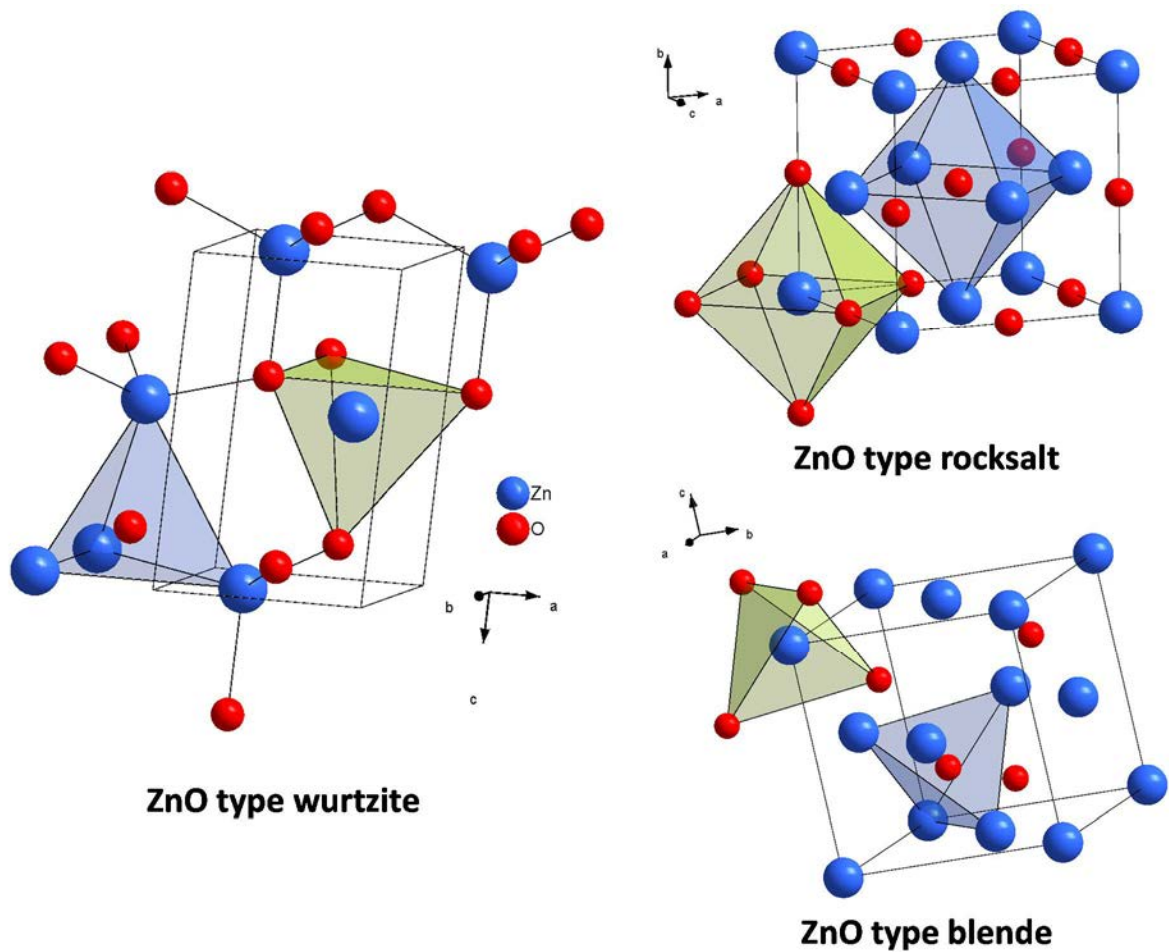


Figure 8: Représentations des différentes structures cristallographiques de l'oxyde de zinc.

2.2. Structure électronique

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct (c'est-à-dire que dans sa structure de bande, il y a un alignement du bas de la bande de conduction avec le haut de la bande de valence selon l'axe Γ (figure 9)) possédant une bande interdite de 3,3 eV à température ambiante, lui conférant ainsi la propriété d'être transparent dans le visible. La configuration électronique des atomes de zinc et d'oxygène est respectivement Zn : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ et O : $1s^2 2s^2 2p^4$ ce qui conduit à la structure de bandes de ZnO calculée à l'aide de calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) en utilisant la fonctionnelle hybride HSE [11] présentée en figure 9. De manière simplifiée, en faisant abstraction de l'hybridation, la bande de valence a un caractère 2p (O) prépondérant et la bande de conduction a un caractère 4s

(Zn) prépondérant que l'on représentera dans la suite de ce manuscrit par la structure de bande simplifiée illustrée en figure 9.

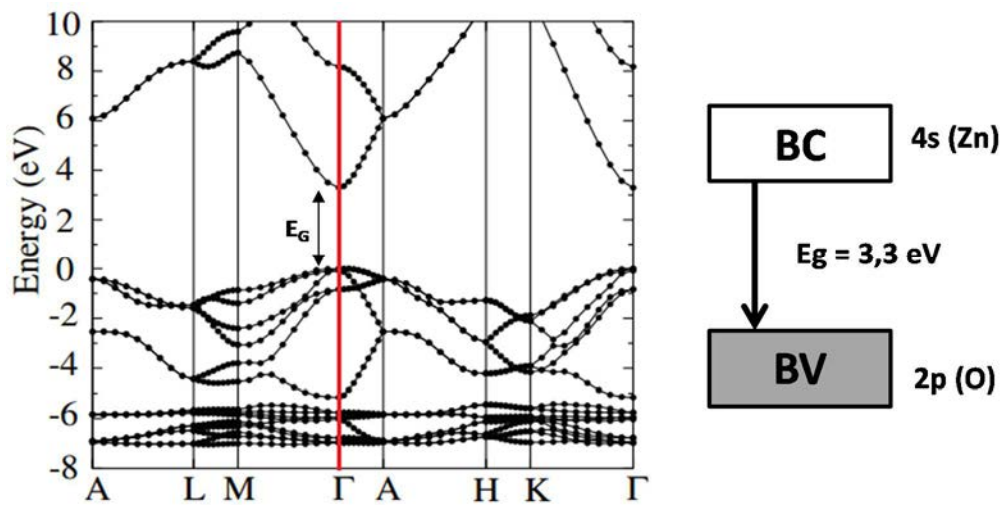


Figure 9: Structure de bande calculée de ZnO [11] ainsi que la structure de bande de ZnO simplifiée.

2.3. Voies de synthèse pour le ZnO nanoparticulaire

L'oxyde de zinc est un matériau qui a l'avantage de pouvoir être synthétisé à partir d'une multitude de méthodes chimiques ce qui permet de moduler la taille et la morphologie des particules ainsi que les propriétés du matériau. Récemment, Kolodziejczak-Radzimska et Jesionowski ont publié un article de revue sur des synthèses par des procédés chimiques et les applications de ZnO [12], dans laquelle, une étude bibliographique concernant les différentes voies possibles de préparation de ce matériau a été effectuée et a servi de support pour cette partie. Les synthèses peuvent être classées en deux catégories distinctes : les procédés mécano-chimiques (c'est-à-dire à partir d'une action mécanique, par exemple le broyage) et les procédés par voie chimique « classique ». La première catégorie permet de synthétiser des nanoparticules de ZnO à partir de chlorure de zinc $ZnCl_2$ et de carbonate de sodium Na_2CO_3 comme réactifs et NaCl en tant que diluant inerte, avec des diamètres compris entre 20 et 50 nm selon les conditions opératoires utilisées. La seconde catégorie compose la majorité des voies d'obtention de ZnO.

Parmi les procédés chimiques, la voie par précipitation est largement utilisée. Celle-ci a pour avantage d'être réalisée à température ambiante ou modérée ($T < 100^\circ C$). Cette voie de

synthèse consiste à précipiter un sel métallique (comme l'acétate, le nitrate, le sulfate ou le chlorure de zinc de formulation respective $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(SO_4)_2$ ou $ZnCl_2$) en milieu basique (NaOH, KOH, LiOH, NH_4OH ...). Après dissolution du sel en milieu aqueux, l'incorporation de la base va précipiter les ions Zn^{2+} pour former de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ [13] ou des précipités plus complexes en fonction du pH (nous verrons par exemple dans le chapitre 2 que la précipitation du nitrate de zinc dans une solution de NaOH conduit à la formation d'hydroxynitrate de zinc $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, de $Zn(OH)_2$ ou directement de ZnO en fonction du pH). Cette voie de synthèse permet d'obtenir des micro- ou des nanostructures de ZnO possédant différentes morphologies telles que des sphères, des bâtonnets ou des structures plus complexes en fonction des conditions de synthèse.

La synthèse sous pression par voie hydro- ou solvothermale est également assez répandue [14,15]. Cette méthode de synthèse a pour avantage de permettre la synthèse de nanoparticules de différentes tailles et morphologies en fonction de la température, du temps de réaction, du pH... (nano-bâtonnets, feuillets, polyèdres ...). Ce procédé a pour objectif d'augmenter la réactivité entre un précurseur sous forme particulaire et un fluide qui sous l'effet de la température en milieu confiné va se dilater et donc générer une pression. Les réactions s'effectuent à des températures comprises entre 100 et 300°C dans un autoclave en utilisant encore $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(NO_3)_2$ ou $ZnCl_2$ comme précurseur et en ajoutant différentes bases inorganiques (NH_4OH , hydroxydes de métaux alcalins...).

La voie sol-gel en milieu alcoolique (qui sera détaillée dans le chapitre 3), est quant à elle une méthode simple, reproductible et peu coûteuse qui permet l'obtention de suspensions colloïdales avec des particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 10 nm et de polydispersité faible. Cette suspension peut être ensuite précipitée, lavée et séchée afin d'obtenir le ZnO pulvérulent (à manipuler avec précaution). Par exemple, à partir des travaux pionniers de Koch *et al.* [16] et Bahnemann *et al.* [17], Spanhel et Anderson ont mis au point une méthode consistant à dissoudre à chaud du $Zn(CH_3COO)_2$ en milieu alcoolique puis à ajouter une solution d'hydroxyde de lithium (LiOH) [18]. En fonction du pH et de la température de synthèse, les particules présentent des tailles de cristallite légèrement différentes (3 à 6 nm). L'utilisation de soude et de $Zn(ClO_4)_2$ est également référencée dans la littérature et permet la formation de nanoparticules présentant des tailles inférieures à 10 nm [19,20]. Des nanoparticules de ZnO sphériques ou sous forme de bâtonnets peuvent être obtenues par cette voie en milieu alcoolique à partir de $Zn(CH_3COO)_2$ et d'acide oxalique $C_2H_2O_4$. Cependant, une phase de séchage et de calcination à une température supérieure à

500 °C sous air est nécessaire afin d'éliminer la partie organique issue des précurseurs. Ceci limite la nanostructuration des matériaux obtenus (avec des tailles de cristallites comprises entre 20 et 55 nm) [21,22].

La méthode Pechini [23], mise au point à la fin des années 60, permet également la préparation de l'oxyde de zinc. Contrairement à d'autres voies type sol-gel, la méthode Pechini s'effectue en milieu aqueux. Elle est basée sur la polyestérification entre un α -hydroxy-acide, le plus souvent l'acide citrique ($C_6H_8O_7$), qui joue le rôle de complexant, et un polyalcool, ce dernier étant en général l'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$). La réaction met en jeu la chélation d'un cation métallique Zn^{2+} (issu généralement de la dissolution d'un sel métallique comme $Zn(CH_3COO)_2$) par l'acide citrique. Intervient ensuite une réaction de polyestérification amorcée par l'ajout d'éthylène glycol (EG) à environ 150 °C qui forme un gel. Après une étape de calcination sous air, une poudre de ZnO nanométrique est obtenue. La morphologie du matériau est fortement dépendante du ratio EG/acide citrique utilisé (l'augmentation du ratio conduit à la formation de nano-bâtonnets au détriment de nanoparticules sphériques $\varnothing \approx 20$ nm) [24].

L'oxyde de zinc peut également être synthétisé sous forme de nanoparticules par voie organométallique. Cette voie de synthèse mise en place par Monge *et al.* est basée sur l'hydrolyse d'un précurseur organométallique (le dicyclohexyl de zinc (II) de formule $[Zn(c-C_6H_{11})_2]$) [25]. La décomposition du précurseur a lieu directement à l'air lors de l'évaporation du solvant. La stabilisation des nanoparticules sous formes de nano-disques ou de nano-bâtonnets de taille inférieure à 10 nm est assurée par l'utilisation de ligands aminés à longues chaînes carbonées (hexadécylamine HDA, 1,8-diaminooctane DAO...).

Enfin on notera aussi l'existence d'autres voies de synthèse, comme la simple décomposition thermique sous air de $Zn(NO_3)_2$ ou de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ à une température de 300°C [26] (permettant la formation de nanofils de 40 nm de diamètre et de quelques microns de longueur), la synthèse par micro-onde (conduisant à différentes morphologies telles que des bâtonnets, des prismes ou des pyramides hexagonales selon la concentration en sel de zinc et la puissance d'irradiation utilisées) [27], par microémulsion ... Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons principalement les voies de synthèse par chimie douce (précipitation et sol-gel) qui sont simples et efficaces (quantité importante de produit fabriquée) à mettre en place, qui permettent une bonne reproductibilité et qui ne nécessitent pas de fortes températures de chauffage (favorable à la formation de nanoparticules de faible taille). De plus, les travaux

présentés dans ce manuscrit se situent dans la continuité de travaux antérieurs utilisant des voies de synthèse déjà établies (voie par précipitation) ou alors consistant à utiliser la voie colloïdale sol-gel qui est parfaitement maîtrisée par l'équipe Chimie du Solide et des Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes.

2.4. Les défauts dans ZnO

Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment les lacunes de zinc notées V_{Zn} en Notation de Kröger et Vink (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène V_O , les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc O_{Zn} (figure 10). Enfin on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés H_i dans la structure de ZnO, en tant que dopant extrinsèque non intentionnel.

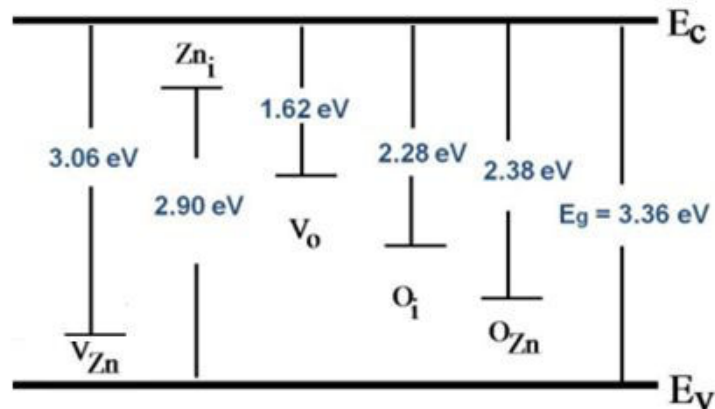


Figure 10: Localisation dans la bande interdite des principaux défauts intrinsèques à ZnO (figure reprise et adaptée de [28])

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure 10

nous indique que les niveaux du type V_O , O_i et O_{Zn} sont trop profonds en énergie ($E > 1\text{eV}$) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à V_{Zn} et Zn_i sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et -n.

L'origine de la conductivité naturelle de type-n dans le ZnO n'est pas encore clairement définie et fait l'objet de débats. Le type-n a longtemps été principalement attribué à la présence de V_O et de Zn_i [29,30]. Cependant, les travaux de Lin et *al.* indiquent par le biais de calculs DFT que les lacunes d'oxygène V_O conduisent à la formation de niveaux donneurs situés 1,62 eV en dessous de la BC, ce qui en fait un donneur trop profond [28]. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de Xu et *al.* qui localisent (à l'aide de calculs DFT) le niveau associé à V_O 1,3 eV en dessous de la BC [31]. Ces résultats montrent que les lacunes d'oxygène ne peuvent a priori pas être à l'origine de la conductivité de type-n dans ZnO. Il en va de même pour les Zn_i . En effet, théoriquement Zn_i est un donneur peu profond comme le montre la figure 10, pouvant être à l'origine de la conductivité de type-n. Cependant, en raison de sa forte énergie de formation dans des conditions normales ($E > 6\text{eV}$ en atmosphère pauvre en zinc et riche en oxygène) [32,33] ainsi que de sa forte mobilité, les Zn_i ne sont pas stables à température ambiante [34] et ne pourraient donc pas être à l'origine de la conductivité de type-n. Désormais, la thèse concernant la contribution de l'hydrogène en tant que défaut (non intentionnel) induisant des niveaux donneurs peu profonds favorisant le caractère-n dans ZnO semble être une issue possible [35,36].

L'ambiguïté concernant l'origine de la conductivité de type-n intrinsèque à ZnO explique en partie les difficultés rencontrées pour stabiliser la conductivité de type-p. Idéalement, il faut trouver des conditions limitant la formation de niveaux donneurs et favoriser la formation de niveaux accepteurs. Une compréhension parfaite des défauts générant la conductivité de type-n pourrait alors permettre de mettre en place des méthodes de synthèse limitant la formation de ces impuretés de type donneur. Malgré tout, il est théoriquement possible d'inverser la conductivité dans l'oxyde de zinc en insérant dans le matériau une concentration en accepteurs d'électrons plus importante, le tout sans dopage extrinsèque. Nous avons vu que la présence de lacunes de zinc V_{Zn} dans ZnO semble plutôt favorable à la stabilisation du type-p. En effet, comme illustré sur la figure 10, ces défauts ont tendance à ajouter des niveaux accepteurs peu profonds ($E = 0,3\text{eV}$) au-dessus de la BV [28,31], favorisant ainsi la conductivité de type-p. De plus, ce défaut est favorisé en condition riche en oxygène [11]. Cet état de fait a été relayé par Pan *et al.* affirmant stabiliser du ZnO lacunaire en zinc de type-p sans dopage ($p\text{-Zn}_{1-x}\text{O}$) et de taille nanométrique, par voie solvothermale à partir du

glycerolate de zinc ($C_3H_6O_3Zn$) comme précurseur. L'utilisation de ce précurseur lamellaire conduirait après décomposition en ZnO à la condensation des feuillets, qui favoriserait ainsi la formation de lacunes de zinc dans le composé final. Selon les auteurs, la conductivité de type-p serait due uniquement à la présence de ces lacunes de zinc [37].

3. L'oxyde de zinc de type-p

Sur des considérations purement chimiques, la stabilisation de lacunes électroniques (notées h^+) dans la BV pouvant ainsi induire la conductivité de type-p dans ZnO peut être envisagée par deux stratégies de dopage différentes : soit la substitution d'un cation Zn^{2+} bivalent par un cation C^+ monovalent, exemple les métaux alcalins, soit la substitution de l'ion O^{2-} par un anion A^{3-} comme le montre les équations suivantes :



A noter que cela reste une première approche simpliste et que l'on se place ici dans l'hypothèse où il n'y a pas d'auto-compensation de charges qui empêcherait l'apparition de trous selon les équations suivantes :



3.1.Principaux dopants conduisant à une conductivité de type-p dans ZnO

La littérature recense un grand nombre de publications faisant état de la stabilisation de l'oxyde de zinc de type-p. Cette propriété a été stabilisée, au moins de façon temporaire, par différents dopants extrinsèques tels que les métaux alcalins que sont le lithium [38–42], le sodium [43–45] et le potassium [46–49]. Dans le cas des métaux alcalins, ces derniers peuvent être substitués au zinc (équation 3) afin de créer des niveaux accepteurs proches et en dessous de la BC (0,09 eV pour Li_{Zn} , 0,17 eV pour Na_{Zn} et 0,32 eV pour K_{Zn}) [50]. En effet, en prenant comme exemple le lithium, Zeng *et al.* illustrent la stabilisation de la conductivité de type-p dans leurs films de p-ZnO:Li par la présence de Li_{Zn} (150 meV) et de complexes

$Li_{Zn} - Li_i$ (250 meV). Cependant un comportement de type donneur sera obtenu s'ils sont insérés dans la structure en sites interstitiels (sites octaédriques de la structure wurtzite) selon l'équation 7 :



La conductivité de type-p a également été stabilisée par le biais des éléments de la colonne 15 du tableau périodique comme le phosphore [51–53], l'arsenic [54–56], l'antimoine [57–60] et bien entendu l'azote (qui fera l'objet d'une partie spécifique par la suite). Ces éléments pourraient, dans ZnO, se substituer au zinc et former un complexe avec deux lacunes de zinc proches (équation 7) [61], pouvant ainsi induire la formation de niveaux accepteurs peu profonds propices à la conductivité de type-p. De plus, la formation de lacunes de zinc V_{Zn} serait également favorable à ce type de conductivité (cf. partie 2.4). Dans le cas de l'arsenic par exemple, plusieurs études s'entendent pour dire que la formation de complexes $As_{Zn}-2V_{Zn}$, jouant le rôle de niveaux accepteurs peu profonds, serait à l'origine de la conductivité de type-p [55,56]. Cependant, de tels matériaux ont été préparés, mais ils sont sujets à des controverses quant à la stabilité réelle des porteurs p du fait de la trop grande énergie de formation de ces complexes ($E > 6$ eV) [11].



D'autres dopants cationiques ont été répertoriés pour obtenir du p-ZnO comme les métaux de transitions appartenant au groupe 11 tels que le cuivre [62–64] ou l'argent [65,66]. Dans le cas de ces éléments, la problématique est plus compliquée, car il est probable qu'une partie de la bande 3d joue un rôle prépondérant au niveau du haut de la bande de valence afin de délocaliser les trous, améliorant ainsi la conductivité. Enfin quelques rares publications relatent de l'utilisation, d'indium [67] de lanthane [68] ou même de fer [69]. Cependant, il arrive le plus souvent que le caractère-p ne soit pas stable dans le temps et que le matériau retrouve son caractère n au bout de quelque temps.

Une autre alternative relayée dans la littérature est la stabilisation de p-ZnO par co-dopage, à base d'azote couplé avec les métaux alcalins (lithium [70–72], sodium [73]), le phosphore [74–76], l'aluminium [77–79], l'indium [80], le gallium [81] ou l'argent [82]. Le co-dopage cationique-anionique va en théorie permettre l'insertion de dopant à la fois dans le réseau cationique et anionique et ainsi créer une plus grande densité de niveaux d'énergie au-

dessus de la BV et ainsi favoriser la création de porteurs de charges positives dans cette BV à l'origine du type-p.

3.2. Cas particulier de l'azote

Cette bibliographie, non exhaustive des différents dopants susceptibles de conduire à un p-ZnO, a permis de mettre en évidence la popularité et l'engouement de la communauté scientifique à l'égard de ce matériau par le nombre de publications (une recherche rapide utilisant les mots-clés « zinc oxide » et « p-type », montre que 2664 documents sont recensés dans la base de donnée « Scopus ») et par le large éventail de candidats potentiels pour mener à bien la quête du type-p. Cependant, parmi tous les dopants, l'azote fait office de « premier choix » pour la stabilisation de l'oxyde de zinc de type-p en substitution de l'oxygène (en ajoutant le mot clé « nitrogen » au deux précédent, il reste 1048 documents avec plus de 60 articles par an depuis 2005). En effet, en considérant en première approche l'azote sous forme nitrure N^{3-} et l'oxygène sous forme O^{2-} , ces deux éléments possèdent des rayons ioniques similaires et des propriétés électroniques assez proches en termes d'électronégativité et de configuration électronique (tableau 2). De plus, du fait que l'électronégativité de l'azote est inférieure à celle de l'oxygène, le niveau des orbitales 2p de l'azote se trouvera légèrement au-dessus de ceux de l'oxygène, pouvant ainsi en théorie se comporter comme des niveaux accepteurs.

Tableau 2: Electronégativité des atomes d'oxygène et d'azote, ainsi que les rayons ioniques de leurs ions respectifs en coordinence tétraédrique.

Eléments	Electronégativité (Pauling)	Ion correspondant	Rayon ionique (Å) (Environnement tétraédrique)
O	3,44	O^{2-}	1,38 [83]
N	3,04	N^{3-}	1,46 [83]

La substitution de l'oxygène par l'azote avec la création d'une lacune électronique s'effectue selon l'équation 9.



Cela revient à considérer du N^{2-} , c'est-à-dire un cation de même charge que O^{2-} mais avec un électron en moins, créant ainsi un trou électronique dans la bande de valence selon le même

modèle que le carbone dopé B ou le silicium dopé Al. Cependant, le taux d'azote inséré ne devra pas être trop important afin d'éviter les phénomènes d'auto-compensation de charges selon l'équation 10.



Comme nous l'avons écrit précédemment, de nombreuses publications traitent de la stabilisation de l'oxyde de zinc dopé azote de type-p. Cependant, la majorité de ces résultats est obtenue sous forme de couches minces par voie physique. Parmi les techniques les plus utilisées pour la croissance des films de p-ZnO:N, nous pouvons citer entre autres le dépôt chimique en phase vapeur simple (CVD) [84] ou à l'aide d'organométalliques (MOCVD) [85], le dépôt par laser pulsé (PLD) [86], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [87], la pulvérisation cathodique [88] etc... Ces différentes études considèrent l'approche par dopage anionique en utilisant comme source d'azote différents gaz (NO , N_2 , $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ou N_2O) afin de substituer l'oxygène par de l'azote. Le dépôt par voie chimique est également représenté notamment par le biais de dépôt par pulvérisation (spray-pyrolyse) [89] ou par centrifugation par voie sol-gel (spin-coating) [90]. Ces différentes techniques conduisent à des films présentant des résistivités comprises entre 2 et 40 Ω/cm , une mobilité entre 10^{-1} et $10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une densité de porteurs de charges de l'ordre de 10^{16} à 10^{18} cm^{-3} .

Enfin quelques publications font également état de la stabilisation de p-ZnO:N sous la forme de nanoparticules. Singh *et al.* ont synthétisé par voie chimique des nano-bâtonnets de p-ZnO:N à partir d'acétate de zinc en présence d'ammoniac et de tétraméthylammonium (TMAH) [91]. Herring *et al.* ont obtenu des nanostructures de p-ZnO:N de différentes formes par synthèse micro-onde à partir d'acétate de zinc comme précurseur et d'urée comme source d'azote [27]. Selon les auteurs, l'azote inséré sous forme NH_2 forme des complexes (O-Zn-NH_2) à l'origine de la conduction de type-p. La littérature référence également très récemment les travaux de Silva *et al.* relatant la formation de nanoparticules de ZnO:N présentant des clusters de p-ZnO:N intégrés dans ZnO [92]. Ces nanoparticules sont obtenues par voie citrate modifiée à partir de nitrate de zinc et d'acide citrique avec de l'urée.

Enfin précédemment à cette thèse, de récents travaux menés en collaboration avec l'IMN de Nantes (qui seront expliqués plus en détail par la suite), ont permis la synthèse de p-ZnO:N déficitaire en zinc. Ce matériau lacunaire a été obtenu par nitruration du peroxyde de zinc (ZnO_2) à basse température (250°C) [93,94]. Cependant, au vu des résultats et du nombre de

publications présentées dans la littérature, obtenir du p-ZnO:N apparaît nettement plus complexe sous forme pulvérulente que sous forme de couches minces. Dans les deux cas, cela suscite de la controverse quant à sa stabilisation comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

3.3. L'oxyde de zinc dopé azote de type-p : un matériau controversé

En effet, nous venons de voir que plusieurs groupes affirment avoir démontré par l'expérience la formation de particules ou de couches minces de p-ZnO:N, l'azote insérant des niveaux accepteurs peu profonds dans la bande interdite du ZnO. Par des mesures de photoluminescence, ces travaux ont montré que ces niveaux accepteurs étaient peu profonds, situés en deçà de 200 meV au-dessus de la BV [87,95,96]. Pour confirmer ces résultats expérimentaux, Duan *et al.* [97] montrent à l'aide de calculs théoriques (calculs DFT en utilisant la fonctionnelle GGA (Generalized Gradient Approximation)) que l'insertion d'azote N_O introduit des niveaux peu profonds dans la bande interdite (330 meV au-dessus de la BV) favorisant ainsi la conductivité de type-p. Park *et al.* indiquent selon eux, que l'azote est le meilleur candidat du groupe V pour le p-ZnO [50] car celui-ci conduit à la formation de niveaux accepteurs les plus proches de la BV (0,40 eV pour N_O à partir de calcul DFT - LDA). Les calculs LDA (approximation de la densité locale) de Li *et al.* indiquent un niveau d'énergie de transition de ce même défaut à 0,31 eV [98]. Enfin de leur côté, Liu *et al.* pensent que la conductivité de type-p pourrait être obtenue par la présence de complexes de $V_{Zn}-N_O$ dans le matériau [99].

En opposition, certains détracteurs clament l'impossibilité de stabiliser ce matériau. Lyons *et al.* affirmaient en 2009, à l'aide de calculs DFT, que l'insertion d'azote en site d'oxygène N_O introduit des niveaux trop profonds (1,3 eV au-dessus de la BV) pour que ces derniers stabilisent la conductivité de type-p [100]. Lany *et al.* trouvent quant à eux une énergie de 1,6 eV au-dessus de la BV pour N_O [101]. Dans leur étude expérimentale, Tarun *et al.* vont dans le même sens en montrant par photoluminescence que l'azote induit des niveaux trop profonds [102]. Enfin Li *et al.* sont également du même avis, montrant que différentes formes de défauts induites par l'azote ne pouvait pas stabiliser le type-p [103]. A noter que les résultats de la littérature sont assez hétérogènes en fonction des méthodes de calcul utilisées.

Ces quelques exemples illustrent bien les désaccords de la communauté scientifique à l'égard de l'oxyde de zinc quant à la possibilité de stabiliser la conductivité de type-p par dopage à l'azote. Cependant ces constatations ont pour la plupart été faites pour du ZnO stœchiométrique voir légèrement lacunaire en oxygène. Dans la suite de ce manuscrit, une approche originale pour la synthèse de ZnO:N à partir du peroxyde de zinc va être présentée.

4. ZnO₂ : un précurseur original pour la stabilisation de p-ZnO:N

4.1. Généralités sur ZnO₂

Le peroxyde de zinc, de formule ZnO₂, est un semi-conducteur à large gap (4,2eV) [100] qui cristallise dans le groupe d'espace Pa-3 selon la structure pyrite. Cette structure est apparentée à la structure cubique faces centrées du chlorure de sodium NaCl. En effet, les atomes de zinc occupent les positions du sodium, c'est-à-dire au sommet de la maille cubique et au centre des faces, alors que le centre des paires peroxydes (liaison O-O) se situe au milieu des arêtes et au centre de la maille. De cette manière, les atomes de zinc sont au centre d'octaèdres formés par six atomes d'oxygène, ces octaèdres étant interconnectés soit par les sommets soit au travers d'une paire peroxyde. Les atomes d'oxygène sont quant à eux au centre de tétraèdres de zinc (figure 11).

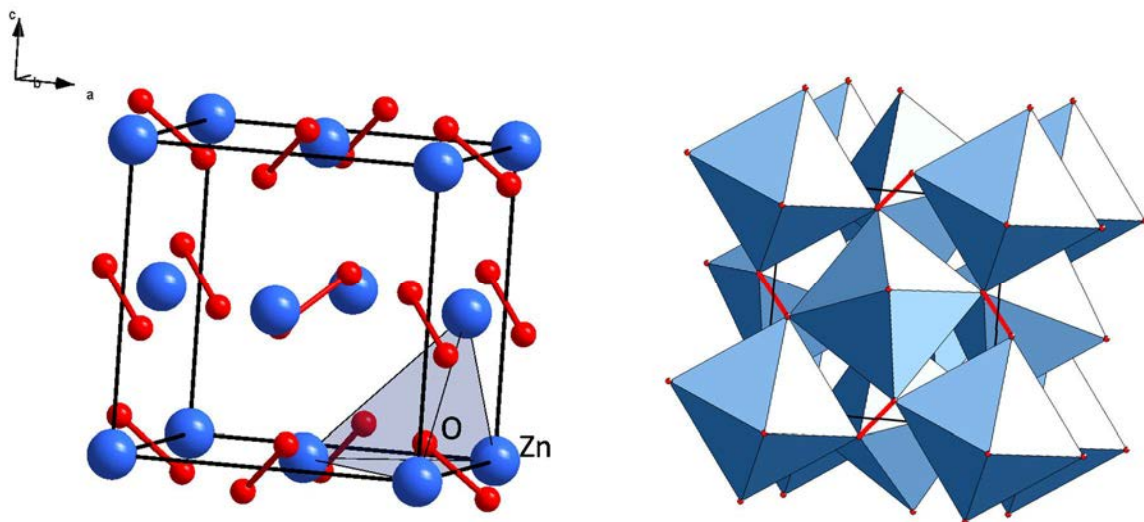


Figure 11: (à gauche) représentation de la maille élémentaire du ZnO₂ avec le positionnement des atomes de zinc (en bleu) et des paires peroxydes (en rouge) et de l'enchaînement des octaèdres d'oxygène reliés par les paires peroxydes en rouge (à droite).

Tableau 3: données cristallographiques concernant ZnO₂ (fiche JCPDS 01-077-2414).

Groupe d'espace	Maille élémentaire	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques (x ; y ; z)	Nombre de motifs (Z)
Pa-3	Cubique	a = 4,8710	Zn (0 ; 0 ; 0) - 4a O (0,4132 ; 0,4132 ; 0,4132) - 8c	4

Les applications du ZnO₂ sont diverses et variées. Outre son rôle de précurseur pour la synthèse de ZnO [13,105–109], il peut être utilisé comme oxydant dans les explosifs et les mélanges pyrotechniques, le traitement des matières plastiques de haute technologie [110], dans l'industrie du caoutchouc en tant qu'agent de vulcanisation [111], dans l'industrie des cosmétiques et pharmaceutique [110]. Il est également employé pour l'oxydation d'alcools aromatiques [112], pour ses propriétés antibactériennes [113,114], pour la photocatalyse [115] ou comme luminophore [116]. A température ambiante, ce composé de couleur blanche (induite par son large gap > 4eV (cf. figure 6)) est stable et ne requiert pas des précautions particulières de stockage et de manipulation. A noter qu'en réalité, le ZnO₂ présente le plus souvent une formulation chimique plus complexe. En effet, selon Uekawa *et al.*, la synthèse de ZnO₂ peut conduire à une solution solide de ZnO en faible quantité dans le ZnO₂ [13]. Sous forme nanoparticulaire, ce matériau s'hydrate facilement en surface, comme le relate Li *et al.*, attribuant au peroxyde de zinc une formulation ZnO_{1/2}H₂O [118] conduisant donc à une formulation s'apparentant plus à Zn(O₂)_{1-x}O_{x,y}H₂O.

4.2. Voies de synthèse du ZnO₂

Dans la littérature, le peroxyde de zinc est majoritairement synthétisé par voie sol-gel à partir de précurseurs de zinc tel que Zn(CH₃COO)₂ [13,110,112–114,117,119], Zn(NO₃)₂ [105,120], ZnSO₄ [115], ZnCl₂ [121] ou bien encore l'isobutylcarbamate de zinc de formulation Zn(OCONHC₄H₉)₂ [122]. Ces réactions sont effectuées en milieu aqueux en présence de base et de peroxyde d'hydrogène H₂O₂, qui joue le rôle d'oxydant et qui constitue un réactif indispensable à la formation de ZnO₂ (tableau 4). Ces méthodes de synthèse ne nécessitent que de faibles températures de réaction (inférieures à 100°C), ce qui a pour avantage de permettre la conservation de l'aspect nanoparticulaire du ZnO₂ (tailles des particules < 50nm). La synthèse sous pression par voie hydrothermale [106,116,123,124] est également employée à des températures modérées (températures comprises entre 80 et 140 °C) et toujours en présence de H₂O₂ à partir de précurseurs de zinc et permet également de produire des

nanoparticules de petite taille (inférieure à 20nm) [106,108,116]. Enfin d'autres voies de synthèse sont également répertoriées dans la littérature, telles que la synthèse photochimique sous rayonnement UV à partir d'acétate ou de formate de zinc [107,108,113,125] en présence d'H₂O₂, ou alors la conversion de ZnO, que ce soit sous forme pulvérulente [126] ou par ablation laser d'une cible solide dans une solution de H₂O₂ [104,127]. La technique par conversion permet la stabilisation de nanoparticules de ZnO₂ de petite taille (de 3 à 20 nm) alors que la voie photochimique donne des particules dont les tailles sont plus variées selon les conditions opératoires utilisées (de 4 à 100 nm). Plusieurs publications faisant état de l'utilisation de surfactants ou de polymères pendant la synthèse [104,107,110,122], montrent l'intérêt de ces derniers sur la stabilisation de particules de très petite taille (< 10 nm) en limitant le phénomène d'agrégation.

Tableau 4: Synthèse bibliographique concernant les différentes voies de synthèse du peroxyde de zinc nanoparticulaire (les températures de décomposition indiquées correspondent au maximum du signal exothermique enregistré par DSC).

Méthodes	Précurseurs	Conditions de synthèse	Taille des particules	T° décomposition	Réf
Sol-Gel	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	10h à 100 °C	10-15 nm	250 °C	[117]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	/	50-500 nm	235 °C	[112]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	Ultrasons 42 kHz et 75 W, 30 min à 60 °C + séchage 80 °C 12h	10 nm	/	[113]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₄ OH, H ₂ O ₂	10 min à T°amb + séchage sous vide 30 min	30-40 nm	210 °C	[114]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂ , NH ₄ OH, NaBO ₃ ·4H ₂ O	2h à 50°C pH=10-10.5 + séchage 105 °C	Cristallites = 5-6 nm	/	[119]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂ , NaOH, PEG 200	T°amb, 2h à pH = 11.5, séchage 80 °C air	10 nm	233 °C	[110]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂ , NaOH	2h à 75 °C	/	227 °C	[13]
	Zn(NO ₃) ₂ , H ₂ O ₂ , NaOH	Température ambiante	/	188 °C	[105]
	Zn(NO ₃) ₂ , H ₂ O ₂ , NH ₄ OH	Différentes conditions de synthèse	/	/	[120]
	ZnSO ₄ , NH ₄ OH, H ₂ O ₂	2h à 75 °C + séchage	Cristallites = 5,4 nm	/	[115]
	ZnCl ₂ , THF, Mg(C ₆ H ₁₁)Cl, 1- Octylamine, H ₂ O ₂	6h à 50 °C + ajout H ₂ O ₂ 6h + séchage	3,1 nm	> 250 °C	[121]
	Zn(OCONHC ₄ H ₉) ₂ , H ₂ O ₂ , PEG, 2- methoxyethanol	30min à 60 °C + séchage	10-30 nm	189 °C	[122]

Hydrothermale	ZnO, H ₂ O ₂	Autoclave 20h à 80-120-140 °C + séchage air 80 °C	5-18 nm	/	[116]
	ZnO, H ₂ O ₂	Autoclave 20h à 150 °C + séchage air 60 °C	100-200 nm	229 °C	[106]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	Autoclave 12h à 90 °C pH=10 + séchage 60 °C	7 nm	/	[123]
	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Autoclave 6-18h à 80-120 °C + séchage air 80 °C	5-10 nm	/	[124]
Photochimique	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	Lampe Xe 35W 6h + recuit 40 °C	100 nm	230 °C	[108]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	Lampe Xe 75W 4h + séchage 40 °C 3h	100 nm	212 °C	[125]
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , H ₂ O ₂	Lampe UV 300W 30 min + séchage 12h à 80 °C	10 nm	/	[113]
	Zn(CHO ₂) ₂ , H ₂ O ₂ , PVA	Lampe UV 1h à 40 °C + séchage 40 °C air	4 nm	/	[107]
Conversion T°amb	ZnO, H ₂ O ₂	Conversion 2h à 28 °C + séchage 60°C	5-20 nm	190 °C	[126]
Ablation laser pulsé	Cible Zn, H ₂ O ₂	Laser 22J/cm ² pendant 10 min	10-20 nm	256 °C	[127]
	Cible Zn, H ₂ O ₂ , surfactants	Laser (355nm, 10 Hz, 130 mJ) pendant 60 min	2,8- 4,7 nm	/	[104]
Abréviations	THF Tétrahydrofurane (C ₄ H ₈ O) PEG-200 Polyéthylène Glycol –H(OCH ₂ CH ₂) _n OH– (200 indiquant la masse molaire du polymère) PVA Alcool polyvinylique –(CH ₂ CHOH) _n –				

4.3. Décomposition de ZnO₂ en ZnO

Le peroxyde de zinc est un matériau qui se caractérise par une grande instabilité due à la présence de groupements peroxydes formés par deux atomes d'oxygène voisins. La distance entre deux atomes d'oxygène dans cette liaison est de 1,47 Å, alors que la longueur d'une liaison Zn-O est de 2,11 Å, ce qui va localement provoquer un déséquilibre des charges et ainsi induire une décomposition rapide et explosive de ce composé lorsque celle-ci est amorcée par un apport modéré de chaleur aux alentours de 200°C (décomposition accompagnée d'une libération de chaleur et d'énergie) [117]. En étudiant les températures de décomposition du ZnO₂ en ZnO sous air, il apparaît que cette propriété dépend fortement de la méthode de préparation. En effet, les valeurs consignées dans le tableau 4 s'étendent de 188°C [105] à 256 °C [127]. La décomposition de ZnO₂ sous air conduit à la formation de l'oxyde de zinc de type wurtzite [13,128] et est connue pour être fortement exothermique [13,122], Cette décomposition est supposée se dérouler selon une réaction vive vers 200 °C lors de la formation de ZnO, puis par la décomposition progressive des

groupements peroxydes résiduels lors de la montée en température selon la réaction $\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{O}_2)_x\text{O}_{1-2x} \rightarrow \text{ZnO}$ [129]. A basse température ($T \approx 250$ °C), le matériau ZnO obtenu présente un fort déficit en zinc (aux alentours de 20 %) [93] induit par des conditions riches en oxygène favorisant la formation de lacunes de zinc V_{Zn} comme nous l'avons vu précédemment. Par la suite, Renaud et *al.* ont proposé un modèle « cœur-coquille » permettant de décrire la structure de cet oxyde de zinc fortement lacunaire en zinc. Par le biais de calculs DFT, il a été mis en évidence que pour des particules de petite taille, les lacunes de zinc se formaient préférentiellement à la surface formant ainsi une coquille pauvre en zinc entourant du ZnO stœchiométrique [94] (ces résultats seront discutés plus en détail lors du chapitre 4).

5. Contexte général du projet et conclusion

Les travaux qui vont être présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'un projet global financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ZnO-Type-p, ANR-13-BS08-0010-03, 2013-2017) visant à stabiliser un oxyde de zinc dopé à l'azote et présentant une conductivité de type-p sous forme de poudres et de couches minces, l'objectif final étant d'élaborer une homojonction n-ZnO/p-ZnO pouvant avoir des applications directes dans le domaine de l'électronique transparente. La genèse de ce projet prend sa source dans des études menées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel en collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, d'abord dans le cadre de la thèse de B. Chavillon (2011) [129] puis dans celle d'A. Renaud (2013) [130]. Ces premiers ont démontré que mettre sous flux d'ammoniac du ZnO à différentes températures ne permettait pas l'insertion d'azote dans le matériau. Aucun changement de couleur de ce composé n'a été observé, ce qui est généralement le cas lors de la nitruration d'oxydes [131]. En partant de ce constat, une autre voie de synthèse a été mise en place lors des travaux de thèse de B. Chavillon (2011), à partir de ZnO_2 comme précurseur, afin d'insérer de l'azote dans le ZnO. La méthode utilisée pour synthétiser le ZnO_2 , largement inspirée des travaux de Ueakawa et al. [13,132], permet d'obtenir ce composé par précipitation à partir de nitrate de zinc en milieu basique avec ajout de H_2O_2 . Le caractère exothermique du peroxyde de zinc lors de sa décomposition en ZnO est alors utilisé sous atmosphère ammoniacale pour doper le matériau en azote. Il avait été alors mis en évidence la possibilité de stabiliser des nanoparticules d'oxyde de zinc dopées azote par ammonolyse de ZnO_2 à basse température (250°C). La conductivité de type-p avait été

confirmée par des mesures de photo-électrochimie et de capacitance, puis par des mesures pompe-sonde. Il avait été conclu que cette conductivité pouvait être corrélée à un fort déficit en Zn (non-stœchiométrie supérieure à 15%) et la présence concomitante d'azote dans le matériau (% N \approx 1,5% massique). Fait exceptionnel, les porteurs de type-p se sont révélés stables sur des laps de temps d'au moins 2 ans et demi sans prendre de précautions particulières de stockage du matériau (figure 12) [93]. Cependant, malgré plusieurs tentatives pour retrouver un protocole de synthèse reproductible pour le p-ZnO:N au travers de différentes études, cette propriété n'a pu être remise en évidence. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse qui vise à retrouver des conditions de synthèse permettant de stabiliser l'oxyde de zinc de type-p par dopage anionique afin d'essayer de comprendre l'origine de cette propriété et de permettre par la suite, la réalisation de d'une homojonction p-n tout ZnO.

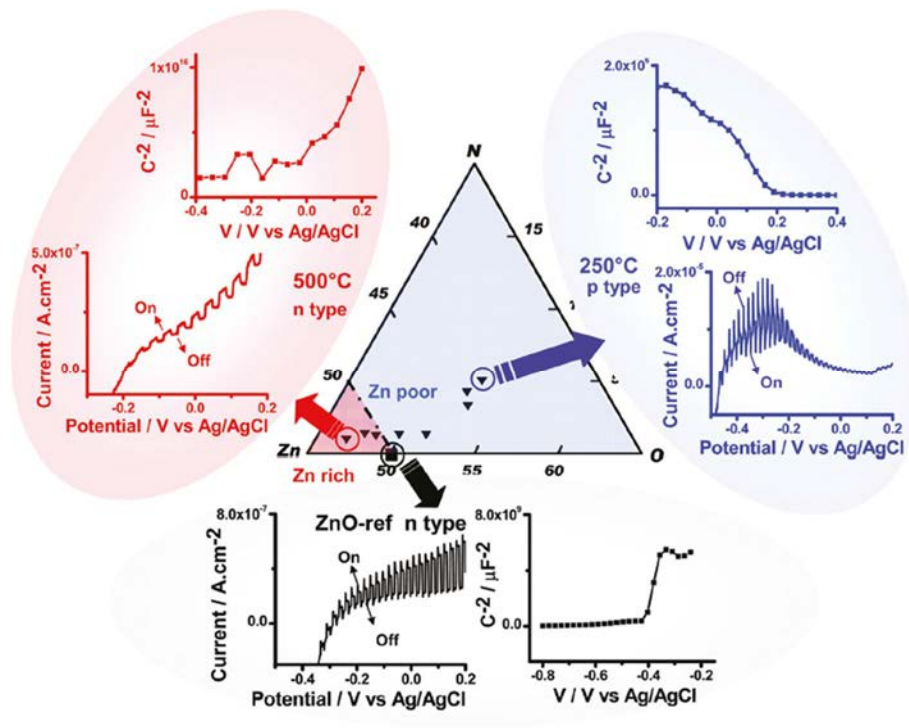


Figure 12: Caractérisations électrochimiques (Mott-Schottky) et photo électrochimiques du ZnO:N préparé à 250 ° C (ellipse bleue), 550 ° C (ellipse rouge) et ZnO-ref (ellipse grise). Le diagramme de phase ternaire rapportant les compositions de tous les composés suggère que les échantillons de ZnO lacunaire en zinc et riche en azote sont de type -p alors que les échantillons riches en Zn sont de type-n (d'après [93]).

Conscient du potentiel de l'oxyde de zinc en tant que TCO d'avenir, l'objectif de la thèse sera dans un premier temps, de retrouver des conditions expérimentales reproductibles ayant conduit à la stabilisation de p-ZnO:N par ammonolyse du peroxyde de zinc. Pour résoudre les

problèmes de reproductibilité, nous nous placerons dans la continuité des études antérieurement réalisées sur ZnO:N en mettant l'accent sur la recherche du ou des paramètres clés permettant la stabilisation du type-p en reprenant les différents paramètres influençant la réaction. Dans la quête de p-ZnO:N, nous garderons à l'esprit le rôle clé du précurseur ZnO₂. Sa décomposition en ZnO nous plaçant en atmosphère riche en oxygène, cela pourrait favoriser la formation de matériaux lacunaires en zinc qui est supposée favoriser la conduction de type-p en créant des niveaux accepteurs peu profonds.

Dans un second temps, le but sera d'étendre cette stratégie originale de dopage déjà mise en place à l'approche par voie colloïdale. Outre le fait que cette voie de synthèse permette un bon contrôle de la nanostructuration de nos matériaux (favorisant ainsi le côté lacunaire en zinc), cette approche va nous permettre de transposer les résultats obtenus sur les échantillons pulvérulents à la réalisation de films minces de p-ZnO:N par dépôt chimique (plus particulièrement par dip-coating). La finalité de ces travaux sera d'élaborer des homojonctions n-ZnO/p-ZnO aux multiples applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique, comme cela a déjà été évoqué précédemment.

6. Bibliographie

- [1] N. Kiomarsipour, R. Shoja Razavi, K. Ghani, and M. Kioumarsipour, *Appl. Surf. Sci.* **270**, 33 (2013).
- [2] G. Patrinoiu, J. M. Calderón-Moreno, D. C. Culita, R. Birjega, R. Ene, and O. Carp, *Solid State Sci.* **23**, 58 (2013).
- [3] Z. L. Wang and J. Song, *Science* **312**, 242 (2006).
- [4] C. Karunakaran, V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, *Solid State Sci.* **13**, 923 (2011).
- [5] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1817 (1990).
- [6] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 41301 (2005).
- [7] D. Gautam, M. Engenhorst, C. Schilling, G. Schierning, R. Schmechel, and M. Winterer, *J. Mater. Chem. A* **3**, 189 (2015).
- [8] B. S. Chua, S. Xu, Y. P. Ren, Q. J. Cheng, and K. Ostrikov, *J. Alloys Compd.* **485**, 379 (2009).
- [9] S.-H. Park, S.-H. Kim, and S.-W. Han, *Nanotechnology* **18**, 55608 (2007).
- [10] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, and A. V. Kanaev, *Thin Solid Films* **428**, 257 (2003).
- [11] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
- [12] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, *Materials* **7**, 2833 (2014).
- [13] N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y. J. Wu, and K. Kakegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 929 (2003).
- [14] S. Baruah and J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 13001 (2009).
- [15] N. Saito and H. Haneda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 64707 (2011).
- [16] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 507 (1985).
- [17] D. W. Bahnemann, C. Kormann, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **91**, 3789 (1987).
- [18] L. Spanhel and M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2826 (1991).
- [19] M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **92**, 482 (1988).
- [20] S. Monticone, R. Tufeu, and Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2854 (1998).
- [21] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S. D. Lambert, M. Crine, and B. Heinrichs, *Alex. Eng. J.* **52**, 517 (2013).
- [22] T. H. Mahato, G. K. Prasad, B. Singh, J. Acharya, A. R. Srivastava, and R. Vijayaraghavan, *J. Hazard. Mater.* **165**, 928 (2009).
- [23] M. P. Pechini, 3330697A (1967).

- [24] R. S. Razavi, M. R. Loghman-Estarki, and M. Farhadi-Khouzani, *Acta Phys. Pol. A* **121**, 98 (2012).
- [25] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5321 (2003).
- [26] C.-C. Lin and Y.-Y. Li, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 334 (2009).
- [27] N. P. Herring, L. S. Panchakarla, and M. S. El-Shall, *Langmuir* **30**, 2230 (2014).
- [28] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- [29] Y.-S. Kim and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 86403 (2009).
- [30] D.-H. Kim, G.-W. Lee, and Y.-C. Kim, *Solid State Commun.* **152**, 1711 (2012).
- [31] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, and H. B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **199**, 286 (2003).
- [32] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
- [33] A. M. Gsies, J. P. Goss, P. R. Briddon, R. M. Al-habashi, K. M. Etmimi, and K. A. S. Marghani, *Intern. J Phys Nucl Sci Eng.* **8**, 51 (2014).
- [34] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**, 71101 (2009).
- [35] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [36] W.-W. Feng, S. Cho, M.-S. Wang, and D. D. Dung, *Phys. Lett. A* **380**, 480 (2016).
- [37] L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.-J. Zou, L. Wang, and X. Zhang, *Nano Energy* **9**, 71 (2014).
- [38] Y.-J. Zeng, Z.-Z. Ye, W.-Z. Xu, L.-L. Chen, D.-Y. Li, L.-P. Zhu, B.-H. Zhao, and Y.-L. Hu, *J. Cryst. Growth* **283**, 180 (2005).
- [39] B. Xiao, Z. Ye, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Zhu, and B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 895 (2006).
- [40] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, D. Y. Li, J. G. Lu, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 62107 (2006).
- [41] D. Wang, J. Zhou, and G. Liu, *J. Alloys Compd.* **481**, 802 (2009).
- [42] K.-C. Chiu, Y.-W. Kao, and J.-H. Jean, *J. Am. Ceram. Soc.* (2010).
- [43] L. L. Yang, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, Y. J. Zeng, Y. F. Lu, and B. H. Zhao, *J. Electron. Mater.* **36**, 498 (2007).
- [44] S. S. Lin, J. G. Lu, Z. Z. Ye, H. P. He, X. Q. Gu, L. X. Chen, J. Y. Huang, and B. H. Zhao, *Solid State Commun.* **148**, 25 (2008).
- [45] W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y.-H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2498 (2010).
- [46] W. Jun and Y. Yintang, *Mater. Lett.* **62**, 1899 (2008).

- [47] C. B. Tay, S. J. Chua, and K. P. Loh, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9981 (2010).
- [48] M. K. Gupta, N. Sinha, B. K. Singh, and B. Kumar, *Mater. Lett.* **64**, 1825 (2010).
- [49] J. Bai, X. Xu, L. Xu, J. Cui, D. Huang, W. Chen, Y. Cheng, Y. Shen, and M. Wang, *ChemSusChem* **6**, 622 (2013).
- [50] C. H. Park, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **66**, 73202 (2002).
- [51] K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Hwang, J.-H. Lim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 63 (2003).
- [52] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu, and D. Wang, *Nano Lett.* **7**, 323 (2007).
- [53] X. Fang, J. Li, D. Zhao, D. Shen, B. Li, and X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **113**, 21208 (2009).
- [54] M. Sun, Q.-F. Zhang, and J.-L. Wu, *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, 3798 (2007).
- [55] J. C. Fan, C. Y. Zhu, S. Fung, Y. C. Zhong, K. S. Wong, Z. Xie, G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, C. K. To, B. Yang, C. D. Beling, and C. C. Ling, *J. Appl. Phys.* **106**, 73709 (2009).
- [56] C. Park, S. Kim, and S. Lim, *Solid State Commun.* **167**, 18 (2013).
- [57] T. David, S. Goldsmith, and R. L. Boxman, *ArXiv Prepr. Cond-Mat0502150* (2005).
- [58] F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, J. L. Liu, and W. P. Beyermann, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 152101 (2005).
- [59] J.-W. Kang, Y.-S. Choi, M. Choe, N.-Y. Kim, T. Lee, B.-J. Kim, C. W. Tu, and S.-J. Park, *Nanotechnology* **23**, 495712 (2012).
- [60] C.-L. Hsu, K.-C. Chen, T.-Y. Tsai, and T.-J. Hsueh, *Sens. Actuators B Chem.* **182**, 190 (2013).
- [61] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155504 (2004).
- [62] B. Marí, M. Sahal, M. A. Mollar, F. M. Cerqueira, and A. P. Samantilleke, *J. Solid State Electrochem.* **16**, 2261 (2012).
- [63] C.-L. Hsu, Y.-D. Gao, Y.-S. Chen, and T.-J. Hsueh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4277 (2014).
- [64] M. Suja, S. B. Bashar, M. M. Morshed, and J. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8894 (2015).
- [65] I. S. Kim, E.-K. Jeong, D. Y. Kim, M. Kumar, and S.-Y. Choi, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4011 (2009).
- [66] M. A. Thomas and J. B. Cui, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1090 (2010).

- [67] S. Pati, P. Banerji, and S. B. Majumder, *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 15134 (2014).
- [68] C.-L. Hsu, H.-H. Li, and T.-J. Hsueh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11142 (2013).
- [69] J. Qu, Y. Ge, B. Zu, Y. Li, and X. Dou, *Small* **12**, 1369 (2016).
- [70] X. H. Wang, B. Yao, Z. P. Wei, D. Z. Sheng, Z. Z. Zhang, B. H. Li, Y. M. Lu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, X. W. Fan, L. X. Guan, and C. X. Cong, *J. Phys. Appl. Phys.* **39**, 4568 (2006).
- [71] T. P. Rao and M. C. S. Kumar, *J. Alloys Compd.* **509**, 8676 (2011).
- [72] S. He, S. Chong-Xin, L. Ji-Shan, L. Bing-Hui, Z. Zhen-Zhong, and S. De-Zhen, *Phys. Status Solidi B* **250**, 2102 (2013).
- [73] R. Swapna and M. C. Santhosh Kumar, *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 1032 (2013).
- [74] T. H. Vlasenflin and M. Tanaka, *Solid State Commun.* **142**, 292 (2007).
- [75] Y. Sui, B. Yao, L. Xiao, G. Xing, L. Yang, X. Li, X. Li, J. Lang, S. Lv, J. Cao, M. Gao, and J. Yang, *J. Appl. Phys.* **113**, 133101 (2013).
- [76] R. Mannam, S. K. Eswaran, N. DasGupta, and M. S. R. Rao, *Appl. Surf. Sci.* **347**, 96 (2015).
- [77] J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, and L. P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3134 (2004).
- [78] Z. Xiaodan, F. Hongbing, Z. Ying, S. Jian, W. Changchun, and Z. Cunshan, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3825 (2007).
- [79] Q. X. Xia, K. S. Hui, K. N. Hui, D. H. Hwang, J. Singh, Y. R. Cho, S. K. Lee, W. Zhou, Z. P. Wan, C.-N. Ha Thuc, and Y. G. Son, *Mater. Lett.* **78**, 180 (2012).
- [80] M. Duta, S. Mihaiu, C. Munteanu, M. Anastasescu, P. Osiceanu, A. Marin, S. Preda, M. Nicolescu, M. Modreanu, M. Zaharescu, and M. Gartner, *Appl. Surf. Sci.* **344**, 196 (2015).
- [81] M. Kumar and B.-T. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6446 (2008).
- [82] M. B. Islam, M. M. Rahman, M. K. R. Khan, M. A. Halim, M. A. Sattar, D. K. Saha, and M. A. Hakim, *Thin Solid Films* **534**, 137 (2013).
- [83] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
- [84] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, and T. J. Coutts, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1342 (2003).
- [85] W. Xu, Z. Ye, T. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, and J. Huang, *J. Cryst. Growth* **265**, 133 (2004).
- [86] X.-L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Cryst. Growth* **223**, 135 (2001).

- [87] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [88] W. Xiang-Hu, L. Rong-Bin, and F. Dong-Hua, *Chin. Phys. Lett.* **30**, 37202 (2013).
- [89] S. Golshahi, S. M. Rozati, R. Martins, and E. Fortunato, *Thin Solid Films* **518**, 1149 (2009).
- [90] Y. Cao, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Kuno, and Y. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 251116 (2006).
- [91] N. K. Singh, L. Hashmi, and M. M. Malik, (n.d.).
- [92] I. M. P. Silva, G. Byzynski, C. Ribeiro, and E. Longo, *J. Mol. Catal. Chem.* **417**, 89 (2016).
- [93] B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Cheviré, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, and S. Jobic, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 464 (2012).
- [94] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Cheviré, F. Tessier, and S. Jobic, *Sci. Rep.* **5**, 12914 (2015).
- [95] Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, B. Liu, Y. Che, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Mater. Lett.* **61**, 41 (2007).
- [96] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1453 (1997).
- [97] X. M. Duan, C. Stampfl, M. M. M. Bilek, and D. R. McKenzie, *Phys. Rev. B* **79**, 235208 (2009).
- [98] J. Li, S.-H. Wei, S.-S. Li, and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* **74**, 81201 (2006).
- [99] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.-X. Shan, B. Yao, and D. Z. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 215501 (2012).
- [100] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 252105 (2009).
- [101] S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **81**, 205209 (2010).
- [102] M. C. Tarun, M. Z. Iqbal, and M. D. McCluskey, *AIP Adv.* **1**, 22105 (2011).
- [103] P. Li, S. Deng, G. Liu, and K. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **543**, 92 (2012).
- [104] Q. A. Drmosh, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, and T. A. Saleh, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4661 (2010).
- [105] X. Han, R. Liu, W. Chen, and Z. Xu, *Thin Solid Films* **516**, 4025 (2008).
- [106] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, and P. X. Yan, *J. Phys. Chem. C* **113**, 13630 (2009).

- [107] T. Gbur, V. Čuba, V. Múčka, M. Nikl, K. Knížek, M. Pospíšil, and I. Jakubec, J. Nanoparticle Res. **13**, 4529 (2011).
- [108] M. Sun, W. Hao, C. Wang, and T. Wang, Chem. Phys. Lett. **443**, 342 (2007).
- [109] X. Li, J. Song, Y. Liu, and H. Zeng, Curr. Appl. Phys. **14**, 521 (2014).
- [110] L. Rosenthal-Toib, K. Zohar, M. Alagem, and Y. Tsur, Chem. Eng. J. **136**, 425 (2008).
- [111] L. Ibarra and M. Alzorriz, J. Appl. Polym. Sci. **86**, 335 (2002).
- [112] S. Verma and S. L. Jain, Inorg. Chem. **1**, 534 (2014).
- [113] R. Colonia, J. L. Solís, and M. Gómez, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. **5**, 15008 (2014).
- [114] Y. Wolanov, P. V. Prihodchenko, A. G. Medvedev, R. Pedahzur, and O. Lev, Environ. Sci. Technol. **47**, 8769 (2013).
- [115] C.-C. Hsu and N. L. Wu, J. Photochem. Photobiol. Chem. **172**, 269 (2005).
- [116] H. Bai and X. Liu, Mater. Lett. **64**, 341 (2010).
- [117] A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A. García-Ruiz, A. Aguilar, E. Rubio-Rosas, and R. Pérez, J. Cryst. Growth **316**, 37 (2011).
- [118] J. Li, R. Kykyneshi, J. Tate, and A. W. Sleight, Solid State Sci. **9**, 613 (2007).
- [119] N. Singh, Chalcogenide Lett. **Vol. 7**, 297 (2010).
- [120] L. V. Ladeinova, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. **8**, 181 (1959).
- [121] W. Chen, Y. H. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H.-J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z. L. Zhang, U. Wiedwald, U. Kaiser, P. Ziemann, T. Kikegawa, C. D. Wu, and J. Z. Jiang, J. Phys. Chem. C **113**, 1320 (2009).
- [122] K.-A. Kim, J.-R. Cha, M.-S. Gong, and J.-G. Kim, Bull. Korean Chem. Soc. **35**, 431 (2014).
- [123] D. Gao, J. Zhang, G. Yang, J. Qi, M. Si, and D. Xue, J. Phys. Chem. C **115**, 16405 (2011).
- [124] G. Feng, L. Yang, T. Wang, J. Zhang, and T. Lou, Particuology **10**, 388 (2012).
- [125] D. Sebők, T. Szabó, and I. Dékány, Appl. Surf. Sci. **255**, 6953 (2009).
- [126] S. R. Lingampalli and U. K. Gautam, CrystEngComm **16**, 1050 (2014).
- [127] H. E. Palma-Palma, M. Camacho-López, M. A. Camacho-López, and A. R. Vilchis-Néstor, Superf. Vacío **28**, (2015).
- [128] N. Uekawa, J. Kajiwara, N. Mochizuki, K. Kakegawa, and Y. Sasaki, Chem. Lett. **30**, 606 (2001).
- [129] B. Chavillon, Synthèse et Caractérisation D'oxydes Transparents Conducteurs de Type P Pour Application En Cellules Solaires À Colorant., Université de Nantes, 2011.

- [130] A. Renaud, *Semi-Conducteurs de Type P Pour Une Application En Cellules Solaires À Colorant* (Nantes, 2013).
- [131] F. Tessier, P. Maillard, F. Cheviré, K. Domen, and S. Kikkawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117**, 1 (2009).
- [132] N. Uekawa, T. Kojima, and K. Kakegawa, *J. Mater. Res.* **24**, 3343 (2009).

**Chapitre 2 : Dopage par l'azote de ZnO
pulvérulent dans le but de stabiliser la
conductivité de type-p**

1. Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, la stabilisation de l'oxyde de zinc de type-p par dopage à l'azote attire toutes les attentions grâce à son fort potentiel dans le domaine de l'optoélectronique. Cependant cette stabilisation est sujette à controverse malgré les multiples publications affirmant la formation d'un tel composé. Pour notre part, bien que ce composé ait été synthétisé par le passé en collaboration avec l'IMN de Nantes [1], les efforts pour trouver une méthode de synthèse reproductible ont été vains depuis plusieurs années.

Dans ce chapitre consacré exclusivement à la synthèse de poudres de ZnO:N, nous avons donc repris la synthèse ayant permis la stabilisation de ce composé présentant une conductivité de type-p stable pendant plus de deux ans et demi, basée sur la décomposition exothermique de ZnO₂ en ZnO sous flux de NH₃ [1]. Après la présentation des résultats préliminaires sur l'étude du dopage par l'azote directement à partir de différents types de ZnO ou par décomposition d'un sel métallique, nous verrons les résultats obtenus concernant les études menées sur l'influence de différents paramètres de la nitruration. Ces paramètres sont susceptibles de modifier les propriétés de semi-conductivité des composés ZnO:N issus de la décomposition de ZnO₂ sous NH₃ (par exemple la masse de ZnO₂, le temps de nitruration, la température de palier ...).

Nous verrons également que les échantillons de ZnO:N issus de la voie de synthèse ayant permis de stabiliser un matériau p-ZnO:N peuvent évoluer dans le temps et ainsi impacter les propriétés de semi-conductivité. Enfin, nous concluons ce chapitre par une étude mettant en parallèle la nitruration d'un échantillon de ZnO₂ contenant de l'azote résiduel provenant des produits de départ utilisés et d'un échantillon de ZnO₂ exempt de toute forme d'azote dans sa structure. Les produits obtenus, ainsi que tous ceux présentés dans ce chapitre feront l'objet de caractérisations structurales (DRX, mesure de densité et de surface spécifique, MEB, ATG/DSC ...), chimiques (dosages élémentaires (O/N), spectroscopie UV-vis et FTIR) ainsi que des mesures par spectroscopie d'impédance complexe (en collaboration avec l'IMN de Nantes) afin de déterminer sans ambiguïté le type de conductivité de nos différents matériaux.

