



**HAL**  
open science

# Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO

Tayeb Brouri

► **To cite this version:**

Tayeb Brouri. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1068 . tel-00648173

**HAL Id: tel-00648173**

**<https://theses.hal.science/tel-00648173>**

Submitted on 5 Dec 2011

**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 de doctorat d'Université Paris-Est**

**Champ disciplinaire**

*Science des matériaux*

**AUTEUR**

*Tayeb BROURI*

**TITRE**

**Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces  
et de nanofils de ZnO**

Thèse soutenue le 31 mai 2011

---

**Jury :**

Rapporteurs :

M. Yong CHEN

*Professeur - Ecole Normale Supérieure de Paris*

M. Dapeng YU

*Professeur - Peking University, China*

Examineurs :

M. Louis Pascal TRAN HUU HUE

*Professeur - École Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire*

M. Tarik BOUROUINA

*Professeur - Université Paris-Est ESIEE*

Directrice :

Mme Yamin LEPRINCE-WANG

*Professeur - Université Paris-Est MLV*



*A ma famille*



## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe « Nanomatériaux : élaboration & caractérisation » du Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (LPMDI – CNRS FRE3300) de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Madame Yamin Leprince-Wang - Professeur de l'Université Paris-Est, la directrice de ma thèse, et Monsieur Julien Léopoldès - Maître de Conférences de l'Université Paris-Est, le co-encadrant de ma thèse, qui m'ont dirigé, soutenu et accompagné durant tout le long de ma thèse, je leur exprime ici toute ma gratitude.*

*Je remercie également Madame Michèle Adler, ancienne directrice du LPMDI, de m'avoir bien accueilli au sein du LPMDI en 2007.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Yong Chen, Professeur de l'École Normale Supérieure de Paris qui m'a donné l'accès à la salle blanche de son laboratoire où une grande partie des travaux de la thèse a été réalisée, qui a aussi accepté d'être rapporteur de cette thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Dapeng Yu, Professeur de Peking University en Chine, qui m'a donné des conseils très inspirants durant ses trois séjours de professeur invité de l'Université Paris-Est pendant ma thèse, qui a aussi accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

*Je tiens à remercier également Monsieur Tarik Bourouina, Professeur de l'Université Paris-Est –ESIEE et Monsieur Louis Pascal Tran Huu Hue, Professeur de l'École Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire d'avoir accepté d'être les membres du jury.*

*Je voudrais exprimer un grand remerciement du fond de mon cœur à Mme Martine Capo-Chichi, Ingénieur de notre équipe de recherche, pour tous les soutiens qu'elle m'a apportés aux moments difficiles.*

*Je remercie Monsieur Gilles Catillon, Ingénieur du Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE - EA 4119) et Madame Sandrine Tusseau-Nenez, Ingénieur de l'ICMPE (CNRS UMR 7182), pour leur aide sur les analyses X (DRX).*



# Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	9
<b><u>Chapitre I. Généralités sur ZnO</u></b> .....	11
I-1. Propriétés structurales du ZnO.....	11
I-2. Propriétés électriques du ZnO.....	12
I-3. Propriétés optiques du ZnO.....	12
I-4. Propriétés électromécaniques du ZnO.....	13
I-5. Propriétés catalytiques du ZnO.....	14
I-6. Méthodes d'élaboration du ZnO.....	14
I-7. Applications du ZnO.....	15
I-8. Bibliographie.....	18
<b><u>Chapitre II. Méthodes expérimentales</u></b> .....	21
II-1. Elaboration du ZnO par voie électrochimique.....	21
II-1-1. Couche mince de ZnO.....	24
II-1-2. Réseaux libres de nanofils de ZnO.....	25
II-2. Elaboration des réseaux micro- et nanométriques de ZnO.....	27
II-2-1. Technique de la lithographie optique.....	28
II-2-2. Technique de la nanoimpression.....	30
II-3. Méthodes de caractérisations morphologique & structurale.....	33
II-3-1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
II-3-2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	34
II-3-3. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	35
II-3-4. Spectroscopie Raman.....	38
II-3-5. Spectroscopie de photoluminescence (PL).....	40
II-3-6. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	40
II-4. Dépôt de réseaux de micro-électrodes sur la surface du ZnO électrodéposé.....	42
II-4-1. Technique de <i>Lift-Off</i> .....	42
II-4-2. Evaporation à travers d'un masque (grille de TEM).....	42
II-5. Bibliographie.....	44



<b><u>Chapitre III. Caractérisation morphologique et structurale du ZnO électrodéposé</u></b>	
<b><u>sous différentes formes</u></b>	47
III-1. Couches minces de ZnO	47
III-2. Réseaux de micro-plots de ZnO	52
III-3. Réseaux de nano-plots de ZnO	56
III-4. Réseaux libres de nanofils de ZnO	61
III-4-1. Influence de la concentration de ZnCl <sub>2</sub>	62
III-4-2. Influence de l'épaisseur de la couche tampon	68
III-4-3. Influence de la concentration de KCl	70
III-5. Spectroscopie de PL des nanofils de ZnO	76
III-6. Spectroscopie Raman des nanofils de ZnO	82
III-7. Spectroscopie UV-Vis des nanofils de ZnO	83
III-8. Etude structurale de nanofils de ZnO par MET	86
III-8-1. Observation MET pour les nanofils de ZnO déposés sur Si doré	86
III-8-2. Observation MET pour les nanofils de ZnO déposés sur ITO	87
III-9. Conclusion	89
III-10. Bibliographie	90
<b><u>Chapitre IV. Propriétés électriques du ZnO électrodéposé</u></b>	91
IV-1. Introduction sur les semi-conducteurs	91
IV-1-1. Rappel sur la théorie des bandes	92
IV-1-2. Semi-conducteurs purs ou intrinsèques	94
IV-1-3. Semi-conducteurs extrinsèques	96
IV-2. Contact métal/semi-conducteurs	99
IV-2-1. Contact métal/semi-conducteurs type <i>n</i>	99
IV-2-2. Caractéristique courant-tension (I-V) dans une jonction Schottky	104
IV-2-3. Extraction des paramètres de la jonction Schottky	106
IV-2-4. Méthode systématique de détermination de R <sub>s</sub> , I <sub>s</sub> , et n	107
IV-3. Conductivité électrique du ZnO électrodéposé sous la forme de couche mince	109
IV-3-1. Préparation des échantillons	109
IV-3-2. Mesure de la conductivité électrique du ZnO	110
IV-4. Jonction Schottky entre la couche mince de ZnO et l'or	115

IV-4-1. Introduction.....	115
IV-4-2. Extraction des paramètres de la jonction Schottky.....	117
IV-5. Jonction Schottky entre les nanofils de ZnO et le substrat doré.....	121
IV-5-1. Préparation du système de mesure.....	121
IV-5-2. Mesures I-V sur les nanofils de ZnO.....	124
IV-6. Comparaison des résultats obtenus sur les deux systèmes : couches minces et nanofils de ZnO.....	129
IV-7. Conclusion.....	135
IV-8. Bibliographie.....	136
<b><u>Conclusion générale et perspective</u></b> .....	139
<b><u>Annexe</u></b> .....	141
AI. Extraction des paramètres de la jonction Schottky.....	141
AII. Propriétés électriques du Contact Ag/ZnO.....	147
AII-1. Contact Ag/Couche mince de ZnO.....	147
AII-2. Contact Ag/nanofils de ZnO.....	148
AII-3. Bibliographie.....	150



## Introduction générale

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofils / nanorubans / nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre ; c'est de plus, une technique couramment employée dans l'industrie. Depuis une dizaine d'années l'équipe de recherche « *Nanomatériaux, élaboration et caractérisation* » du LPMDI a développé cette dernière méthode pour l'élaboration des matériaux micro- et nanométriques.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de réseaux de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique sur différents types de substrats conducteurs et la caractérisation morphologique et structurale du ZnO obtenu, ainsi que la mesure de leurs propriétés électriques.

Le ZnO est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description du ZnO. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront rapportées

Nous aborderons dans le second chapitre l'électrodéposition du ZnO sous la forme de couche mince et en réseau de nanofils. Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques y seront brièvement décrites : la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET), la spectroscopie Raman, la photoluminescence (PL), et la spectroscopie UV-Visible.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons deux méthodes d'élaboration par voie électrochimique qui permettent l'obtention du ZnO sous ses différentes formes (couche mince, réseaux ordonnés de micro- et nano-plots, réseaux libres de nanofils), ainsi que l'influence des conditions d'élaboration sur sa morphologie et sa microstructure. Les différents paramètres électrochimiques seront détaillés. Les résultats de la caractérisation morphologique et structurale obtenus par ces différentes méthodes y seront présentés.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés électriques du ZnO électrodéposé, et également à celle de l'interface constituée par le ZnO (sous forme de couche mince ou de nanofils) et le substrat doré.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

# Chapitre I. Généralités sur ZnO

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO), ses différentes méthodes d'élaboration ainsi que les principaux domaines de son application y seront également rapportées.

## I-1. Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $\text{Zn}^{2+}$  et l'autre de  $\text{O}^{2-}$  décalés d'un vecteur  $u = 0,379 c$  (Figure I-1). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par  $a = 0,32498 \text{ nm}$  et  $c = 0,52066 \text{ nm}$  [1]

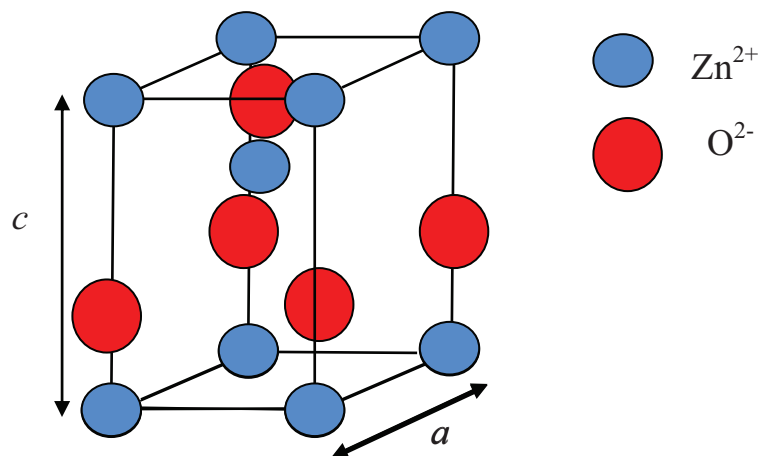


Figure I-1. Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.

## I-2. Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [2-3]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [4]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV [5-6]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du group VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

## I-3. Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe *c*) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté  $n_o$  ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté  $n_e$ .

La *Figure I-2* montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [7].

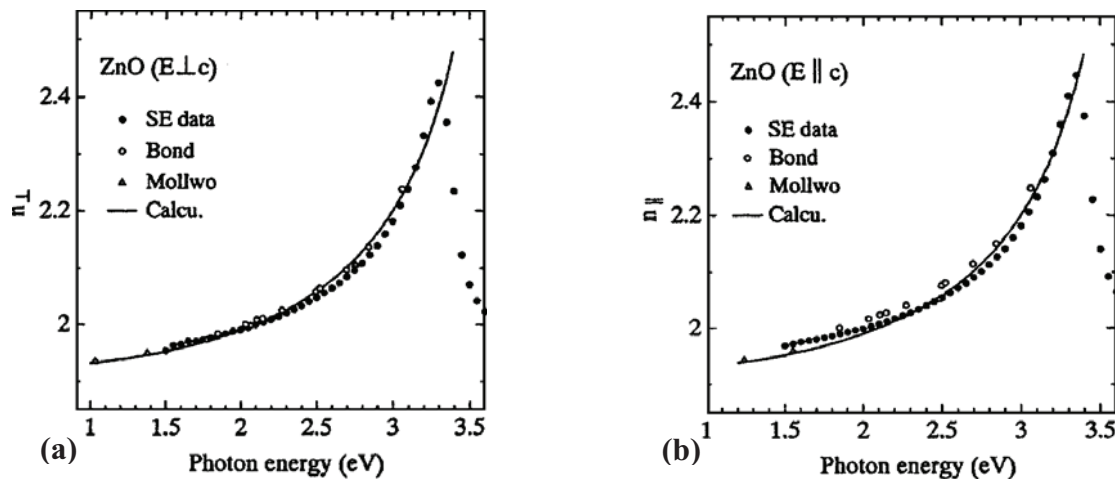


Figure I-2. Dispersion des indices de réfraction  $n_0$  (a),  $n_e$  (b).

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [8], comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV. L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semi-conducteurs : ZnS (20 meV), GaN (21 meV) [9], Si (14,7 meV), AsGa (4,2 meV) [10], ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

#### I-4. Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie  $P_{63mc}$  qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

Le Tableau I-1 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  de quelques matériaux piézoélectriques :



Matériaux	Quartz	BaTiO <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PZT	LiNbO <sub>3</sub>	ZnO
Coefficient piézoélectrique $d_{33}$ ( $10^{-12}$ m/V)	2,3	190	120	140	6	12,4

Tableau. I-1. Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux.

### I-5. Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [11], et aussi de l'oxydation des phénols [12].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [13].

### I-6. Méthodes d'élaboration du ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [14-16], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [17-18], l'ablation laser [19] et la pulvérisation cathodique [20]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel [21], la méthode électrochimique [22], et enfin le procédé de spray pyrolysis [23].

Afin de répondre à la demande du milieu de la recherche scientifique et du développement industriel, des nanostructures de ZnO de différentes formes ont été synthétisées. Ces nano-objets sont très intéressants car leur taille nanométrique permet non seulement la miniaturisation des dispositifs mais aussi l'obtention de propriétés physiques

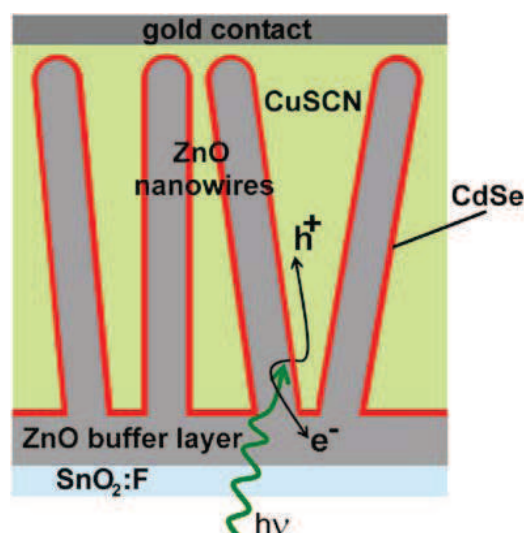
différentes de celles du matériau massif. Par exemple, la diminution du diamètre des nanofils du ZnO provoque un changement radical de leurs propriétés électriques, en les faisant passer de matériaux semi-conducteurs à des matériaux ayant une conductivité électrique qui se rapproche de celle des matériaux conducteurs lorsque leur diamètre atteint une valeur critique ( $\sim 12$  nm) [24]. On a aussi le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  des nanofils de ZnO qui est plus important que celui du matériau massif et qui, contrairement à ce dernier varie en fonction du champ électrique appliqué sur les nanofils (14.3 pm/V à 26.7 pm/V) [25].

### I-7. Applications du ZnO

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi lesquelles on citera :

#### Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type  $n$  dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules (*Figure I-3*) [26].



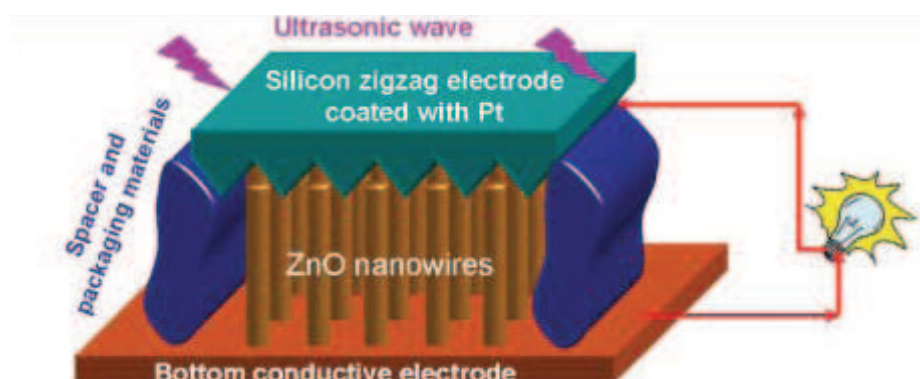
*Figure I-3. Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type  $n$ , un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type  $p$  [26].*

### Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [27].

Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils (*Figure I-4*) [28].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.



*Figure I-3. Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO [28].*

### Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser du ZnO dans le domaine UV à la température ambiante [29], d'importants travaux de recherche sont menés actuellement pour résoudre le problème du dopage  $p$  du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

### **Les Capteurs chimiques & détecteurs mécaniques**

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [30]. Il est aussi utilisé dans les détecteurs de mouvement en raison de ses propriétés piézoélectriques [31].

### **Les Vitrages intelligents & couche de revêtement anti UV**

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [32] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

## **I-8. Bibliographie**

- [1] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [2] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, **373** (1997) 409.
- [3] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, **68** (2003) 125417.
- [4] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, **25** (1986) 776-779.
- [5] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics Letters*, **80** (2002) 3518.
- [6] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, T.Z. Fahidy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31** (1998) 19.
- [7] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S Doğan, V. Avutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [8] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie* **6** (1933) 169.
- [9] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 943.
- [10] C. Kittel, *Physique de l'état solide 5<sup>e</sup> édition*. Paris : Dunod Université, Bordas (1983) ISBN 2-04-010611-1.
- [11] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *Journal of the American Chemical Society*, **75** (1953) 2850.
- [12] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *Journal of the American Chemical Society*, **76** (1954) 820.
- [13] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principale and Applications, second edition*. Oxford Scientific Publications (1987).
- [14] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films*, **403** (2002) 485.
- [15] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, *Applied Physics A*, **81** (2005) 809.
- [16] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, *Thin Solid Films*, **449** (2004) 12.
- [17] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999) 165.

- [18] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, **447** (2004) 33.
- [19] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, **366** (2000) 107.
- [20] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materials*, **26** (2004) 23.
- [21] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, **78** (2002) 170.
- [22] S. Peulon, D. Lincot, *Journal of the Electrchemical Society*, **145** (1998) 864.
- [23] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Materials Letters*, **57** (2002) 573.
- [24] P.C. Chang, C.J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, J.G. Lu, *Applied Physics Letters*, **90** (2007) 113101.
- [25] M. H. Zhao, Z.L. Wang, S. X.Mao, *Nano Letters*, **4** (2004) 587-590.
- [26] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, **9** (2006) 717.
- [27] Y. Qin, X.D. Wang and Z.L. Wang, *Nature*, **451** (2008) 809-813.
- [28] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, **316** (2007) 102.
- [29] C. Klingshirn, *A Europeen Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry*, **8** (2007) 782.
- [30] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, **242** (2005) 212.
- [31] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, **17** (1997) 339.
- [32] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1999) 418.



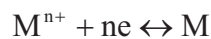
## Chapitre II. Méthodes expérimentales

Après avoir introduit le ZnO dans le précédent chapitre, nous nous intéresserons maintenant à son élaboration sous différentes formes par voie électrochimique. Nous rapporterons aussi les techniques de caractérisation morphologique et structurale que nous utilisons.

### II-1. Elaboration de ZnO par électrochimie

L'électrochimie est une partie de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques.

Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions ( $M^{n+}$ ) dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel équilibre  $E_{\text{équilibre}}$  donné par la relation de Nernst [1] :

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right)$$

Avec :  $E_0$  : potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à  $T = 25^\circ\text{C}$  et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$  : activité de l'ion  $M^{n+}$

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température absolue (K)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).



Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à  $E_{\text{équilibre}}$  et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à  $E_{\text{équilibre}}$ . Donc, à l'aide des diagrammes pH-potentiel, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions.

Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes :

- L'oxydation directe d'une électrode métallique : cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de ce métal.

- L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous : pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électrodeposer doit être insoluble dans l'électrolyte [2].

- L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH : le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes  $\text{OH}^-$  au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les  $\text{OH}^-$  réduits [3].

La synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Plusieurs précurseurs ont été proposés dans la littérature : l'oxygène [4], l'eau oxygénée [5], et les nitrates [6].

Le montage expérimental que nous utilisons (*Figure II-1*) est constitué de trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ100, Radiometer Analytical) :

- Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Concernant le matériau de l'électrode de travail, plusieurs choix s'offrent à nous comme le silicium doré, l'argent, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable [7].
- Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Généralement en emploi des contres électrodes en zinc ou en carbone selon le processus choisi, pour le dépôt du

ZnO. Et nous avons choisi de travailler avec une grille de platine dans nos travaux, pour son excellente conductivité et pour sa grande stabilité dans l'électrolyte. Il est utile de prendre une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction chimique.

- Une troisième électrode est « l'électrode de référence ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparait. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), la convention fixe son potentiel comme l'origine des potentiels thermodynamique  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ . Mais son utilisation est délicate d'où l'utilisation d'autres électrodes de référence dite secondaires comme l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS,  $+ 0,245 \text{ V}_{/ENH}$ ), l'électrode de sulfate mercurieux (ESM) saturée en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ ) avec  $\text{ESM} = 0,651 \text{ V}_{/ENH}$  ou encore l'électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $+ 0,241 \text{ V}_{/ENH}$ ).

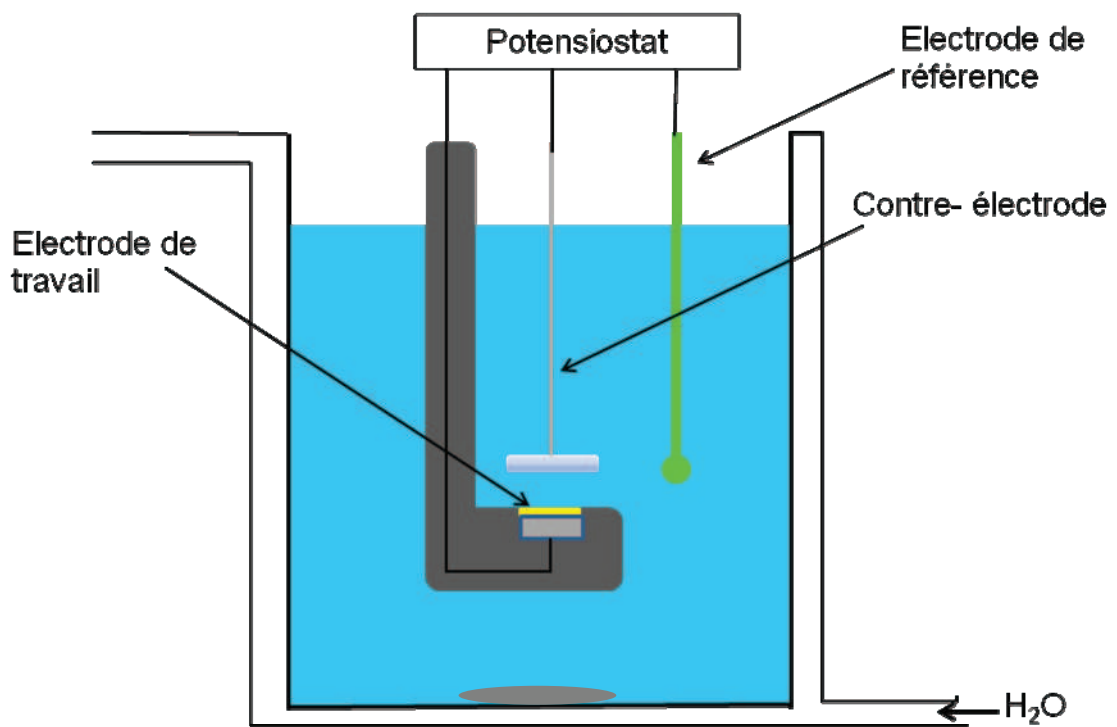


Figure II-1. Montage électrochimique utilisé dans nos expériences.

Pour réaliser le dépôt du ZnO (couche mince ou nanofils), ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte. La température de l'électrolyte est maintenue constante pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostaté. L'électrolyte est remué en permanence par un agitateur magnétique.

L'électrodéposition peut se réaliser selon deux modes opératoires différents : mode potentiostatique et mode intensiostatique. En mode potentiostatique, une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; en mode intensiostatique, une intensité de courant est imposée entre l'électrode de travail et la contre électrode.

### II-1-1. Couches minces de ZnO

L'électrodéposition des couches minces de ZnO a été réalisée en mode potentiostatique en utilisant le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme précurseur d'OH<sup>-</sup> selon le mode opératoire développé auparavant par notre équipe de recherche [8].

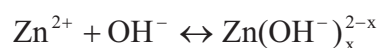
Nous utilisons un électrolyte aqueux composé de :

- 5 mM de ZnCl<sub>2</sub> qui est la source des ions Zn<sup>2+</sup>,
- 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peroxyde d'hydrogène),
- et 0,1 M de KCl pour augmenter la conductivité électrique de la solution.

Ces éléments sont dissous dans de l'eau ultrapure (> 18 MΩ). En maintenant une différence de potentiel constante de - 1,5 V<sub>MSE</sub> sur le substrat, qui dans notre cas est le silicium doré, des OH<sup>-</sup> se forment au niveau de sa surface par la réduction du peroxyde d'hydrogène selon la réaction chimique ci-dessous :



Le pH de départ de la solution étant relativement neutre (~ 6,8), mais la présence de ces hydroxydes augmente le pH local au niveau du substrat, ce qui favorise la précipitation des hydroxydes de zinc Zn(OH<sup>-</sup>)<sub>x</sub><sup>2-x</sup> (voir le diagramme de stabilité du zinc - Figure II-2) de la manière suivante :



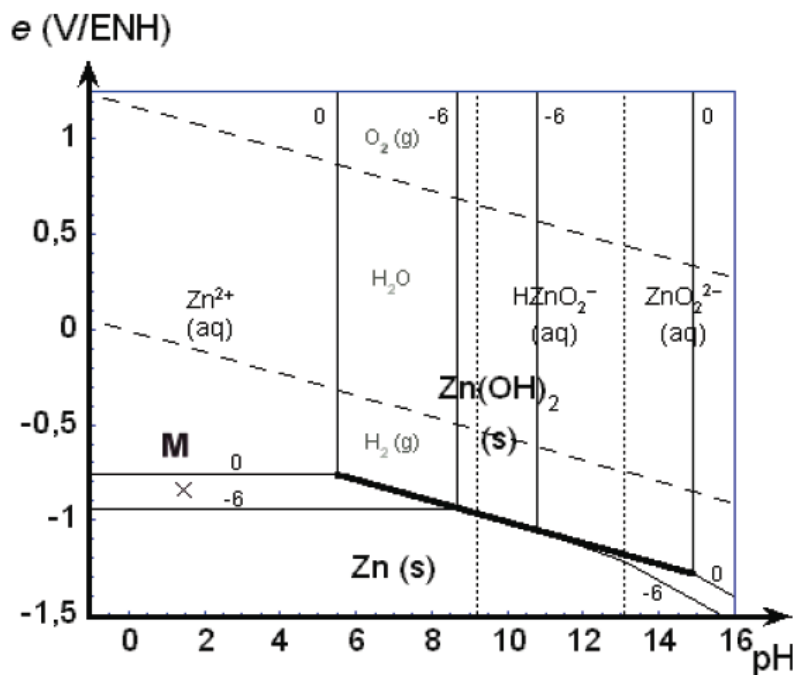
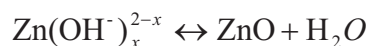


Figure II-2. Diagramme de stabilité du zinc en solution

Ces hydroxydes de zinc sont thermodynamiquement instables et une élévation de température (70°C) de la solution favorise leur transformation par déshydratation en oxyde de zinc et cela en déplaçant l'équilibre thermodynamique de la réaction ci-dessous vers la droite :



### II-1-2. Réseaux libres de nanofils de ZnO

L'électrodéposition de réseaux libres de nanofils de ZnO s'est faite en s'inspirant d'une méthode développée par l'équipe de Lincot [4, 9] et reprise par le groupe de Levy-Clément [10] qui l'a étudiée plus en détail.

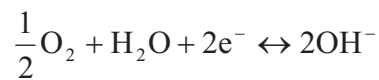
Cette méthode permet l'obtention de réseau de nanofils de ZnO sur différents types de substrat conducteur en utilisant le O<sub>2</sub> comme élément précurseur de OH<sup>-</sup>. Elle utilise le même montage électrochimique classique à trois électrodes que nous avons présenté précédemment (*cf.* paragraphe II-1). Les nanofils de ZnO se réalisent en deux étapes : tout d'abord on dépose par électrochimie une couche mince (appelée couche tampon) de ZnO sur un substrat conducteur (silicium doré ou plaque d'ITO), la surface de cette dernière est constituée de grains de taille nanométrique qui joueront par la suite le rôle de sites de nucléation lors de la croissance électrochimique des nanofils sur cette surface lors de la seconde étape [10].

- **Première étape : électrodéposition de la couche tampon**

L'électrodéposition de la couche tampon se réalise à la température ambiante. L'électrolyte est saturé en O<sub>2</sub> et se compose de :

$$[\text{ZnCl}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{KCl}] = 0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La croissance de la couche mince se fait avec un temps de dépôt de 2600s en mode intensiostatique en imposant une densité de courant de  $-0,15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (avec une électrode de référence au calomel (SCE)). Les OH<sup>-</sup> se forment au niveau de la surface du substrat par la réduction du O<sub>2</sub> selon la réaction chimique :



Ensuite, des hydroxydes de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_x^{2-x}$  se forment et se déshydratent en ZnO par le même processus que dans le cas du dépôt de couches minces de ZnO (*cf.* paragraphe II-1-1).