2. Etudes préliminaires de nitruration

2.1. Protocole de nitruration

Cette voie de synthèse solide-gaz, couramment utilisée au laboratoire, met en jeu un oxyde sous forme solide avec un gaz réactif, par exemple NH_3 . Le montage expérimental utilisé pour les réactions de nitruration est illustré en figure 13. Ce dispositif est composé d'un four tubulaire équipé d'un débitmètre massique afin de réguler le flux de gaz pendant la réaction. Le four est également équipé de deux entrées, une pour l'ammoniac et l'autre pour l'azote. Lors de la nitruration, l'échantillon sous forme pulvérulente est placé dans un creuset au centre du four, puis une purge à l'azote est effectuée afin de chasser l'air dans le four. L'enceinte est ensuite placée sous flux d'ammoniac pendant quelques minutes avant d'initier le traitement thermique.

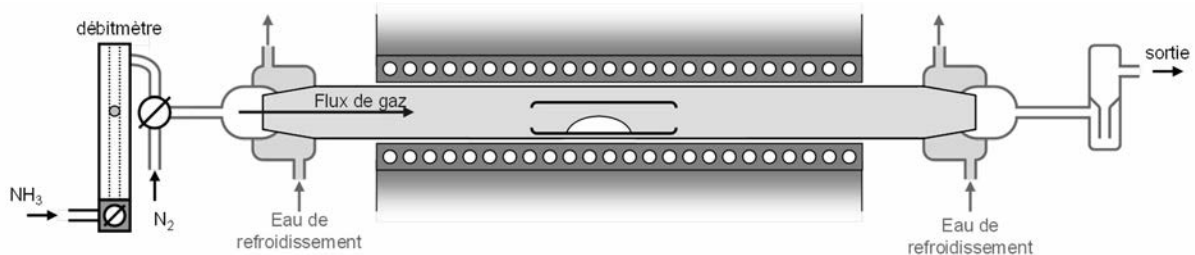


Figure 13: représentation schématique de l'appareillage utilisé lors de la nitruration.

2.2. Essais de nitruration directe ...

De précédentes études réalisées au laboratoire ont démontré que l'insertion directe d'azote dans l'oxyde de zinc est très difficile. En effet, après nitruration de ZnO pulvérulent, et quels que soient la température et le flux d'ammoniac imposés, aucun changement n'a été observé, la couleur des poudres n'est pas affectée par le procédé de nitruration et les diagrammes DRX sont similaires avant et après nitruration. Afin d'appuyer cette constatation, des essais de dopage à l'azote ont été effectués sur du ZnO commercial et du ZnO obtenu par voie colloïdale, c'est-à-dire sur des particules de tailles inférieures à 10 nm.

2.2.1. ... à partir de ZnO commercial

Pour cette étude, du ZnO commercial (MERCK 99,0%) a été traité sous flux d'ammoniac à différentes températures. De manière pratique, 300 mg de ZnO ont été chauffés à 300, 400 et 500°C pendant 30 minutes avec un débit de $\text{NH}_3 \approx 20 \text{ L/h}$, et une montée en température de 10°C/min. Les produits obtenus ont été caractérisés par DRX et des analyses élémentaires ainsi qu'une étude par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse ont été effectuées afin de confirmer ou non l'insertion d'azote dans nos matériaux.

2.2.1.1. Caractérisation structurale (diffraction des rayons X)

La figure 14 présente les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les différentes poudres de ZnO commercial avant et après l'étape de nitruration (les détails sur les mesures par DRX sont présentés en annexe 1.1).

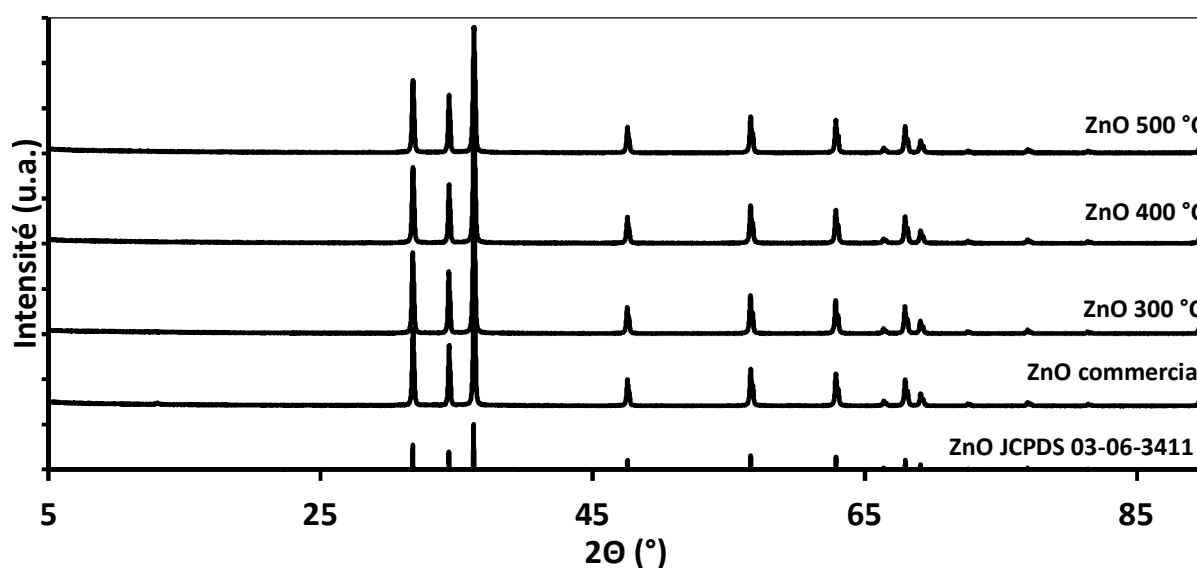


Figure 14: Etude par DRX de ZnO commercial nitruré à différentes températures.

Sans surprise, les diagrammes DRX des différents échantillons nitrurés sont similaires à ceux de ZnO commercial et correspondent à de l'oxyde de zinc cristallisant selon la structure de type wurtzite (en accord avec la fiche JCPDS 03-06-3411). La faible largeur de pic à mi-hauteur des différents diagrammes laisse penser que nos matériaux présentent des tailles de cristallites relativement importantes. En effet, ceci est en accord avec les tailles de cristallites

calculées par affinement de profil à partir des diagrammes DRX par la méthode Le Bail (annexe 1.1) et dont les résultats sont consignés dans le tableau 5. Tous les échantillons présentent des tailles de cristallites similaires aux alentours de 130 nm. A noter cependant qu'il est admis que pour des tailles supérieures à 100 nm, la détermination de la taille des cristallites selon l'équation de Scherrer ne s'applique plus car la largeur du pic de diffraction est proche de la largeur instrumentale. Les valeurs calculées sont donc données à titre purement indicatif.

2.2.1.2. Caractérisations chimiques

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur ces poudres à partir de la méthode LECO (décrite en annexe 2.2). Cette méthode, basée sur la fusion réductrice d'un échantillon à haute température, nous permet d'extraire et d'analyser l'oxygène et l'azote respectivement sous forme de CO₂ et de N₂. Les taux en oxygène et en azote de nos composés sont regroupés dans le tableau 5.³

Tableau 5: récapitulatif des tailles de cristallites, des dosages chimiques ainsi que des gaps optiques associés aux différents échantillons.

Echantillons	Tailles cristallites (nm)	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
ZnO Merk		19,2	0,1	
300°C	> 100	19,6	0,1	3,2 - 3,3
400°C		19,6	0,1	
500°C		19,9	< 0,1	

Les taux en oxygène mesurés sont similaires pour tous les échantillons (compris entre 19 et 20 %) et typiques de l'oxyde de zinc stœchiométrique théorique (calculé à 19,6%). Les taux d'azote indiquent que la nitruration directe de l'oxyde de zinc sous flux de NH₃ en température ne conduit pas à un dopage efficace de cet oxyde. En effet, les échantillons nitrurés présentent des taux en azote de 0,1 %, proche de la limite de détection de l'appareil, à peine plus élevés que la teneur initiale en azote dans le ZnO commercial. Malgré la faible réactivité du ZnO commercial vis-à-vis de la nitruration, nous avons tout de même réalisé des mesures par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse afin d'obtenir plus d'informations

³ L'erreur expérimentale sur la mesure est estimée inférieure à 5 %.

sur nos échantillons, notamment sur leurs propriétés d'absorption. Les spectres de réflexion diffuse sont présentés en figure 15. Tous les échantillons présentent des spectres quasiment similaires avec un bord d'absorption franc aux alentours de 380 nm. Cette absorption est caractéristique des transitions 2p (O) - 4s (Zn) dans l'oxyde de zinc. La transformée de Kubelka-Munk (annexe 2.3) nous indique que les matériaux présentent un gap optique compris entre 3,2 et 3,3 eV en accord avec la littérature [2–6].

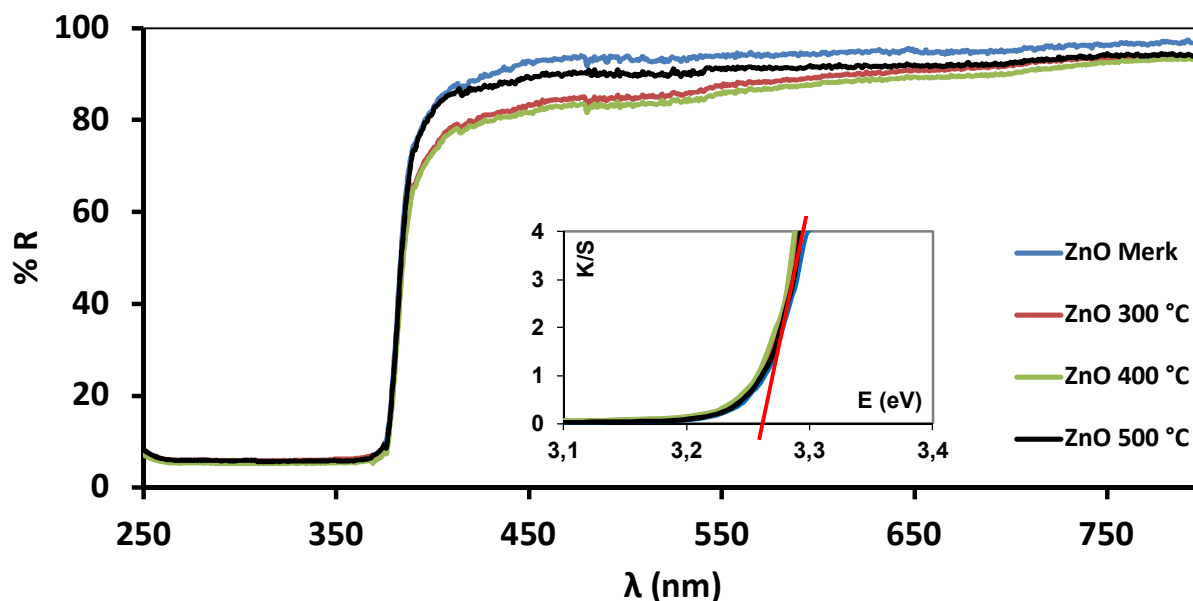


Figure 15: Spectres UV-vis en réflexion diffuse avec les transformées de Kubelka-Munk concernant les échantillons de ZnO commercial avant et après nitruration à différentes températures.

Enfin, il est intéressant de noter que les échantillons issus de la nitruration à 300 et 400 °C présentent une très légère absorption étalée dans le visible qui se matérialise par une très légère coloration rose-marron de nos poudres. Cette coloration disparaît à 500 °C en accord avec la perte de cette faible absorption dans le visible. Cette légère coloration pourrait être induite par une infime quantité d'azote introduit dans le matériau venant ainsi créer des défauts localisés dans la bande interdite de nos semi-conducteurs.

2.2.2. ... à partir de ZnO colloïdal

Afin de voir la réactivité des nanoparticules de ZnO vis-à-vis de la nitruration, du ZnO nanoparticulaire obtenu par voie colloïdale (voie qui sera détaillée en détail dans le chapitre 3

consacré à l'approche par voie colloïdale) et issu d'une même synthèse, a été traité à différentes températures sous flux de NH_3 comme précédemment (250 °C / 30 min / flux de $\text{NH}_3 \approx 20$ L/h). Les poudres issues de cette étude ont été caractérisées de la même façon que l'étude précédente (DRX, dosages élémentaires et spectroscopie UV-visible).

2.2.2.1. Caractérisation structurale (diffraction des rayons X)

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les poudres sont représentés en figure 16. Le diagramme DRX de la poudre de ZnO issue de la voie colloïdale présente des pics de diffraction parfaitement indexés à du ZnO de type wurtzite. Les largeurs de pic à mi-hauteur importantes indiquent une faible taille des cristallites composant les nanoparticules en accord avec les calculs par affinement de profil présentés dans le tableau 6 (le ZnO colloïdal présente des tailles de cristallites aux alentours de 4 nm).

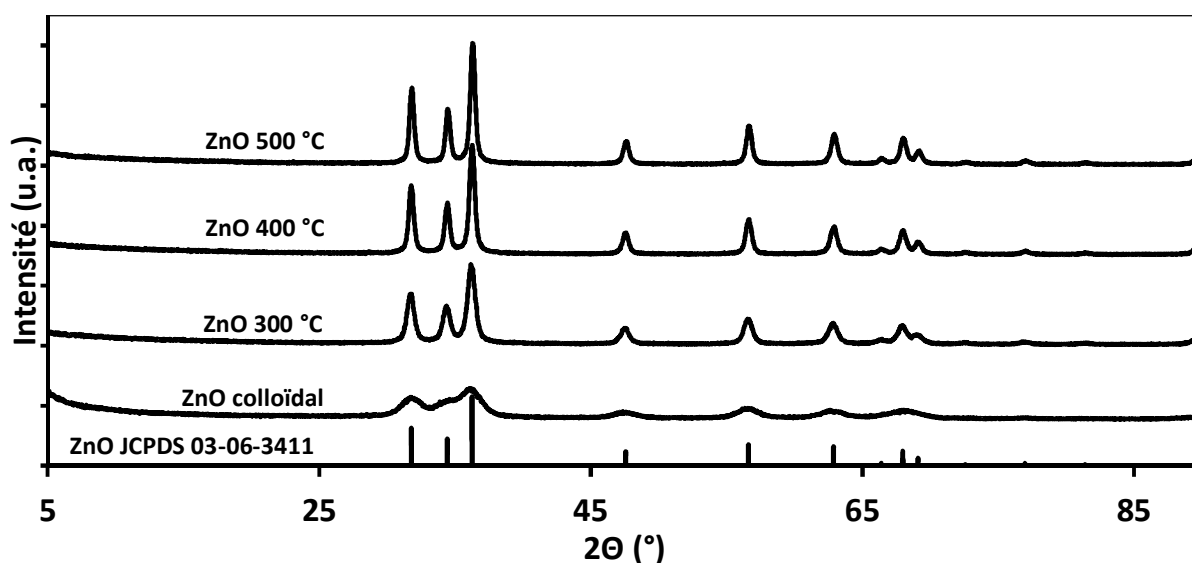


Figure 16: Etude par DRX de ZnO colloïdal nitruré à différentes températures.

Après nitruration, les matériaux présentent des diagrammes similaires avec cependant une légère diminution des largeurs de pics associée à une augmentation de la taille des cristallites induite par l'augmentation de la température (la taille des cristallites calculée évolue de 12 nm à 300°C jusqu'à 21 nm à 500°C).

2.2.2.2. Caractérisation chimique

Le tableau 6 présente les résultats concernant les dosages élémentaires réalisés sur nos matériaux. Contrairement aux produits issus de la nitruration qui présentent tous des taux en oxygène proche de la stœchiométrie dans ZnO (19-20%), le précurseur affiche un taux en oxygène bien supérieur à la théorie. Ceci s'explique par la nanostructuration de l'échantillon, en accord avec la faible taille des cristallites, ce qui affecte fortement la stœchiométrie des nanoparticules comparée à celle des espèces sous forme massive. Nous verrons ceci plus en détail par la suite dans un chapitre consacré à l'approche colloïdale.

Concernant les taux d'azote, ces derniers indiquent que, de façon homologue aux essais effectués sur du ZnO commercial, l'azote ne s'insère qu'en très faible quantité dans le ZnO nanoparticulaire. Le ZnO nanoparticulaire présente un taux en azote supérieur aux produits nitrurés à 300 et 400 °C (0,4 %m contre 0,2 %m) pouvant s'expliquer par la présence d'azote résiduel provenant du TMAOH, de formule $N(CH_3)_4^+ OH^-$, utilisé lors de la synthèse du ZnO colloïdal. Cependant, malgré de très faibles taux d'azote inséré, une légère réactivité est à noter pour les échantillons traités sous NH_3 , ces produits présentant une légère coloration marron (figure 17A). Enfin la réactivité est légèrement plus importante à 500 °C avec un taux d'azote inséré de 0,4 % contre 0,2 % pour les échantillons nitrurés à plus basse température.

Tableau 6: récapitulatif des tailles de cristallites, des dosages chimiques ainsi que des gaps optiques associés aux différents échantillons.

Echantillons	Tailles cristallites (nm)	taux oxygène (%m)	taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
ZnO nano	4	27,6	0,4	3,2
300°C	12	19,2	0,2	3,1 2,0
400°C	19	20,0	0,2	3,0 1,8
500°C	21	20,2	0,4	3,0 1,8

Comme précédemment, des mesures par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse ont été réalisées sur les poudres afin de corrélérer la présence d'azote avec la coloration de nos matériaux. Les résultats sont représentés en figure 17A. Dans le cas de ZnO issu de la voie colloïdale, ce dernier présente un spectre de réflexion diffuse composé d'un bord d'absorption aux alentours de 380 - 390 nm typique de ZnO. Aucune absorption dans le visible n'est constatée pour ce matériau, expliquant ainsi sa coloration blanche. Après nitruration, ce bord d'absorption est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde. Ceci a pour

conséquence de réduire le gap optique de 3,2 à 3,0 eV. Après nitruration, une large bande d'absorption apparaît dans le visible attribué à l'insertion d'azote dans nos matériaux (0,2 %) [7]. Celle-ci est très étalée, ce qui confère la coloration marron à nos poudres, en accord avec les seconds gaps optiques déterminés graphiquement après transformée de Kubelka-Munk (de 2,0 à 1,8 eV). Un complément sur la correspondance entre gap optique et couleur des matériaux est présenté en annexe 2.1.

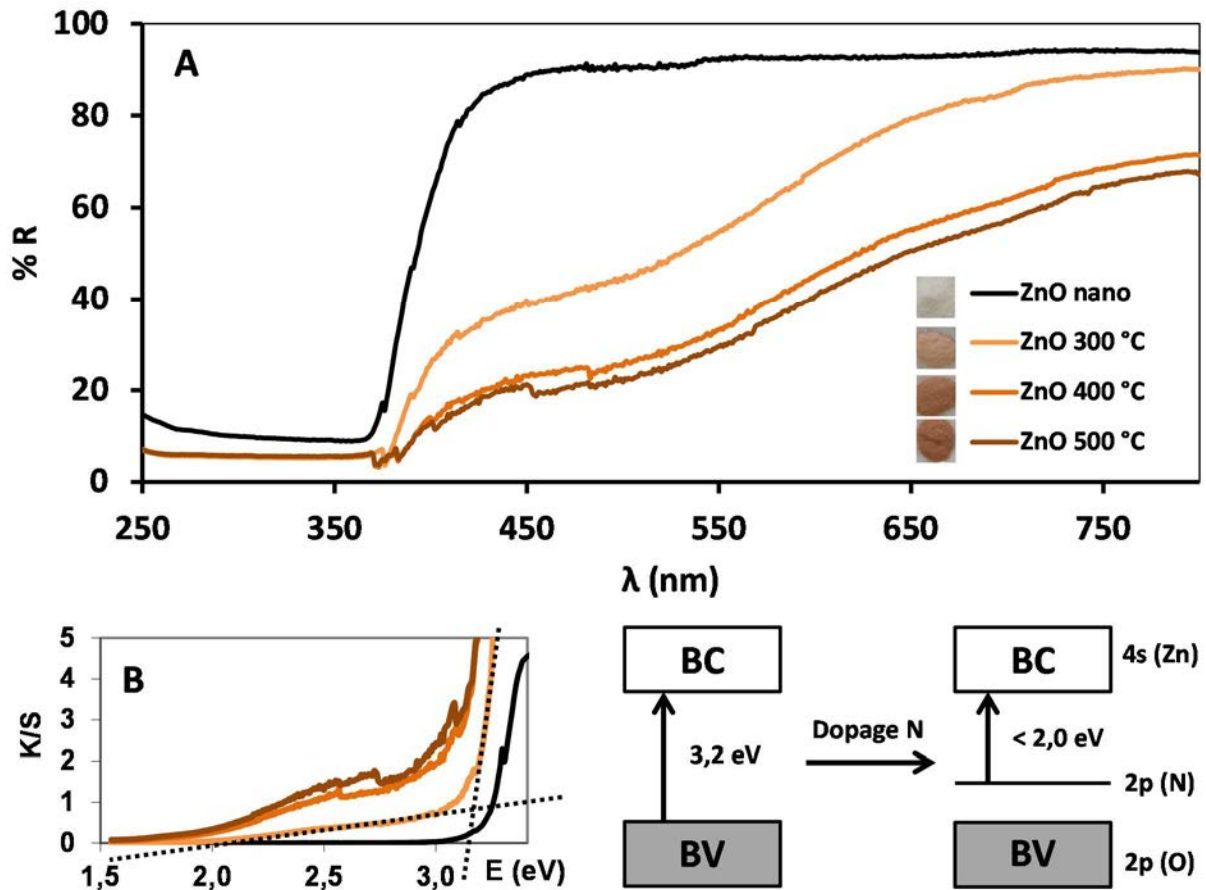


Figure 17: A/ Spectres UV-vis en réflexion diffuse enregistrés à partir des échantillons de ZnO colloïdal avant et après nitruration à différentes températures, B/ transformées de Kubelka-Munk avec un schéma simplifié des structures de bandes avant et après nitruration.

L'apparition d'un second gap optique relatif à l'insertion d'azote dans nos matériaux est associée à la création de niveaux d'énergies localisés juste au-dessus de la bande de valence (figure 17B). Ceci est dû au fait que l'énergie des orbitales 2p de l'azote est supérieure à celle des orbitales 2p de l'oxygène ($\chi_N < \chi_O$). Les matériaux dopés azote présentent donc une absorption dans le domaine du visible qui explique ainsi le changement de coloration des poudres.

Cependant, malgré une certaine réactivité, la nitruration directe des nanoparticules de ZnO ne permet pas d'obtenir un dopage réellement efficace (avec l'insertion d'azote en plus grande quantité), ce qui nous a conduits à l'utilisation d'une autre démarche.

2.2.3. ... par décomposition de l'acétate de zinc

Une dernière étude a été réalisée en décomposant directement un sel de zinc sous ammoniac à différentes températures afin de voir si il était possible de former simplement du ZnO:N et, le cas échéant, de déterminer le type de conductivité de ce dernier. Plusieurs sels, facilement accessibles au laboratoire, sont candidats pour cette étude tels que le sulfate de zinc ($\text{Zn}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), le carbonate de zinc (ZnCO_3), le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de zinc (ZnCl_2)... Afin de s'affranchir de toutes traces résiduelles d'azote provenant du précurseur, le nitrate de zinc a été écarté tout comme le sulfate de zinc qui présente une température de décomposition beaucoup trop élevée [8] (aux alentours de 850°C) pour obtenir du ZnO nanoparticulaire pur. De son côté, le ZnCl_2 anhydre ne semble pas non plus adapté à la formation de notre oxyde du fait de l'absence d'oxygène dans sa formulation. Nous avons donc choisi d'utiliser comme précurseur de cette étude l'acétate de zinc dihydrate qui présente la plus faible température de décomposition vers 270°C [9] contre environ 300°C pour le ZnCO_3 [10], toujours dans l'optique de réduire au maximum la taille de nos particules.

De manière pratique, cette étude a été effectuée en décomposant 800 mg de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous NH_3 pendant 30 min à différentes températures ($250 - 300 - 400$ et 500°C) avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et un flux de gaz d'environ 20L/h.

2.2.3.1. Caractérisations structurales

2.2.3.1.1. Diffraction des rayons X

La figure 18 présente les diagrammes de diffraction des rayons X par les poudres issues de la décomposition sous NH_3 de l'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures. Ces diagrammes indiquent la formation de ZnO pur cristallisant selon la

structure de type wurtzite sans phase secondaire. On note que toutes les poudres présentent des diagrammes de diffraction possédant de faibles largeurs de pic à mi-hauteur synonymes de composés bien cristallisés. La température de décomposition ne semble pas avoir de réelle influence sur l'état de cristallisation, en accord avec les tailles de cristallites calculées par affinement de profil. En effet, les échantillons arborent tous des tailles moyennes de cristallite comprises entre 40 et 50 nm.

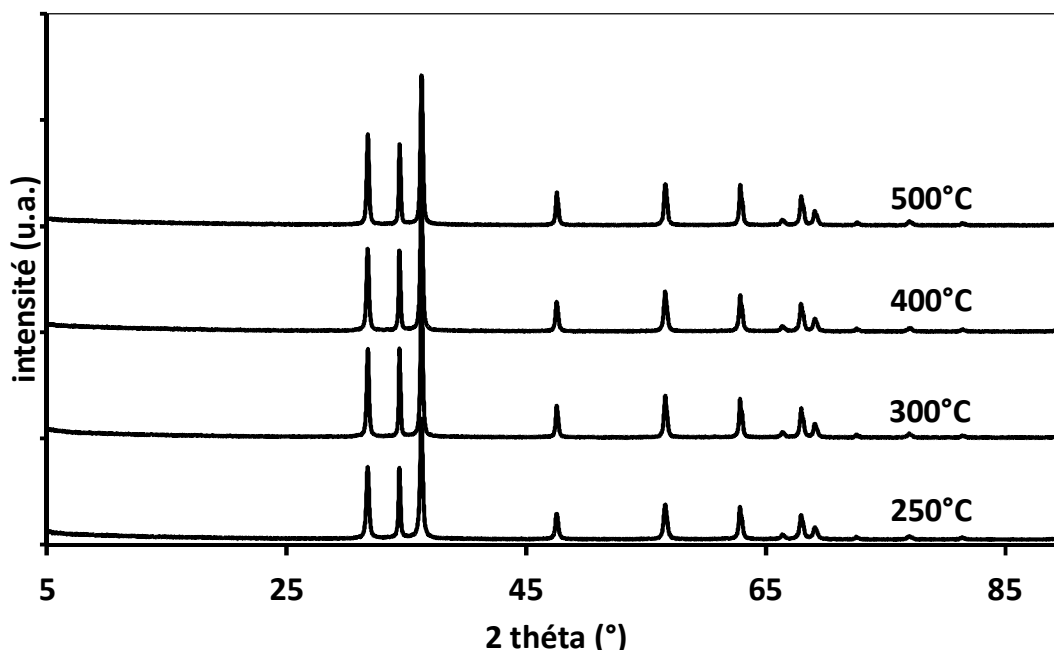


Figure 18: Diagrammes DRX des produits de nitruration obtenus après décomposition d'acétate de zinc sous NH_3 à différentes températures.

2.2.3.1.2. Mesures de densité et de surface spécifique

Les mesures de densité (annexe 1.2) réalisées sur ces échantillons confirment l'absence de déficit en zinc dans nos composés avec des valeurs de densité proches voir légèrement supérieures à la densité mesurée sur un ZnO de référence stoechiométrique ($d= 5,7$). Cette valeur de densité est confirmée dans la littérature pour du ZnO supposé stoechiométrique [11] (tableau 7). L'absence de lacunes de zinc peut s'expliquer par la perte de la nanostructuration de nos poudres. En effet, selon le modèle cœur-coquille, la contribution de la surface serait beaucoup moins importante comparée au cœur de la particule du fait de cette perte de la nanostructuration, et pourrait ainsi conduire à une diminution du taux de lacunes métalliques. A noter que la densité augmente légèrement avec la température laissant supposer une légère sous stoechiométrie en oxygène. Le fait de faire réagir un sel de zinc sous flux de NH_3 (et non

sous air) pourrait favoriser la formation d'un oxyde de zinc pauvre en oxygène de formulation ZnO_{1-x} (ou riche en zinc de formulation $Zn_{1+x}O$). Dans les deux cas, un tel composé aurait tendance à favoriser la présence de défauts donneurs d'électrons (V_O ou Zn_i) considérés comme non favorables à la stabilisation de la conductivité de type-p (cf. chapitre 1 partie 2.4).

Tableau 7: Surfaces spécifiques, densité et tailles de cristallites du précurseur et des différents produits de nitruration.

Echantillons	S_{BET} (m ² /g)	Densité	Tailles cristallites (nm)
250°C	13	5,8	40
300°C	12	6,0	50
400°C	12	6,1	45
500°C	9	6,2	48

Densité théorique : ZnO = 5,7 [11]

Ces composés non lacunaires en zinc présentent également de faibles surfaces spécifiques (annexe 1.3) aux alentours de 10 m²/g, en accord avec la taille relativement importante des cristallites et par conséquent de la taille de particules. La perte de la nanostructuration se répercute ainsi directement sur les valeurs de surfaces spécifiques, avec une légère diminution lorsque la température de décomposition augmente. Ceci s'explique simplement par l'augmentation de la taille des particules, diminuant ainsi la surface de contact de nos poudres.

2.2.3.2. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote

2.2.3.2.1. Dosages élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur ces poudres à partir de la méthode LECO sont regroupés dans le tableau 8. Ces mesures révèlent une insertion d'azote en très faible quantité dans nos échantillons, de l'ordre de 0,1 %. Cependant cette quantité est suffisante pour observer un changement de coloration de nos poudres, présentant une légère coloration saumonée pâle à 250°C, en faveur d'un dopage par l'azote. Concernant les taux en oxygène, ceux-ci se révèlent être proches du taux théorique dans ZnO stœchiométrique, confirmant ainsi le caractère non lacunaire en zinc de nos particules.

Tableau 8: Taux d'oxygène et d'azote des produits de nitruration obtenus par la méthode de dosage LECO.

Echantillons	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
250°C	19,7	0,12	3,2 2,0
300°C	19,3	0,10	3,2 2,0
400°C	20,0	0,12	3,2
500°C	20,4	0,12	3,2

2.2.3.2.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

Afin d'étudier les propriétés d'absorption de nos composés, des mesures de spectroscopie en réflexion diffuse ont été effectuées sur les différentes poudres. Les spectres obtenus sont représentés en figure 19 et présente une bande d'absorption commune à tous les composés vers 380 nm caractéristique de la transition 2p (O) - 4s (Zn) dans l'oxyde de zinc. Le ZnO:N obtenu à 250 °C montre également une large bande d'absorption dans le visible induite par le dopage à l'azote et étant à l'origine de la coloration saumonée de la poudre.

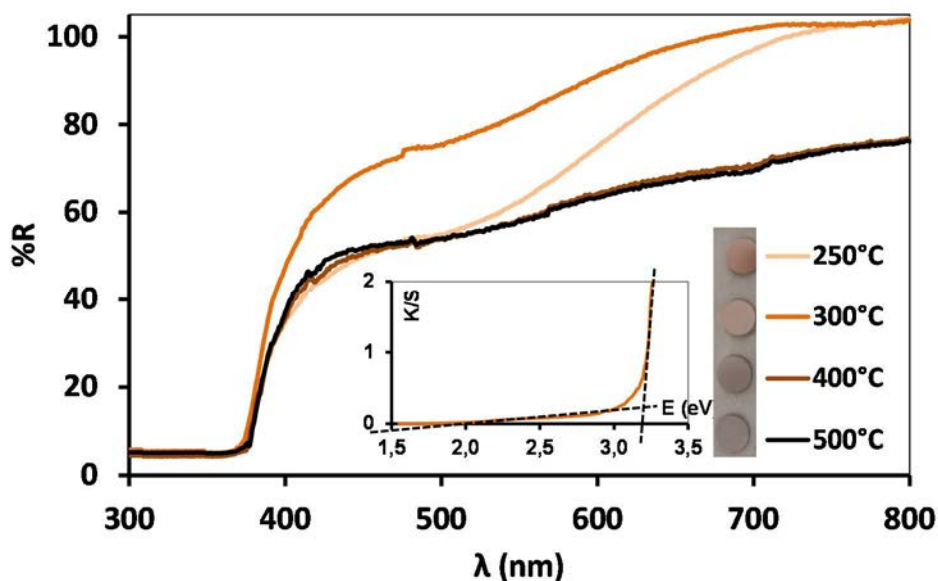


Figure 19: Spectres de réflexion diffuse des produits de nitruration avec l'exemple de la transformée de Kubelka-Munk de l'échantillon préparé à 300°C

Cette bande d'absorption tend à perdre en intensité à 300°C (en corrélation avec la plus faible intensité de la coloration de la poudre) pour totalement disparaître à 400°C. A partir de cette température, les poudres présentent une forte absorption dans toute la gamme du visible (ou une diminution du maximum de réflexion) expliquant ainsi leur teinte grise. Cette coloration

grise pourrait être associée à la présence de résidus carbonés issus de la décomposition de l'acétate de zinc ou à la réduction du zinc à plus haute température.

2.2.3.2.3. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Dans l'optique de déterminer le type de conductivité de nos échantillons, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les poudres obtenues à 250°C et 500°C, dont les graphes de Mott-Schottky sont présentés en figure 20. Le principe ainsi que l'appareillage utilisé pour réaliser ces mesures sont présentés en annexe 4. Les mesures ont été réalisées par A. Renaud à l'ISCR. Pour rappel, la pente de la courbe nous permet de déterminer le type de semi-conductivité de nos matériaux. En effet, une pente $1/C^2$ positive signifie que l'échantillon présente une conductivité de type-n alors qu'une pente $1/C^2$ négative est synonyme de conductivité de type-p.

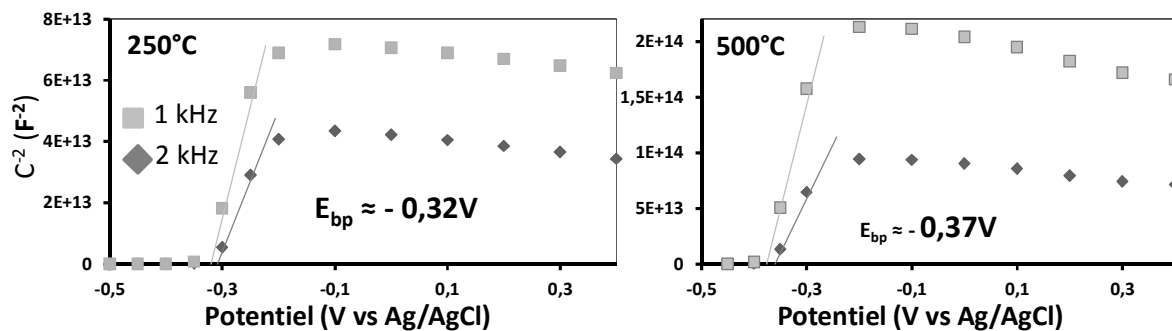


Figure 20: Graphes de Mott-Schottky obtenus à partir des produits de nitruration de l'acétate de zinc à 250°C et 500°C.

Ces graphes présentent sans la moindre ambiguïté des pentes positives indiquant ainsi une conductivité de type-n de nos deux semi-conducteurs avec des valeurs de potentiel de bandes plates de l'ordre de - 0,35 eV. Ces résultats semblent être en accord avec la formation d'un composé $Zn_{1+x}O$ présentant des défauts de type donneur d'électrons (V_O ou Zn_i) considérés comme non favorables à la stabilisation de la conductivité de type-p.

A la vue de la faible, voire de la non-réactivité de l'oxyde de zinc vis-à-vis de la nitruration, une approche originale en partant de ZnO_2 comme précurseur a été utilisée afin d'obtenir $ZnO:N$. Comme illustré dans le chapitre 1, le ZnO_2 est très instable à une température avoisinant les 200°C et se décompose en ZnO de manière très exothermique. Ce caractère

réactif va être mis à contribution afin de favoriser la formation d'un composé sous-stœchiométrique en zinc $Zn_{1-x}O$ (présence de V_{Zn} favorable au caractère p) et d'insérer de l'azote dans l'oxyde de zinc. Différents modes opératoires pour la synthèse de ce précurseur ont été utilisés afin de pouvoir modéliser certaines caractéristiques du ZnO_2 (température de décomposition, état de cristallisation, composition chimique ...) et vont être décrits par la suite.

3. Nitruration du peroxyde de zinc (ZnO_2)

3.1. Synthèse de ZnO_2 obtenu par voie de précipitation

La synthèse de ZnO_2 par précipitation a été reprise des travaux d'Uekawa *et al.* [12] et adaptée dans de précédents travaux au laboratoire [13–15]. La synthèse consiste à ajouter goutte à goutte sous agitation une solution d'hydroxyde de sodium (Sigma Aldrich 98%) de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich > 98%, 22,54 g dans 150 mL d'eau distillée). On observe instantanément la formation d'un précipité blanc. Selon le pH de la solution, le composé intermédiaire obtenu sera différent comme le montre le tableau 9. Dans notre cas, pour un ratio Zn^{2+}/OH^- égal à 1/1, le composé intermédiaire est de l'hydroxynitrate de zinc $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [16].

Tableau 9: Composés intermédiaires obtenus selon le ratio Zn^{2+}/OH^- utilisé lors de la synthèse de ZnO_2 .

Ratio molaire Zn^{2+}/OH^-	Composé intermédiaire
1/1	$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
1/2,5	ZnO
1/5	$Zn(OH)_2$

La réaction est laissée deux heures sous agitation. Le précipité obtenu est dispersé dans de l'eau distillée (50 mL) et centrifugé trois fois (élimination des nitrates et des ions Na^+). Le solide est ensuite redispersé dans une solution H_2O_2 (30 %m) / H_2O (5 mL/95 mL) avant chauffage à environ $80^\circ C$ pendant deux heures sous agitation (figure 21). La solution est ensuite laissée toute une nuit sous agitation à température ambiante. Le solide blanc formé est centrifugé (4000 tr/min pendant 10 minutes), lavé puis séché à l'étuve $70^\circ C$.

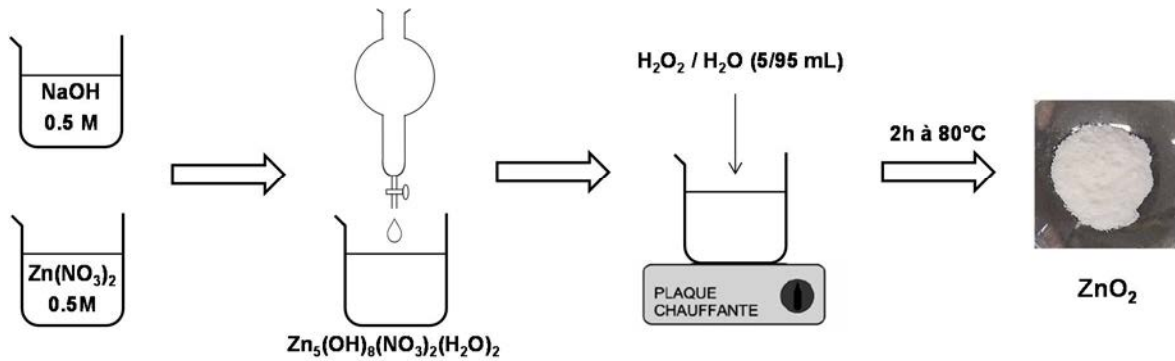


Figure 21: Représentation schématique de la synthèse de ZnO_2 par précipitation.

3.2. Nitruration de ZnO_2

Le caractère fortement exothermique de la décomposition de ZnO_2 provoque une "pulvérisation" de la poudre dans le four ce qui provoque des pertes importantes de produit. Afin de pallier ce problème, les échantillons sont nitrurés dans une nacelle recouverte (figure 22B). Toutes les nitrurations qui vont suivre sont effectuées dans le même four exclusivement dédié à la thématique du ZnO type-p afin de rester dans les mêmes conditions de synthèse et d'éviter les problèmes de pollution. Le ZnO_2 est décomposé sous flux de NH_3 (débit aux alentours de 20L/h) à 250°C pendant 30 min avec une montée de température de 5°C/min (figure 22A) afin de former $ZnO:N$.

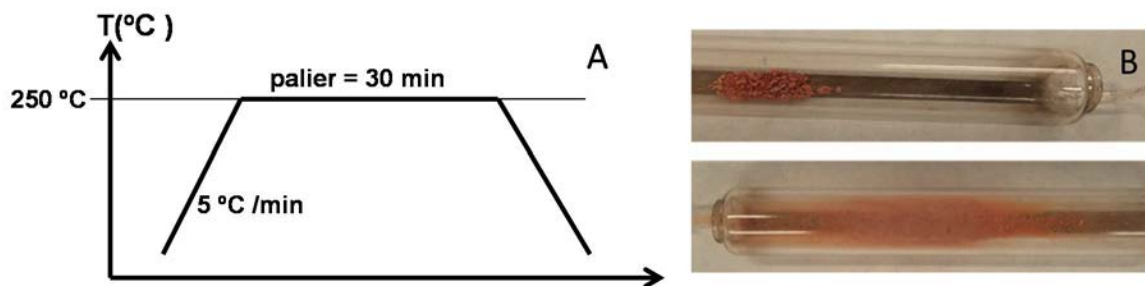


Figure 22: A/ Traitement thermique appliqué lors de la nitruration. B/ Photographies illustrant une nitruration sans "pulvérisation" (en haut) et avec "pulvérisation" (en bas).

3.3. Etude des paramètres de la nitruration

Pour les études qui vont suivre, la synthèse du précurseur ZnO_2 a été reprise afin de former $ZnO:N$, le but étant d'étudier l'influence des différents paramètres de la synthèse sur les

propriétés semi-conductrices de notre matériau. Plusieurs paramètres pouvant potentiellement influencer sur le type de conductivité ont été étudiés tels que la quantité utilisée de précurseur, la température de palier ou encore la durée de ce palier lors de la décomposition réactive de ZnO₂ sous ammoniacque.

3.3.1. Étude sur l'influence de la masse de précurseur utilisée

Afin de lever toute ambiguïté sur l'influence de la prise de masse sur l'obtention de p-ZnO:N, différentes décompositions de ZnO₂ (préparé par précipitation à partir de la voie nitrate) ont été effectuées sous NH₃ avec des masses de précurseur allant de 100 mg à 500 mg. Ces dernières sont réalisées en suivant le mode opératoire décrit figure 22. Nous avons étudié plus attentivement l'influence de ce paramètre car la décomposition du peroxyde de zinc conduit à la libération d'oxygène selon la réaction $ZnO_2 \rightarrow ZnO + \frac{1}{2} O_2$. Plus la quantité utilisée de ZnO₂ lors de la nitruration augmente, plus le caractère exothermique de la réaction et la quantité d'oxygène libéré sont importants, pouvant éventuellement conduire à une modification de l'atmosphère autour de l'échantillon.

3.3.1.1. Caractérisations de routine (DRX, UV-vis et dosages élémentaires)

Les échantillons ont été caractérisés par DRX et par dosage élémentaire. Les résultats sont compilés en figure 23. L'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur le précurseur indique un diagramme parfaitement indexé dans la structure de ZnO₂ de type pyrite (fiche JCPDS 01-077-2414). La taille des cristallites calculée par affinement de profil selon la méthode Le Bail indique des cristallites aux alentours de 5 nm, en accord avec la largeur importante à mi-hauteur des pics de diffraction. Quant à eux, les diagrammes DRX enregistrés à partir des poudres de ZnO₂ décomposées s

ous NH₃ à 250 °C pendant 30 minutes apparaissent tous similaires, quelle que soit la masse de précurseur utilisée lors de la nitruration. Ces derniers s'apparentent à du ZnO de type wurtzite avec des pics de diffraction présentant une largeur à mi-hauteur indépendante de la prise de masse. Tous les échantillons de ZnO présentent des tailles de cristallites avoisinant les 10 nm après affinement de profil. La masse de précurseur ne semble donc pas affecter les propriétés structurales des matériaux.

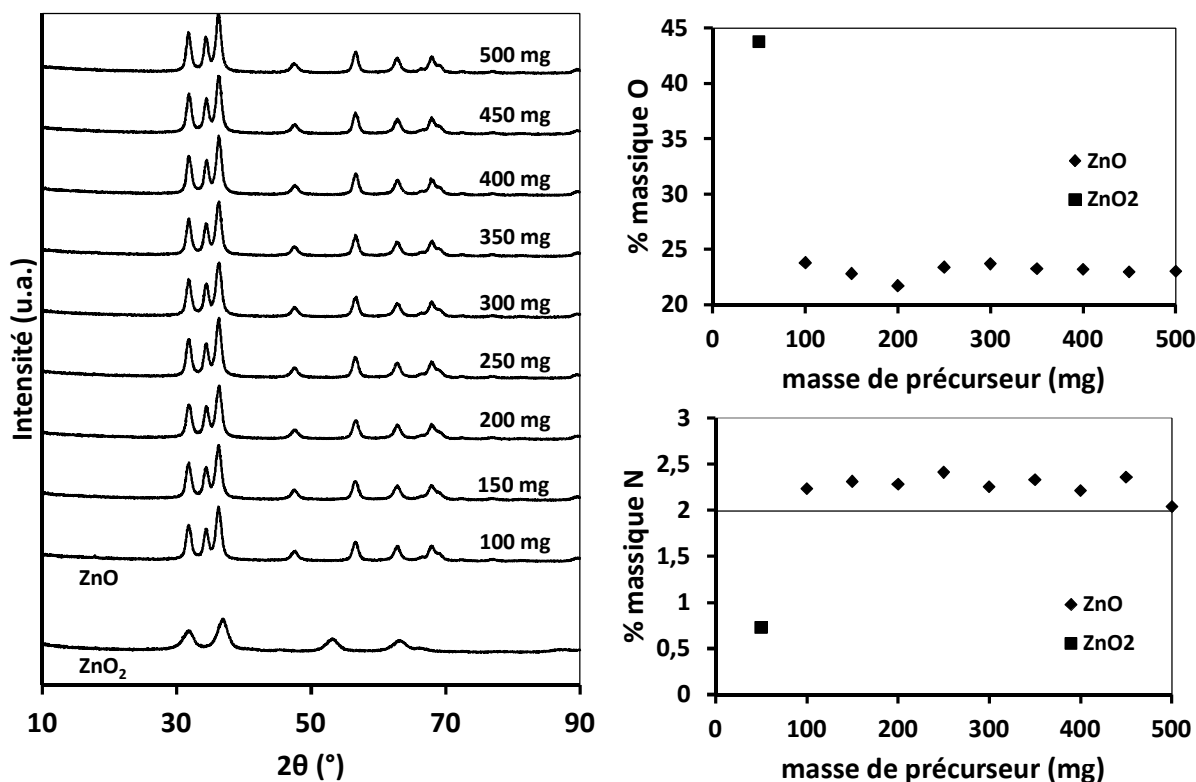


Figure 23: Diagrammes DRX de ZnO₂ et des différents produits de nitruration en fonction de la masse utilisée de précurseur ainsi que les taux en azote et en oxygène associés mesurés par la méthode de dosage LECO.

Concernant les dosages élémentaires en oxygène et en azote, ceux-ci sont homogènes sur tous les échantillons avec des taux massiques compris entre 20 et 25 % en oxygène et supérieurs à 2 % en azote. Ces taux relativement élevés en oxygène par rapport à la stœchiométrie dans l'oxyde de zinc (19,6%) peuvent s'expliquer par la nanostructuration de nos particules (cf. modèle cœur-coquille conduisant à une non stœchiométrie dans nos échantillons).

Enfin une étude par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse a également été réalisée sur quelques échantillons (figure 24). Les spectres de ces poudres présentent tous des profils similaires composés de deux absorptions typiques que l'on retrouvera également par la suite dans ZnO:N : la première dans le domaine de l'UV relative à ZnO (donnant lieu à un premier gap optique de 3,1 eV environ après transformée de Kubelka-Munk) et la seconde dans le visible induite par le dopage à l'azote et donnant la coloration saumonée de toutes nos poudres (second gap optique aux environs de 2,0 eV). Ces caractérisations semblent donc

indiquer que la masse de précurseur utilisée lors de la décomposition sous NH_3 du peroxyde de zinc n'influence pas les caractéristiques finales du composé ZnO:N obtenu.

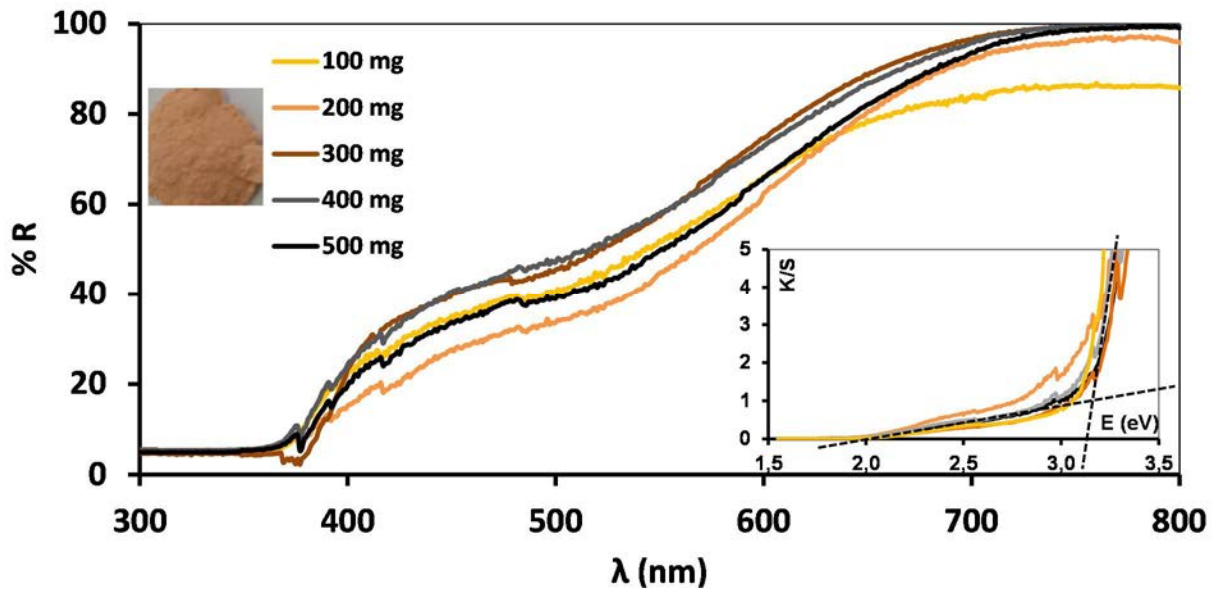


Figure 24: Spectres de réflexion diffuse des produits de nitruration en fonction de la masse de précurseur.

3.3.1.2. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Compte tenu des observations précédentes et du grand nombre d'échantillons, seulement trois d'entre eux ont été sélectionnés pour les mesures de spectroscopie d'impédance complexe. Les graphes de Mott-Schottky sont présentés en figure 25. Les mesures ont été réalisées par A. Renaud à l'ISCR (échantillons 100 et 500 mg) et par T. Jiang à l'IMN (échantillon 300 mg). Les mesures ayant été réalisées par deux personnes à différentes périodes, il s'avère compliqué de comparer les résultats (notamment les valeurs de potentiel de bandes plates). Cependant, cela nous donne une bonne indication quant au type de semi-conductivité de nos matériaux. En effet, ces graphes arborent des pentes positives indiquant ainsi que nos échantillons présentent une conductivité de type-n (n-ZnO:N). Ceci nous permet d'écarter la prise de masse comme origine de la non reproductibilité de la semi-conductivité de type-p obtenue dans les précédentes études [1].

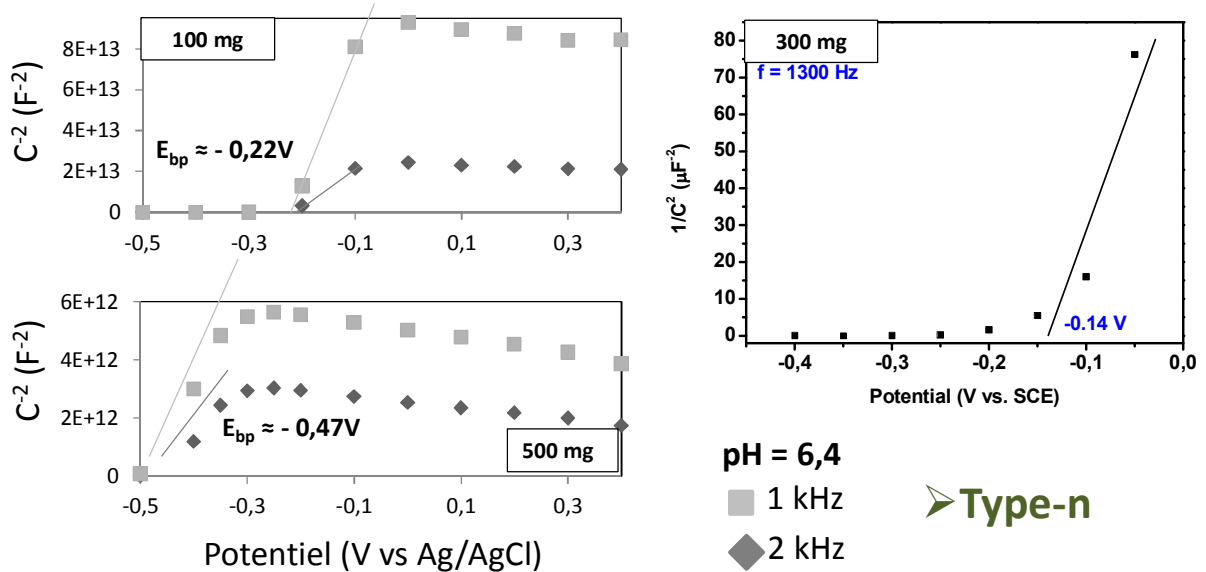


Figure 25: Graphes de Mott-Schottky obtenus à partir des matériaux ZnO:N obtenus à l'aide de différentes masses de précurseur ZnO₂.

3.3.2. Étude de la température de palier nitruration

Afin d'étudier l'influence de la température de nitruration sur les propriétés des échantillons de ZnO:N, et ainsi d'écarter l'influence de ce paramètre sur la stabilisation du caractère p dans le ZnO:N, une étude consistant à décomposer du ZnO₂ sous ammoniac à différentes températures pendant 30 minutes a été réalisée. Le précurseur ZnO₂ utilisé est issu de la voie de synthèse par précipitation décrite dans la partie 3.1 à partir de ZnCl₂ et de NaOH. Les températures de nitruration sélectionnées, c'est-à-dire de 250 à 400 °C, correspondent à des températures intermédiaires à celles ayant permis la stabilisation de p-ZnO:N (250°C) et de n-ZnO:N (> 500°C) lors des études antérieures [1].

3.3.2.1. Caractérisations structurales et morphologiques

3.3.2.1.1. Diffraction des rayons X

La nitruration du précurseur ZnO₂, à des températures comprises entre 250 et 400°C, conduit à la formation de ZnO comme le montre le profil des diagrammes DRX présentés en figure 26. Le calcul de la taille moyenne des cristallites sur ces échantillons est présenté dans le

tableau 10. En accord avec la largeur des pics à mi-hauteur des différents diagrammes, les produits présentent de faibles tailles de cristallite comprises entre 3 et 6 nm avec une augmentation croissante de celles-ci et par conséquent de la taille des particules en fonction de la température. Ces tailles de cristallite apparaissent plus faibles que lors de l'étude précédente (≈ 10 nm) ou nous avons utilisé du nitrate de zinc comme produit de réaction pour former le précurseur ZnO_2 . Nous reviendrons sur ce point en fin de chapitre lors de l'étude comparative entre la voie chlorure et la voie nitrate.

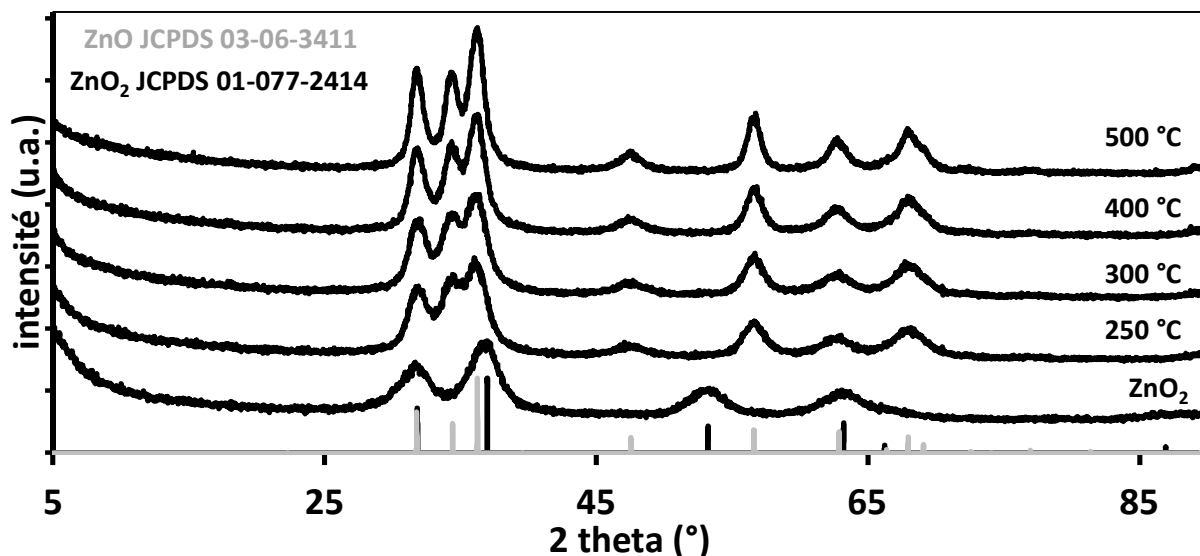


Figure 26: Diagrammes DRX du précurseur ZnO_2 et des produits de nitruration.

3.3.2.1.2. Mesures de densité, de surface spécifique et taux en oxygène

Les mesures de surface spécifique réalisées sur ces échantillons vont dans le même sens que les observations précédentes (tableau 10). En effet, une diminution progressive de la surface des échantillons est à noter lorsque la température de palier augmente, la surface étant réduite d'un quart de sa valeur initiale de 250 à 400 °C ($72 \text{ m}^2/\text{g}$ à $54 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette diminution de la surface peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température induit une croissance de la taille des particules et réduit ainsi la surface totale de l'échantillon.

Les taux en oxygène mesurés sur les composés $ZnO:N$ issus de la décomposition de ZnO_2 sous NH_3 se sont révélés supérieurs au taux théorique pour du ZnO stœchiométrique (%O = 19,6 %) excepté pour une température égale à 400 °C. Cette sur-stœchiométrie en oxygène peut s'expliquer soit par la présence de lacunes de zinc (V_{Zn}) conduisant ainsi à une

formulation $Zn_{(1-x)}O$, soit par la présence d'oxygène positionné en sites interstitiels (O_i) conduisant à une formulation $ZnO_{(1+x)}$.

Les mesures de densité permettent de statuer sur l'origine de cette sur-stœchiométrie en oxygène. En effet, les résultats indiquent des valeurs de densité légèrement croissantes lorsque la température de nitruration augmente (de 4,8 à 5,1), mais qui sont très en deçà de la valeur théorique pour le ZnO ($d = 5,8$) confirmant ainsi la présence de lacunes de zinc dans nos produits. Le taux de lacunes en zinc associé aux échantillons, déterminé à partir des valeurs de densité apparente (cf. annexe 1.2), est compris entre 10 et 20 % en fonction de la température de nitruration. Ces résultats sont en accord avec l'étude antérieure ayant permis la stabilisation de la conductivité de type-p [1]. De plus, de telles non-stœchiométries peuvent être associées au modèle cœur-coquille [17].

Tableau 10: Surfaces spécifiques, densités, taux d'oxygène et de lacunes en zinc calculés et tailles des cristallites du précurseur et des différents produits de nitruration.

Échantillons	S_{BET} (m^2/g)	Densité	Taux oxygène (%m)	Taux de lacunes Zn (x)	Tailles cristallites (nm)
ZnO ₂	X	4,1	33,1	X	2
ZnO (NH3 250°C)	72	4,8	23,6	0,19	3,5
ZnO (NH3 300°C)	71	4,9	22,3	0,17	4
ZnO (NH3 350°C)	64	5,0	21,1	0,14	4,5
ZnO (NH3 400°C)	54	5,1	18,2	0,12	6
Densité théorique : ZnO = 5,7 ZnO₂ = 5,6 % O théorique: ZnO = 19,6 ZnO₂ = 32,8					

3.3.2.2. Caractérisations chimiques

3.3.2.2.1. Dosages élémentaires

L'insertion d'azote a été vérifiée par la méthode de dosage LECO. Les résultats présentés dans le tableau 11 indiquent l'insertion d'azote, de l'ordre de 1% massique, dans tous nos composés, montrant ainsi la faible influence de la température de nitruration sur la quantité d'azote inséré. A noter que ces taux en azote sont inférieurs à ceux mesurés lors de la précédente étude (cf. partie 3.3.1.1) mettant ainsi en évidence l'influence de la voie de synthèse (utilisation ici de $ZnCl_2$ et de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lors de l'étude précédente pouvant ainsi expliquer les taux en azote supérieurs).

Tableau 11: Taux d'azote du précurseur et des produits de nitruration mesurés par dosages élémentaires.

Échantillons	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
ZnO ₂	0,1	3,9
ZnO (NH ₃ 250°C)	1,0	
ZnO (NH ₃ 300°C)	1,3	3,2 2,0
ZnO (NH ₃ 350°C)	1,2	
ZnO (NH ₃ 400°C)	1,2	

3.3.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

La formation de ZnO et l'insertion d'azote dans les matériaux ont également été confirmées par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. Ces résultats sont présentés dans la figure 27. Le décalage du bord d'absorption caractéristique du ZnO₂ aux alentours de 330 nm (gap optique $E_g \approx 3,9$ eV) vers 380 nm après nitruration (gap optique = 3,2 eV) confirme la formation de ZnO. De plus, l'apparition d'une large bande dans le visible entre 450 et 650 nm, en accord avec la coloration saumonée des échantillons, corrobore l'insertion d'azote (apparition d'un second gap optique d'énergie avoisinant les 2 eV). Cette bande présente une intensité assez proche, quelle que soit la température, indiquant que ce paramètre n'affecte pas les propriétés d'absorption du matériau dans cette gamme de températures.

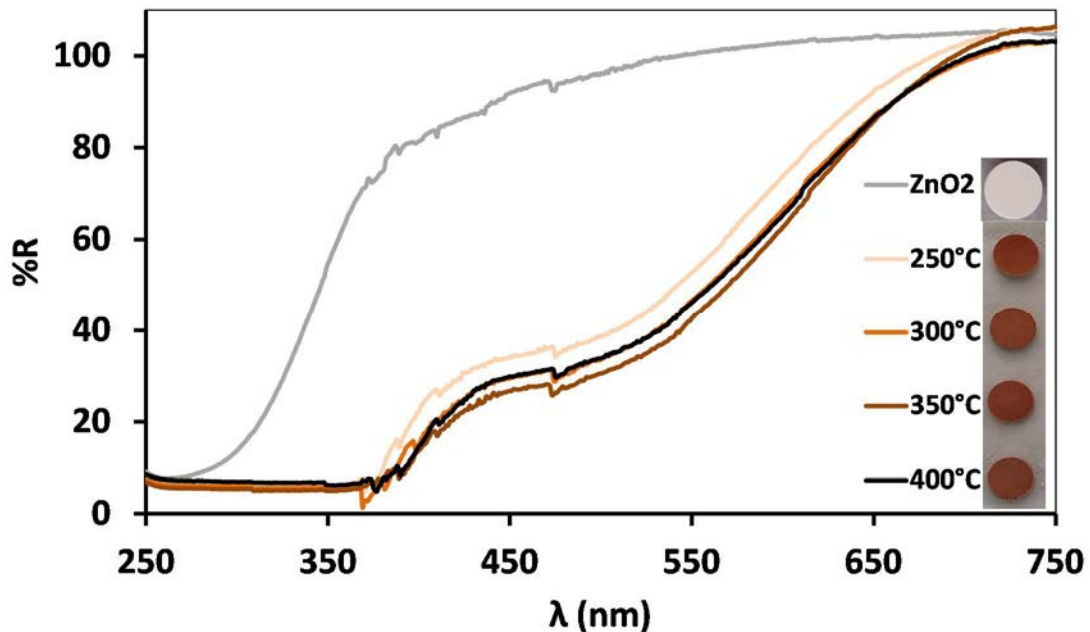


Figure 27: Spectres de réflexion diffuse du précurseur ZnO₂ et des produits de nitruration.

3.3.2.2.3. Spectroscopie FTIR

Une étude par spectroscopie FTIR (annexe 2.4) a été réalisée sur les différents échantillons et les spectres sont présentés en figure 28.

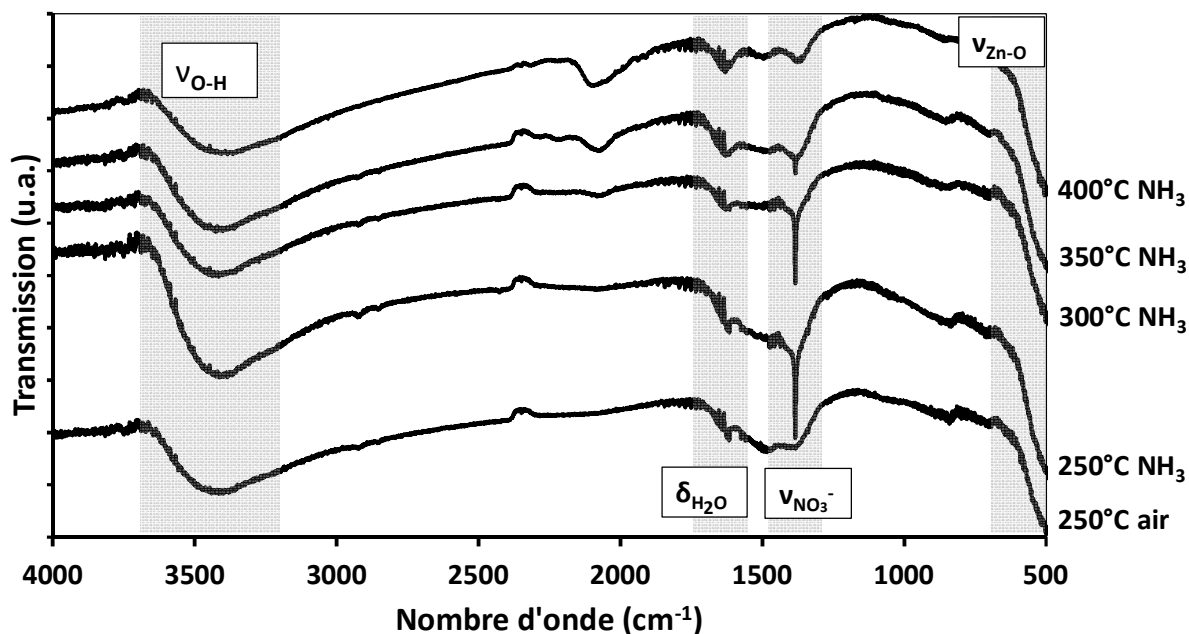


Figure 28: Spectres FTIR des produits de nitruration ainsi que de ZnO_2 décomposé sous air à 250°C .