- **Deuxième étape : électrodéposition des nanofils verticaux de ZnO**

L'électrodéposition des nanofils s'effectue dans un électrolyte saturé en O<sub>2</sub>, porté à la température de 80°C. Et qui est composé de :

$$[\text{ZnCl}_2] = 50 \cdot 10^{-5} - 12,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [\text{KCl}] = 0,1 - 0,025 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

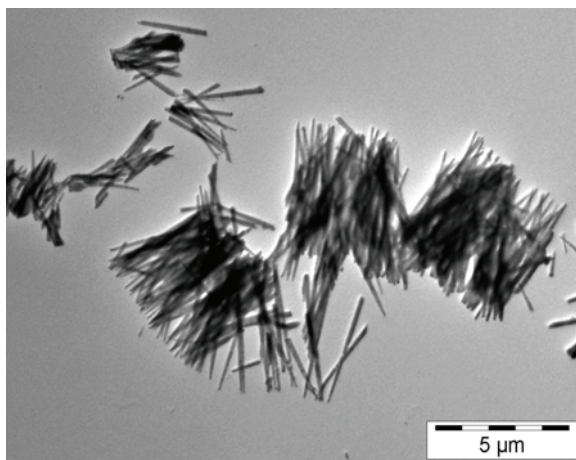
La croissance des nanofils se fait à un potentiel imposé de  $-1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ . Sachant que le diamètre des nanofils dépend des concentrations [KCl] et [ZnCl<sub>2</sub>]. Nous avons donc procédé de deux manières différentes pour faire varier ce diamètre :

- Nous avons fixé la concentration de KCl à  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et fait varier celle de ZnCl<sub>2</sub>. Trois concentrations de ZnCl<sub>2</sub> ont été utilisées :  $50 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $12,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Nous avons fixé la concentration de ZnCl<sub>2</sub> à  $50 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et fait varier celle de KCl. Trois concentrations de KCl ont été étudiées :  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,025 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Cette méthode est très efficace et facile à mettre en œuvre, mais les réseaux de nanofils obtenus sont relativement désordonnés. Nous allons maintenant voir une méthode plus complexe, mais qui permet de contrôler complètement la géométrie du réseau.

## II-2. Elaboration de réseaux micro- et nanométriques de ZnO

Dans le but d'élaborer des réseaux contrôlés de plots micrométrique et nanométrique de ZnO, nous avons proposé de réaliser l'électrodéposition du ZnO dans un milieu confiné. L'équipe « Nanomatériaux » du LPMDI est spécialisée dans l'électrodéposition des nanofils de ZnO en utilisant une méthode dite *Template*. Dans cette méthode, des matrices commerciales (membranes de polycarbonates - MPC) jouent le rôle du substrat [11]. Ces dernières contiennent des pores nanométriques dont le diamètre varie entre 10 et 90 nm selon le type de MPC utilisé avec une densité de pores d'environ  $10^9/\text{cm}^2$ . Ces membranes sont recouvertes sur une face par une couche d'or afin de les rendre conductrices et de s'en servir comme électrode de travail. On obtient par cette méthode des nanofils monocristallins de diamètre contrôlés, l'inconvénient étant que ces nanofils se détachent du substrat lors de la dissolution de la membrane (*Figure II-4*), ceci limite leurs champs d'application.



*Figure II-4. Image MEB : nanofils de ZnO après la dissolution de la membrane de polycarbonate.*

D'où notre idée de nanostructurer la surface des substrats conducteurs par un arrangement régulier de motifs nanométriques, que l'on obtient par une technique de lithographie non conventionnelle (nanoimpression). Afin de mieux maîtriser la synthèse du ZnO dans ces milieux nano-confinés, nous avons d'abord réalisé des substrats microstructurés par une méthode de lithographie optique [12], qui nous ont servi à l'élaboration des réseaux de micro-plots de ZnO.

## II-2-1. Technique de la lithographie optique

La lithographie optique est parmi les techniques les plus employées pour la microstructuration des substrats. Pour obtenir une bonne qualité de ces microstructures, il est nécessaire de travailler en salle blanche afin d'éviter l'éventuelle contamination due à l'humidité de l'air et/ou à la poussière. Son principe repose sur la déposition d'une couche de résine photosensible sur la surface d'un substrat à l'aide d'une tournette (spin-coating), l'épaisseur de la couche de résine déposée est contrôlée par la vitesse de rotation pour une viscosité donnée.

On dépose ensuite sur la surface de cette résine, un masque contenant les motifs que l'on désire inscrire sur le substrat. Généralement, ces masques sont faits avec du quartz, qui est un matériau transparent aux UV, avec des motifs en chrome opaques aux UV. Après irradiation, on retire le masque et on plonge le substrat dans un solvant pour révéler les motifs souhaités (*Figure II-5*).

Il existe en fait deux types de résine : résine positive et résine négative. Dans la première, c'est la partie exposée aux UV qui devient soluble dans le solvant révélateur ; la seconde présente des propriétés inverses à la première. Il existe de nombreuses résines photosensibles, et dans nos travaux, nous avons utilisé la résine AZ5214-E qui est une résine inversible pouvant passer d'une polarité positive à une polarité négative suite à un traitement thermique. Cette résine se dissout facilement dans les solvants appropriés et permet d'obtenir des couches de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

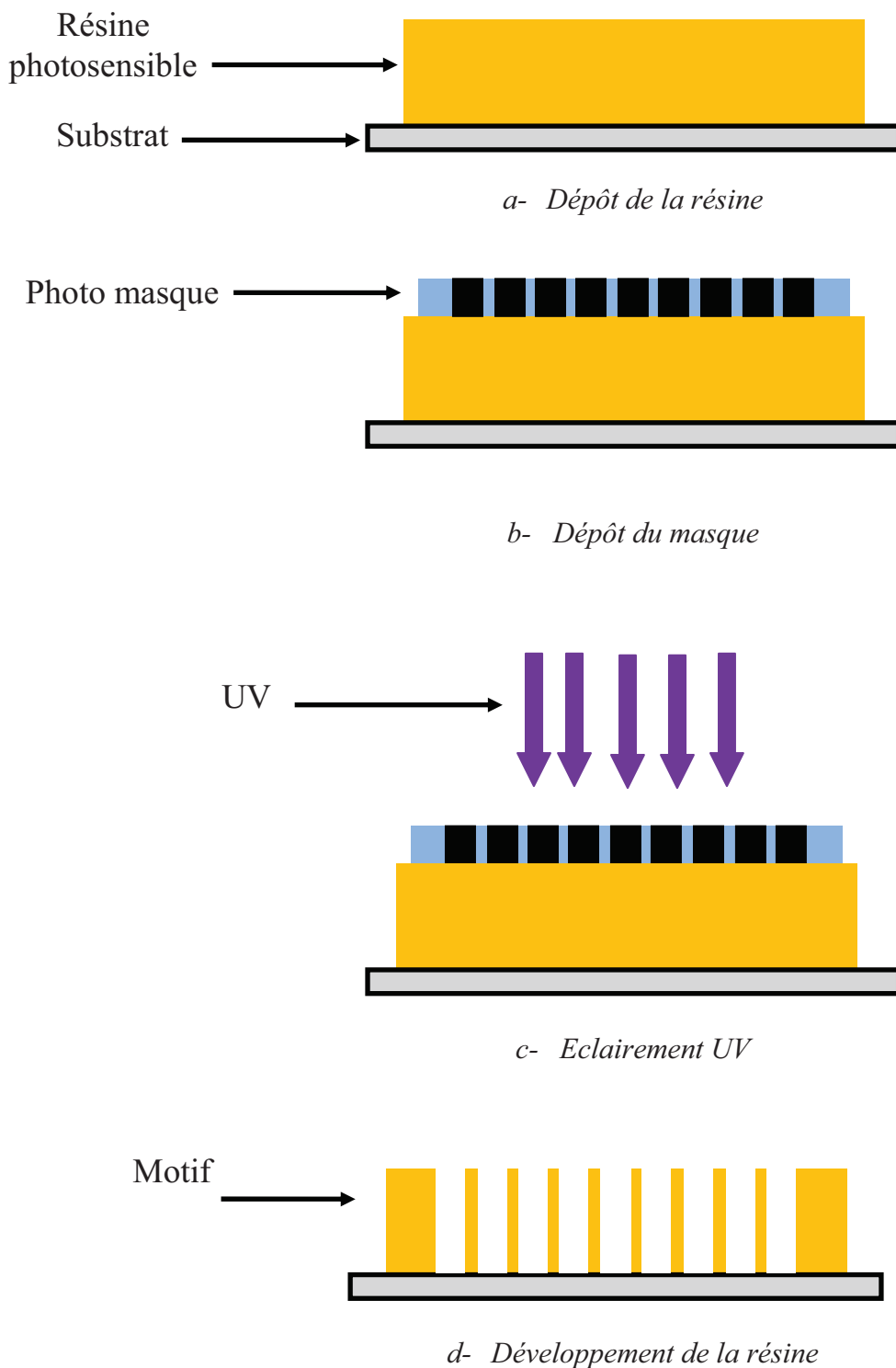


Figure II-5. Schéma de processus de lithographie optique.

La lithographie optique est limitée au domaine micrométrique en raison de la diffraction de la lumière. Plusieurs solutions ont été proposées pour descendre dans le domaine nanométrique, telles que la diminution de la longueur d'onde UV utilisée



(lithographie extrême UV) ou l'augmentation de l'ouverture numérique des optiques (lithographie par immersion). Dans nos travaux, nous avons employé une méthode dite de nanoimpression.

## **II-2-2. Technique de la nanoimpression**

Le principe de cette méthode est de transférer, par l'application d'une contrainte mécanique, les motifs d'un moule (template) sur la surface d'une résine thermoplastique déposée sur un substrat. Ce moule est fabriqué par moulage à partir d'un moule maître généralement fait en silicium et nanostructuré par une méthode de lithographie non conventionnelle - lithographie électronique.

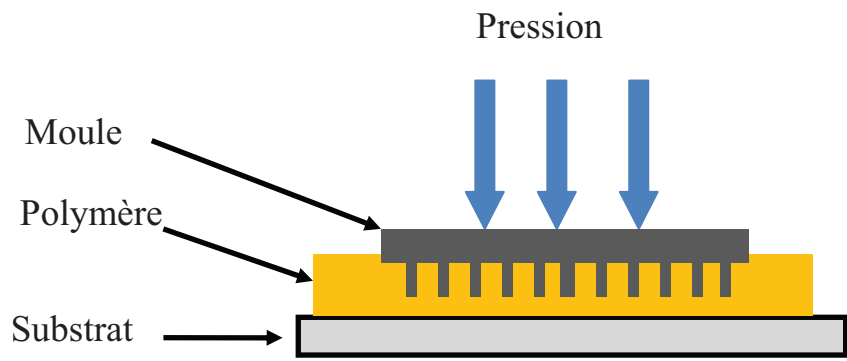
Cette méthode permet ainsi de s'affranchir des limitations dues à la diffraction du rayonnement UV, et sa limite de résolution dépendra principalement de celle des motifs du moule. Elle a été proposée par Kraus et Chou en 1995 [13] et s'est très vite développée. Car en plus d'offrir une résolution de l'ordre de 10 nm, elle est moins onéreuse que les méthodes concurrentes : la lithographie extrême UV et la lithographie par immersion.

Il existe deux types de nanoimpression :

- ***La nanoimpression thermique***

C'est cette technique, schématisée sur la *Figure II-6*, qui a été proposée par Kraus et Chou en 1995. La surface du substrat est recouverte d'une fine couche de polymère thermoplastique, puis le substrat et le moule sont chauffés à une température supérieure à celle de la transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ) jusqu'à la liquéfaction de ce dernier. Le moule est ensuite pressé avec une grande pression sur le polymère (pouvant atteindre les 100 bars). Après avoir refroidi le système à une température inférieure à  $T_g$ , on sépare le moule du polymère en laissant les motifs apparaître sur ce dernier. Enfin, le polymère résiduel à l'intérieur de ces motifs est enlevé par un processus de nettoyage par plasma.

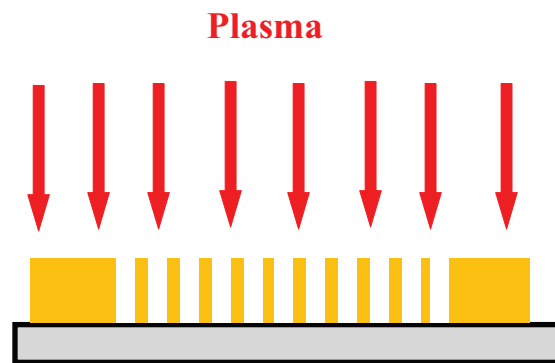
Cette technique permet de reproduire des motifs de très petite dimension, mais sa mise en œuvre pose un certain nombre de difficultés : l'utilisation de la grande pression, et de la haute température qui peut causer des déformations liées à la dilatation thermique. Pour éviter ces désagréments, la méthode de la nanoimpression assistée par UV a été développée, et que nous décrirons dans le paragraphe suivant.



a- Impression



b- Retrait du moule



c- Nettoyage au plasma

Figure II-6. Schéma de processus de nanoimpression thermique.

- ***La nanoimpression assistée par UV***

Dans cette technique, un moule transparent aux UV est appliqué avec une faible pression sur une fine couche, constituée d'un mélange de solution de monomère et d'agent de réticulation sensible au rayonnement UV, déposée sur un substrat. Sous l'irradiation des UV à travers le moule, le mélange se solidifie par photo-polymérisation. Ceci permet d'inscrire les motifs du moule dans la résine. Par ailleurs, le moule se détachera facilement de la résine. Un nettoyage au plasma est aussi nécessaire pour retirer le polymère résiduel dans les motifs.

Trois différentes variantes de cette technique ont été adaptées dans le domaine de la micro-fabrication :

(1) **Le procédé *step and flash*** [14] qui utilise un moule rigide de petite taille. On place d'abord le moule à une position et une distance bien précises par rapport à la surface du substrat. On injecte ensuite le mélange de la solution de monomère-catalyseur de faible viscosité dans l'espace entre le moule et le substrat. Une fois que la solution s'est étalée par capillarité, on applique une faible pression sur ce système puis on polymérise localement la solution à l'aide des UV. On répète enfin l'opération autant de fois que nécessaire jusqu'à atteindre le résultat souhaité. Le polymère résiduel est nettoyé par un traitement au plasma.

(2) **Le procédé *near-field imprint*** [15]. Cette technique utilise un moule recouvert d'une fine couche opaque aux UV sur les parties saillantes afin de former une image en champ proche des motifs gravés. Le polymère résiduel est nettoyé par un traitement au plasma.

(3) **Le procédé *soft-imprint*** [16]. Cette technique permet d'imprimer une grande surface en une seule fois en utilisant des résines de très faible viscosité et un moule possédant une grande surface de structuration. C'est cette dernière technique que nous avons utilisée dans le cadre de notre travail.

## II-3. Méthodes de caractérisations morphologique & structurale

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et structurale des micro- et nanomatériaux. Parmi ces méthodes, nous allons faire une brève description de celles que nous avons utilisées.

### II-3-1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

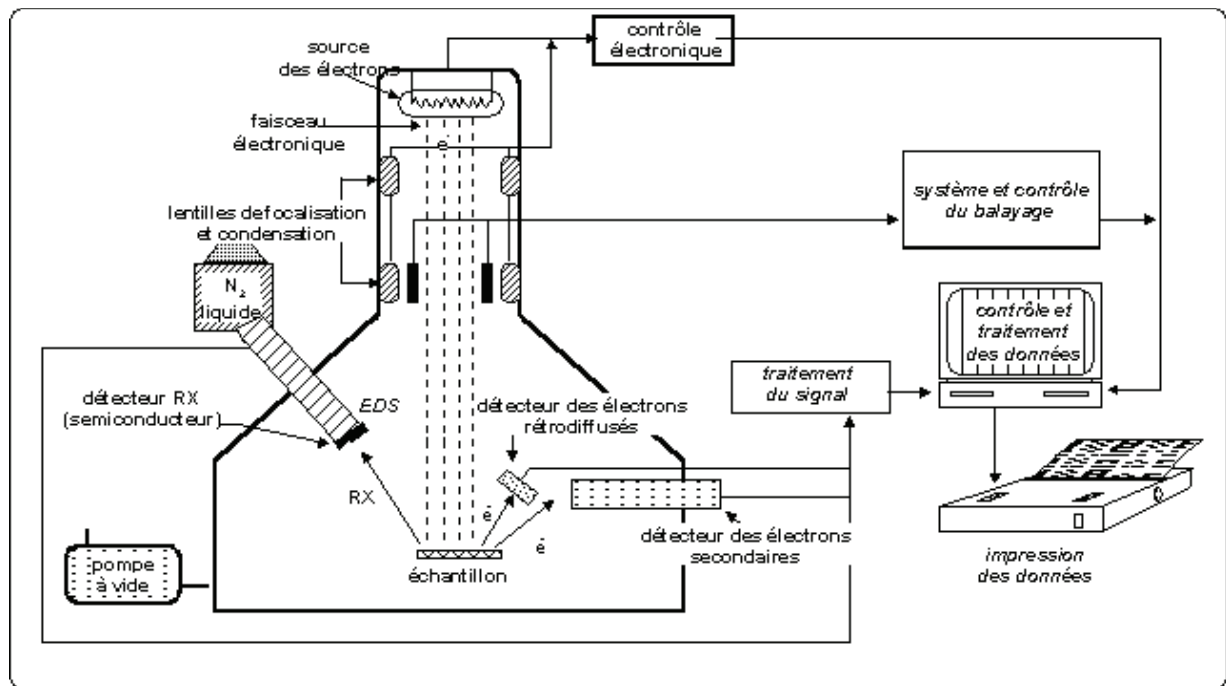


Figure II.7. Schéma d'un MEB [19]

Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [17-18], est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique (Figure II-6).

Suite à cette irradiation l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont redirigés et accélérés vers un détecteur. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie.

### **II-3-2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission (MET) ou (TEM) en anglais est une technique de microscopie qui permet d'observer la structure fine de la matière, qui repose sur le principe de l'interaction électrons-matière comme celui du MEB, mais cette fois-ci le faisceau d'électrons traversent un échantillon très mince, ces derniers étant par la suite récoltés par un détecteur.

Ce microscope permet deux types d'analyses, selon le choix de la focale de la lentille électromagnétique de projection : on peut soit obtenir une image agrandie de l'échantillon, soit obtenir une figure de diffraction électronique dont l'analyse permet de remonter à la structure cristallographique de l'échantillon.

Les échantillons doivent être bien préparés avant l'observation car cette dernière se fait dans une enceinte sous vide, et par l'intermédiaire des électrons qui les traversent. Ceci nécessite donc des échantillons très minces pour remplir la condition de la transparence électronique, aussi il faut recouvrir ces derniers d'une fine couche métallique pour éviter le phénomène de charge électrique locale dans le cas où ils ne sont pas conducteurs.

Le microscope électronique en transmission fonctionne de la manière suivante : Des électrons sont produits par effet Joule par un filament en tungstène ou par un cristal d'hexaborure de lanthane (cathode). Des tensions électriques de l'ordre de 200 k·V à 1000 k·V selon la qualité de l'appareil sont appliquées pour accélérer ces électrons. Puis une combinaison de lentilles magnétiques permet la mise en forme du faisceau électronique incident ainsi que l'agrandissement de l'image ou de la figure de diffraction obtenue de l'échantillon.

Les microscopes électroniques n'ont pas cessé de se développer depuis que Max Knoll et son étudiant Ernst Ruska ont pris, en 1931, les premières images révélant des détails de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à l'aide du premier microscope électronique à deux lentilles. Ernst Ruska recevra le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

### II-3-3. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

Avec :

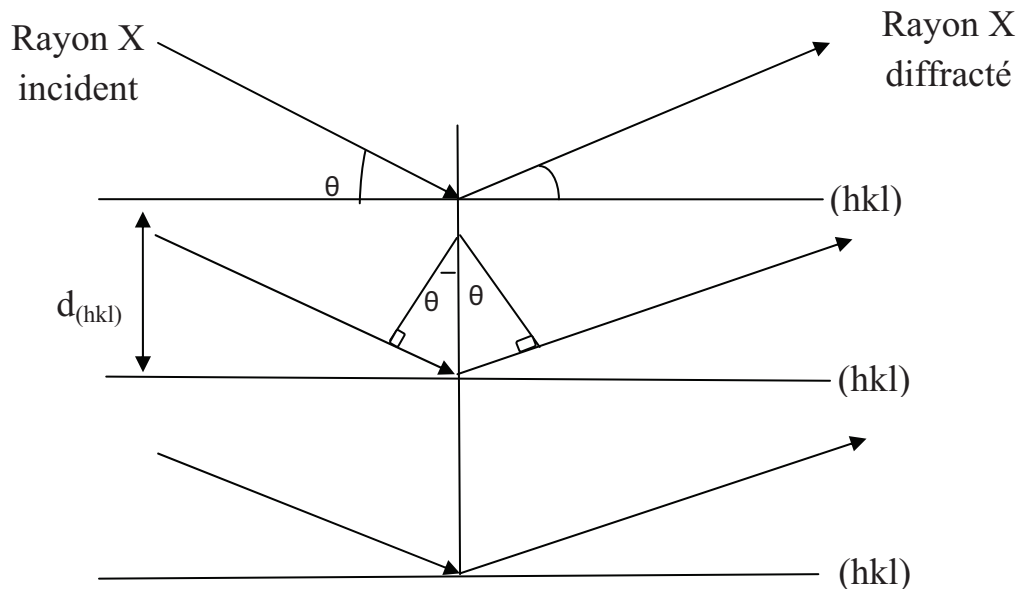
$d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ ).

$\theta$  : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la diffraction.

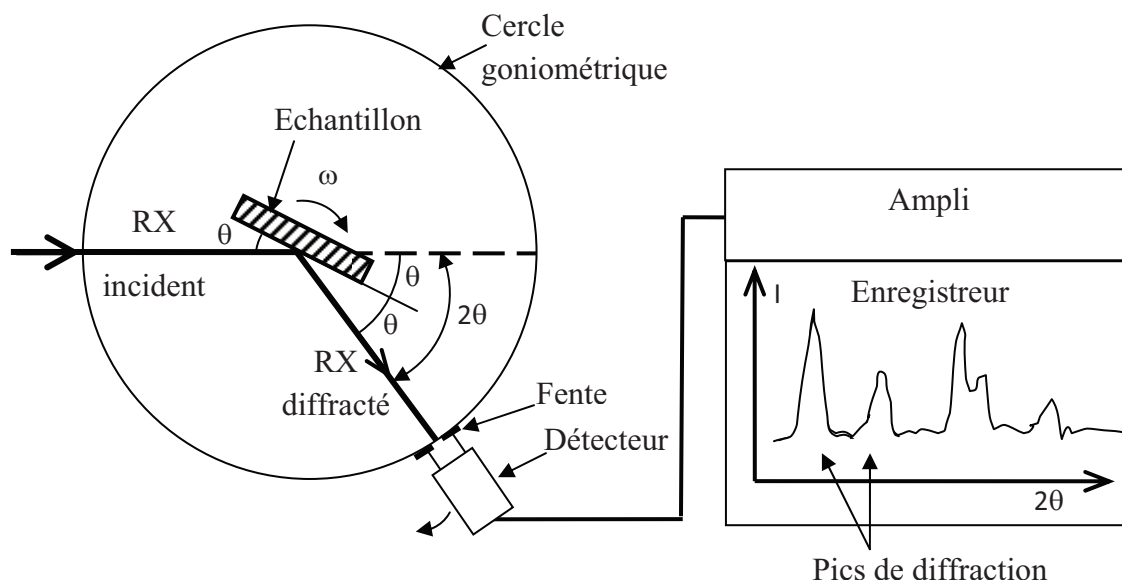
$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (*Figure II-8*).



*Figure II.8. Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.*

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté à la *Figure II-9*.



*Figure II-9. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.*

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle  $2\theta$  qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de  $2\theta$ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Deux matériaux d'anticathode sont très utilisés pour générer les rayons X : le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie  $K_{\alpha} = 0,15406$  nm, et pour le cobalt, la raie  $K_{\alpha} = 0,17909$  nm (dans les deux cas, il s'agit de la raie  $\alpha_1$ , la raie  $\alpha_2$  étant filtrée).

La taille des grains des cristallites est donnée par la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction :

$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_e \cos \theta_{(hkl)}}$$

Avec :

$L_{(hkl)}$ : diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

$k$ : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

$\beta_e$ : largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée, donnée par  $\beta_e = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}$  où  $\beta$  représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diffractogramme et  $\beta_0$  représente l'élargissement expérimental de l'appareil, évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal de référence.

$\theta_{(hkl)}$ : angle de diffraction.

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par :

$$T_{c(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{N - \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}$$

Avec :

$T_{C(hkl)}$ : coefficient de texture de la raie (hkl).

$I_{(hkl)}$ : intensité de la raie (hkl).

$I_{0(hkl)}$ : intensité de référence de la raie (hkl).

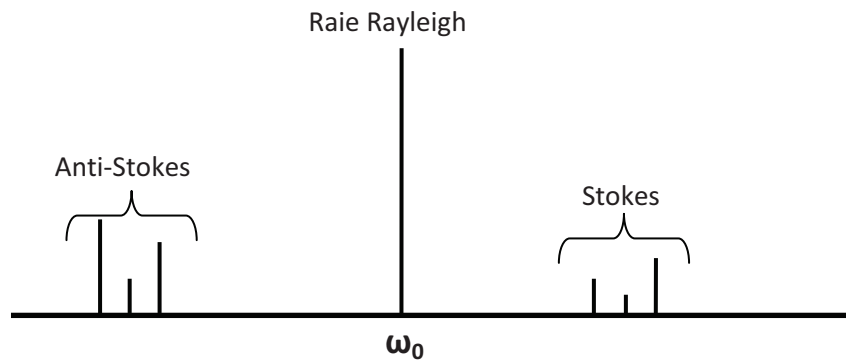
$N$ : nombre de pics considérés



### II-3-4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [20].

Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence  $\omega_0$ , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (*Figure II-10*), on remarquera, des deux cotés de la raie de la diffusion Rayleigh à  $\omega_0$ , des raies de diffusion Raman de très faible intensité (raies Stokes du coté des basses fréquences et anti-Stokes de l'autre).



*Figure II-10. Spectre de diffusion Raman.*

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique. L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

Dans notre étude, nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté sur la Figure II-11 pour faire des mesures en micro-Raman. Ce dispositif est constitué de :

- Une source de lumière monochromatique, produite par un laser  $\text{Ar}^+$  émettant à 515 nm avec une puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW.
- Un microscope optique permet la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Une zone de l'ordre du micromètre carré est ainsi irradiée, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres pour isoler la diffusion Raman
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

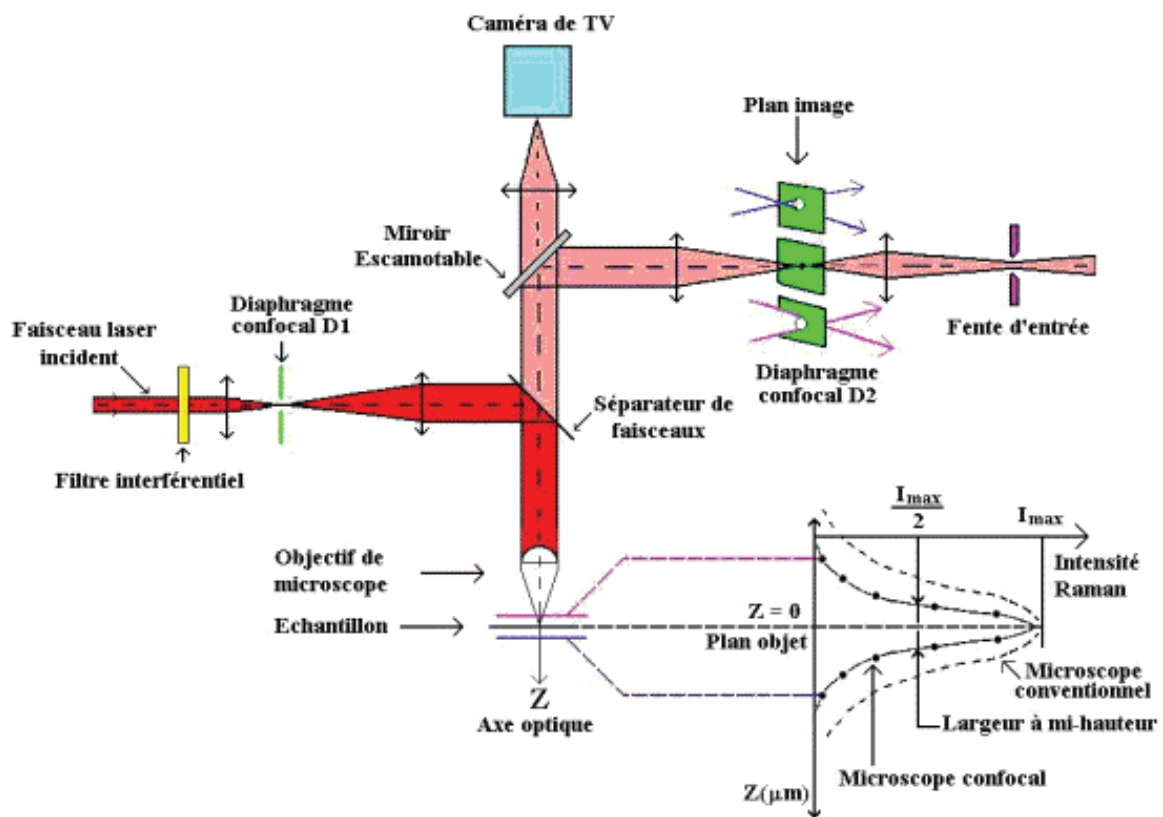


Figure II-11. Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.

### **II-3-5. Spectroscopie photoluminescence (PL)**

Lorsqu'un solide cristallin (conducteur ou semi-conducteur) est excité avec un rayonnement d'une énergie supérieure à celle de son gap, les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter pour retourner dans leur état initial selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif.

*Transition non radiative* : les électrons se désexcitent en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations acoustiques appelées phonons.

*Transition radiative* : les électrons se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie avoisine celle du gap. La présence d'impuretés dans le réseau cristallin fait apparaître des transitions électroniques de faible énergie. La nature et la proportion de ces impuretés peuvent avoir une influence importante sur les propriétés physiques du matériau telles que la conductivité électrique, d'où l'importance des mesures de photoluminescence.

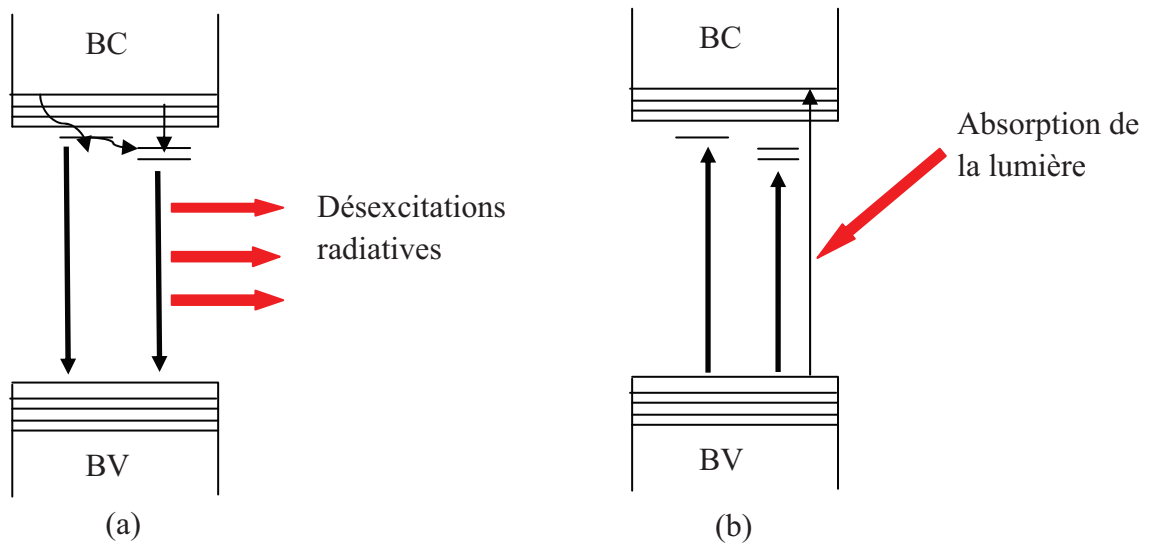
Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui utilisé pour la spectroscopie Raman (*Figure II-11*). La seule différence est la nature du laser d'excitation. En effet en photoluminescence la longueur d'onde du rayonnement incident dépend de la valeur du gap du matériau étudié. Dans notre étude de la photoluminescence de ZnO, nous avons utilisé un laser Hélium-Cadmium émettant à une longueur d'onde de 325 nm (laser UV). Cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du gap de ZnO (367 nm).

L'échantillon est placé sous un microscope optique. On l'irradie avec le laser, les électrons du matériau sont alors excités et portés à des niveaux d'énergie supérieurs. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé.

### **II-3-6. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)**

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) repose sur le même principe que celui de la spectroscopie de photoluminescence (PL). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV/Vis). Ainsi les transitions d'excitation possibles de l'état fondamental à l'état excité (*Figure II-12(b)*) seront observées sur le spectre. Cette technique permet de sonder les transitions d'excitations ; à l'inverse de la spectroscopie de photoluminescence (PL) qui

dévoile les transitions de désexcitation radiative permises des différents états excités jusqu'à l'état fondamental (*Figure II-12(a)*), ceci fait la complémentarité de ces deux techniques.



*Figure II-12. Schéma représentant la désexcitation radiative d'un semi-conducteur responsable du spectre PL (a) et de l'excitation radiative dans le cas de la spectroscopie l'UV-Vis (b).*

Nos échantillons ont été également analysés par spectroscopie UV-Vis. Le spectromètre utilisé est un Lamda 12 de Perkin Elmer, il permet de mesurer des spectres d'absorption sur une large gamme spectrale allant de l'UV jusqu'au domaine de longueurs d'onde du visible.

## **II-4. Dépôt de réseau de micro-électrodes sur la surface du ZnO électrodéposé**

Pour étudier les propriétés électriques du ZnO électrodéposé, il est nécessaire de réaliser des électrodes sur lesquelles on applique une tension électrique. On se sert des substrats conducteurs (Si doré ou surface ITO) comme une première électrode. La seconde est directement déposée sur la surface du ZnO par deux techniques, qui permettent l'obtention d'un nombre important de micro-électrodes métalliques.

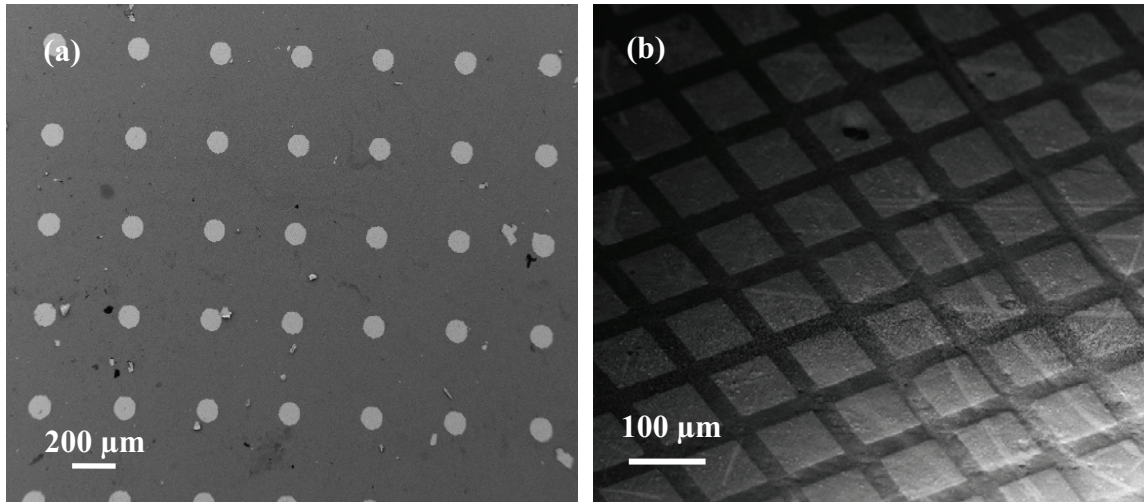
### **II-4-1. Technique de *Lift-Off***

Cette technique emploie une méthode lithographique : une couche de résine photosensible de quelques micromètres d'épaisseur est étalée sur la surface du ZnO à l'aide d'une tournette (spin-coating). On dépose sur la surface de cette résine un masque contenant les motifs du réseau de microélectrodes désirés. Le masque est retiré après exposition et le substrat est plongé après dans un solvant pour révéler les motifs. Ensuite, une couche métallique est évaporée sur la surface de l'échantillon. Le réseau de microélectrodes métalliques est enfin obtenu après la dissolution de la résine dans de l'acétone (*Figure II-13(a)*).

### **II-4-2 Evaporation à travers d'un masque (grille de TEM)**

Dans cette méthode un masque solide micro-structuré est directement déposé sur la surface du ZnO, et à travers lequel le métal est évaporé pour déposer le réseau de microélectrodes (*Figure II-13(b)*). Dans notre cas, le masque est une grille de TEM. Elle est faite en cuivre avec des motifs carrés de 80  $\mu\text{m}$  de côté et séparé de 20  $\mu\text{m}$ . Cette méthode est très simple à mettre en œuvre, et contrairement à la précédente elle peut s'utiliser sur des surfaces rugueuses.

Ainsi nous disposons d'un grand nombre d'électrodes sur la surface du ZnO, sur lesquelles nous pouvons polariser notre échantillon entre sa base (substrat) et sa surface (une des micro-électrodes).



*Figure II-13. Images MEB de réseaux de microélectrodes métalliques réalisés par la technique de lift-off (a) et par l'utilisation d'une grille de TEM (b).*

Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'électrodéposition du ZnO sous la forme de micro- et nano-plots de géométrie contrôlée, et aussi sous la forme de réseau libre de nanofils. Les caractérisations morphologique et structurale réalisées sur le ZnO ainsi élaboré y seront également détaillées.

## II-5. Bibliographie

- [1] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, *Free Radical Biology & Medicine*, **30** (2001) 1191.
- [2] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, *Electrochemistry Communication*, **2** (2000) 646.
- [3] J. V. Muydler, M. Pourbaix, *Rapport Technique*, **48** CEBELCOR mai 1957.
- [4] S. Peulon, D. Lincot, *Journal of the Electrochemical Society* **145** (1998) 864.
- [5] Th. Pauporté, D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **54** (2001) 517.
- [6] M. Izaki, T. Omi, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) 53.
- [7] K.Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxyde métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique », Thèse Université Paris-Est, juillet 2008.
- [8] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslima, G.Y. Wang, *Microelectronics Journal*, **36** (2005) 625–628.
- [9] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, **8** (1996) 166.
- [10] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Advanced Materials*, **17** (2005) 1512.
- [11] Y. Leprince-Wang, G.Y. Wang, X.Z. Zhong, D.P Yu, *Journal of Crystal Growth*, **287** (2006) 89-93.
- [12] J. Shi, C. Peroz, D. Peyrade, J. Salari, M. Belotti, W.H. Huang, Y. Chen, *Microelectronic Engineering*, **83** (2006) 1664–1668.
- [13] P.R. Krauss, S.Y. Chou, *Journal of Vacuum Science & Technology, B* **13** (1995) 2850.
- [14] M. Colburn, A. Grot, M. Amistoso, B.J. Choi, T. Bayley, J.G. Ekerdt, S.V. Sreenivasan, J.Hollenhorst, C.G. Willson, *Proceeding of Spie*, **3676** (1999) 379.
- [15] Y. Chen, F. Carcenac, C. Ecoffet, D.J. Lougnot, H. Launois, *Microelectronic Engineering*, **46** (1999) 69.
- [16] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Spangenberg, *Microelectronic Engineering*, **53** (2000) 233.
- [17] E Ruska : "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116.
- [18] Knoll, M.: *Berechnungsgrundlagen und neuere Ausführungsformen des Kathodenstrahloszillographen. (The basis of design and new forms of construction of the cathode ray oscillograph.) Manuscript of a lecture in the Cranz-Colloquium at the Technological University of Berlin on 4 June 1931, pp. 1-26.*

- [19] *Principe de fonctionnement : Microscopie électronique à balayage, Laboratoire de recherche des monuments historiques (<http://www.lrmh.fr/lrmh/html/principemeb.htm>).*
- [20] *D.A. "Long, The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).*





## **Chapitre III. Caractérisation morphologique et structurale du ZnO électrodéposé sous différentes formes**

Ce chapitre sera consacré à la croissance du ZnO par électrochimie. Nous introduirons en premier lieu la technique de dépôt des couches minces, ensuite on détaillera la procédure de l'élaboration de réseaux de micro- & nano-plots de ZnO.

La croissance par voie électrochimique des nanofils de ZnO de diamètre contrôlé y sera également détaillée, où une relation entre les réactifs et la morphologie des réseaux de nanofils sera étudiée.

Nous donnerons aussi dans ce chapitre les résultats des caractérisations structurales, morphologiques et optiques du ZnO électrodéposé, et qui ont été réalisées par diffractométrie de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie Raman, spectroscopie UV-Vis et spectroscopie photoluminescence (PL).

### **III-1. Couches minces de ZnO**

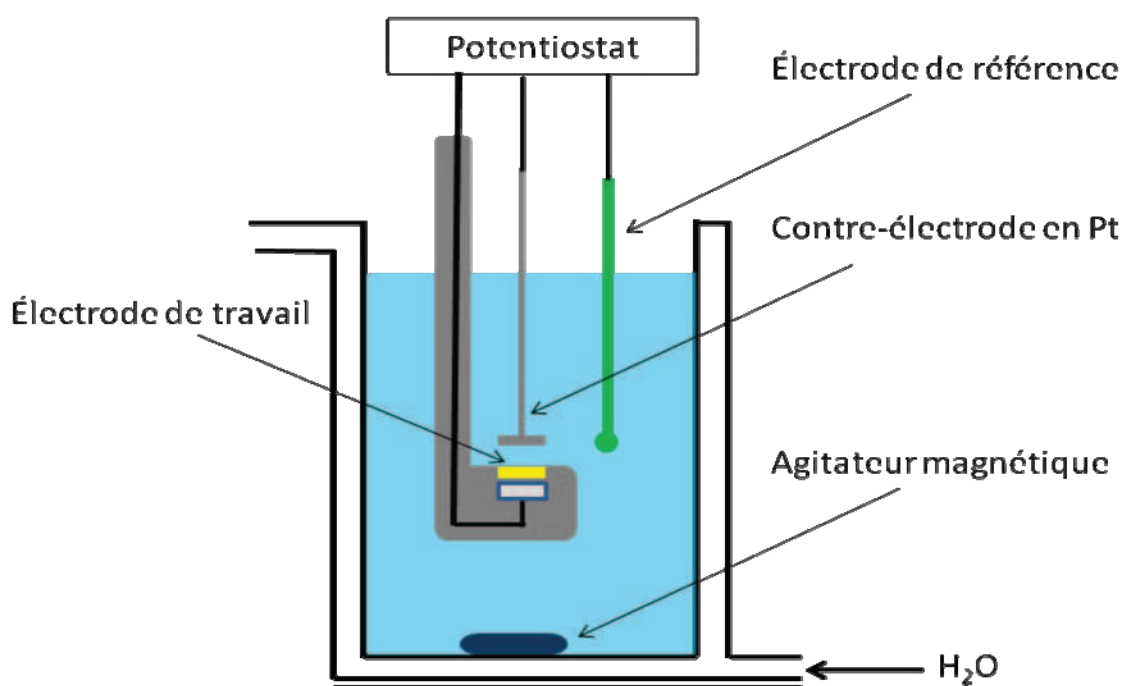
L'électrodéposition des couches minces de ZnO se fait par la méthode de réduction de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Les substrats utilisés sont en silicium dopé *p* possédant une résistivité allant de 0,001 à 0,005  $\Omega \cdot cm$ . Avant la synthèse par électrochimie du ZnO, le substrat a été métallisé en déposant successivement une couche d'adhésion en chrome (Cr) de 50 nm et une couche de 500 nm d'or (Au) par pulvérisation cathodique (sputtering). L'électrolyte utilisé pour la croissance du ZnO est composé de :

- $5 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $ZnCl_2$ , qui est la source des ions  $Zn^{2+}$ ,
- $5 \times 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ ,

- $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl pour augmenter la conductivité électrique de la solution.

L'électrolyte a été préparé avec de l'eau ultra pure ( $>18 \text{ M}\Omega$ ) issue d'un système Millipore.

On réalise ensuite un montage à trois électrodes (voir chapitre II) reliées à un potentiostat/galvanostat de type PGZ100 (Radiometer Analytical). La température de l'électrolyte est maintenue à  $70^\circ\text{C}$ , et les couches minces du ZnO ont été réalisées en mode potentiostatique en imposant un potentiel de  $-1,5V_{\text{MSE}}$  entre l'électrode de travail qui est dans ce cas en silicium doré (substrat) et l'électrode de référence MSE.



*Figure III-1 Montage électrochimique à trois électrodes servant à la réalisation de l'électrodéposition des couches minces du ZnO.*

Dans cette configuration, la surface de contact entre l'électrolyte et le substrat qui représente la surface effective de dépôt est de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Nous obtenons ainsi des courbes de densité de courant en fonction du temps d'électrodéposition (*Figure III-2*). Ces courbes montrent une rapide augmentation de la densité de courant dès le début de la réaction d'électrodéposition, puis une évolution plus lente s'ensuit après une centaine de secondes avant d'atteindre une valeur limite de  $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ceci est dû au recouvrement progressif du substrat par le ZnO : au début de la réaction le substrat métallique est en contact direct avec l'électrolyte, puis au fur et à mesure que le temps passe l'électrode métallique se recouvre

entièrement avec le ZnO, et c'est alors ce dernier qui rentre en contact avec l'électrolyte, changeant ainsi les propriétés de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1].

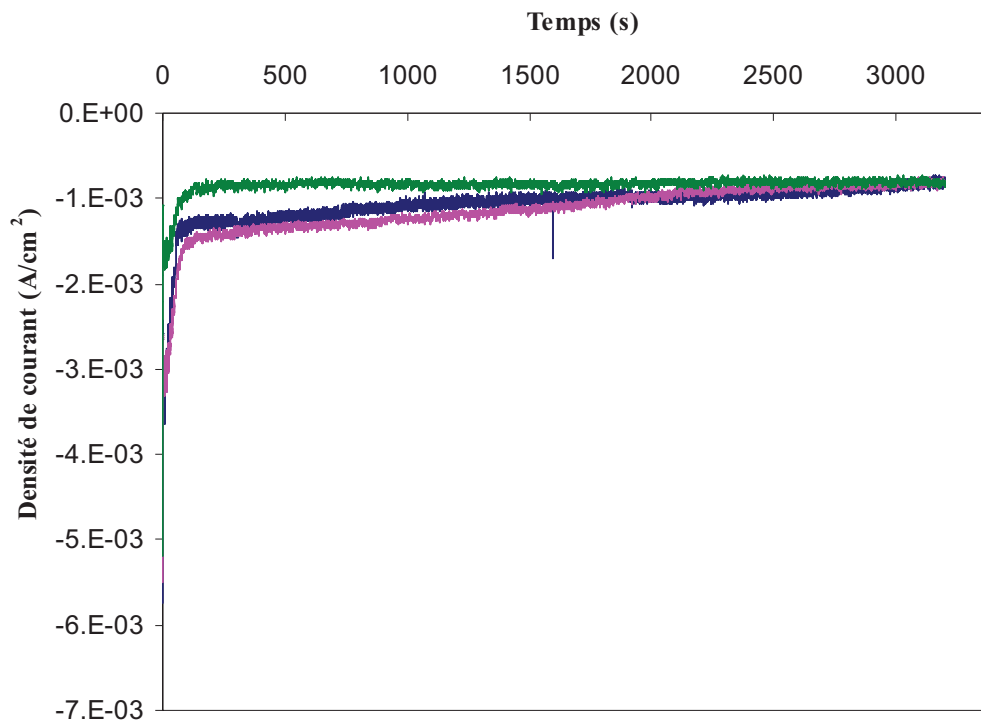
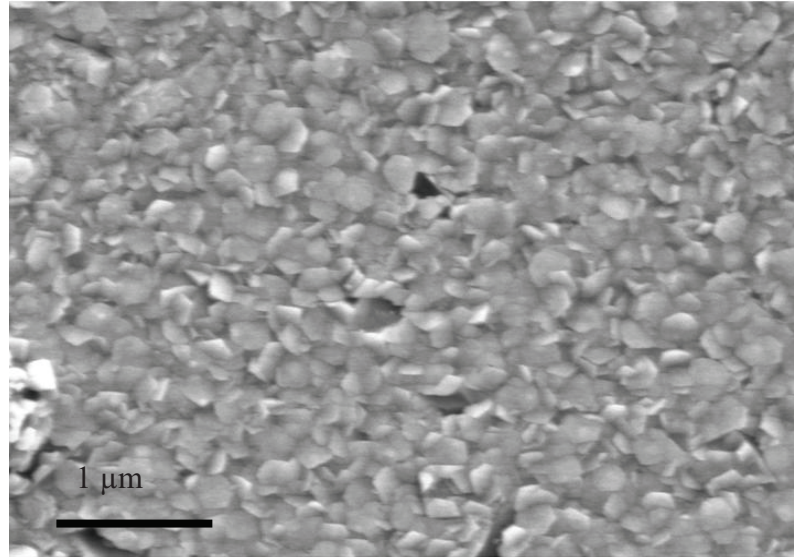


Figure III-2. Courbes d'ampérométrie obtenues lors de l'électrodéposition pour trois couches minces de ZnO après un temps de croissance d'une heure sur des substrats de silicium doré.

Les couches minces de ZnO ainsi électrodéposées ont ensuite été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X (DRX).

#### Observation au MEB

Une étude morphologique a été réalisée sur la surface des couches minces de ZnO électrodéposées sur des substrats de silicium doré à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La surface des couches minces de ZnO électrodéposées avec un temps de croissance de 640 secondes se compose de grains de forme hexagonale, recouvrant ainsi toute la surface effective exposée à l'électrolyte (Figure III-3). Cette morphologie avait déjà été observée sous conditions similaires d'élaboration dans les travaux de thèse précédente réalisée au sein de l'équipe « Nanomatériaux » [1].



*Figure III-3. Image MEB de la surface d'une couche mince de ZnO électrodéposée sur un substrat de silicium doré.*

#### Etude de DRX

La structure cristalline des couches minces de ZnO a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre de type X'Pert PRO MPD de PANalytical, doté d'un détecteur rapide X'Celerator dans la configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Les rayons X étaient générés par une anticathode de cobalt, puis filtrés, nous permettant ainsi de travailler avec la raie  $K\alpha_1$  de 0,1789 nm. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la *Figure III-4*.

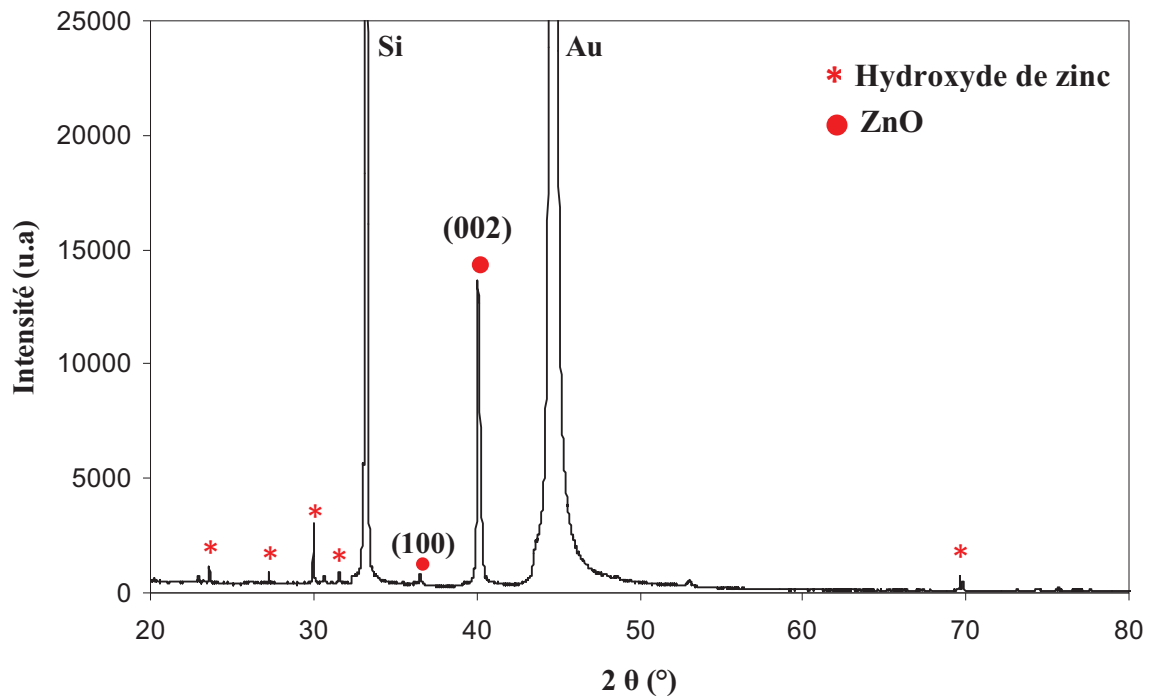


Figure III-4. Diffractogramme X d'une couche mince électrodéposée sur un substrat de silicium dorée.

L'identification des pics sur le spectre de diffraction montre que les couches minces électrodéposées se cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite) ; de plus, la raie (002) est très intense par rapport aux autres raies attribuées au ZnO, ce qui implique que les couches minces sont fortement orientées selon l'axe  $c$  de la structure cristalline hexagonale. Sur le même diffractogramme, nous pouvons aussi observer la présence de raies de faible intensité attribuées aux différents types d'hydroxyde de zinc, ce dernier pouvant être présent dans la structure interne du ZnO ou juste à la surface des couches minces. Les paramètres de maille déterminés à l'aide du logiciel EVA sont :  $a = 0,3260$  nm et  $c = 0,5191$  nm pour nos couches minces de ZnO électrodéposées. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles qui avaient été trouvées précédemment sur les couches minces de ZnO électrodéposées dans les mêmes conditions, mais avec un temps de dépôt d'une heure, qui étaient de :  $a = 0,3251$  nm et  $c = 0,5228$  nm [1]. La différence de la valeur du paramètre  $c$  peut être due à la présence d'une contrainte plus importante dans les couches épaisses (temps de dépôt de 1 heure) que dans les couches minces (temps de dépôt de 640s). Les valeurs des paramètres de maille du ZnO massif qui sont :  $a = 0,3249$  nm et  $c = 0,5207$  nm [2]. Cette légère différence des paramètres de maille est probablement due à [1]:

- La différence des paramètres de maille entre l'or et le ZnO.
- La présence d'impuretés dans les couches électrodéposées.
- La présence de contraintes liées à la méthode et aux conditions d'élaboration.

### III-2. Réseaux de micro-plots de ZnO

Afin d'élaborer des réseaux contrôlés de plots micrométrique de ZnO [3], nous avons proposé de réaliser la réaction de l'électrodéposition dans un milieu confiné (méthode *Template*). Pour cela on a employé la méthode de lithographie optique afin de micro-structurer le substrat.

#### La micro-structuration du substrat

Tout d'abord, une couche de résine photosensible (AZ5214E) d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est étalée sur un substrat de silicium doré à l'aide d'une tournette (spin-coating) en utilisant les paramètres de vitesse et d'accélération adéquats. Puis, après un recuit d'une minute à une température de 125°C, on pose sur la surface de cette résine un masque en chrome/quartz. Ce dernier possède des motifs transparents aux UV en forme de disques de 6  $\mu\text{m}$  de diamètre, séparés par une distance de 15  $\mu\text{m}$  de centre à centre dans une configuration géométrique hexagonale. On éclaire ensuite l'ensemble avec un rayonnement UV de 40  $\text{mW}/\text{cm}^2$  pendant une durée de 15 secondes. Après cet éclairage, le substrat est finalement développé dans un révélateur (AZ726) faisant ainsi apparaître les motifs désirés sur le substrat, sous la forme d'un réseau hexagonal de trous dans la résine (*Figure III-5*).

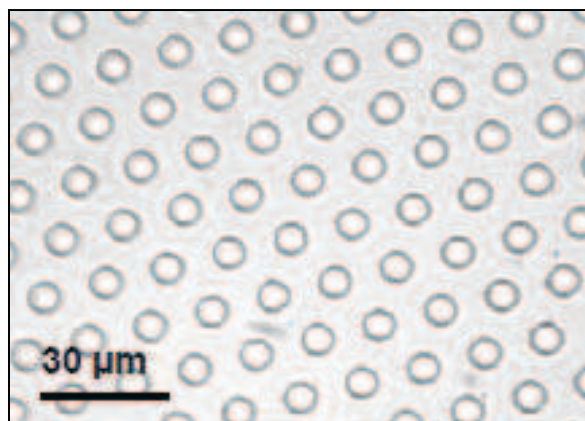


Figure III-5. Micrographie d'un substrat micro-structuré.

### L'électrodéposition de réseaux de micro-plots de ZnO

Le même montage électrochimique à trois électrodes que celui qui a servi à l'électrodéposition des couches minces de ZnO et également le même électrolyte ont été employés pour la synthèse des micro-plots. Cette fois-ci, la réaction chimique de l'électrodéposition s'effectue à l'intérieur des pores micrométriques du substrat décrits précédemment.

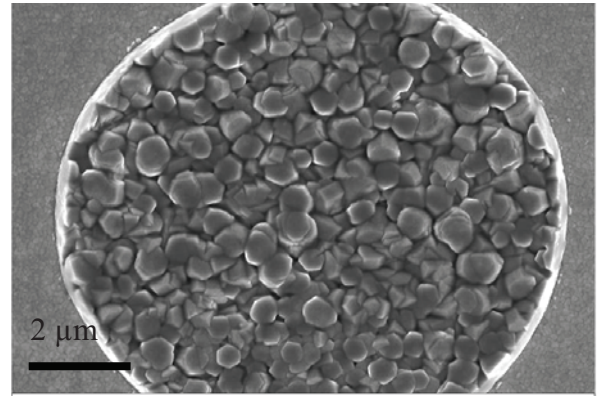
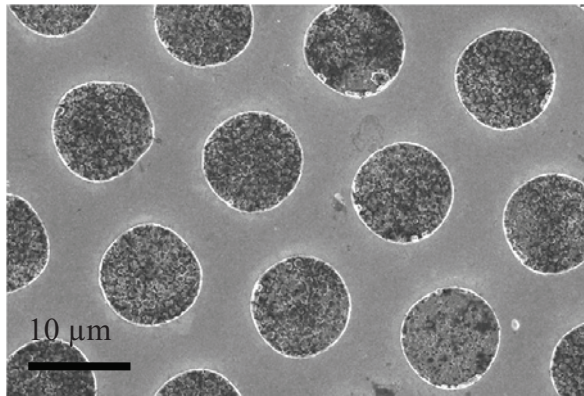
Une fois terminée la réaction électrochimique, la résine a été retirée dans un solvant (acétone) pour permettre l'analyse au MEB.