Les bandes d'absorption présentes sur les composés vers 3400 et 1630 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements hydroxyle (O-H) des molécules d'eau [18–20]. La présence de ces bandes est sûrement relative à l'humidité adsorbée par les pastilles de KBr pendant les mesures FTIR en condition ambiante et également à la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules. La large bande entre 400 et 600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O [4,21,22]. Enfin on note la présence d'une fine bande intense à 1380 cm^{-1} caractéristique des groupements NO_3^- [23–25]. Ceci est surprenant car aucun produit contenant du nitrate n'a été utilisé lors de l'étape de synthèse. De plus, celle-ci est absente du spectre FTIR de ZnO_2 recuit sous air ce qui semble indiquer que les nitrates se forment lors de l'étape de nitruration. Nous reviendrons plus en détail sur la formation de ces groupements NO_3^- en fin de chapitre (cf. partie 5.3.3). Cette bande associée aux NO_3^- diminue en intensité pour disparaître à 400°C . En même temps que cette dernière disparaît, une large bande vers 2200 cm^{-1} fait son apparition à 300°C et augmente en intensité

lorsque la température de palier augmente. Cette bande pourrait correspondre à la formation des composés NO_x issus de la décomposition des nitrates NO_3^- , même si aucune donnée dans la littérature n'a été trouvée pour confirmer cette hypothèse. Une caractérisation des échantillons par XPS pourrait être envisagée afin de confirmer cette hypothèse, les groupements NO , NO_2 et NO_3^- étant visibles à différentes énergies.

3.3.2.3. Caractérisation du type de semi-conductivité des produits nitrurés

Des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées sur les matériaux ZnO:N issus de la décomposition sous ammoniac afin de conclure sur leurs types de conductivité. Les graphes Mott-Schottky présentés en figure 29 indiquent clairement que tous les échantillons arborent une pente positive correspondant à une conductivité de type-n avec des potentiels de bandes plates négatifs compris entre $-0,4$ et $-0,6\text{V}$.

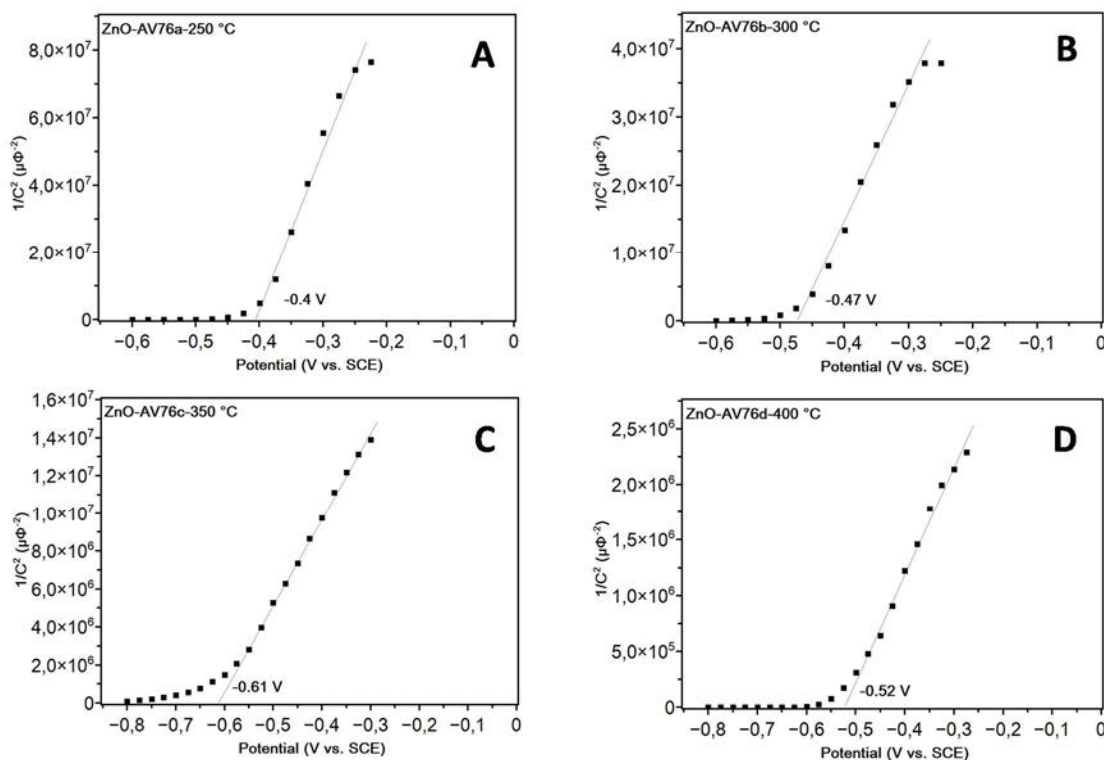


Figure 29: Graphes de Mott-Schottky concernant les produits de nitruration à : A/ 250°C - B/ 300°C - C/ 350°C - D/400°C (pH = 9,4).

De cette étude, nous pouvons clairement écarter l'hypothèse de la température de nitruration en tant que paramètre clef pour la stabilisation de la conductivité de type-p dans le ZnO:N, et ce malgré les modifications observées en spectroscopie FTIR.

3.3.3. Etude de l'influence du temps de nitruration

Une dernière étude concernant l'influence de la durée du palier de nitruration sur les propriétés des échantillons de ZnO:N a été réalisée, toujours dans le but de conclure à propos de l'influence de ce paramètre sur la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO:N. Cette étude consiste à traiter 300 mg de ZnO₂ sous ammoniac à 250 °C en utilisant différentes durées de palier (30min, 1,5 et 10 heures). Le précurseur ZnO₂ utilisé est issu de la voie de synthèse par précipitation à partir de nitrate de zinc décrite dans la partie 3.1.

3.3.3.1. Caractérisations structurales et morphologiques

3.3.3.1.1. Diffraction des rayons X

La figure 30 présente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur les différents échantillons. Pour le précurseur, les pics de diffraction correspondent bien à ceux du ZnO₂ cristallisant dans la structure de type pyrite. Concernant les produits de nitruration, ces derniers présentent comme attendu des diagrammes DRX qui correspondent à du ZnO de type wurtzite avec des largeurs de pic à mi-hauteur similaires, en accord avec les tailles des cristallites calculées aux environs de 10-15 nm (tableau 12). Cependant, le diagramme de l'échantillon nitruré 5h présente également un léger pic en dessous de 10° caractéristique du composé Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O, indiquant la présence de ce dernier en tant que phase secondaire dans notre échantillon. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé n'a pas été analysé en DRX immédiatement après synthèse, mais seulement quelques jours plus tard (provoquant ainsi un début de cristallisation de la phase secondaire). L'influence des nitrates sur les propriétés structurales et électriques de nos matériaux sera discutée par la suite dans ce chapitre par le biais d'une étude sur l'hydroxynitrate de zinc (cf. partie 4).

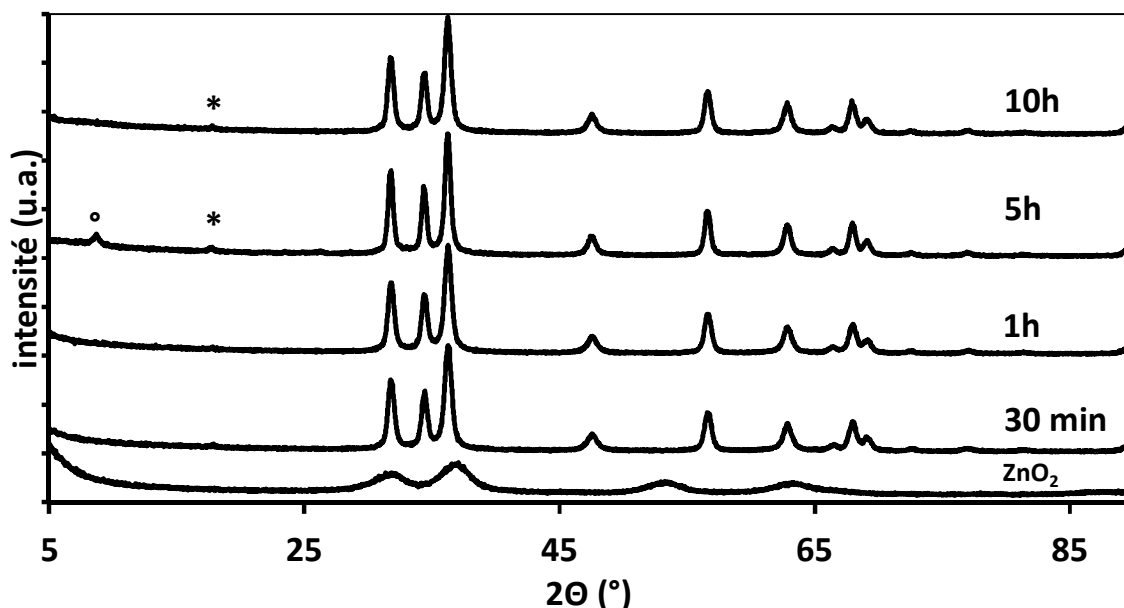


Figure 30: Diagrammes DRX du précurseur ZnO_2 et des produits de nitruration (*pic à 18° associé au Téflon du porte-échantillon, ° pic associé à l'hydroxynitrate de zinc).

3.3.3.1.2. Mesures de densité et de surface spécifique

Les mesures de densité et de surface spécifique réalisées sur les échantillons sont présentées dans le tableau 12. Ces résultats indiquent que le précurseur ZnO_2 possède une densité très inférieure au ZnO_2 théorique. Cette différence de densité peut être attribuée au fait que l'on ne forme pas réellement un ZnO_2 stœchiométrique mais plutôt un composé possédant une formulation chimique plus complexe. En effet, selon Uekawa *et al.*, la synthèse de ZnO_2 peut conduire en réalité à une solution solide de ZnO en faible quantité dans le ZnO_2 [3]. Celle-ci, couplée à une probable hydratation en surface conduirait donc pour ZnO_2 à une formulation s'apparentant plus à $Zn(O_2)_{1-x}O_x \cdot yH_2O$, à l'origine de la chute drastique des densités mesurées sur nos précurseurs⁴.

Concernant les différents ZnO:N, ces derniers présentent des surfaces spécifiques aux alentours de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ et des densités inférieures au ZnO stœchiométrique, indiquant ainsi le caractère lacunaire en zinc de nos échantillons. A noter que ces valeurs de densité sont légèrement supérieures aux densités mesurées pour la voie chlorure (cf. partie 3.3.2.1.2), en accord avec la taille des cristallites supérieure selon le modèle cœur-coquille.

⁴ Dans la suite du manuscrit, par soucis de clarté, nous garderons la formulation ZnO_2 pour désigner le peroxyde de zinc.

Tableau 12: surfaces spécifiques, densités et tailles de cristallites du précurseur et des différents produits de nitruration.

Echantillons	S _{BET} (m ² /g)	Densité	Tailles cristallites (nm)
ZnO ₂	/	4,6	2-3
ZnO (30min)	31	5,4	12
ZnO (1h)	26	5,2	12
ZnO (5h)	32	5,3	15
ZnO (10h)	36	5,3	13
Densité théorique : ZnO = 5,8 ZnO₂ = 5,6 [13]			

3.3.3.2. Caractérisations chimiques par dosages élémentaires

De la même manière, d'après les dosages élémentaires réalisés sur ces échantillons, les taux en oxygène confirment la non-stœchiométrie des produits avec des taux comparables à ceux trouvés précédemment aux alentours de 36% pour le précurseur et 22-23 % pour les différents ZnO:N (tableau 13). Concernant les taux en azote, ces derniers sont quant à eux proches des valeurs obtenues par rapport à la précédente étude utilisant la voie nitrate (étude concernant la masse de précurseur) avec cependant un taux légèrement plus faible pour l'échantillon traité pendant 5 h légèrement biphasé et pouvant ainsi présenter une légère variation du taux en azote. Les mesures par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (non présentées dans ce manuscrit) s'avèrent similaires pour tous les échantillons avec la présence d'une forte absorption dans le visible relative à l'insertion d'azote et à l'origine de la coloration saumonée déjà observée précédemment. Au final, ces caractérisations mettent en avant le fait que le temps de palier lors de la nitruration n'affecte pas les caractéristiques chimiques et d'absorption du composé final ZnO:N obtenu.

Tableau 13: Taux d'oxygène et d'azote du précurseur et des produits de nitruration obtenus par la méthode de dosage LECO.

Échantillons	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)
ZnO ₂	35,8	0,8
ZnO (30min)	22,5	2,6
ZnO (1h)	23,2	2,8
ZnO (5h)	22,1	1,8
ZnO (10h)	21,6	2,3
% O théorique: ZnO = 19,6 ZnO₂ = 32,8		

3.3.3.3. Caractérisation du type de semi-conductivité des produits nitrurés

Comme pour les précédentes études, le type de conductivité de ces matériaux a été étudié par spectroscopie d'impédance complexe dont les graphes de Mott-Schottky sont présentés en figure 31. Nous avons fait le choix de ne caractériser que les échantillons nitrurés pendant 5h et 10h du fait que dans l'étude précédente, concernant la masse utilisée de précurseur, un échantillon préparé de manière similaire à celui nitruré pendant 30 minutes a déjà été caractérisé par impédance complexe et s'est avéré être de type-n. Concernant ces échantillons, les graphes de Mott-Schottky enregistrés à partir de ces poudres présentent comme les cas précédents des pentes positives, signe que nos échantillons présentent une conductivité de type-n avec des valeurs de potentiel de bandes plates de l'ordre de 0,35V. Ceci nous permet de conclure sur le fait que la durée du palier lors de la synthèse de ZnO:N n'influence pas le type de conductivité de nos matériaux.

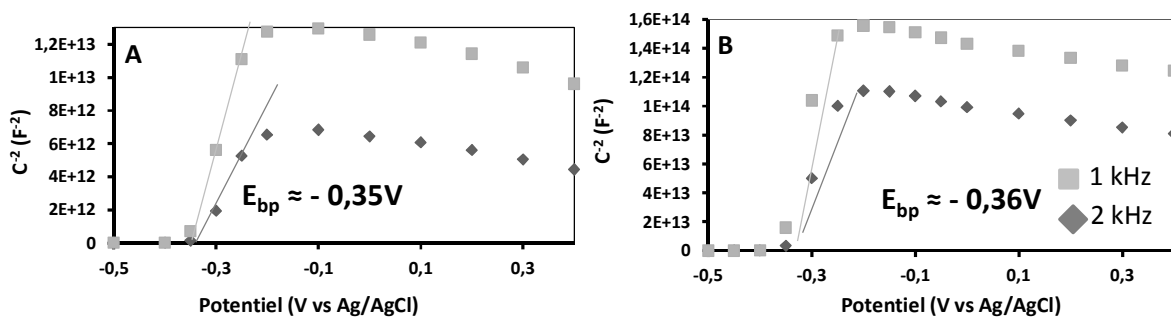


Figure 31: Graphes de Mott-Schottky obtenus à partir des matériaux ZnO:N nitrurés pendant : A/ 5h et B/ 10h.

A ce stade, nous avons réussi à synthétiser des composés ZnO:N très similaires à ceux de l'étude où la conductivité de type-p a été mise en évidence [1], notamment au niveau de la taille des cristallites, de la teneur en azote, des valeurs de S_{BET} et de densité ainsi que des propriétés d'absorption. Malgré tout, cela ne suffit pas à stabiliser la conductivité de type-p dans nos matériaux. Nous en sommes alors venus à l'idée que la présence d'impuretés dans nos échantillons, notamment sous forme de nitrate NO_3^- (mentionnée dans cette étude), pourrait avoir une influence sur le type de semi-conductivité.

4. Rôle des nitrates sur la conductivité de type-p

Pendant ces travaux de thèse, nous avons remarqué, après avoir analysé quelques mois plus tard un échantillon de ZnO:N obtenu par décomposition d'un ZnO₂ préparé par voie de précipitation à partir de Zn(NO₃)₂.6H₂O, que ce composé évoluait avec l'apparition d'une phase secondaire minoritaire identifiée comme de l'hydroxynitrate de zinc de formule chimique Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O (fiche JCPDS 01-072-0627). Comme le montre le diagramme DRX présenté en figure 32, cette phase se caractérise par son pic le plus intense situé vers 9°.

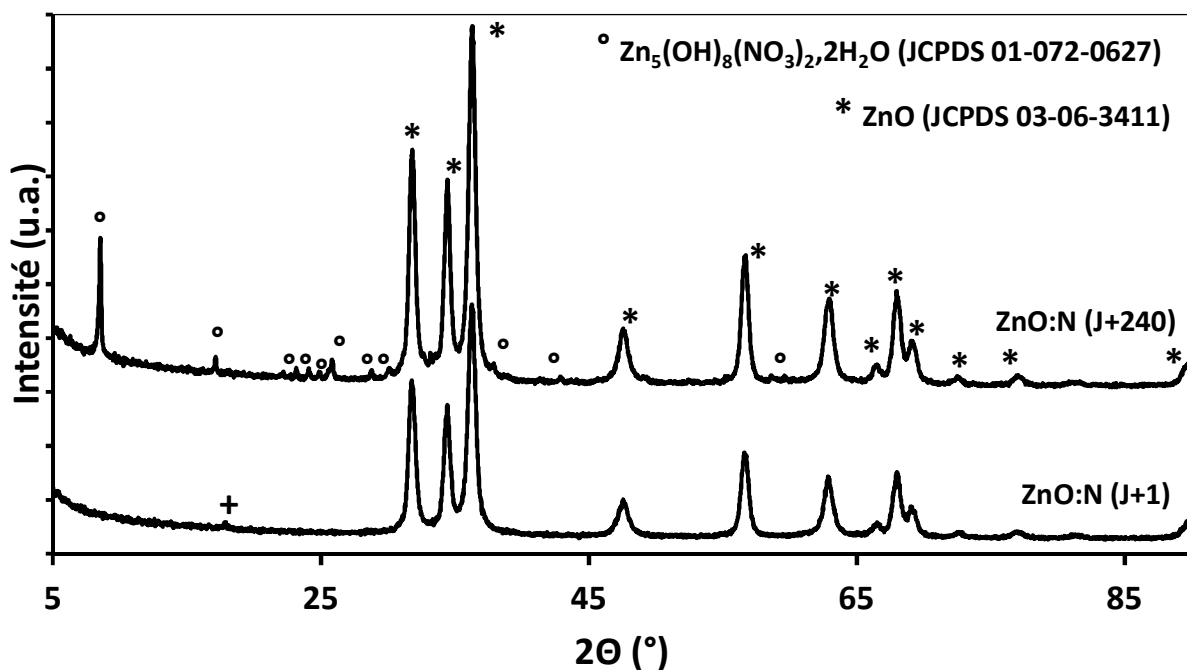


Figure 32: Diagramme DRX d'une poudre de ZnO:N par voie nitrate enregistré un jour et 8 mois après la synthèse (+ pic associé au téflon du porte-échantillon).

L'apparition de cette seconde phase pourrait s'expliquer par l'utilisation de la voie nitrate afin de synthétiser le précurseur ZnO₂. La présence de nitrates résiduels mise en évidence dans la partie précédente pourrait ainsi conduire à la formation de l'hydroxynitrate de zinc au bout de quelques jours/semaines. Ceci serait en accord avec la littérature où il a été montré que du ZnO nanométrique pouvait se transformer en hydroxynitrate double lamellaire (HDL) par des phénomènes de dissolution recristallisation [26].

De plus, étant donné que les mesures du type de conductivité par la méthode Mott-Schottky ne s'effectuent jamais dans la foulée, mais toujours quelques jours voir quelques semaines après la synthèse, il reste une ambiguïté quant au rôle de cette phase secondaire sur le type de conductivité du matériau p-ZnO:N, car celle-ci était probablement présente lors de la mise en évidence du caractère-p de ce matériau. En effet, durant les travaux de thèse de B. Chavillon ayant conduit à la stabilisation de p-ZnO:N, une étude FTIR réalisée sur les produits de décomposition du ZnO₂ (obtenu à partir de Zn(NO₃)₂.6H₂O) sous flux de NH₃ de 220 à 550 °C indiquent la présence d'une forte bande vers 1350 cm⁻¹ attribuée à l'origine à la présence des groupements peroxydes. Cependant, en accord avec la littérature, cette bande est plutôt compatible avec la présence de groupements nitrates, cette dernière disparaissant au fur et à mesure de l'augmentation de la température. L'échantillon ayant été confirmé de type-p (ZnO:N250 sur la figure 33) présente cette signature caractéristique des groupements NO₃⁻ alors que les échantillons obtenus à une température supérieure à 400 °C et présentant une conductivité de type-n ne présentent plus cette signature des nitrates. Afin d'y voir plus clair quant au rôle des nitrates sur le type de semi-conductivité des matériaux, une étude sur l'hydroxynitrate de zinc a été réalisée.

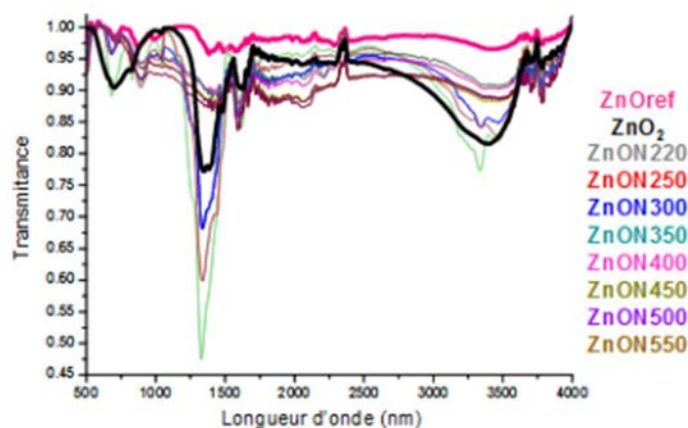


Figure 33: Etude FTIR réalisée par B. Chavillon sur des échantillons de ZnO₂ et ZnO:N obtenus par voie nitrate [13].

4.1. Généralités concernant l'hydroxynitrate de zinc.

L'hydroxynitrate de zinc de formulation (Zn_{octa})₃(Zn_{tetra})₂(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O est un composé double lamellaire synthétisé pour la première fois en 1933 par Feitknech [27]. Il se compose de couches de zinc dont 3 cations sont en environnement octaédrique entourés par 6

groupements OH et les deux autres atomes de zinc sont dans un environnement tétraédrique entourés par 3 groupements OH (formant la base du tétraèdre) avec une molécule d'eau qui occupe le sommet. Enfin les groupements NO_3^- non liés sont situés entre les feuillets de zinc comme le montre la figure 34. La littérature référence plusieurs modes de synthèse permettant de préparer cet hydroxynitrate de zinc. En effet, celui-ci peut être obtenu par décomposition thermique d'un sel de nitrate de zinc [28], par réaction solide/liquide à partir de ZnO et d'une solution aqueuse de nitrate de zinc [27, 28], ainsi que par réaction entre une solution de nitrate de zinc et d'urée [29] ou bien encore par précipitation avec de la soude [16,31–34].

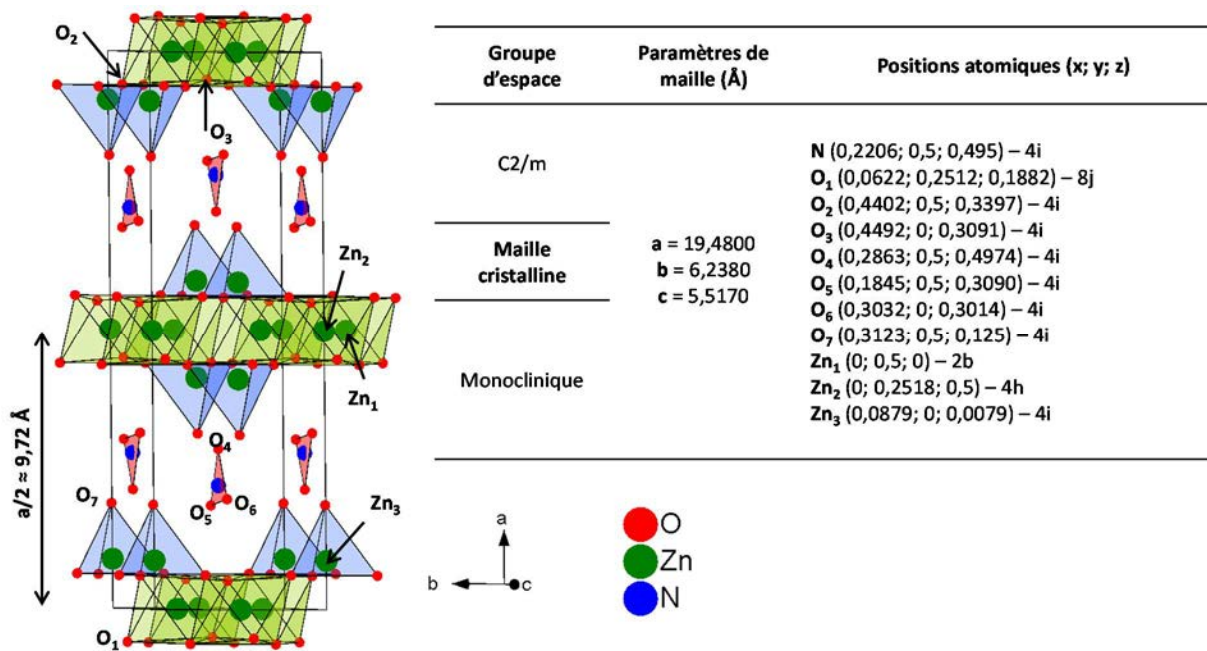


Figure 34: tableau récapitulatif des données cristallographiques [29] et structure cristallographique de l'hydroxynitrate de zinc hydraté .

4.2. Synthèse et propriétés électriques

Dans notre cas, afin de lever toute ambiguïté relative au rôle de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO:N, nous avons caractérisé ce composé par spectroscopie d'impédance complexe dans le but de connaître le type de conductivité de ce composé. Pour cela, nous avons choisi de préparer ce composé par précipitation à partir de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec de la soude. Ce composé a été synthétisé avec ratio molaire $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^- = 1$ comme cela a déjà été évoqué précédemment dans ce chapitre (cf. partie 3.1). Notre échantillon présente une bonne pureté en accord avec le diagramme DRX, illustré

figure 35, qui présente des pics de diffraction parfaitement indexés à $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (fiche JCDPS 01-072-0627) sans la présence de phase secondaire dans la limite de détection des RX. Cette phase secondaire se caractérise par son pic le plus intense à 9° associé aux plans (200) et correspondant à la distance inter lamellaire entre les plans de zinc octaédriques (cf. figure 34). D'après la mesure par la méthode de Mott-Schottky, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ est un semi-conducteur de type-n avec un potentiel de bande plate de $-0,77\text{ V}$ ($1/C^2$ positive sur la figure 35).

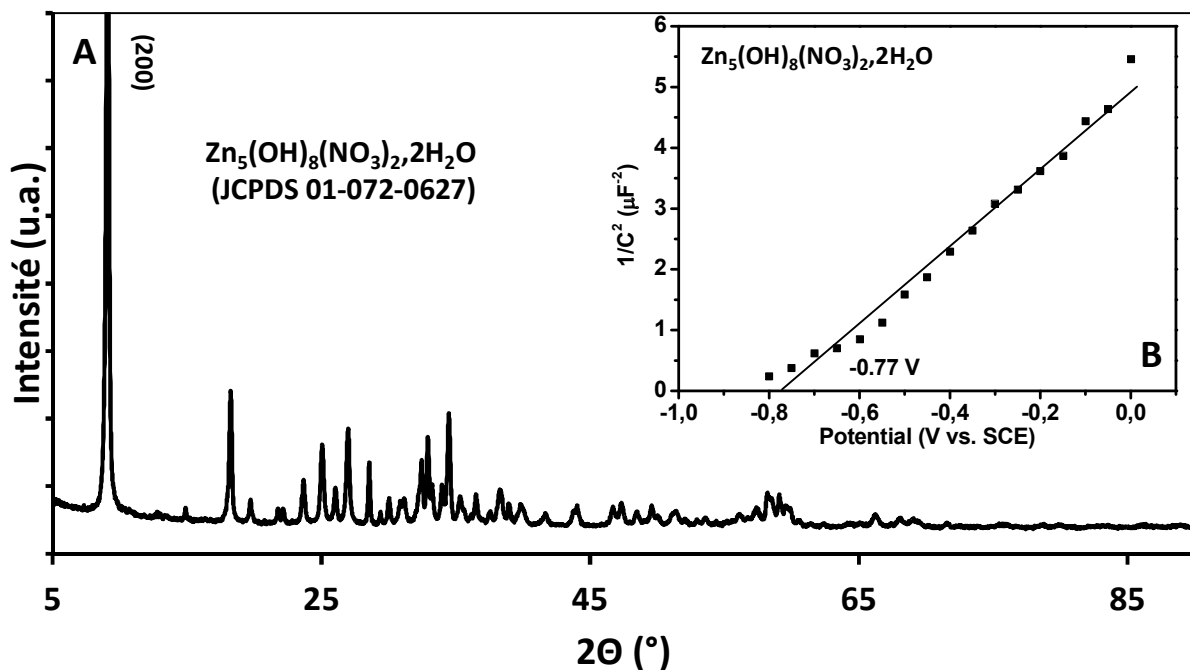


Figure 35: A/ diagramme DRX et B/ mesure Mott-Schottky de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Cette analyse confirme donc bien que la conductivité de type-p mesurée lors des précédents travaux ayant conduit à la stabilisation de p-ZnO:N n'est pas originaire de cette phase. Le rôle des groupements NO_3^- dans la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO reste donc à être élucidé, notamment en étudiant les propriétés d'un échantillon de ZnO issu de la décomposition thermique de l'hydroxynitrate de zinc. En effet, la présence de ce dernier, même en faible proportion dans l'oxyde de zinc, pourrait conduire après décomposition thermique à la présence de « 2 types de ZnO » différents dans nos échantillons pouvant éventuellement modifier les propriétés électriques de ceux-ci.

5. Etude comparative de la nitruration de ZnO₂ obtenu par voie chlorure et par voie nitrate

Afin de s'affranchir de la présence de nitrate, qui n'est pas favorable à la stabilisation de la conductivité de type-p à cause de la possible formation dans le temps de l'hydroxynitrate de zinc (matériau de type-n), nous avons utilisé la voie de synthèse par précipitation en remplaçant le nitrate de zinc par du chlorure de zinc. Cette synthèse a également fait l'objet d'une simplification dans son protocole expérimental, réduisant cette dernière à une unique étape permettant d'obtenir directement le ZnO₂. Lors de cette partie, nous allons mettre en évidence les différences au niveau structural, chimique et électrique des composés obtenus par voie chlorure et par voie nitrate, afin de mieux appréhender le problème de reproductibilité.

5.1. Protocole expérimental pour la synthèse directe de ZnO₂

Une première solution de ZnCl₂ (Sigma Aldrich > 98%) ou de Zn(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich > 98%) en présence d'eau oxygénée est précipitée par une solution aqueuse de soude contenant également du H₂O₂. Les deux solutions conduisent après deux heures sous agitation à température ambiante à la formation d'un précipité blanc correspondant au ZnO₂. Le composé subit de la même manière des étapes de centrifugation, lavage et séchage (figure 36). Le précurseur ZnO₂ ainsi obtenu est, par la suite, décomposé sous air ou sous NH₃ à 250 °C pendant 30 min en suivant le même protocole que celui présenté dans la partie 3.2.

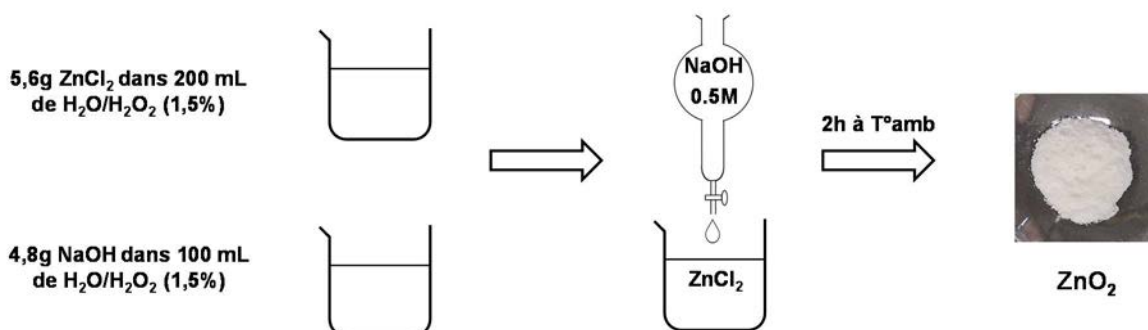


Figure 36: Protocole expérimental de la synthèse de ZnO₂ par précipitation en une étape dans le cas de la voie chlorure.

5.2. Caractérisations structurales et morphologiques

5.2.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X par les poudres de ZnO₂ et des produits de décomposition sous air et sous NH₃ sont présentés en figure 37.

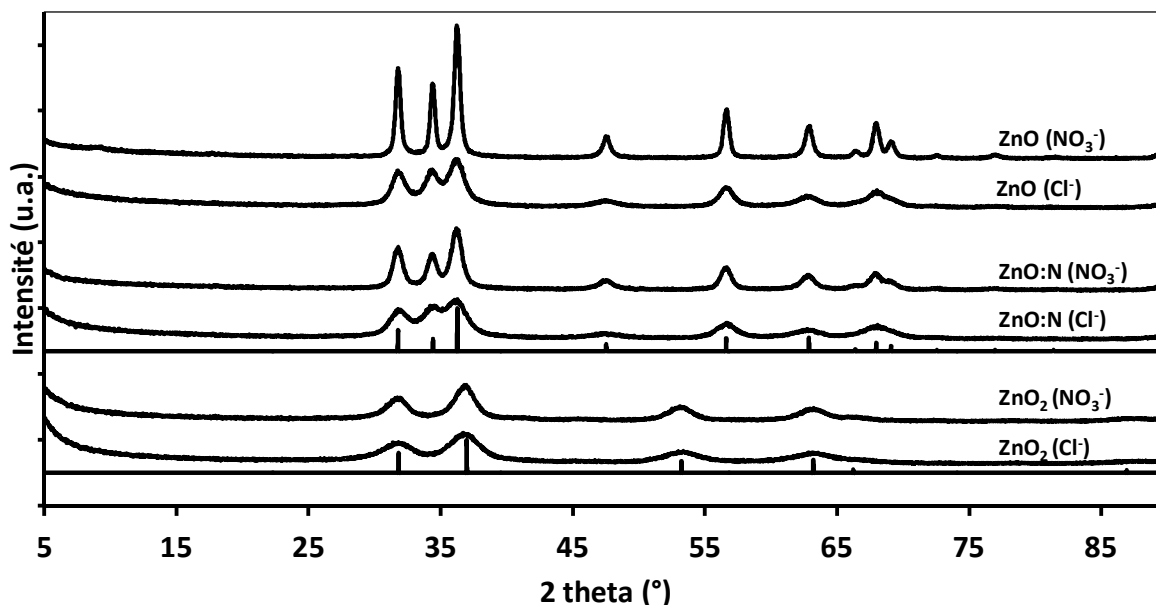


Figure 37: diagrammes DRX du précurseur ZnO₂ et de ZnO obtenus après décomposition sous air ou sous NH₃ à 250°C.

Les diagrammes DRX obtenus à partir des différents précurseurs indiquent la formation de ZnO₂ monophasé (dans la limite de détection des RX) pour chaque voie de synthèse avec des pics de diffraction parfaitement indexés dans la structure de type pyrite (fiche JCPDS 01-077-2414). On note une largeur de pic à mi-hauteur relativement importante, synonyme d'un composé peu cristallisé et/ou présentant des domaines cohérents de diffraction de tailles nanométriques. Nous pouvons noter cependant un état de cristallisation légèrement plus important pour la voie nitrate avec des tailles moyennes des cristallites calculées entre 3 et 4 nm contre 2 nm pour la voie chlorure (tableau 14). Ce point sera discuté par la suite.

Les diagrammes DRX des poudres obtenues après décomposition du peroxyde de zinc correspondent, quant à eux, à du ZnO cristallisant dans la structure de type wurtzite (fiche JCPDS 03-065-3411). L'oxyde de zinc obtenu par décomposition de ZnO₂ sous air présente un diagramme DRX avec une largeur de pics plus faible que son homologue décomposé sous

NH₃, synonyme de tailles des cristallites plus élevées. En effet, pour la voie nitrate, la taille des cristallites calculée pour ZnO est de 15 nm contre 10 nm pour ZnO:N, mettant ainsi en évidence l'influence de l'atmosphère de décomposition sur la cristallisation de nos échantillons.

Pour la voie chlorure, celles-ci sont respectivement de 6 nm contre 4 nm (tableau 14). De plus, l'état de cristallisation des poudres de ZnO et ZnO:N obtenues par voie nitrate apparaît plus important que pour la voie chlorure, laissant ainsi supposer une certaine influence du contre ion sur la cristallisation des produits formés.

Tableau 14 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de maille des différents échantillons pulvérulents obtenus par précipitation.

Échantillons	Tailles cristallites (nm)	Paramètres de maille (Å)	Maille élémentaire	Groupe d'espace
Voie nitrate				
ZnO ₂	3-4	a = 4,866(1)	cubique	Pa3
ZnO	15	a = 3,250(1) c = 5,210(1)	hexagonale	P6 ₃ mc
ZnO:N	10	a = 3,251(1) c = 5,214(1)	hexagonale	P6 ₃ mc
Voie chlorure				
ZnO ₂	2	a = 4,850(1)	cubique	Pa3
ZnO	5-6	a = 3,251(1) c = 5,222(1)	hexagonale	P6 ₃ mc
ZnO:N	4	a = 3,246(1) c = 5,216(1)	hexagonale	P6 ₃ mc

5.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'illustrer la nature nanométrique de nos poudres, une étude par microscopie électronique à balayage (annexe 1.4) a été réalisée sur les échantillons de ZnO₂ et ZnO:N synthétisés par voie nitrate et voie chlorure. A noter que seuls les clichés réalisés à partir des poudres par voie nitrate sont présentés dans ce manuscrit (les échantillons obtenus par voie chlorure présentant une morphologie similaire). Ces clichés, présentés en figure 38, indiquent que les poudres présentent une morphologie similaire, constituée de gros agrégats agglomérés entre eux. Ces agrégats sont formés de nanoparticules présentant une taille inférieure à 15 nm, illustrant clairement l'aspect nanométrique de nos composés.

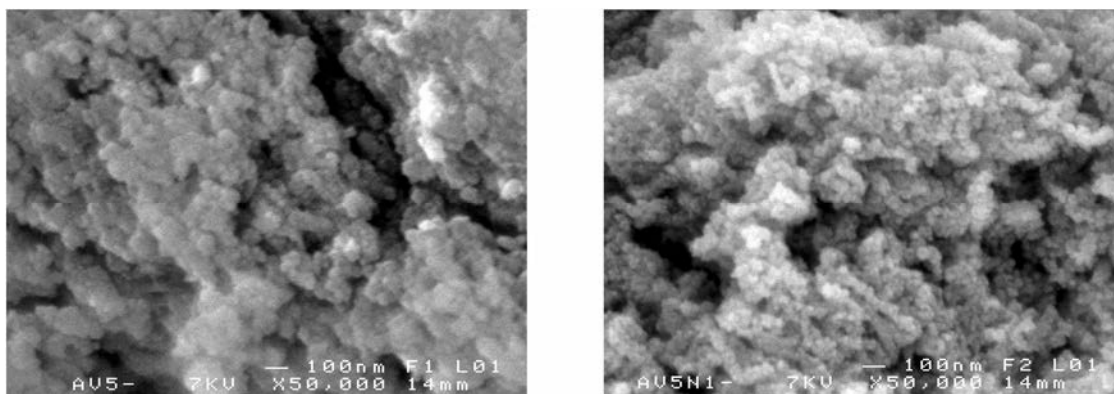


Figure 38: Clichés MEB des poudres de ZnO₂ (gauche) et ZnO:N (droite) par voie nitrate.

5.2.3. Dosages élémentaires (taux en oxygène)

Le tableau 15 présente les taux en oxygène mesurés sur les différents échantillons obtenus par voie chlorure et par voie nitrate.

Tableau 15: Pourcentages massiques en oxygène des différents échantillons pulvérulents obtenus par précipitation.

Échantillons	Taux oxygène (%m)	Échantillons	Taux oxygène (%m)
Voie nitrate		Voie chlorure	
ZnO ₂	36,4	ZnO ₂	35,5
ZnO	20,0	ZnO	23,8
ZnO:N	22,5	ZnO:N	23,0
% O théorique: ZnO = 19,6 ZnO₂ = 32,8			

Ce tableau indique que les taux en oxygène des précurseurs ZnO₂ sont supérieurs au taux théorique pour du ZnO₂ stœchiométrique (%O = 32,8 %) indiquant ainsi la présence d'une sur-stœchiométrie en oxygène dans nos échantillons. Cet excès en oxygène peut s'expliquer par l'hydratation en surface de nos nanoparticules. De plus, la présence d'impuretés de type nitrate pourrait également contribuer à cette sur-stœchiométrie. La présence de ces nitrates sera mise en évidence dans la suite de ce chapitre par dosage de l'azote ainsi que par spectroscopie FTIR. Les taux en oxygène mesurés sur les composés ZnO et ZnO:N issus respectivement de la décomposition de ZnO₂ sous air ou sous NH₃ se sont révélés eux aussi supérieurs au taux théorique pour du ZnO stœchiométrique (%O = 19,6 %). Cette sur-stœchiométrie en oxygène a déjà été attribuée à la présence de lacunes de zinc dans les matériaux (cf. partie 3.3.3.1.2).

5.2.4. Mesures de densité et surfaces spécifiques

Les mesures de densité et de S_{BET} réalisées sur nos poudres sont répertoriées dans le tableau 16. Indépendamment de la voie de synthèse, les poudres de ZnO_2 et $\text{ZnO}(:\text{N})$ présentent des densités expérimentales très en deçà des densités théoriques du ZnO_2 et du ZnO stœchiométrique. Pour les précurseurs ZnO_2 , la différence de densité peut être attribuée au fait que l'on ne forme pas réellement un ZnO_2 stœchiométrique mais plutôt un composé possédant une formulation chimique proche de $\text{Zn}(\text{O}_2)_{1-x}\text{O}_x\text{yH}_2\text{O}$ (cf. partie 3.3.2.1.2).

Concernant les poudres de $\text{ZnO}(:\text{N})$, les faibles densités mesurées semblent indiquer la présence de lacunes de zinc dans nos composés, en accord avec le modèle cœur-coquille [17]. En effet, l'hypothèse d'une sur-stœchiométrie en oxygène induite par une déficience en zinc de nos matériaux est parfaitement compatible avec de faibles densités alors que l'insertion d'atomes d'oxygène supplémentaires dans la maille conduirait à des densités plus grandes que dans le cas d'un ZnO stœchiométrique. De plus, les calculs du taux de lacunes en zinc (noté x dans la formulation Zn_{1-x}O) déterminés à partir des mesures de densité indiquent une déficience en zinc comprise entre 12 et 21 % selon les échantillons, confirmant ainsi les précédentes observations (tableau 16). Ces taux de lacunes sont similaires à ceux trouvés lors de précédents travaux [1,17]. D'après le modèle cœur-coquille, ces lacunes de zinc se situeraient préférentiellement à la surface des nanoparticules de Zn_{1-x}O . Ceci a été démontré par des calculs DFT indiquant que la formation de ces lacunes de zinc était plus favorable à la surface de la nanoparticule qu'en son cœur [17].

Tableau 16: Surfaces spécifiques, densités et taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par précipitation.

Échantillons	S_{BET} (m^2/g)	Densité	V_{aff} (Å)	Taux de lacunes Zn (x)
Voie nitrate				
ZnO_2	140	4,4	/	/
ZnO	48	5,1	47,72	0,12
$\text{ZnO}:\text{N}$	31	4,9	47,65	0,17
Voie chlorure				
ZnO_2	173	4,2	/	/
ZnO	68	4,9	47,78	0,16
$\text{ZnO}:\text{N}$	59	4,7	47,59	0,21
Densité théorique : $\text{ZnO} = 5,7$ $\text{ZnO}_2 = 5,6$				

Des mesures de surface spécifique ont également été réalisées sur les différents composés dont les résultats sont répertoriés dans le tableau 16. Les précurseurs ZnO₂ arborent de grandes surfaces spécifiques (> 140 m²/g) avec une valeur plus importante dans le cas de la voie chlorure, en accord avec les tailles de cristallites calculées plus faibles par rapport à la voie nitrate. Après décomposition, une importante diminution de la surface est observée dans les deux cas, diminution pouvant être expliquée par l'augmentation de la taille des cristallites (et donc de la taille des particules) due aux traitements thermiques lors de la décomposition sous air ou sous NH₃.

De plus, nous remarquons que l'atmosphère de décomposition influence également la surface spécifique, les valeurs des surfaces spécifiques sous ammoniac sont plus faibles que sous air (malgré des tailles de cristallite plus faibles) indépendamment de la voie de synthèse. Ces observations ont par ailleurs déjà été relayées dans la littérature sur de l'oxyde de nickel NiO nanoparticulaire [35].

Enfin, la voie nitrate présente également des valeurs de surfaces spécifiques plus faibles que la voie chlorure, indiquant une nouvelle fois l'influence du contre ion sur la morphologie des composés préparés. Le rôle de minéralisateur des groupements nitrate résiduels dans le ZnO₂ pourrait être à l'origine de la diminution de la surface spécifique. En effet, nous avons observé précédemment que la présence de groupements NO₃⁻ engendre une augmentation de la taille des cristallites (et par conséquent des particules) lors de la formation du ZnO, induisant logiquement une diminution de la surface spécifique du composé. Ce point sera discuté ultérieurement.

5.2.5. Analyses thermiques des précurseurs ZnO₂ (ATG/DSC)

La décomposition thermique des poudres de ZnO₂ sous air a été étudiée par des analyses ATG/DSC (analyse thermogravimétrique/calorimétrie différentielle à balayage) dont les résultats sont présentés en figure 39. L'appareillage utilisé ainsi que le principe des mesures est consultable en annexe 1.5. Afin de comparer les analyses ATG/DSC des deux précurseurs, les mesures sur le ZnO₂ par voie chlorure et nitrate ont été réalisées dans les mêmes conditions (masse d'échantillon, flux de gaz, montée en température ...).

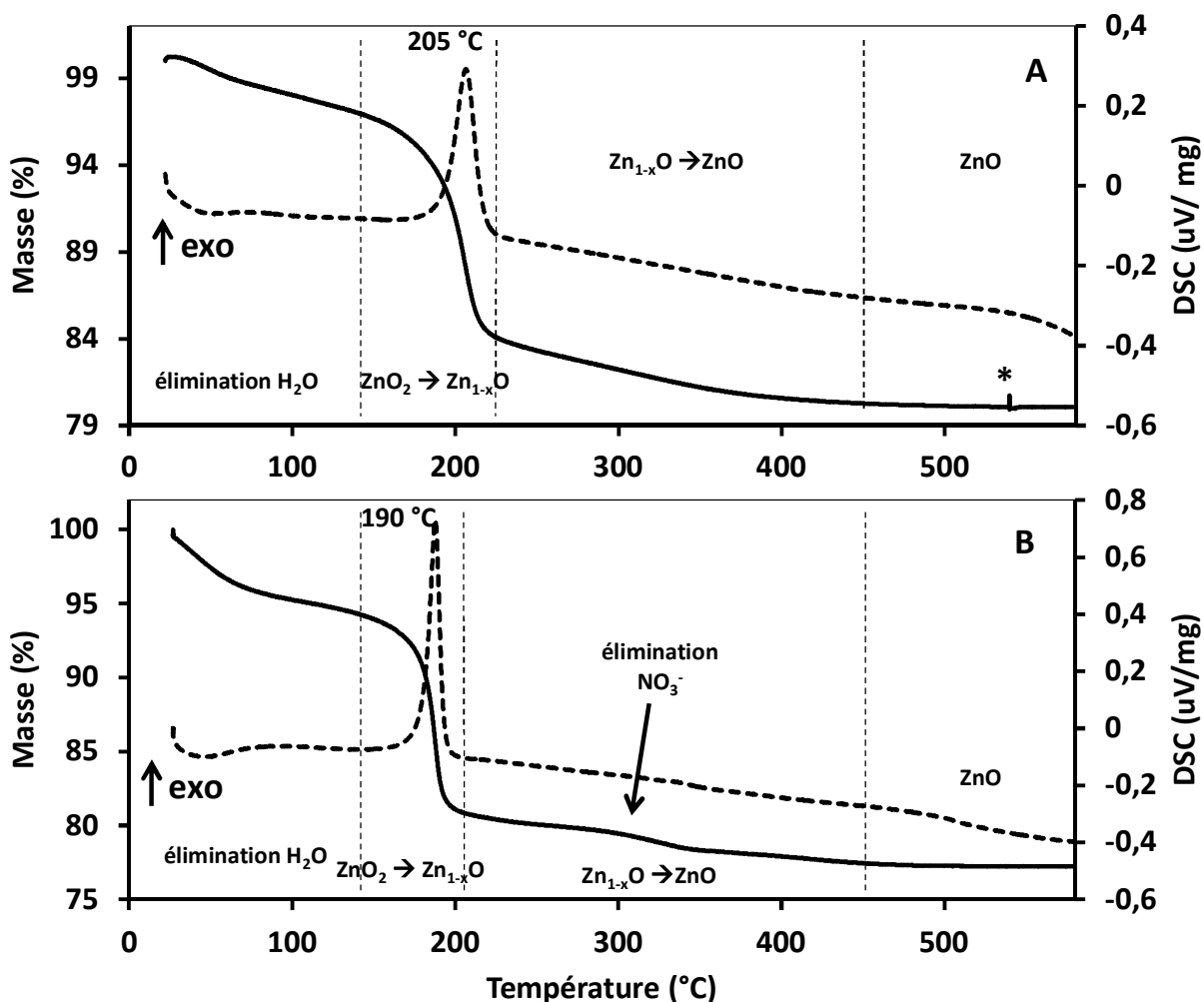


Figure 39: Analyses ATG/DSC réalisées sous air des précurseurs ZnO₂ obtenus : A/ par voie chlorure, B/ par voie nitrate (* signal issu d'une vibration de l'appareillage).

La courbe ATG de ZnO₂ obtenu par voie nitrate (figure 39B) présente quatre pertes de masse différentes. La première, située à une température inférieure à 150°C, est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface des nanoparticules (ZnO₂,xH₂O → ZnO₂). Le composé montre ensuite une seconde perte de masse intensive vers 200°C en accord avec la littérature, correspondant à la décomposition de ZnO₂ en Zn_{1-x}O, comme le montre la courbe DSC en figure 39, avec un signal exothermique intense. Ce phénomène est bien connu pour être fortement exothermique [12,36]. Les pertes de masse mesurées entre 150 et 250 °C sont respectivement, pour la voie nitrate et la voie chlorure, de 13,8 et 12,6 %. Ces pertes sont inférieures à la perte de masse théorique associée à la décomposition de ZnO₂ afin d'obtenir du ZnO stœchiométrique. En effet, par le calcul, celle-ci est égale à 16,4 % [12] comme l'indique l'équation 1 suivante :

$$\%m \text{ O perdu} = (M_{\text{O}} / (2 \times M_{\text{O}} + M_{\text{Zn}})) \times 100 = (16 / (2 \times 16 + 65,4)) \times 100 = 16,4\% \quad (1)$$

Ces pertes de masse inférieures à la théorie indiquent une sur-stœchiométrie en oxygène qui est en accord avec la formation de ZnO lacunaire mise en évidence précédemment par les mesures de taux en oxygène et de densité. On note également, sur la figure 39B, une légère perte de masse aux environs des 300 - 350 °C (absente sur la courbe ATG de ZnO₂ par voie chlorure) pouvant être attribuée à l'élimination de nitrates résiduels. En effet, la littérature nous indique que la stabilité maximale des nitrates est répertoriée jusqu'à 355 °C dans le cas de Zn(NO₃)₂·6H₂O [28] et même jusqu'à 450 °C dans le cas de certains sels de nitrate métallique [37]. Il n'est donc pas inconcevable de retrouver des groupements NO₃⁻ dans notre échantillon de ZnO après décomposition sous air à température modérée. Ceci sera également confirmé par la suite lors de l'étude par spectroscopie FTIR. Enfin, la perte de masse pour des températures entre 200 et 450 °C illustre la perte de la non-stœchiométrie dans notre échantillon (Zn_{1-x}O → ZnO). Quant à lui, le ZnO₂ obtenu par voie chlorure (figure 39A) présente des pertes de masse similaires, comparé à son homologue préparé par voie nitrate. Ces pertes de masse sont associées aux mêmes phénomènes décrits précédemment (excepté le signal des nitrates discuté plus haut).

Les mesures DSC réalisées en parallèle des mesures ATG nous ont donné des informations relatives aux transitions thermiques présentes dans nos échantillons (figure 39A et B). Le précurseur ZnO₂ obtenu par voie nitrate présente une température de décomposition franche vers 205 °C avec un pic exothermique fin et intense, synonyme de décomposition rapide et énergétique alors que le précurseur issu de la voie chlorure présente quant à lui une plus basse température de décomposition enregistrée à 190 °C. Cette décomposition apparaît plus étalée et moins franche que dans le cas de ZnO₂ par voie nitrate avec un pic exothermique en DSC plus large et moins intense, traduisant une décomposition moins violente et rapide. Ces observations se matérialisent concrètement lors des décompositions par des projections de matière moins importantes que dans le cas de la voie nitrate (projections induites par des dégagements gazeux importants lors de la décomposition de ZnO₂). De plus, ces résultats sont en accord avec l'état de cristallisation plus élevé des échantillons par voie nitrate. En effet, la décomposition étant plus rapide et plus énergétique pour la voie nitrate, il apparaît logique que les composés issus de cette voie soient mieux cristallisés (température localement plus importante lors du phénomène exothermique favorisant ainsi une croissance des cristallites légèrement plus importante).

5.3. Caractérisations chimiques et mise en évidence du dopage à l'azote

5.3.1. Dosages élémentaires (taux en azote)

Le dopage par l'azote mis en évidence lors des mesures par spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse a été confirmé par dosage élémentaire en utilisant la méthode LECO. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 17.

Tableau 17: Taux d'azote et gaps optiques des différents échantillons pulvérulents obtenus par précipitation.

Échantillons	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
Voie nitrate		
ZnO ₂	0,6	3,9
ZnO	0,2	3,1
ZnO:N	1,6	3,2 2,0
Voie chlorure		
ZnO ₂	0,1	3,8
ZnO	< 0,1	3,2
ZnO:N	0,9	3,1 2,0

Ce tableau indique que les échantillons obtenus après nitruration présentent des taux en azote proches de 1% dans le cas de la voie chlorure et de 1,6% pour la voie nitrate. Cette différence s'explique par le fait que le ZnO₂ issu de la voie nitrate pourrait contenir des groupements NO₃⁻ résiduels qui ne sont pas éliminés après formation de ZnO₂ et de ZnO:N, et ce malgré plusieurs lavages à l'eau, augmentant ainsi le taux d'azote mesuré. A noter qu'il est intéressant, de garder à l'esprit que la méthode d'analyse utilisée dans cette partie (cf. annexe 2.2) n'est pas discriminatoire sur la nature de l'azote inséré dans les échantillons. L'azote détecté peut ainsi avoir plusieurs formes chimiques différentes (N₃⁻, NO_x, N₂, NH_x ...). Les caractérisations par spectroscopie FTIR pourraient alors s'avérer intéressantes afin de statuer sur la forme chimique de l'azote inséré. Enfin, la voie chlorure présente quant à elle peu, voir pas d'azote au sein de la structure pour les échantillons ZnO₂ et ZnO (taux ≤ 0,1%) alors que le ZnO₂ obtenu par voie nitrate présente 0,6% d'azote probablement sous forme NO₃⁻ et que seulement une partie de cet azote est éliminée lors de la décomposition sous air (taux = 0,2 %).

5.3.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

Les mesures de réflexion diffuse (figure 40) réalisées sur les précurseurs ZnO₂ révèlent une large bande d'absorption caractéristique de ce composé en dessous de 350 nm correspondant à un gap optique $E_g = 3,7-3,9$ eV (tableau 17). Comparé au ZnO₂ voie nitrate, le ZnO₂ voie chlorure présente un décalage vers les grandes longueurs d'onde de sa bande d'absorption de l'ordre de 20 nm. Généralement, un tel phénomène est associé à l'augmentation de la taille des particules ou alors à un dopage, mais dans le cas présent aucune de ces explications ne semble justifier ce décalage de l'absorption.

Après décomposition sous air, les échantillons de ZnO présentent des bandes d'absorptions caractéristiques de cet oxyde à environ 380 nm, correspondant à la transition électronique dans le ZnO entre les orbitales 2p de l'oxygène et 4s du zinc. Le gap optique E_g calculé par transformée de Kubelka-Munk est aux environs de 3,1 eV). Dans le cas de la voie chlorure, l'absorption se décale légèrement dans le visible pouvant ainsi expliquer la légère coloration jaune pâle de ce composé (coloration difficile à faire ressortir sur la photographie des pastilles).

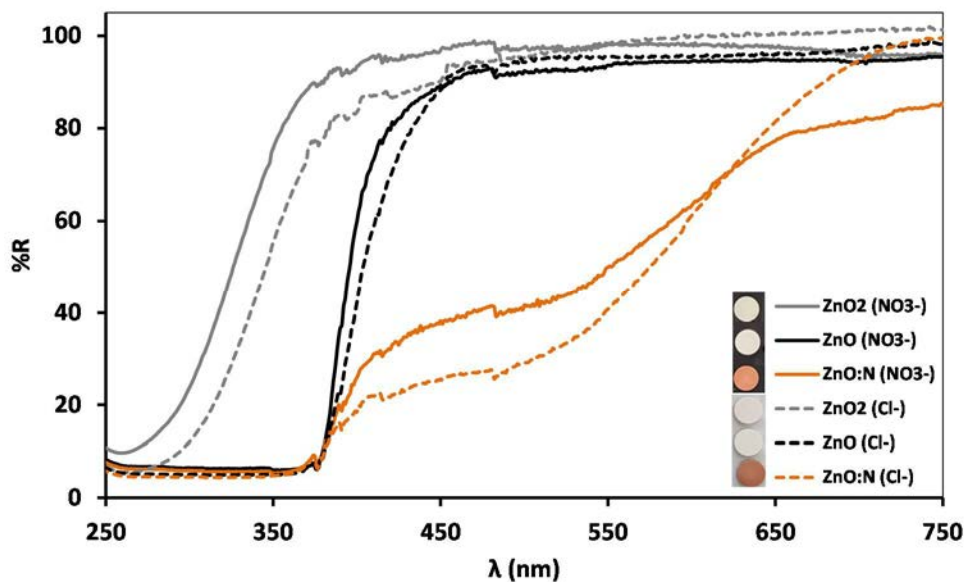


Figure 40: Spectres de réflexion diffuse des poudres de ZnO / ZnO₂ et ZnO:N obtenus par voie nitrate et chlorure.

Enfin, après l'étape de nitruration, les spectres des ZnO:N affichent deux bandes de réflexion diffuse : une autour de 390 nm correspondant à la transition 2p (O) - 4s (Zn) (gap optique E_g

= 3,1-3,2 eV) et une seconde étalée entre 400-650 nm, attribuée à l'azote. En raison de la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'azote (3,5 et 3,0 eV respectivement), le dopage par l'azote dans ZnO peut induire l'insertion de niveaux discrets localisés au-dessus des états 2p (O) de la bande de valence comme cela a déjà été évoqué précédemment (cf. figure 17B).

Cette seconde bande d'absorption étalée nous permet de soulever la question de l'homogénéité du dopage. En effet, en se basant sur la littérature concernant le dopage de TiO₂ dopé N (et notamment sur les travaux de Burda *et al.* qui obtiennent des nanoparticules de TiO₂:N présentant une seule absorption dans le visible [38] ou également dans le cas des composés lamellaires Cs_{0,67}Ti_{1,83}O₄ dopés N ou l'azote est inséré à l'intérieur de la structure entre les feuillets de titanate [39–41] ou bien encore dans des films de Zn_xTi_yO_{w-z}N_z [42]), si ce dopage est homogène dans tout l'échantillon, même à faible concentration, la probabilité de transitions électroniques à partir des niveaux de l'azote devrait être suffisamment élevée pour n'observer qu'un seul bord d'absorption dans le visible. Le fait de voir un bord d'absorption associé à ZnO (BV vers BC) plus une seconde bande d'intensité variable dans le visible (ne présentant pas un bord unique), peut laisser supposer que le dopage azote n'a lieu qu'en surface de l'échantillon et que l'on voit donc au final la contribution de ZnO plus celle de ZnO:N. Ceci serait en accord avec le mode de synthèse utilisé (particules d'oxydes traitées sous flux de NH₃ à relativement basse température). A noter également une absorption plus intense dans le visible pour l'échantillon ZnO:N par voie chlorure, en accord avec la coloration saumonée plus prononcée de ce composé que l'on pourrait relier à la différence de la taille des particules et de la surface spécifique en fonction de la voie de synthèse. En effet, le composé ZnO:N obtenu par voie chlorure présente une taille de cristallite plus faible et une surface spécifique plus importante que son homologue obtenu par voie nitrate. Selon le modèle cœur coquille, l'influence du dopage en surface serait donc plus grande dans le cas de particules de plus petites dimensions (voie chlorure) et une surface spécifique plus importante pourrait signifier une adsorption de groupements NH_x en plus grande quantité dans le cas de la voie chlorure. Cependant, il s'avère difficile de corrélérer cette hypothèse avec les taux d'azote mesurés du fait de la présence de nitrates résiduels pour la voie nitrate qui empêche toute comparaison au niveau du taux d'azote inséré après nitruration.

5.3.3. Spectroscopie FTIR

Une étude par spectroscopie FTIR a été réalisée sur les différents échantillons afin de mettre en évidence la présence d'impuretés non visibles en diffraction des rayons X dans nos matériaux et également d'obtenir plus d'informations sur la forme chimique de l'azote inséré. Les spectres FTIR des poudres du précurseur ZnO_2 et des différents produits de décomposition sous air ou sous ammoniac issus de la voie nitrate présentent différents pics ou bandes d'absorption dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} comme l'indique la figure 41.

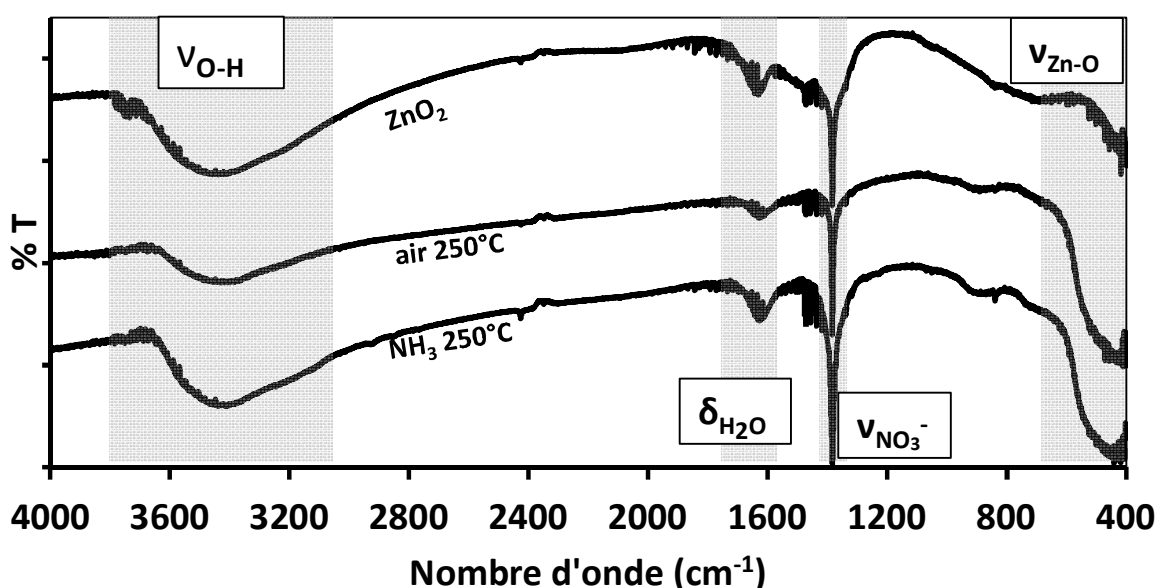


Figure 41: Spectres IR de ZnO_2 et des produits de décomposition obtenus par voie nitrate (de haut en bas respectivement ZnO_2 , ZnO et $ZnO:N$).

Comme nous l'avons vu lors d'une précédente étude FTIR (cf. partie 3.3.2.2.3), les bandes d'absorption présentes sur les trois composés vers 3400 et 1630 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements hydroxyles (O-H) relatives à la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules. La large bande entre 400 et 600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O. Enfin la fine bande intense à 1380 cm^{-1} ainsi que le très léger signal à 830 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements NO_3^- issus de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lors de la synthèse du peroxyde de zinc [23–25]. On retrouve également cette bande caractéristique dans le nitrate de zinc. Ces observations vont de pair avec le signal ATG vers 300-350 °C attribué à l'élimination des nitrates (figure 39B). Cette

étude permet donc de confirmer la présence prépondérante d'azote dans nos composés sous forme de groupements NO_3^-

Cette étude a également été menée sur les échantillons ayant été obtenus par voie chlorure, toujours dans l'objectif de voir les impuretés présentes et la forme chimique de l'azote inséré (figure 42).