### Observation au MEB

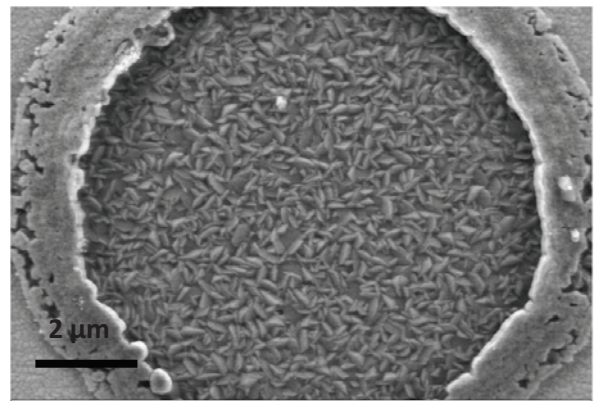
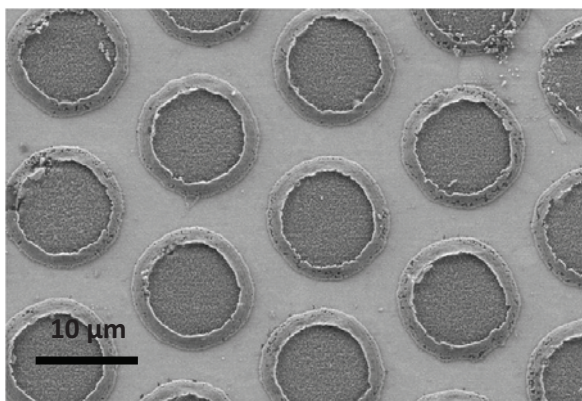
Une étude morphologique a été réalisée à l'aide d'un MEB sur la surface des réseaux de micro-plots de ZnO électrodéposés sur des substrats de silicium doré. Deux échantillons ont été étudiés : le premier correspond à des micro-plots obtenu à partir d'un électrolyte n'ayant jamais servi (1<sup>er</sup> bain), et le second est obtenu à partir d'un électrolyte qui a déjà servi lors d'un premier dépôt (2<sup>ème</sup> bain). Cette observation révèle la présence de micro-plots de ZnO aux endroits définis par les pores de la matrice hexagonale initiale (*Figure III-6*). Ces micro-plots possèdent une taille supérieure d'environ 40% à celle des pores de la matrice initiale, due à l'expansion du ZnO pendant le dépôt dans la résine photosensible [3].

La surface des plots de ZnO électrodéposés à partir du 1<sup>er</sup> bain se présentent sous une forme polycristalline homogène ayant des grains de géométrie hexagonale d'une centaine de nanomètre de diamètre (*Figure III-6 a*). Or, la surface des plots de ZnO électrodéposés à partir du 2<sup>ème</sup> bain se présentent sous une forme polycristalline homogène ayant des grains plus fins que ceux obtenus à partir du 1<sup>er</sup> bain ; de plus, ces derniers ont une forme allongée (*Figure III-6 b*).





*a. Image MEB d'un réseau de micro-plots de ZnO électrodéposé à partir d'un 1<sup>er</sup> bain avec un temps de croissance de 750 secondes.*



*b. Image MEB d'un réseau de micro-plots de ZnO électrodéposé à partir d'un 2<sup>ème</sup> bain avec un temps de croissance de 640 secondes.*

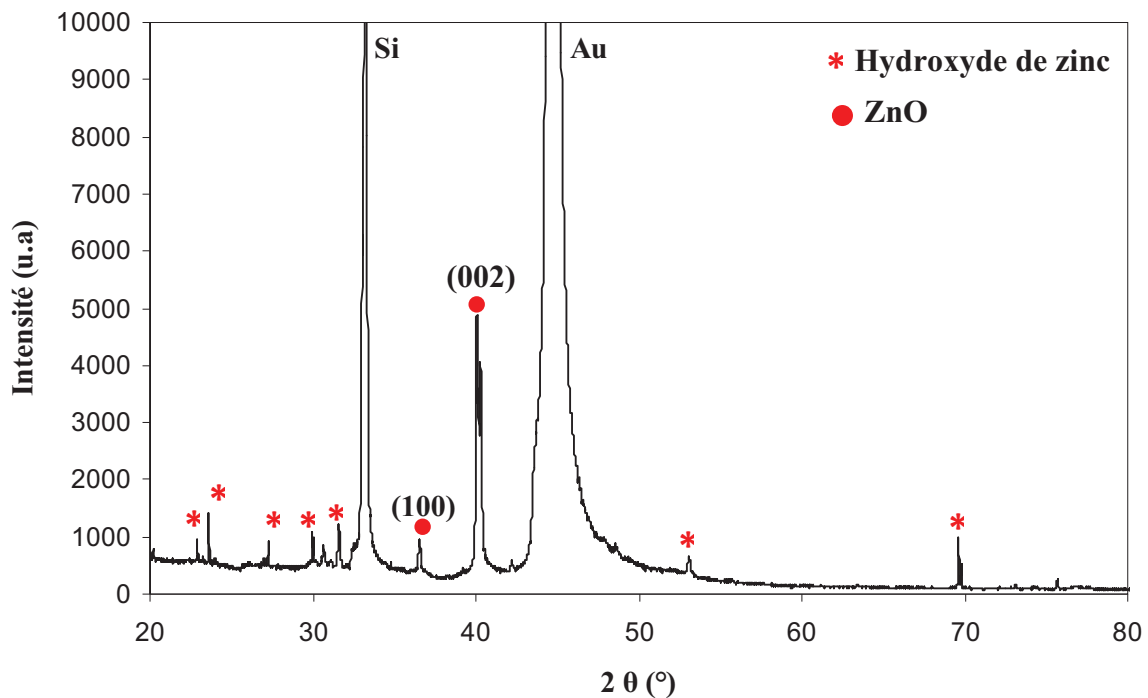
*Figure III-6. Observation morphologique des réseaux de micro-plots de ZnO.*

La différence de taille et de morphologie observée entre les deux bains pour les grains des micro-plots s'explique par la diminution de la concentration des réactifs qui composent l'électrolyte du second bain. La cause de la présence d'un bord dans les micro-plots du 2<sup>ème</sup> bain n'est pas encore élucidée. Nous supposons que cela peut être dû à la pénétration de l'électrolyte sous la résine dans les micro-pores.

### Etude de DRX

L'étude de la structure cristalline des micro-plots de ZnO a été aussi réalisée à l'aide du même diffractomètre qui a servi pour l'étude des couches minces de ZnO, et dans la même configuration en utilisant la raie  $K\alpha_1$  de 0,1789 nm. Les diffractogrammes obtenus sont quasi-identiques pour les deux échantillons (les micro-plots de ZnO du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>ème</sup> bain).

Les diffractogrammes (*Figure III-7*) obtenus sur les réseaux de micro-plots de ZnO sont semblables à ceux des couches minces de ZnO. Les réseaux de micro-plots de ZnO cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). La raie (002) est très intense révélant ainsi une direction préférentielle de la croissance selon l'axe  $c$ . Les paramètres de maille déterminés sont identiques à ceux des couches minces :  $a = 0,3249$  nm et  $c = 0,5191$  nm. Ici encore, on peut noter la présence de raies de faibles intensités attribuées aux hydroxydes de zinc.



*Figure III-7. Diffractogramme X obtenu sur un réseau de micro-plots de ZnO.*

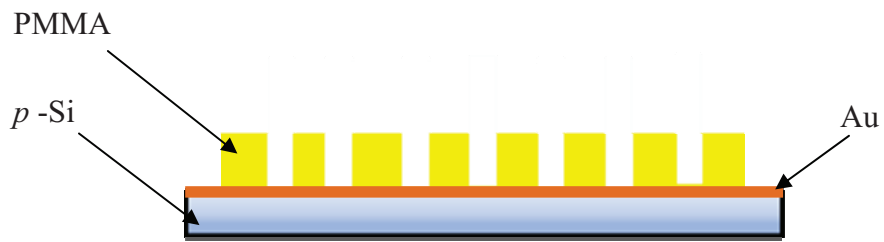
### III-3. Réseaux de nano-plots de ZnO

Le succès de la réalisation de réseaux de micro-plots de ZnO nous a encouragé d'aller plus loin et de concevoir des réseaux de nano-plots de ZnO par électrodéposition via la méthode *Template*.

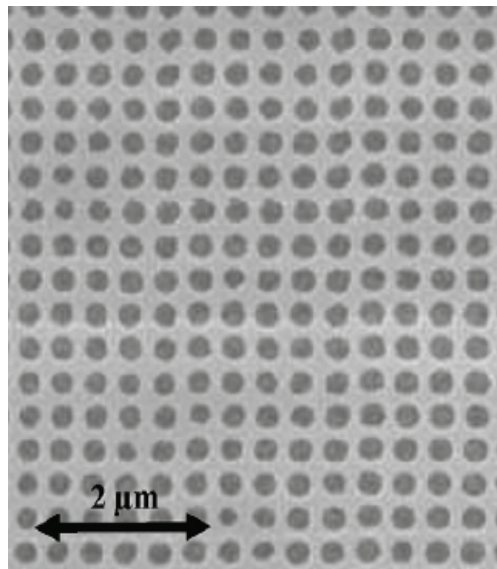
#### La nano-structuration du substrat

Pour atteindre notre objectif, une technique de nanoimpression assistée par UV (Soft-nanoimprint lithography) [4] a été utilisée. Dans un premier temps, une couche de 900 nm de PMMA (poly-méthyle méthacrylate) a été étalée par une tournette (spin-coating) sur la surface d'un substrat de silicium doré préchauffée à une température de 160°C pendant 15 min. En suite, une couche de 10 nm de germanium (Ge) est déposée sur la surface du PMMA par évaporation à l'aide d'un canon à électrons (Edwar Auto 500), suivie du dépôt d'une couche de 125 nm de résine photosensible (AMONIL MMS4) par étalement (spin-coating). Puis, sous une pression de 0,5 bar, et à température ambiante, la surface de cette résine est pressée avec un moule de PDMS (polydiméthylsiloxane) nanostructuré en un réseau carré de nano-plots ayant un diamètre de 200 nm, séparés entre eux par une distance de 100 nm, et possédant une longueur de 120 nm, afin de graver ces motifs dans la résine photosensible ; le tout est exposé à un rayonnement UV d'une intensité de 40 mW/cm<sup>2</sup> durant 80 secondes. Une fois l'exposition UV terminée, on a retiré le moule (*Figure III-8 a*). Le PMMA et le Ge résiduels ont été nettoyés par un traitement plasma RIE (Reactive Ion Etching) à l'aide d'un appareil NEXTRAL NE 100 System. En effet, un mélange de plasma de O<sub>2</sub> et de CHF<sub>3</sub> a été utilisé pour retirer la résine photosensible, suivi du retrait de la couche de Ge par un plasma de SF<sub>6</sub>. La profondeur des motifs gravés en surface a été ensuite agrandie jusqu'à atteindre le substrat (Au) à l'aide d'un plasma de O<sub>2</sub> qui n'attaque que le PMMA.

On obtient finalement un substrat recouvert sur une surface de 1 cm<sup>2</sup> d'une couche de PMMA nanostructurée sous la forme d'un réseau carré de pores de 200 nm de diamètre, de 900 nm de profondeur, séparés par une distance de 300 nm centre à centre (*Figure III-8 b*).



a. Substrat nano-structuré après traitement RIE.



b. Image MEB d'un substrat nano-structuré.

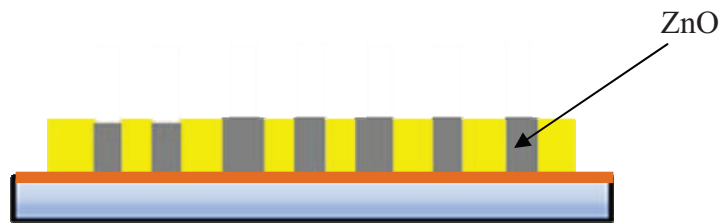
Figure III-8. Nano-structuration d'un substrat PMMA/Si doré.

Une fois que cette étape de préparation du substrat est terminée, on procède à l'étape de croissance du réseau de nano-plots de ZnO.

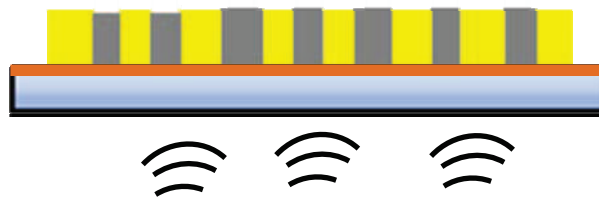
#### L'électrodéposition de réseaux de nano-plots de ZnO

Le montage électrochimique et l'électrolyte utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour le dépôt de micro-plots de ZnO. Par contre, nous travaillons en mode intensostatique au lieu du mode potentiostatique, c'est-à-dire en imposant une densité de courant électrique entre la contre-électrode et l'électrode de travail pour l'électrodéposition du ZnO. Nous avons imposé dans ce cas une intensité de courant de  $-0,1$  mA en s'inspirant des travaux menés sur l'électrodéposition de nanofils de ZnO dans les membranes polycarbonate [1].

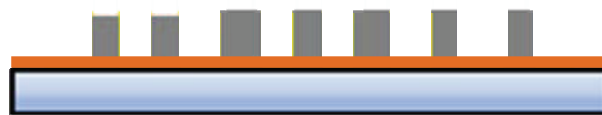
Après un temps d'électrodéposition de 30 minutes, la résine a été dissoute dans l'acétone soumis à des vibrations ultrasoniques (*Figure III-9*), afin de faciliter l'observation de la morphologie des nano-plots au MEB.



*a. Réseau de nanoplots de ZnO après la croissance.*



*b. Traitement aux ultrasons dans l'acétone.*



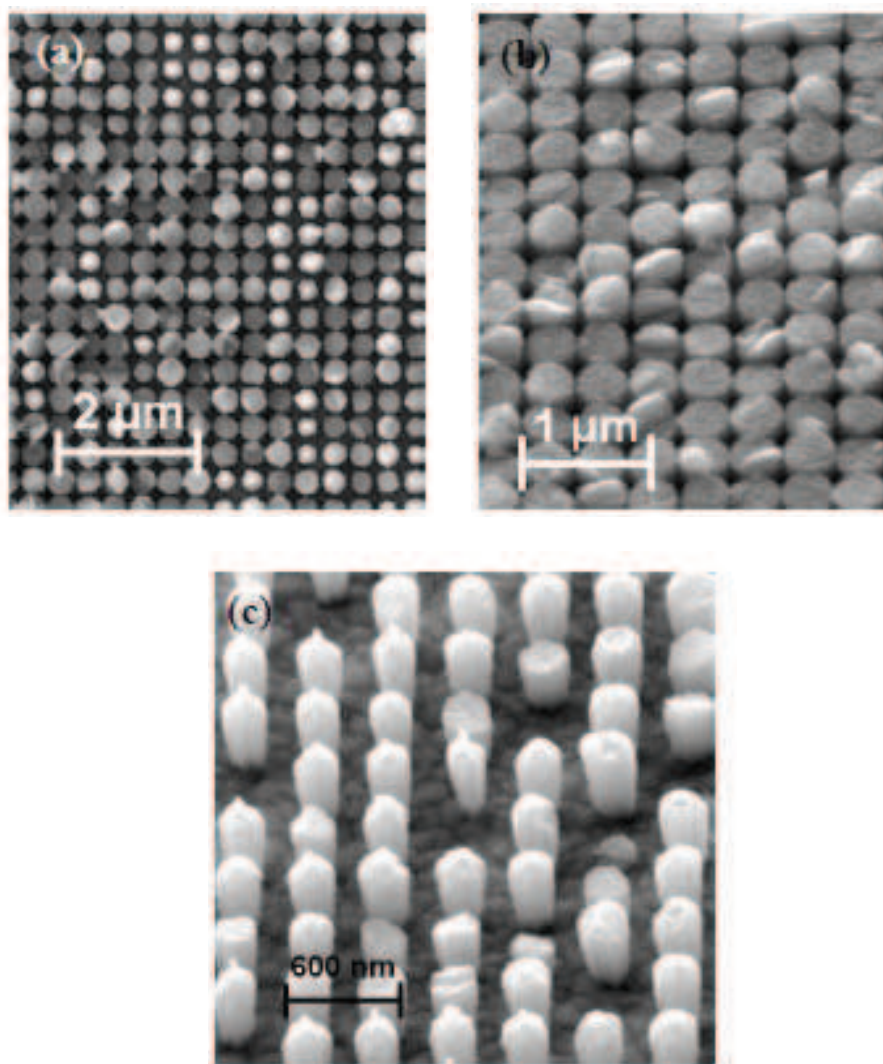
*c. Réseau de nanoplots de ZnO après le traitement aux ultrasons.*

*Figure III-9. Croissance et nettoyage d'un réseau de nano-plots de ZnO.*

#### Observation au MEB

Le réseau de nano-plots de ZnO ainsi électrodéposé sur des substrats de silicium doré a été étudié à l'aide d'un MEB. Ces observations ont montré la présence d'un réseau de nano-plots (*Figure III-10*) dont les dimensions correspondent plus au moins à celle du réseau initialement inscrit sur le substrat. Comme pour les réseaux de micro-plots, les nano-plots de ZnO présentent un élargissement de leur diamètre supérieur d'environ 40% à celui des pores

de la matrice initiale, dû à l'expansion du ZnO pendant le dépôt dans le PMMA. Les nano-plots sont correctement accrochés au substrat malgré le procédé de nettoyage dans un bain ultrasonique. Mais ce dernier les endommage en certains endroits, ce qui laisse apparaître des lacunes dans le réseau dues aux ruptures des nano-plots. On observe aussi une différence de morphologie entre les nano-plots observés dans différentes zones du même échantillon (*Figure III-10* (a) et (c)). Cette différence d'aspect reflète aussi le problème de la reproductibilité via cette technique difficilement contrôlable [3].

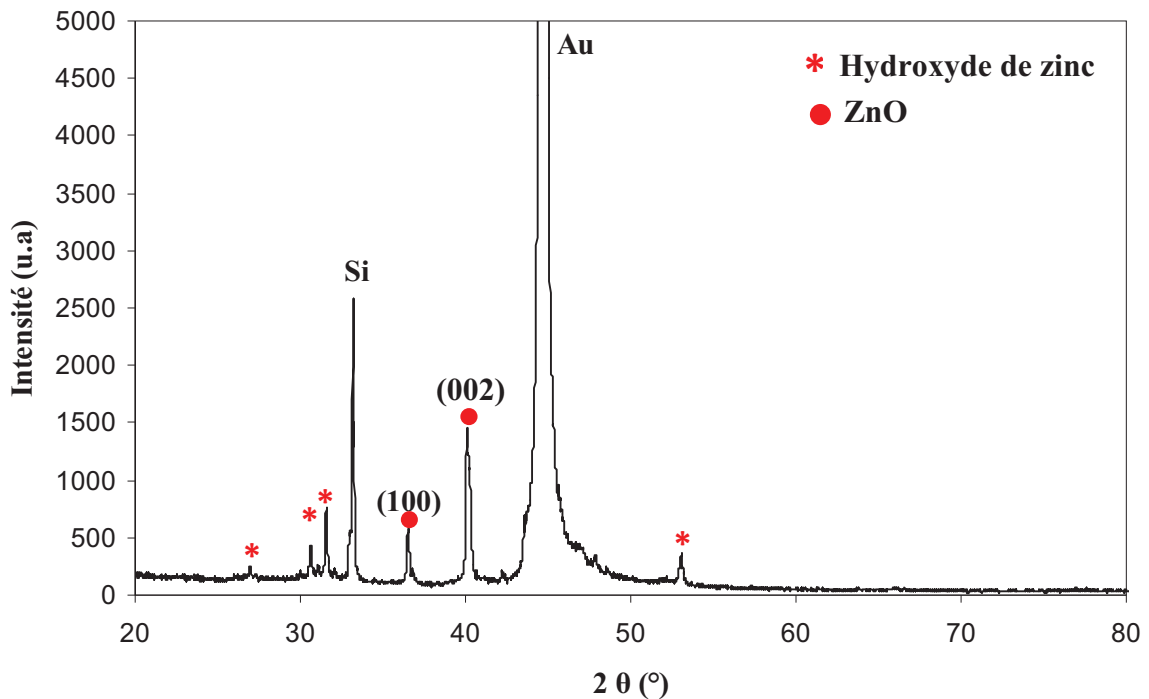


*Figure III-10. Images MEB d'un réseau régulier de nano-plots de ZnO.*

### Etude de DRX

La structure cristalline des nano-plots de ZnO a été étudiée par le même diffractomètre sous la même configuration. Les diffractogrammes obtenus sont semblables pour deux réseaux de nano-plots élaborés à partir des mêmes conditions d'électrodéposition.

Les diffractogrammes (*Figure III-11*) nous indiquent que les réseaux de nano-plots de ZnO se cristallisent aussi selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Comme pour les cas précédents la raie intense (002) révèle une direction préférentielle de la croissance selon l'axe *c*. Ici encore, des raies de faible intensité attribuées aux hydroxydes de zinc sont aussi présentes.



*Figure III-11. Diffractogramme X des réseaux des nano-plots de ZnO.*

Ces hydroxydes de Zinc ont été observés dans les travaux antérieurs réalisés par notre équipe de recherche sur les couches minces et les nanofils de ZnO électrodéposés [1], sa présence est liée au processus de réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nous venons de démontrer la faisabilité de réseaux de nano-plots de ZnO, avec une géométrie parfaitement contrôlée, par voie électrochimique via la méthode *Template*.

Cependant, l'élaboration de réseaux de nanofils par cette méthode nécessite une importante augmentation du rapport d'aspect (profondeur/diamètre) des motifs (pores) du substrat nanostructuré. C'est un objectif difficilement à atteindre par la technique de la nanoimpression, qui elle-même, est déjà une technique ayant une lourde mise en œuvre, ceci est sans tenir compte de la reproductibilité et du coût d'investissement pour les futures applications. Pour des raisons de commodité, nous avons développé une autre technique électrochimique pour la réalisation de réseaux de nanofils dite croissance libre.

#### **III-4. Réseaux libres de nanofils de ZnO**

L'électrodéposition des réseaux libres de nanofils de ZnO se fait par la méthode de réduction de O<sub>2</sub> décrite dans le chapitre précédent. Un montage électrochimique classique à trois électrodes a été utilisé en ajoutant un barbotage en oxygène dans l'électrolyte :

- Electrode de travail (le substrat en silicium doré)
- Electrode de référence au calomel saturé (ECS, + 0,245 V<sub>/ENH</sub>)
- Contre électrode (grille de platine).

Ces trois électrodes sont plongées dans l'électrolyte et reliées au potentiostat /galvanostat. L'électrolyte est porté à une température de 80°C durant la synthèse, il est constamment remué par un agitateur magnétique et alimenté, à l'aide d'un capillaire, par de l'oxygène sous une pression de 0,1 bar.



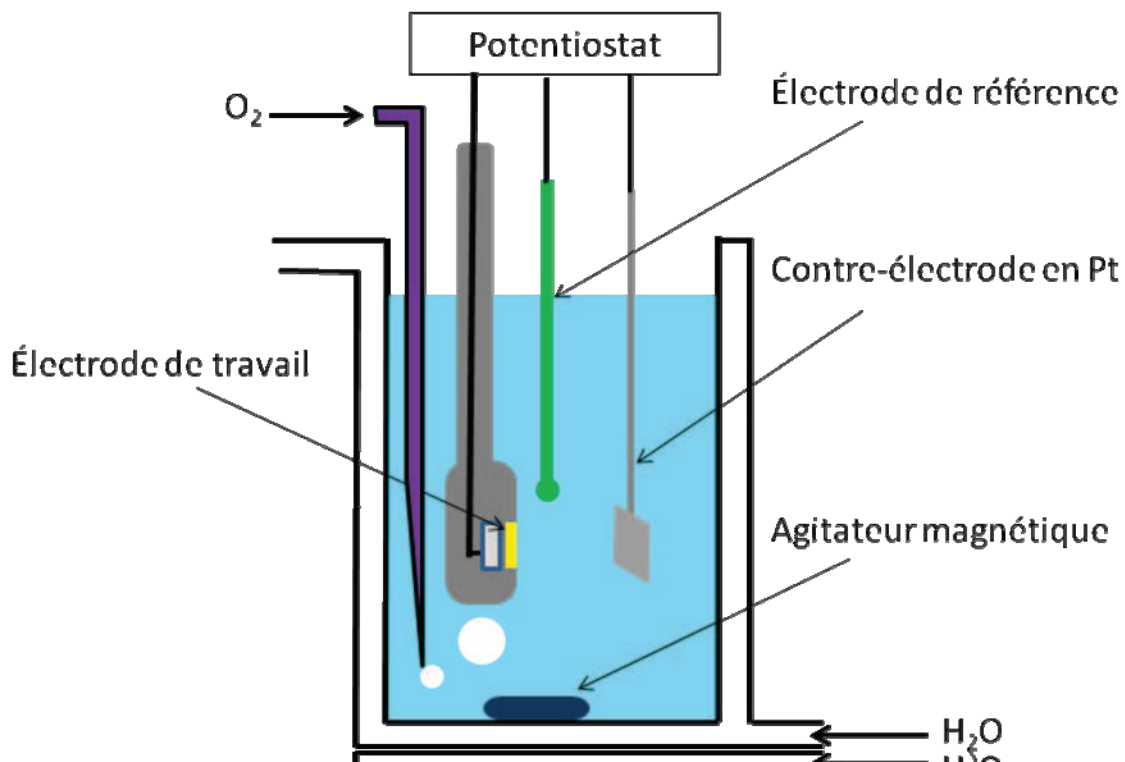


Figure III-12. Montage électrochimique à trois électrodes servant à la réalisation de l'électrodéposition des réseaux libres de nanofils du ZnO.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  et de  $\text{KCl}$  sur la morphologie des réseaux de nanofils électrodéposés sur un substrat (silicium doré) présentant une surface effective de dépôt de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

L'électrodéposition se fait selon deux étapes : lors de la première étape une couche mince dite couche de nucléation de  $\text{ZnO}$  est électrodéposée sur la surface du substrat ; la croissance des nanofils se fait ensuite sur la surface de la couche tampon lors de la seconde étape.

#### III-4-1. Influence de la concentration de $\text{ZnCl}_2$

##### Electrodéposition de la couche de nucléation

Pour l'électrodéposition de la couche de nucléation, on utilise un électrolyte contenant :

- $5 \times 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{ZnCl}_2$
- $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$

Ces réactifs sont dissous dans de l'eau ultra pure ( $> 18 \text{ M}\Omega$ ), la réaction chimique se fait en mode potentiostatique en imposant une densité de courant électrique de  $-0,15 \text{ mA/cm}^2$ , l'électrolyte est saturé en  $\text{O}_2$  et l'électrodéposition se fait à la température ambiante avec un temps de dépôt de 2600 secondes. La figure III-13 présente la variation du potentiel d'électrode de travail  $V_{\text{ET/SCE}}$  en fonction du temps lors de la réaction.

Ces couches de nucléation ont été par la suite observées à l'aide d'un MEB, afin de connaître leurs morphologies et mieux comprendre le mécanisme de la croissance ultérieure des nanofils de ZnO.

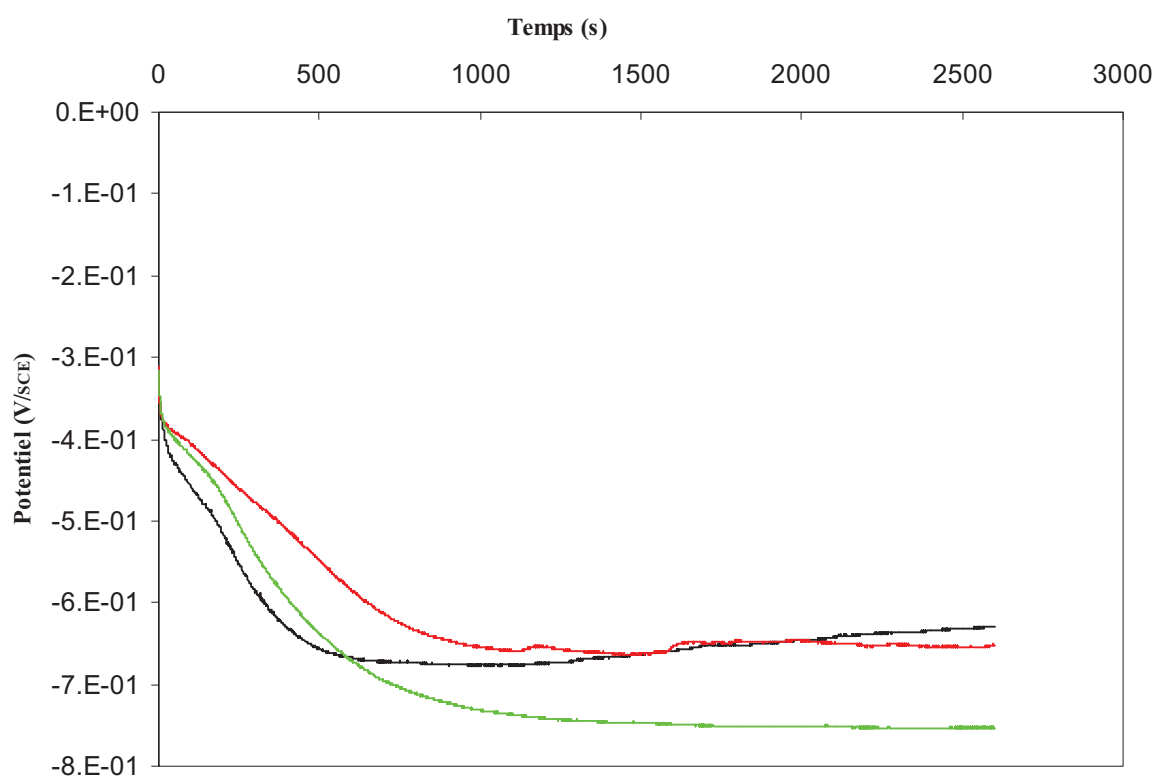


Figure III-13. Courbes de potentiométrie enregistrées pour trois couches de nucléation.

Nous avons étudié la morphologie de la couche de nucléation avec un MEB (Hitachi S 800). L'épaisseur de la couche tampon est estimée à  $\sim 300 \text{ nm}$ . La surface de cette couche présente un aspect rugueux avec des aspérités d'une centaine de nanomètres (Figure III-14). Celles-ci peuvent jouer le rôle de sites de nucléation pour la croissance des nanofils de ZnO lors de la seconde étape.

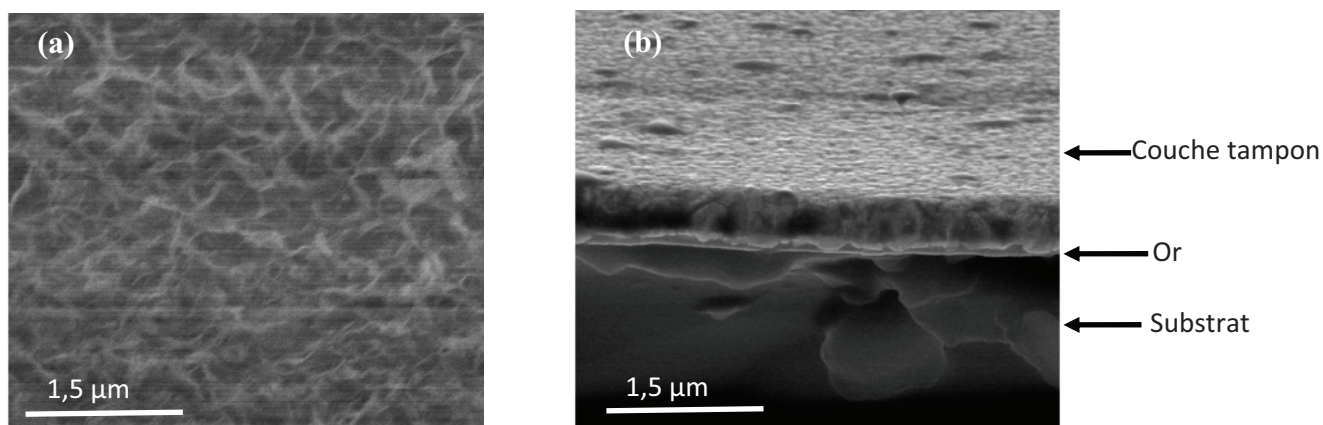


Figure III-14. Images MEB montrent la vue de la surface (a) et la vue en coupe (b) d'une couche de nucléation.

#### Electrodéposition de réseaux libres de nanofils de ZnO

Pour voir l'effet de la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  sur la morphologie des nanofils, nous avons préparé trois électrolytes contenant la même concentration de  $0,1 \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{KCl}$  et avec des concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  de :  $50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de,  $25 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $12,5 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement. La réaction chimique se fait en mode potentiostatique en imposant un potentiel de  $-1,0 \text{ V}_{\text{SCE}}$ , l'électrolyte est saturé en  $\text{O}_2$  et l'électrodéposition se fait à  $80^\circ\text{C}$  avec une durée de dépôt de 8 heures, car le processus de croissance des nanofils se fait très lentement dans ce cas. Nous obtenons des courbes d'ampérométrie qui représentent la variation du courant électrique en fonction du temps lors de la réaction (Figure III-15). Le signal que nous enregistrons est bruité en raisons du barbotage permanent de l'électrolyte par de l'oxygène. Les différents pics que nous observons sont dus au procédé de nettoyage de la surface du substrat : en effet, lors de l'électrodéposition, des bulles d'air se forment sur la surface de ce dernier, de plus un précipité peut se déposer lors de la croissance sur cette surface, d'où la nécessité de les chasser à l'aide d'un capillaire. Ces impulsions provoquent des sauts de courant électrique dans le bain électrochimique, en fait, le courant électrique varie anormalement lorsqu'une quantité importante de ces impuretés est retirée du substrat.

Nous notons aussi sur ces différentes courbes que le courant électrique évolue rapidement lors des premières minutes de la réaction jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de  $-500 \mu\text{A}$ . Ceci est lié au recouvrement progressif des sites de nucléation se trouvant à la surface de la couche tampon par le  $\text{ZnO}$ , ce qui modifie les propriétés de transport électronique à l'interface entre le substrat et l'électrolyte.

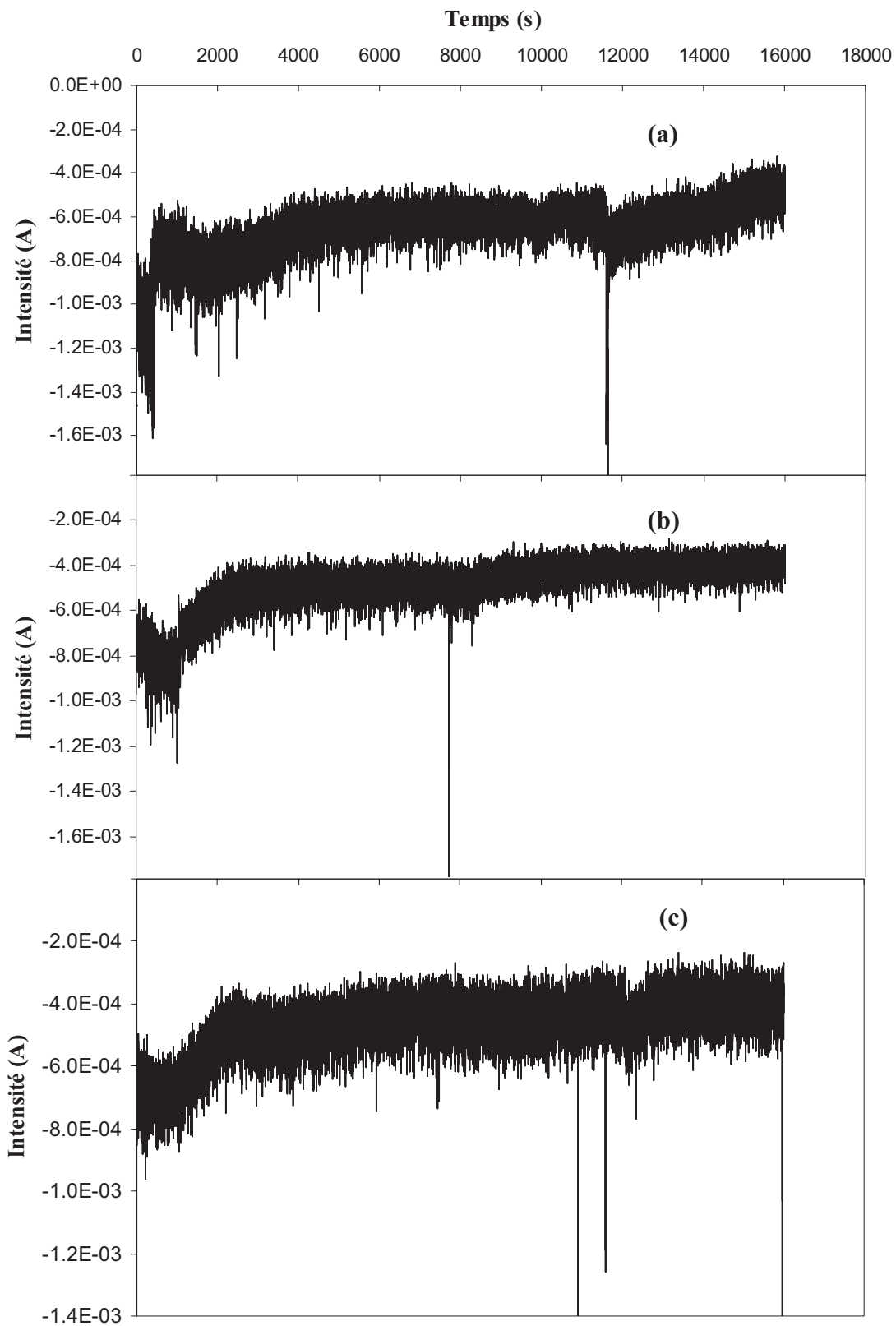


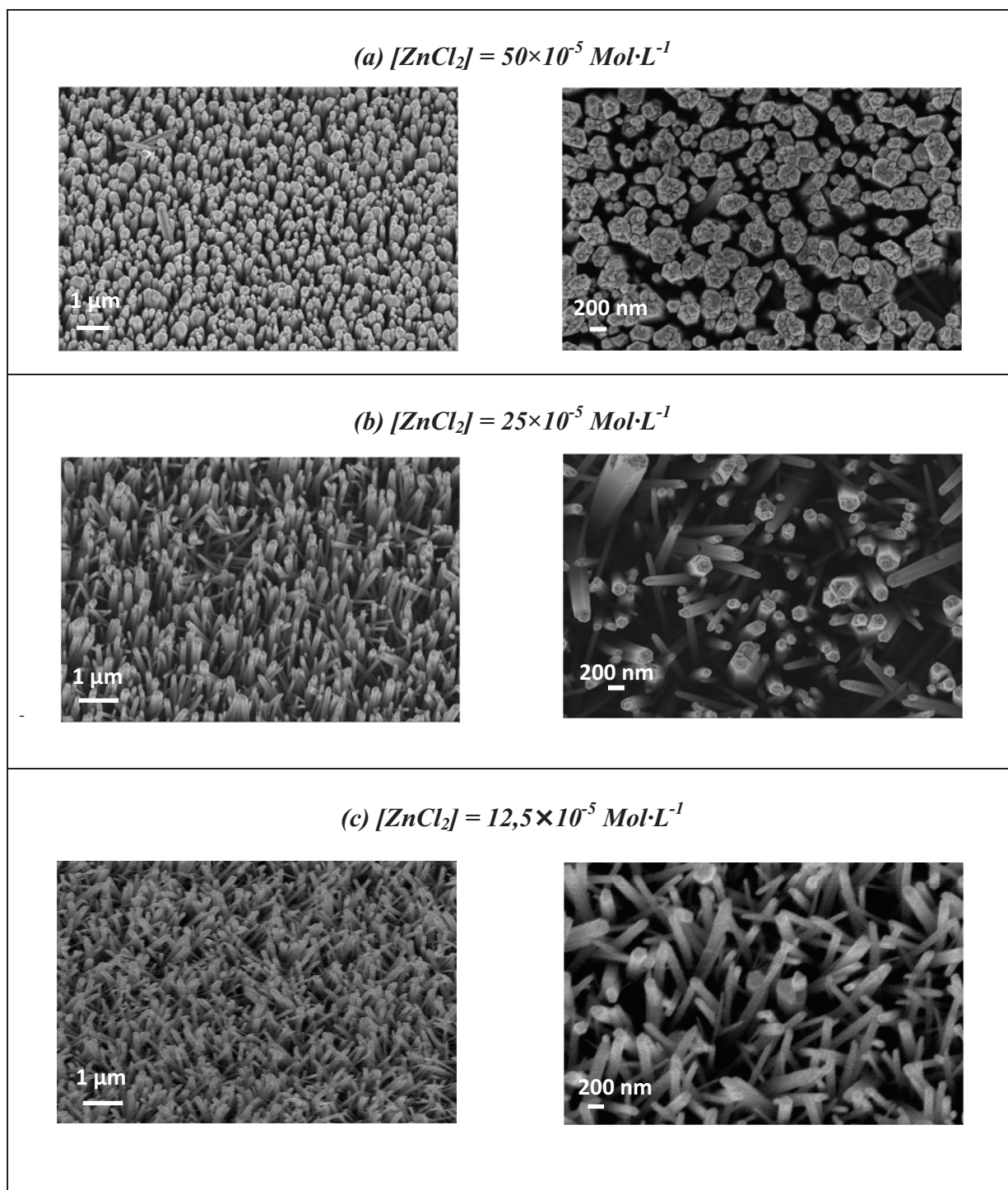
Figure III-15. Courbes ampérométriques enregistrées lors de l'électrodéposition des nanofils avec un électrolyte composé de : (a)  $[ZnCl_2] = 50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $[ZnCl_2] = 25 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $[ZnCl_2] = 12,5 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Observation au MEB

La morphologie de ces réseaux de nanofils a été observée avec un MEB. Ces observations montrent un lien entre les dimensions et la morphologie des nanofils et la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  utilisée (*Figure III-16*) :

- $[\text{ZnCl}_2] = 50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les nanofils sont assez denses, globalement verticaux avec un diamètre moyen de 250 nm (*Figure III-16 a, vue inclinée et vue plane*).
- $[\text{ZnCl}_2] = 25 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les nanofils sont moins denses et légèrement inclinés par rapport au précédents, avec un diamètre moyen de 150 nm (*Figure III-16 b, vue inclinée et vue plane*).
- $[\text{ZnCl}_2] = 12,5 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le diamètre moyen des nanofils est estimé à 110 nm. Les nanofils sont non seulement moins denses, mais aussi plus inclinés que les précédents (*Figure III-16 c, vue inclinée et vue plane*).

De ces observations, malgré l'inhomogénéité en diamètre sur un même échantillon, nous constatons que le diamètre moyen des nanofils augmente avec la concentration de  $\text{ZnCl}_2$ . Ces résultats sont en accord avec ceux d'Elias et al. [5]. En règle générale, la taille des particules synthétisées par voie électrochimique augmente avec la concentration des précurseurs [6]. Nous constatons aussi que le phénomène de coalescence (regroupement de plusieurs nanofils au départ qui finissent en un seul) est autant plus prononcé lorsque la concentration du  $\text{ZnCl}_2$  est plus élevée.



*Figure III-16. Images MEB des réseaux libres de nanofils du ZnO élaborés à partir de différentes concentrations de  $ZnCl_2$  : (a)  $50 \times 10^{-5} \text{ Mol} \cdot L^{-1}$  (b)  $25 \times 10^{-5} \text{ Mol} \cdot L^{-1}$  (c)  $12,5 \times 10^{-5} \text{ Mol} \cdot L^{-1}$ .*

### III-4-2. Influence de l'épaisseur de la couche de nucléation

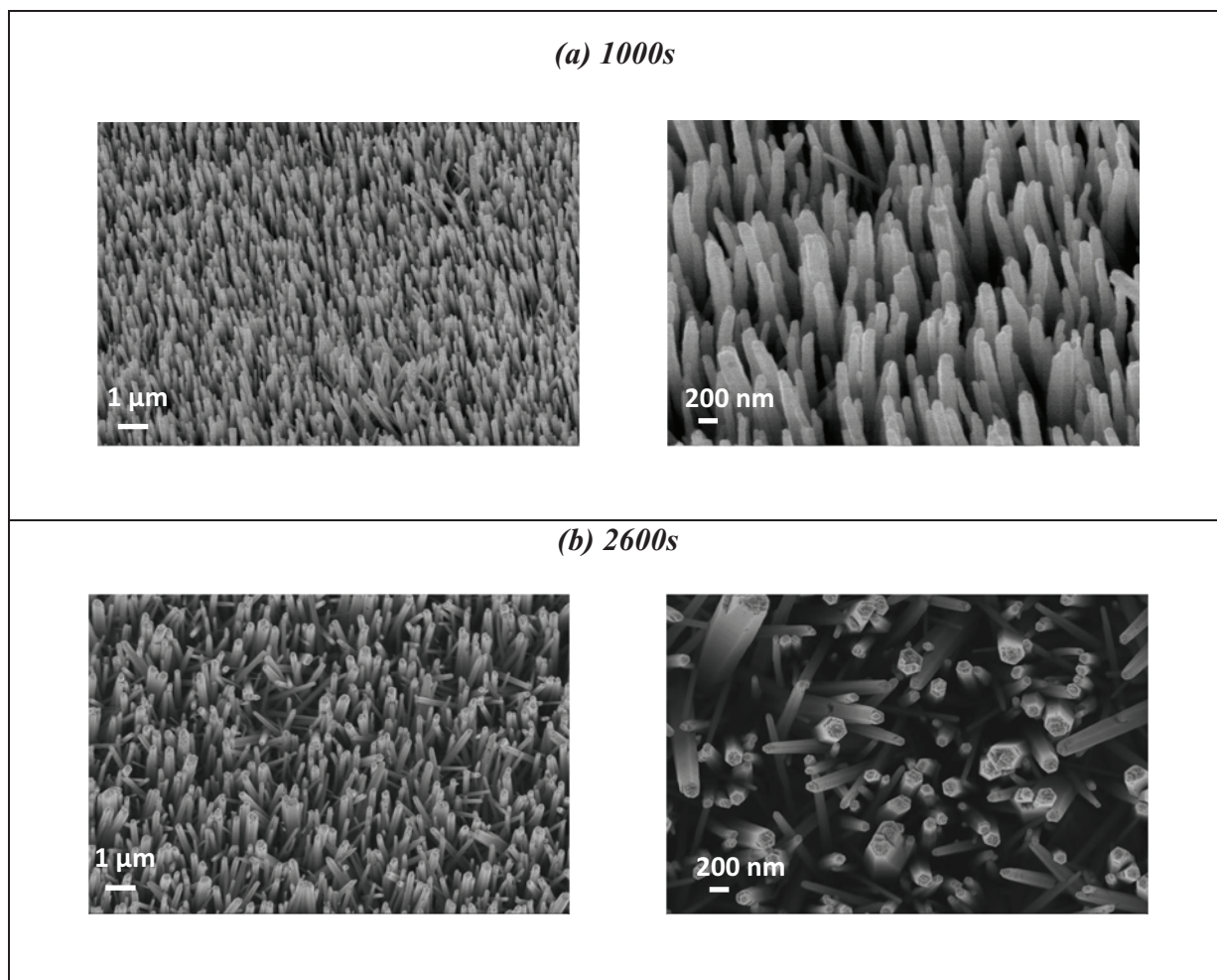
Afin d'étudier le lien entre l'épaisseur de la couche de nucléation et la morphologie du réseau de nanofils de ZnO, nous avons préparé deux couches de nucléation avec des concentrations de  $5 \times 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{KCl}$  respectivement :

- La première avec un temps d'électrodéposition de 1000 secondes, sur laquelle on a fait la croissance des nanofils avec une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  de  $25 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{KCl}$ .
- La seconde avec un temps d'électrodéposition de 260 secondes, sur laquelle on a fait la croissance des nanofils avec une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  de  $50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{ZnCl}_2$  et  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en  $\text{KCl}$ .

Nous comparons ensuite ces nanofils avec ceux que nous avons présentés dans la section précédente, qui ont été élaborés dans les mêmes conditions expérimentales mais sur des couches de nucléation de 2600 secondes de temps de croissance.

Le réseau de nanofils élaborés sur une couche de nucléation de 1000 secondes de temps de croissance (*Figure III-17 a*) est presque semblable à celui élaboré dans les mêmes conditions sur une couche de nucléation de 2600 secondes (*Figure III-17 b*) avec  $[\text{ZnCl}_2] = 25 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour  $[\text{ZnCl}_2] = 50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les nanofils élaborés sur une couche de nucléation de 260 secondes (*Figure III-18 a*) présentent un diamètre moyen de 200 nm, légèrement inférieur à ceux élaborés dans les mêmes conditions mais sur une couche de nucléation de 2600 secondes de temps de croissance dont le diamètre moyen était de 250 nm (*Figure III-18 b*). Cette différence est due à la taille des grains constituant la surface de la couche de nucléation : en effet, les couches minces électrodéposées sont constituées de grains de taille nanométrique ; ces derniers augmentent leur taille significativement par effet de coalescence lorsque le temps de croissance devient plus important.



*Figure III-17. Image MEB de réseaux libres de nanofils de ZnO élaborés à partir d'une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  de  $25 \times 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  déposés sur des couches de nucléation de 1000 secondes (a) et 2600 secondes (b) de temps de croissance.*



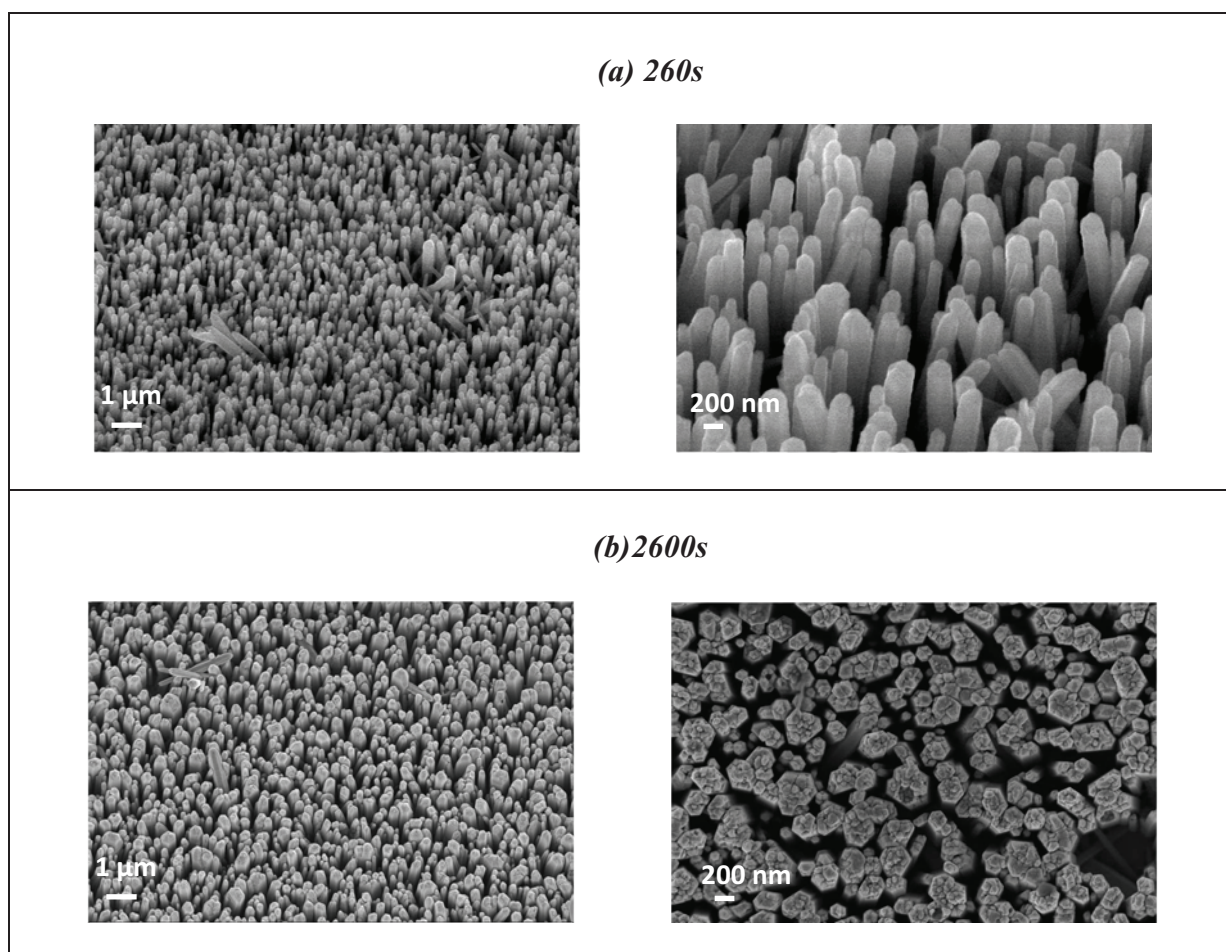


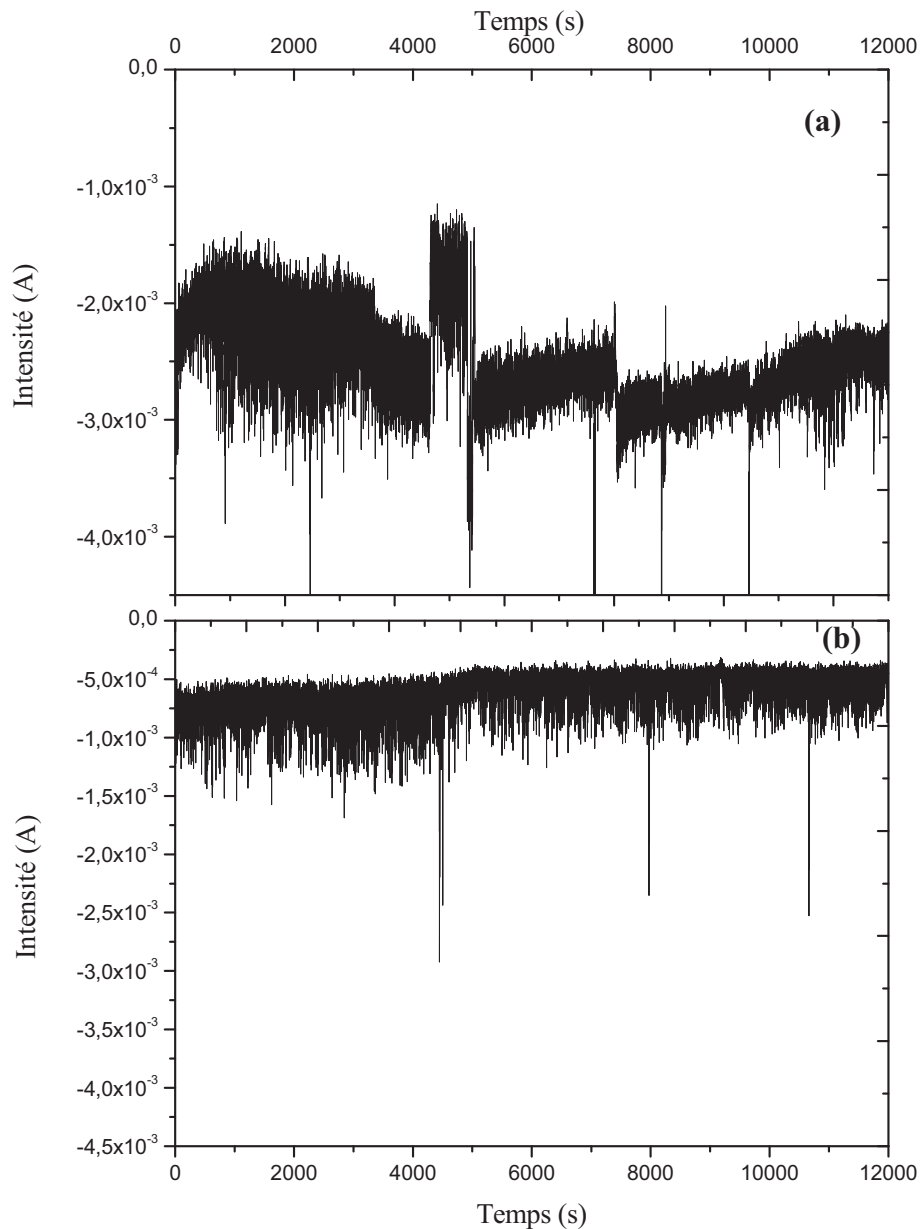
Figure III-18. Réseaux de nanofils de ZnO élaborés à partir d'une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  de  $50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  sur des couches de nucléation de 260 secondes et 2600 secondes de temps de croissance.

### III-4-3. Influence de la concentration de KCl

Dans cette étude, la couche de nucléation a été préparée de la même façon standard décrite dans le *paragraphe III-4-1* et avec un temps de dépôt de 1000 secondes.

Pour étudier l'influence de la concentration de KCl sur la morphologie des nanofils, on a préparé deux électrolytes contenant la même concentration de  $\text{ZnCl}_2$ , qui est de  $50 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$  et avec des concentrations de KCl différentes :  $5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $2,5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement. La réaction chimique se fait en mode potentiostatique en imposant une tension de  $-1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ . L'électrolyte est saturé en  $\text{O}_2$  et l'électrodéposition se fait à la température de  $80^\circ\text{C}$  durant 7 heures.

Nous obtenons des courbes d'ampérométrie qui représentent la variation du courant électrique en fonction du temps lors de la réaction (*Figure III-19*). Cette fois-ci, le signal enregistré est très bruité mais on peut considérer que globalement le courant électrique évolue rapidement lors des premières minutes de la réaction jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de  $250 \mu\text{A}$  et  $600 \mu\text{A}$  pour une concentration de  $\text{KCl}$  de  $5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $2,5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivement.



*Figure III-19* Courbes d'ampérométrie enregistrées lors de l'électrodéposition des nanofils avec un électrolyte composé de différente concentration de :  $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (a) et  $[\text{KCl}] = 0,025 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (b).

### Observation au MEB

Ces réseaux de nanofils ont été observés au MEB afin d'établir un lien entre la morphologie des nanofils et la concentration de KCl utilisée (*Figure III-20*).

Ces observations montrent que :

- $[KCl] = 0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : les nanofils sont assez denses, globalement verticaux avec un diamètre moyen de 250 nm (*Figure III-20 a, Voir Chapitre III-4-1*).
- $[KCl] = 5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : les nanofils présentent un diamètre moyen de 150 nm (*Figure III-20 b*). Ils sont moins denses par rapport à ceux préparés avec une concentration de KCl de  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- $[KCl] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : le diamètre moyen des nanofils est estimé à 110 nm. (*Figure III-20 c*), globalement, les nanofils sont moins denses et plus inclinés que les précédents.