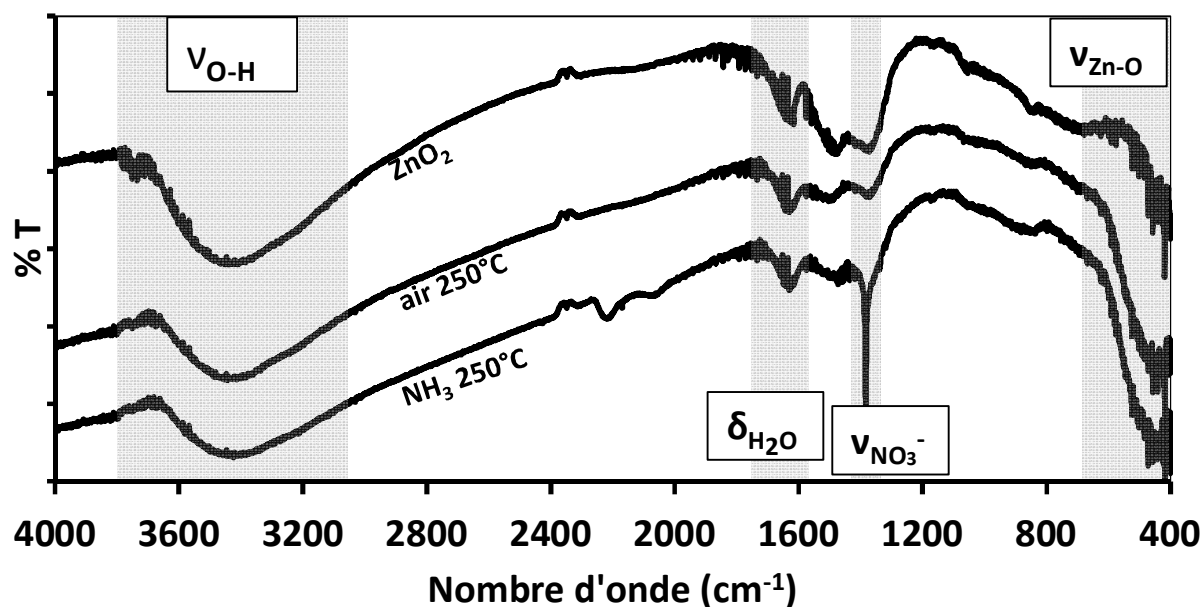


Figure 42: Spectres IR de ZnO_2 et des produits de décomposition obtenus par voie chlorure (de haut en bas respectivement ZnO_2 , ZnO et ZnO:N).

De façon identique aux résultats décrits précédemment, tous les composés présentent les deux bandes correspondant à la présence de molécules d' H_2O à environ 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} ainsi que la bande caractéristique des modes de vibration de la liaison Zn-O entre 400 et 600 cm^{-1} avec une largeur de bande plus importante pour les échantillons de ZnO . On note la présence dans le précurseur de nouvelles bandes d'absorption vers 1350 et 1450 cm^{-1} pouvant être attribuées à des liaisons O-O des ions O_2^{2-} composant le peroxyde de zinc [18,37]. Il est probable que ces bandes soient également présentes dans le cas de ZnO_2 obtenu par voie nitrate, ces dernières étant cachées par la bande des groupements nitrates. Ces deux bandes restent visibles pour les composés obtenus après décomposition sous air et NH_3 à 250°C indiquant la probable présence de groupements O_2^{2-} résiduels dans le ZnO , en accord avec d'anciens travaux dans lesquels il a été démontré par une étude XPS O 1s que la présence de paires peroxydes était possible jusqu'à 350°C [1]. Ueakawa *et al.* affirment également que des

paires peroxydes restent présentes dans le ZnO après décomposition de ZnO₂ à basse température [12].

Enfin, contre toute attente, le spectre de ZnO:N présente le pic caractéristique des groupements NO₃⁻ à 1383 cm⁻¹ alors qu'aucun précurseur contenant du nitrate n'a été utilisé lors de cette synthèse. L'apparition des groupements nitrates pourrait s'expliquer par le fait que l'ammoniac s'oxyde lors de la décomposition du ZnO₂, qui dégage une grande quantité d'O₂, formant ainsi du NO selon la réaction $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Ce monoxyde d'azote ainsi formé est lui aussi oxydé en NO₂ ($4 \text{NO} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO}_2$) jusqu'à la formation de NO₃⁻ ($4 \text{NO}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO}_3$), un peu sur le même modèle que le procédé Ostwald utilisé pour la synthèse d'acide nitrique à l'échelle industrielle [44].

5.4. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Afin de déterminer le type de conductivité de nos matériaux dopés à l'azote, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées. Nous avons vu précédemment que la voie nitrate conduisait à la formation d'un matériau ZnO:N présentant une conductivité de type-n (cf. partie 3.3.1.2). L'échantillon ZnO:N ayant été préparé dans les mêmes conditions opératoires, seul l'échantillon issu de la voie chlorure est présenté ici, dont les courbes de Mott-Schottky sont présentées en figure 43. Ces graphes présentent sans ambiguïtés possibles des pentes positives indiquant ainsi le caractère n de nos deux semi-conducteurs avec des valeurs de potentiel de bandes plates de l'ordre de -0,2V.

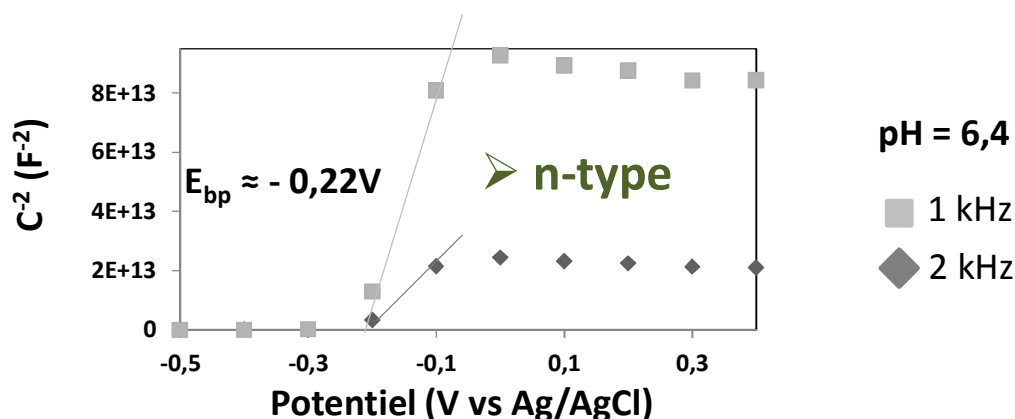


Figure 43: Graphes de Mott-Schottky obtenus à partir du matériau ZnO:N préparé par voie chlorure.

Cette étude reprenant en partie les anciens travaux ayant permis la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO:N illustre parfaitement les difficultés rencontrées ces dernières années pour reproduire ce matériau. Compte tenu de ces résultats, une autre approche (utilisant toujours le peroxyde de zinc comme précurseur réactif, mais à partir de la voie colloïdale) a été réalisée et va faire l'objet du prochain chapitre.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, la méthode de synthèse ayant permis la stabilisation d'un matériau p-ZnO:N lors de précédents travaux, mais non réitérée depuis, a été reprise en faisant varier plusieurs paramètres pouvant influencer la nitruration tels que la température, le temps de nitruration et la masse utilisée de précurseur afin de lever toute ambiguïté sur la présence d'un paramètre pouvant conduire au caractère p de nos semi-conducteurs. Ces études ont révélé que ces différents paramètres n'avaient pas d'influence sur le type de conductivité de nos matériaux, tous les échantillons présentant une conductivité de type-n.

Les différentes études par spectroscopie FTIR menées durant ces travaux ont toutefois révélé la présence d'azote dans nos matériaux ZnO:N sous la forme de groupement nitrate. Avec le temps, ces derniers ont tendance à faire évoluer les échantillons en hydroxynitrate de zinc présentant lui aussi une conductivité de type-n. Nous avons donc pu écarter l'hypothèse de la présence de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ à l'origine de la conductivité de type-p dans le matériau p-ZnO:N obtenu dans le passé.

Par la suite, la synthèse du précurseur ZnO_2 a été revue et simplifiée en une étape afin de s'affranchir de la présence de nitrates résiduels. Cependant, après décomposition sous NH_3 , la présence de nitrate dans notre composé est de nouveau mise en évidence indiquant ainsi la formation in situ de NO_3^- , favorisant ainsi la croissance de la phase secondaire, qui est néfaste à la stabilité dans le temps du matériau ZnO:N. De plus, la voie nitrate présente des taux en azote supérieurs à la voie chlorure. Malgré l'utilisation de cette seconde voie de synthèse, le taux d'azote mesuré pour ZnO:N (% N = 0,9%) ne correspond pas seulement à de l'azote inséré volontairement par nitruration sous forme N^{3-} (générant ainsi une coloration dans nos produits), mais comprend également de l'azote sous forme d'impuretés NO_3^- (ne générant aucune coloration comme dans le cas du nitrate ou de l'hydroxynitrate de zinc). Au final, la quantité d'azote insérée par dopage volontaire est relativement faible. Enfin, les mesures

d'impédance complexe ont également mis en avant une conductivité de type-n pour ces matériaux.

7. Bibliographie

- [1] B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Chevire, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, and S. Jobic, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 464 (2012).
- [2] V. Srikant and D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **83**, 5447 (1998).
- [3] N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y. J. Wu, and K. Kakegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 929 (2003).
- [4] S. Maensiri, P. Laokul, and V. Promarak, *J. Cryst. Growth* **289**, 102 (2006).
- [5] S. . Kulkarni and M. . Shirsat, *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* **2**, 14 (2015).
- [6] A. Nibret, O. P. Yadav, I. Diaz, and A. M. Taddesse, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **29**, 247 (2015).
- [7] N. Uekawa, T. Kojima, and K. Kakegawa, *J. Mater. Res.* **24**, 3343 (2009).
- [8] J. Straszko, M. Olszak-Humienik, and J. Mozejko, *Thermochim. Acta* **292**, 145 (1997).
- [9] C.-C. Lin and Y.-Y. Li, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 334 (2009).
- [10] M. C. Hales and R. L. Frost, *J. Therm. Anal. Calorim.* **91**, 855 (2008).
- [11] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 1233 (1969).
- [12] N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y. J. Wu, and K. Kakegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 929 (2003).
- [13] B. Chavillon, *Synthèse et Caractérisation D'oxydes Transparents Conducteurs de Type P Pour Application En Cellules Solaires À Colorant* (Nantes, 2011).
- [14] A. Renaud, *Semi-Conducteurs de Type P Pour Une Application En Cellules Solaires À Colorant* (Nantes, 2013).
- [15] B. Polteau, *Synthèse et Caractérisation de ZnO Dopé Azote Semi-Conducteur de Type P* (Université de Rennes 1, 2012).
- [16] P. Li, Z. P. Xu, M. A. Hampton, D. T. Vu, L. Huang, V. Rudolph, and A. V. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **116**, 10325 (2012).
- [17] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Chevire, F. Tessier, and S. Jobic, *Sci. Rep.* **5**, 12914 (2015).
- [18] A. B. Lavand and Y. S. Malghe, *J. Asian Ceram. Soc.* **3**, 305 (2015).
- [19] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, and P. X. Yan, *J. Phys. Chem. C* **113**, 13630 (2009).
- [20] V. Srivastava, D. Gusain, and Y. C. Sharma, *Ceram. Int.* **39**, 9803 (2013).

- [21] A. E. Jiménez-González, J. A. Soto Urueta, and R. Suárez-Parra, *J. Cryst. Growth* **192**, 430 (1998).
- [22] K. S. Babu, A. R. Reddy, C. Sujatha, K. V. Reddy, and A. N. Mallika, *J. Adv. Ceram.* **2**, 260 (2013).
- [23] E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, and D. Majda, *J. Therm. Anal. Calorim.* **112**, 1191 (2012).
- [24] M. Y. Ghotbi, *Particuology* **10**, 492 (2012).
- [25] D. Japić, M. Bitenc, M. Marinšek, and Z. C. Orel, *Mater. Res. Bull.* **60**, 738 (2014).
- [26] F. Grasset, O. Lavastre, C. Baudet, T. Sasaki, and H. Haneda, *J. Colloid Interface Sci.* **317**, 493 (2008).
- [27] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **16**, 427 (1933).
- [28] M. Maneva and N. Petrov, *J. Therm. Anal. Calorim.* **35**, 2297 (1989).
- [29] W. Stählin and H. R. Oswald, *Acta Crystallogr. B* **26**, 860 (1970).
- [30] A. Moezzi, M. Cortie, and A. M. McDonagh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1326 (2013).
- [31] P. Bénard, J. P. Auffrédic, and D. Louër, *Thermochim. Acta* **232**, 65 (1994).
- [32] S. P. Newman and W. Jones, *J. Solid State Chem.* **148**, 26 (1999).
- [33] S. Jaeger, A. Zimmermann, S. F. Zawadzki, F. Wypych, and S. C. Amico, *Polímeros* **24**, 683 (2014).
- [34] T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, and J. Podobinski, *J. Solid State Chem.* **180**, 1171 (2007).
- [35] B. Polteau, F. Tessier, F. Chevire, L. Cario, F. Odobel, and S. Jobic, *Solid State Sci.* **54**, 37 (2016).
- [36] K.-A. Kim, J.-R. Cha, M.-S. Gong, and J.-G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **35**, 431 (2014).
- [37] J. Mu and D. D. Perlmutter, *Thermochim. Acta* **56**, 253 (1982).
- [38] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, *Nano Lett.* **3**, 1049 (2003).
- [39] G. Liu, L. Wang, C. Sun, X. Yan, X. Wang, Z. Chen, S. C. Smith, H.-M. Cheng, and G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **21**, 1266 (2009).
- [40] G. Liu, L. Wang, C. Sun, Z. Chen, X. Yan, L. Cheng, H.-M. Cheng, and G. Q. (Max) Lu, *Chem. Commun.* 1383 (2009).
- [41] G. Liu, P. Niu, L. Wang, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng, *Catal. Sci. Technol.* **1**, 222 (2011).
- [42] F. Grasset, G. Starukh, L. Spanhel, S. Ababou-Girard, D.-S. Su, and A. Klein, *Adv. Mater.* **17**, 294 (2005).
- [43] S. Verma and S. L. Jain, *Inorg. Chem.* **1**, 534 (2014).

- [44] G. Chinchin, P. Davies, and R. J. Sampson, in *Catalysis*, edited by D. J. R. Anderson and P. M. Boudart (Springer Berlin Heidelberg, 1987), pp. 1–67.

**Chapitre 3 : Synthèse de nanoparticules de
ZnO dopé N par voie colloïdale et
transposition des résultats à la réalisation
de films minces**

1. Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chapitre 1), plusieurs études théoriques [1–3] ont souligné le fait que l'insertion d'azote couplée à la présence de lacunes de zinc dans ZnO:N pouvaient stabiliser des niveaux accepteurs peu profonds au-dessus de la bande de valence, ce qui pourrait expliquer la stabilisation d'une conductivité de type-p initialement observée dans notre matériau [4]. De plus, comme cela a été rapporté dans de récents travaux sur la synthèse de $Zn_{1-x}O$ par décomposition de ZnO_2 , la nanostructuration de ZnO semble être essentielle pour contrôler les taux de lacunes métalliques dans les nanocristaux de ZnO. Ces dernières se situent préférentiellement à la surface pour former une structure modèle pseudo « cœur-coquille » construite sur la base d'un noyau de ZnO stœchiométrique et complétée en surface par une couche de passivation riche en oxygène (sous la forme de groupements hydroxyles) sans atomes de zinc de quelques angströms d'épaisseur [5]. Afin d'optimiser la maîtrise de cette nanostructuration, l'approche par voie colloïdale a été envisagée en reprenant la voie de synthèse décrite par Grasset *et al.* [6,7] dérivée des travaux de Schmidt *et al.* [8]. Cette dernière permettant la stabilisation de nanocristaux de ZnO avec un meilleur contrôle de la taille des particules et de la distribution granulométrique.

Cependant, les essais préliminaires présentés en préambule du chapitre 2, concernant la réactivité des poudres de ZnO issues de la voie colloïdale vis-à-vis de l'ammoniac à une température comprise entre 300 et 500 °C, ne se sont pas révélés concluants. En effet, malgré la faible taille des particules, cette méthode ne permet pas, à priori, de fixer de grandes quantités d'azote dans les échantillons (ceci pouvant peut-être être associé à une température locale moindre comparée à la voie de dopage par décomposition du ZnO_2 sous NH_3). Cela nous a donc amenés à combiner la voie colloïdale et l'approche du dopage par l'azote dans ZnO par décomposition réactive de ZnO_2 sous NH_3 . D'un côté, cela permettra la maîtrise à priori de la taille des particules et de fixer plus d'azote à postériori par décomposition *in situ* de ZnO_2 . La stratégie envisagée est résumée par la figure 44, avec une première conversion chimique du ZnO nanoparticulaire en ZnO_2 suivie d'une nitruration de ce dernier sous ammoniac à 250°C.

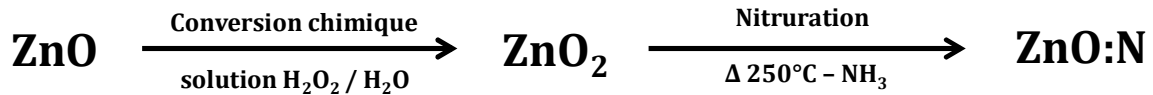


Figure 44: Stratégie employée pour la formation de ZnO:N par voie colloïdale.

De plus, l'approche colloïdale est également très intéressante, car elle permet la formation de films de ZnO [9].

De manière générale, ces derniers peuvent être obtenus par différents procédés qui peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les procédés physiques, par exemple la pulvérisation cathodique [10], l'ablation laser pulsée (PLD) [11], l'épitaxie moléculaire [12]... A noter que ces procédés ne rentrent pas dans le cadre de l'approche par voie colloïdale.

- les procédés chimiques tels que le dépôt d'une solution par trempage (dip-coating) ou par centrifugation (spin-coating) [13,14], par spray-pyrolyse [15], par électrodéposition [16] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [17]...

Dans le cas présent, le dépôt par dip-coating apparaît de loin le plus adapté pour l'approche par voie colloïdale, comme en témoigne la littérature [9,18]. L'idée sera donc d'étudier la faisabilité de transposer les résultats obtenus sur poudre à la réalisation de couches de p-ZnO:N dans l'optique de former des homojonctions p-ZnO:N / n-ZnO:N pour de potentielles applications en optoélectronique.

L'étude présentée dans ce chapitre va donc essentiellement porter sur la préparation et l'optimisation des conditions opératoires permettant d'obtenir ZnO:N sous formes pulvérulentes et de couches minces préparées par dip-coating. A noter que d'autres approches ont été explorées pour la préparation de couches minces de ZnO₂ (notamment la conversion de film de ZnO préparés par PLD, par pulvérisation cathodique ou par spin-coating à l'aide de la voie Pechini) mais n'ont pas conduits à des résultats concluants. Une fois accomplie, la formation des poudres et de couches minces de ZnO:N, une caractérisation plus approfondie de ces dernières a été réalisée avant de procéder à des mesures d'impédance complexe pour déterminer le type de conductivité de nos échantillons.

2. Synthèse de nanoparticules de ZnO:N par voie colloïdale

2.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel (qui est la contraction de solution-gélification) est une technique d'élaboration de matériaux céramiques (oxydes, composés hybrides organiques / inorganiques) à partir de précurseurs en solution à basse température. Les précurseurs utilisés sont des alcoxydes métalliques (de formulation générale $M(OR)_n$) ou des sels métalliques. Ce procédé est basé sur une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation afin de former un réseau macromoléculaire d'oxyde.

Un sol est caractérisé comme une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Ce sol n'est pas stable, car les particules ont tendance à s'agglomérer entre elles afin de former un précipité. Afin d'éviter ce phénomène d'agglomération, le sol peut être stabilisé par encombrement stérique en venant greffer des polymères à la surface des particules ou alors par répulsion de charge.

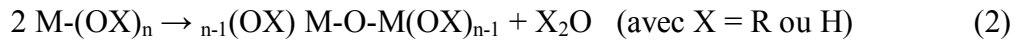
Un gel est quant à lui un réseau solide tridimensionnel expansé dans un milieu liquide. Il est rigide et non déformable. Dans le cas d'un gel colloïdal, le réseau est composé de nanoparticules colloïdales. La nature des différents gels dépend du réseau solide et du milieu liquide qui l'entoure. En effet, lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel, si le liquide est de l'alcool, on parle d'alcogel.

Le schéma global du procédé sol-gel peut être décrit en deux étapes. Dans la première étape, le sol est formé par hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique selon la réaction (1).



En découle ensuite soit (i) une condensation par réactions d'oxolation ou d'alcoxolation (équation (2) avec le cas où $m=1$) dans laquelle deux espèces $M(OH)_m(OR)_{n-m}$ réagissent entre elles pour former un pont oxo (M-O-M) avec l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool respectivement, soit (ii) par formation d'un pont hydroxy par réactions d'olation. La contribution de chacune de ces réactions à la formation du réseau d'oxydes dépend à la fois de paramètres internes (nature des atomes métalliques et des groupements alkyles, structure du précurseur) et externes (rapport eau/alcoxyde, catalyse, solvant,

température) [19]. Le gel est ainsi formé après plusieurs réactions successives de condensation.



Après élimination du liquide par séchage du gel, on obtient soit un xérogel (séchage en conditions atmosphériques) soit un aérogel (séchage en conditions supercritiques). A noter qu'un pH basique ralentit les réactions d'hydrolyse et favorise la stabilisation d'une solution colloïdale alors qu'un pH acide induit l'effet inverse et favorise la formation du gel [20]. Dans le cas présent, le but étant de stabiliser la solution colloïdale de ZnO, ce procédé sol-gel est réalisé en milieu alcoolique basique. La solution colloïdale de ZnO est préparée en milieu alcoolique (propanol ou éthanol) à partir de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ et de TMAOH pour réguler le pH. La charge de surface du ZnO est globalement négative dans la solution alcoolique basique (par exemple, la constante d'autoprotolyse de l'éthanol est $10^{-19,1}$) et le TMA joue le rôle de contre-charge en solution permettant ainsi avec les acétates de stabiliser les colloïdes.

2.2. Protocole expérimental

2.2.1. Synthèse de ZnO colloïdal

Pour la synthèse du ZnO nanoparticulaire, 4,39 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Fluka, 99.5%) sont introduits dans 40 mL de 1-propanol (Acros, 99.9%) avant de distiller au rotavapor 9 mL d'alcool. Sont ensuite ajoutés, à chaud, en une seule fois et rapidement 9 mL de tetramethylammonium TMAOH (Alpha Aesar 25% dans du méthanol). Après une vive agitation pendant quelques secondes, le mélange réactionnel passe d'un gel turbide à une solution limpide. Cette solution est alors laissée 24 h sous agitation. Un test de luminescence sous lampe UV peut être effectué afin d'observer un rayonnement jaune-vert intense qui confirme la formation de nanoparticules de ZnO. La solution est ensuite précipitée en ajoutant 80 mL d'éther (Carlo Erba, 99.8%) afin d'éliminer les résidus de réaction. Le précipité blanc formé est centrifugé à 12 000 tr/min pendant 5 min. Le ZnO formé est ensuite séché avec de l'acétone et laissé sous hotte ou à l'étuve pour compléter la phase de séchage (figure 45). Dans ces conditions, une synthèse permet en général d'obtenir environ 1 g de produit pour un rendement de synthèse d'environ 60%.

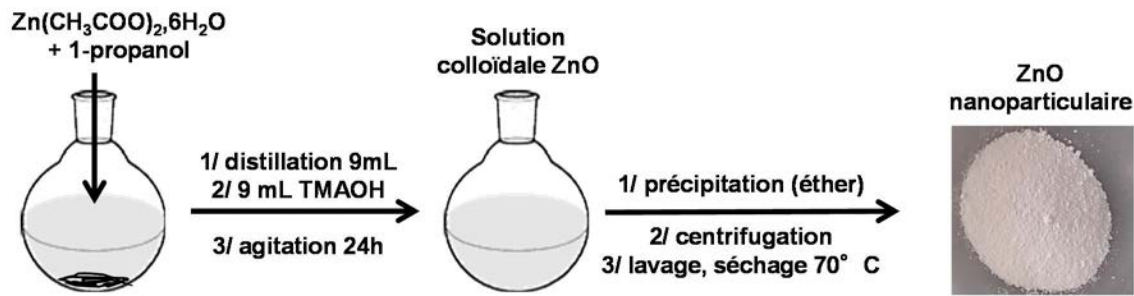


Figure 45: représentation schématique de la synthèse de ZnO par voie colloïdale.

2.2.2. Etape de conversion en ZnO_2

Afin d'obtenir du ZnO_2 , 1 g de ZnO est introduit dans une solution de H_2O_2 / H_2O (5mL / 95mL). Cette solution, turbide, est chauffée à reflux à une température inférieure à 100°C pendant 6h et sous agitation magnétique. Après refroidissement, le produit est récupéré par centrifugation à 12 000 tr/min pendant 10 minutes, puis lavé et séché à l'étuve à 70°C . Au final, la poudre obtenue est de couleur blanche avec une teinte crème.

2.2.3. Etape de nitruration pour former ZnO:N

Le ZnO_2 est décomposé selon le même protocole opératoire que celui présenté dans le chapitre précédent (cf. chapitre 2 partie 3.2). Pour rappel, les conditions sont les suivantes : décomposition d'environ 300 mg de ZnO_2 sous flux de NH_3 (débit aux alentours de 20L/h) à 250°C pendant 30 min avec une montée de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de former ZnO:N .

2.3. Caractérisations structurales et morphologiques

2.3.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des poudres préparées à partir de la voie colloïdale (figure 46) indiquent la formation de nanoparticules de ZnO cristallisant selon la structure de type wurtzite. A noter l'absence de pics caractéristiques des dérivés d'acétate de zinc hydroxyde

sous forme d'impuretés aux bas angles, indiquant la formation d'un composé pur (dans la limite de résolution de la diffraction des rayons X).

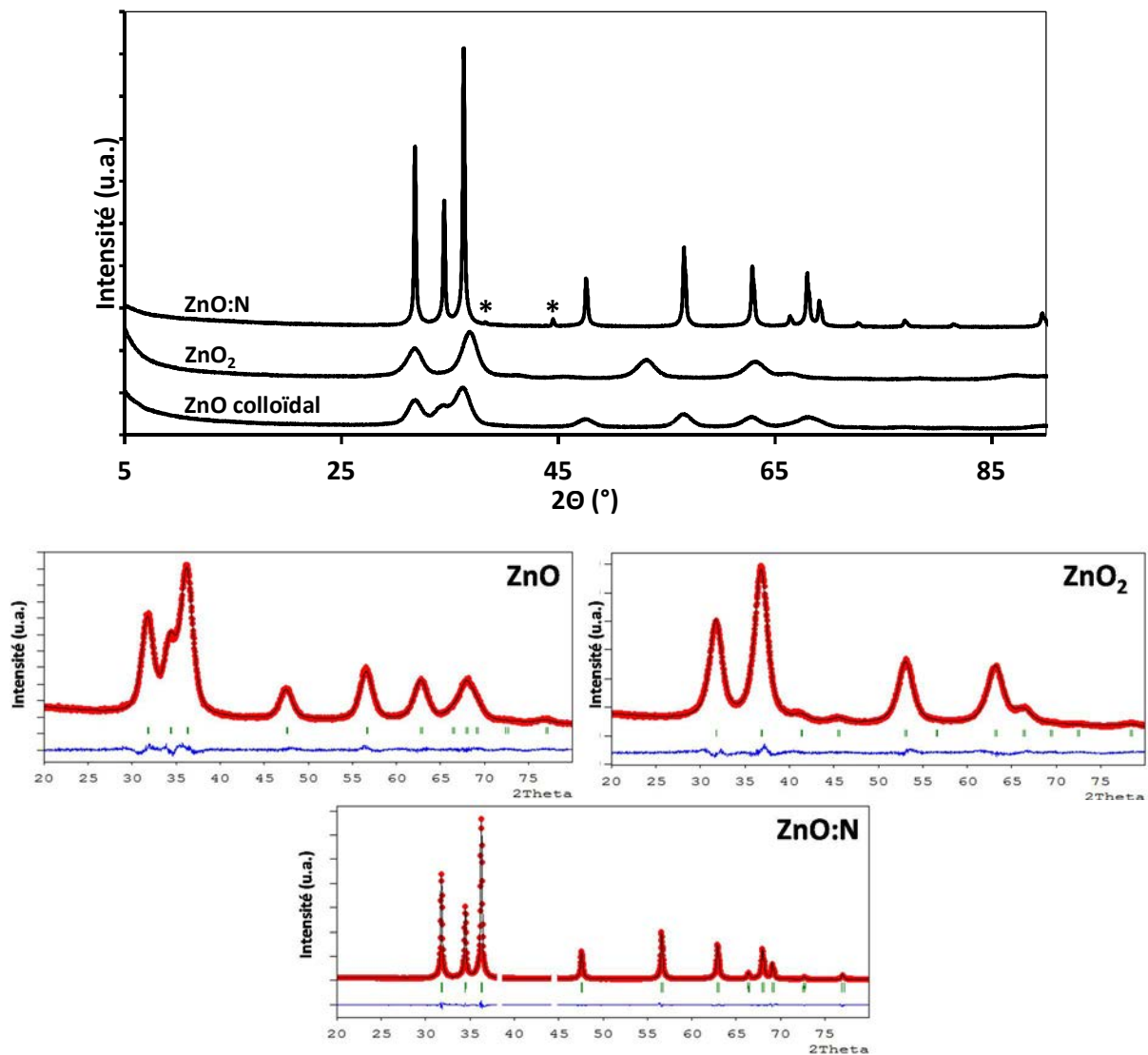


Figure 46: Diagrammes DRX des poudres de ZnO / ZnO₂ / ZnO:N issues de la voie colloïdale (* pics du porte-échantillon en aluminium) et affinements de profil des échantillons par la méthode Le Bail.

Après traitement dans une solution d'H₂O₂, les pics de diffraction correspondant à ZnO₂ sont bien indexés selon la structure de type pyrite, ce qui confirme la bonne conversion du ZnO en ZnO₂. Enfin, le diagramme de la poudre de ZnO:N nitrurée à 250°C sous flux de NH₃ présente des pics de diffraction semblables à la poudre de ZnO avec une largeur de pic à mi-hauteur beaucoup plus faible. Cela suggère que l'échantillon ZnO:N présente une taille des cristallites beaucoup plus grande que celle affichée par le ZnO colloïdal.

Les calculs de la taille moyenne des cristallites (par affinement de profil selon la méthode Le Bail (figure 46)) réalisés sur les différents échantillons (présentés dans le tableau 18), confirment ces observations. En effet, ceux-ci montrent que les nanoparticules de ZnO et ZnO₂ affichent des tailles similaires de cristallite autour de 4-5 nm. Après nitruration, l'échantillon ZnO:N présente une phase avec deux populations de cristallite : une population avec des tailles de l'ordre de 5/6 nm et une seconde avec des tailles de l'ordre de 60 nm (en considérant une seule taille de cristallite, nous avons rencontré des problèmes d'affinement, notamment au niveau des intensités de pic. En considérant 2 phases différentes dans ZnO:N, nous obtenons un bon accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé (figure 46)). L'augmentation de la taille des cristallites est attribuée à l'augmentation locale de la température de réaction due à la décomposition exothermique du ZnO₂ au cours de la nitruration.

Tableau 18: Tailles moyennes des cristallites et paramètres de maille des différents échantillons pulvérulents obtenus par voie colloïdale.

Échantillon	Tailles cristallites (nm)	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace
ZnO	4-5	a = 3,2479(2) c = 5,2135(3)	P6 ₃ mc
ZnO₂	4-5	a = 4,879 (3)	Pa3
ZnO:N	5-6 et ≈ 60	a = 3,2501 (1) c = 5,2035 (2)	P6 ₃ mc

2.3.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'étudier la morphologie des nanoparticules synthétisées et de corrélérer la taille moyenne des cristallites à la taille effective des nanoparticules. En effet, comme le montre la figure 47, les clichés MET confirment la nanostructuration des différents composés avec des nanoparticules sphériques bien dispersées dans le cas de ZnO et des agrégats de petites particules pour les échantillons de ZnO₂ et ZnO:N (agrégats probablement dus aux traitements ultérieurs des poudres en phase aqueuse). A noter que l'état d'agrégation augmente après décomposition de ZnO₂. Les échantillons arborent des tailles de particules avoisinant les 5 nm pour ZnO et ZnO₂, en accord avec les valeurs de la taille des cristallites vues précédemment. Concernant l'échantillon ZnO:N, l'image haute résolution montre la bonne cristallinité des nanocristaux avec des domaines cohérents de diffraction de différentes tailles en accord avec les observations précédentes. A noter que des expériences de spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) ont été faites et que l'azote n'a pas pu être détecté.

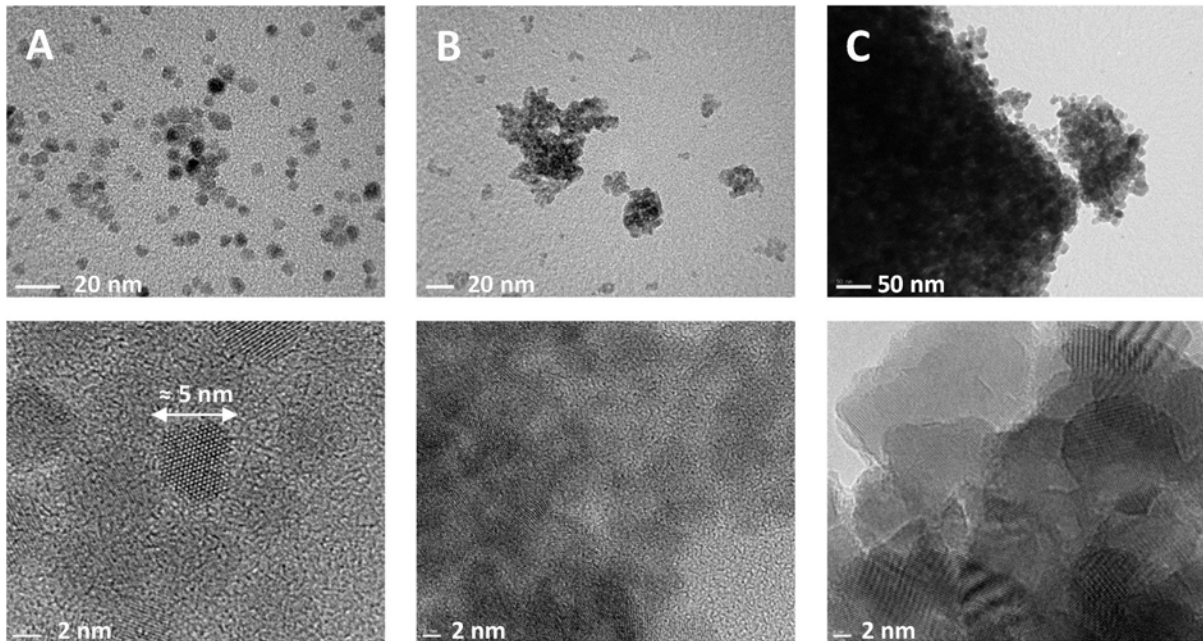


Figure 47: Clichés MET des nanoparticules de ZnO (A), ZnO₂ (B) et ZnO:N (C).

2.3.3. Mesures de densité et surfaces spécifiques

Les mesures de densité présentées dans le tableau 19 nous indiquent l'aspect lacunaire en zinc des composés, avec des densités très inférieures (3,9 pour ZnO et 4,7 pour ZnO₂) à la densité théorique pour le ZnO et le ZnO₂. Outre le fait que la nanostructuration de nos échantillons influence fortement les valeurs de densité [5], ces dernières pourraient également être affectées par la présence des résidus organiques de TMAOH et d'acétates issus des réactifs de la synthèse (mise en évidence par la suite à l'aide d'études XPS et IR). La mesure de densité, réalisée sur la poudre de ZnO:N (obtenue à 250 °C), donne quant à elle une valeur expérimentale de 5,1, qui est inférieure à la densité théorique de ZnO ($d = 5,6$), confirmant ainsi le caractère lacunaire de notre composé final (taux de lacunes en zinc calculé = 13 %). L'aspect nanométrique est également illustré par d'importantes surfaces spécifiques pour les échantillons de ZnO et de ZnO₂ (respectivement 188 et 139 m²/g), cette surface chute drastiquement après nitruration à 14 m²/g, du fait de la croissance et l'agrégation des particules après traitement thermique (mise en évidence par les clichés MET et DRX).

Tableau 19: Taux en oxygène, surfaces spécifiques, densités et taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par voie colloïdale.

Échantillon	Taux oxygène (%m)	S _{BET} (m ² /g)	Densité	Taux de lacunes Zn (x)
ZnO	27,6	188	3,9	/
ZnO ₂	32,3	139	4,7	/
ZnO:N	20,8	14	5,1	0,13
Densité théorique : ZnO = 5,8 ZnO₂ = 5,6 / % O théorique: ZnO = 19,6 ZnO₂ = 32,8				

2.3.4. Dosages élémentaires (taux en oxygène)

Les mesures du taux en oxygène présent dans les échantillons de ZnO, ZnO₂ et ZnO:N, réalisées par la méthode LECO, sont répertoriés dans le tableau 19. Les nanoparticules de ZnO présentent une forte teneur en oxygène par rapport à la théorie (19,6 % massique), probablement due à l'eau adsorbée ou aux molécules d'acétate à la surface des nanoparticules [21–23]. Cette forte teneur en oxygène dans les nanoparticules d'oxyde métallique n'est pas surprenante sachant que la nanostructuration des échantillons affecte fortement la stœchiométrie des nanoparticules comparée à des espèces sous forme massive. Après conversion, le ZnO₂ nanoparticulaire présente une teneur en oxygène proche du taux théorique (32,8 % massique). Enfin, la teneur en oxygène mesurée dans l'échantillon ZnO:N aux alentours de 21 % massique suggère la présence d'une sous-stœchiométrie en zinc dans le matériau en bon accord avec les analyses ATG/ATD et de densité ainsi qu'avec les études antérieures [4,5].

2.3.5. Analyses thermiques du précurseur ZnO₂ (ATG/ATD)

Le comportement thermique de la poudre de ZnO₂ a été étudié par des analyses ATG/ATD (figure 48). La courbe ATG montre, de façon analogue aux ZnO₂ obtenus par voie de précipitation, trois pertes de masse différentes. La première, située à une température inférieure à 200°C, est due à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface des nanoparticules (ZnO₂.xH₂O → ZnO₂). Le composé montre ensuite une seconde perte de masse intensive (14,5 %) vers 200°C correspondant à la décomposition exothermique de ZnO₂ en Zn_{1-x}O. La dernière perte de masse progressive (3,9 %), pour des températures comprises entre 200°C et 400°C, illustre le passage d'un ZnO lacunaire en zinc (Zn_{1-x}O) à un composé

stoechiométrique, attribué à la densification de $Zn_{1-x}O$. La perte de masse enregistrée est liée au départ des molécules O_2 ou hydroxyle en surface.

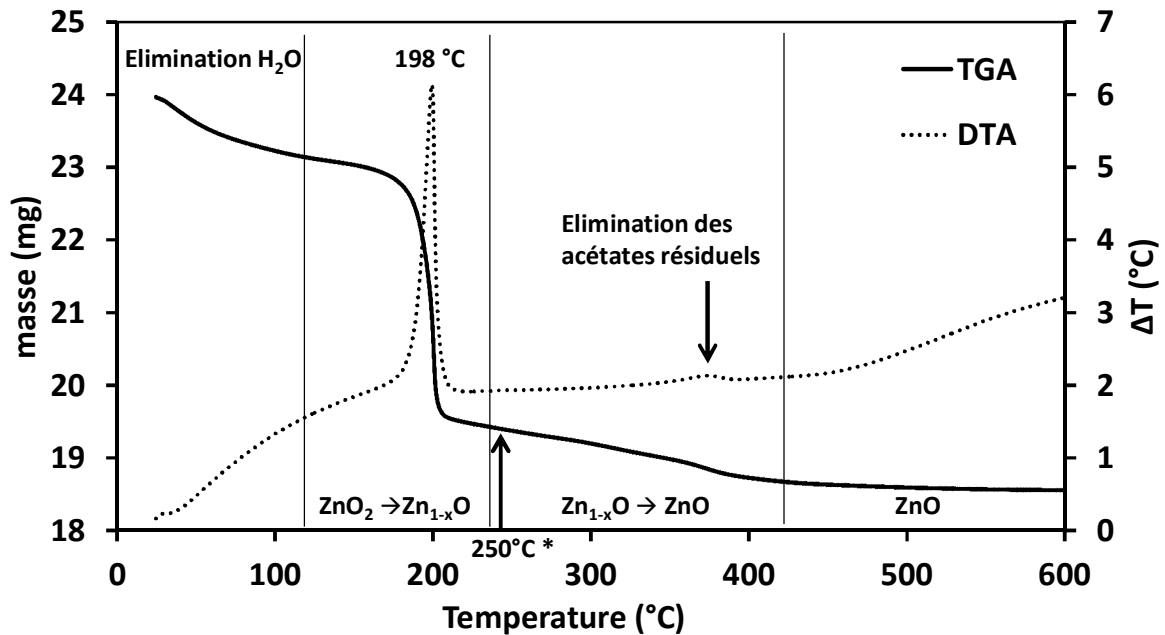


Figure 48: Analyses ATG et ATD de ZnO_2 sous air (* 250 °C est la température de synthèse utilisée pour la décomposition de ZnO_2 sous NH_3).

La mesure ATD réalisée en parallèle de la mesure ATG, présente de son côté un pic fortement exothermique à 198 °C correspondant à la température de décomposition de ZnO_2 , de manière identique à celle obtenue par voie nitrate (la décomposition sous NH_3 de ce précurseur s'accompagnant également d'une forte projection de notre poudre). La courbe ATD présente pareillement un léger signal exothermique vers 380 °C. Ce signal, associé à une accentuation de la perte de masse sur la courbe ATG, est compatible avec l'élimination des groupements acétates résiduels dans notre échantillon.

2.4. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage à l'azote

2.4.1. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

Les mesures de réflexion diffuse sur ZnO révèlent une bande d'absorption caractéristique à environ 390 nm, correspondant, comme nous l'avons vu précédemment, à la transition

électronique dans le ZnO entre les orbitales 2p de l'oxygène et 4s du zinc (figure 49) et correspondant à un gap optique $E_g = 3,2$ eV (tableau 20). La conversion en ZnO₂ est associée à la présence d'une large bande d'absorption autour de 340 nm ($E_g = 3,8$ eV) couplée à l'absence de signal d'absorption caractéristique de ZnO, confirmant ainsi l'efficacité de la conversion. Enfin, après l'étape de nitruration, le spectre de ZnO:N affiche une nouvelle fois deux bandes d'absorption : une autour de 400 nm correspondant à la transition 2p (O) - 4s (Zn) associée à un gap optique $E_g = 3,1$ eV et un second signal étalé entre 450-650 nm, attribué au dopage à l'azote (induisant la création d'un second gap optique inférieur à 2 eV à l'origine de la coloration saumonée de notre poudre (insert figure 49). De plus, on observe un léger décalage vers le rouge entre les signaux de ZnO et ZnO:N (de l'ordre de 20 nm), ce qui peut être attribué à la croissance des particules après nitruration à 250°C.

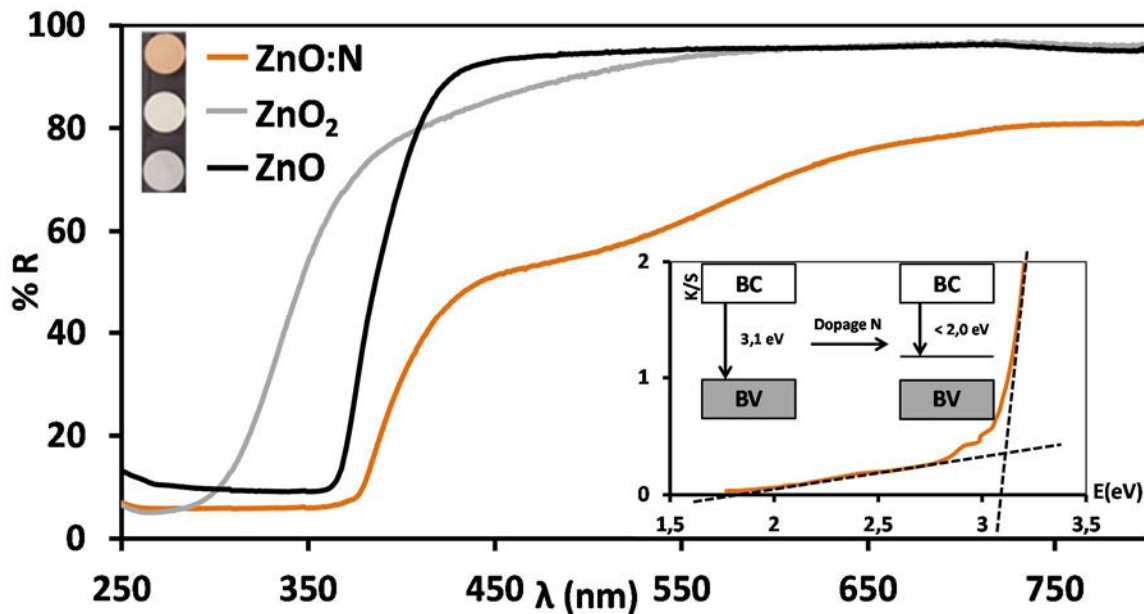


Figure 49: Spectres de réflexion diffuse des poudres de ZnO/ ZnO₂ et ZnO:N.

2.4.2. Dosages élémentaires (taux en azote)

De la même manière que pour les taux en oxygène, la teneur en azote des nanoparticules de ZnO, ZnO₂ et ZnO:N a été déterminée par dosage élémentaire selon la méthode LECO. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 20. Ces résultats indiquent que les nanoparticules de ZnO présentent un taux d'azote non négligeable aux alentours de 0,4 % massique. Nous supposons que la présence d'azote résiduel provient surtout du TMAOH utilisé lors de la

préparation des nanoparticules. Après conversion, le ZnO₂ nanoparticulaire présente une teneur en azote très faible indiquant une bonne pureté du matériau avec l'élimination de l'azote résiduel. Enfin, l'augmentation de la teneur en azote dans l'échantillon de ZnO:N à 0,5 % m confirme l'insertion d'azote dans l'échantillon ZnO:N, résultat appuyé par la légère coloration orange / rose et les résultats obtenus en spectroscopie UV-Vis [22,23]. En comparant ces résultats avec les études préliminaires relatives à la nitruration directe de ZnO nanoparticulaire préparé dans les mêmes conditions (cf. chapitre 2 partie 2.2.2.2), la teneur en azote inséré est plus importante dans le cas présent (0,5 % massique contre 0,2 %). Ceci, combiné à une coloration plus franche de notre matériau, laisse présager une meilleure efficacité du dopage lorsque nous utilisons ZnO₂ en tant que précurseur réactif sous NH₃ par rapport à la nitruration directe des nanoparticules de ZnO.

Tableau 20: Taux d'oxygène, d'azote (dosage par méthode LECO) et gap optique des différents échantillons pulvérulents obtenus par voie colloïdale.

Échantillons	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
ZnO	0,4	3,2
ZnO ₂	0,1	3,8
ZnO:N	0,5	3,1 1,8

2.4.3. Spectroscopie FTIR

L'étude par spectroscopie FTIR réalisée sur les différents échantillons (dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 500 à 2100 cm⁻¹) est présentée en figure 50. Conformément aux travaux publiés par Koleva *et al.* [24], les bandes d'absorption présentes pour le précurseur Zn(CH₃COO)₂.2H₂O à 1560, 1445, 694 et 620 cm⁻¹ sont caractéristiques des différents modes de vibration des groupements COO, les bandes à 1057 et 1017 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de balancement (rocking) des groupements CH₃, la bande à 953 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-C alors que la bande à 850 cm⁻¹ confirme l'hydratation du précurseur correspondant à la vibration de balancement des groupements H₂O.

La majorité de ces signaux se retrouvent dans le spectre FTIR du ZnO nanoparticulaire ce qui indique que notre matériau comporte initialement une partie organique résiduelle non éliminée au moment de sa formation. De plus, des bandes apparaissant à 1396 et 1338 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation asymétrique et symétrique des

groupements CH_3 . La bande à 950 cm^{-1} assignée à la vibration d'élongation de la liaison C-N [25]. Ces bandes sont probablement dues au TMAOH (de formulation $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$) utilisé lors de la synthèse de nos nanoparticules qui n'est pas entièrement éliminé après synthèse. Ceci est cohérent avec le taux d'azote résiduel mesuré par dosage élémentaire dans les cas des nanoparticules de ZnO. Cependant, après conversion des nanoparticules en ZnO_2 , ces bandes résiduelles tendent à disparaître (ce qui confirme une simple adsorption en surface) pour conduire au final après nitruration sous NH_3 à un composé ZnO:N présentant le signal caractéristique des nitrates NO_3^- à 1383 cm^{-1} . Ce résultat est similaire aux études précédentes concernant la décomposition de ZnO_2 (obtenu par précipitation) sous flux de NH_3 conduisant à la formation de nitrates. Cette formation de nitrates apparaît cependant moins importante dans le cas présent, comme semble l'indiquer la plus faible intensité de la bande à 1383 cm^{-1} comparé aux études précédentes (cf. chapitre 2 parti 5.3.3).

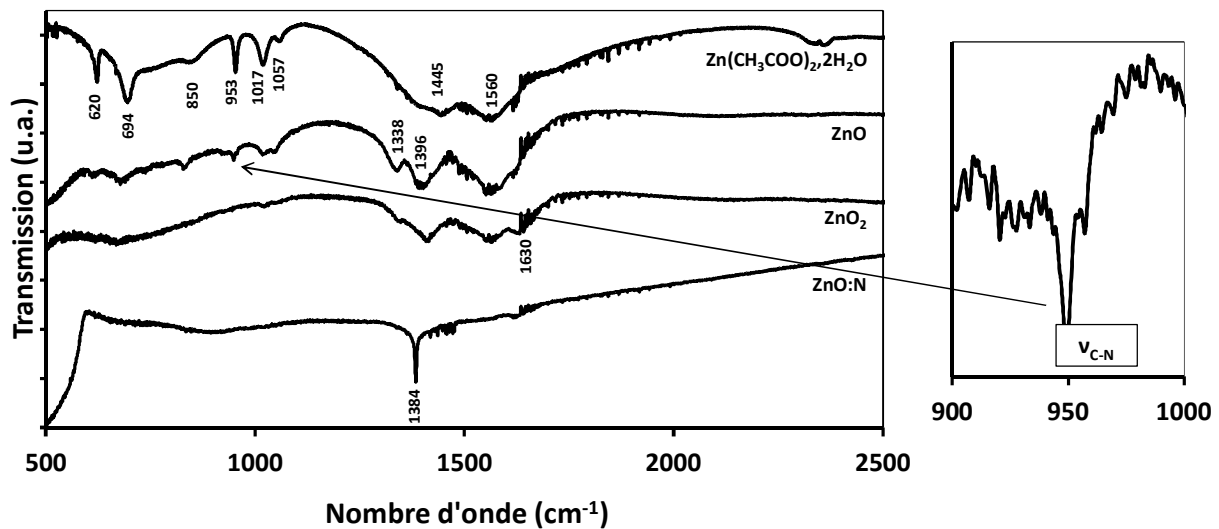


Figure 50: Spectres FTIR de l'acétate de zinc et des différentes poudres obtenues par voie colloïdale.

2.4.4. Analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Une étude XPS a été réalisée sur les nanoparticules de ZnO et ZnO:N afin de caractériser nos échantillons, et également pour obtenir plus d'informations quant à la forme de l'azote introduit. Les mesures XPS ont été réalisées à l'IMN de Nantes par Jonathan Hamon (le principe de la méthode et l'appareillage utilisé sont décrits en annexe 2.5). Les spectres

enregistrés sont présentés en figure 51. Les mesures dans la zone 2p du zinc révèlent deux pics caractéristiques pour les énergies de liaison des électrons Zn $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ à environ 1020 et 1045 eV respectivement.

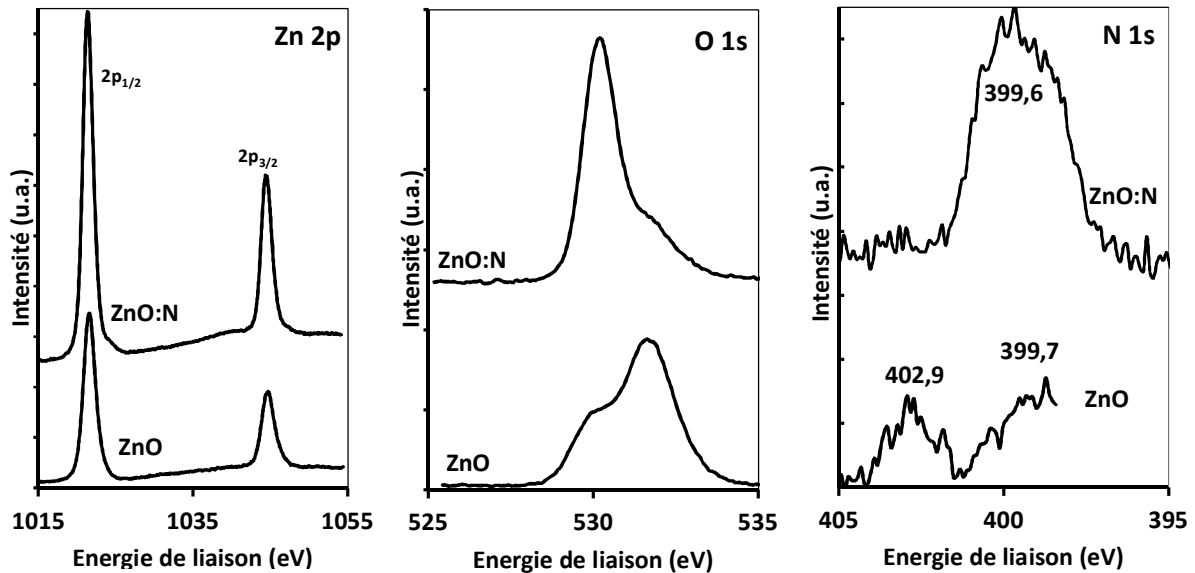


Figure 51: Spectres XPS des poudres de ZnO et ZnO:N obtenues par voie colloïdale.

Concernant les pics observés dans la zone de l'oxygène 1s, ceux-ci présentent deux contributions différentes après déconvolution du signal, une à environ 530 eV et une seconde vers 531,5 eV avec une intensité plus forte du second signal dans le cas du ZnO et inversement dans le cas de ZnO:N. La première peut être assignée à l'énergie correspondante à la liaison O-Zn tandis que la seconde peut être attribuée à la liaison O-H [26,27]. Le changement de l'allure des signaux entre le spectre de ZnO et celui de ZnO:N pourrait être corrélé à l'augmentation de la taille des particules de ZnO:N par rapport à ZnO (cf. partie 2.2.1). En effet, le pic associé aux liaisons O-H est plus intense pour le ZnO nanoparticulaire comparé au ZnO:N. Ceci serait cohérent avec la présence plus importante de groupements hydroxyles en surface pour les faibles tailles de particule.

Enfin les analyses XPS N 1s sur l'échantillon de ZnO révèlent la présence de deux signaux différents à 399,7 et 402,9 eV. Ce dernier correspond à l'azote résiduel qui provient du TMAOH utilisé au cours de la synthèse, le pic à 402,9 eV étant attribué à l'espèce $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ [28]. Après nitruration, le spectre de ZnO:N présente un signal à 399,6 eV pouvant être attribué à la présence des groupements NH_x dans le matériau [26] ainsi que la disparition du signal associé à l'azote résiduel provenant du TMAOH. A noter que le signal de l'azote

sous forme NH_x est également faiblement présent pour l'échantillon ZnO. De plus, le fait de ne pas avoir de signature caractéristique de l'azote « nitrure » N^{3-} (ayant généralement un signal vers 396-398eV) semble, à priori, en accord avec le dopage par l'azote seulement en surface.

A partir de ces résultats XPS, couplés à ceux obtenus en spectroscopie IR, il est difficile de conclure sur la forme chimique de l'azote présent dans l'échantillon ZnO:N. La spectroscopie IR tend à indiquer de l'azote sous forme NO_3^- alors que la spectroscopie XPS semble indiquer de l'azote sous forme NH_x . En outre, la fenêtre d'analyse (comprise entre 395 et 405 eV) ne nous permet pas de conclure sur la présence de groupements NO_3^- , sachant que la littérature indique que ces derniers apparaissent aux alentours de 407- 408 eV [29–31]. Cette possible coexistence des « deux formes » de l'azote rend difficile l'interprétation des taux en azote mesurés lors des dosages élémentaires. La présence d'azote sous forme NO_3^- conduit donc à une surestimation du dosage de l'azote inséré sous forme NH_x (dans le cas présent, cette surestimation semble relativement faible, car la bande associée à NO_3^- en spectroscopie FTIR est faible).

2.5. Caractérisations optiques par photoluminescence (PL)

Pour finir, les échantillons préparés par voie colloïdale ont été étudiés en photoluminescence afin d'essayer de mettre en évidence la présence de défauts dans nos composés. Le ZnO est connu pour arborer une luminescence excitonique vers 380 nm (à température ambiante) ainsi qu'une seconde luminescence à plus basse énergie correspondant aux transitions électroniques associées à la présence de niveaux discrets dans la bande interdite liés aux impuretés présentes et aux défauts structuraux [9,32–34].

Les mesures de PL ont été réalisées par Benjamin Dierre au NIMS (Japon) dans le cadre du projet UMI LINK (détail sur l'appareillage utilisé en annexe 3). Les spectres de PL obtenus, présentés en figure 52, confirment les résultats DRX. En effet, le spectre issu de l'échantillon de ZnO confirme la présence du pic excitonique intense caractéristique du ZnO vers 380 nm. La disparition quasi totale de ce pic après conversion en ZnO_2 confirme l'efficacité du traitement au peroxyde d'hydrogène (le pic excitonique étant « assimilable » au band gap, dans le cas de ZnO_2 , le gap augmente (cf. partie 2.4.1) donc il apparaît logique de ne pas observer de signal dans la gamme de longueurs d'onde représentée ici. A noter, tout de même

un faible signal dans l'UV possiblement dû à des traces de ZnO. Enfin après l'étape de nitruration, le composé ZnO:N présente de nouveau le pic excitonique caractéristique du ZnO, ce dernier étant légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde. Ce léger décalage pourrait être induit par la croissance des particules après l'étape de traitement thermique sous NH₃ (par comparaison avec l'étude par spectroscopie UV/Vis). De plus, ceci semble en accord avec la littérature, notamment avec les résultats de Suzuki *et al.* qui ont mis en évidence un décalage de 0,17 eV vers les hautes énergies du pic excitonique pour des quantum dots de ZnO de taille allant de 5 nm à 11 nm [35]. L'insertion de niveaux peu profonds induite par le dopage à l'azote pourrait également avoir une incidence sur le décalage du pic excitonique en accord avec les travaux de Ishaq Musa (thèse IMN Nantes 2011) dans lesquels il a observé un décalage de 9 nm vers le rouge entre des nanoparticules de ZnO et de ZnO:N [36].

Dans le domaine du visible, les échantillons de ZnO et ZnO₂ présentent une luminescence verte avec la présence d'une large bande dans le visible correspondant aux défauts structuraux dans nos composés (cf. chapitre 1 partie 2.4) tels que des lacunes en oxygène [37] ou en zinc [38]. Ceci semble en accord avec le taux de lacunes de zinc calculé précédemment pour les nanoparticules de ZnO. Enfin, cette bande est décalée vers les grandes longueurs d'onde dans le cas de ZnO:N. La littérature a déjà relayé ce type de phénomène. En effet, Asok et al. montrèrent que la quantité de lacunes en oxygène dans leurs quantum dots de ZnO pouvait fortement décaler la luminescence de leurs matériaux du bleu vers le rouge [39]. Autres possibilités, le dopage azote conduisant, d'après la littérature à des niveaux profonds (1,3 eV au-dessus de la BV) [40], le décalage de la luminescence vers le rouge pourrait être dû à des transitions électroniques entre les niveaux 2p (N) et la BC ($\lambda \approx 1240 / (3,3 - 1,3) \approx 620$ nm, valeur cohérente avec la bande de défauts de ZnO:N). Cependant à ce stade il s'avère difficile de tirer des conclusions quant aux types de défauts présents dans nos matériaux.

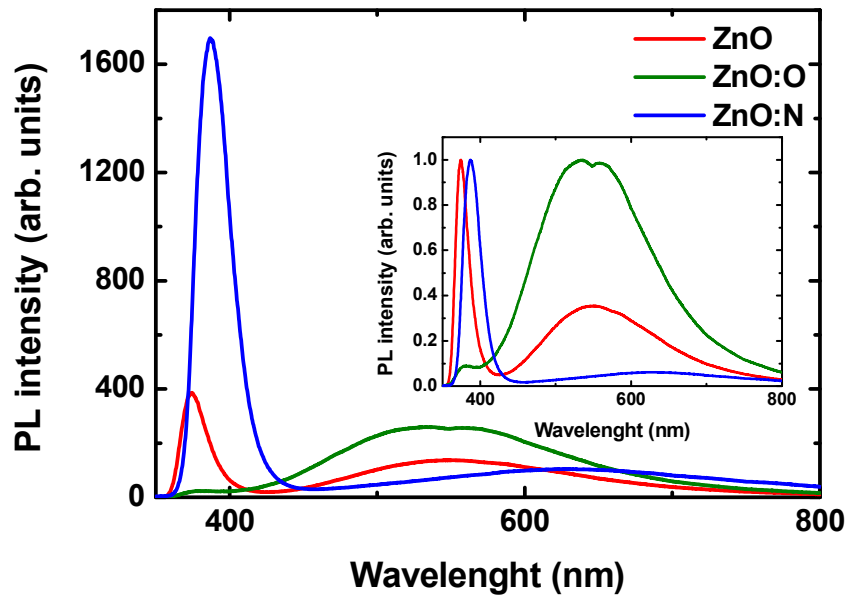


Figure 52: Spectres de photoluminescence des nanoparticules de ZnO (rouge), ZnO₂ (vert) et ZnO:N (bleu).

2.6. Caractérisations électrochimiques du composé ZnO:N

Le type de conductivité du composé ZnO:N a été déterminé comme précédemment par spectroscopie d'impédance complexe dont le graphe de Mott-Schottky est présenté en figure 53. Ce graphe présente une pente positive indiquant la présence d'un matériau de type-n avec un potentiel de bandes plates de l'ordre de - 0,01 V. La présence combinée d'azote et de lacunes de zinc dans le matériau ZnO:N (induite par la nanostructuration de l'échantillon) ne permet donc pas la stabilisation de la conductivité de type-p.

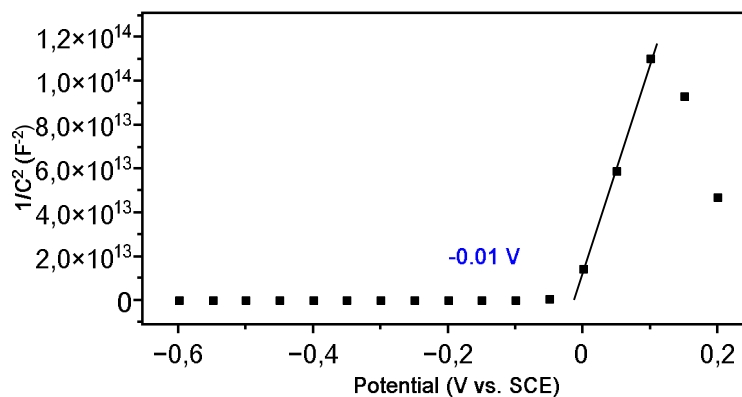


Figure 53: Graphe de Mott-Schottky obtenu à partir de ZnO:N préparé par voie colloïdale.

3. Transposition des résultats obtenus sur poudres à la réalisation de couches minces de ZnO:N par dip-coating

Dans cette partie, consacrée à la formation de couches minces de ZnO:N par dip-coating, l'idée est d'étudier la faisabilité de transposer les résultats obtenus sur poudres à la réalisation de couches de ZnO:N. Dans l'hypothèse de la stabilisation de la conductivité de type-p, la formation de ce matériau sous forme de couches minces pourra permettre la formation d'homojonctions p-ZnO:N / n-ZnO:N pour de potentielles applications en optoélectronique.

3.1. Le procédé de dépôt par dip-coating

Le dip-coating consiste à plonger le substrat dans une solution contenant le matériau à déposer et à le retirer avec une vitesse contrôlée (figure 54). L'évaporation du solvant et la condensation se produisent simultanément lors de l'élaboration du film et entraînent la formation d'une couche mince sur le substrat. Après évaporation du solvant, un traitement thermique est nécessaire à la consolidation du matériau déposé et à l'élimination de la partie organique résiduelle.

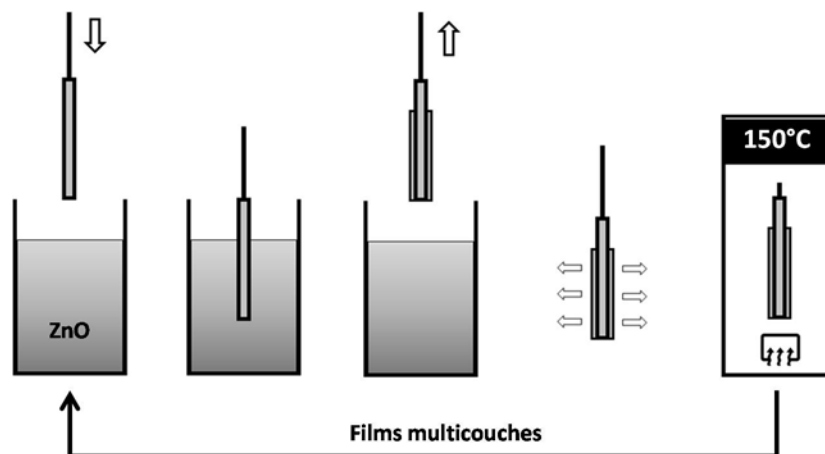


Figure 54: Schéma du principe de dépôt par dip-coating.

L'épaisseur du dépôt est essentiellement définie par la vitesse de retrait du substrat, de la concentration (ou de la viscosité) de la solution... Pour une même solution, plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche sera épaisse, de la même manière que plus la solution est concentrée, plus l'épaisseur sera grande. L'article publié par Faustini *et al.* donne une bonne idée du procédé de dépôt par dip-coating [18].