Le KCl a pour rôle de réguler la force ionique de l'électrolyte en la maintenant constante lorsqu'il est en excès par rapport au précurseur de zinc. Cependant, des études démontrent [7] que l'augmentation de la concentration de KCl diminue aussi le taux de réduction de l'oxygène, qui est proportionnel à celui de  $\text{OH}^-$  ; cela augmente le taux d'électrodéposition du ZnO de 3% pour une concentration de KCl de  $5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , à plus de 40 % pour une concentration en KCl de  $3,4 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , qui se traduit par une augmentation de la longueur des nanofils. Aussi, pour des concentrations de KCl supérieures à  $1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , une accentuation de la croissance latérale des nanofils est ainsi observée [7].

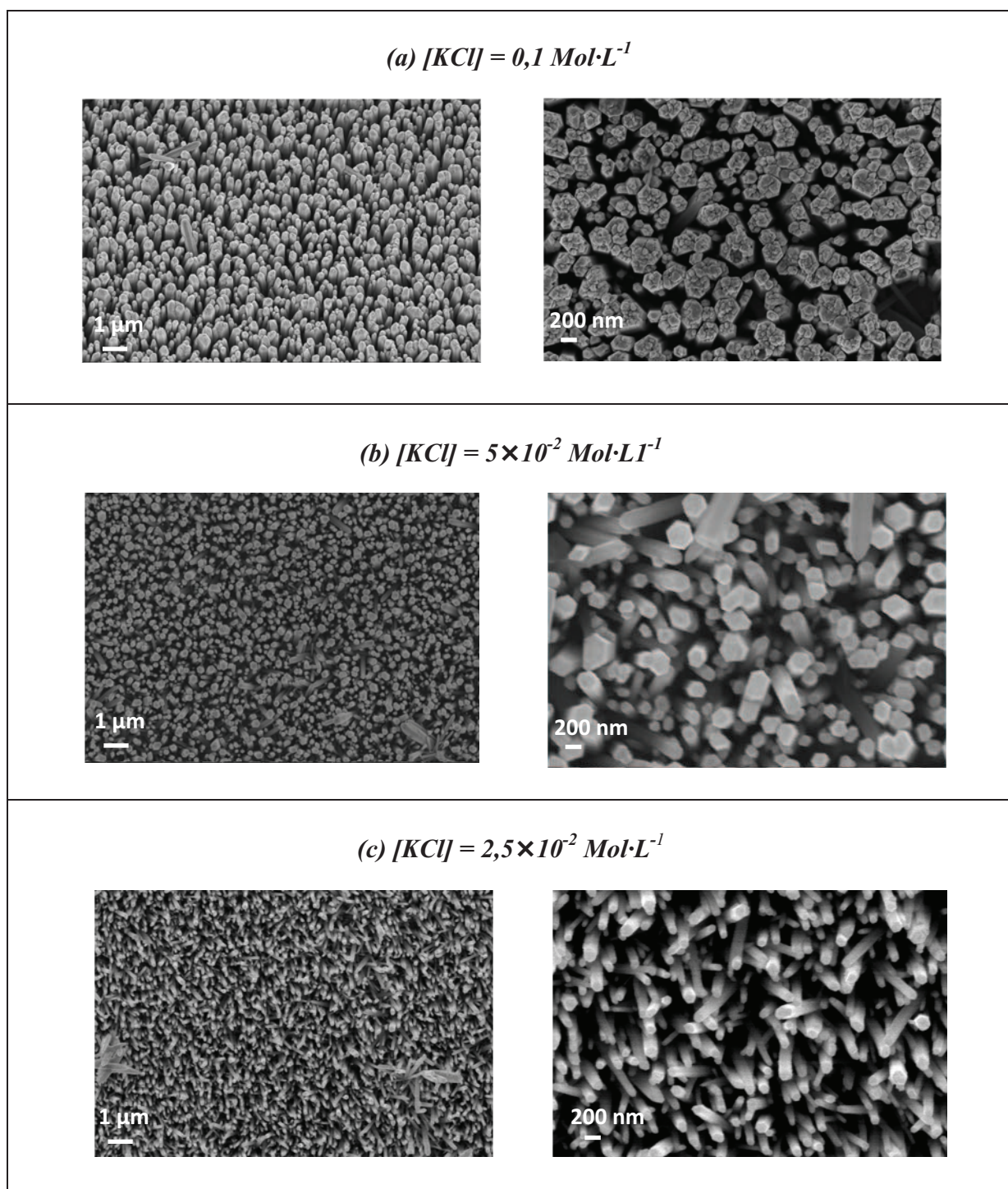


Figure III-20. Réseaux de nanofils de ZnO élaborés à partir d'une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  de  $50 \times 10^{-5} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et une concentration de KCl de :  $0,1 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (a),  $5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (b) et de  $2,5 \times 10^{-2} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (c).

### Etude de DRX

La structure cristalline des nanofils ainsi électrodéposés a été étudiée par la diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance. Les rayons X sont générés par une anticathode en cuivre, un système de filtrage nous permet de travailler avec la raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) dans une configuration de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . L'angle  $\theta$  varie d'un pas de  $0,5^\circ$  entre  $10^\circ$  et  $40^\circ$  avec un temps d'intégration d'une seconde.

Les diffractogrammes réalisés sur les nanofils de ZnO déposés sur des substrats de silicium doré avec les différentes concentrations de réactifs et d'épaisseur de la couche tampon sont semblables (*Figure III-21*). Ils nous indiquent que les réseaux de nanofils de ZnO cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite). La raie (002) est très intense révélant ainsi une direction préférentielle forte de croissance selon l'axe  $c$ .

Par ailleurs, nous souhaitons souligner l'absence des pics liés aux hydroxydes de zinc sur ces spectres, contrairement à ce qui a été constaté sur l'analyse effectuée sur le ZnO obtenu par la réduction de  $H_2O_2$  (*cf. Figures III-4, III-7, III-11*).

Nous avons élaboré différentes couches de nucléation pour étudier leurs structure cristalline, et cela sur des substrats d'oxyde transparent conducteur (ITO – oxyde d'indium dopé à l'étain) afin d'éviter les raies intenses de l'or et du silicium lors de l'analyse. On a effectué en premier lieu des diffractogrammes X sur des substrats d'ITO nus (*Figure III-22 a*) : les spectres de diffraction X obtenus sur les couches tampon sont tous équivalents (*Figure III-22 b*) et n'ont pas mis en évidence la présence de phase cristalline de ZnO ; néanmoins ils montrent la présence d'un pic non identifié qui pourrait appartenir à l'une des espèces d'hydroxyde de zinc. Les couches de nucléation seraient constituées de ZnO amorphe ou d'hydroxyde de zinc, cependant des études ont montré que les couches minces élaborées par ce même procédé mais sur des substrats de TCO sont du ZnO mal orienté [8].

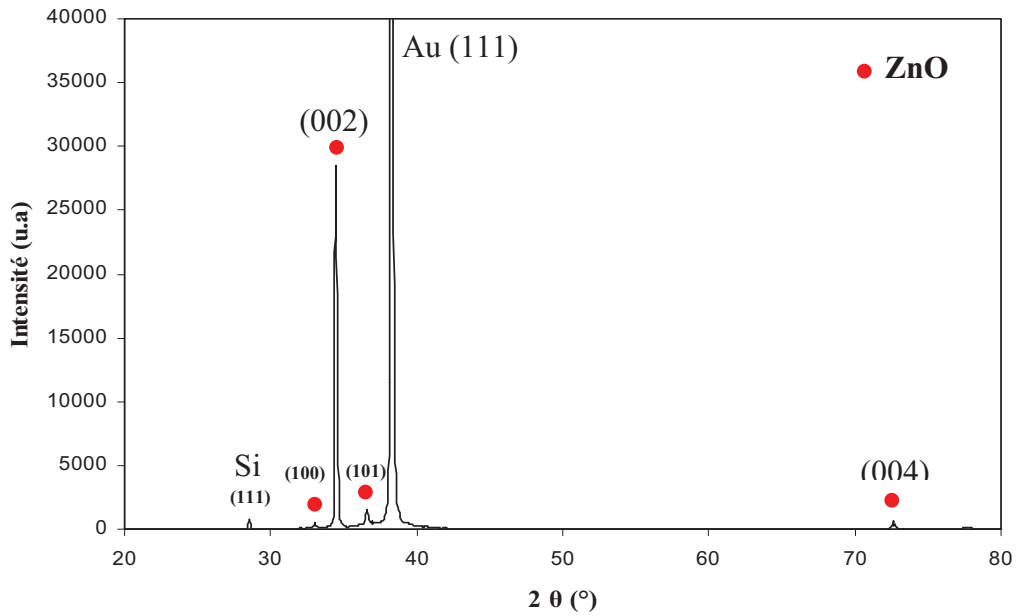


Figure III-21. Diffractogramme X d'un réseau libre de nanofils de ZnO électrodéposé sur un silicium doré par la méthode de réduction de  $O_2$ .

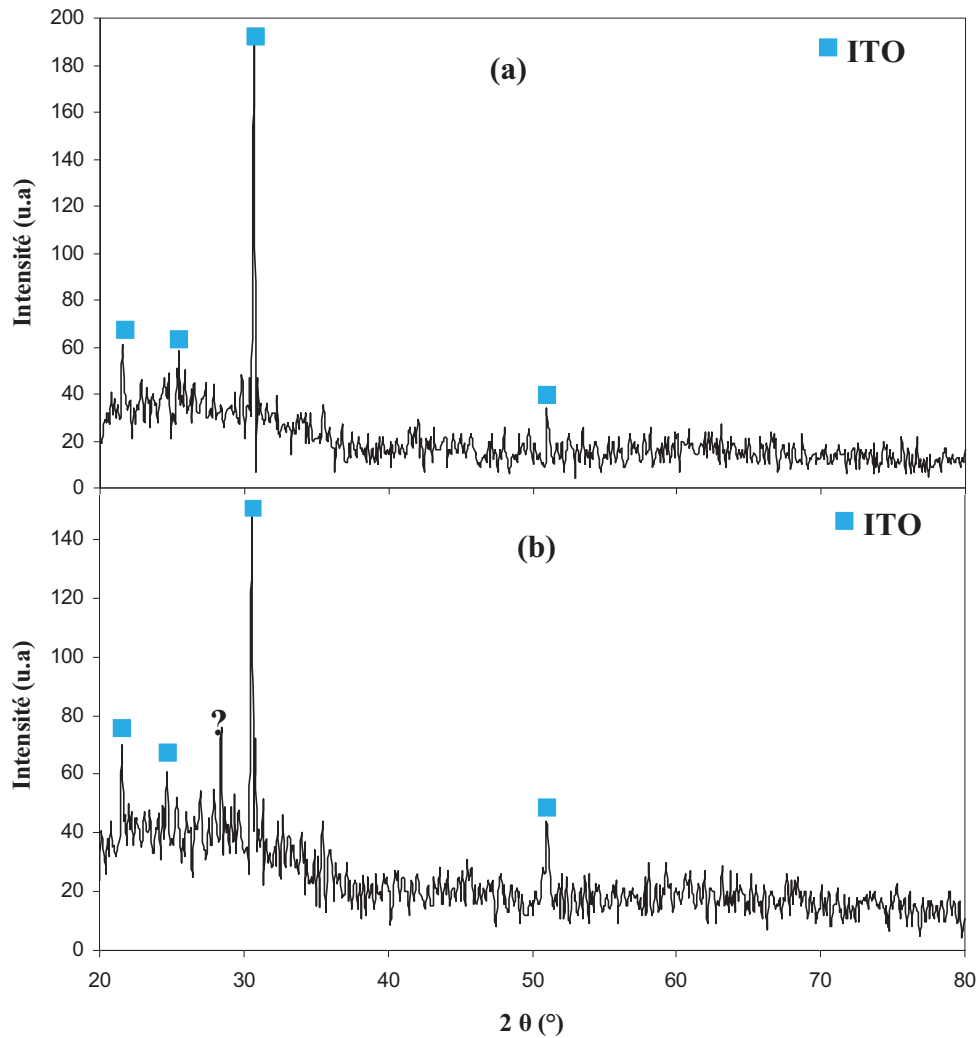


Figure III-22 Diffractogrammes X d'un substrat d'ITO nu (a) et d'une couche de nucléation / ITO (b).

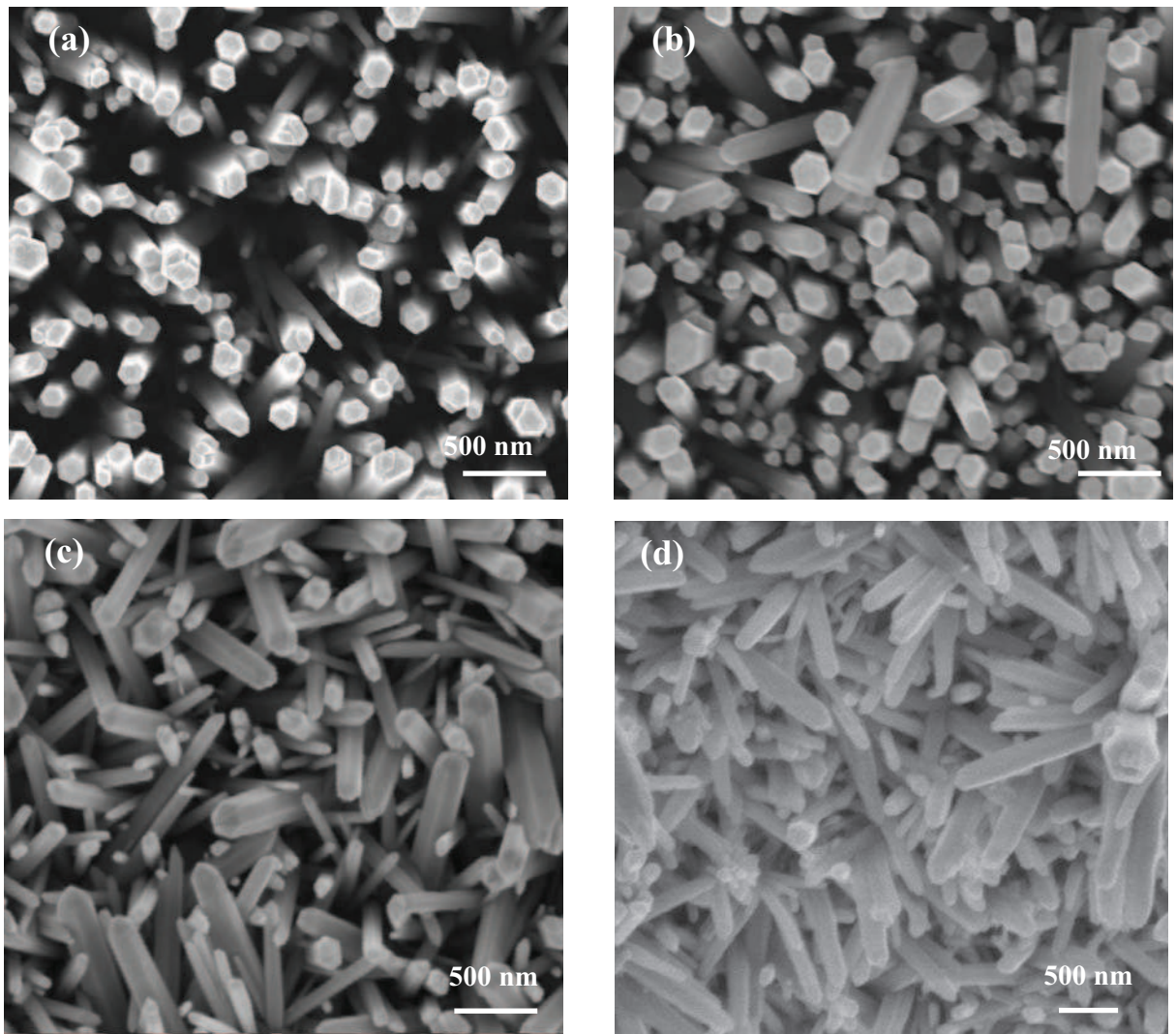
### III-5. Spectroscopie PL des nanofils de ZnO

Pour l'étude de la spectroscopie de photoluminescence des réseaux de nanofils de ZnO, nous avons utilisé un dispositif expérimental de micros Raman (Renishaw Invia), doté d'un laser d'une longueur d'onde de 325 nm.

Quatre échantillons ont été élaborés pour l'analyse en PL dont les conditions d'élaboration sont résumées dans le *Tableau III-1*, et la *Figure III-23* montre la morphologie des ces quatre échantillons. Les deux réseaux obtenus sur le Si doré ont des nanofils plus verticaux et ayant une forme plus régulière le long de la croissance ; or les deux réseaux obtenus sur l'ITO ont des nanofils plus ou moins inclinés et ayant une forme légèrement conique. Cette différence de morphologie est assez visible en comparant les deux échantillons ayant des conditions d'élaborations identiques (E1 et E3). Nous précisons que les deux échantillons sur ITO ont été initialement élaborés pour l'étude de la spectroscopie UV où les substrats doivent être transparents (*cf.* le paragraphe III-7).

Echantillon	Substrat	Temps de dépôt de la couche de nucléation(s)	[KCl] (Mol·L <sup>-1</sup> )	[ZnCl <sub>2</sub> ] (Mol·L <sup>-1</sup> )	Temps de dépôt des nanofils (heure)
E1	Au	2600	0,05	50·10 <sup>-5</sup>	6
E2	Au	2600	0,1	25·10 <sup>-5</sup>	12
E3	ITO	2600	0,05	50·10 <sup>-5</sup>	6
E4	ITO	2600	0,5	50·10 <sup>-5</sup>	6

*Tableau III-1. Conditions d'élaboration des échantillons pour l'analyse en PL.*



*Figure III-23. Images MEB de quatre échantillons analysés par la spectroscopie de photoluminescence : E1 (a), E2 (b), E3 (c), E4 (d).*

Les spectres de photoluminescence observés sur ces quatre échantillons sont représentés sur la Figure III-24. Ils ont une allure presque identique et ne diffèrent que par leur niveau relatif d'intensité entre deux régions d'émission, les échantillons E1 et E2 (*Figure III-24 a*) élaborés sur les substrats de Si-*p* dorés, présentent une bande d'émission dans le domaine visible plus importante que celle que l'on observe sur ceux qui sont électrodéposés sur les substrats d'ITO (E3 et E4) (*Figure III-24 b*).



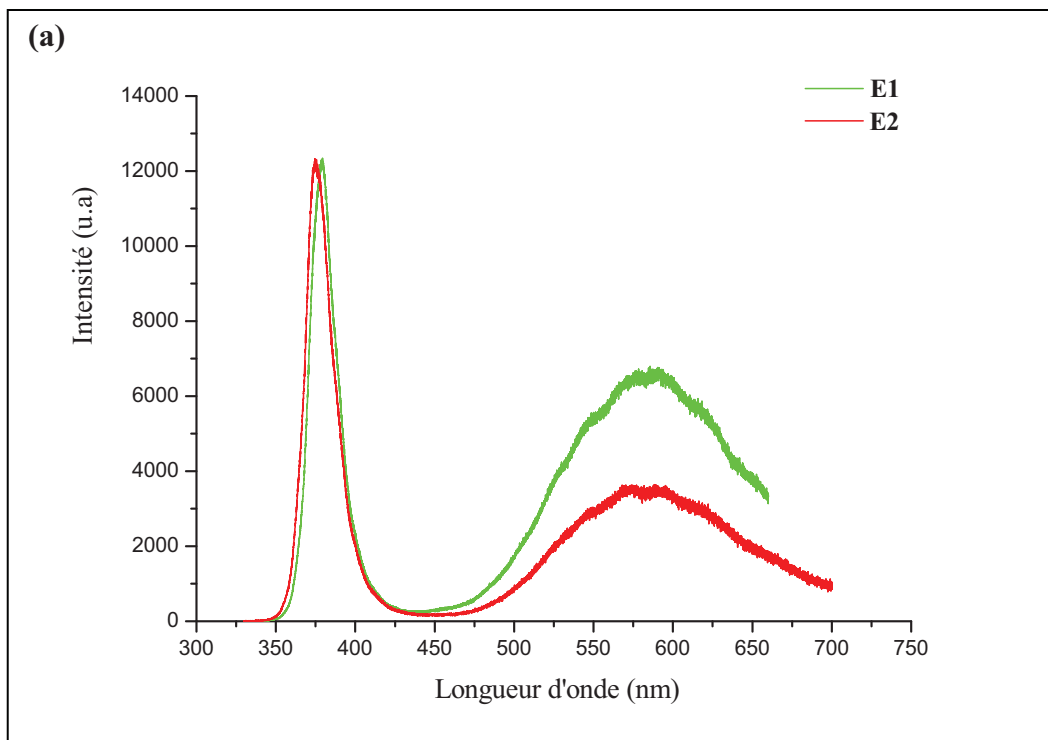


Figure III-24. (a) Spectres de photoluminescence des réseaux de nanofils de ZnO électrodéposés sur les substrats d'or.

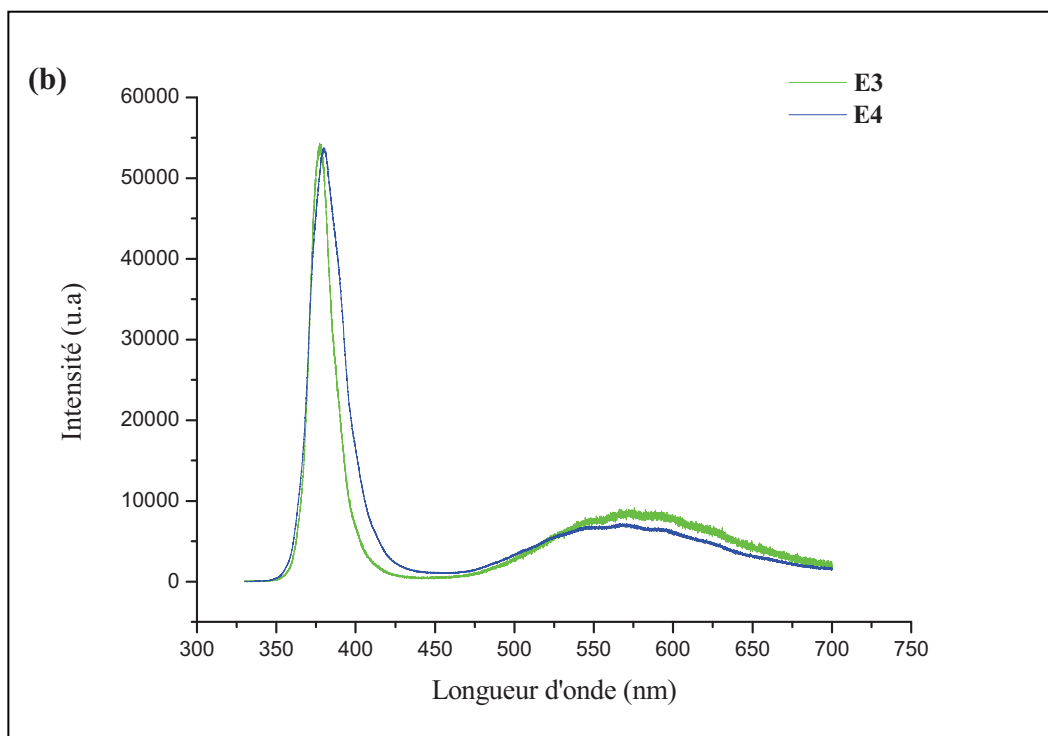
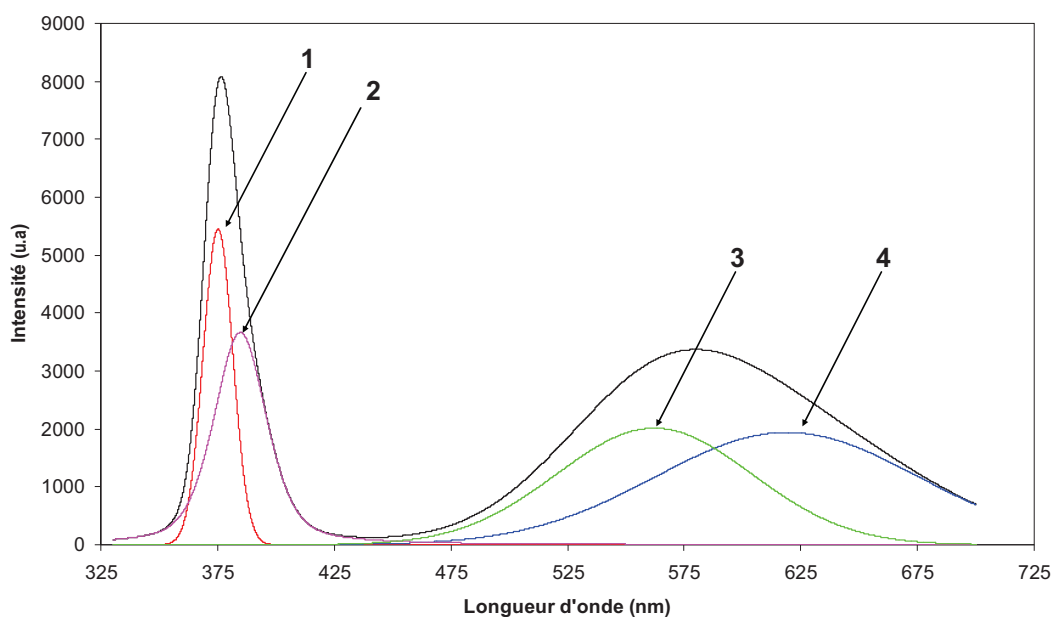


Figure III-24. (b) Spectres de photoluminescence des réseaux de nanofils de ZnO électrodéposés sur les substrats en ITO.

On peut constater de la comparaison des spectres des échantillons E3 et E4, qui sont élaborés dans les mêmes conditions mais avec des concentrations en KCl différentes :  $0,05 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour E3 et  $0,5 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour E4, que plus la concentration en KCl diminue plus la bande d'émission dans le visible est importante. Cette observation est consolidée par l'analyse des spectres de E1 et E2, mais qui sont élaborés à partir d'une concentration de  $\text{ZnCl}_2$  différente. Ceci a accentué la différence entre les spectres d'émission dans le visible de ces deux échantillons (E1 et E2).

La déconvolution du spectre de photoluminescence par des fonctions gaussiennes (*Figure III-25*) permet l'identification des différents pics d'émissions qui composent ce spectre, et qu'on résume dans le Tableau III-2:



*Figure III-25. Spectre de photoluminescence et sa déconvolution réalisé sur un réseau de nanofils de ZnO (échantillon E2).*

N° du pic	Position (nm)	Position (eV)	FWHM (nm)	Intensité (u.a.)
1	374	3,32	15	5402
2	382	3,25	27	3590
3	560	2,21	98	2012
4	618	2,01	133	1938

*Tableau III-2. Pics présents dans le spectre de photoluminescence de l'échantillon E2.*

Les différents pics obtenus après la déconvolution du spectre sont attribués à :

- Le premier pic (1) est centré à 374 nm, et il correspond à la transition du gap optique du ZnO, soit à un gap de 3,31 eV qui est en accord avec les valeurs observées sur le ZnO et qui sont autour de 370-372 nm [9].
- Le deuxième pic (2) se situe à 382 nm, et est attribué à la présence des défauts structuraux dans le cristal de ZnO, appelé Urbach Tail [10].
- Une émission de couleur verte centrée à 560 nm (3), dont l'origine est les lacunes d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin du ZnO.
- Le dernier pic (4) correspondant à une émission de couleur rouge de 618 nm de longueur d'onde, est aussi produit par les lacunes d'atomes d'oxygène dans le réseau cristallin du matériau.

On peut en déduire de la comparaison des rapports des intensités maximales ( $I_{\text{max-visible}} / I_{\text{max-gap}}$ ) des différents pics ainsi obtenus, que les lacunes en atome d'oxygène responsables de l'émission dans le visible, sont à peu près trois fois plus importantes dans les nanofils élaborés sur les substrats d'or que dans ceux élaborés sur des substrats d'ITO. Ces lacunes peuvent jouer un rôle important dans les propriétés électriques du ZnO (*cf.* le chapitre IV).

On peut ici encore noter, comme dans le cas de l'analyse effectuée par les rayons X l'absence des impuretés de type hydroxyde de zinc dans les nanofils de ZnO élaborés à partir de la réduction de  $O_2$ . La présence de ces hydroxydes de zinc se traduit par l'apparition d'un pic d'émission centré à la valeur de 345 nm, qui a déjà été observé dans les précédents travaux de notre équipe de recherche dans le spectre PL du ZnO électrodéposé par la méthode de réduction du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ).

### III-6. Spectroscopie Raman de nanofils de ZnO

Les quatre précédents échantillons (E1, E2, E3, E4) ont été aussi étudiés par la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman peut nous renseigner sur l'état de contrainte des matériaux, cela par l'identification des différents modes de vibration du réseau cristallin. Ainsi, on peut remonter à la contrainte présente dans le matériau par l'observation du déplacement de la position des pics en comparaison aux valeurs tabulées du matériau étudié en état massif.

Les spectres de diffusion Raman obtenus sur ces échantillons sont tous identiques et ne diffèrent que par le niveau de leurs intensités relatives (*Figure III-26*). Ils présentent ainsi tous un seul pic de déplacement Raman de  $438\text{ cm}^{-1}$  dû au mode de vibration  $E_2$  (High), qui est rattaché à la vibration du sous réseau d'atomes d'oxygène dans le cristal du ZnO [11].

Ce mode de vibration est observé dans le cas du ZnO massif à  $437\text{ cm}^{-1}$  [12] d'où l'on note qu'il y a peu de contraintes résiduelles dans nos nanofils électrodéposés. Dans les travaux précédents ont montré que le déplacement Raman était de  $439\text{ cm}^{-1}$  pour les couches minces de ZnO élaborées par voie électrochimique [1].

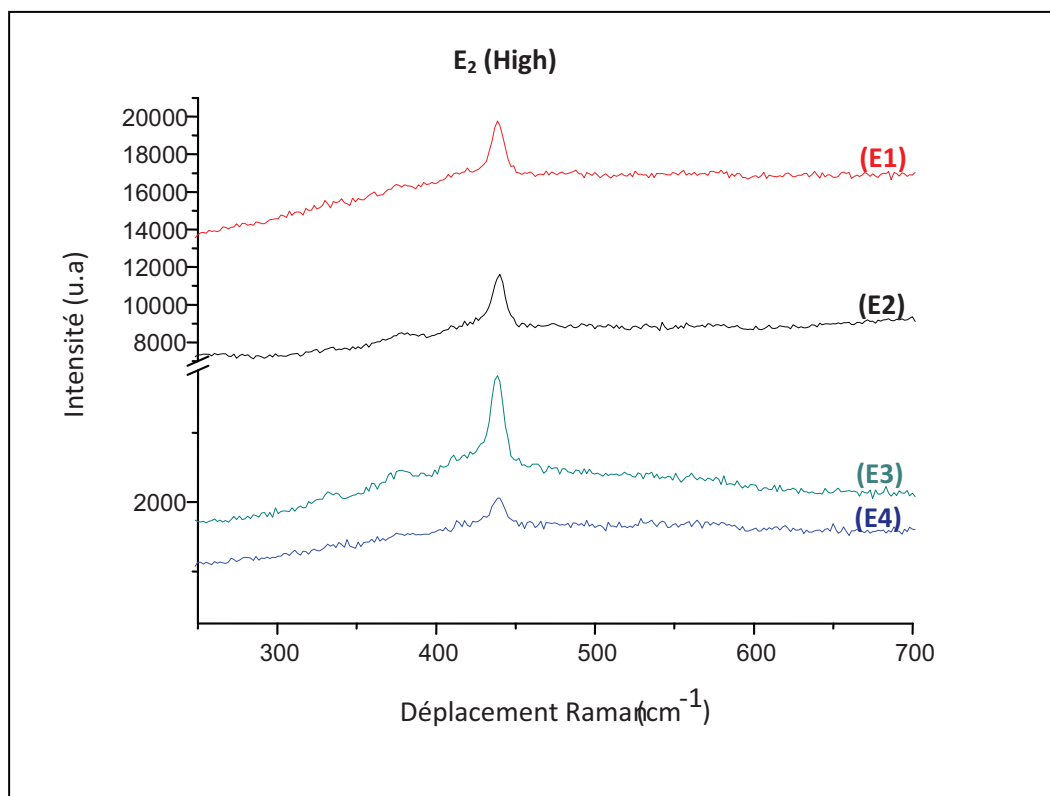
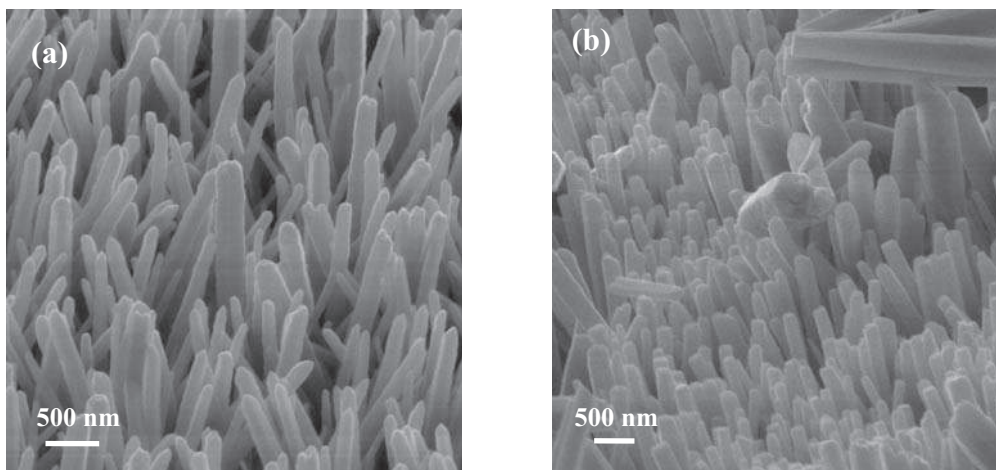


Figure III-26. Spectre de diffusion Raman réalisé sur les nanofils de ZnO.

### III-7. Spectroscopie UV-Vis de nanofils de ZnO

Nous avons à notre disposition un spectromètre UV-Vis pour étudier les propriétés optiques des nanofils du ZnO. Ce dernier ne fonctionnant qu'en mode de transmission, il était donc nécessaire de travailler avec des substrats transparents. Pour cela, nous avons effectué l'électrodéposition des nanofils sur des substrats conducteurs ITO/verre. Deux échantillons ont été élaborés dans les conditions similaires (*Tableau III-3*).

Les Figures III-27 (a) et (b) montrent la morphologie des deux échantillons. Nous pouvons constater que les réseaux ont un aspect semblable et les nanofils possèdent un diamètre moyen de 200 – 250 nm. Nous constatons aussi que le diamètre moyen des nanofils de l'échantillon (b) est beaucoup plus important à celui de ceux déposés sur Si doré sous les mêmes conditions d'élaboration, qui présentaient un diamètre moyen de ~150 nm. Cette observation nous a suscité de faire l'hypothèse suivante : la taille des sites de germination initiaux de la couche tampon serait plus grande lorsqu'elle est déposée sur le substrat en ITO que celle de la couche tampon déposée sur Si doré, sachant que la taille de nanofils dépend étroitement de la taille des sites de germination présents sur la couche tampon. Ce phénomène peut aussi être lié à la rugosité de la surface du substrat : celle de l'ITO est beaucoup plus importante que celle du Si doré.



*Figure III-27. Images MEB de trois réseaux libres de nanofils de ZnO de diamètre moyen ~ 200 – 250 nm sur des substrats d'ITO.*

Echantillon	Substrat	Temps de dépôt de la couche tampon (s)	[KCl] (Mol·L <sup>-1</sup> )	[ZnCl <sub>2</sub> ] (Mol·L <sup>-1</sup> )	Temps de dépôt des nanofils (heure)
(a)	ITO	2600	0,1	50·10 <sup>-5</sup>	7
(b)	ITO	1000	0,1	25·10 <sup>-5</sup>	6,5

Tableau III-3. Conditions d'élaboration des échantillons pour la spectroscopie UV.

Les diffractogrammes X réalisés sur les réseaux libres de nanofils de ZnO déposés sur les substrats ITO sont tous quasi-identiques, semblables à celui présenté sur la *Figure III-28*. Ils nous indiquent que ces nanofils se cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite). La raie (002) est comme dans les cas précédents très intense indiquant une direction préférentielle de la croissance selon l'axe *c*.

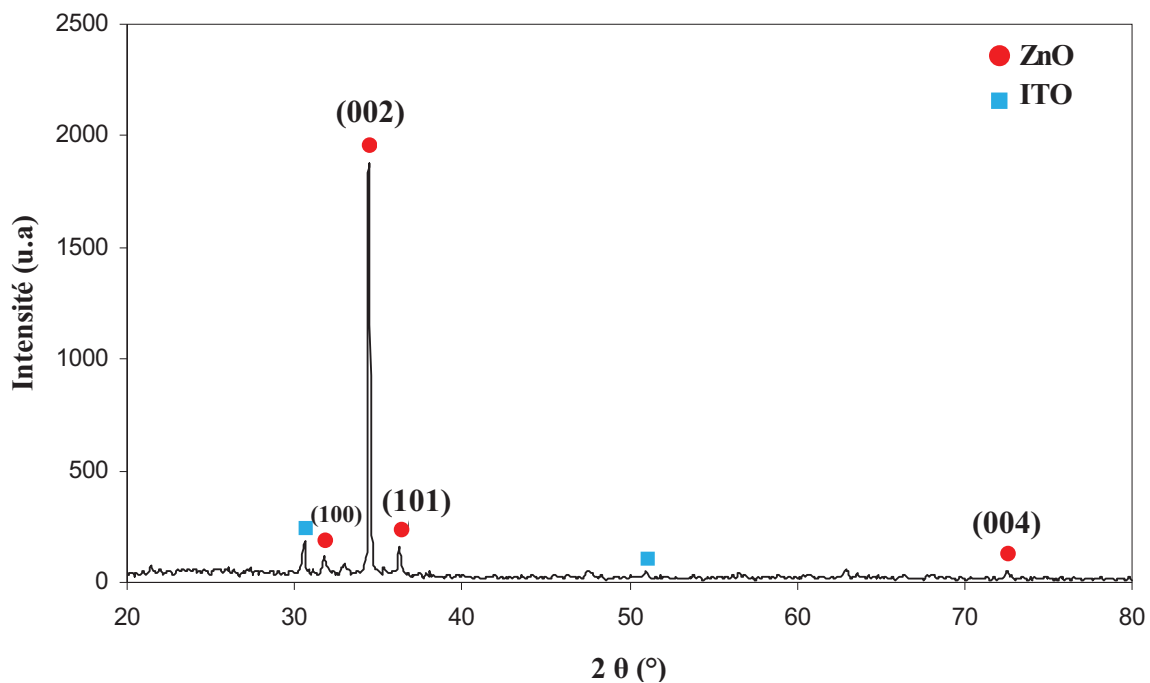
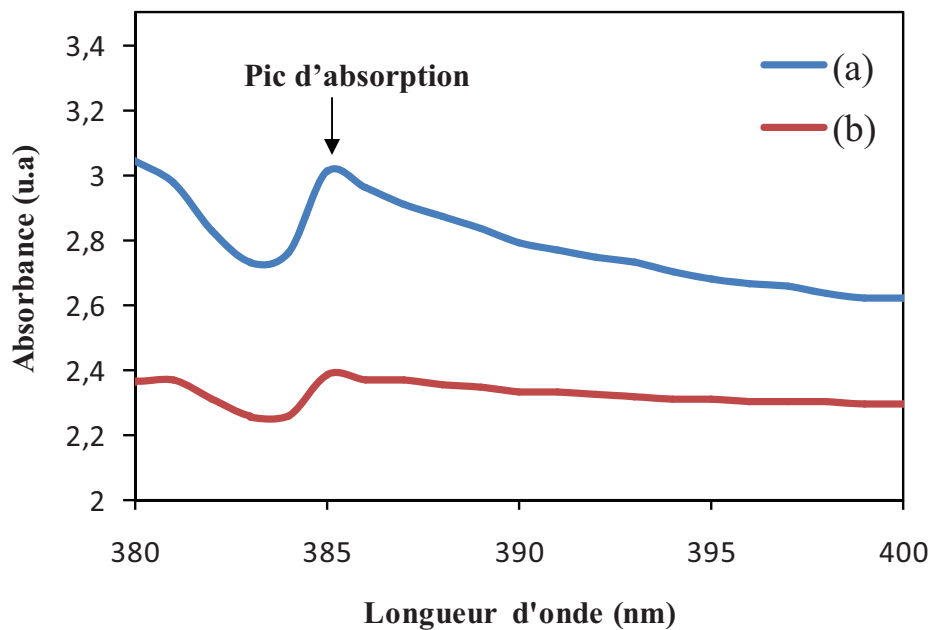


Figure III-28. Diffractogramme X d'un réseau libre de nanofils de ZnO sur un substrat d'ITO.

Nous balayons ainsi la longueur d'onde UV du rayonnement incident en mesurant l'absorbance des nanofils de ZnO, nous obtenons alors les spectres d'absorption de nos échantillons (*Figure III-29*). La courbe (a) correspond à un réseau de nanofils obtenu avec  $[ZnCl_2] = 50 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ayant un temps de croissance de 2600 s, et la courbe (b) correspond à un réseau de nanofils obtenu avec  $[ZnCl_2] = 25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ayant un temps de croissance de 1000 s. La différence de ces conditions d'élaboration se traduit par une différence d'intensité du pic d'absorption.



*Figure III-29. Spectre UV-Vis des nanofils de ZnO.*

L'unique pic présent sur tous les spectres UV se situe à 385 nm que l'on attribue habituellement à la transition du gap du ZnO.

Cependant, si nous comparons la valeur du gap obtenues par les deux méthodes de mesure en spectroscopie : PL et UV-Vis, nous pouvons constater un écart de 10 nm (374 nm pour PL et 385 nm pour UV). Cet écart a déjà été observé dans des travaux auparavant menés au sein de notre équipe sur le ZnO (couches minces et nanofils), il peut être interprété par le fait que, le processus d'absorption du rayonnement UV par le ZnO se fait plus par les mécanismes mettant en contribution les états énergétiques situés à la limite des bandes, tel que la queue d'Urbach (*Urbach tail*) observée en PL à la longueur d'onde de 382 nm que par l'absorption directe du gap.

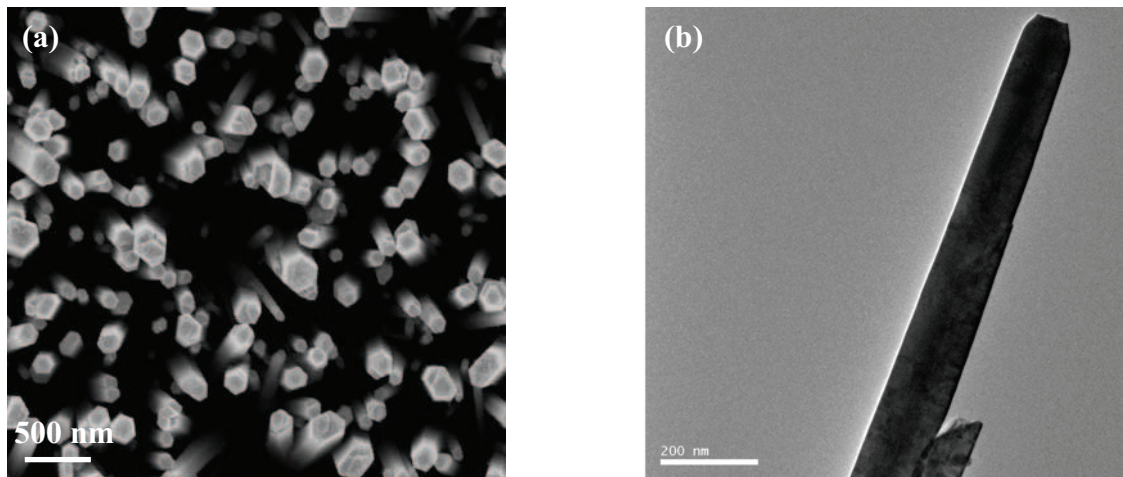


### III-8. Etude structurale de nanofils de ZnO par MET

La microstructure des nanofils électrodéposés sur les substrats en silicium doré et sur l'ITO a été aussi étudiée par un microscope électronique en transmission conventionnel (MET) et à haute résolution (HRMET). Les échantillons pour l'observation en MET ont été préparés de la façon suivante : une petite quantité de nanofils a été prélevée du substrat en grattant sa surface par une pince, ces nanofils sont ensuite directement récoltés par une grille de TEM.

#### III-8-1. Observation au MET pour les nanofils de ZnO déposés sur Si doré

Les nanofils électrodéposés avec des concentrations de KCl et ZnCl<sub>2</sub> de 0,1 Mol·L<sup>-1</sup> et 25×10<sup>-5</sup> Mol·L<sup>-1</sup> respectivement, correspondant à un réseau de nanofils de 150 nm de diamètre moyen (*Figure III-30 a*) ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues (*Figure III-30 b et Figure III-31*) montrent que ces nanofils possèdent un diamètre quasi constant (ne variant pas avec la longueur); ils sont monocristallin avec une excellente cristallinité.



*Figure III-30 Images MEB d'un réseau libre de nanofils de ZnO (a) et MET (b) d'un seul nanofils.*

La figure III-31 montre une image d'un nanofils de ZnO en HRMET mettant en évidence son excellente monocristallinité ; la diffraction des électrons confirme la monocristallinité et l'axe préférentiel de la croissance des nanofils selon l'axe *c*.

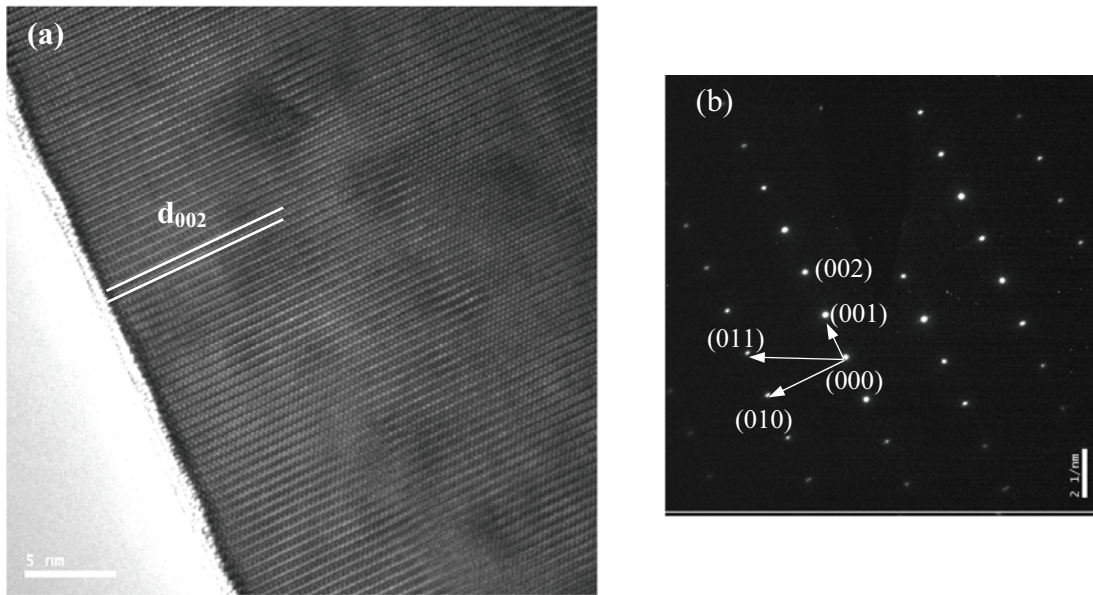


Figure III-31 Images HRMET d'un nanofils de ZnO (a), diffractogramme d'électrons (b).

### III-8-2 Observation MET pour les nanofils de ZnO déposés sur ITO

Les nanofils électrodéposés avec des concentrations de KCl et ZnCl<sub>2</sub> de 0,5 Mol·L<sup>-1</sup> et 50×10<sup>-5</sup> Mol·L<sup>-1</sup> respectivement, correspondant à un réseau de nanofils de 250 nm de diamètre moyen (Figure III-32 a) ont été caractérisés par HRMET. Les images obtenues montrent (Figure III-32 b et Figure III-33) les mêmes caractéristiques que les nanofils déposés sur le silicium doré :

- Les nanofils possèdent un diamètre quasi constant.
- Les nanofils sont monocristallins et possèdent une excellente cristallinité.
- La croissance des nanofils se fait selon l'axe *c*.

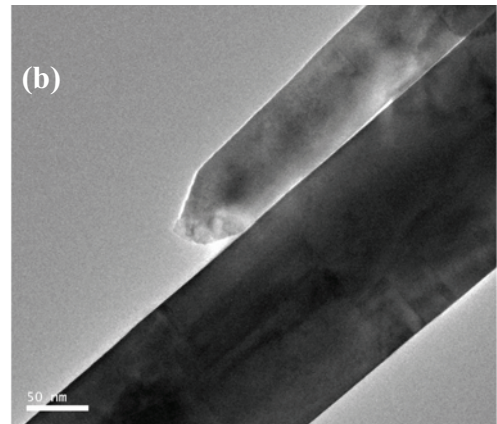
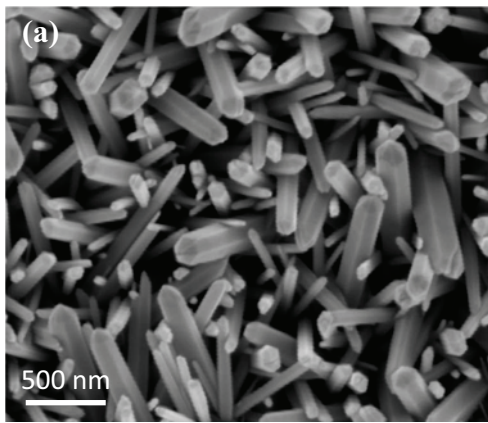


Figure III-32. Images MEB d'un réseau de nanofils de ZnO sur un substrat d'ITO (a) et MET d'un seul nanofil (b).

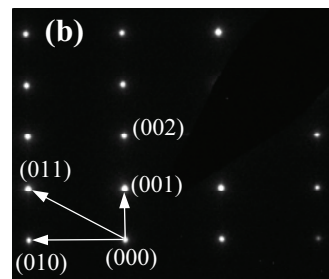
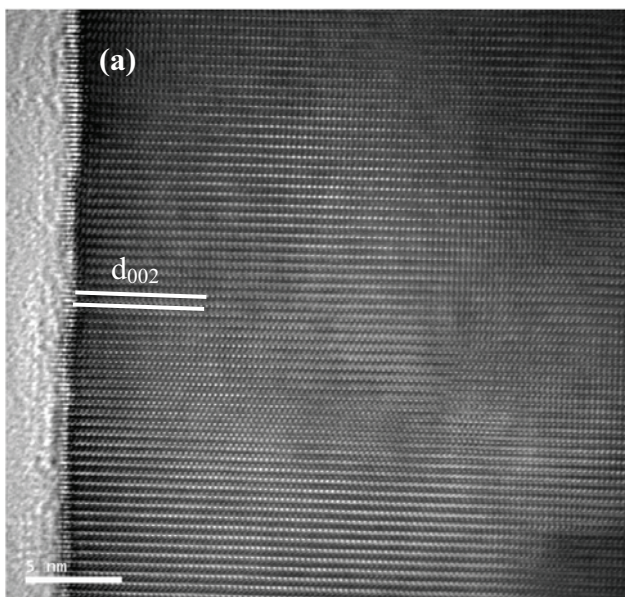


Figure III-33 Images MET-HR d'un nanofils de ZnO (a) et diffractogramme d'électrons (b).

Nous pouvons également constater que les nanofils de ZnO extraits de réseaux libres ont une surface très régulière sans rugosité, contrairement à ceux extraits des membranes de polycarbonate [1] dont la rugosité des pores influence la régularité de la surface des nanofils obtenus.

### III-9. Conclusion

La réalisation de la réaction électrochimique dans des milieux micro-& nano-confinés a été démontrée, permettant ainsi la réalisation de réseaux de ZnO micro-& nano-structurés avec une géométrie parfaitement contrôlée.

Nos expériences ont aussi démontré la possibilité de contrôler, de manière relative, le diamètre des nanofils dans les réseaux de nanofils en croissance libre. Nous avons pu mettre en évidence le rôle de chaque paramètre dans la croissance de réseaux de nanofils, tels que les concentrations de KCl & ZnCl<sub>2</sub>, l'épaisseur de la couche de nucléation, la nature du substrat utilisé. L'étude des propriétés morphologiques et structurales des différents échantillons nous montre que les nanofils et les nano-plots sont monocristallins et orientés selon l'axe *c*, or les couches minces et les micros domaines de ZnO ont une structure polycristalline.

L'étude des propriétés optiques des différentes structures de ZnO que nous élaborons, nous montrent l'absence d'hydroxydes de zinc dans les nanofils obtenus par la deuxième méthode électrochimique (réduction de O<sub>2</sub>) contrairement à ceux issus de la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Grâce aux mesures de spectroscopie Raman, nous avons pu noter que la contrainte résiduelle est quasi absente dans les nanofils de ZnO électrodéposés.

Les spectroscopies PL et UV ont montré une différence entre le pic d'émission PL (374 nm) et le pic d'absorption UV (385 nm) dont l'un est dû à la transition directe du gap, l'autre est dû au processus d'absorption par les mécanismes mettant en contribution les états énergétiques situés à la limite des bandes, tel que la queue d'Urbach. Les spectres PL montrent aussi que les réseaux de nanofils obtenus sur Si doré manifestent une émission sur la région visible beaucoup plus importante que ceux sur ITO.

L'observation au MET à haute résolution confirme l'orientation privilégiée de la croissance selon l'axe *c*, avec une excellente monocristallinité des nanofils quelque soit le substrat utilisé.

### III-10. Bibliographie

- [1] K. Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxyde métalliques ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique », Thèse Université Paris-Est, juillet 2008.
- [2] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [3] Y. Leprince-Wang, S. Bouchaib, T Brouri, M Capo-Chichi, K. Laurent, J. Leopoldes, S. Tusseau-Nenez, Lei Lei , Y. Chen, *Materials Science and Engineering B* **170** (2010) 107–112.
- [4] J. Shi, C. Peroz, D. Peyrade, J. Salari, M. Belotti, W.H. Huang, Y. Chen, *Microelectron. Eng.* **83** (2006) 1664.
- [5] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **621** (2008) 171.
- [6] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1025.
- [7] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Lévy-Clément, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16706.
- [8] J. Elias, R. Tena-Zaera, C. Lévy-Clément, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8553.
- [9] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *Journal of Applied Physics*, **93** (2003) 126.
- [10] H.C. Ong, G.T. Du, *Journal of Crystal Growth*, **265** (2004) 471.
- [11] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [12] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *Journal of Applied Physics*, **93**(2003) 126.

## Chapitre IV. Propriétés électriques du ZnO électrodéposé

Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés électriques du ZnO obtenu par voie électrochimique. Cette étude fondamentale est indispensable pour la compréhension du mécanisme de la production d'électricité par des générateurs de courant piézoélectriques utilisant les nanofils de ZnO comme milieu actif.

Le comportement électrique de l'interface entre le ZnO et quelques métaux sera d'abord rapporté en tant que connaissance de base ; ensuite, nous étudierons l'interface entre la couche mince du ZnO et le substrat, ainsi que celle entre les nanofils de ZnO (avec la couche tampon) du ZnO et le substrat.

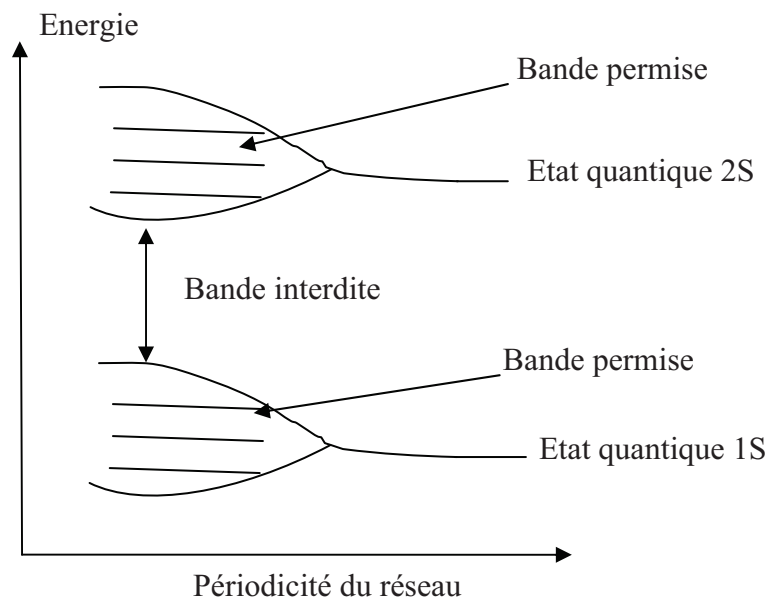
### IV-1. Introduction sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. A température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre  $10^{-2}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ( $\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et celles des matériaux isolants ( $\sim 10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

#### IV-1-1. Rappel sur la théorie des bandes

Le comportement électrique des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants, est décrit par la théorie des bandes d'énergie de la physique du solide.

Les électrons constituant le nuage électronique d'un atome isolé ne peuvent prendre que des valeurs énergétiques bien définies et quantifiées. Dans un solide cristallin, les atomes sont régulièrement rangés selon un réseau périodique, et du fait de cette périodicité les états énergétiques permis pour les électrons présentent des structures de bandes d'énergie, l'énergie des électrons pouvant prendre n'importe quelle valeur dans ces dernières. Ces bandes d'énergie sont séparées par des intervalles d'énergie non permise appelés bandes interdites (*Figure IV-1*).



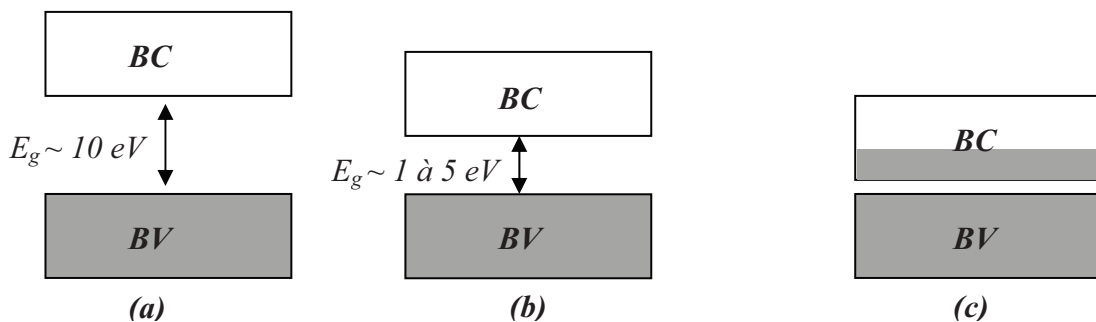
*Figure IV-1. Variation des niveaux d'énergie en fonction de la période du réseau pour une rangée d'atomes d'hydrogène ; on notera la formation de bandes permises et de bandes interdites.*

De cette représentation, on peut distinguer isolants, semi-conducteurs et conducteurs (*Figure IV-2*) : dans les matériaux isolants et semi-conducteurs et à la température  $T = 0$  K, les électrons occupent, du fait du principe d'exclusion de Fermi, tous les états énergétiques dans les bandes d'énergie inférieures, et la dernière bande d'énergie occupée est appelée bande de valence (BV). La bande directement supérieure à la BV est la bande de conduction (BC), ces deux bandes étant séparées par une bande interdite dont la largeur est nommée le

gap  $E_g$ . La valeur du gap dans les matériaux isolants est beaucoup plus importante que celle des semi-conducteurs : par exemple la valeur de  $E_g$  pour le diamant est de 6 eV à température ambiante, pour les semi-conducteurs, elle vaut 1,14 eV pour le silicium et 0,67 eV dans le cas du germanium (*Tableau IV-1*). Dans les matériaux conducteurs, le remplissage des bandes d'énergie se fait de manière à ce que la dernière bande ne soit que partiellement remplie : les électrons peuvent directement accéder à des niveaux d'énergie supérieurs sans avoir à franchir un gap.