3.2. Mode opératoire pour la formation de films de ZnO:N par dip-coating

○ Formation du film de ZnO

Les films minces de ZnO ont été élaborés dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'institut des Sciences Chimiques de Rennes à l'aide d'un dip-coater KSV dip-coater D. La solution utilisée pour le dépôt est une solution colloïdale de ZnO obtenue par le même mode opératoire que celui décrit précédemment pour la formation de ZnO nanoparticulaire (cf. partie 2.1.1). Une fois la poudre de ZnO centrifugée, celle-ci est directement redispersée dans 20 mL d'éthanol absolu afin d'avoir une solution dont la concentration est proche de 0,5 M. Le film de ZnO est ensuite formé en plongeant une lame de verre borosilicate (typiquement une lame de microscope) dans la solution pendant 2 min, puis en retirant cette lame à une vitesse contrôlée (200 mm/min). Après dépôt, les films de ZnO sont traités sous air à 150°C pendant 15 min afin de consolider la couche et éliminer au moins partiellement la partie organique résiduelle. Après traitement thermique, le film obtenu est transparent et légèrement voilé (présence d'une irisation), avec une bonne adhérence au substrat (le film résiste au passage du doigt sur sa surface).

○ Conversion chimique du film de ZnO en ZnO₂

Les films de ZnO ont été traités en les plongeant dans une solution H₂O₂ / H₂O (5 mL /35 mL) pendant 2 h sous agitation et à température ambiante, puis nettoyés à l'éthanol et séchés sous hotte aspirante.

○ **Formation du film de ZnO:N par nitruration**

Les couches minces de ZnO₂ ont été traitées sous flux de NH₃ (avec un débit d'environ 20 L/h) dans le même four tubulaire que dans le cas des échantillons pulvérulents, à une température de 250°C pendant 30 minutes avec une montée en température de 5°C/ min. Dans la suite de cette partie, les films présentés ont été obtenus à partir de ce mode opératoire (sauf cas contraire clairement indiqué).

De nombreux essais préliminaires ont été réalisés (non présentés dans ce manuscrit) afin de transposer les résultats obtenus sur poudre à la réalisation de couches minces de ZnO, de ZnO₂ et de ZnO:N. Ces premiers essais nous ont permis d'obtenir des films de ZnO présentant des épaisseurs comprises entre 50 et 70 nm. La conversion chimique de ces films en ZnO₂ semble efficace tout comme l'étape de nitruration comme le suggère la très légère coloration orangée visible sur la couche de ZnO:N (en accord avec les résultats obtenus sur poudre). Cependant, la trop grande finesse de nos couches, induite par la trop faible quantité de matière présente dans nos films, entraîne des signaux trop discrets en DRX et spectroscopie UV-visible limitant ainsi l'étude de nos échantillons. Pour pallier à ce problème, nos efforts se sont focalisés sur la recherche de conditions optimales permettant d'obtenir des films plus épais. Comme nous l'avons vu dans la partie 3.1, plusieurs paramètres peuvent influencer l'épaisseur de la couche lors du dépôt par dip-coating, tels que la concentration et la viscosité de la solution colloïdale, la vitesse de retrait et de manière plus pragmatique, l'empilement de plusieurs couches les unes sur les autres. La suite de ce chapitre va donc être consacrée à la recherche de conditions optimales permettant l'obtention d'un film de ZnO:N de qualité et de plus grande épaisseur pouvant permettre une étude approfondie de la morphologie et de la composition chimique.

3.3. Elaboration de films multicouches

3.3.1. Mode opératoire pour la préparation des films de ZnO multicouches

Afin de pallier la faible épaisseur de nos premiers échantillons, des films de ZnO mono-et multicouches ont été élaborés en suivant le même protocole opératoire que la partie

précédente. Les dépôts ont été réalisés sur un substrat en verre borosilicate. Dans le cas des films multicouches, les dépôts suivants sont effectués après chaque traitement thermique (figure 54).

3.3.2. Caractérisations des films

3.3.2.1. Caractérisation structurale et morphologique (DRX et MEB)

Afin de confirmer la formation de films de ZnO, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X en temps long à partir du même diffractomètre que celui utilisé dans le cadre des études sur les poudres (annexe 1.1). Les enregistrements ont été réalisés dans une configuration en incidence rasante (afin de limiter la contribution du substrat et ainsi exacerber les signaux liés au matériau) sur une plage de 2 thêta comprise entre 30 et 40°, zone où se situent les pics de diffraction les plus intenses pour ZnO. En effet, le reste du diagramme DRX ne présente aucun signal, les autres pics associés au matériau étant noyés dans le bruit de fond du fait de la faible quantité de matière déposée et de l'appareil utilisé. Ce diagramme, présenté en figure 55, présente les mêmes pics de diffraction caractéristiques que sur le diagramme correspondant aux nanoparticules de ZnO préparées par voie colloïdale, confirmant ainsi le dépôt d'une fine couche de ZnO de type wurtzite sur le support.

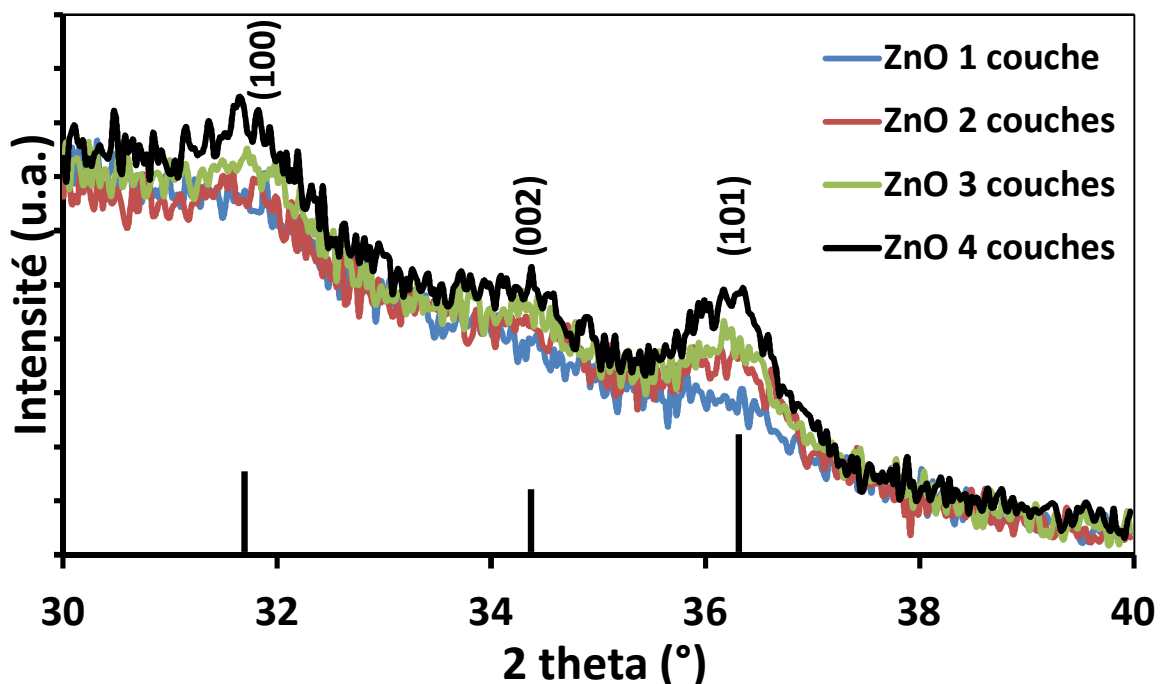


Figure 55: Diagrammes DRX des films de ZnO mono- et multicouches.

Ces diagrammes DRX indiquent pour tous les échantillons la présence des pics de diffraction (100) (002) et (101) caractéristiques de l'oxyde de zinc cristallisant dans une structure de type wurtzite, en accord avec les résultats obtenus précédemment sur les nanoparticules de ZnO préparées par voie colloïdale. Ceci confirme ainsi la formation des films de ZnO. De plus, l'intensité croissante des pics de diffraction, lorsque l'on augmente le nombre de couches déposées, semble indiquer de façon intuitive une augmentation croissante de la quantité de matière déposée dans nos films et donc à la formation de films de plus en plus épais.

La croissance de l'épaisseur des films de ZnO a été confirmée par une étude MEB. Les clichés réalisés à partir de nos différents échantillons sont présentés en figure 56 (à noter que nous avons rencontré des problèmes concernant le film de ZnO bicouche, expliquant ainsi l'absence de clichés MEB pour cet échantillon).

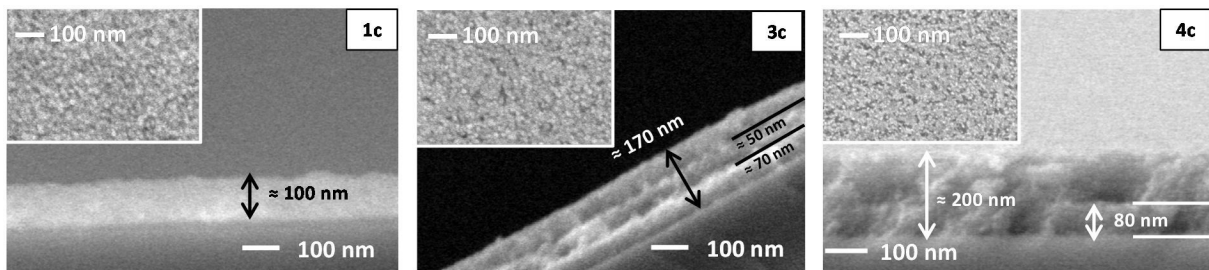


Figure 56: Clichés MEB de la surface (en encadré) et de la tranche des films de ZnO mono- et multicouches.

Ces images illustrent la formation de films réguliers en épaisseur, avec les échantillons multicouches plus épais que le film de ZnO monocouche. L'empilement des couches est parfaitement visible pour le film tricouche, phénomène plus délicat à observer dans le cas du film quatricouche, avec seulement la couche de cœur qui reste observable. Pour chaque film, le premier dépôt possède une épaisseur en accord avec les tests préliminaires, c'est-à-dire avec des épaisseurs comprises entre 70 et 100 nm. Cependant, les couches suivantes arborent des épaisseurs différentes. En effet, les films tri- et quatricouches présentent des couches assez fines d'environ 40 - 50 nm d'épaisseur (même s'il est compliqué d'évaluer l'épaisseur des couches dans le cas du film 4 du fait de la difficulté à distinguer la délimitation de ces dernières, une approximation peut être faite par le calcul suivant : $(220 - 100)/3 \approx 40$ nm). Cette diminution de l'épaisseur entre la première et la seconde couche est très certainement induite par une différence de mouillabilité du verre et du ZnO (ceci pourrait être confirmé par des mesures d'angle de contact). Cependant, malgré le fait que l'évolution de l'épaisseur ne soit pas linéaire (déposer quatre couches successives ne quadruple pas l'épaisseur finale du

film comparée à un échantillon monocouche), l'empilement de couches permet tout de même d'accéder à des films de ZnO plus épais. Les clichés MEB illustrant le dessus des films présentent quant à eux des surfaces homogènes avec une forte densité en particules de faibles tailles (10-15 nm environ).

3.3.2.2. Spectroscopie UV-visible en transmission

Les différents films ont également été analysés par spectroscopie UV-visible en transmission sur une plage de longueurs d'onde comprises entre 200 et 700 nm (cf. annexe 2.3 pour des informations complémentaires sur l'appareillage utilisé). Les spectres correspondants sont illustrés en figure 57. Les différents films présentent sans surprise l'absorption relative à ZnO vers 370 nm (assignée dans le chapitre précédent à la transition électronique entre la bande de conduction et la bande de valence dans le ZnO) avec cependant la présence d'un épaulement. Nous attribuons ce dernier à la présence de porosité dans la couche de ZnO, en accord avec la littérature [13]. Ce type de porosité est classiquement observé dans le cas des dépôts par voie colloïdale associés à un recuit à basse température. Il peut être en partie supprimé soit en augmentant l'épaisseur totale du film, soit en densifiant le film à l'aide d'infiltration complémentaire et/ou une augmentation importante de la concentration du sol de départ [9]. Cet épaulement tend à disparaître au fur et à mesure de l'empilement des couches, laissant ainsi penser à une augmentation de la densité moyenne des films multicouches (cela pourrait être confirmé par une mesure de l'indice de réfraction). Cette diminution peut être également la conséquence de l'augmentation de la quantité de matière déposée. Effectivement, dans le cas du film de ZnO monocouche, l'épaisseur étant faible, le rayonnement émis par le spectromètre a une probabilité relativement importante de ne pas croiser le ZnO et d'être absorbé par le substrat en verre, induisant ainsi l'épaulement visible sur les spectres UV-vis. Dans le cas du film quadricouche, la probabilité est beaucoup plus faible du fait de la superposition des couches, ce qui conduit à un signal UV-vis sans épaulement.

Enfin, on note également la formation d'oscillations de plus en plus marquées avec l'empilement des couches dans le visible. Ces oscillations sont dues aux interférences de la réflexion de la lumière sur la surface des substrats et des films transparents. Ce phénomène dépend des indices de réfraction et de l'épaisseur du film [14]. Plus l'épaisseur augmente, plus les oscillations sont fortes.

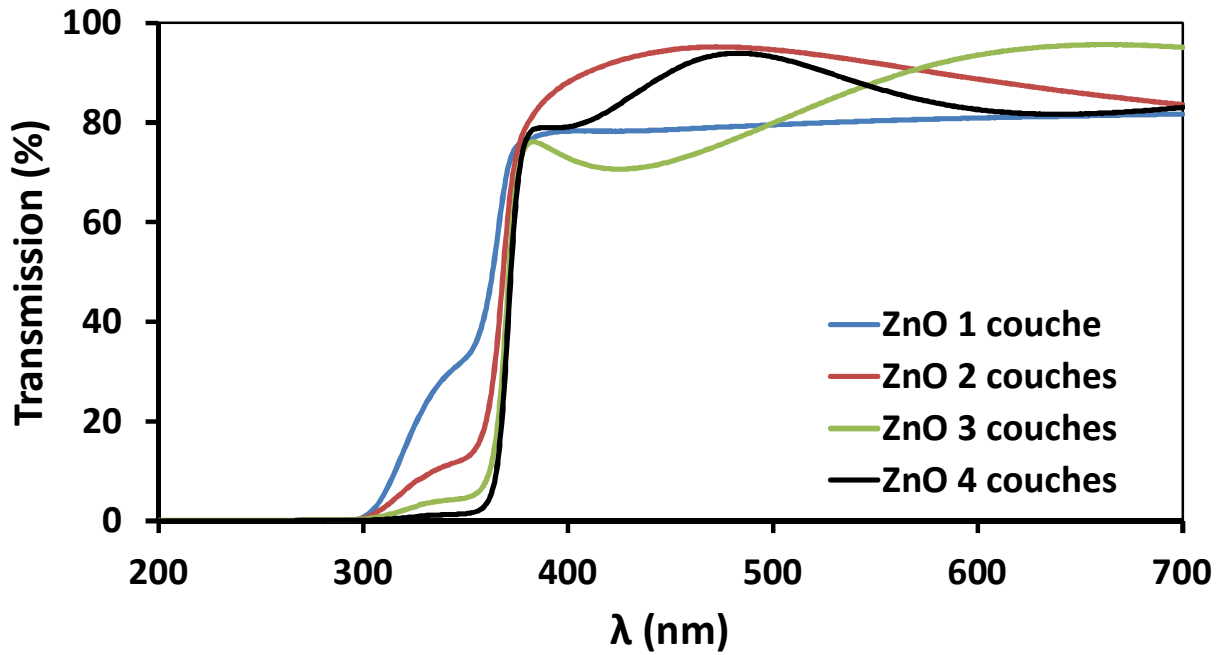


Figure 57: Spectres UV-visible en transmission des films de ZnO mono- et multicouches.

3.3.3. Conversion des films de ZnO en ZnO₂

3.3.3.1. Caractérisation structurale et morphologique (DRX et MEB)

Les diagrammes DRX des films obtenus après conversion, enregistrés entre 30 et 40° sont illustrés par la figure 58. Les différents films présentent des diagrammes relativement amorphes ce qui rend l'observation difficile. Néanmoins, le diagramme DRX du film «ZnO monocouche» semble présenter les deux pics de diffraction caractéristiques du ZnO₂ de faible intensité ((111) et (200)), ces derniers indiquant la bonne conversion de notre film en ZnO₂. Quant à eux, les films bi- et tricouches arborent des diagrammes quasiment amorphes où il semble difficile de distinguer la présence des pics associés au ZnO₂. A ce stade il est compliqué de se prononcer sur l'efficacité de la conversion. Enfin, le film quadricouche semble indiquer la présence des pics de diffraction du ZnO₂ ainsi que la possible présence de signaux attribuables à ZnO ((002) aux alentours de 35° et (101) à 36° avec le pic de diffraction beaucoup plus étendu sur le diagramme noir que sur le bleu). Ceci laisserait envisager une conversion non totale des films multicouches, avec une conversion de la couche de surface et les couches plus profondes non converties.

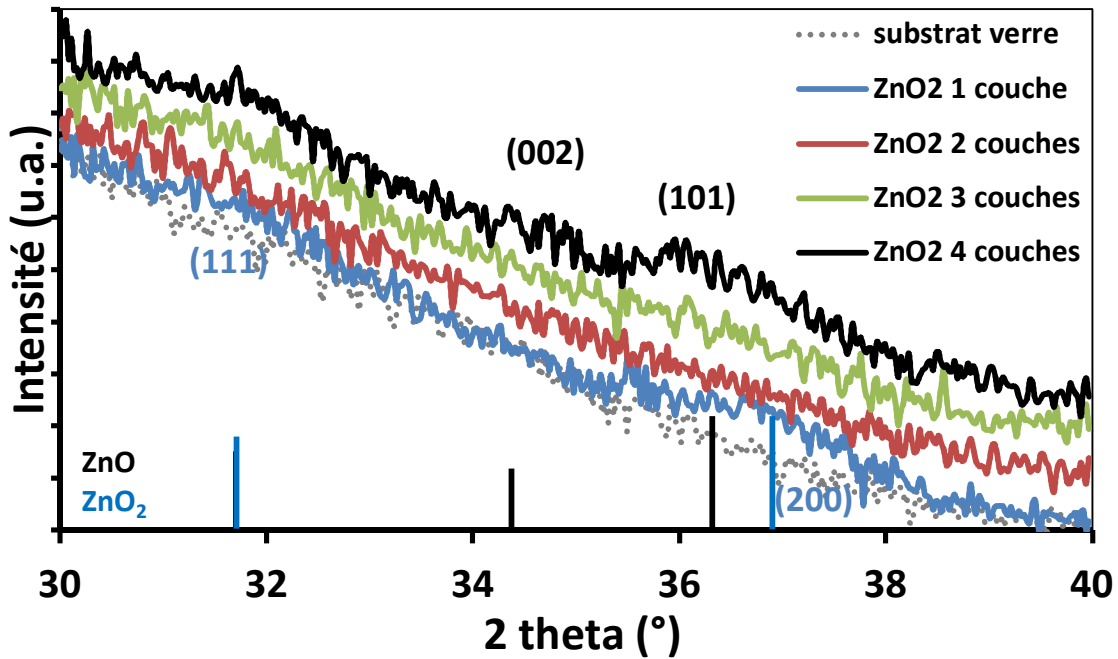


Figure 58: Diagrammes DRX des films de ZnO₂ mono- et multicouches.

3.3.3.2. Spectroscopie UV-visible en transmission

Afin de confirmer l'efficacité de la conversion chimique de nos films de ZnO en ZnO₂, des analyses par spectroscopie UV-visible en transmission ont été réalisées et les spectres enregistrés sont illustrés en figure 59. Dans le cas du film monocouche, son spectre UV-visible présente une absorption franche vers 320 nm après l'étape de conversion contre 370 nm avant cette étape. Ce décalage de l'absorption indique que le film a bien été converti en ZnO₂ dans sa totalité du fait de l'absence des signaux de ZnO, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Cependant, nous avons vu lors des études précédentes que l'absorption de ZnO₂ s'effectue en dessous de 300 nm (cf. chapitre 2 partie 5.3.2). Le signal vers 320 nm semble donc provenir de l'absorption du substrat en verre de borosilicate utilisé pour le dépôt de notre film (absorbant également dans cette gamme de longueurs d'onde comme le montre son spectre UV-visible). Par la suite nous utiliserons un substrat en silice, qui a la propriété d'être transparent dans toute notre fenêtre d'analyse, afin de mettre en évidence le signal caractéristique du ZnO₂.

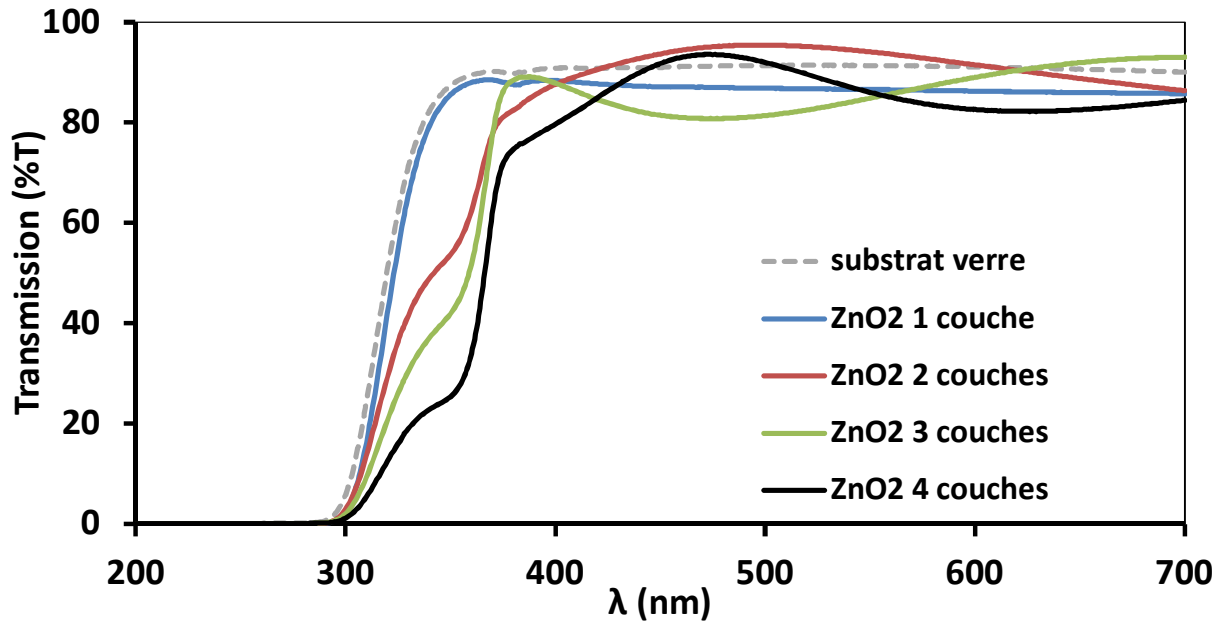


Figure 59: Spectres UV-visible en transmission des films de ZnO₂ mono- et multicouches.

Concernant les films multicouches, ces derniers présentent des spectres qui s'apparentent à des films d'oxyde de zinc avec néanmoins une intensité du signal attribué à ZnO plus faible qu'avant l'étape de conversion. Plus le nombre de couche augmente, plus le signal de « ZnO » augmente. Ces observations suggèrent la conversion des films de ZnO multicouches en ZnO₂ de façon partielle et non totale comme dans le cas du film monocouche. Cette conversion partielle pourrait s'expliquer par plusieurs raisons telles que l'augmentation de l'épaisseur des films au fur et à mesure des dépôts, les recuits appliqués après chaque dépôt (le premier film est recuit 4 fois, le second 3 fois ...) et la densification des couches. La formation de films multicouches semble a priori apporter une nouvelle problématique quant à la transposition des résultats sur les poudres à la réalisation de films minces de ZnO:N : le problème de la conversion de ZnO dans les couches les plus profondes. Toutefois, cet inconvénient pourrait être utilisé ultérieurement pour la réalisation d'hétérojonction n/p.

3.3.3.3. Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 60 présente les clichés MEB obtenus sur les films de ZnO après l'étape de conversion. Ces images de la surface présentent des films de ZnO denses et homogènes avec

une granulométrie qui semble plus importante que pour les films de ZnO, avec des agglomérats d'environ 50 nm de diamètre. Cette augmentation de la granulométrie pourrait être attribuée à la conversion de phase après traitement des films de ZnO dans une solution diluée de peroxyde d'hydrogène. Concernant l'épaisseur des films, l'effet de la superposition des couches est de nouveau visible. En effet, le film de ZnO₂ monocouche présente une épaisseur avoisinant les 120 nm, cette épaisseur augmentant progressivement pour atteindre les 240 nm sur le film quadricouche. Ces épaisseurs sont supérieures à celles des couches de ZnO.

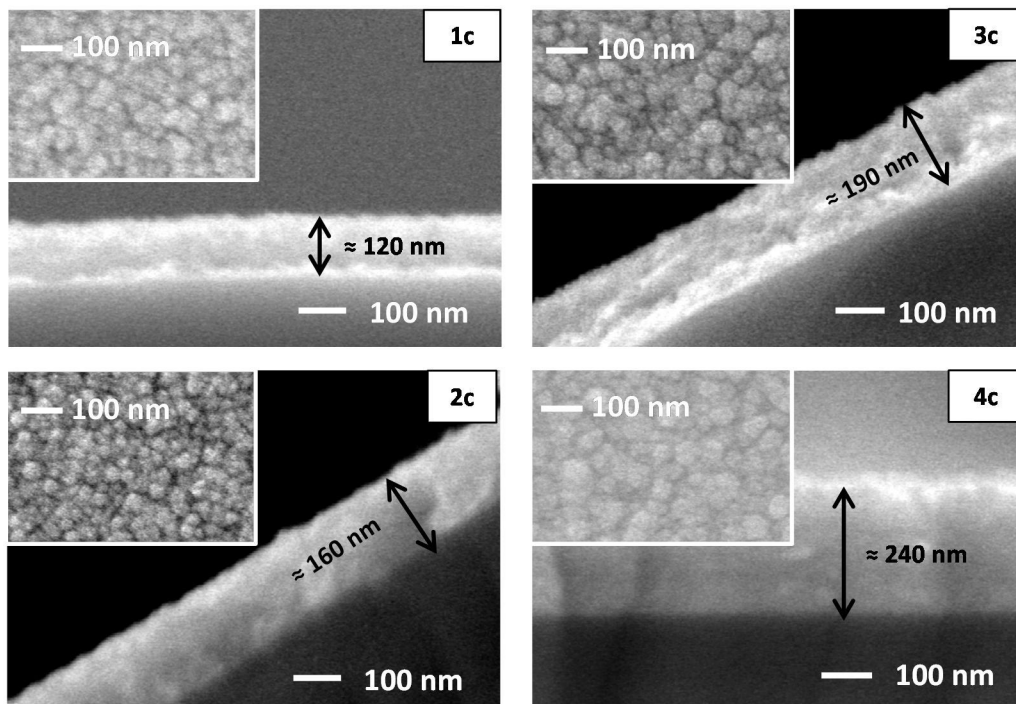


Figure 60: Clichés MEB de la surface (en encadré) et de la tranche des films de ZnO₂ mono- et multicouches.

3.3.4. Nitruration des films de ZnO₂ en ZnO:N

3.3.4.1. Caractérisation structurale et morphologique (DRX et MEB)

Les diagrammes DRX enregistrés à partir des films obtenus après la phase de nitruration sont présentés sur la figure 61. Ces diagrammes présentent un profil sans pics de diffraction visibles dans le cas du film monocouche et un profil avec des pics ressortant de plus en plus du bruit de fond au fil de la superposition des couches dans le cas des films multicouches. Ces

pics de diffraction sont parfaitement indexés par les indices (100), (002) et (101) caractéristiques de l'oxyde de zinc de type wurtzite. Ceci indique que le ZnO_2 présent sur les films a bien été décomposé en ZnO avec la possibilité d'avoir inséré de l'azote, par analogie aux résultats obtenus sur poudres.

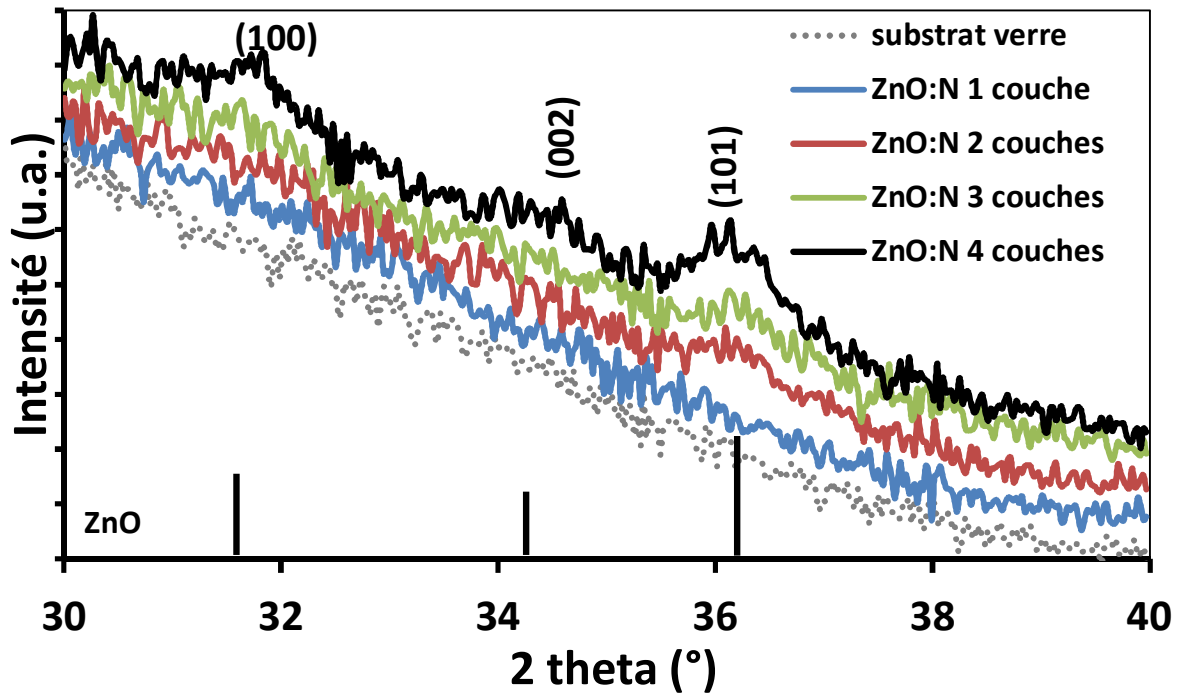


Figure 61: Diagrammes DRX des films de ZnO:N mono- et multicouches.

3.3.4.2. Spectroscopie UV-visible en transmission

Contrairement à la voie de synthèse sur poudres où l'absorption dans le visible de l'échantillon ZnO:N constitue un indice quant à l'insertion d'azote dans nos échantillons, les spectres UV-visible en transmission enregistrés sur les films après nitruration (figure 62) ne permettent pas d'arriver à la même conclusion de façon aussi catégorique. En effet, les spectres semblent bien indiquer un retour de l'absorption vers 350-370 nm compatible avec le ZnO, cependant, la large bande d'absorption dans le visible attribuée à l'insertion d'azote n'est pas aussi marquée que dans le cas de la méthode sur poudres. Les films mono- et bicouches ne présentent aucun signal dans le visible. Le film tricouche présente quant à lui une large bande de faible intensité (similaire à ce que l'on observe sur l'échantillon ZnO:N pulvérulent) entre 350 et 550 nm. Cependant, l'attribution de ce signal reste ambiguë, car il est difficile d'affirmer si ce signal provient bien de la coloration orangée induite par la possible insertion d'azote ou s'il provient des oscillations intrinsèques du film. Même constat

concernant le film quadricouche. Une absorption assez franche est visible entre 350 et 450 nm mais il est compliqué d'affirmer avec certitude l'origine de ce signal. Cependant la très légère coloration orangée du film, énoncée précédemment, semblerait aller dans le sens d'une légère insertion d'azote. La supposée présence du précurseur réactif ZnO_2 uniquement en surface des films multicouches limiterait alors la formation de ZnO:N à la surface de nos échantillons. Sachant que d'après nos observations par MEB, une couche ne dépasse pas les 100 nm d'épaisseur, il apparaît logique que la coloration soit aussi discrète malgré l'empilement des couches.

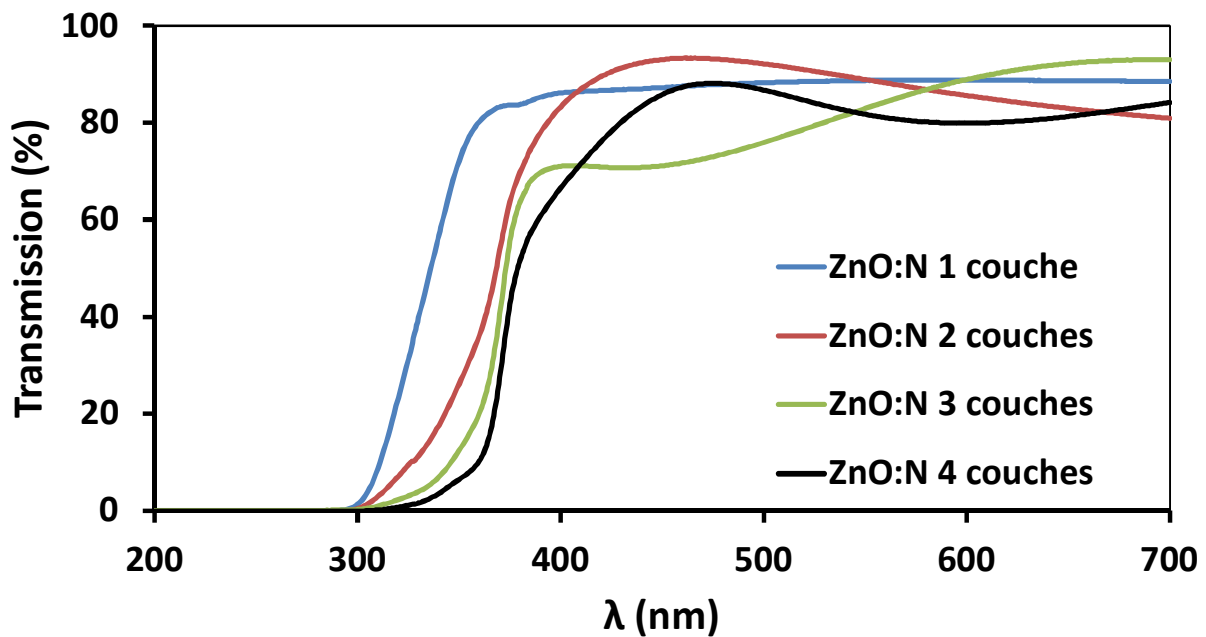


Figure 62: Spectres UV-visible en transmission des films de ZnO:N mono- et multicouches.

3.3.4.3. Analyses par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB des films après l'étape de nitruration, présentés en figure 63, illustrent des films ayant une morphologie relativement similaire à leurs prédécesseurs. La taille des agrégats reste similaire avant et après nitruration pour tous les films (avoisinant les 50 nm de diamètre) alors que les épaisseurs varient en diminuant dans le cas des films mono- et bicouches (respectivement 80 et 150 nm contre 120 et 160 nm pour les films de ZnO_2) et en augmentant dans le cas des tri- et quadricouches (respectivement 200 et 300 nm contre 180 et 240 nm pour les films de ZnO_2). Cette évolution « aléatoire » de l'épaisseur peut s'expliquer

par le fait que la zone d'analyse change à chaque traitement, pouvant induire des disparités au niveau des épaisseurs.

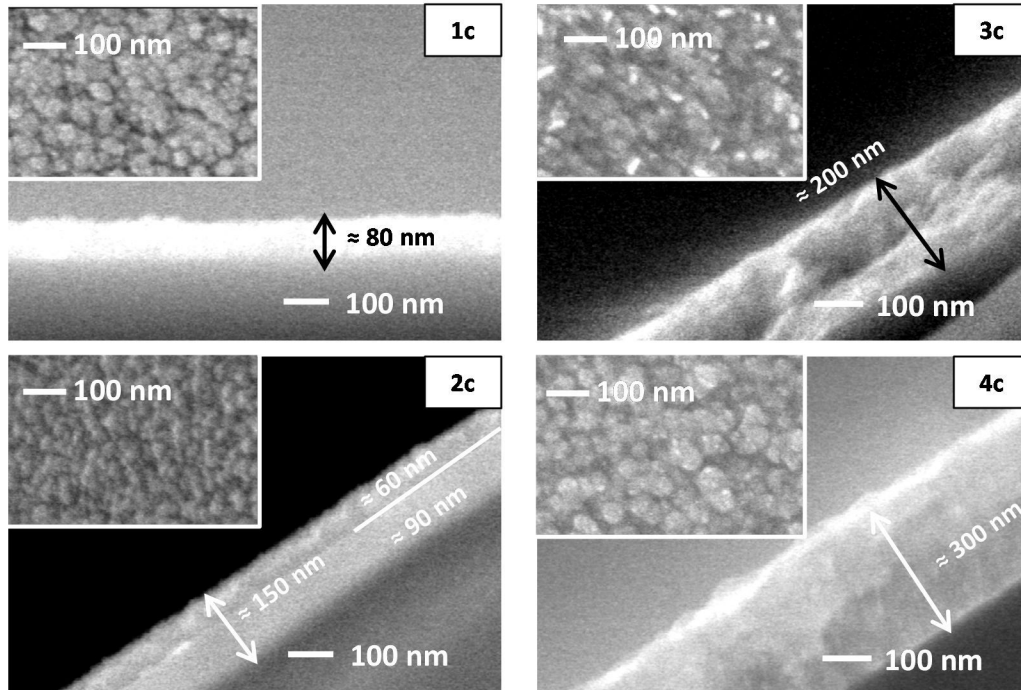


Figure 63: Clichés MEB de la surface (en encadré) et de la tranche des films de ZnO:N mono- et multicouches.

Pour conclure, cette étude nous a permis de mettre en exergue la difficulté à convertir et à nitrurer nos films de ZnO multicouches. En effet, bien que cette technique conduise, comme attendu, à la formation de films plus épais, il s'avère plus difficile de convertir et donc de nitrurer les couches au cœur du film (même si aucune preuve de gradient en O ou en N n'a été mise en évidence dans la couche). Par conséquent, nous avons opté pour une stratégie différente, en utilisant une procédure basée sur la formation de films exclusivement monocouches afin de s'affranchir de tout effet de « barrière » ou d'interface induit par l'empilement des couches. Nous avons donc par la suite étudié l'impact de la concentration de la solution colloïdale de ZnO sur l'épaisseur de nos films. En effet, l'augmentation de la concentration (i.e. de la viscosité) conduit également le plus souvent à une augmentation de l'épaisseur.

3.4. Influence de la concentration de la solution

Cette dernière étude relative à l'influence de la concentration en ZnO de la solution colloïdale utilisée lors de l'élaboration de nos films a été réalisée toujours dans l'optique d'affiner les conditions expérimentales optimales pour l'élaboration de ces derniers. Compte tenu des précédentes études, jouer sur la concentration de la solution à déposer semble également être une technique adéquate pour former des films plus épais. Effectivement, cette approche pourrait permettre de s'affranchir ou au moins réduire les problèmes de conversion et de nitruration au cœur du film lors de l'empilement des couches, mais également de contourner nos limitations matérielles qui nous obligent à utiliser un dip-coater sous atmosphère contrôlée ayant une vitesse maximale de retrait limitée.

3.4.1. Conditions expérimentales

Quatre films de ZnO ont été élaborés lors de cette étude. Les conditions expérimentales utilisées sont similaires à celles utilisées auparavant, excepté la concentration de la solution colloïdale de ZnO déposée qui varie et dont les concentrations ont été mesurées par ICP-MS. A noter que la solution utilisée pour le film 4 était trop concentrée (solution blanche opaque) et le film obtenu après traitement thermique n'adhérait pas au substrat, très probablement à cause des fortes contraintes mécaniques liées à une trop grande quantité de matière déposée. Un récapitulatif des conditions opératoires est présenté dans le tableau 21.

Tableau 21: conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des films de ZnO.

Film	C solution (mol/L)	Temps de trempage (min)	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique
1	0,5			
2	0,7	2	200	150°C / 15 min
3	1,0			
4	1,7			

3.4.2. Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des différents films de ZnO obtenus en fonction de la concentration de la solution déposée sont représentés figure 64. Ces derniers confirment sans surprise la

formation de films de ZnO de type wurtzite avec la présence des pics (100) (002) et (101) associés à ce matériau. L'intensité croissante des pics de diffraction, lorsque l'on concentre la solution colloïdale de ZnO, indique une augmentation de la quantité de matière déposée dans nos couches liée comme attendu à la formation de films de plus en plus épais.

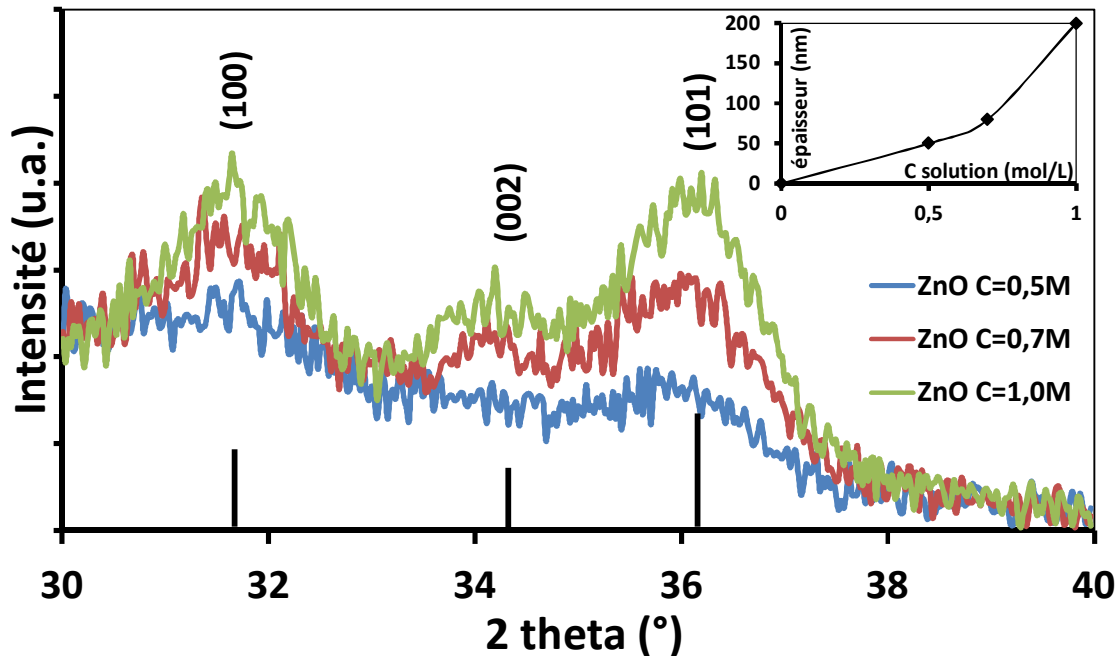


Figure 64: Diagrammes DRX des films de ZnO élaborés à partir de solutions à différentes concentrations et en insert graphique présentant l'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la concentration de la solution colloïdale de ZnO.

3.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB réalisés sur ces films (présentés en figure 65) corroborent la précédente hypothèse avec une épaisseur de couche qui augmente concomitamment à la concentration de la solution de dépôt. Les films apparaissent denses et homogènes avec une surface relativement similaire et une taille des grains inférieure à 50 nm. De plus, ces films de ZnO apparaissent réguliers avec une épaisseur de 50 nm à 0,5M, 80 nm à 0,7 M et de 200 nm à 1,0M. La variation de l'épaisseur avec la concentration est un phénomène connu [18], et cette augmentation mise en évidence par microscopie ne suit pas une loi linéaire comme le montre la courbe présentée en figure 64.

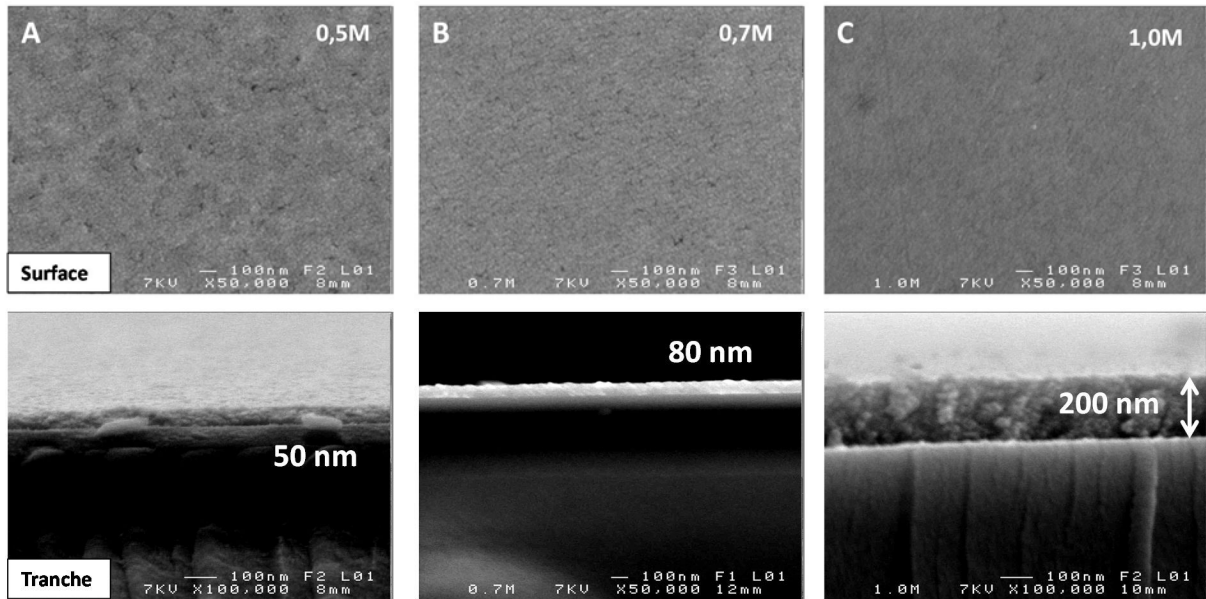


Figure 65: Clichés MEB de la surface et de la section transversale des films de ZnO obtenus à différentes concentrations.

3.4.4. Spectroscopie UV-visible en transmission

Les spectres UV-visible enregistrés à partir des films de ZnO sont présentés en figure 66. Ces spectres sont similaires aux précédentes études, c'est-à-dire avec une absorption caractéristique du ZnO vers 370 nm et la présence de l'épaule attribuée à la porosité des couches. Cet épaulement tend à disparaître avec l'augmentation de l'épaisseur totale des films (due à l'augmentation de la concentration du sol de départ) en accord avec la littérature [9].

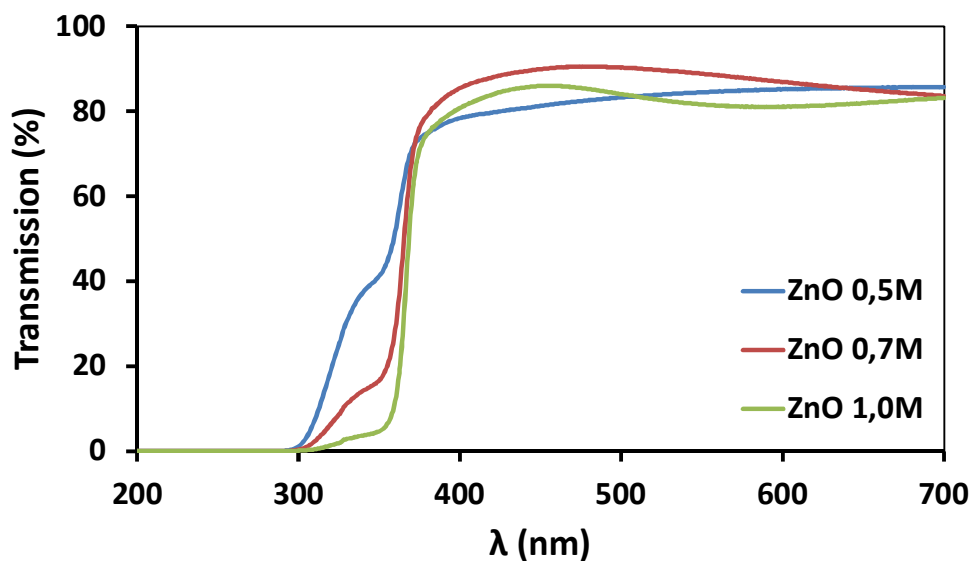


Figure 66: Spectres UV-visible en transmission des différents films de ZnO.

Au final, cette étude a permis l'élaboration d'un film de ZnO monocouche de bonne qualité et d'épaisseur satisfaisante à partir d'une solution colloïdale de 1,0M. Des essais de conversion et de nitruration ont par la suite été réalisés à partir de ces films de ZnO. Les films ont été caractérisés en profondeur avant et après conversion/nitruration. Il est à noter que ces résultats ont donné lieu à une publication [41]. Ceci va faire l'objet de la suite de ce chapitre.

3.5. Elaboration et caractérisation des films de ZnO, ZnO₂ et ZnO:N obtenus après la phase d'optimisation

3.5.1. Protocole expérimental

Dans le but de pouvoir réaliser des caractérisations plus approfondies sur nos différents films (notamment des caractérisations optiques qui nécessitent une bonne transparence dans la gamme UV-visible), le film de ZnO utilisé pour cette étude a été déposé sur un substrat en silice au lieu du verre borosilicate classiquement utilisé pour son faible coût. Les conditions opératoires utilisées pour la formation de ce film sont scrupuleusement les mêmes que celles ayant permis de stabiliser notre monocouche de ZnO de 200 nm d'épaisseur lors de l'étude précédente. De même, les étapes de conversion et de nitruration sont identiques aux études précédentes.

3.5.2. Caractérisations structurales et morphologiques

3.5.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 67 présente les diagrammes DRX en incidence rasante enregistrés à partir des différents films. Ces enregistrements ont été effectués au laboratoire LINK au NIMS à Tsukuba (Japon) sur un diffractomètre Rigaku SMARTLAB équipé d'un détecteur D/Tex Ultra 250 (configuration θ - θ). La radiation émise est celle du cuivre. Les enregistrements ont été réalisés sur une plage de 2θ comprise entre 10 et 60°. Sans surprise, l'ensemble des pics de diffraction du film de ZnO est parfaitement indexé, dans cette gamme de 2θ , à une structure

de type wurtzite (fiche JCPDS 01-079-0206). A noter que le large pic apparaissant entre 15 et 25° provient du substrat en silice.

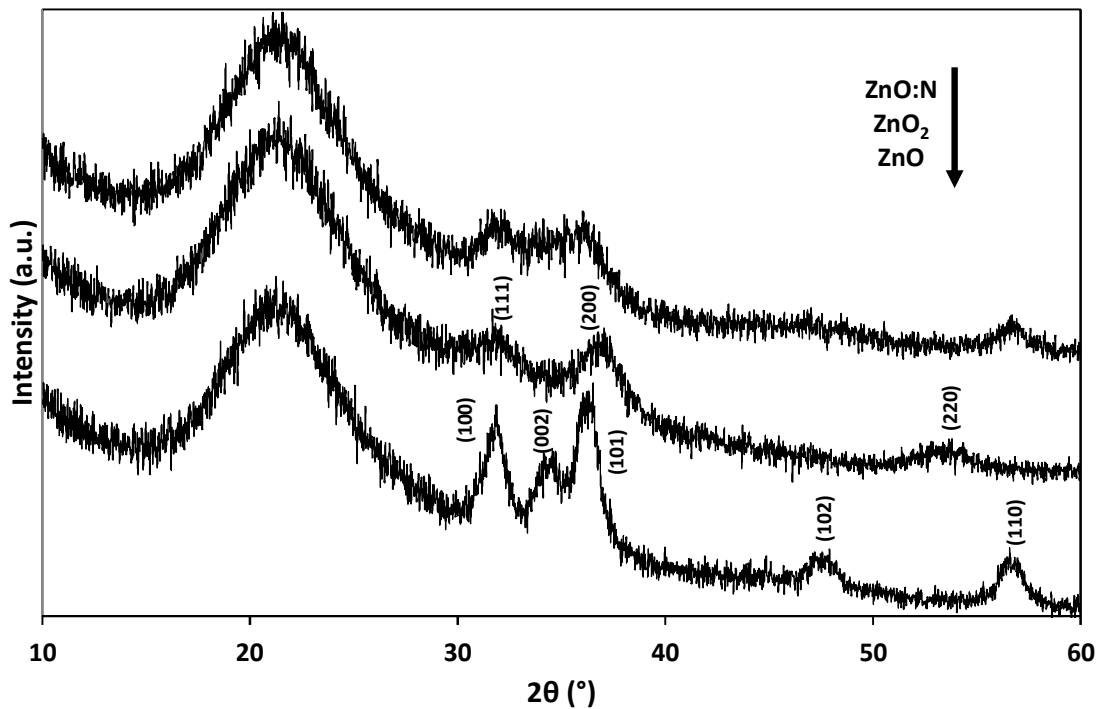


Figure 67: Diagrammes DRX des films de ZnO, ZnO₂ et ZnO:N déposés sur silice.

Après traitement à l'aide d'une solution d'H₂O₂, le film présente bien les deux pics de diffraction (111) et (200) à 32° et 37° respectivement, avec un troisième plus discret à 53° (220), que l'on attribue sans ambiguïté à du ZnO₂ cristallisant dans une structure de type pyrite, confirmant ainsi une conversion efficace du film de ZnO en ZnO₂. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés sur les poudres. Enfin, le diagramme DRX du film de ZnO:N apparaît similaire à celui du film ZnO avec une intensité de diffraction moins importante, confirmant ainsi la décomposition du film de ZnO₂ en ZnO:N après décomposition sous NH₃ à basse température.

Les larges pics de diffraction des différents échantillons confirment la nanostructuration des différents films. A noter que le diagramme DRX du film de ZnO:N apparaît nettement moins cristallisé que dans le cas de ZnO:N pulvérulent (figure 46). Nous associons cela aux différentes quantités de ZnO₂ utilisées lors de la décomposition des échantillons sous forme pulvérulente et de film mince. En effet, bien que la poudre et le film mince de ZnO₂ aient été décomposés dans les mêmes conditions (250 °C – 30 min – flux de gaz = 20L.h⁻¹), la quantité de ZnO₂ dans le cas des films minces est 200 fois plus faible que dans le cas des poudres (environ 1,5 mg pour un film de dimension d'environ 25 x 50 x 25.10⁻⁵ mm³ contre environ

300 mg de poudre). Comme la décomposition de ZnO_2 aux alentours de 200°C conduisant à du Zn_{1-x}O est très exothermique, la majeure partie du précurseur décomposé (dans le cas de l'échantillon pulvérulent) provoque une augmentation significative de la température locale pendant la nitruration, causant ainsi une croissance des cristallites (visible en DRX par un diagramme présentant des largeurs de pics à mi-hauteur plus fines que dans le cas du film mince). Le substrat utilisé pourrait également avoir une influence.

3.5.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB, présentés en figure 68, montrent que le film de ZnO se présente sous la forme d'une monocouche dense et homogène avec une épaisseur estimée à 200 nm constituée de nanocristaux de 10 nm de diamètre. Ces nanocristaux s'agglomèrent pour former après recuit à 150°C , des nanoparticules de quelques dizaines de nm de diamètre. Ces observations sont en accord avec le large profil des pics de diffraction.

Après conversion dans une solution de H_2O_2 , la surface du film apparaît plus rugueuse avec une augmentation de la taille des particules (figure 68B). De plus, on observe une augmentation de l'épaisseur du film de ZnO_2 (épaisseur avoisinant les 250 nm). A noter qu'il est difficile de comparer les épaisseurs entre les différents films car les analyses ne sont jamais faites exactement dans la même zone. Néanmoins, cette augmentation de l'épaisseur reste concomitante avec le changement de structure du film, la structure wurtzite du film de ZnO laissant place à la structure pyrite du film de ZnO_2 . Cela indique que le film de ZnO peut tolérer une conversion de phase sans destruction de ce dernier.

De la même manière, l'épaisseur du film nanocristallin ZnO:N diminue à 210 nm après nitruration sous NH_3 avec une légère diminution de la rugosité de la couche visible en surface (figure 68C). Ceci est en accord avec la décomposition thermique du ZnO_2 en ZnO:N. Enfin, il est très intéressant de noter que la décomposition très exothermique du ZnO_2 , associée à un important relargage *in situ* d'oxygène, ne dégrade pas la qualité finale du film de ZnO:N durant l'étape d'ammonolyse à 250°C .

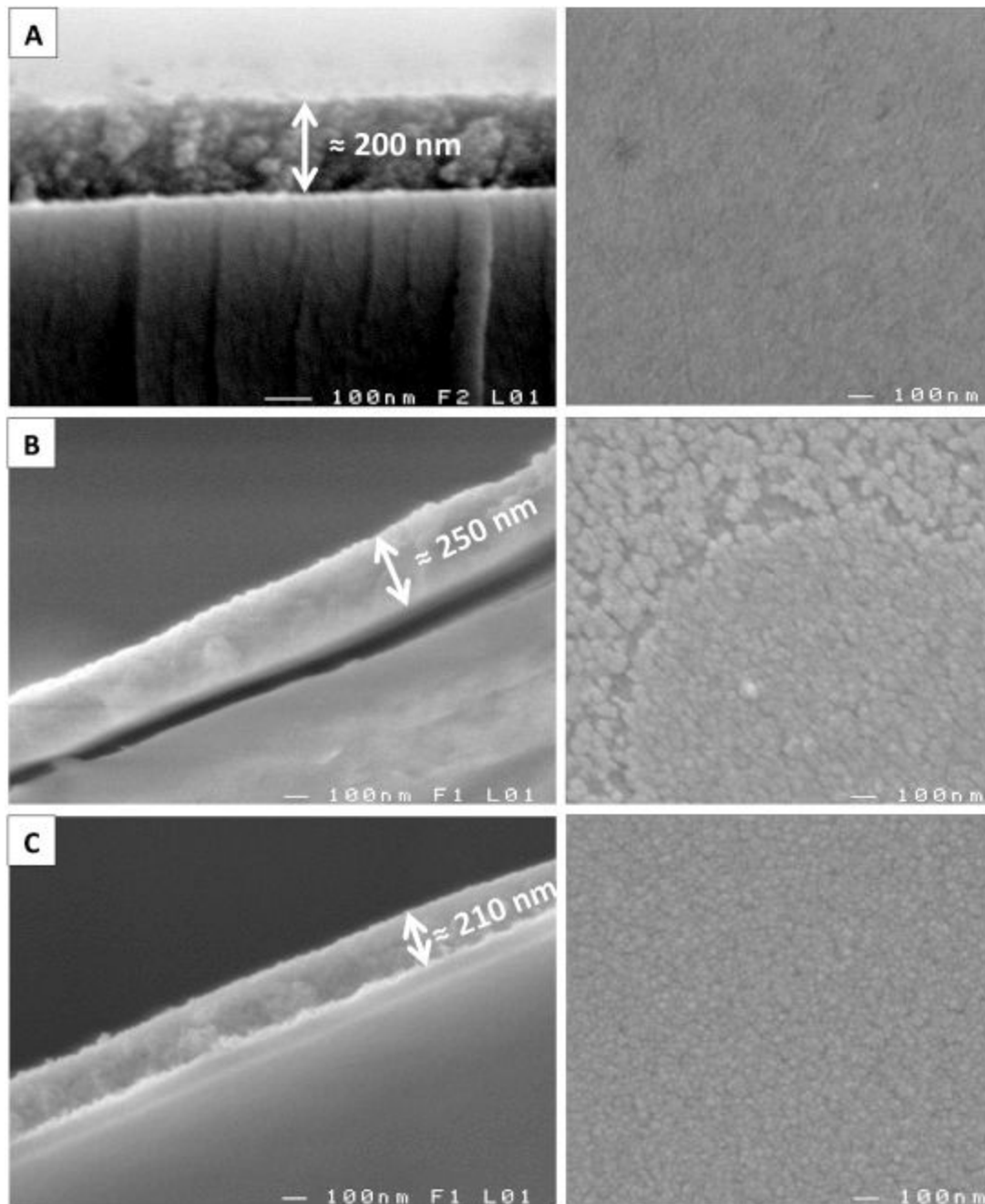


Figure 68: Clichés MEB des films : A) ZnO, B) ZnO₂ et C) Zn_{1-x}O:N. Sur la gauche, images de la section des couches et sur la droite, images de la surface. A noter que ces images sont issues du film de ZnO déposé sur le substrat en verre obtenu lors de l'étude de l'influence de la concentration de la solution.

3.5.3. Caractérisations chimiques et mise en évidence du dopage par l'azote

3.5.3.1. Spectroscopie UV-visible en transmission

Les analyses UV-visible en transmission réalisées sur nos films (figure 69) révèlent comme lors des précédentes études, la bande d'absorption caractéristique de l'oxyde de zinc vers 370 nm pour le film de ZnO. Après l'étape de conversion, le film de ZnO₂ reste transparent et l'absorption est décalée vers la région des UV en dessous de 300 nm. Cela permet également de répondre à l'interrogation concernant l'impact du substrat en verre de borosilicate mis en évidence lors de nos précédentes études par spectroscopie UV-visible. Enfin, le film de ZnO:N légèrement orangé présente quant à lui l'absorption typique du ZnO à 370 nm plus une seconde large absorption dans le visible entre 400 et 500 nm. Cette absorption est attribuée à l'insertion d'azote dans le matériau lors de la décomposition du ZnO₂ sous NH₃.

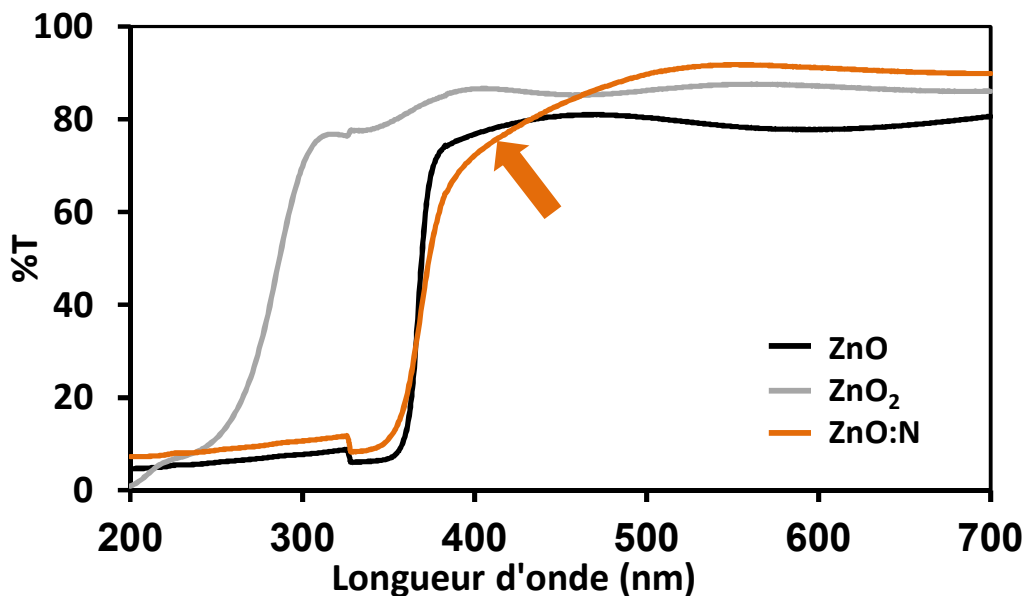


Figure 69: Spectres UV-visible en transmission des films de ZnO, ZnO₂ et ZnO:N.

3.5.3.2. Analyses par spectrométrie XPS

Les films de ZnO et de ZnO:N ont été analysés par XPS afin de mettre en évidence l'insertion d'azote dans le film de ZnO:N. Les résultats obtenus sont présentés en figure 70.

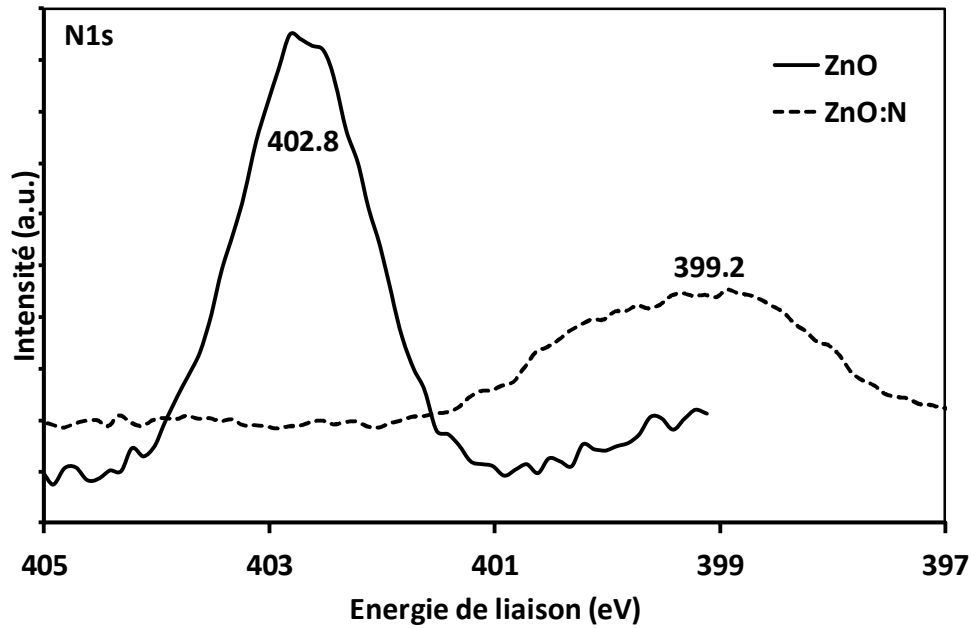


Figure 70: Spectres XPS N1s des films de ZnO et ZnO:N.

Le spectre N 1s du film de ZnO présente un pic centré à 402,8 eV associé à la présence de TMAOH résiduel utilisé lors de la synthèse des nanocristaux de ZnO par voie colloïdale [28]. Ceci a également été observé dans le cas de l'échantillon de ZnO pulvérulent. Concernant le film ZnO:N, en plus de la coloration orangée de ce dernier, le pic N 1s centré à 399,2 eV confirme l'insertion d'azote dans le film après nitruration, ce signal pouvant être attribué à de l'azote sous forme NH_x [26,42], de manière identique aux études sur poudre.

3.5.4. Caractérisations optiques par photoluminescence (PL)

Les résultats concernant les mesures de PL réalisées sur nos différents films sont illustrés en figure 71. Comme dans le cas des échantillons sous forme pulvérulente, ces spectres confirment les résultats DRX. En effet, le film de ZnO présente un pic excitonique intense caractéristique du ZnO vers 380 nm. Après conversion chimique, le film de ZnO_2 présente un spectre de luminescence similaire à ceux observés (pour le même matériau) par Bai et Liu, avec la présence d'une large bande vers 400 nm qui traîne jusqu'à 600 nm environ, attribuée à la présence de défauts de type V_o (la faible intensité de cette bande laisse suggérer la formation d'un film de ZnO_2 présentant une faible concentration en lacunes d'oxygène) [43]. Enfin, après l'étape de nitruration, le film de ZnO:N présente de nouveau le pic excitonique du ZnO avec cependant une absence de décalage par rapport à son homologue ZnO comme

cela était le cas sur les poudres. En reprenant la discussion de la partie 2.5, cette absence de décalage pourrait être due soit à la faible quantité d'azote inséré soit à une très faible croissance des cristallites entre les échantillons ZnO et ZnO:N. De même pour la bande associée aux défauts, cette dernière n'est pas décalée entre le film de ZnO et de ZnO:N laissant supposer le même type de défauts entre les deux échantillons et une faible quantité d'azote inséré.

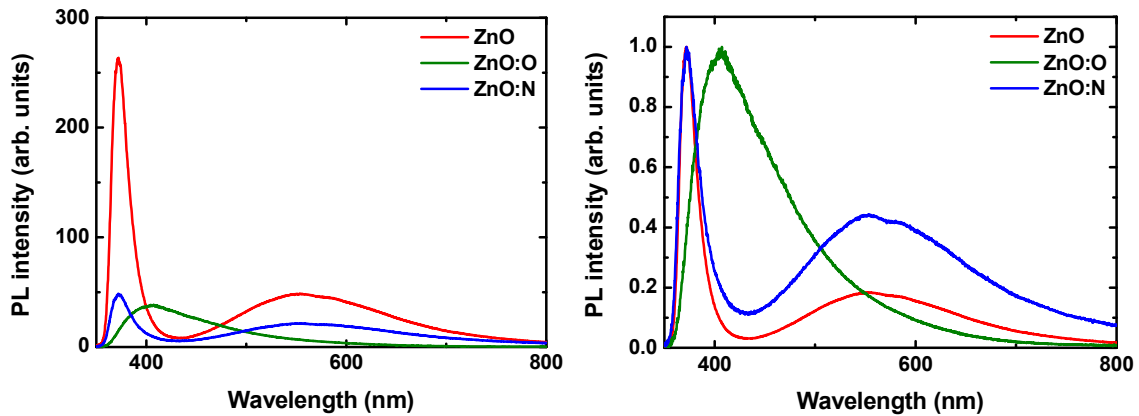


Figure 71: Spectres de photoluminescence des films de ZnO (en rouge), ZnO₂ (en vert) et ZnO:N (en bleu) déposés sur substrat en silice (à droite les spectres sont normalisés à 1).

3.5.5. Caractérisation de la conductivité des films

Le type de conductivité des films de Zn_{1-x}O et de ZnO:N a été déterminé comme précédemment par spectroscopie d'impédance complexe. Pour cela, des films de ZnO ont été élaborés par dip-coating sur un substrat conducteur (FTO) en utilisant les conditions expérimentales présentées dans la partie 3.2. Après conversion, les films de ZnO₂ ont été décomposés sous air et sous NH₃ à 250°C pendant 30 min afin d'obtenir respectivement nos films de Zn_{1-x}O et ZnO:N. Les graphes de Mott-Schottky enregistrés à partir de ces films sont présentés en figure 72. Ces graphes présentent dans les deux cas une pente positive synonyme de matériaux présentant une conductivité de type-n, comme dans le cas de nos échantillons sous formes pulvérulentes. De façon surprenante, le potentiel de bande plate déterminé pour le film ZnO:N est plus négatif que dans le cas du film Zn_{1-x}O (respectivement - 0,71 V contre - 0,40 V). Le dopage par l'azote de notre film de ZnO:N a eu, de façon inexplicable, un effet contraire à celui escompté avec une augmentation du potentiel de bande plate dans les valeurs

négatives, indiquant ainsi des conditions plutôt défavorables à la stabilisation de la conductivité de type-p.

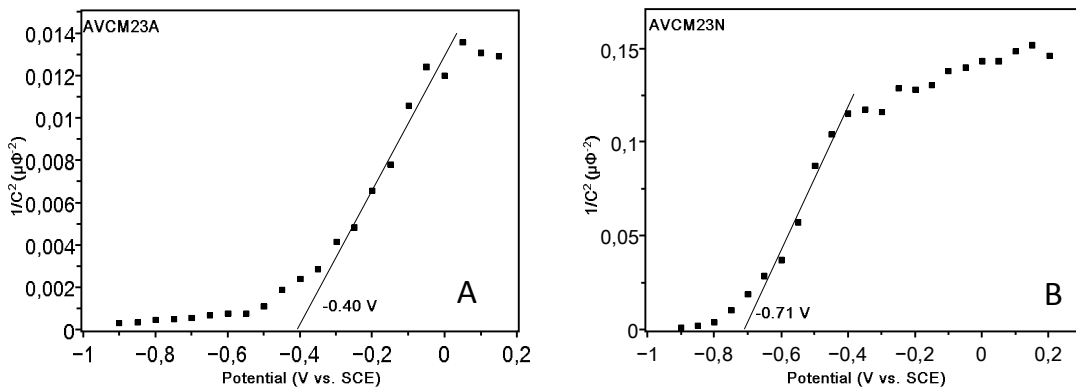


Figure 72: Graphes de Mott-Schottky obtenus à partir des films :(A) de Zn_{1-x}O et (B) de ZnO:N.

4. Conclusions

Nous avons dans ce chapitre fait état de la synthèse de nanoparticules de ZnO par voie colloïdale avec des tailles inférieures à 10 nm facilement convertible en nanoparticules de ZnO₂ à température ambiante par simple traitement avec une solution diluée de peroxyde d'hydrogène. Après décomposition sous flux de NH₃ à 250 °C, nous avons réussi à stabiliser des nanoparticules de ZnO:N lacunaire en zinc.

Après un long processus d'optimisation, cette voie de synthèse nous a également permis de transposer efficacement le principe de préparation de nanoparticules de Zn_{1-x}O:N à la réalisation de couches minces par dip-coating tout en conservant des tailles de grains de l'ordre de quelques nanomètres. Les couches de ZnO sont alors converties en ZnO₂ par simple trempage dans une solution H₂O₂/H₂O à température ambiante pendant 2h, puis un court traitement thermique sous ammoniac à 250°C conduit à des couches de N:ZnO légèrement colorées. Nous obtenons alors des couches denses dont l'épaisseur allant jusqu'à de 200 nm est essentiellement contrôlée par la concentration de la solution colloïdale de départ. Il est à noter que la réaction très exothermique de décomposition de ZnO₂ en ZnO ne conduit à aucune détérioration de la couche initiale.

Les conditions supposées favorables à la stabilisation de la conductivité de type-p dans le ZnO (i.e. présence de lacunes de zinc associées à l'insertion d'azote dans le matériau) n'ont cependant pas permis la stabilisation de celle-ci, les échantillons pulvérulents et sous forme de films présentant tous une conductivité de type-n. Reste à favoriser les porteurs de type-p dans la couche nitrurée afin de former des homojonctions p-ZnO:N / n-ZnO:N pour de potentielles applications en optoélectronique...

5. Bibliographie

- [1] J. G. Reynolds, C. L. R. Jr, A. Mohanta, J. F. Muth, J. E. Rowe, H. O. Everitt, and D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 152114 (2013).
- [2] A. Boonchun and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Status Solidi B* 1 (2013).
- [3] J. Bang, Y.-Y. Sun, D. West, B. K. Meyer, and S. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **3**, 339 (2014).
- [4] B. Chavillon, L. Cario, A. Renaud, F. Tessier, F. Chevire, M. Boujtita, Y. Pellegrin, E. Blart, A. Smeigh, L. Hammarström, F. Odobel, and S. Jobic, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 464 (2012).
- [5] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Chevire, F. Tessier, and S. Jobic, *Sci. Rep.* **5**, 12914 (2015).
- [6] F. Grasset, L. Spanhel, and S. Ababou-Girard, *Superlattices Microstruct.* **38**, 300 (2005).
- [7] F. Grasset, G. Starukh, L. Spanhel, S. Ababou-Girard, D.-S. Su, and A. Klein, *Adv. Mater.* **17**, 294 (2005).
- [8] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, K. Kerkel, and A. Forchel, *Chem. Mater.* **10**, 65 (1998).
- [9] L. Spanhel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **39**, 7 (2006).
- [10] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 958 (1982).
- [11] M. G. Tsoutsouva, C. N. Panagopoulos, D. Papadimitriou, I. Fasaki, and M. Kompitsas, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 480 (2011).
- [12] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [13] Y. Natsume and H. Sakata, *Thin Solid Films* **372**, 30 (2000).

- [14] X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao, and J. G. Zhao, *Sens. Actuators B Chem.* **102**, 248 (2004).
- [15] D. J. Goyal, C. Agashe, M. G. Takwale, B. R. Marathe, and V. G. Bhide, *J. Mater. Sci.* **27**, 4705 (1992).
- [16] T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, and P. J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88**, 227 (2005).
- [17] Z. Chen, K. Shum, T. Salagaj, W. Zhang, and K. Strobl, in *Appl. Technol. Conf. LISAT 2010 Long Isl. Syst.* (2010), pp. 1–6.
- [18] M. Faustini, B. Louis, P. A. Albouy, M. Kuemmel, and D. Grosso, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7637 (2010).
- [19] François-Xavier PERRIN, Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel, *Techniques de l'ingénieur*, Article / Réf : M1722 V1
- [20] S. Guillemin, Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée, phdthesis, INSA de Lyon, 2014.
- [21] S. Sakohara, M. Ishida, and M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10169 (1998).
- [22] D. Li and H. Haneda, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **155**, 171 (2003).
- [23] D. Li and H. Haneda, *Chemosphere* **54**, 1099 (2004).
- [24] V. Koleva and D. Stoilova, *J. Mol. Struct.* **611**, 1 (2002).
- [25] Andrade, N. L., J. Fabris, D. J. Ardisson, D. M. A. Valente, J. Ferreira, and M. F. J. Nanomater. **2012**, e454759 (2012).
- [26] N. P. Herring, L. S. Panchakarla, and M. S. El-Shall, *Langmuir* **30**, 2230 (2014).
- [27] B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, and O. Guillon, *J. Cryst. Growth* **419**, 69 (2015).
- [28] M. Chigane and M. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3665 (1998).
- [29] J. Baltrusaitis, P. M. Jayaweera, and V. H. Grassian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8295 (2009).
- [30] M. Kendall, B. M. Hutton, T. D. Tetley, M. J. Nieuwenhuijsen, E. Wigzell, and F. H. Jones, *Appl. Surf. Sci.* **178**, 27 (2001).
- [31] S. Bang, S. Lee, Y. Ko, J. Park, S. Shin, H. Seo, and H. Jeon, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 290 (2012).
- [32] Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, and I. L. Kuskovsky, *Nanoscale Res. Lett.* **2**, 297 (2007).
- [33] D. Raoufi, *J. Lumin.* **134**, 213 (2013).
- [34] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, *ChemPhysChem* **7**, 2392 (2006).

- [35] K. Suzuki, H. Kondo, M. Inoguchi, N. Tanaka, K. Kageyama, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 223103 (2009).
- [36] I. Musa, *Propriétés Optiques de Nanostructures et Composites de Polymères À Base D'oxyde de Zinc*, Université de Nantes, 2011.
- [37] J. S. Kang, H. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **443**, 5 (2003).
- [38] T. M. Børseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262112 (2006).
- [39] A. Asok, M. N. Gandhi, and A. R. Kulkarni, *Nanoscale* **4**, 4943 (2012).
- [40] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. V. de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 252105 (2009).
- [41] A. Valour, F. Cheviré, F. Tessier, F. Grasset, B. Dierre, T. Jiang, E. Faulques, L. Cario, and S. Jobic, *Solid State Sci.* **54**, 30 (2016).
- [42] L. Zhang, Y. Yang, R. Fan, H. Chen, R. Jia, Y. Wang, L. Ma, and Y. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 956 (2012).
- [43] H. Bai and X. Liu, *Mater. Lett.* **64**, 341 (2010).

Chapitre 4 : Approches alternatives pour l'insertion de l'azote dans l'oxyde de zinc

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'exploration de voies de synthèse autres que la nitruration sous flux d'ammoniac permettant le dopage à l'azote de ZnO ainsi qu'à leurs caractérisations, toujours dans l'optique de stabiliser la conductivité de type-p. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux résultats préliminaires de calculs DFT réalisés sur l'insertion d'azote dans les lacunes de zinc de $Zn_{1-x}O$ afin de déterminer sous quelle(s) forme(s) l'azote introduit serait le plus stable thermodynamiquement et le plus favorable à stabiliser une conductivité de type-p. La seconde partie sera consacrée à la synthèse et la caractérisation des produits issus de deux approches différentes : la précipitation en présence d'ions NH_4^+ et la synthèse en condition hydrothermale en milieu ammoniacal (NH_3). Enfin nous verrons en quoi le recuit sous différentes atmosphères de nos produits dopés azote, peut modifier les caractéristiques de nos matériaux.

2. Calculs théoriques : une nouvelle stratégie de dopage à l'azote ?

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les dopages par l'azote conduisaient à la présence de différents groupements azotés dans l'oxyde de zinc (nitrates, aminos...) rendant ainsi plus difficile notre compréhension des conditions favorables à la stabilisation de la conductivité de type-p. La littérature reporte pour du ZnO massif en condition riche en oxygène, la présence de plusieurs défauts azotés possibles permettant d'introduire des niveaux accepteurs proches de la bande de valence, pouvant ainsi induire la conductivité de type-p. Liu et al. affirment dans leurs travaux que des complexes constitués d'azote en site d'oxygène (N_O) couplé à une lacune de zinc (V_{Zn}) génèrent des niveaux accepteurs d'électrons peu profonds [1]. Reynolds *et al.* indiquent que la présence de V_{Zn} est importante pour la stabilisation de la conductivité de type-p avec la formation de complexes $V_{Zn}-N_O-H^+$ générant également des niveaux accepteurs peu profonds [2]. De leur côté, Boonchun *et al.* recommandent dans leurs travaux de travailler en conditions riches en oxygène pour favoriser la présence de V_{Zn} ainsi que de privilégier l'insertion d'azote sous forme N_2 plutôt que sous forme N^{3-} , NO ou NH_3 afin de stabiliser les porteurs de type-p [3]. Enfin Bang *et al.* ont démontré que l'azote sous forme NH_3 en site de zinc ($(NH_3)_{Zn}$) est thermodynamiquement plus favorable que l'azote sous forme moléculaire N_2 ou NO en site de zinc pour des conditions

riches en oxygène [4]. De plus, ils affirment que les groupements NH_3 sont susceptibles de capter des protons afin de former des impuretés $(\text{NH}_4^+)_{\text{Zn}}$ en site de zinc prédites légèrement exothermiques pour du ZnO massif.

La présence de lacunes de zinc semble donc primordiale dans la stabilisation de la conductivité de type-p. Comme cela a déjà été évoqué précédemment, les récents travaux réalisés dans une collaboration entre Rennes (ISCR) et Nantes (IMN) ont mis en évidence une forte non-stœchiométrie en zinc du matériau Zn_{1-x}O obtenu par simple décomposition thermique sous air de ZnO_2 à 250°C [5]. Ce déficit en zinc trouve son origine dans la nanostructuration des poudres préparées. Cette nanostructuration conduit à un modèle de type cœur-coquille avec un cœur de composition proche de ZnO et une coquille de faible densité très riche en oxygène (O^{2-} ou OH^-) et dépeuplée en atome de zinc (figure 73B). En effet, des calculs théoriques ont démontré que les lacunes de zinc sont plus stables thermodynamiquement en surface des nanoparticules de ZnO comme le montre la figure 73A. Cette figure indique en bleu que l'énergie de formation des lacunes de zinc est beaucoup plus faible à la surface qu'en profondeur des nanoparticules. En plus des lacunes de zinc, un dopage à l'azote est nécessaire pour conduire à des porteurs de type-p dont la forme préférentielle est encore débattue.

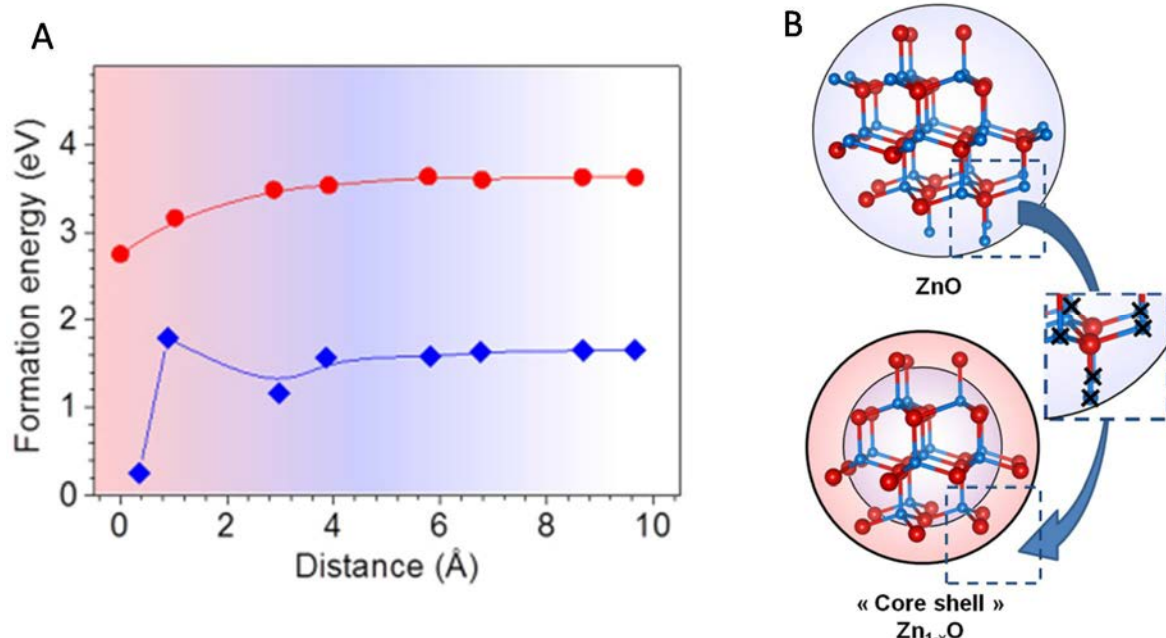


Figure 73: Cette figure est reprise de la publication de Renaud *et al.* [5] A) Evolution de l'énergie de formation des lacunes de zinc (en bleu) et d'oxygène (en rouge) en fonction de leur distance par rapport à la surface. B) représentation schématique du modèle cœur-coquille dans les nanoparticules de ZnO.

Dans le cadre de l'ANR ZnO typé-p, des calculs théoriques ont été entrepris par Xavier Rocquefelte (ISCR) et Camille Latouche (IMN) en se basant sur les résultats de Bang *et al.* [4] afin de prédire sous quelle forme l'azote serait le plus stable dans les nanoparticules de ZnO. Ces calculs sont en cours de publication ce qui justifie le fait que seules les tendances principales soient abordées dans ce manuscrit. Les résultats préliminaires obtenus laissent suggérer que l'azote pourrait s'insérer préférentiellement sous la forme de molécules NH₃ sur des sites lacunaires en Zn. L'énergie de formation de tels défauts est bien moindre en surface que dans le cœur, suggérant un dopage de surface plutôt que de volume. De telles molécules ne devraient a priori pas générer de conductivité de type-p dans "ZnO". Par contre, il est alors possible qu'elles piègent un atome d'hydrogène avoisinant, formant alors un défaut NH₄⁺ en site de zinc. Les calculs de structure des bandes également en cours de finalisation semblent également indiquer que ce type de défaut génère des niveaux accepteurs proches de la bande de valence en accord avec les travaux de Bang *et al.* [4].

La présence d'azote sous la forme de groupement NH₃ et/ou NH₄⁺ est donc sans doute à privilégier à l'existence d'anions N³⁻. La prise en compte de ces résultats nous a donc amené à reconsidérer les conditions de synthèse pour favoriser l'insertion d'azote sous formes de NH₃ ou NH₄⁺ lors de la préparation des échantillons⁵.

3. Dopage de ZnO par l'azote sous forme NH₄⁺ par précipitation directe de ZnO₂ avec NH₄Cl.

En prenant comme point de départ ces résultats préliminaires de calculs théoriques, nos efforts se sont logiquement focalisés sur la mise en place de voies de synthèse permettant d'introduire de l'azote dans nos nanoparticules de ZnO sous forme d'ions NH₄⁺. Nous espérons ainsi que la présence combinée de lacunes de zinc couplées à de l'azote sous forme NH₄⁺ conduise à la stabilisation de la conductivité de type-p dans ZnO:N. Pour cela, nous avons étudié la précipitation de ZnO₂ en présence d'une source d'ions NH₄⁺. De plus, nous avons abandonné la synthèse de ZnO₂ par voie nitrate au profit de la voie chlorure afin de s'affranchir de toute contamination de nos matériaux avec les nitrates. Le dopage par NH₄⁺

⁵ Dans la suite de ce manuscrit, nous « entendrons » par groupement NH_x l'azote inséré sous formes de groupements amines (NH₃, NH₂ ou NH) pouvant créer des interactions Métal-N grâce à la présence d'au moins un doublet non liant sur l'azote alors que les groupements NH₄⁺ ne peuvent à priori pas former de liaisons M-N du fait de l'absence de doublet non liant sur l'azote.

s'effectue à partir de précurseurs contenant des groupements ammonium tels que NH_4Cl ou / et NH_4OH .

3.1. Protocole expérimental

Cette voie de synthèse est similaire à la voie par précipitation vue dans le chapitre précédent, excepté le fait que le dopage se produit pendant la formation du peroxyde de zinc en solution afin de favoriser l'insertion d'ions NH_4^+ dans notre précurseur et par conséquent dans notre composé final ZnO:N après décomposition. La synthèse est résumée en figure 74.

Pour se faire, une première solution est préparée avec 2,8 g de ZnCl_2 (Sigma Aldrich > 98%) et différentes quantités de NH_4Cl (essais à 0, 1, 5, 10 et 20% molaire) dans un mélange composé de 2,5 mL d'eau oxygénée (30% m) et 47,5 mL d'eau distillée (ratio 5 / 95). Une seconde solution, composée de 60 mmol NH_4OH (soit 3,55 mL) est introduite dans 50 mL d'eau distillée. Cette dernière est introduite lentement au goutte-à-goutte dans la première solution puis elle est laissée 2h sous agitation à température ambiante. Le peroxyde de zinc ainsi formé est centrifugé, lavé puis séché à l'étuve 70°C.

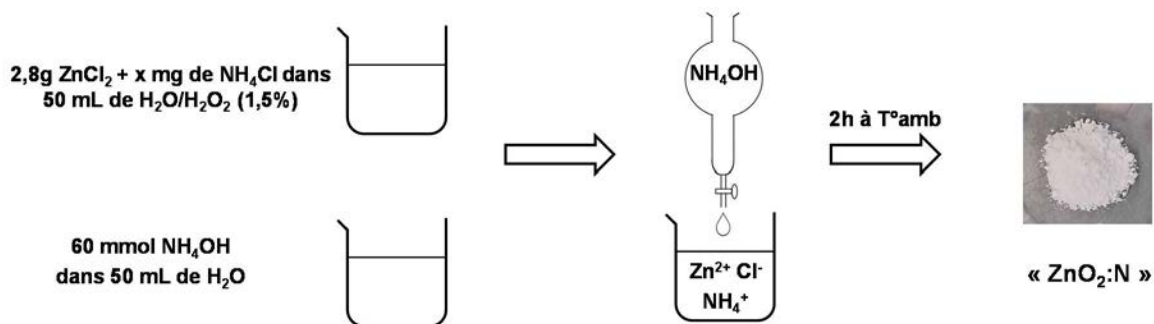


Figure 74: Protocole expérimental de la synthèse de $\text{ZnO}_2:\text{N}$ par précipitation directe.

Les différents précurseurs de ZnO_2 ainsi formés sont ensuite décomposés sous air ou sous NH_3 à 250°C pendant 30 min, selon la même procédure que celle décrite dans les chapitres précédents.

3.2. Caractérisations structurales et morphologiques des matériaux

3.2.1. Diffraction des rayons X

L'évolution des diagrammes DRX enregistrés à partir des poudres obtenues par la voie chlorure en fonction de la quantité ajoutée de NH_4Cl est présentée en figure 75. Ces diffractogrammes indiquent, pour tous les échantillons, la présence des pics de diffraction bien indexés selon la structure de type pyrite du ZnO_2 , confirmant ainsi la formation de notre précurseur. Toutes les poudres présentent des diffractogrammes sans phase secondaire apparente. De plus, la présence de pics de diffraction très larges laisse suggérer des tailles de particules nanométriques. La détermination des tailles des cristallites par affinement de profil selon la méthode Le Bail indique une taille des cristallites avoisinant les 3 nm.

Les produits de décomposition sous air et sous ammoniac ont également été caractérisés par DRX (figure 75). La totalité des diffractogrammes peut être indexée dans la structure wurtzite de ZnO (fiche JCPDS 03-065-3411). A noter cependant que l'échantillon $(\text{ZnO:N})_{\text{air}}^6$ obtenu par décomposition de ZnO_2 avec l'ajout de 20 mmol de NH_4Cl présente une impureté vers 15° correspondant au pic de diffraction (002) du composé $\text{Zn}_2\text{OCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fiche JCPDS 00-045-0819). L'origine de cette impureté peut être due à la trop grande quantité ajoutée de NH_4Cl lors de la formation du ZnO_2 , favorisant ainsi la cristallisation de cet oxychlorure lors de l'étape de traitement thermique sous air. Des problèmes de lavage pourraient également être à l'origine de cette phase secondaire.

Lorsque l'on observe l'évolution du profil des diffractogrammes des produits obtenus après décomposition sous air, il apparaît une légère augmentation de la cristallinité de nos poudres en fonction de la quantité ajoutée de NH_4Cl lors de la précipitation de $\text{ZnO}_2\text{:N}$. En effet, les diagrammes arborent des pics de diffraction légèrement plus fins quand la quantité de NH_4Cl ajoutée augmente, laissant suggérer une faible augmentation de la taille moyenne des cristallites, comme l'indique le tableau 22 (la taille des cristallites passe de 7 à 11 nm en fonction de la quantité ajoutée de NH_4Cl). Cependant, nous ne retrouvons pas la même tendance lors de la décomposition de ZnO_2 sous NH_3 . En effet, les matériaux présentent tous des tailles de cristallites similaires de l'ordre de 5 à 7 nm indépendamment de la quantité

⁶ Dans ce chapitre, la dénomination ZnO:N est utilisée pour les échantillons de Zn_{1-x}O dopés NH_4^+ issus de la voie hydrothermale. Les composés ZnO dopés azote obtenus par décomposition de « $\text{ZnO}_2\text{:N}$ » sous air ou NH_3 seront nommés $(\text{ZnO:N})_{\text{air}}$ ou $(\text{ZnO:N})_{\text{NH}_3}$.

ajoutée de chlorure d'ammonium et ce, en accord avec les largeurs des pics de diffraction. Enfin, à noter que la décomposition sous ammoniac semble limiter la croissance des cristallites par rapport à la décomposition sous air comme l'indiquent les tailles de cristallites évoquées précédemment. Ce comportement a déjà été mis en évidence lors des chapitres précédents.

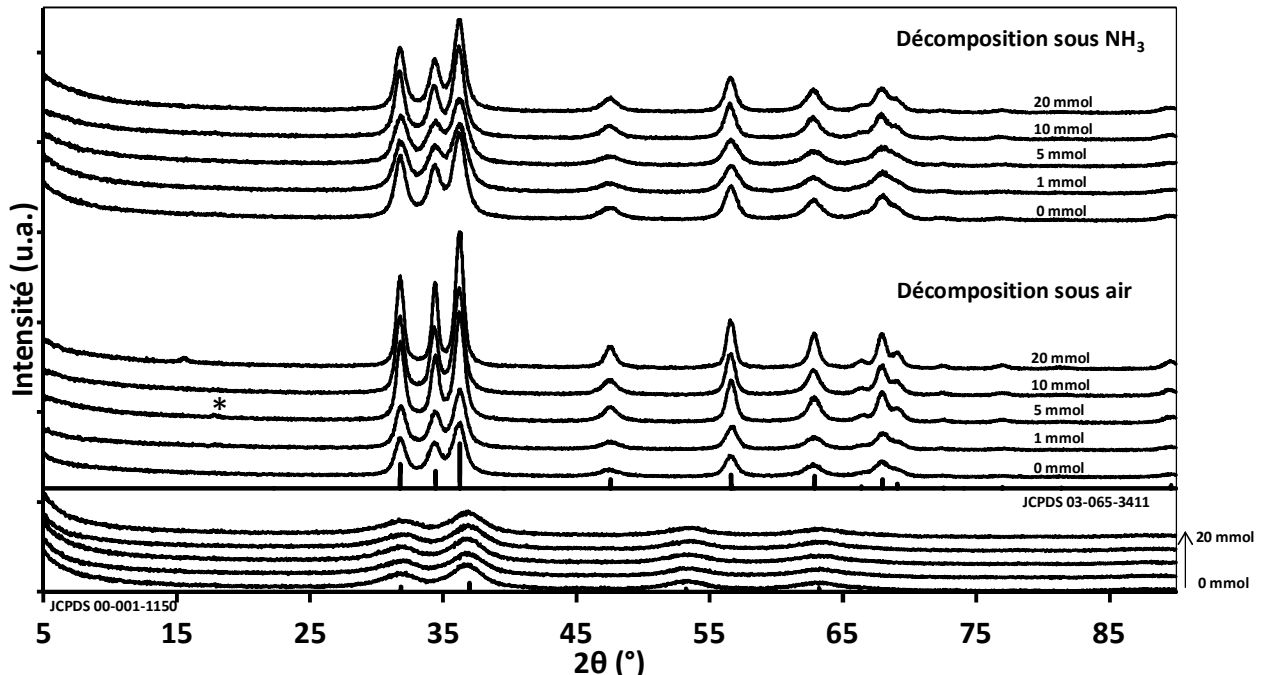


Figure 75: Diagrammes DRX de ZnO₂ obtenus par voie chlorure en fonction de la quantité d'ajout en sel d'ammonium (en bas) et des différents ZnO obtenus après décomposition sous air ou sous NH₃ (en haut). * signal du porte échantillon en téflon.

3.2.2. Mesures de densité et de surface spécifique

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par des mesures de surface spécifique par la méthode BET monopoint et de densité afin de mettre en évidence ou non le caractère lacunaire en zinc de nos matériaux. Les valeurs sont récapitulées dans le tableau 22. Les surfaces spécifiques des échantillons sont du même ordre de grandeur, allant de 27 à 42 m²/g dans le cas de la série décomposée sous air et de 27 à 45 m²/g dans le cas de la série décomposée sous ammoniac. Ce tableau met donc en évidence le fait que l'atmosphère dans laquelle s'effectue la décomposition ne semble pas influencer les valeurs de S_{BET}. Même constat concernant l'influence de la quantité ajoutée de NH₄Cl lors de la synthèse de ZnO₂, celle-ci ne semble pas affecter la surface spécifique des échantillons de manière cohérente.

Nous pouvons considérer que du fait de la faible dispersion des tailles des cristallites, il paraît logique de trouver des surfaces spécifiques relativement proches pour tous les échantillons, les écarts pouvant être attribués à des problèmes de reproductibilité et d'homogénéité des synthèses.

Tableau 22: Récapitulatif des valeurs de surfaces spécifiques, densités, tailles des cristallites et des taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par voie de précipitation directe.

Échantillons	S_{BET} (m ² /g)	Densité	Taille des cristallites (nm)	V _{aff} (Å)	Taux de lacune Zn (x)
Décomposition sous air					
0 mmol	32	5,3	7	47,821 (9)	0,08
1 mmol	42	5,4	7	47,778 (9)	0,06
5 mmol	30	5,5	10	47,795 (6)	0,03
10 mmol	29	5,4	8	47,773 (6)	0,06
20 mmol	27	5,3	11	47,739 (4)	0,08
Décomposition sous NH₃					
0 mmol	27	5,3	6	47,861 (7)	0,08
1 mmol	37	5,2	5	47,960 (10)	0,10
5 mmol	45	5,2	5	47,838 (8)	0,10
10 mmol	26	5,1	7	47,871 (9)	0,12
20 mmol	29	5,2	7	47,883 (6)	0,10
Densité théorique : ZnO = 5,7 [6]					

Concernant les mesures de densité réalisées sur les échantillons, ces dernières présentent des valeurs équivalentes pour tous les échantillons (densités comprises entre 5,1 et 5,5). Ces densités, légèrement en dessous de la densité théorique pour du ZnO stœchiométrique, semblent indiquer la présence de lacunes de zinc dans nos composés. Cet écart à la stœchiométrie semble plus prononcé dans les échantillons décomposés sous ammoniac par rapport à ceux décomposés sous air comme en témoignent les taux de lacunes en zinc (tableau 22) calculés selon la méthode décrite en annexe 1.2. Ces calculs nous conduisent à une formulation proche de Zn_{0,90}O dans le cas des échantillons obtenus sous ammoniac et dont la formulation est comprise entre Zn_{0,97}O et Zn_{0,92}O pour les échantillons préparés sous air. Ces caractérisations illustrent donc bien la présence de lacunes de zinc de nos matériaux, ce qui est supposée être favorable dans la quête de la stabilisation de la conductivité de type-p.

3.3. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote

3.3.1. Dosages élémentaires

Afin de déterminer la composition chimique des matériaux et savoir si le dopage par les ions NH_4^+ a été efficace, des dosages élémentaires ont été réalisés en utilisant la méthode LECO (annexe 2.2). Les résultats obtenus sur les précurseurs ZnO_2 ainsi que sur les produits de décomposition sous air et sous NH_3 sont regroupés dans le tableau 23.

Tableau 23: Résultats des dosages élémentaires par la méthode LECO effectués sur les échantillons de ZnO_2 avant et après décomposition sous air et NH_3 .

Échantillons	ZnO ₂		ZnO (air)		ZnO (NH ₃)	
	%O (%m)	%N (%m)	%O (%m)	%N (%m)	%O (%m)	%N (%m)
0 mmol	34,8	0,17	20,6	0,14	19,0	0,8
1 mmol	33,6	0,15	17,2	0,14	21,0	0,9
5 mmol	33,1	0,15	19,6	0,14	18,5	1,0
10 mmol	34,8	0,14	20,4	0,10	19,6	0,6
20 mmol	36,5	0,17	18,0	0,14	20,3	1,0

% O théorique : ZnO = 19,6 ZnO₂ = 32,8

Ce tableau indique que nous avons réussi à introduire de l'azote en faible quantité dans les précurseurs ZnO_2 , avec des pourcentages massiques en azote avoisinant les 0,15 %. Cependant, le rôle de NH_4Cl comme dopant reste discutable. En effet, l'échantillon de ZnO_2 préparé sans ajout de sel de chlorure d'ammonium présente un taux en azote similaire à son homologue préparé avec 20 mmol de NH_4Cl . L'insertion d'azote semble se faire préférentiellement à partir de NH_4OH lors de l'étape de précipitation. Les taux en oxygène présentent quant à eux des pourcentages massiques supérieurs à du ZnO_2 stœchiométrique (32,8%) pouvant provenir de l'hydroxylation en surface des nanoparticules de ZnO_2 favorisée par la présence de NH_4OH comme réactif de la synthèse.

Après décomposition sous air et sous NH_3 , les taux en oxygène mesurés sont relativement similaires et oscillent autour du taux théorique calculé pour un ZnO stœchiométrique (19,6%). Cependant, il apparaît une différence concernant les pourcentages massiques en azote en fonction de l'atmosphère de décomposition. En effet les échantillons de ZnO_2 avant et après recuit sous air présentent une quantité d'azote similaire (avoisinant les 0,15%) alors que la

décomposition sous ammoniac conduit logiquement à des échantillons présentant des taux supérieurs en azote, compris entre 0,6 et 1,0 % massique. Ceci est en accord avec les études présentées dans le chapitre 2 relatives à la décomposition de ZnO_2 sous ammoniac qui conduit à l'insertion d'azote dans les matériaux de l'ordre de 1% massique.

3.3.2. Spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse

L'influence de l'atmosphère de décomposition du ZnO_2 a été étudiée à l'aide de mesures par spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse et les résultats obtenus sont représentés en figure 76. A noter que pour des soucis de lisibilité, seul le spectre de réflexion diffuse du composé obtenu à partir de 10 mmol de NH_4Cl ajouté pour chaque série d'échantillons (c'est-à-dire ZnO_2 , ZnO sous air et sous NH_3) est présenté, les autres échantillons présentant un profil similaire.

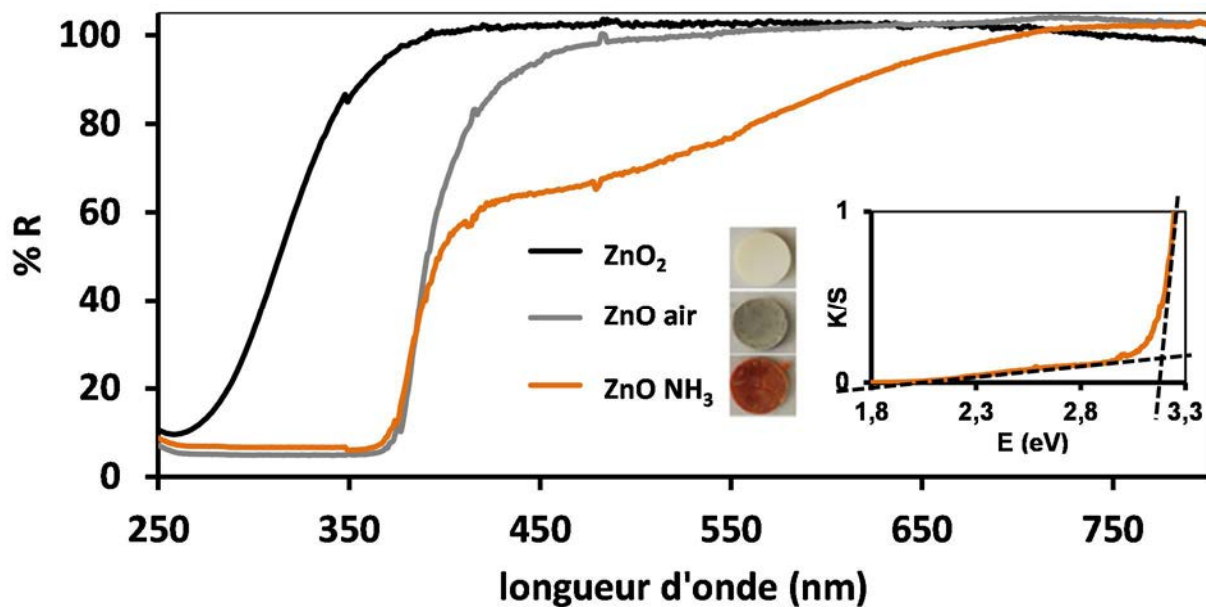


Figure 76: Spectres de réflexion diffuse enregistrés sur l'échantillon ZnO_2 (10 mmol) avant et après décomposition sous air et sous NH_3 à $250^\circ C$ avec les clichés des échantillons pastillés pour indiquer la couleur des poudres.

La figure présente, de manière similaire aux chapitres précédents, des spectres aux profils différents selon le type de composé. En effet, le précurseur possède un profil typique du ZnO_2 avec une absorption étendue aux alentours de 320 nm correspondant, après transformée de

Kubelka-Munk, à un gap optique aux alentours de 4,0 - 4,1 eV selon les échantillons (en accord avec les précurseurs blancs).

Après décomposition sous air, le spectre de $(\text{ZnO:N})_{\text{air}}$ en gris sur la figure 4, présente une absorption décalée vers les grandes longueurs d'onde aux alentours de 370 nm, correspondant à un gap optique de 3,1 eV, typique du composé ZnO [7,8]. De plus, aucune absorption dans le visible n'est observée. Cette absence de signal dans le visible ne signifie pas que le dopage sous forme d'impuretés NH_4^+ est inefficace (les dosages semblent indiquer une insertion d'azote). En effet, selon les calculs théoriques abordés précédemment, le dopage NH_4^+ conduirait à la création de niveaux peu profonds au-dessus de la BV conduisant à une très légère diminution du gap optique (conditions supposées favorables à la conductivité de type-p). Le matériau ainsi formé présenterait alors un aspect jaune voir blanc. A l'inverse, un dopage de ce matériau conduisant à une coloration rosâtre/saumonnée aurait tendance à indiquer l'insertion de niveaux trop profonds dans le band gap (pas favorable à la conductivité de type-p) comme dans le cas du matériau ZnO_2 recuit sous NH_3 . En effet pour $(\text{ZnO:N})_{\text{NH}_3}$, le spectre de réflexion diffuse est constitué de deux bords d'absorption différents : le premier vers 370 nm correspondant à l'oxyde de zinc et le second étalé de 400 à 700 nm relatif à l'insertion d'azote dans notre échantillon lors de la nitruration. Cette insertion d'azote induit donc une diminution du gap optique par le biais de l'insertion de niveaux discrets dans la bande interdite. Après transformé de Kubelka-Munk, ce second gap optique possède une valeur d'environ 2,0 eV à l'origine de la coloration orangée de notre matériau. A première vue, la décomposition sous air serait donc à privilégier.

3.3.3. Spectroscopie FTIR

Afin d'essayer de déterminer la forme de l'azote inséré dans les échantillons de ZnO, une étude par spectroscopie FTIR a été menée sur les $(\text{ZnO:N})_{\text{air}}$ et $(\text{ZnO:N})_{\text{NH}_3}$ provenant de la décomposition sous air et sous NH_3 de ZnO_2 . Les spectres enregistrés sous air et sous ammoniac sont présentés respectivement par la figure 77 et la figure 78.

Concernant les spectres obtenus à partir des échantillons issus de la décomposition sous air, ces derniers apparaissent très similaires entre eux avec la présence des bandes correspondant à la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau à environ 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} [9] ainsi que la bande caractéristique des modes de vibration de la liaison Zn-O en dessous de 600

cm^{-1} [10]. Lorsque l'on examine de plus près la région située entre 1500 et 1300 cm^{-1} , les échantillons avec 0 et 1 mmol de NH_4Cl ajouté présentent un faible signal caractéristique des groupements nitrates à 1383 cm^{-1} (probablement formés à partir de $\text{NH}_4^+ + \text{O}_2^{2-}$ qui sont issus de la décomposition de ZnO_2), ce dernier disparaît pour des quantités d'ajout en NH_4Cl plus importantes. Par contre, pour des ajouts en plus grandes quantités, un nouveau léger signal apparaît vers 1400 cm^{-1} qui semble parfaitement compatible avec le signal de la vibration de déformation des liaisons N-H des ions ammonium. En effet, la littérature consigne cette bande de vibration vers 1400 cm^{-1} [11–18] indiquant ainsi la probable insertion d'impuretés NH_4^+ dans nos matériaux.

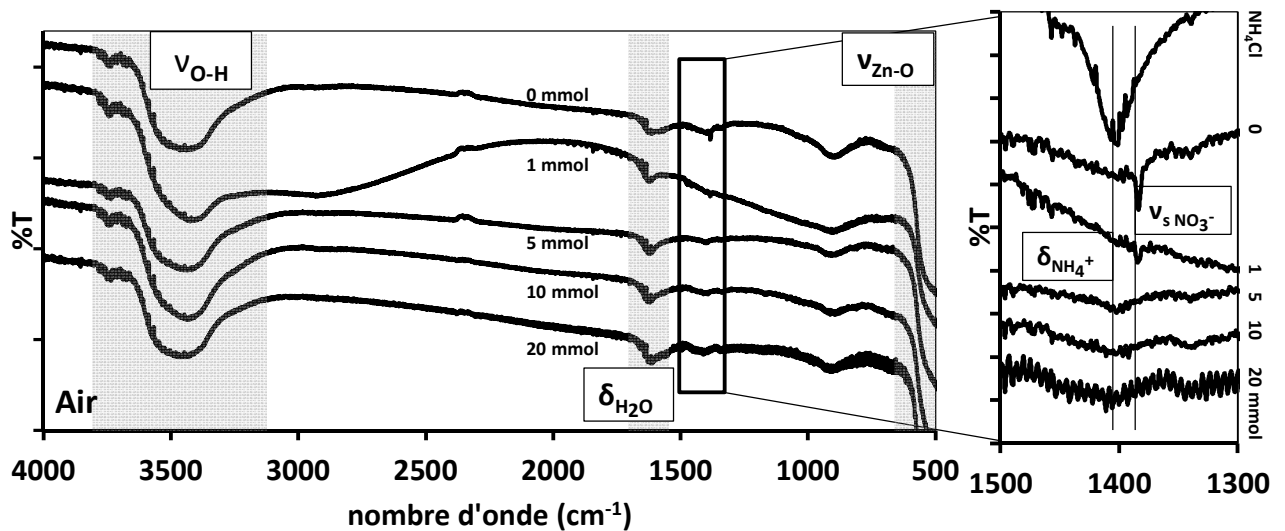


Figure 77: Spectres FTIR des échantillons $(\text{ZnO:N})_{\text{air}}$ obtenus sous air.

Les spectres FTIR des échantillons de ZnO_2 décomposés sous NH_3 présentés en figure 78 arborent les mêmes bandes de vibration relatives à Zn-O et aux liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées en surface. Cependant, lorsque l'on examine la région située entre 1500 et 1300 cm^{-1} , la bande caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison N-O des groupements nitrates est présente à 1383 cm^{-1} [19–21] confirmant ainsi la pollution par les groupements nitrates formés lors de la nitruration des précurseurs ZnO_2 , comme observé dans les études précédentes.

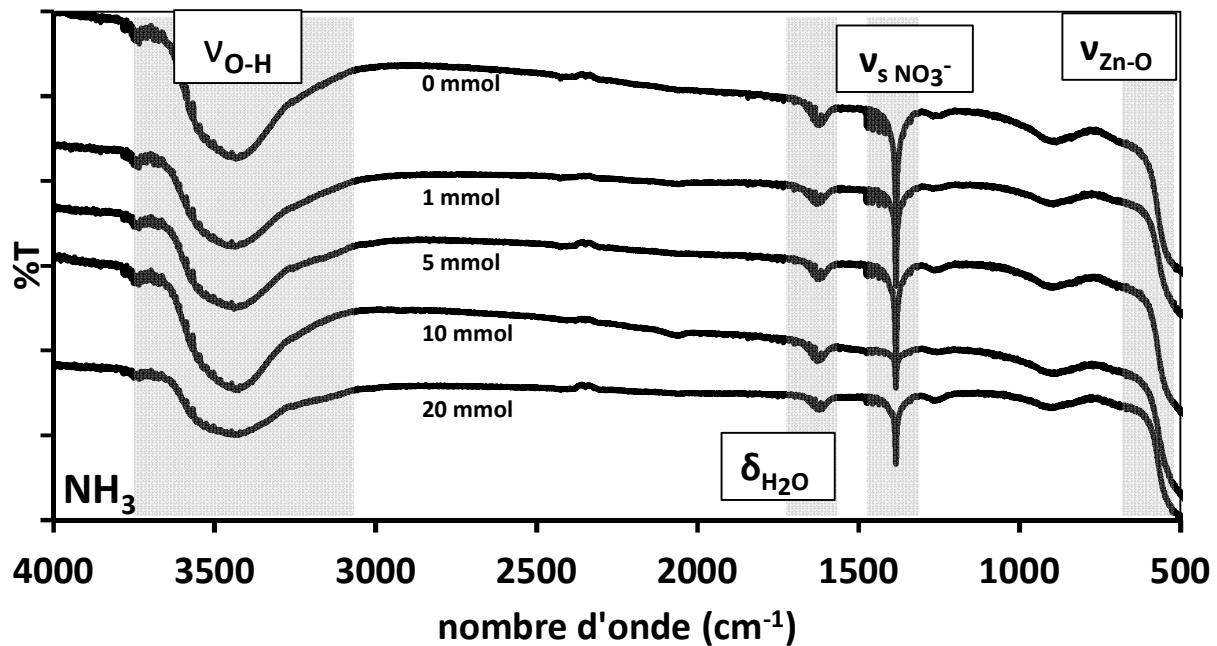


Figure 78: Spectres FTIR des échantillons $(\text{ZnO:N})_{\text{NH}_3}$ obtenus sous NH_3 .

3.4. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Enfin des échantillons sélectionnés au préalable ont été caractérisés par mesure d'impédance complexe afin de déterminer leur type de conductivité. Nous avons décidé de faire des mesures uniquement sur des échantillons issus de la décomposition de ZnO_2 sous air du fait que les échantillons obtenus sous NH_3 présentent de l'azote sous forme NO_3^- qui semble être contreproductif à la stabilisation de la conductivité de type-p (cf. chapitres précédents). Concernant les échantillons obtenus sous air, nous avons choisi de caractériser l'échantillon sans ajout de NH_4Cl et celui présentant la plus grande quantité, tout en restant pur en DRX, et présentant également une bande pouvant être attribuée à la présence d'ions NH_4^+ dans le composé (à savoir le ZnO:N (10 mmol)). Les mesures ont été réalisées par Adèle Renaud à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Les graphes Mott-Schottky sont représentés en figure 79.

Comme l'indique la figure 79, les échantillons présentent des graphes de Mott-Schottky avec une pente positive indiquant une conductivité de type-n des matériaux. Les potentiels de bandes plates associés à ces matériaux sont respectivement de -0,05 et -0,17 V pour ZnO:N 0 mmol et 10 mmol. Malgré la présence de lacunes de zinc, et à priori d'azote inséré dans le matériau sous forme de groupements NH_4^+ , cette association ne suffit pas à stabiliser la

conductivité de type-p, probablement à cause de la trop faible quantité de lacunes métalliques et d'azote introduit.

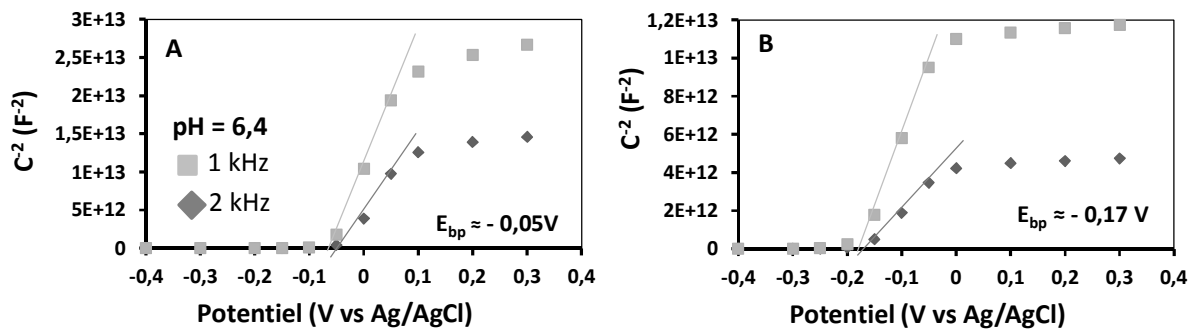


Figure 79: Graphes de Mott-Schottky de A) ZnO:N (0 mmol) sous air et B) ZnO:N (10 mmol) sous air.

4. Dopage par voie hydrothermale

4.1. Protocole expérimental

L'insertion d'azote dans l'oxyde de zinc a également été tentée par voie chimique en solution par synthèse hydrothermale. Du ZnO_2 , obtenu par précipitation à partir de $ZnCl_2$ (sigma aldrich > 98%) et de $NaOH$ (sigma aldrich > 98%) comme illustré précédemment (cf. chapitre 2), est utilisé comme précurseur. Ce composé est décomposé sous air à $250^\circ C$ pendant 30 minutes afin d'obtenir un $Zn_{1-x}O$ lacunaire en zinc qui va ensuite être placé en bombe hydrothermale en présence de NH_4OH ⁷ (32% m) pendant 4h jusqu'à $200^\circ C$.

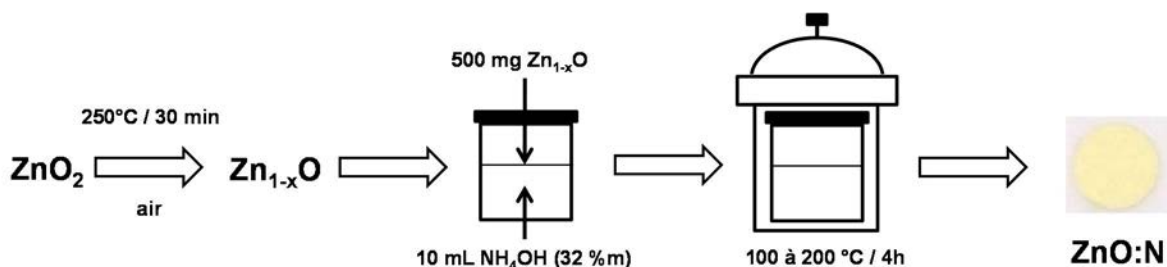


Figure 80: Protocole de synthèse de ZnO:N par voie hydrothermale.

⁷ A noter qu'en réalité, une solution de NH_4OH présente majoritairement des espèces NH_3 ($NH_4OH \rightarrow NH_3 + H_2O$) et une quantité minoritaire d'ions NH_4^+ et OH^- . Cela ne devrait cependant pas nuire à la stratégie de dopage utilisée ici car d'après les calculs théoriques, l'insertion d'azote se fait préférentiellement sous la forme de molécules NH_3 sur des sites lacunaires en Zn (qui évoluent en NH_4^+ après protonation par un H^+ voisin).

Le produit obtenu, après centrifugation, lavage et séchage, présente une légère coloration jaune comme le montre l'échantillon pastillé en figure 80.

4.2. Caractérisations structurales et morphologiques

4.2.1. Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases obtenues ainsi que leur état de cristallisation, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur les échantillons. Les diagrammes DRX enregistrés à partir des poudres sont représentés en figure 81 .

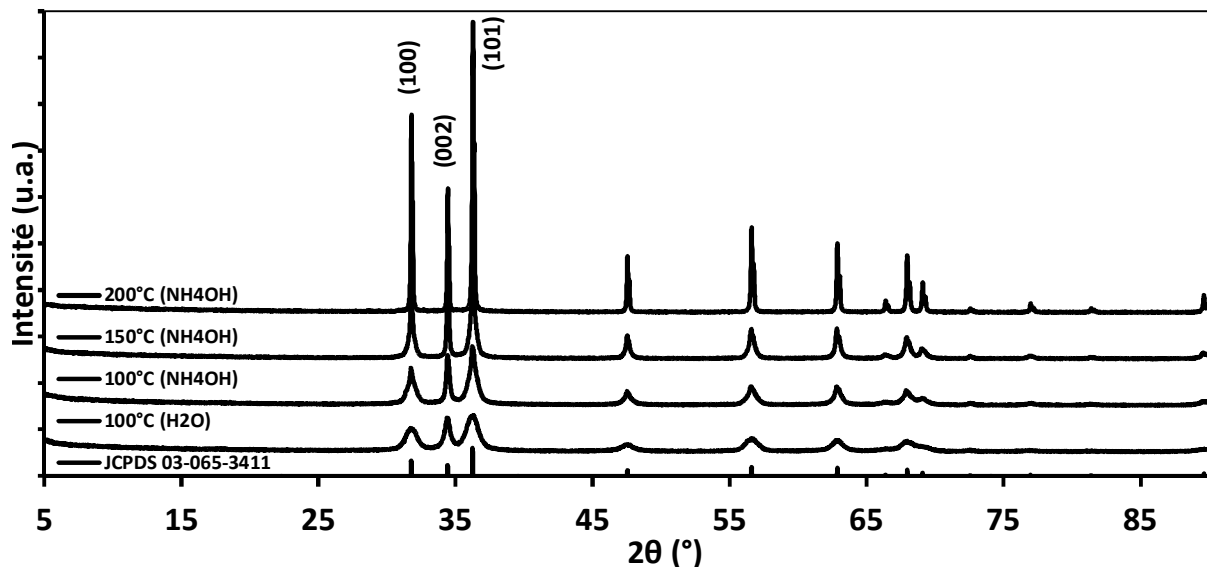


Figure 81: Diagrammes DRX des produits de synthèse obtenus par voie hydrothermale.

L'ensemble des diffractogrammes est parfaitement indexé dans la structure wurtzite de ZnO (fiche JCPDS 03-065-3411) avec cependant un phénomène d'anisotropie de taille des cristallites qui tend à disparaître avec l'augmentation de la température de synthèse. En effet, contrairement à un ZnO wurtzite isotrope classique, (dont les intensités des pics de diffraction sont représentées en bas de la figure 81) l'échantillon de ZnO préparé dans l'eau présente un diagramme DRX avec le pic de diffraction (002) apparaît plus intense et moins large que les pics de diffraction (100) et (101). Ceci laisse suggérer une croissance plus importante des cristallites selon l'axe c dans ZnO. Les nanoparticules de ZnO préparées dans l'eau semblent

donc former des bâtonnets d'une dimension de 7 x 15 nm après affinement de profil par la méthode Le Bail (figure 82).

Tableau 24: Calculs de la taille des cristallites et des paramètres de maille des différents échantillons obtenus par voie hydrothermale.

Échantillons	Tailles cristallites (nm)	Paramètres de maille (Å)	Maille élémentaire	Groupe d'espace
100°C (H ₂ O)	7 x 15	a = 3,2516 (3) c = 5,2106 (5)	Hexagonale	P6 ₃ mc
100°C	11 x 32	a = 3,2515 (1) c = 5,2078 (3)		
150°C	20 x 69	a = 3,2516 (1) c = 5,2085 (2)		
200°C	236	a = 3,2498 (1) c = 5,2066 (1)		

Même constat pour la synthèse effectuée à 100°C dans une solution de NH₄OH avec la présence d'une croissance anisotrope de nos particules. Cependant ce phénomène tend à disparaître lorsque la température augmente à 200 °C. En effet, le phénomène d'anisotropie disparaît (avec des intensités des pics de diffraction correspondantes à celles de la fiche JCPDS 03-065-3411) probablement dû à la très grande taille des cristallites. Le diagramme DRX du composé obtenu dans NH₄OH à 100 °C présente une largeur de pics à mi-hauteur plus faible que dans le cas du diagramme du ZnO préparé dans l'eau laissant ainsi suggérer des tailles des cristallites plus importantes, comme le confirme les valeurs calculées à partir des affinements présentés dans le tableau (taille des cristallites avoisinant les 25 nm). L'augmentation de la température de synthèse conduit à une diminution de la largeur des pics de diffraction en accord avec l'augmentation de la taille calculée des cristallites (tableau 24).

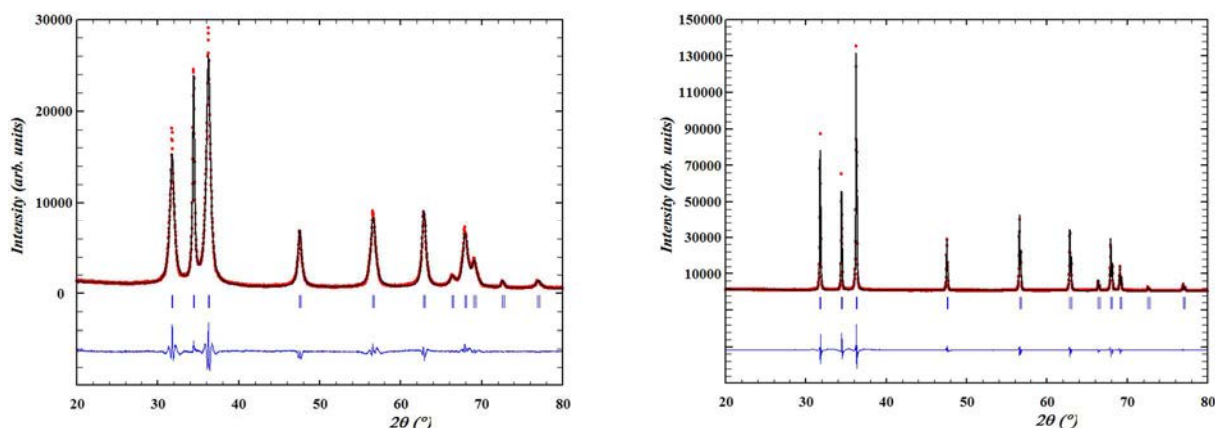


Figure 82: Affinements de profil par la méthode Le Bail réalisés à partir de diagrammes DRX issus de l'échantillon préparé dans NH₄OH à : 100°C (à gauche), 200°C (à droite).

4.2.2. Analyses MEB

Une analyse par microscopie électronique a été réalisée afin d'étudier la morphologie de nos échantillons. La figure 83 présente les clichés MEB des matériaux préparés par voie hydrothermale dans NH_4OH à 100, 150 et 200 °C. Ces clichés confirment l'hypothèse selon laquelle les échantillons cristallisent sous la forme de bâtonnets, présentant une forme hexagonale. De plus, les clichés avec le plus gros grossissement indiquent la présence de deux populations différentes dans les échantillons. En effet, ceux-ci présentent des bâtonnets de plusieurs micromètres de longueur pour quelques centaines de nanomètres de diamètre ainsi que des nano-bâtonnets de plus faibles dimensions (quelques dizaines de nanomètres de long et d'une dizaine de nanomètre de diamètre). Il semblerait que les échantillons à 100 et 150 °C présentent une plus forte population de nanocristaux que dans le cas de l'échantillon à 200 °C, ce qui pourrait ainsi expliquer la différence de profil DRX entre ces échantillons. Cette seconde population est en accord avec les calculs de tailles de cristallites présentés précédemment. Le fait d'avoir deux populations de bâtonnets différents pourrait expliquer les difficultés rencontrées sur les intensités lors des affinements de profils (figure 82). En effet, il semblerait que les diffractogrammes correspondent plus à un recouvrement de deux populations différentes, une de grande taille des cristallites et l'autre de plus petite taille.

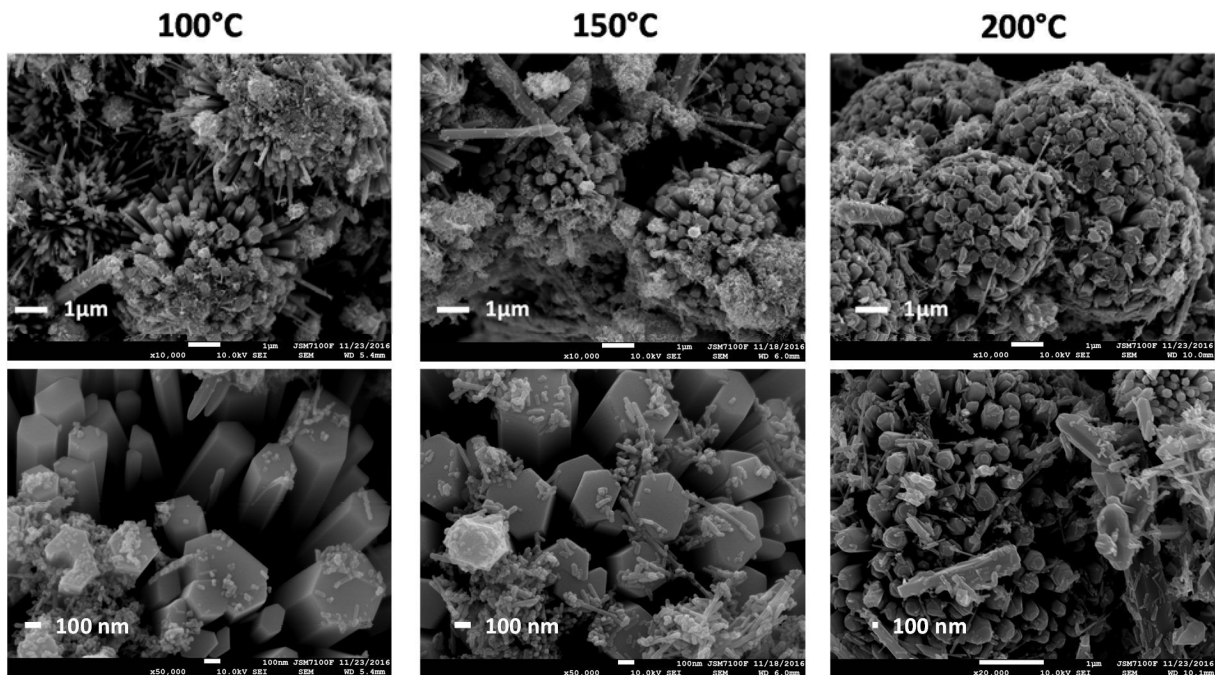


Figure 83: Clichés MEB des échantillons préparés par voie hydrothermale dans NH_4OH à différentes températures.

4.2.3. Mesures de densité et de surface spécifique

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par mesures de surface spécifique (S_{BET}) et de densité afin de calculer le taux de lacunes métalliques. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 25.

Tableau 25: Récapitulatif des valeurs de surfaces spécifiques, densités et des taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par voie hydrothermale.

Échantillons	S_{BET} (m^2/g)	Densité	V _{aff} (Å)	Taux de lacune Zn (x)
100 °C (H ₂ O)	37	5,4	47,711 (7)	0,06
100 °C (NH ₄ OH)	60	5,5	47,681 (3)	0,04
150 °C (NH ₄ OH)	29	5,8	47,690 (2)	0
200 °C (NH ₄ OH)	3	6,0	47,620 (1)	0
Densité théorique : ZnO = 5,7 [6]				

Les surfaces spécifiques révèlent que le composé préparé à 100°C dans l'eau présente une surface spécifique quasiment deux fois plus faible que son homologue préparé dans NH₄OH à la même température (37 contre 60 m^2/g). Quand la température de synthèse augmente dans NH₄OH, la surface spécifique diminue jusqu'à 3 m^2/g à 200°C due à la forte augmentation de la taille des particules.

Les mesures de densité réalisées sur les échantillons présentent des valeurs légèrement en dessous de la densité théorique du ZnO stœchiométrique pour les échantillons préparés à 100°C dans l'eau et NH₄OH. Ces densités plus faibles indiquent la présence de lacunes de zinc dans ces composés et conduisent après calculs à des formulations Zn_{0,94}O et Zn_{0,96}O pour les composés synthétisés respectivement dans l'eau et dans NH₄OH. A noter que cette voie de synthèse conduit à une quantité plus faible de lacunes en zinc comparée aux études précédentes. Pour une température égale ou supérieure à 150 °C, les composés présentent des densités proches de la densité théorique de ZnO correspondant à des composés non lacunaires en zinc, en accord avec des taux en oxygène proches de ZnO stœchiométrique (tableau 26). Ceci semble en accord avec les clichés MEB, l'échantillon préparé à 200 °C présentant majoritairement des bâtonnets de grandes dimensions qui peuvent être assimilés à du ZnO massif (plutôt que nanoparticulaire) de densité proche du ZnO stœchiométrique.

4.3. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote

4.3.1. Dosages élémentaires

La composition chimique des matériaux a été étudiée par dosage élémentaire O/N dans le but de mettre en évidence l'insertion d'azote dans nos composés. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 26.

Tableau 26: Résultats des dosages élémentaires effectués sur les échantillons par voie hydrothermale ainsi que les valeurs de gap(s) optique(s) associés aux matériaux.

Échantillons	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
100 °C (H ₂ O)	20,2	Pas d'azote	3,15
100 °C (NH ₄ OH)	20,7	0,13	3,10 2,6
150 °C (NH ₄ OH)	19,8	0,14	3,15 2,4
200 °C (NH ₄ OH)	19,4	0,11	3,17 2,4
% O théorique: ZnO = 19,6			

Ce tableau présente des taux en oxygène légèrement supérieurs à 20 % massique en oxygène dans le cas des échantillons préparés à 100 °C. Cette légère sur-stœchiométrie est de plus en accord avec les taux de lacunes en zinc calculés. Pour les échantillons traités à 150 et 200 °C, les taux sont proches de la stœchiométrie dans ZnO, ce qui semble en accord avec observations précédentes. Concernant les pourcentages massiques en azote, l'échantillon préparé dans l'eau à 100°C présente un taux d'azote très inférieur à 0,1 % (limite de détection de l'appareillage). Nous pouvons donc considérer comme attendu que cet échantillon ne présente pas d'azote dans sa structure. Pour les échantillons préparés dans NH₄OH à 100 et 150 °C, ces derniers présentent des pourcentages massiques en azote aux alentours de 0,15 % massique, confirmant ainsi le léger dopage à l'azote. A 200°C, ce taux en azote semble légèrement diminuer ce qui pourrait être dû au fait que cet échantillon est beaucoup plus cristallisé que ces homologues rendant ainsi le dopage moins efficace (cf. études précédentes).

4.3.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

L'influence de la température et de la nature de la solution utilisée lors de la synthèse par voie hydrothermale sur les propriétés d'absorption a été étudiée par spectroscopie UV-vis en

réflexion diffuse. Les résultats obtenus sont représentés en figure 84, avec des spectres d'absorption différents en fonction de la nature de la solution. En effet, la synthèse effectuée dans une solution d'eau distillée présente une seule absorption caractéristique du ZnO dans l'ultraviolet vers 380 nm correspondant à un gap optique de 3,1 – 3,2 eV, ce qui conduit à un matériau blanc comme le montre le cliché de l'échantillon pastillé (figure 84). Cependant, la même synthèse effectuée dans une solution de NH_4OH conduit à un échantillon légèrement coloré qui présente un deuxième bord d'absorption étalé dans le visible (entre 400 et 600 nm) attribué à l'insertion de défauts azotés dans ZnO:N , en accord avec les résultats des dosages élémentaires. Le gap optique calculé est de 2,6 eV, en accord avec la coloration jaune pâle de l'échantillon. Après augmentation de la température de synthèse, aucune différence significative n'est observée concernant le profil des spectres d'absorption, à part une légère diminution du gap optique à 2,4 eV pouvant ainsi expliquer le changement de coloration du jaune pâle vers l'orange pâle pour les échantillons préparés à 150 et 200°C.

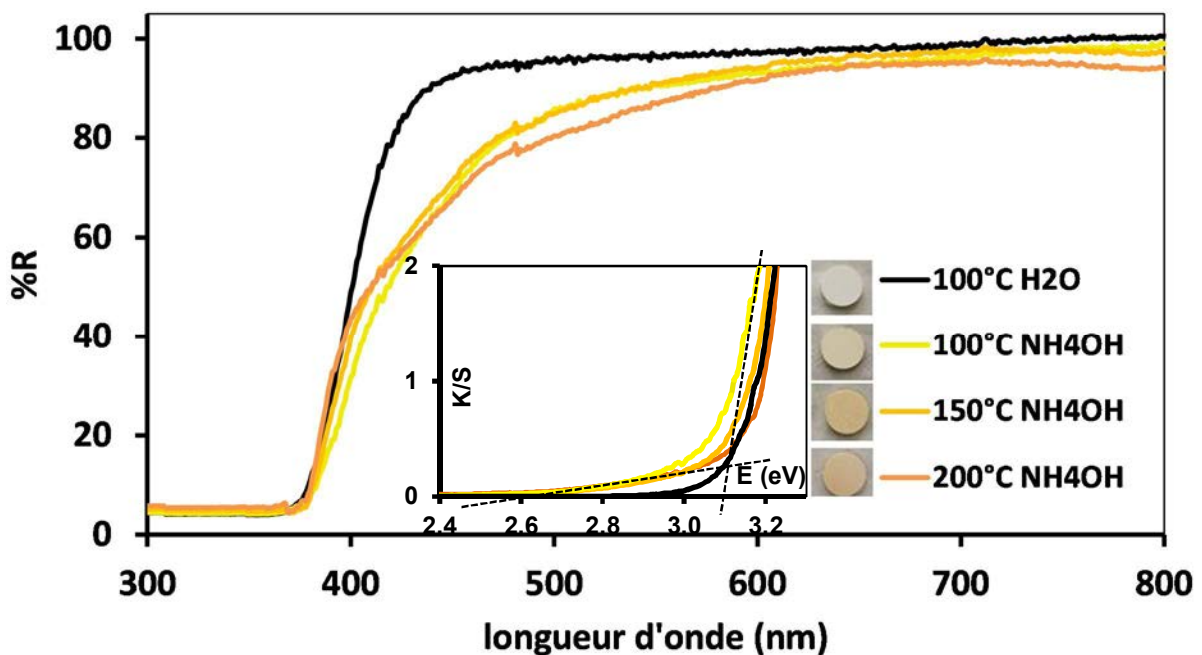


Figure 84: Spectres de réflexion diffuse et transformés de Kubelka-Munk présentant la détermination des gaps optiques (cas de l'échantillon 100°C dans NH_4OH).

4.3.3. Spectroscopie FTIR

Une étude par spectroscopie FTIR a été menée sur les précurseurs ZnO_2 et Zn_{1-x}O ainsi que sur les produits de synthèse par voie hydrothermale dont les spectres sont représentés dans la figure 85.

Cette figure présente pour les précurseurs ZnO_2 et Zn_{1-x}O des spectres FTIR similaires à ceux présentés dans le chapitre 2 avec la présence des deux bandes qui correspondent à la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau à environ 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} ainsi que la bande caractéristique des modes de vibration de la liaison Zn-O entre 400 et 600 cm^{-1} avec une largeur de bande plus importante pour les échantillons de ZnO. On note également la présence dans le précurseur ZnO_2 des bandes de vibration à 840 , 1040 , 1350 et 1450 cm^{-1} pouvant être attribuées aux liaisons O-O des paires peroxydes [22–24].

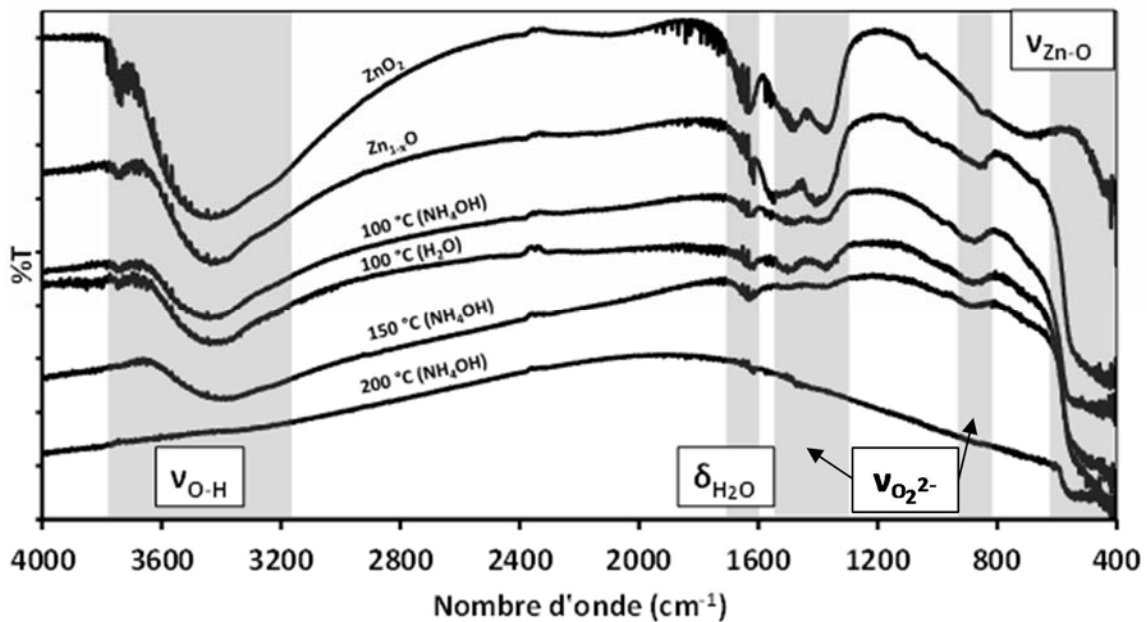


Figure 85: Etude par spectroscopie FTIR réalisée sur les précurseurs ainsi que sur les produits de synthèse par voie hydrothermale à différentes températures dans NH_4OH et H_2O à 100°C .

Le composé Zn_{1-x}O présente un spectre similaire dans la zone comprise entre 1600 et 1200 cm^{-1} que nous avons corrélé à la présence de groupements O_2^{2-} résiduels dans le ZnO. Concernant le ZnO obtenu après synthèse dans l'eau à 100°C , le spectre associé à cet échantillon est similaire à celui du Zn_{1-x}O alors que son homologue, traité à 100°C dans NH_4OH , présente dans la zone entre 1200 et 1600 cm^{-1} une bande large et peu intense due à la contribution de plusieurs bandes. Lorsque la température de synthèse augmente, les bandes de vibration s'atténuent jusqu'à totalement disparaître à 200°C . A ce stade, il s'avère impossible de conclure sur la présence ou non d'azote sous forme d'ions NH_4^+ même si le composé synthétisé à 100°C dans NH_4OH pourrait présenter la bande de vibration caractéristique des liaisons N-H vers 1400 cm^{-1} .

4.4. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Malgré l'incertitude concernant la forme de l'azote inséré, l'échantillon préparé dans NH_4OH à 100°C présente à la fois la présence de lacunes de zinc et d'azote dans sa structure. Des mesures d'impédance complexe ont alors été réalisées sur cet échantillon ainsi que sur les autres composants de cette étude afin de déterminer le type de conductivité de ces derniers. Les mesures ont été réalisées par Adèle Renaud à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Les graphes de Mott-Schottky sont présentés dans la figure 86.

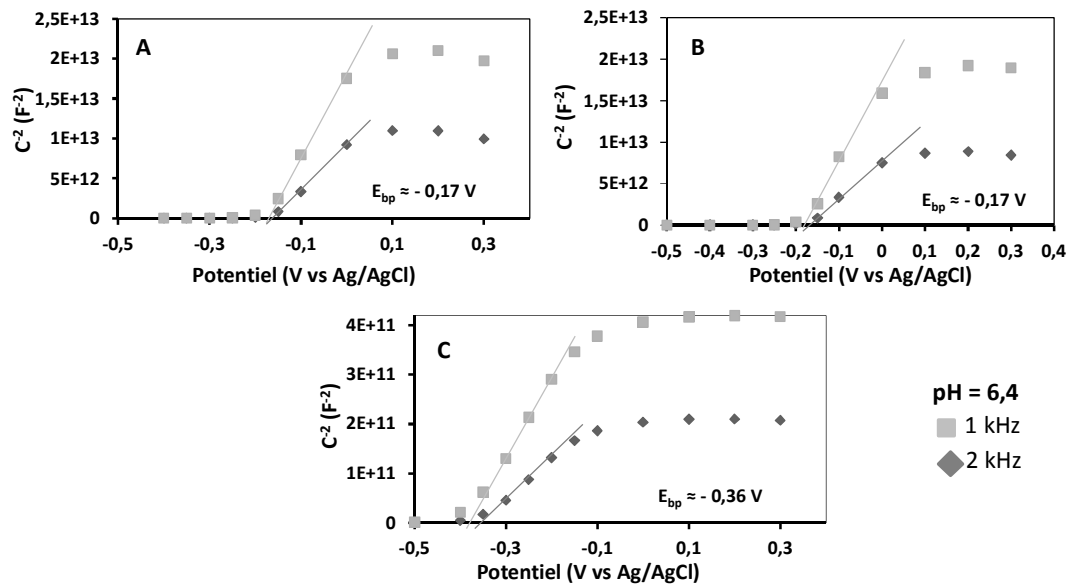


Figure 86: Graphes de Mott-Schottky de ZnO:N obtenu par voie hydrothermale dans NH_4OH à A) 100°C , B) 150°C et C) 200°C .

Les graphes de Mott-Schottky indiquent pour tous les échantillons des pentes positives indiquant une conductivité de type-n de nos matériaux. Les potentiels de bandes plates associés sont de $-0,17\text{ eV}$ pour les échantillons synthétisés à 100 et 150°C et de $-0,36\text{ eV}$ pour l'échantillon préparé à 200°C . Le fait que la voie hydrothermale conduise à la formation d'échantillons très bien cristallisés (notamment à 200°C où la population de nanocristaux en forme de bâtonnets semble plus faible qu'à 100 et 150°C) pourrait expliquer la diminution du potentiel de bandes plates vers des valeurs plus négatives et ainsi favoriser la conductivité de type-n. Cependant, nous avons constaté pendant l'étape de frittage que nos pastilles avaient changé de couleur, cette dernière passant du jaune à l'orange, dans le cas de l'échantillon

synthétisé à 100°C dans NH₄OH. Nous avons donc décidé d'étudier plus en profondeur ce phénomène en effectuant des recuits à différentes températures de cet échantillon.

5. Etude de l'influence de la température de recuit des matériaux

Pour cette étude, du ZnO:N obtenu par voie hydrothermale à 100°C en suivant le protocole opératoire présenté en figure 80 a été recuit sous air de 100°C à 400°C pendant 30 min.

5.1. Caractérisations structurales et morphologiques

5.1.1. Diffraction des rayons X

Après recuit sous air à différentes températures, l'évolution des diagrammes DRX enregistrés à partir des poudres de ZnO est représentée en figure 87.

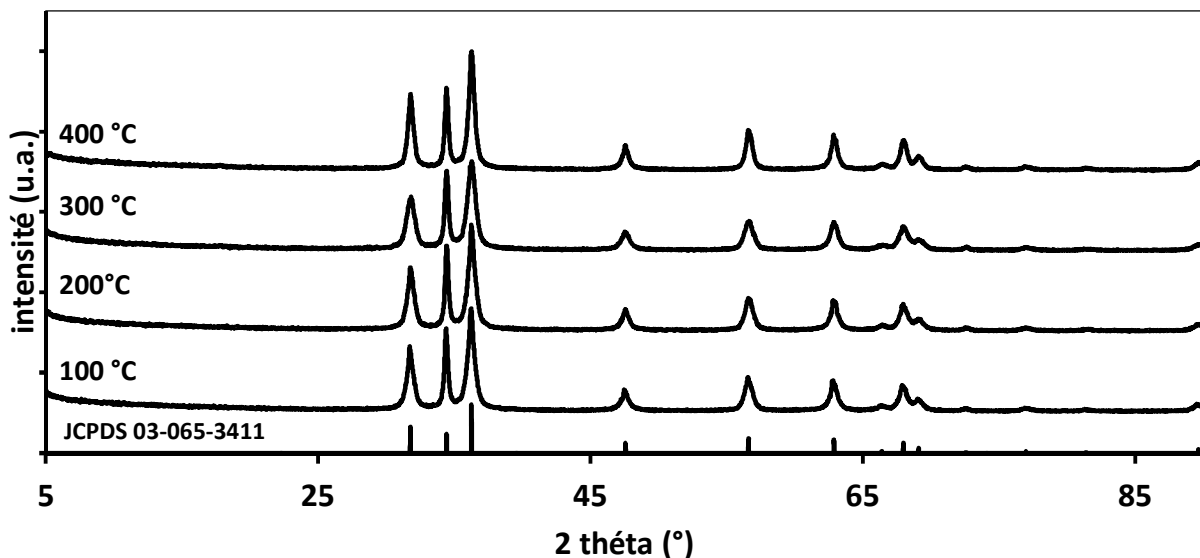


Figure 87: Diagrammes DRX des produits de synthèse obtenus par voie hydrothermale et recuits sous air à différentes températures.

Cette figure présente des diagrammes DRX possédant un profil similaire à tous les échantillons quelle que soit la température de recuit. Sans surprise, ces derniers sont parfaitement indexés dans la structure wurtzite de ZnO (fiche JCPDS 03-045-3411) avec le phénomène d'anisotropie de taille des cristallites discuté précédemment, présent pour tous les échantillons. Les dimensions moyennes des cristallites calculées par affinement selon la

méthode Le Bail indiquent la présence de cristallites mesurant approximativement 10-15 x 30 nm, dont la taille ne semble pas affectée par l'augmentation de la température de recuit (tableau 27).

Tableau 27: Récapitulatif des tailles des cristallites et des paramètres de maille des différents échantillons obtenus par voie hydrothermale puis traités sous air à différentes températures.

Échantillons	Tailles cristallites (nm)	Paramètres de maille (Å)	Maille élémentaire	Groupe d'espace
100°C	11 x 32	a = 3,2515 (1) c = 5,2078 (3)	Hexagonale	P6 ₃ mc
200°C	11 x 27	a = 3,2507 (1) c = 5,2083 (3)		
300°C	10 x 26	a = 3,2506 (2) c = 5,2086 (3)		
400°C	15 x 26	a = 3,2503 (1) c = 5,2091 (3)		

5.1.2. Mesures de densité et de surface spécifique

Les surfaces spécifiques mesurées sur les différents échantillons (tableau 28) révèlent que le composé recuit à 100°C présente une surface spécifique deux fois plus grande que son homologue recuit à 200°C (respectivement 62 contre 31 m²/g). Ensuite, l'augmentation de la température de recuit diminue légèrement les valeurs de surface spécifique jusqu'à 25 m²/g à 400°C. Cependant, ces valeurs relativement proches de S_{BET} sont en accord avec la faible variation de la taille des cristallites calculée.

Tableau 28: Récapitulatif des valeurs de surfaces spécifiques, densités et des taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par voie hydrothermale et recuites sous air à différentes températures.

Échantillons	S _{BET} (m ² /g)	Densité	V _{aff} (Å)	Taux de lacune Zn (x)
Zn _{1-x} O	68	4,9	47,78	0,16
100 °C	62	5,5	47,681 (3)	0,04
200 °C	31	5,6	47,663 (4)	0,02
300 °C	28	5,6	47,664 (4)	0,02
400 °C	25	6,0	47,659 (4)	0

Densité théorique : ZnO = 5,7 [6]

Les mesures de densité réalisées sur les échantillons après synthèse par voie hydrothermale présentent des valeurs de densité proches de la densité théorique pour du ZnO stoechiométrique. Comparés au précurseur Zn_{1-x}O, les échantillons traités sous air de 100 à 300°C présentent des densités supérieures au précurseur de départ (d = 5,5 - 5,6 contre 4,9) qui sembleraient indiquer une diminution du taux de lacunes métalliques dans les

échantillons, et conduiraient après calculs à des formulations $Zn_{0,96}O$ et $Zn_{0,98}O$ (tableau 29). A 400°C, l'échantillon possède une densité proche de celle du matériau de référence indiquant ainsi une composition proche de la stœchiométrie et l'absence de déficit en zinc.

5.2. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote

5.2.1. Dosages élémentaires

La composition chimique des échantillons a été déterminée par dosages élémentaires O/N à l'aide de la méthode LECO. Les résultats sont consignés dans le tableau 29.

Tableau 29: Résultats des dosages élémentaires effectués sur les échantillons par voie hydrothermale puis recuits sous air à différentes températures ainsi que les valeurs de gap(s) optique(s) associées aux matériaux.

Échantillons	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)	Gaps optiques (eV)	
100 °C	21,9	0,13	3,10	2,6
200 °C	21,6	0,10	3,10	2,2
300 °C	21,8	0,10	3,11	2,0
400 °C	21,1	0,10	3,11	1,9
% O théorique: ZnO = 19,6				

Ce tableau présente des pourcentages massiques en azote similaires pour tous les échantillons avec un taux d'azote inférieur avoisinant les 0,1 %. Ces pourcentages massiques en azote sont très légèrement supérieurs à la limite de détection de l'appareil. Le recuit sous air ne permet donc pas l'élimination de l'azote, semblant ainsi confirmer que ce dernier est bien piégé dans la structure du matériau. Concernant les pourcentages massiques en oxygène, ces derniers sont quasiment similaires à tous les échantillons et sont légèrement supérieurs au taux théorique dans le ZnO stœchiométrique. Cette légère sur-stœchiométrie est en accord avec le caractère légèrement déficitaire en zinc de nos échantillons mis en évidence dans la partie précédente. Le phénomène d'hydratation en surface des échantillons pourrait également influencer les taux mesurés.

5.2.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

L'influence de la température de recuit des échantillons sur leurs propriétés d'absorption a été étudiée par spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 88.

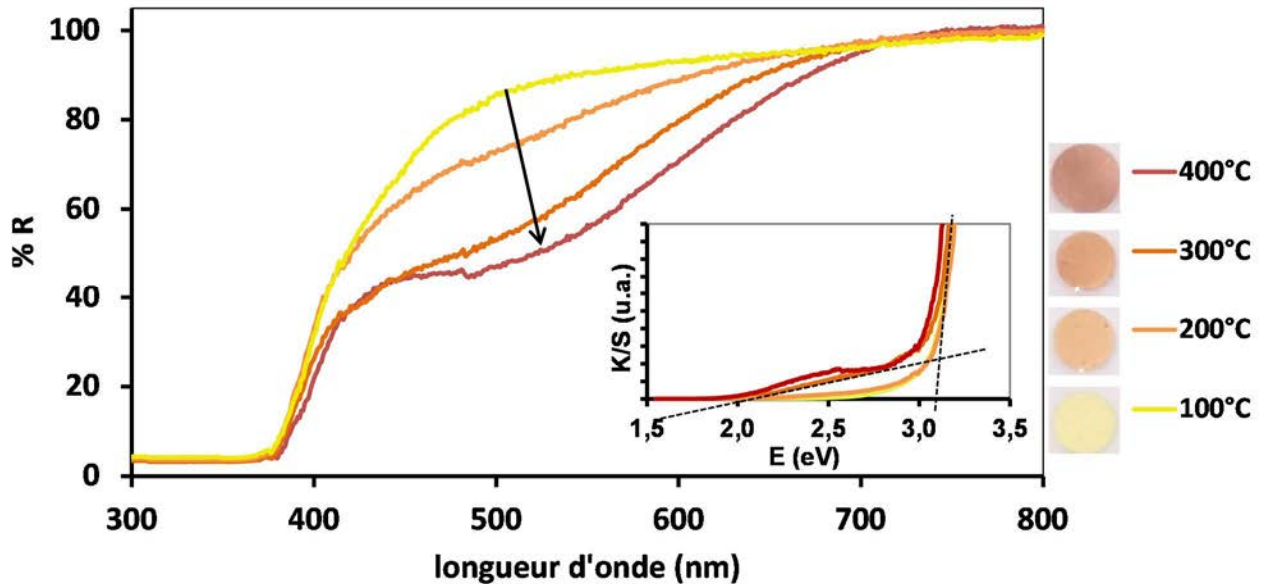


Figure 88: Spectres de réflexion diffuse avec les clichés des échantillons pastillés pour indiquer la couleur des poudres ainsi que les graphes de Kubelka-Munk présentant la détermination graphique des gaps optiques pour l'échantillon recuit à 300°C.

Cette figure présente pour tous les échantillons un spectre d'absorption à deux composantes. La première absorption dans l'ultraviolet (aux alentours de 380 nm) est relative à ZnO ce qui correspond à un gap optique de 3,1 eV. La seconde absorption étalée dans le visible est quant à elle attribuée à l'insertion d'azote dans le matériau. Cependant, l'influence de la température de recuit apparaît clairement sur le profil des spectres. En effet, lorsque la température de recuit augmente, la bande d'absorption dans le visible s'intensifie et s'étale de plus en plus loin dans le visible provoquant ainsi un changement de la valeur du second gap optique et par conséquent la coloration de nos matériaux. Le tableau 29 regroupe les valeurs du second gap optique pour tous les échantillons. L'échantillon recuit à 100°C présente un second gap optique de l'ordre de 2,6 eV en accord avec la coloration jaune pâle. Après augmentation de la température de recuit, la valeur du gap optique diminue ce qui provoque un changement de coloration des poudres qui vire vers le marron à 400°C ($E_g = 1,9$ eV).

Même si ces résultats ne permettent pas de conclure de façon formelle sur l'origine du changement de coloration, l'évolution de l'absorption, alors que le taux d'azote inséré ne change pas, tout comme la taille des cristallites et les valeurs de surface spécifique, semblerait indiquer une évolution du type de défaut dans nos matériaux. En effet, l'origine de la coloration jaune pourrait être associée à des défauts du type NH_4^+ (comme nous allons le voir par la suite par le biais des mesures FTIR et XPS). La présence de ce type d'impureté dans nos matériaux pourrait induire la présence de niveaux accepteurs peu profonds diminuant ainsi légèrement le gap optique et conduisant alors à une coloration jaune de nos poudres. De même, une coloration orangée serait plutôt associée à la présence de défaut du type NH_x (groupements amines avec l'azote possédant au minimum un doublet d'électrons susceptible de former une liaison Métal-N). La présence de ce type de défaut pourrait induire des niveaux accepteurs plus profonds et ainsi diminuer plus fortement le gap optique et ainsi conduire à des poudres présentant une coloration orangée.

5.2.3. Spectroscopie FTIR

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par spectroscopie FTIR afin de détecter la présence de groupements azotés nous permettant de conclure sous quelle forme l'azote est inséré dans nos matériaux. Les résultats sont représentés en figure 89.

Les spectres IR obtenus sont assez similaires entre eux avec la présence des bandes de vibration vers 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements O-H des molécules d'eau adsorbées en surface et par la pastille de KBr durant les mesures. Sans surprise, la bande de vibration de la liaison Zn-O est présente en dessous de 600 cm^{-1} . Enfin, vers 1350 cm^{-1} et 840 cm^{-1} , l'échantillon non recuit présente, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, des bandes résiduelles attribuées aux liaisons O-O des paires peroxydes. Ces bandes tendent à disparaître avec l'augmentation de la température de recuit correspondant à leur élimination. Cependant, après recuit une nouvelle bande légèrement décalée vers les grands nombres d'onde (1400 cm^{-1}) fait son apparition et semble parfaitement correspondre à la bande de vibration caractéristique du groupement ammonium NH_4^+ . La littérature référence à plusieurs reprises la présence de la bande de déformation des liaisons N-H de l'ion ammonium entre 1400 et 1450 cm^{-1} . De plus, cette bande semble également diminuer avec l'augmentation de la

température de recuit, ce qui semblerait indiquer un dopage sous forme NH_4^+ à 100°C et une évolution de ces défauts sous forme NH_x quand la température de recuit augmente, associé au changement de coloration.

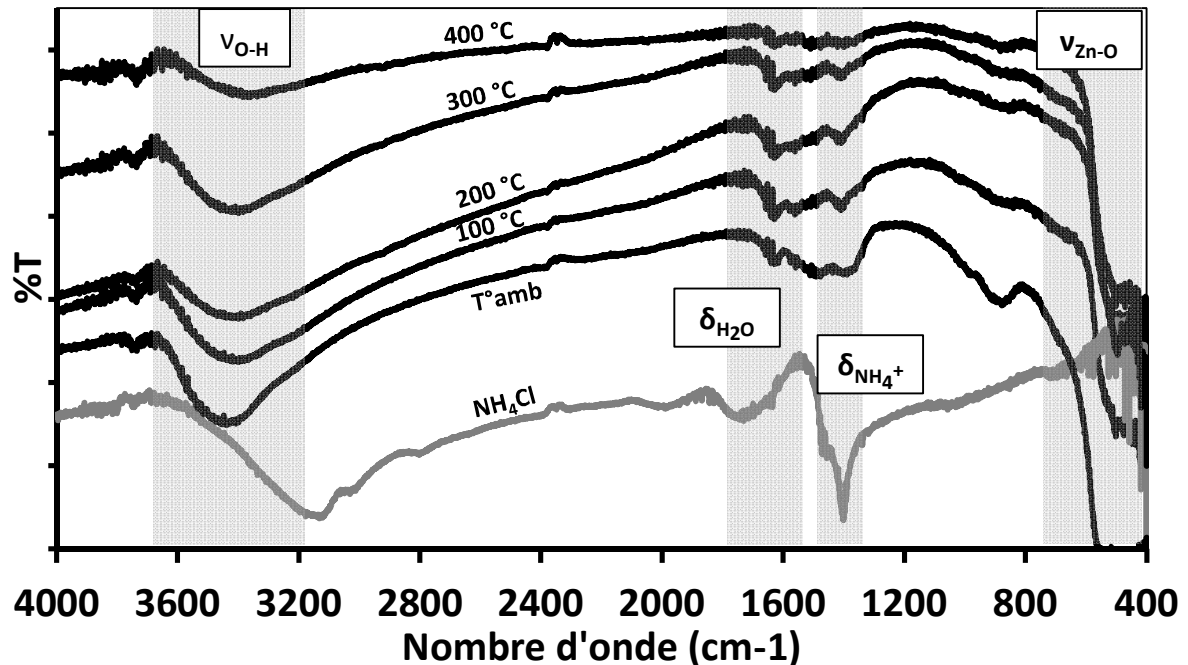


Figure 89: Etude par spectroscopie FTIR réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures ainsi que le spectre de NH_4Cl .

5.2.4. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'insertion d'azote a également été étudiée par XPS sur les échantillons afin de confirmer la présence de l'azote sous forme de groupements ammonium (ou tout du moins sous la forme de groupements NH_x). Les mesures ont été réalisées pour l'état $\text{N}1s$ dans la gamme d'énergie comprise entre 396 et 404 eV. Ces mesures XPS ont été réalisées à l'IMN de Nantes par Jonathan Hamon. Les résultats sont présentés en figure 90.

Les spectres XPS présentent pour tous les échantillons un léger signal de l'azote confirmant ainsi sans ambiguïté l'insertion d'azote dans nos échantillons (du moins en surface, ces analyses XPS ne nous donnent pas d'informations relatives à l'insertion dans le cœur de nos particules). La faiblesse des signaux est probablement due à la faible quantité d'azote en surface. Excepté pour l'échantillon recuit à 100°C , le pic de l'azote $\text{N}1s$ présente deux signaux distinctifs après déconvolution (résultats différents de ceux présentés dans le chapitre 3 qui mettaient en évidence la présence d'un seul pic). Le premier signal, aux alentours de

398 eV, est attribué à la liaison Zn-N alors que le second vers 400 eV est attribué à la liaison N-H [20–24], ce qui semble confirmer les observations en spectroscopie IR concernant l'insertion d'azote dans notre matériau sous forme de groupements NH_x .

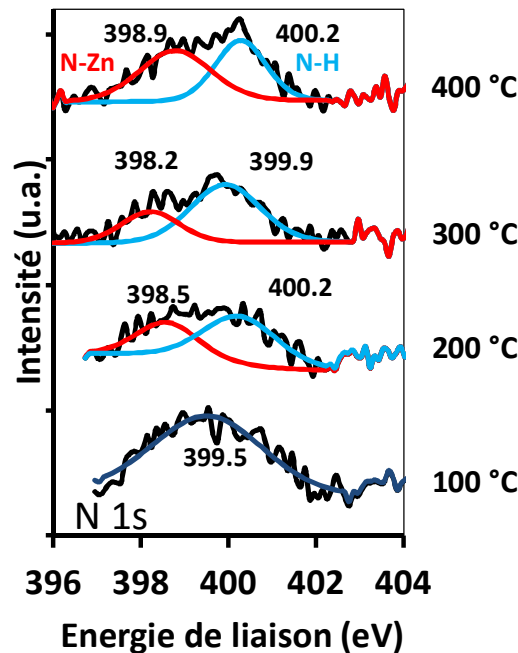


Figure 90: Spectres XPS N1s des échantillons traités sous air à différentes températures.

Enfin lorsque l'on regarde les spectres XPS de plus près, il semblerait que la bande associée aux liaisons N-H ressorte de plus en plus en fonction de l'augmentation de la température de recuit, ce qui va dans le sens d'une évolution des défauts présents dans nos composés. Cette évolution pourrait hypothétiquement correspondre au passage de groupements NH_4^+ présents à basses températures et situés plus en profondeur dans le matériau (en lieu et place de V_{Zn}), à des groupements aminés de type NH_x plus en surface. Ceci semblerait de plus être en accord avec les mesures de spectroscopie UV-visible, où l'on passe d'un matériau jaune à un matériau présentant une coloration orangée / saumonée plus en accord avec les études précédentes (cf. chapitre 2 et 3) dans lesquelles nous avons mis en évidence l'azote sous forme NH_x . Ceci serait également en accord avec l'étude FTIR (figure 89) dans laquelle la bande associée à NH_4^+ semble disparaître lorsque la température augmente. La modification du type de défaut pourrait au final avoir un impact sur la structure électronique et par conséquent, sur les propriétés optiques de nos matériaux.

5.2.5. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Les matériaux ZnO légèrement dopés azote ont enfin été caractérisés par mesure d'impédance complexe afin de déterminer leur type de conductivité. Les mesures ont été réalisées par Tengfei Jiang, chercheur contractuel à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, sur l'échantillon avant recuit et recuit à 200, 300 et 400 °C. A noter que la préparation des pastilles nécessite une étape de frittage à ≈ 250 °C, l'échantillon à 100 °C n'a pas été mesuré car celui-ci pourrait évoluer. Les graphes de Mott-Schottky sont représentés figure 91.

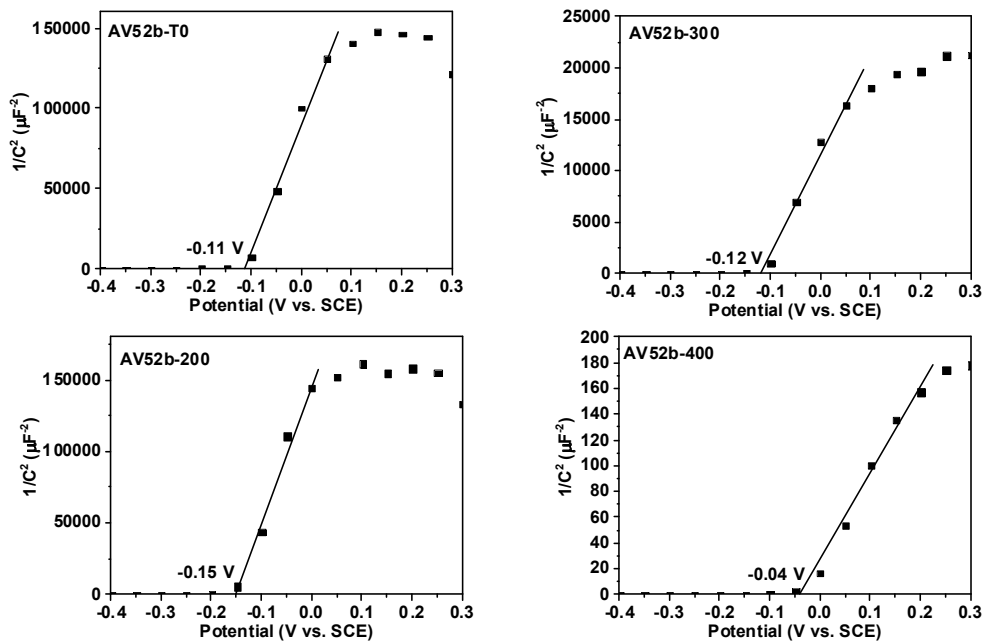


Figure 91: Graphes de Mott-Schottky de A) ZnO:N à température ambiante, B) recuit sous air à 200°C, C) à 300°C et D) à 400°C.

Les échantillons ZnO:N obtenus après recuit sous air à différentes températures présentent tous un graphe de Mott-Schottky avec une pente positive indiquant une conductivité de type-n. Le potentiel de bandes plates de l'échantillon sans recuit sous air, aux alentours de -0,1 V, est similaire à l'échantillon préparé dans les mêmes conditions lors de l'étude précédente qui est de -0,17 V (figure 86). Concernant les échantillons obtenus après recuit, il apparaît que le potentiel de bandes plates associé à ces matériaux se rapproche de 0 V lorsque la température de recuit augmente. En effet, le potentiel de bandes plates passe de -0,16 V pour une température de 200°C à -0,04 V pour un traitement à 400°C. Comme dans le cas de la synthèse par précipitation directe, malgré le fait que l'azote soit a priori bien inséré dans le matériau et ce sous forme de groupements NH_x , ce dernier ne suffit pas à stabiliser la

conductivité de type-p. Cependant, nous sommes en droit de nous interroger quant à une possible inversion du type de conductivité de notre matériau si ce dernier est recuit à plus haute température.

6. Etude du recuit à plus hautes températures sous air et NH₃

L'étude précédente concernant le recuit sous air à différentes températures du composé ZnO:N obtenu par voie hydrothermale a été étendue afin d'étudier s'il y a un basculement du type de conductivité du matériau à plus haute température de recuit. Nous avons en parallèle réalisé la même étude en effectuant des traitements thermiques sous NH₃ afin de voir l'influence de l'atmosphère de recuit sur les propriétés de nos matériaux. Afin de réaliser cette étude, le composé ZnO:N a été préparé selon le même protocole opératoire (figure 80). Ce matériau a ensuite été recuit sous air et sous NH₃ à des températures comprises entre 100 et 800°C.

6.1. Caractérisations structurales et morphologiques

6.1.1. Diffraction des rayons X

L'évolution des diagrammes DRX issus du recuit de l'échantillon ZnO:N sous air ou sous ammoniac à des températures comprises entre 100 et 800°C est représentée respectivement par les figure 92 et 93.

Sans surprise, aucune évolution structurale n'est observée lors des recuits sous air, tous les diffractogrammes sont parfaitement indexés dans la structure wurtzite de ZnO (fiche JCPDS 03-065-3411). Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, un phénomène de croissance anisotrope des cristallites est présent pour les échantillons recuits sous air aux basses températures. Ce phénomène tend à disparaître à partir de 500 °C. A cette température, nous notons également une diminution visible de la largeur des pics à mi-hauteur signifiant une augmentation de la taille moyenne des cristallites. En dessous de 500°C, les affinements de profil par la méthode Le Bail en utilisant un modèle pour des systèmes anisotropes

indiquent la présence de cristallites semblant se présenter sous formes de bâtonnets de dimension proches de 15 x 20 nm (tableau 30).

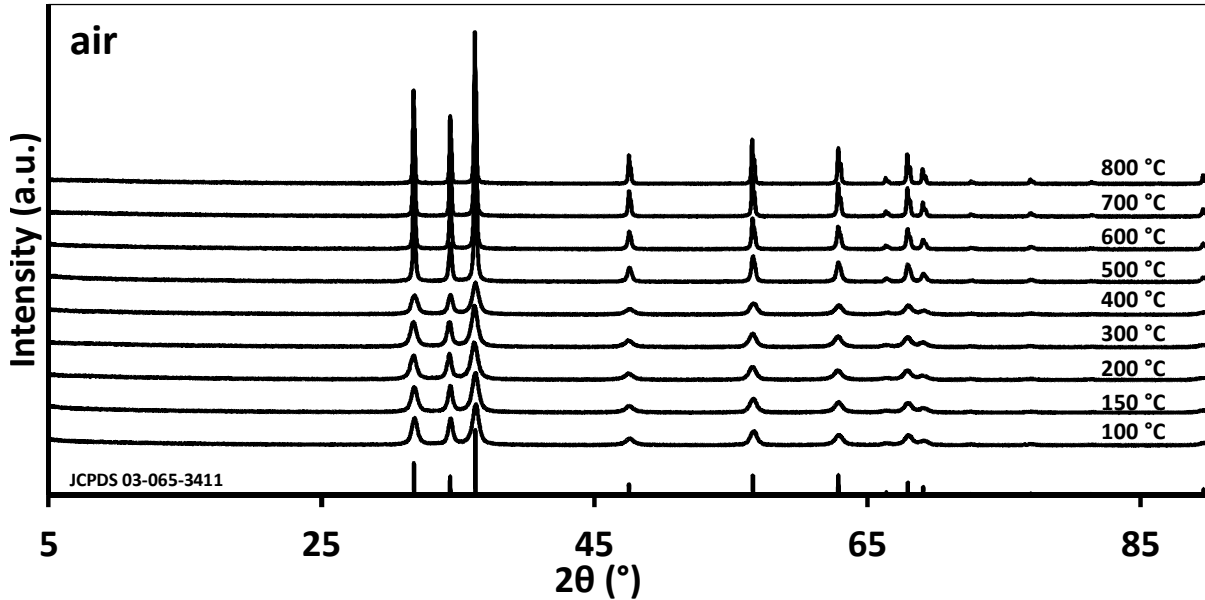


Figure 92: Diagrammes DRX des produits de synthèse obtenus par voie hydrothermale et recuits sous air de 100 à 800°C.

A partir de 500°C, ce modèle anisotrope ne semble plus adapté à la morphologie de nos échantillons. En effet, après affinement, les valeurs obtenues semblent indiquer la présence de cristallites présentant une croissance isotrope avec un diamètre d'environ 40 nm dans les deux directions de l'espace (42 x 40 nm). A plus haute température, ce modèle anisotrope n'est plus adapté car les dimensions calculées sont supérieures à 100 nm donc la morphologie des cristallites n'a que peu d'influence sur le profil de diffraction. Les tailles des cristallites sont alors déterminées par affinement de profil en utilisant un modèle isotrope. On note que l'augmentation de la température conduit alors à une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à 200 nm, même si ces valeurs sont à prendre avec précaution, car pour des tailles de cristallite élevées (à partir de 100 nm), les pics de diffraction sont trop fins. Il devient alors compliqué d'être précis dans le calcul de la contribution du matériau et de celle du diffractomètre concernant l'élargissement du pic. Enfin, concernant les paramètres de maille des échantillons, les paramètres $a = b$ sont stables quelle que soit la température de recuit alors que le paramètre c diminue avec l'augmentation de la température.

Concernant les recuits sous ammoniac, comme dans le cas des recuits sous air, aucune évolution structurale n'est observée, tous les diffractogrammes sont parfaitement indexés à du ZnO cristallisant selon la structure de type wurtzite (fiche JCPDS 03-065-3411). Nous retrouvons l'aspect anisotrope de la croissance des cristallites aux basses températures avec des tailles de cristallite calculées autour de 15 x 20 nm (comme dans le cas des recuits sous air). L'atmosphère de recuit ne semble donc pas affecter la croissance des cristallites aux basses températures.

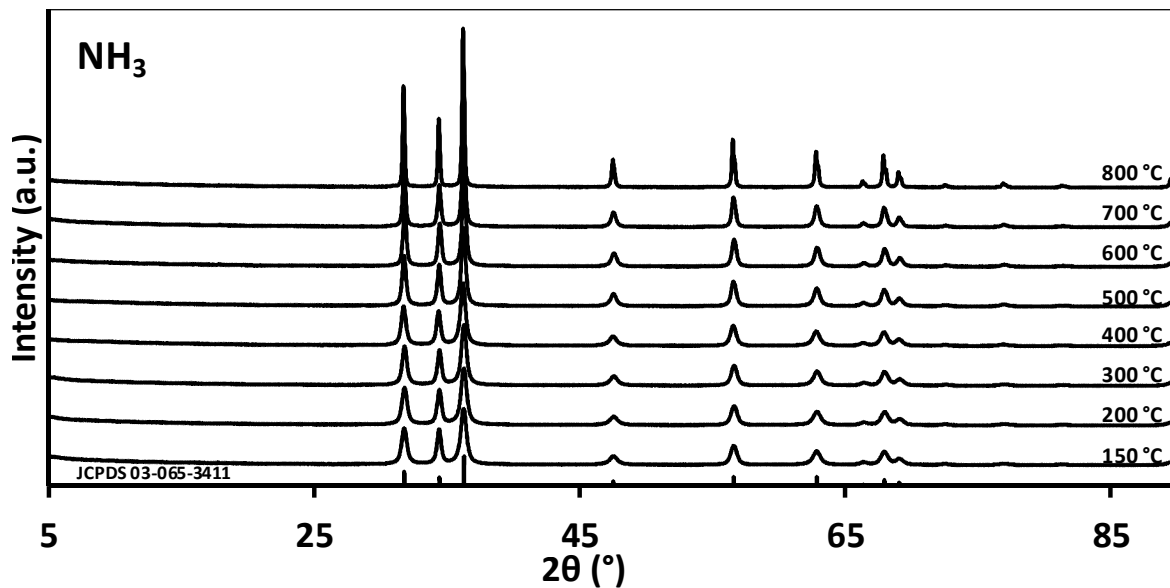


Figure 93: Diagrammes DRX des produits de synthèse obtenus par voie hydrothermale et recuits sous air de 100 à 800°C sous NH_3 .

Aux plus hautes températures, le même comportement que lors des recuits sous air est constaté avec une diminution de la largeur des pics à mi-hauteur indiquant une augmentation de la taille des cristallites. La croissance anisotrope de ces derniers disparaît au profit de cristallites isotropes possédant un diamètre passant de 25 nm à 500°C à 95 nm à 800°C. On note qu'à plus haute température, l'atmosphère ammoniacale semble limiter la croissance de nos cristallites avec des tailles plus faibles sous NH_3 que sous air. Enfin, comme sous air, les paramètres de maille $a = b$ restent constants avec l'augmentation de la température alors que le paramètre c diminue légèrement.

Tableau 30: Récapitulatif des tailles des cristallites et des paramètres de maille des différents échantillons obtenus par voie hydrothermale puis traités sous air et sous NH₃ à différentes températures.

Échantillons	Tailles cristallites (nm)	Paramètres de maille (Å)	Maille élémentaire	Groupe d'espace
Recuit sous air				
100°C	14 x 20	a = 3,2515 (3) c = 5,2112 (5)		
150°C	13 x 21	a = 3,2511 (3) c = 5,2104 (5)		
200°C	13 x 19	a = 3,2501 (3) c = 5,2093 (5)		
300°C	14 x 20	a = 3,2494 (3) c = 5,2091 (3)		
400°C	14 x 20	a = 3,2501 (3) c = 5,2090 (6)	Hexagonale	P6 ₃ mc
500°C	42 x 40 = 41	a = 3,2503 (2) c = 5,2079 (3)		
600°C	74 x 66 = 72	a = 3,2505 (1) c = 5,2067 (2)		
700°C	125	a = 3,2504 (1) c = 5,2048 (2)		
800°C	202	a = 3,2507 (1) c = 5,2032 (2)		
Recuit sous NH₃				
150°C	15 x 20	a = 3,2505 (2) c = 5,2107 (4)		
200°C	15 x 19	a = 3,2508 (2) c = 5,2115 (4)		
300°C	17 x 21	a = 3,2503 (2) c = 5,2094 (3)		
400°C	17 x 21	a = 3,2506 (1) c = 5,2106 (3)	Hexagonale	P6 ₃ mc
500°C	22 x 25 = 23	a = 3,2505 (2) c = 5,2082 (3)		
600°C	28 x 27 = 28	a = 3,2512 (2) c = 5,2092 (3)		
700°C	37 x 31 = 35	a = 3,2506 (1) c = 5,2082 (2)		
800°C	91	a = 3,2501 (1) c = 5,2063 (2)		

6.1.2. Mesures de densité et de surface spécifique

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par des mesures de surface spécifique (S_{BET}) ainsi que par des mesures de densité afin de mettre en évidence ou non le caractère lacunaire des matériaux. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 31.

Tableau 31: Récapitulatif des valeurs des surfaces spécifiques, densités et des taux de lacunes en zinc associés aux poudres obtenues par voie hydrothermale et recuites sous air et NH₃ à différentes températures.

Échantillons	S_{BET} (m ² /g)	Densité	V _{eff} (Å)	Taux de lacune Zn (x)
Recuit sous air				
200°C	31	5,9	47,694 (6)	0
400°C	25	5,7	47,680 (5)	0
600°C	6	6,1	47,685 (4)	0
800°C	3	6,2	47,626 (2)	0

Recuit sous NH₃				
200°C	23	5,7	47,655 (8)	0
400°C	23	5,8	47,651 (8)	0
600°C	18	6,1	47,642 (3)	0
800°C	3	6,4	47,617 (3)	0
Densité théorique : ZnO = 5,7 [1]				

Les mesures des surfaces spécifiques par la méthode BET monopoint réalisées sur les échantillons révèlent des valeurs légèrement supérieures pour les matériaux recuits sous air comparées à celle des matériaux recuits sous ammoniac à basse température (31 contre 23 m²/g à 200°C). De plus, lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de surface diminuent pour atteindre 3 m²/g. Ceci est en accord avec la forte augmentation de la taille des cristallites illustrée dans le tableau 30.

A propos des mesures de densité, les échantillons recuits sous air ou sous NH₃ à une température inférieure ou égale à 400 °C présentent une densité proche de la densité mesurée dans du ZnO stœchiométrique (tableau 31), mettant ainsi en avant l'absence de déficit en zinc. Pour des températures supérieures à 400 °C, les densités mesurées sur les poudres sont supérieures à la densité du matériau de référence. Une densité supérieure à la densité théorique tend à indiquer la formation de matériau de formulation Zn_{1+x}O, c'est-à-dire présentant des défauts de type Zn_i (cf. chapitre 1 partie 2.4).

6.2. Caractérisations chimiques et mises en évidence du dopage par l'azote

6.2.1. Dosages élémentaires

La composition chimique des matériaux a été étudiée par dosage élémentaire O/N à l'aide de la méthode LECO dans le but de mettre en évidence l'insertion d'azote dans nos composés et la non-stœchiométrie des composés recuits à hautes températures évoquées précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 32.

Tableau 32: Résultats des dosages élémentaires effectués sur les échantillons par voie hydrothermale puis recuits sous air et NH₃ à différentes températures ainsi que les valeurs de gap(s) optique(s) associées aux matériaux.

Échantillons	Taux oxygène (%m)	Taux azote (%m)	Gap(s) optique(s) (eV)
Recuit sous air			
200°C	19,6	0,10	3,12 2,3
400°C	20,2	0,10	3,06 2,0
600°C	19,4	< 0,10	3,13 2,0
800°C	17,6	< 0,10	3,11
Recuit sous NH₃			
200°C	19,6	0,13	3,14 2,3
400°C	19,1	0,20	3,11 1,9
600°C	19,9	0,29	3,04 1,9
800°C	18,5	0,23	3,15 2,0
% O théorique : ZnO = 19,6			

Les pourcentages massiques en oxygène mesurés sur les échantillons obtenus sous air ou sous NH₃ à des températures ≤ 400 °C présentent des taux en oxygène proche de la théorie, semblant confirmer l'obtention de composés stœchiométriques, en accord avec les mesures de densité. Pour les échantillons traités à 800 °C, les taux en oxygène inférieurs à la théorie tendent à confirmer l'hypothèse de la formation de composés sur-stœchiométriques en zinc (Zn_{1+x}O) mis en évidence lors des mesures de densité.

Concernant les taux en azote, les échantillons recuits sous air présentent une faible quantité d'azote dans leur structure pour des températures \leq à 400°C. Cette faible quantité semble parfaitement logique du fait que le matériau utilisé lors des recuits présente lui aussi un faible pourcentage massique en azote (0,13%). Aux plus hautes températures de recuit, les taux en azote en dessous de la limite de détection de l'appareil (0,1%) semblent indiquer une élimination de nos groupements azotés. Dans le cas des recuits sous ammoniac, les taux en azote sont plus importants que sous air (avec des taux allant de 0,13 à 0,29 % selon les échantillons) indiquant ainsi un léger dopage de nos matériaux durant la phase de recuit sous NH₃.

6.2.2. Spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse

Les propriétés d'absorption de nos matériaux traités thermiquement sous air et sous ammoniac ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. Les spectres enregistrés sur les échantillons traités sous air et sous NH_3 sont représentés respectivement par la figure 94 et la figure 95.

La figure 94 présente des profils différents selon la température de recuit. En effet, tous les matériaux présentent un bord d'absorption, typique du ZnO dans l'ultraviolet vers 380 nm, induit par la transition électronique entre les orbitales 4s du zinc et 2p de l'oxygène. Ce bord d'absorption correspond après transformée de Kubelka-Munk à un gap de l'ordre de 3,1 eV. Cependant la seconde absorption provoquée par l'introduction d'azote dans les matériaux diffère selon la température.

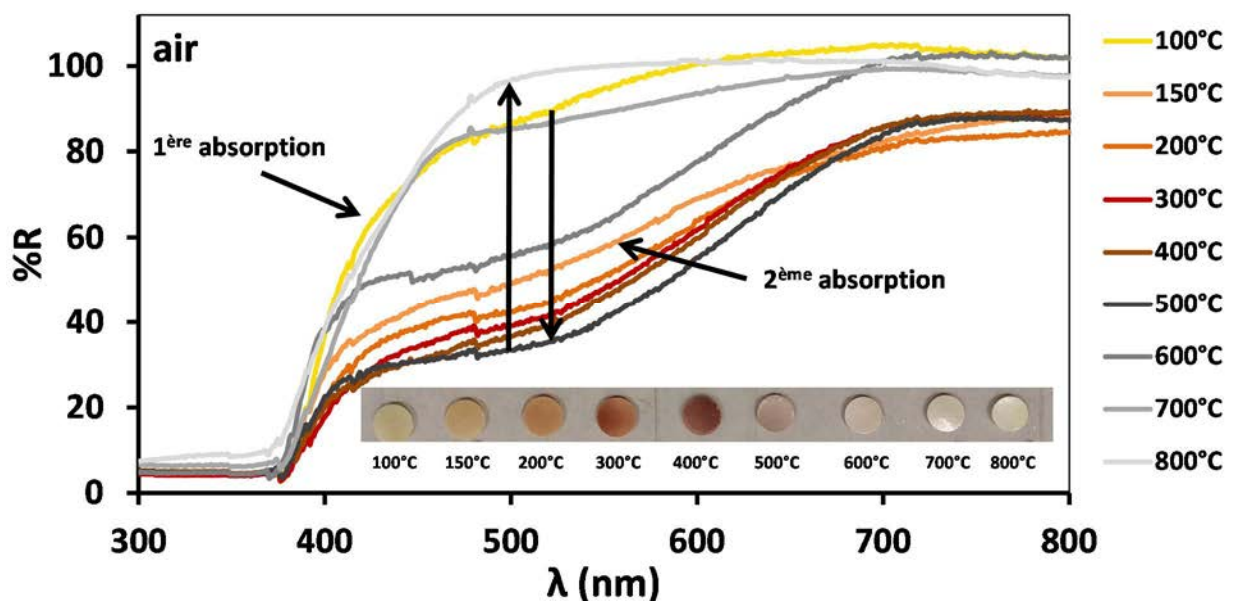


Figure 94: Spectres de réflexion diffuse de la série d'échantillons recuits sous air.

Jusqu'à 500°C, l'intensité de cette bande d'absorption ne cesse de s'intensifier en accord avec la coloration de plus en plus marquée des échantillons (à 150 °C la poudre présente une coloration pâle alors qu'à 400 °C la coloration est beaucoup plus marquée pour une intensité maximale de 30 % environ en réflexion) et ce malgré le fait que les taux en azote soient faibles et stables aux alentours de 0,1 %. On note également une évolution du second gap optique des matériaux expliquant ainsi la différence de couleur de nos matériaux (de 2,3 à 2,0 eV). Plus la température augmente, plus le gap optique diminue induisant ainsi un

changement de coloration des poudres qui passe du jaune au marron. A partir de 500 °C, la bande d'absorption dans le visible diminue en intensité. Ceci s'accompagne d'une perte progressive de la coloration des échantillons. Enfin, à 800°C, le matériau est blanc et ne présente plus d'absorption dans le visible.

En reprenant l'hypothèse émise dans la partie 5.2.4, cette évolution de l'absorption pourrait s'expliquer par le fait qu'à basse température (100°C), les défauts azotés présents dans le matériau seraient sous forme de groupements NH_4^+ . Ces défauts, considérés comme des accepteurs peu profonds, seraient à l'origine de la première absorption dans le visible, donnant ainsi une coloration jaune au matériau. En augmentant la température de recuit, ces impuretés azotées « évolueraient » en groupements NH_x , et induiraient ainsi l'apparition progressive de la seconde bande d'absorption. Cette bande d'absorption de plus en plus intense pourrait provenir de la quantité de groupements NH_4^+ convertis en groupement NH_x qui augmente en fonction de la température. A partir de 600°C, la perte de coloration des poudres associée à une diminution de la bande d'absorption dans le visible pourrait s'expliquer par l'élimination des groupements NH_x présents en surface, en accord avec les taux en azote inférieurs à 0,1 % mesurés.

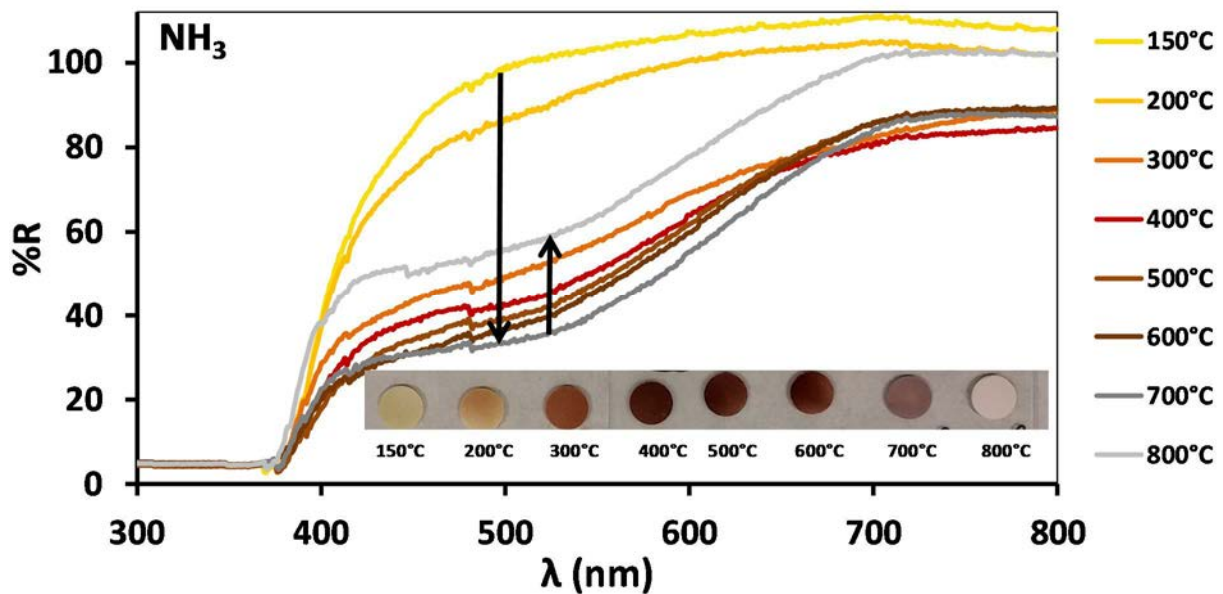


Figure 95: Spectres de réflexion diffuse de la série d'échantillons recuits sous NH_3 .

Sous NH_3 , les échantillons présentent également le bord d'absorption typique de ZnO vers 380 nm ($E_g = 3,1$ eV). Lorsque la température augmente (jusqu'à 700°C), l'intensité de la bande d'absorption dans le visible augmente jusqu'à environ 40 % en réflexion (valeurs

similaires à la série sous air). La diminution du second gap optique en fonction de l'augmentation de la température explique le changement de coloration des poudres (passant de jaune à 150°C à marron foncé à 600°C).

Le traitement sous ammoniac exacerbe la coloration des poudres et cette coloration est présente à plus haute température comparée à la série sous air. En effet, la coloration marron commence à disparaître à 500°C sous air alors que cette dernière tend à s'atténuer qu'à partir de 700 °C sous NH₃. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le traitement sous ammoniac permet d'insérer de l'azote dans le matériau (en accord avec les taux d'azote mesurés par dosages élémentaires). Comme l'insertion d'azote sous forme NH_x semble induire une coloration dans le matériau, cette dernière persiste à plus haute température jusqu'à ce que l'azote soit totalement éliminé pour retomber sur une poudre très pâle à 800°C (échantillon pas tout à fait blanc expliquant ainsi l'absorption dans le visible à 800°C). Cette perte de la coloration pourrait être attribuée à l'élimination des NH_x en surface provoquée par la sublimation de la couche superficielle de zinc sous NH₃. A cette température, le matériau étant très cristallisé, la nitruration ne permet plus l'insertion d'azote dans celui-ci en accord avec les tests préliminaires présentés dans le chapitre 2 concernant la nitruration directe d'un ZnO commercial.

6.2.3. Spectroscopie vibrationnelle

6.2.3.1. Spectroscopie FTIR

Par la suite, une étude par spectroscopie FTIR a été réalisée sur certains échantillons traités sous air et sous NH₃ afin de comparer la présence éventuelle de groupements résiduels différents en fonction de l'atmosphère utilisée. Les résultats sont représentés en figure 96.

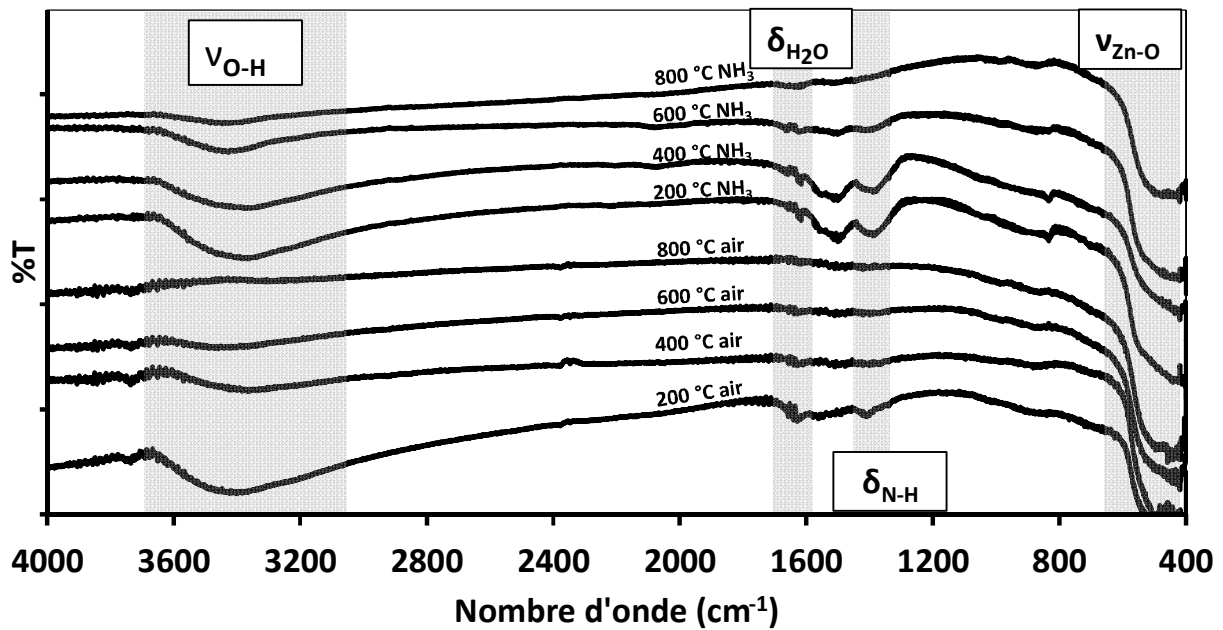


Figure 96: Etude par spectroscopie FTIR réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures sous air et sous ammoniac.

Cette figure illustre clairement une différence de profil des spectres FTIR en fonction de l'atmosphère de recuit. En effet, une différence importante est notable entre la série sous air et sous NH_3 dans la zone comprise entre 1300 et 1550 cm^{-1} environ. Alors que la série sous air ne présente aucune bande de vibration dans cette zone (sauf pour l'échantillon à 200°C qui présente une bande que nous avons associée à la déformation des liaisons N-H dans les groupements NH_4^+), les échantillons de la série sous NH_3 présentent deux bandes qui s'atténuent avec l'augmentation de la température. Cela met en évidence l'influence de l'atmosphère de recuit. En effet, l'ammoniac semble modifier la composition chimique de nos matériaux, en accord avec les taux en azote supérieurs mesurés sur les échantillons recuits sous ammoniac comparés à ceux recuits sous air. Ces bandes de vibration semblent donc induites par l'insertion d'azote lors de l'étape de recuit sous NH_3 . De plus, ceci semble être en accord avec les travaux de Lavand *et al.*, qui attribuent les pics à 1390 et 1502 cm^{-1} aux vibrations des liaisons Zn-N dans ZnO:N [9]. Lu *et al.* indiquent quant à eux des valeurs de 1347 et 1500 cm^{-1} pour ces mêmes liaisons Zn-N dans ZnO dopé azote [30].

Enfin, l'absence du signal caractéristique à 1383 cm^{-1} indique que nous avons réussi à doper nos matériaux sous ammoniac sans avoir introduit de groupements nitrates comme c'était le cas lors de la décomposition de ZnO_2 sous NH_3 . Dans le cas présent, le fait de doper nos matériaux à partir de Zn_{1-x}O comme précurseur et non à partir de ZnO_2 nous affranchit de la

décomposition réactive des paires peroxydes qui sont à l'origine de la formation supposée des nitrates lors de la nitruration.

6.2.3.2. Spectroscopie IR en mode ATR

Afin de s'affranchir de l'étape consistant à broyer, disperser et pastiller nos échantillons dans un sel de KBr transparent en IR, limitant ainsi l'intensité des signaux enregistrés lors des analyses FTIR, une étude par spectroscopie IR en mode ATR (réflexion totale atténuée) a été réalisée. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70 (RCO 29) en mode ATR (pointe diamant) et puis les données ont été traitées à l'aide du logiciel OPUS. Les résultats sont illustrés respectivement par la figure 97 et la figure 98 pour les séries sous air et sous NH_3 . L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon au préalable, ce dernier étant placé directement sous la pointe de diamant, nous permettant ainsi de récolter un meilleur signal. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Eric Faulques à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

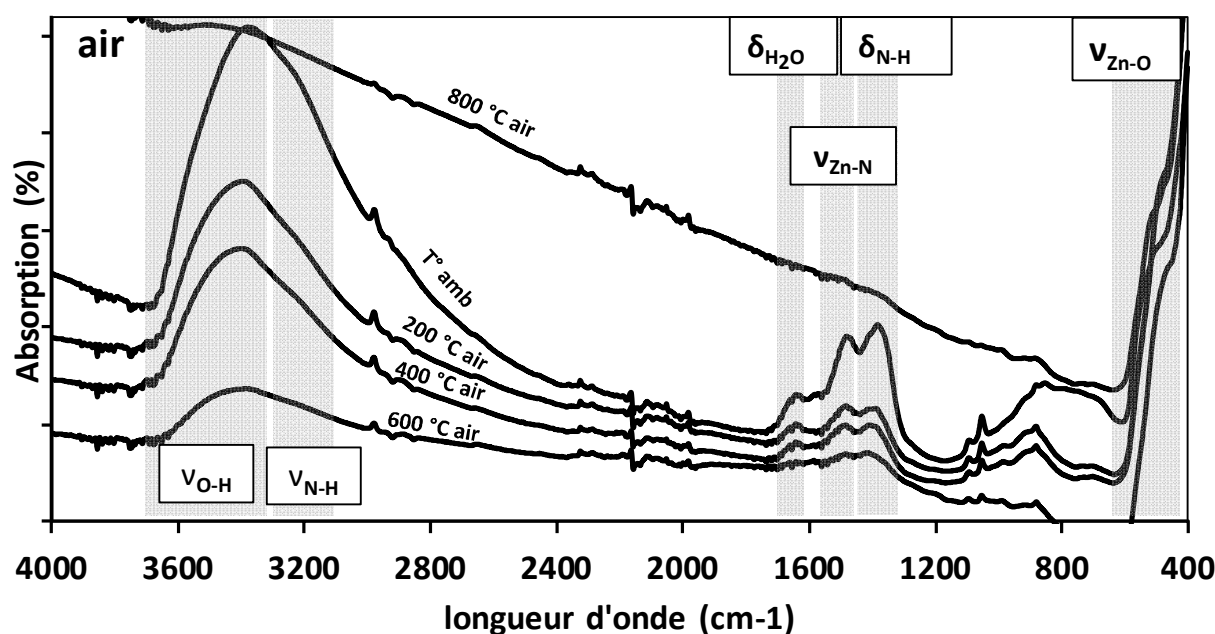


Figure 97: Etude par spectroscopie IR en mode ATR réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures sous air.

La Figure 97 illustre la présence de spectres IR en mode ATR similaires à ceux obtenus par FTIR avec la présence des bandes attribuées aux vibrations des liaisons O-H de l'eau

adsorbée en surface. Le phénomène de déshydratation est également clairement mis en évidence avec une diminution de ces bandes lorsque la température de recuit augmente. On note également la présence de la bande vers 1400 cm^{-1} , attribuée précédemment à la déformation des liaisons N-H des groupements NH_4^+ ou NH_x , qui est présente jusqu'à 600°C contrairement à ce que l'on pouvait observer lors des analyses par FTIR. Cette bande a tendance à s'atténuer lorsque la température augmente pour disparaître lorsque l'échantillon est recuit à 800°C . Ceci semble indiquer la présence d'azote dans notre matériau jusqu'à une température de 600°C et semble être en accord avec la coloration marron (induite par le dopage azote) qui persiste jusqu'à cette température et disparaît au-delà de 500°C (figure 94).

Concernant les échantillons recuits sous NH_3 , ces derniers arborent des spectres IR similaires à leurs homologues recuits sous air avec cependant une bande centrée à 3200 cm^{-1} qui est associée à la vibration d'élongation des liaisons N-H. Cette dernière est plus marquée que lors des recuits sous air, ce qui semble en accord avec l'insertion d'azote provoqué par le flux de NH_3 lors du recuit. Les spectres présentent également la bande associée aux $\delta_{\text{N-H}}$, celle-ci étant présente jusqu'à 800°C . Ceci reste cohérent avec les dosages élémentaires qui indiquent la présence d'azote jusqu'aux plus hautes températures de recuit. De plus, comme dans le cas des recuits sous air, cette bande perd en intensité à haute température. Ce phénomène peut être associé à la perte de la coloration induite par le dopage à l'azote.

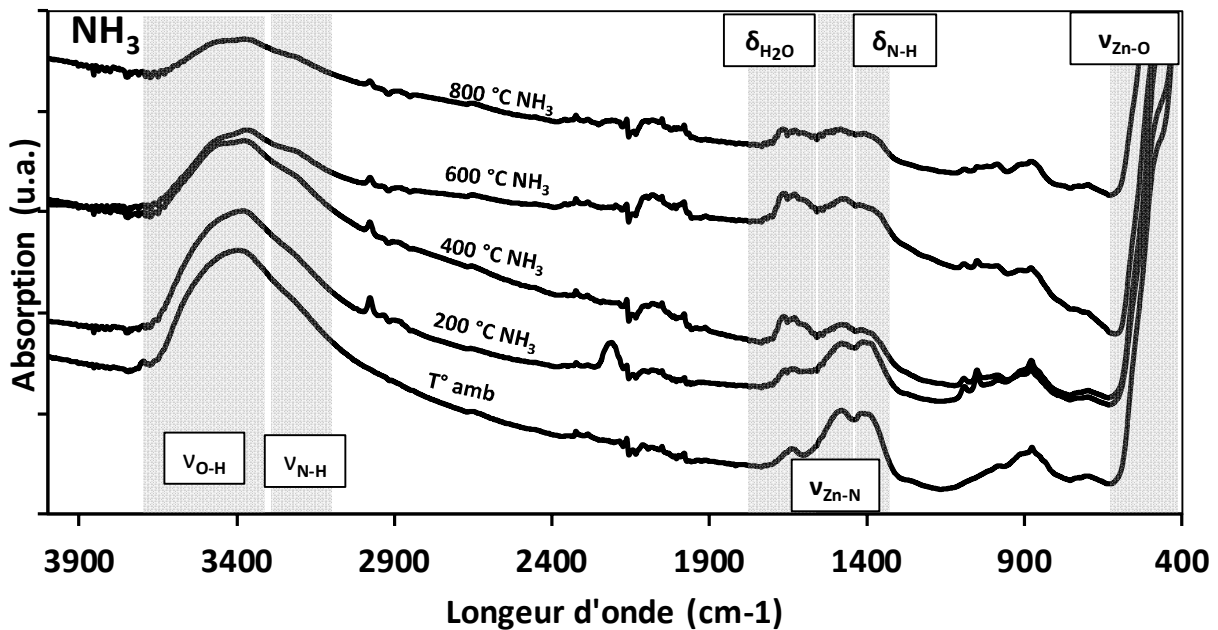


Figure 98: Étude par spectroscopie IR en mode ATR réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures sous ammoniac.

6.2.3.3. Spectroscopie RAMAN

Une étude par spectroscopie Raman (annexe 2.4) a été réalisée en parallèle de la spectroscopie Infrarouge pour confirmer l'insertion d'azote dans nos matériaux recuits sous air et sous ammoniac. Cette étude a également été réalisée en collaboration avec Eric Faulques à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les résultats sont illustrés respectivement par la figure 99 et la figure 100 pour les séries sous air et sous NH_3 .

Concernant le spectre Raman enregistré sur le précurseur Zn_{1-x}O , la figure 99 indique la présence de pics assignés à ZnO (330 cm^{-1} [29–33], 438 cm^{-1} [32]) ainsi qu'un léger pic à 580 cm^{-1} attribué dans la littérature à la présence d'azote. Ce signal est probablement dû à la présence d'azote résiduel présent dans notre précurseur. Après dopage, nous constatons que l'échantillon présente de nouveaux pics Raman (en plus de ceux cités précédemment) à 380 (assigné à ZnO), 508 et 846 cm^{-1} , attribués à l'insertion d'azote [29,30,32,33], confirmant ainsi l'efficacité du dopage par voie hydrothermale.

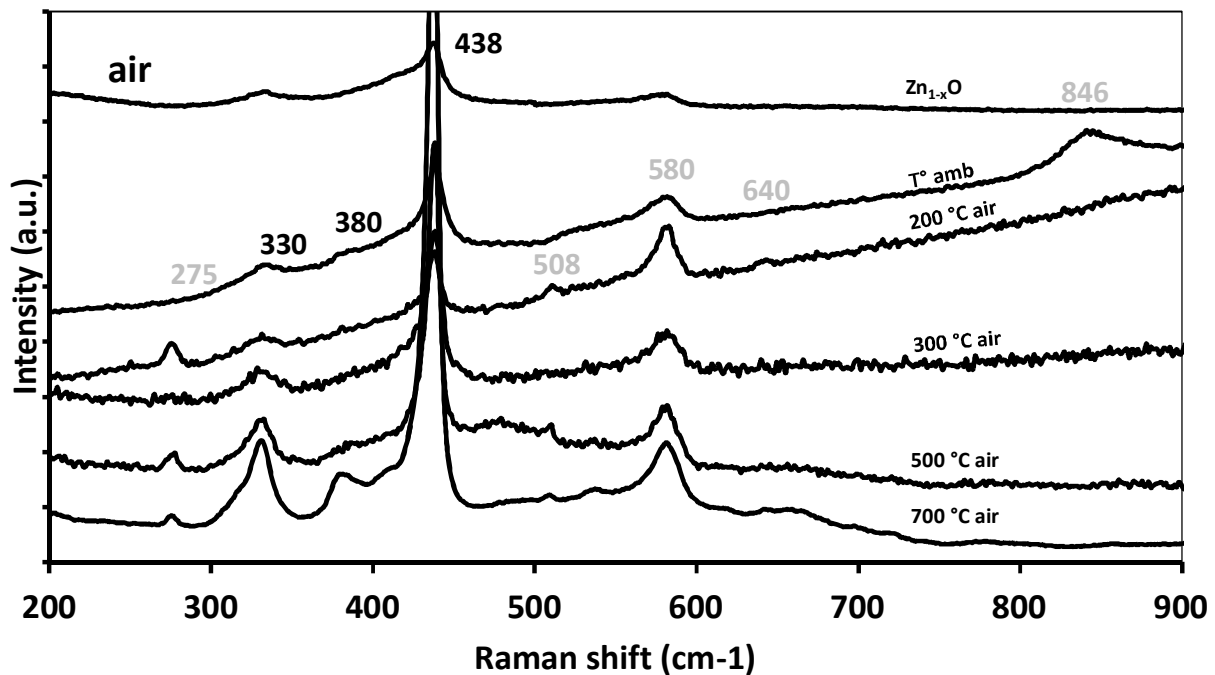


Figure 99: Etude par spectroscopie Raman réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures sous air.

Après recuit, les échantillons présentent plus ou moins les mêmes pics Raman, notamment les pics associés au ZnO ($330, 380$ et 438 cm^{-1}) et ceux associés à l'insertion d'azote dans ZnO:N ($275, 508, 580$ et 640 cm^{-1}). La présence de signaux attribués à l'azote pour l'échantillon

recuit à 700 °C indique qu'à cette température, en accord le faible taux d'azote mesuré, il reste à priori des défauts azotés dans notre matériau. Enfin notons également que le signal présent à 846 cm^{-1} pour l'échantillon non recuit (noté T°_{amb} sur la figure 99) disparaît après recuit sous air. Ceci couplé à l'apparition de nouveaux pics associés à l'azote à 275, 508 et 640 cm^{-1} (non présents dans l'échantillon T°_{amb}) irait dans le sens de notre hypothèse concernant l'évolution du type de défaut en fonction de la température.

Dans le cas des échantillons recuits sous ammoniac (figure 100), l'échantillon de ZnO:N recuit sous NH_3 à 150 °C présente les mêmes pics Raman que le précurseur Zn_{1-x}O , c'est-à-dire les pics du ZnO à 330 et 343 cm^{-1} et le pic associé à l'azote à 575 cm^{-1} . Lorsque la température de recuit augmente, nous notons l'apparition de nouveaux pics associés à l'insertion d'azote à 275, 504 et 638 cm^{-1} en accord avec la littérature. Comparés à la série recuite sous air, les échantillons recuits sous NH_3 présentent des pics Raman plus marqués ce qui pourrait indiquer de manière intuitive, la présence d'azote en plus grande quantité dans nos matériaux en accord avec les taux d'azote mesurés lors des dosages élémentaires (% massique en azote légèrement plus important sous NH_3).

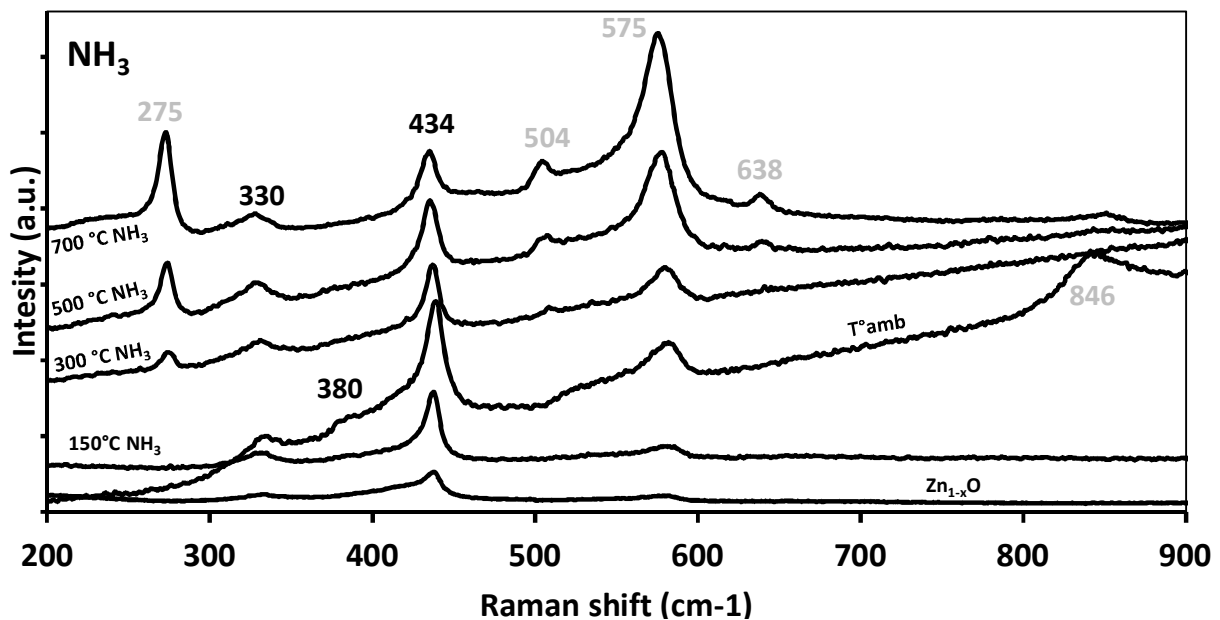


Figure 100: Etude par spectroscopie Raman réalisée sur les produits de synthèse par voie hydrothermale recuits à différentes températures sous NH_3 .

Tableau 33: Etude bibliographique concernant l'attribution des pics Raman dans le ZnO dopé azote.

Références	Assignations	Modes de vibration (cm ⁻¹)
Lavand et al, [9]	ZnO	331,5 – 379,8 – 439
	ZnO:N	276 – 509,6 – 580
Herring et al. [29]	ZnO	330 – 380 – 437
	ZnO:N	273 – 507 – 578 – 639
Lu et al. [30]	ZnO	330 – 380 – 437
	ZnO:N	275 – 506 – 579 – 642
Uekawa et al. [31]	ZnO	331 – 379 – 439
	ZnO:N	587
Thèse I. Musa 2011 [32]	ZnO	332 – 437 – 581
	ZnO:N	273 – 508 – 640 – 850
Chavillon et al. [33]	ZnO	330 – 383 – 437
	ZnO:N	275 – 507 – 583 – 635

6.3. Caractérisations électrochimiques des matériaux

Les matériaux recuits sous air et sous ammoniac ont enfin été caractérisés par mesure d'impédance complexe afin de déterminer leur type de conductivité et de mettre en évidence ou non le basculement de la conductivité de type-n vers une conductivité de type-p aux plus hautes températures. Les mesures ont été réalisées par Tengfei Jiang à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 34.

Tableau 34: Récapitulatifs du type de conductivité des échantillons recuits sous NH₃ ainsi que les potentiels de bandes plates associés.

Échantillons	Conductivité	Pbp (V vs. SCE)	Échantillons	Conductivité	Pbp (V vs. SCE)
T [°] _{amb}	Type-n	-0,10	500°C	Type-n	-0,16
150°C	Type-n	-0,17	600°C	Type-n	-0,23
200°C	Type-n	-0,11	700°C	-	-
300°C	Type-n	-0,13	800°C	-	-
400°C	Type-n	-0,15			

Les mesures d'impédance réalisées sur la série d'échantillon traités sous NH₃ indiquent que tous les matériaux présentent une conductivité de type-n avec des potentiels de bandes plates assez proches oscillant autour de - 0,1V, - 0,2 V. Pour les échantillons recuits sous NH₃ à 700 et 800°C, aucun signal n'a pu être détecté du fait de leur trop grande résistivité. Quant à la série recuite sous air, tous les échantillons présentent également une conductivité de type-n réfutant ainsi l'hypothèse d'un changement de conductivité à plus haute température de recuit

(cf. partie 5.2.5). Il apparaît qu'à partir de 200 °C, le recuit génère une légère augmentation du potentiel de bandes plates semblant exacerber la conductivité de type-n de nos échantillons. Ceci pourrait être corrélé avec l'augmentation de la quantité d'azote dans les échantillons (en accord avec les dosages N) sous formes NH_x (niveaux accepteurs profonds) au détriment de l'azote sous forme NH_4^+ (ces derniers semblant introduire des niveaux accepteurs peu profonds favorables à la conductivité de type-p).

7. Conclusions

Dans ce chapitre, de nouvelles voies de dopage par l'azote ont été mises en place à la suite de calculs théoriques concernant l'insertion d'azote dans ZnO. Par le biais de ces calculs théoriques présentés, il a été mis en évidence que la substitution de lacune de Zn^{2+} par des groupements ammonium NH_4^+ était thermodynamiquement favorable et pouvait conduire à la formation de niveaux accepteurs proches de la bande de valence pouvant ainsi induire la conductivité de type-p dans nos matériaux. Ceci nous a amené à reconsidérer d'anciens résultats XPS réalisés sur l'échantillon p-ZnO:N. Le signal N 1s à 399,7 eV attribué à l'époque à de l'azote sous forme nitrure N^{3-} semble plus compatible avec de l'azote sous forme de groupements NH_x en accord avec la littérature. Nous avons donc focalisé nos efforts sur la recherche de voies de synthèse permettant de doper l'oxyde de zinc par l'azote sous forme de groupements NH_4^+ .

A partir de la voie de dopage par précipitation directe, nous avons réussi à obtenir du ZnO légèrement dopé azote présentant des groupements NH_x ou NH_4^+ dans certains cas ainsi que des taux de lacunes en zinc avoisinant les 10%. Cependant, le dopage azote par précipitation n'a pas permis la stabilisation de la conductivité de type-p.

Concernant le dopage par la voie hydrothermale, cette dernière a également permis l'insertion d'azote dans ZnO sous forme de groupements NH_x ou NH_4^+ , mais comme dans le cas de la voie de dopage par précipitation, la quantité insérée est faible (de l'ordre de 0,1%) mais suffisante pour générer une absorption dans le visible. Les mesures de densité et les dosages en oxygène ont mis en évidence l'absence de lacunes de zinc. Après recuit sous air ou sous NH_3 , un changement de coloration des poudres a été observé indiquant une probable modification des défauts présents dans les matériaux. Les mesures d'impédance complexe ont confirmé la conductivité de type-n de tous les matériaux caractérisés.

8. Bibliographie

- [1] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.-X. Shan, B. Yao, and D. Z. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 215501 (2012).
- [2] J. G. Reynolds, C. L. R. Jr, A. Mohanta, J. F. Muth, J. E. Rowe, H. O. Everitt, and D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 152114 (2013).
- [3] A. Boonchun and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Status Solidi B* **250**, 2091 (2013).
- [4] J. Bang, Y.-Y. Sun, D. West, B. K. Meyer, and S. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **3**, 339 (2014).
- [5] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, T. Das, F. Cheviré, F. Tessier, and S. Jobic, *Sci. Rep.* **5**, 12914 (2015).
- [6] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 1233 (1969).
- [7] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
- [8] N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y. J. Wu, and K. Kakegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 929 (2003).
- [9] A. B. Lavand and Y. S. Malghe, *J. Asian Ceram. Soc.* **3**, 305 (2015).
- [10] S. Maensiri, P. Laokul, and V. Promarak, *J. Cryst. Growth* **289**, 102 (2006).
- [11] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45cm⁻¹)* (Academic Press, 1971).
- [12] X. Wu, Y. Tao, L. Dong, and J. Hong, *J. Mater. Chem.* **14**, 901 (2004).
- [13] G. J. Boer, I. N. Sokolik, and S. T. Martin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **108**, 17 (2007).
- [14] S. Zhao, C.-Y. Wang, M.-M. Chen, and J.-H. Sun, *Carbon* **47**, 331 (2009).
- [15] V. Srivastava, D. Gusain, and Y. C. Sharma, *Ceram. Int.* **39**, 9803 (2013).
- [16] P. Patra, S. Mitra, N. Debnath, P. Pramanik, and A. Goswami, *Bull. Mater. Sci.* **37**, 199 (2014).
- [17] N. Peys, P. Adriaensens, S. V. Doorslaer, S. Gielis, E. Peeters, C. D. Dobbelaere, S. D. Gendt, A. Hardy, and M. K. V. Bael, *Dalton Trans.* **43**, 12614 (2014).
- [18] A. Nibret, O. P. Yadav, I. Diaz, and A. M. Taddesse, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **29**, 247 (2015).
- [19] E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, and D. Majda, *J. Therm. Anal. Calorim.* **112**, 1191 (2012).
- [20] M. Y. Ghotbi, *Particuology* **10**, 492 (2012).
- [21] D. Japić, M. Bitenc, M. Marinšek, and Z. C. Orel, *Mater. Res. Bull.* **60**, 738 (2014).

- [22] V. Vacque, B. Sombret, J. P. Huvenne, P. Legrand, and S. Suc, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **53**, 55 (1997).
- [23] S. Verma and S. L. Jain, *Inorg. Chem.* **1**, 534 (2014).
- [24] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, and P. X. Yan, *J. Phys. Chem. C* **113**, 13630 (2009).
- [25] M. Futsuhara, K. Yoshioka, and O. Takai, *Thin Solid Films* **317**, 322 (1998).
- [26] P. Cao, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, B. Yao, B. H. Li, Y. Bai, and X. W. Fan, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2900 (2008).
- [27] L. Zhang, Y. Yang, R. Fan, H. Chen, R. Jia, Y. Wang, L. Ma, and Y. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 956 (2012).
- [28] W. Wen, J.-M. Wu, and Y.-D. Wang, *Sens. Actuators B Chem.* **184**, 78 (2013).
- [29] N. P. Herring, L. S. Panchakarla, and M. S. El-Shall, *Langmuir* **30**, 2230 (2014).
- [30] J. Lu, Q. Zhang, J. Wang, F. Saito, and M. Uchida, *Powder Technol.* **162**, 33 (2006).
- [31] N. Uekawa, T. Kojima, and K. Kakegawa, *J. Mater. Res.* **24**, 3343 (2009).
- [32] I. Musa, *Propriétés Optiques de Nanostructures et Composites de Polymères À Base D'oxyde de Zinc*, Université de Nantes, 2011.
- [33] B. Chavillon, *Synthèse et Caractérisation D'oxydes Transparents Conducteurs de Type P Pour Application En Cellules Solaires À Colorant.*, Université de Nantes, 2011.

Conclusion générale

L'un des objectifs principaux de cette thèse était la synthèse de façon reproductible de l'oxyde de zinc dopé azote de type-p (p-ZnO:N) par décomposition de ZnO₂ sous flux de NH₃. A cette fin, plusieurs études ont été réalisées pour identifier les paramètres de synthèses susceptibles d'influencer les caractéristiques du matériau obtenu, tels que les quantités de précurseur, les temps et palier de recuit, etc. Il ressort que les échantillons préparés présentent des caractéristiques similaires aux échantillons de type-p observés dans les études antérieures, mais ceux-ci sont tous de type-n. Les différentes études par spectroscopie FTIR menées durant ces travaux ont révélé la présence d'azote dans nos matériaux ZnO:N sous la forme d'impuretés NO₃⁻. Avec le temps, ces impuretés formées en partie *in-situ* à partir de NH₃ et d'O₂²⁻, ont tendance à faire évoluer les échantillons en hydroxynitrate de zinc présentant lui aussi une conductivité de type-n. Tout ceci conduit à une certaine ambiguïté quant à la véritable origine de la conductivité de type-p dans nos matériaux (l'origine de la conductivité de type-p est-elle attribuée aux impuretés NO₃⁻, à la formation d'un HDL ou alors à de l'azote sous forme de groupements amines... ?). Cette interrogation reste à être élucidée dans de futurs travaux.

Une autre voie de synthèse pour la préparation de ZnO:N a également été développée à partir de la voie colloïdale. Cette voie de synthèse permet d'obtenir rapidement ZnO avec des tailles de particules inférieures à 10 nm facilement convertible en nanoparticules de ZnO₂ à température ambiante par simple traitement avec une solution diluée de peroxyde d'hydrogène. Il est alors possible de contrôler parfaitement la croissance des cristallites avec la température. Après nitruration sous flux d'ammoniac à 250 °C, le matériau ZnO:N obtenu présente également une conductivité de type-n.

Le second objectif de cette thèse était la réalisation de couches minces de ZnO:N de type-p pour à terme élaborer des homojonctions n-ZnO/p-ZnO:N ayant de potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique. La synthèse par voie colloïdale nous a permis de transposer efficacement le principe de préparation de nanoparticules de ZnO:N lacunaires en zinc à la réalisation de couches minces (CM) par dip-coating tout en conservant des tailles de grains de l'ordre de quelques nanomètres. Les couches de ZnO sont alors converties en ZnO₂ par simple trempage dans une solution H₂O₂/H₂O à température ambiante pendant 2h, puis un court traitement thermique sous ammoniac à 250°C conduit à des couches de ZnO:N légèrement colorées. Nous obtenons alors des CM denses dont l'épaisseur allant jusqu'à de 200 nm est essentiellement contrôlée par la concentration de la solution colloïdale de départ. A noter que la réaction très exothermique de décomposition de ZnO₂ en ZnO ne conduit à

aucune détérioration de la couche initiale. Si l'insertion d'azote dans ZnO est confirmée (mesures XPS), les mesures de conductivité tendent à indiquer une conductivité de type-n de ces dernières. Notons que l'étude en parallèle de couches minces de ZnO déposées par CSD (Pechini) aboutit à la désagrégation de l'édifice au contact de l'eau oxygénée. Au contraire, ZnO préparé par PLD (CM denses) se transforme en surface en ZnO₂ au contact de H₂O₂ et conduit à la formation de N:ZnO après ammonolyse. Il est donc possible d'envisager des interfaces ZnO:N/ZnO. Reste à favoriser les porteurs de type-p dans la couche nitrurée...

Si la synthèse de nanoparticules de ZnO:N apparaît comme un prérequis pour la stabilisation de porteurs de type-p (favorisant la présence de lacunes de zinc en surface du matériau créant ainsi des niveaux accepteur juste au-dessus de la BV), il reste cependant à expliquer le rôle du dopage à l'azote. A cette fin, des calculs théoriques ont été entrepris en parallèle de cette thèse. Ces calculs préliminaires laissent suggérer que l'azote pourrait s'insérer préférentiellement sous la forme de molécules NH₃ sur des sites lacunaires en zinc. La protonation de ces groupements par un atome d'hydrogène voisin conduirait à la formation de défaut NH₄⁺ en site de zinc. Un tel défaut favorise la création de niveaux accepteurs au-dessus de la BV. La prise en compte de ce résultat nous a amené à reconsidérer les conditions de synthèse pour favoriser l'insertion d'azote sous forme de groupements NH₃ / NH₄⁺ au profit d'anions N³⁻ lors de la préparation des échantillons.

Les voies de dopage par précipitation directe ou par voie hydrothermale, nous ont conduit à l'obtention de matériaux ZnO:N présentant de l'azote sous formes de groupements NH_x ou NH₄⁺ en très faible quantité (≈ 0,1 % massique). Après recuit sous air, un changement de coloration des poudres a été observé sur les poudres issues de la voie hydrothermale, et ce sans variation de la teneur en azote, indiquant une probable modification des défauts présents dans les matériaux. Malgré tout, les mesures d'impédance complexe ont confirmé la conductivité de type-n de tous les matériaux caractérisés. Reste à améliorer le processus de dopage existant ou trouver de nouvelles voies de synthèse afin d'avoir un meilleur contrôle de la nanostructuration (la voie hydrothermale conduisant à des échantillons présentant des tailles de cristallites trop grandes) afin d'éventuellement favoriser l'insertion d'azote sous forme NH₄⁺ en plus grande quantité et mieux appréhender l'influence d'un tel dopage sur la conductivité du matériau.

Annexes :

Méthodes de caractérisation des matériaux

1. Techniques de caractérisation structurale

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (géométrie Bragg-Brentano) muni d'un détecteur PIXcel 1D. La radiation émise correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. Les logiciels Data Collector et HighScore Plus ont été utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements de routine des diffractogrammes ont été effectués entre 5° et 90° en 2θ par pas de $0,026^\circ$ avec un temps d'enregistrement global de 8 minutes. Un autre type d'enregistrement plus long a été effectué sur certains échantillons afin d'obtenir une meilleure définition des profils pour la détermination de la taille moyenne des cristallites et pour l'affinement des paramètres de maille. Ces mesures ont été effectuées dans la gamme de 5 à 120° en 2θ par pas de $0,026^\circ$ et un temps de collecte de 2 heures.

La détermination de la taille moyenne des cristallites est effectuée par affinement de profil (méthode Le Bail) sur l'ensemble du diagramme DRX à l'aide du logiciel FullProf suite en utilisant l'équation de Scherrer [1]:

t = la taille moyenne des cristallites

β = la largeur intégrale d'un pic

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

1.2. Mesure de densité

- Détermination de la densité :

La densité réelle des échantillons pulvérulents est déterminée par mesure du volume de gaz déplacé à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc 1330. Cet appareil est composé de deux chambres de volume connu (figure 101).

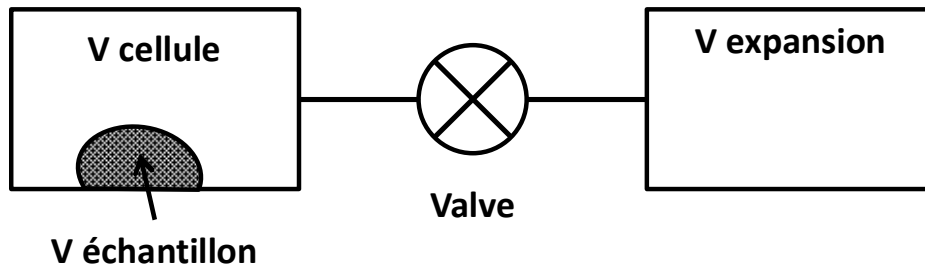


Figure 101: Schéma simplifié du bloc d'analyse du pycnomètre.

L'échantillon est placé dans une cellule de volume connu (1cm^3), puis celle-ci est remplie d'hélium. Après ouverture de la vanne reliant la cellule à une chambre d'expansion (de volume connu), l'hélium contenu dans la première cellule se détend afin d'occuper la totalité du volume disponible. La mesure de la pression avant et après l'ouverture de la vanne permet de déduire le volume réel de l'échantillon à partir de l'équation (2) et ainsi de remonter à sa masse volumique (connaissant la masse de l'échantillon analysé) et sa densité.

$V_{\text{éch}}$ = volume de l'échantillon

V_{cell} = volume de la cellule

V_{exp} = volume de la chambre d'expansion

P_a = pression atmosphérique

P_1 = pression avant ouverture

P_2 = pression après ouverture

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\left(\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a}\right) - 1} \quad (2)$$

Cette technique de mesure, effectuée en routine sur les échantillons, permet de déterminer les densités de nos produits et permet notamment de mettre en évidence le caractère lacunaire en zinc sur certains composés.

- Calcul du taux de lacunes en zinc :

Le taux de lacunes en zinc d'un matériau pour être déterminé à partir des mesures de densité et des paramètres de maille (ou du volume) obtenus après affinement de profil des diagrammes DRX en utilisant la relation (3) :

m = masse de l'échantillon

V = volume de l'échantillon

ρ_{exp} = densité mesurée (= masse volumique)

Z = nombre de motifs par maille

M_{comp} = masse molaire du composé

N_A = nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

V_{aff} = volume de la maille affinée

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{v} = \frac{Z \times M_{\text{comp}}}{N_A \times V_{\text{aff}}} \quad (3)$$

De cette relation, on peut en déduire la masse molaire du matériau étudié et ainsi remonter à son taux de lacunes en zinc x dans la formulation $Zn_{1-x}O$ à partir de la relation (4) :

x = taux de lacunes en zinc

$M_{O,Zn}$ = masse molaire du zinc ou de l'oxygène

$$x = 1 - \frac{M_{comp} - M_o}{M_{zn}} \quad (4)$$

M_{comp} = masse molaire du composé

1.3. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

Cette méthode, mise au point par trois scientifiques (Brunauer, Emmett et Teller), est basée sur la détermination du volume de gaz V_m nécessaire pour couvrir la surface externe d'un solide et celle de ses pores internes. Le modèle BET est décrit par l'équation (5):

V = volume de gaz adsorbé

V_m = volume d'une couche d'azote adsorbée à la surface de l'échantillon

C = constante

P = pression d'équilibre du gaz

P_0 = pression vapeur saturante du gaz

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5)$$

Cette relation permet de déterminer V_m et ainsi de calculer la surface spécifique de l'échantillon S_{BET} à partir de l'équation (6):

S_{BET} = surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)

V_m = volume d'une couche d'azote adsorbée à la surface de l'échantillon

N_A = nombre d'Avogadro (mol^{-1})

V_0 = volume molaire du gaz à P et T normale ($cm^3.mol^{-1}$)

A = aire d'occupation de l'azote ($16,2.10^{-20}$ à 77K)

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times A}{V_0} \quad (6)$$

En pratique, les mesures de surface spécifique ont été réalisées à l'aide d'un analyseur monopoint Micromeretics FlowSorb II 2300. Avant mesure, les échantillons sont dégazés à une température inférieure à 200°C afin d'évacuer le contenu de ses pores (air, eau, ...). Après dégazage, l'échantillon est refroidi à l'aide d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide afin d'initier la phase d'adsorption. Durant cette phase, le phénomène d'adsorption de l'azote sur l'échantillon va diminuer la concentration en N_2 de l'adsorbat (30% N_2 , 70% He).

Après réchauffement à température ambiante, le processus de désorption se déroule, où l'azote adsorbé est libéré, augmentant ainsi la concentration en N_2 de l'adsorbat.

Ces deux processus sont représentés par des pics sur l'enregistreur, dont les surfaces sont proportionnelles à la quantité de gaz adsorbé ou désorbé par l'échantillon. A partir du volume V d'azote adsorbé, un circuit électronique calcule, suivant l'équation BET, le volume V_m puis la surface totale développée par l'échantillon. La surface spécifique est alors obtenue en divisant cette dernière par la masse de l'échantillon.

1.4. Microscopie électronique :

- **A balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre ou d'une céramique. Il apporte des informations sur la microstructure et la texture, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou des agglomérats selon le grossissement choisi. Concernant les couches minces, il est également possible de réaliser une vue selon la tranche et ainsi de déterminer l'épaisseur du film déposé sur le substrat avec une précision de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

Le principe de l'imagerie par microscopie électronique à balayage consiste à venir balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons produit par une cathode, généralement un filament de tungstène. Les électrons incidents pénètrent profondément la matière et vont perdre leur énergie lors de collisions avec les atomes constituant le matériau, provoquant des phénomènes secondaires comme une réémission ou une absorption d'électrons. Les électrons secondaires émis sont détectés et permettent d'obtenir une image de haute résolution [2].

La morphologie des échantillons a été observée par Francis Gouttefangeas et Loic Joanny à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL JSM 6301 F au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'Université de Rennes 1. Le MEB nécessite peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon. Cependant, celui-ci doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur en effectuant une métallisation (or, or-palladium, carbone) en surface, afin d'éviter les effets d'accumulation de

charges. Les échantillons (poudres et couches minces) étudiés sont de mauvais conducteurs électriques et ont été métallisés à l'or-palladium pour leur observation.

- **En transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'imagerie pour laquelle un faisceau d'électrons traverse un échantillon. Une image est formée par l'interaction des électrons transmis par l'échantillon. L'image est agrandie et focalisée sur un dispositif d'imagerie qui la visualise sur un écran. Aussi, les modèles de diffraction d'électrons sont utilisés pour déterminer la structure cristalline par le mode de diffraction.

Un microscope à haute résolution électronique en transmission (TEM-FEG Hitachi HF 2000) fonctionnant à 200 kV a été utilisé pour étudier la taille et la forme des nanoparticules de ZnO.

1.5. Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une variation de température sous air ou sous atmosphère contrôlée. Quant à elle, l'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence inerte dans le domaine des températures étudié. Enfin la mesure calorimétrique différentielle à balayage (DSC) consiste à mesurer les différences d'échanges de chaleur.

Les analyses ATD/ATG ont été effectuées sur un analyseur thermique différentiel TA instrument SDT 2960 et les analyses DSC/ATG sur un appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter. De manière pratique, quelques dizaines de milligrammes de poudre sont placés dans un creuset de platine tandis qu'un second creuset vide joue le rôle de référence. Les mesures sont effectuées sous air avec une faible montée en température de 2°C/ min jusqu'à 600°C afin d'éviter une trop forte décomposition du ZnO₂ en ZnO qui se traduirait par une pulvérisation de la poudre hors du creuset entraînant des erreurs de mesure et un encrassement de l'appareillage. Ces mesures effectuées sur différents échantillons de ZnO₂ permettent d'étudier le comportement en température de ce précurseur, notamment afin de déterminer la température de décomposition en ZnO et de voir sa stabilité à haute température.

2. Techniques de caractérisation chimique confirmant l'insertion d'azote dans le matériau

2.1. Couleur du matériau

La couleur constitue le premier indice quant à la probable insertion d'azote dans nos matériaux. Théoriquement, l'insertion d'azote dans l'oxyde de zinc va modifier la valeur du gap. En effet, l'énergie des orbitales atomiques $2p$ de l'azote étant légèrement supérieure à celle de l'oxygène, l'insertion d'azote va permettre la création de niveaux au-dessus de la bande de valence. Les électrons vont occuper ces niveaux réduisant la valeur de la bande interdite et ainsi induire un changement de coloration de l'échantillon. La couleur d'un échantillon dépend directement des transitions électroniques mises en jeu dans le matériau, et par conséquent du gap optique. La figure 102 illustre la correspondance entre la couleur observée et le gap optique de l'échantillon.

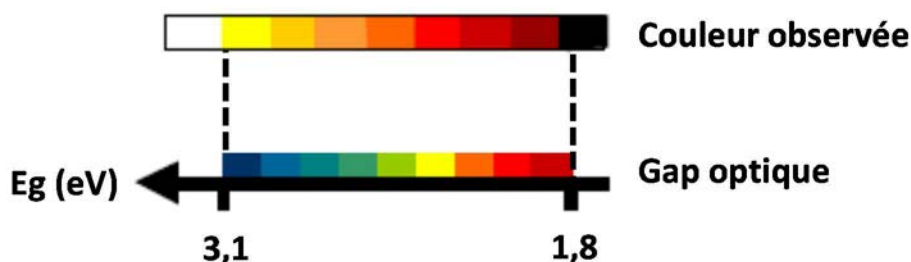


Figure 102: Evolution de la couleur observée en fonction du gap optique du matériau.

2.2. Dosage oxygène/azote

Le dosage de l'oxygène et de l'azote dans les échantillons est réalisé par le biais d'un analyseur LECO® TC-600. L'azote est détecté par conductivité thermique et l'oxygène par mesure infrarouge. L'échantillon (quelques milligrammes pesés avec précision) est placé dans un creuset en étain que l'on place dans un creuset en nickel et le tout est ensuite placé dans un creuset en graphite. La mesure est basée sur la fusion de l'échantillon avec le creuset en nickel permettant de catalyser la décomposition de l'échantillon et le creuset en graphite servant de source de carbone.

L'oxygène est libéré par fusion réductrice sous gaz inerte (He), c'est-à-dire par réduction par le carbone des produits oxydés avec formation de CO selon la réaction :



A l'entrée de l'analyseur, le CO est converti en CO₂ et l'azote est libéré sous forme de N₂ dans le four et est entraîné par l'hélium. Le mélange gazeux traverse ensuite un détecteur infrarouge (mesure du CO₂) et une cellule de conductivité thermique différentielle (pour la mesure de N₂) qui délivrent chacun un signal proportionnel aux concentrations d'azote et d'oxygène.

2.3. Spectroscopie UV-vis :

Outre la confirmation de la nature chimique et la détermination du gap optique des échantillons, la spectroscopie UV-visible est utilisée pour donner des informations sur la présence éventuelle d'azote dans nos matériaux dopés en étudiant les transitions électroniques après excitation d'un échantillon par un rayonnement dans la plage de longueurs d'onde correspondant à UV-visible. Du fait de leur non transparence, les échantillons pulvérulents ont été analysés par réflexion diffuse alors que les films minces (présentant une bonne transparence) ont, quant à eux, été étudiés par spectroscopie en transmission.

○ Réflexion diffuse

Le principe de cette méthode d'analyse est de soumettre un échantillon sous forme pulvérulente à un rayonnement incident d'intensité I_0 . Celui-ci est partiellement absorbé et la partie réfléchi est recueillie et son intensité mesurée.

Les mesures de réflexion diffuse sont effectuées sur un spectrophotomètre VARIAN Cary 100 Scan, équipé du logiciel Varian WinUV et d'une sphère intégrante LABSPHERE (DRC-CA-30I) de 70 mm de diamètre permettant des mesures de réflexion diffuse de 200 à 900nm. L'échantillon sous forme pulvérulente est placé dans un porte échantillon vertical permettant de compacter la poudre contre une fenêtre en quartz. La réflexion diffuse n'est jamais mesurée de façon absolue, le flux réfléchi est toujours rapporté à celui d'une référence. La référence utilisée est une poudre de BaSO₄ (Sigma-Aldrich, 99%). Les données expérimentales ont été collectées dans la gamme 250-800 nm par pas de 1 nm.

La réflexion diffuse permet également d'estimer le gap optique de nos matériaux en utilisant l'équation (7) de Kubelka-Munk [3] basée sur deux approximations : la diffusion est isotrope et il faut que l'épaisseur de la couche soit suffisante par rapport à la taille des particules pour la considérer comme infinie.

R = réflexion diffuse de l'échantillon d'épaisseur infinie à une longueur d'onde précise
 K = coefficient d'absorption
 S = coefficient de diffusion

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (7)$$

De cette équation, on en déduit le rapport K/S et donc le tracé de la courbe $K/S = f(E)$. L'intersection de la tangente à la courbe au point d'inflexion avec l'axe des abscisses donne la valeur du gap optique du matériau.

○ **En transmission**

Le principe de la spectroscopie en transmission est de mesurer l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon transparent et de la comparer à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence, la transmittance étant définie par la relation (8) suivante :

T = transmittance (en %) avec $0 < T < 100\%$ $T = \frac{I}{I_0} \quad (8)$

Les mesures en transmission sur les couches minces ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 35, équipé du logiciel UV Winlab, dans la plage de longueurs d'onde comprises entre 200 et 700 nm avec un pas de 1 nm.

2.4. Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion RAMAN sont des techniques de caractérisation non destructives basées sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule correspondant à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Ces deux techniques d'analyse sont complémentaires car certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman.

○ **Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Cette technique d'analyse consiste à irradier un échantillon avec l'ensemble du spectre moyen infra-rouge (400-4000nm) et à mesurer le spectre émis. Certaines longueurs d'onde correspondent à des énergies caractéristiques de certains modes de vibration (élongation, cisaillement...) et engendrent la vibration de certaines liaisons chimiques. Ainsi, ces liaisons chimiques dans l'échantillon peuvent être caractérisées par les longueurs d'onde absorbées.

Les mesures ont été réalisées entre 400 et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre infrarouge Nicolet 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation, puis traitées à l'aide du logiciel OMNIC. La préparation de l'échantillon consiste à former une pastille avec 2mg d'échantillon dans 200 mg de KBr anhydre afin d'éviter la saturation du signal.

○ **Spectroscopie RAMAN**

Le principe de la spectroscopie RAMAN est basé sur l'exposition d'un échantillon sous un rayonnement monochromatique issu d'un laser. Une petite partie des photons est diffusée sans perte d'énergie (diffusion élastique, le photon incident et diffusé ont la même énergie) : c'est la diffusion de Rayleigh. Contrairement à la diffusion Rayleigh, le phénomène de diffusion Raman résulte de la diffusion de photons avec une perte d'énergie (diffusion inélastique, le photon diffusé à une énergie plus faible que le photon incident) correspondant à une transition vibrationnelle. La lumière diffusée par effet RAMAN est analysée afin d'obtenir un spectre de vibration caractéristique du matériau étudié.

L'appareil utilisé pour les mesures RAMAN est un spectromètre Renishaw Invia Réflex avec un faisceau laser à argon ionisé de 514,5 nm. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) par Eric Faulques.

2.5. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface (comprise entre 2 et 10 nanomètres) permettant de caractériser des matériaux massifs ou des couches minces. Le principe de l'XPS consiste à envoyer, sous ultra vide, des photoélectrons ayant une certaine

énergie et d'analyser l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon à l'aide de l'équation (9) :

E_L = énergie de liaison

h = constant de Planck

ν = fréquence de la radiation

E_C = énergie cinétique de l'électron

$$E_L = h.\nu - E_C \quad (9)$$

Lors du contact photoélectron-atome, une partie de l'énergie de l'électron sert à rompre la liaison (E_L) et l'énergie restante est restituée sous forme d'énergie cinétique (E_C). Cette technique permet de connaître les niveaux d'énergie occupés dans la matière.

Les mesures XPS ont été réalisées à l'IMN de Nantes par Jonathan Hamon sur un spectromètre Kratos Axis NOVA. Les spectres ont été collectés en utilisant une radiation monochromatique Al d'énergie $h\nu = 1486.6$ eV sur une surface d'environ $300 \times 700 \mu\text{m}$ avec une tension de 160 eV. L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel CasaXPS et les spectres ont été calibrés en énergie en utilisant le pic du carbone C 1s = 284,7 eV comme référence.

3. Technique de caractérisation optique (PL)

Des mesures de luminescence ont été réalisées sur les échantillons semi-conducteurs afin d'étudier leurs propriétés électroniques, notamment pour déterminer la présence et le type de défaut dans nos matériaux. Le principe de la spectroscopie de luminescence est d'étudier l'émission de photon d'un échantillon excité par une radiation d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite. Les électrons de la bande de valence vont alors être promus dans la bande de conduction et après relaxation, les électrons vont retrouver leur état fondamental avec émission de photons d'énergie quantifiée. La présence d'impuretés dans l'échantillon induit des transitions électroniques de faible énergie qui seront visibles sur le spectre de luminescence.

En fonction de la source d'excitation, on parle de différentes luminescences. Dans ce manuscrit, nous avons utilisé la photoluminescence qui consiste à exciter l'échantillon à l'aide d'un laser. Ces mesures ont été réalisées par Benjamin Dierre (au laboratoire LINK au NIMS à Tsukuba) à la fois sur des échantillons pulvérulents et sous forme de couches minces. Ces

mesures de photoluminescence ont été réalisées sur un système micro PL (HORIBA LabRam HR). Le laser servant de source d'excitation est un laser He-Cd émettant à une longueur d'onde de 325 nm.

4. Détermination du type de semi-conductivité par la méthode Mott-Schottky

4.1. Principe de la méthode [4]

La spectroscopie d'impédance complexe (ou Méthode Mott-Schottky) est une méthode d'analyse électrochimique qui utilise la variation de capacitance de la jonction entre une électrode de semi-conducteur et l'électrolyte pour déterminer le potentiel de bandes plates (V_{BP}) d'un matériau ainsi que la nature des porteurs de charges majoritaires.

Comme cela a été expliqué dans le chapitre 1, un semi-conducteur est caractérisé par une BC et une BV séparées par une bande d'énergie interdite où se situe le niveau de Fermi E_F , niveau énergétique pour lequel la probabilité d'occupation de ce niveau par les électrons est de 0,5. Ce dernier est placé différemment selon la nature du semi-conducteur. Dans le cas d'un électrolyte, un parallèle concernant la distribution des niveaux énergétiques peut être fait. On a alors des niveaux donneurs d'électrons correspondant à l'espèce réductrice du couple redox et des niveaux accepteurs d'électrons correspondant à l'espèce oxydante. Ces deux distributions sont séparées par le pseudo niveau de Fermi $E_{F,redox}$ dont le potentiel correspondant au potentiel d'oxydoréduction du couple redox (figure 103).

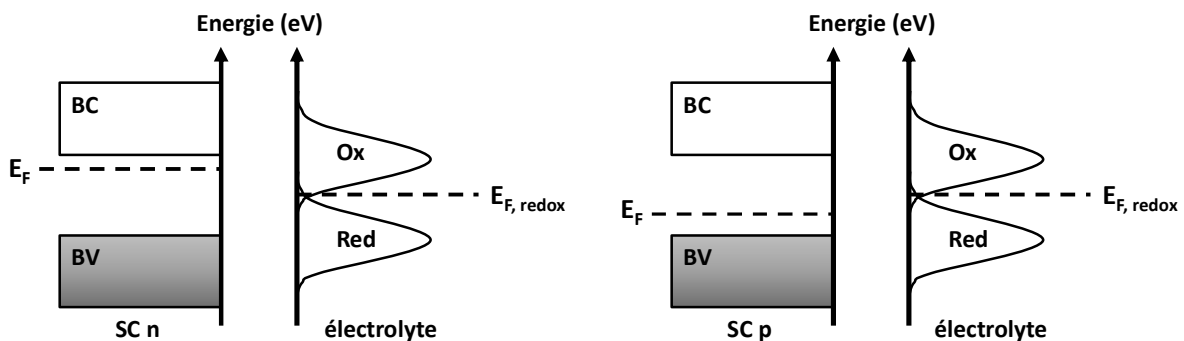


Figure 103: Représentation schématique du diagramme d'énergie d'un semi-conducteur de type-n / type-p et du couple redox d'un électrolyte en solution avant mise en contact.

Après mise en contact du semi-conducteur avec l'électrolyte, un équilibre va se créer après transfert de porteurs de charges majoritaires du SC vers l'électrolyte. Dans le cas d'un SC de type-n, des transferts d'électrons ont lieu entre le SC et l'oxydant et dans le cas d'un SC de type-p des transferts de « trous » se produisent avec le réducteur. Ceci a pour effet l'égalisation des niveaux de Fermi des deux phases (figure 104) et de ce fait la courbure des BV et BC du semi-conducteur. La courbure se fera vers le bas pour un SC de type-n et vers le haut dans le cas d'un SC de type-p. On peut alors définir une zone à la surface du semi-conducteur, appelée zone de charges d'espace (ZCE), où les bandes sont courbées et où règne ainsi un champ électrique induit par la différence de potentiel des bandes (BV et BC) ancrées à l'interface SC/électrolyte et proches du niveau de Fermi au cœur du matériau. En effet, le champ électrique produit va faire migrer les charges qui vont venir s'accumuler de part et d'autre de l'interface pour former un système comparable à un condensateur. Lorsque l'on impose un potentiel au système, la courbure des bandes va s'atténuer jusqu'à redevenir plate : c'est le potentiel de bandes plates (V_{BP}). Le comportement de cette jonction semi-conducteur/électrolyte peut ainsi être décrit par l'équation de Mott-Schottky [5] (équation 10) :

C, A = capacité et aire de l'interface

ϵ_0, ϵ = permittivité du vide et du SC

N = densité de porteurs de charges majoritaires

V = potentiel appliqué au matériau

V_{BP} = potentiel de bandes plates

K = constante de Boltzmann

T = température absolue

e = charge électrique ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0 e A^2 N} \left(|V - V_{BP}| - \frac{KT}{e} \right) \quad (10)$$

En situation de déplétion en porteurs de charges majoritaires, la différence de potentiel ($V - V_{BP}$) est négative pour un semi-conducteur de type-p et positive pour un semi-conducteur de type-n.

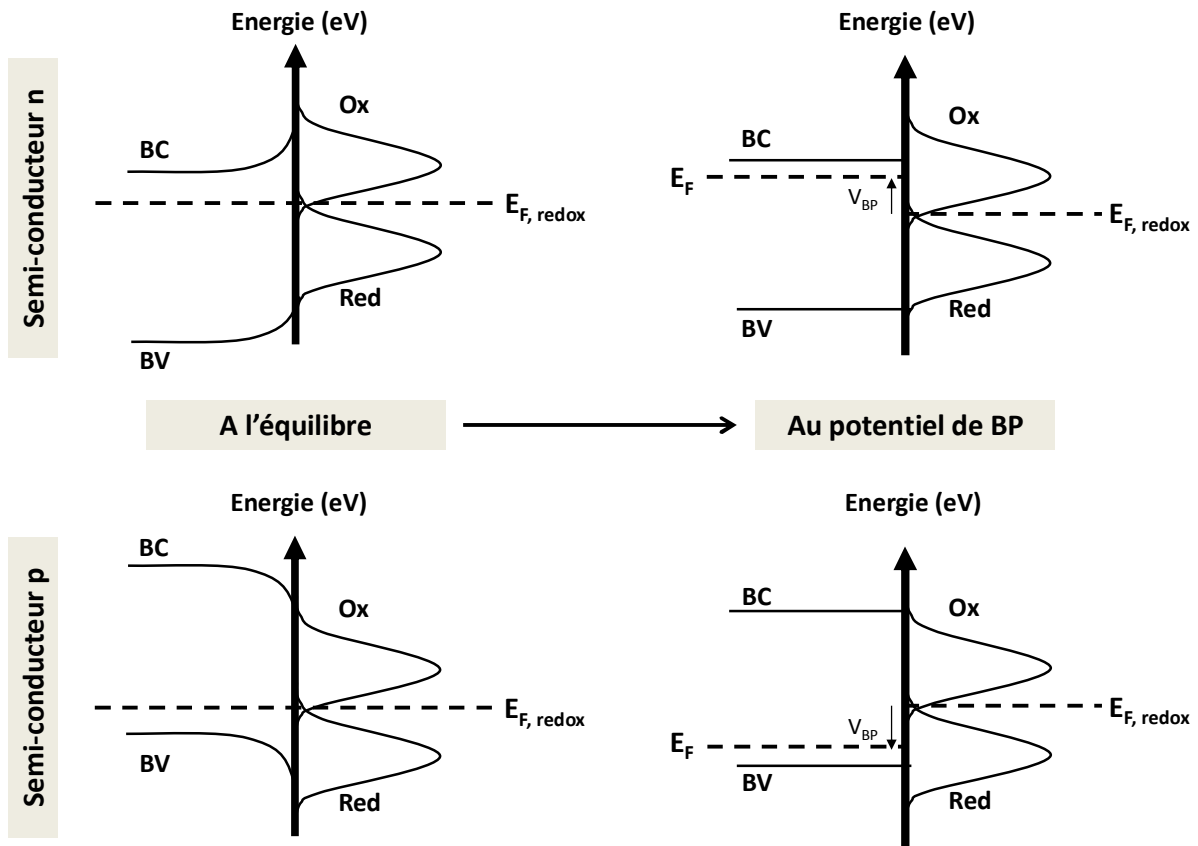


Figure 104: Représentation schématique des états énergétiques après mis en contact d'un semi-conducteur de type-n / type-p avec un électrolyte en solution à l'équilibre et au potentiel de bandes plates.

La capacité de la jonction est alors déterminée à travers des mesures d'impédance pour chaque potentiel appliqué [4]. Selon l'équation de Mott-Schottky, le signe de la pente donne la nature des porteurs de charges majoritaires dans le matériau étudié. Comme cela est illustré sur la figure 105, si la courbe $C^{-2} = f(V)$ présente une pente positive, le semi-conducteur est de type-n et si la pente est négative, le semi-conducteur est de type-p.

Il est également possible de déterminer le potentiel de bandes plates du semi-conducteur en traçant la tangente à la courbe, la valeur de V_{BP} étant obtenue à l'intersection avec l'axe des abscisses.

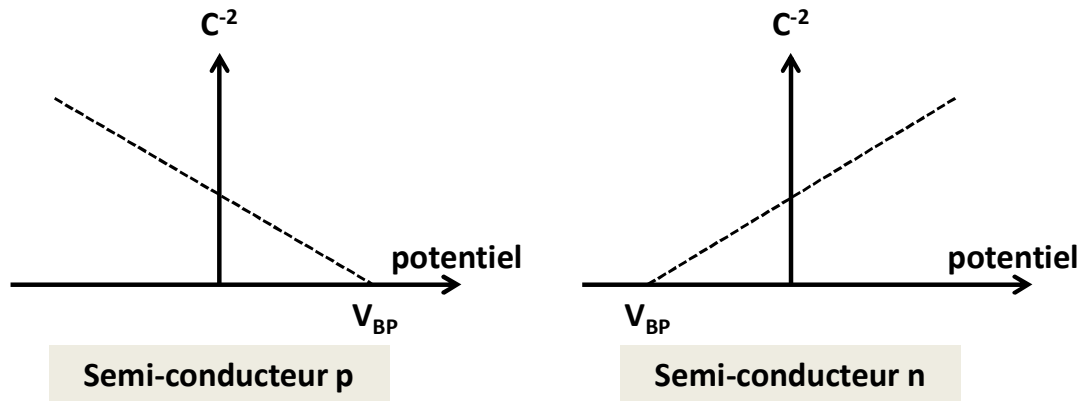


Figure 105: Signe de la pente du graphe Mott-Schottky en fonction du potentiel dans le cas d'un semi-conducteur de type-n et de type-p.

4.2. Appareillage et mesures

Les mesures par la méthode Mott-Schottky ont été réalisées par Tengfei Jiang à l'IMN de Nantes et par Adèle Renaud à l'ISCR. Le montage expérimental permettant de réaliser les mesures d'impédance complexe est constitué de trois électrodes (figure 106) : l'électrode de travail (constituée du semi-conducteur à analyser), l'électrode de référence (Ag/AgCl) et la contre-électrode de platine. Ces électrodes sont plongées dans un bain électrolytique de LiClO_4 ayant une concentration de 1M. Une tension alternative est alors appliquée. Il en résulte un courant alternatif et l'appareillage utilisé détermine l'impédance correspondante. L'impédance de notre système est alors modélisée par un circuit RC en série. L'impédance a été modélisée pour des potentiels variant entre -0,2 V et 0,4 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

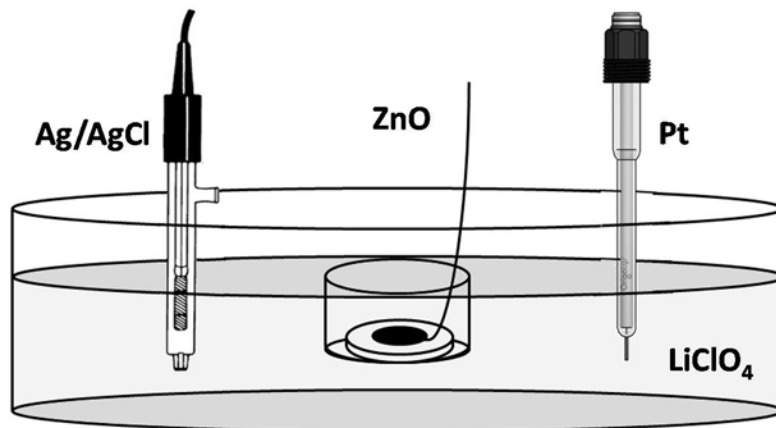


Figure 106: Schéma du montage à trois électrodes pour les mesures Mott-Schottky.

Afin de réaliser cette électrode (figure 107), l'échantillon sous forme pulvérulente est compressé sous forme d'une pastille de 8 mm de diamètre sur environ 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse uni axiale avec une pression de 2 tonnes.

La pastille est ensuite frittée pendant 30 minutes à 250°C sous atmosphère ammoniacale dans le cas d'échantillons issus de la nitruration ou sous air ou N₂ pour les autres échantillons en fonction de leur mode de préparation. Cette étape de frittage permet d'améliorer la conduction de la pastille en améliorant la cohésion de la poudre afin d'obtenir un meilleur signal lors de la mesure. Une fois recuites, les pastilles sont connectées avec un fil de cuivre par le biais d'une laque carbonée (ou d'argent) qui joue le rôle de colle conductrice avant de solidifier le tout en emprisonnant la pastille dans une résine époxy.

Les pastilles sont enfin polies avec du papier de SiC de différentes granulométries afin d'obtenir une surface la plus plane possible afin de maximiser les interactions électrolyte-semi-conducteur.

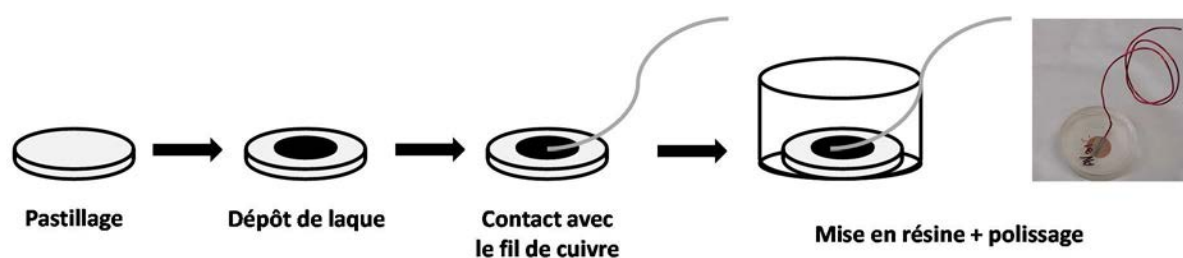


Figure 107: Représentation schématique du mode opératoire pour la fabrication des électrodes de travail utilisées pour les mesures Mott-Schottky.

5. Bibliographie

- [1] P. Scherrer, N. Gesell, and G. Wissens, *Math Phys* **96** (1918).
- [2] <http://www.cmebauniv-Rennes1.fr/PrincipeMEB/html>.
- [3] D. Kubelka and L. Munk, *Z Tech Phys* **12**, 593 (1931).
- [4] A. Renaud, *Semi-Conducteurs de Type P Pour Une Application En Cellules Solaires À Colorant* (Nantes, 2013).
- [5] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, *J. Chem. Educ.* **84**, 685 (2007).

Résumé :

Cette thèse fait suite à des travaux ayant permis, de manière non reproductible, la stabilisation de l'oxyde de zinc de type-p (p-ZnO:N) sur une période de plus de deux ans par décomposition de ZnO₂ sous flux de NH₃. L'objectif de ces travaux était de maîtriser de manière reproductible la synthèse de p-ZnO:N sous formes de poudre, puis de couche mince, dans l'optique de réaliser des homojonctions p-ZnO:N/n-ZnO ayant de potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique. Dans ce but, différents paramètres de la synthèse ayant permis initialement l'obtention de p-ZnO:N fortement lacunaire en zinc (20%) ont été étudiés sans aboutir de nouveau à la stabilisation du caractère-p. La formation in-situ d'impuretés NO₃⁻ mise en évidence conduit à une ambiguïté quant à l'origine du type-p dans notre matériau. Parallèlement, une nouvelle voie de synthèse a été mise en place, en utilisant l'approche colloïdale, permettant d'obtenir des nanocristaux de ZnO inférieurs à 10 nm facilement convertibles en nanoparticules de ZnO₂ par simple traitement avec une solution diluée d'H₂O₂ à température ambiante. Le matériau final ZnO:N est obtenu après nitruration sous flux d'ammoniac à 250°C. Ces résultats ont été efficacement transposés à la réalisation de couches minces (CM) de ZnO:N par dip-coating, mais les mesures Mott-Schottky ont également révélé une conductivité de type-n pour tous les échantillons. Enfin, les résultats préliminaires des calculs théoriques menés en parallèle de cette thèse nous ont amenés à reconsidérer les conditions de synthèse pour favoriser l'insertion de NH₃ / NH₄⁺ lors de la préparation des échantillons dans la quête de p-ZnO:N.

Mots clés : ZnO, Semi-conducteur de type p, nanoparticules, non-stœchiométrie, dopage azote, couche mince.

Abstract:

This thesis results of non-reproducible work about the stabilization of p-type zinc oxide (p-ZnO:N) over more than two years by decomposition of ZnO₂ under NH₃. The aim of these works was to reproducibly control the synthesis of p-ZnO:N powder and then of thin films, in order to achieve n-ZnO/p-ZnO:N homojunctions which would lead to various applications in optoelectronics. For this purpose, various parameters of the synthesis which led to the formation of p-ZnO:N with large amount of zinc vacancy (20%) were studied without allowing again the stabilization of the p-character. The *in-situ* formation of NO₃⁻ impurities leads to an ambiguity about the origin of the p-type in our material. Simultaneously, a new synthetic route was used, using the colloidal approach, allowing the formation of ZnO nanocrystals with a size less than 10 nm which are easily converted into ZnO₂ nanoparticles by simple treatment in a dilute H₂O₂ solution at room temperature. The final ZnO:N material is obtained after nitridation under an ammonia flow at 250 °C. These results have been efficiently transposed to the realization of ZnO:N thin films by dip-coating, but the Mott-Schottky measurements have also revealed an n-type conductivity for all samples. Finally, the preliminary results of theoretical calculations carried out in parallel of this thesis led us to reconsider the synthesis conditions to favor the insertion of NH₃ / NH₄⁺ during the preparation of the samples in the quest for p-ZnO:N.

Keywords : ZnO, p-type semiconductor, nanoparticles, non-stoichiometry, nitrogen doping, thin film.