<b>Cristal</b>	InSb	Ge	Si	GaAS	CdS	ZnO	ZnS
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	0,18	0,67	1,14	1,43	2,42	3,44	3,60

*Tableau IV-1. Gap à  $T = 300$  K de quelques matériaux semi-conducteurs [1].*



*Figure IV-2. Structure de bande des matériaux isolants (a), semi-conducteurs (b) et des métaux (c).*

La structure de bandes du ZnO cristallisé sous la forme hexagonale compacte - type Wurtzite a été largement étudiée. Il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct (le minimum énergétique de la BC correspond au même vecteur d'onde dans l'espace des phases que le maximum de la BV). Sa structure de bande est représentée sur la Figure IV-3 (a) [3], cette représentation prend une forme simplifiée au voisinage des extrema des bandes de conduction et de valence qui est schématisée sur la Figure IV-3 (b), et l'écart énergétique  $E_g$  entre ces deux bandes vaut 3,44 eV dans ce cas-là.



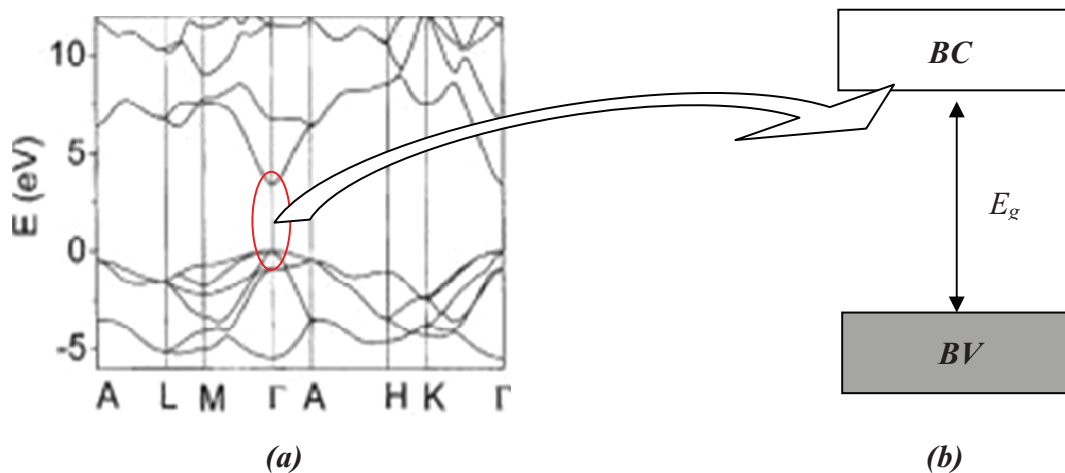


Figure IV-3. Structure de bandes du ZnO.

#### IV-1-2. Semi-conducteurs purs ou intrinsèques

L'atome d'un élément semi-conducteur est constitué d'un noyau avec des couches électroniques internes et une dernière couche externe appelée couche périphérique ou couche de valence. La liaison des atomes de la matrice cristalline se fait par le partage entre plus proches voisins des électrons de leurs couches de valence. Ainsi au voisinage de la température  $T = 0 \text{ K}$ , tous ces électrons sont fortement liés au réseau cristallin, les semi-conducteurs purs sont donc des isolants parfaits à très basse température. Tel est le cas par exemple du silicium de qualité électronique dont le taux en impureté est d'un pour un million d'atomes. Quand la température augmente, et sous l'effet de l'agitation thermique, certains électrons périphériques se libèrent de la liaison cristalline et peuvent ainsi se déplacer dans le matériau. Chaque électron ayant rompu une liaison cristalline franchit le gap et passe de la bande de valence à celle de conduction en laissant derrière lui un emplacement vide appelé trou. Ces électrons se déplacent librement dans le cristal et se fixent à nouveau dans le réseau lorsqu'ils rencontrent un trou. Ce déplacement aléatoire des électrons dans le réseau génère une conduction électrique intrinsèque. Dans un semi-conducteur intrinsèque le nombre de ces électrons libres est égal à celui des trous ; à l'équilibre thermique, la concentration des électrons dans la bande de conduction est donnée par l'expression suivante :

$$n = \int_{E_g}^{\infty} D_c(E) f_c(E) dE \quad (1)$$

Avec :

- $D_e(E)$  : est la densité d'états électroniques dont l'énergie est égale à  $E$ .

$$D_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2 m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

( $\hbar$  est la constante de Planck réduite et vaut :  $1,05 \times 10^{-34}$  J s, et  $m_e^*$  est la masse effective de l'électron)

- $f_e(E)$  : est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, qui donne la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie  $E$  par un électron.

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_f)}{k_B T}} + 1} \quad (3)$$

- $k_B$  : est la constante de Boltzmann  $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23}$  m<sup>2</sup> kg s<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>.
- $E_f$  : est le potentiel chimique, également appelé niveau de Fermi, défini comme étant l'énergie du niveau le plus élevé occupé par les électrons à la température 0 K.

On obtient ainsi après intégration de la relation (1) la concentration des électrons dans la bande de conduction :

$$n = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{(E_f - E_g)}{k_B T}} \quad (4)$$

De la même manière, la concentration des trous dans la bande de valence est déterminée par :

$$p = \int_{-\infty}^0 D_t(E) f_t(E) dE \quad (5)$$

Avec :

- $D_t(E)$  : est la densité d'états électroniques dont l'énergie est égale à  $E$ .

$$D_t(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2 m_t}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (-E)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

où :  $m_t$  est la masse du trou.

$$\text{Soit après intégration : } p = 2 \left( \frac{m_t k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_f}{k_B T}} \quad (7)$$

Du fait que  $n = p$  dans un semi-conducteur intrinsèque, on déduit de (4) et (7) :

$$n = p = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_t)^{\frac{3}{4}} e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \quad (8)$$

ainsi que, pour le niveau de Fermi :

$$E_f = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \text{Log}\left(\frac{m_t}{m_e^*}\right) \quad (9)$$

Le niveau de Fermi intrinsèque  $E_F$  se situe donc à peu près au centre de la bande interdite dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques.

### IV-1-3. Semi-conducteurs extrinsèques

L'équilibre qui existe entre les densités d'électrons et de trous dans un semi-conducteur se rompt lorsque des impuretés atomiques s'incorporent dans la matrice cristalline, et les densités de porteurs libres (électrons ou trous) se renforcent selon le nombre d'électrons de valence de ces impuretés. On parlera alors de dopage  $n$  ou  $p$ .

#### *Semi-conducteur de type n*

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice. Ainsi les impuretés ayant cinq électrons de valence incorporés dans une matrice de silicium sont de type donneur : par exemple un atome de phosphore incorporé dans le silicium partagera quatre électrons de sa couche périphérique pour former des liaisons covalentes avec ses quatre atomes voisins, et l'électron de valence supplémentaire ne contribuera à aucune liaison chimique, ce qui fait qu'une faible énergie suffira à faire passer cet électron dans la bande de conduction.

A température ambiante, pratiquement toutes les impuretés perdent leurs électrons de valence excédentaires, et la densité des porteurs libres de type N du semi-conducteur est dans ce cas :

$$n = n_i + N_d \quad (10)$$

où  $N_d$  est la concentration des impuretés et  $n_i$  la concentration des porteurs de charge intrinsèque. Ces impuretés rajoutent des niveaux énergétiques supplémentaires appelés niveaux donneurs, situés dans la bande interdite juste en dessous de la bande de conduction. Généralement l'écart énergétique entre la bande de conduction et le niveau des donneurs est faible devant l'agitation thermique à température ambiante, les électrons de ces impuretés se placent ainsi dans la bande de conduction à température ambiante.

La Figure IV-4 schématise le diagramme énergétique des semi-conducteurs de type n :

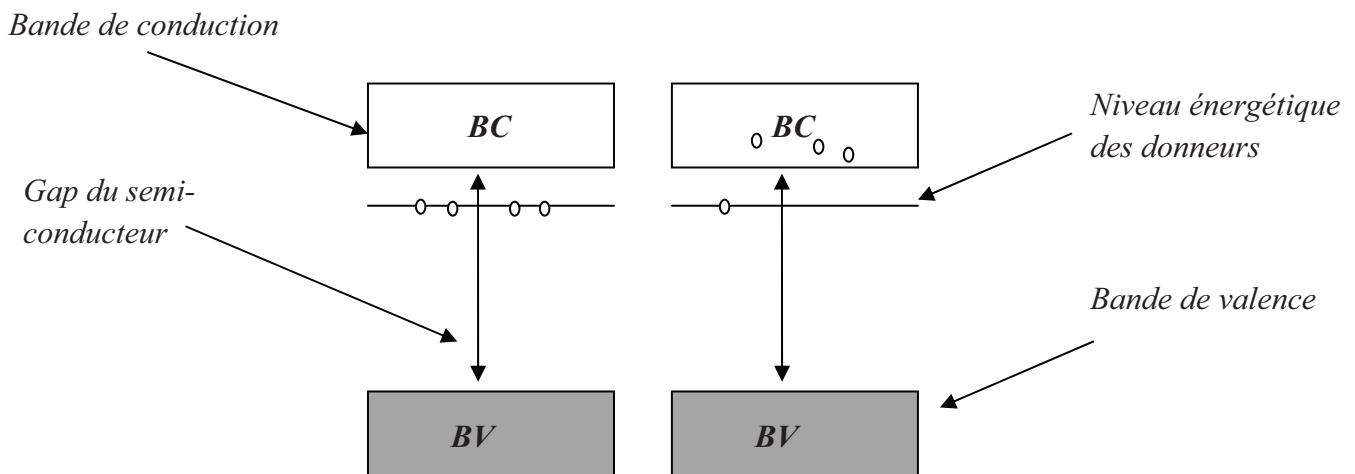


Figure IV-4. Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type n.

### Semi-conducteur de type p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. Le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semi-conducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques ; ce déficit

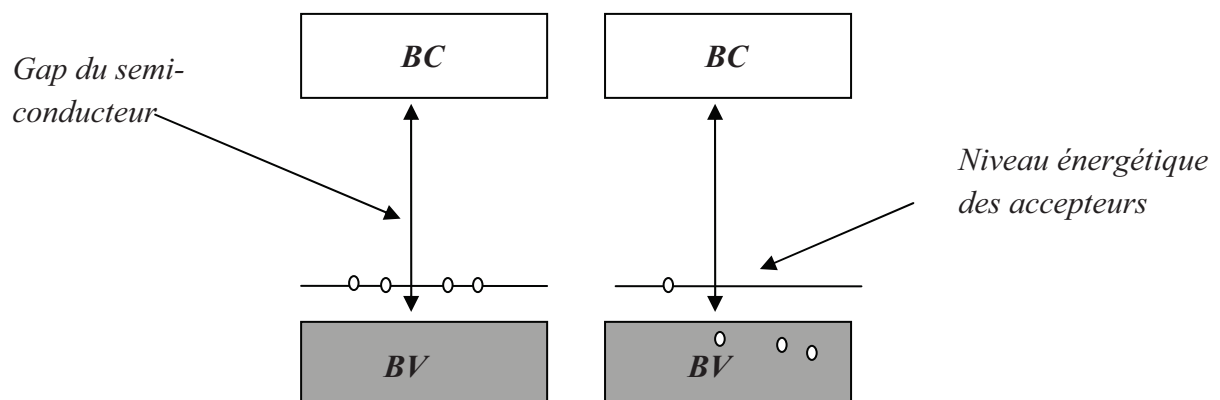
électronique induit la création de trous. Dans le cas pratique du silicium le dopage P se fait par l'introduction d'éléments trivalents tels que le bore : cette impureté est liée au réseau cristallin en partageant sept électrons de valence avec ses plus proches voisins alors que la liaison chimique nécessite la mise en contribution de huit électrons de valence ; ce déficit en électrons de valence se traduit par l'apparition d'un trou. Un faible apport en énergie suffit alors, pour qu'un électron d'un des atomes voisins se fasse capturer par ce trou, générant ainsi un autre trou dans une autre position du réseau. Ces trous se comportent comme des charges positives libres.

A température ambiante pratiquement toutes les impuretés capturent des électrons. La densité de porteurs libres de type P à température ambiante est donnée par :

$$p = p_i + N_a \quad (11)$$

où  $N_a$  est la concentration des impuretés (atomes accepteurs) et  $p_i$  la concentration des porteurs de charge intrinsèque. Et ainsi comme pour les semi-conducteurs de type n, les impuretés introduisent des niveaux énergétiques dits accepteurs à l'intérieur de la bande interdite mais qui sont plus proche de la bande de valence. Et généralement une énergie plus petite que l'agitation thermique à la température ambiante suffit à faire passer ces trous du niveau accepteur à la bande de valence.

La *Figure IV-5* schématise le diagramme énergétique des semi-conducteurs de type  $p$  :



*Figure IV-5. Diagramme énergétique d'un semi-conducteur de type p.*

## IV-2. Contact métal/semi-conducteur

Le contact métal/semi-conducteur, appelé également la jonction métal/semi-conducteur, est à la base de la technologie des semi-conducteurs. Les propriétés électriques de ce contact sont déterminées par la structure électronique de l'interface et sont dominées par : le type et le taux de dopage du semi-conducteur, les niveaux de Fermi des deux éléments, l'énergie d'ionisation du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur.

Le contact électrique entre le métal et le semi-conducteur peut être ohmique lorsque la caractéristique courant-tension de la jonction est linéaire. Cependant dans certains cas, ce contact peut redresser le courant traversant l'interface métal/semi-conducteur et ceci en fonction de la tension appliquée : ce type de contact est appelé Schottky en hommage au physicien allemand Walter H. Schottky qui apporta les bases théoriques pour la compréhension de ce phénomène en 1938 [4].

Nous allons dans ce qui suit nous intéresser au contact métal/semi-conducteur n, car notre matériau le ZnO est bien un semi-conducteur de type n tel qu'il a été rapporté dans le chapitre I.

### IV-2-1. Contact métal/semi-conducteur *n*

Dans un métal les électrons remplissent tous les états énergétiques jusqu'au niveau de Fermi  $E_f$ . Pour lui extraire un électron se trouvant dans ce niveau de Fermi, il faut fournir un travail  $\Phi_m$  appelé travail de sortie (*Figure IV-6 (a)*). Dans un semi-conducteur, l'énergie  $\chi_s$  nécessaire pour extraire un électron se trouvant dans la bande de conduction est appelé l'affinité électronique (*Figure IV-6 (b)*).

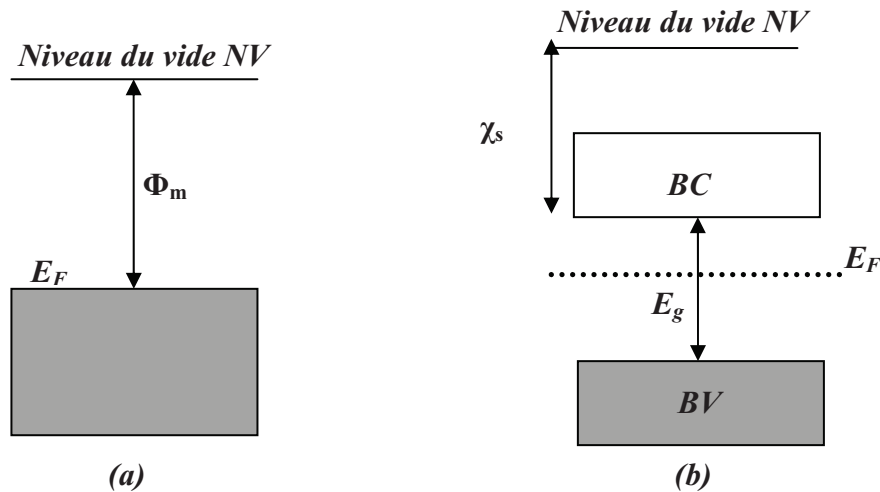


Figure IV-6. Niveaux électroniques dans un métal (a) et un semi-conducteur (b).

Suite à la mise en contact de ces deux matériaux, et dans le cas où l'énergie d'extraction du métal est supérieure à l'affinité électronique du semi-conducteur, les électrons proches de l'interface quittent les états donneurs du semi-conducteur pour aller vers le métal. Ils laissent ainsi à l'interface du côté semi-conducteur une zone de charge d'espace positive appelée zone de déplétion, de longueur  $d$ . De la même manière, une zone de charge négative se forme du côté métallique de cette jonction. A l'équilibre, les niveaux de Fermi des deux matériaux s'égalisent, et la résolution de l'équation de Poisson permet la détermination du potentiel induit par cette distribution de charge électrique dans la zone de déplétion :

$$\Delta\Phi = \frac{\rho}{\epsilon_s} \quad (12)$$

où  $\rho = N_d e$ , et  $\epsilon_s$  est la permittivité diélectrique du semi-conducteur.

La résolution de cette équation donne le profil du potentiel électrique selon la direction  $Z$  normale à l'interface dans le sens du semi-conducteur :

$$\Phi = \frac{N_d e^2 (Z-d)^2}{\epsilon_s} \quad (13)$$

Les bandes d'énergie du semi-conducteur se courbent sous l'effet de ce potentiel, d'où l'apparition d'une barrière appelée barrière Schottky  $\Phi_{sb}$ . Le diagramme d'énergie de l'interface prend la forme représentée ci-dessous :

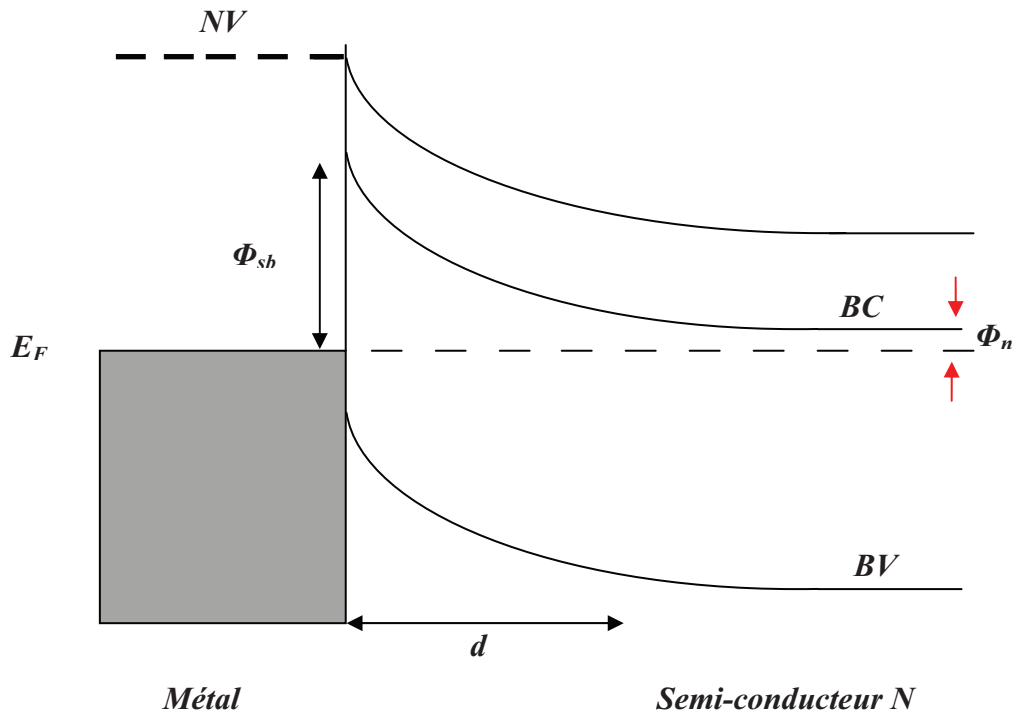


Figure IV-7. Diagramme d'énergie d'une jonction Schottky.

La largeur de la zone de déplétion  $d$  est donnée par :

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_s (\Phi_{sb} - \Phi_n - k_B T)}{N_d e^2}} \quad (14)$$

où  $\Phi_n$  est l'écart énergétique entre la bande de conduction et le niveau de fermi du semi-conducteur.

Sous l'application d'une tension électrique  $V$ , et en prenant le métal comme la borne positive, la largeur de la zone de déplétion devient :

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0 (\Phi_{sb} - \Phi_n - eV - k_B T)}{N_d e^2}} \quad (15)$$



### Origine de la barrière Schottky :

Dans le cas d'un contact parfait entre le métal et le semi-conducteur, Schottky proposa un modèle qui donne la hauteur de la barrière en fonction des propriétés électriques des surfaces de ces deux matériaux :

$$\Phi_{sb} = \Phi_m - \chi_s \quad (16)$$

La pente de (16)  $S = \frac{d\Phi_{sb}}{d\Phi_m}$  devrait être égale à 1, mais les observations expérimentales [5]

(Figure IV-8) ne sont en accord avec cette relation que pour les semi-conducteurs à grand gap ( $E_g$  supérieur à 4 eV).

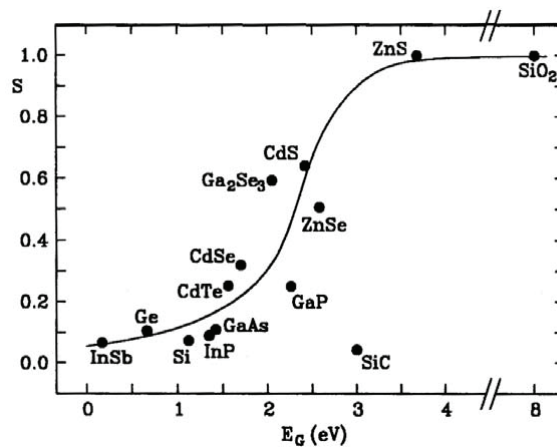


Figure IV-8. Valeur du paramètre S pour différents semi-conducteurs.

En fait, le modèle proposé par Schottky ne tient pas compte des états d'interface, Bardeen [6] a introduit l'idée de l'existence d'états d'interface dont l'énergie se situerait à l'intérieur du gap du semi-conducteur, ce qui augmenterait ainsi la conductivité au niveau de la jonction. La hauteur de la barrière est alors influencée par ces états d'interface, ce qui explique l'écart entre le modèle de Schottky et l'observation expérimentale. Le diagramme d'énergie en présence de la couche d'interface est représenté sur la Figure IV-9, où  $\Phi_i$  est l'énergie d'extraction de l'interface, et  $\delta_i$  est la largeur du dipôle créée par le contact entre le métal et la couche d'interface, qui tire son origine de la différence des énergies d'extraction  $\Phi_i - \Phi_m$ .

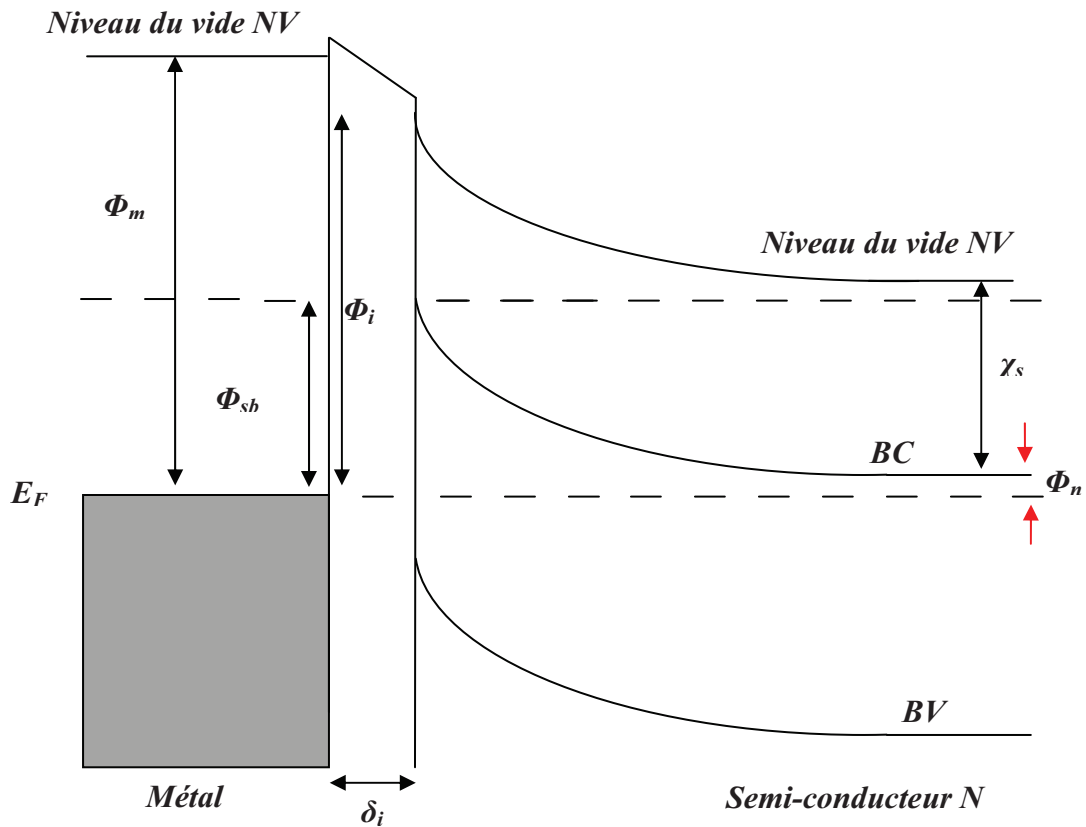


Figure IV-9. Diagramme d'énergie d'une jonction Schottky d'après le modèle de Bardeen.

La hauteur de la barrière Schottky est alors donnée par :

$$\Phi_{sb} = \Phi_i - \chi_s \quad (17)$$

La concentration des porteurs de charge à l'interface est donnée par :

$$n_{int} = \int_{E_{NNC}}^{E_f} N_i(E) dE \quad (18)$$

$E_{NNC}$  est la déviation du niveau de Fermi de l'interface par rapport au matériau pur, et  $n_{int}$  est la densité d'état à l'interface. La neutralité électrique de l'interface fait que la densité de charge totale à l'interface est nulle :

$$\sigma_M + \sigma_{int} + \sigma_s = 0 \quad (19)$$

$$d\sigma_M + d\sigma_{int} + d\sigma_s = 0 \quad (20)$$

La densité de charge du coté métal résulte de la capacité formée entre celui-ci et l'interface, et est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_M = \frac{\epsilon_i (\Phi_i - \Phi_M)}{\delta e} \quad (21)$$

On déduit S la pente de la relation (21) en prenant en compte que  $d\Phi_{int} = -dE_f$  :

$$S = \frac{1}{1 + \frac{e^2 N_i (E_f) \delta}{\epsilon_i \epsilon_0}} \quad (22)$$

Si la densité des états d'interfaces  $N_i$  est négligeable dans la relation (22), on retrouve la relation de Schottky avec  $S = 1$ .

#### IV-2-2. Caractéristique courant-tension dans une jonction Schottky

Dans le cas du contact métal semi-conducteur n, le courant électrique sous une polarisation V se compose principalement par les électrons qui sont les porteurs de charge majoritaires. Dans ce cas, les différents processus intervenant dans le transport électronique à travers la barrière de potentiel sont en polarisation directe :

- L'émission thermoïonique, correspond aux électrons qui ont acquis une énergie thermique suffisante pour franchir la barrière de potentiel.
- L'effet tunnel activé thermiquement, correspond aux électrons qui sous l'effet de l'énergie thermique se sont approché suffisamment de la jonction pour franchir la barrière de potentiel par effet tunnel.
- L'effet tunnel assisté par les défauts structuraux.
- Recombinaison des paires électrons-trous.

En polarisation inverse, il faudrait ajouter aux processus précités l'effet tunnel pur qui devient non négligeable du fait du rétrécissement de la zone de déplétion dans ce cas.

Le courant total à travers la jonction sous une polarisation  $V$  est donné dans le cadre de la théorie de la diffusion et de l'émission thermoïonique par l'expression (23), dans le cas où celui-ci est d'origine thermoïonique et tunnel :

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right) \quad (23)$$

Avec :

- $I_s$  est le courant de saturation :

$$I_s = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{q\Phi_{sb}}{k_B T}\right) \quad (24)$$

où  $A^*$  est la constante de Richardson, donnée par :  $A^* = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3}$

- $n$  est le facteur d'idéalité de la diode ; il est proche de 1 dans le cas où la nature du courant électrique n'est que de type thermoïonique. Il s'écarte de la valeur unitaire lorsque les courants d'origine autre que thermoïonique deviennent non négligeables. Par exemple lorsque la température est basse ou lorsque le dopage est important le courant tunnel devient important ; dans ce cas le facteur d'idéalité augmente en s'éloignant de la valeur unitaire.

Pour connaître le mécanisme dominant du transport électronique à travers la jonction, on compare l'énergie thermique  $k_B T$  à une énergie caractéristique  $E_{00}$  :

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s m^*}} \quad (25)$$

Si  $k_B T$  est très important devant  $E_{00}$ , c'est l'effet thermoïonique qui est prépondérant ; sinon les autres mécanismes de conduction électrique à travers la jonction deviennent non négligeables.

### IV-2-3. Extraction des paramètres de la jonction Schottky

Deux paramètres, le courant de saturation ( $I_s$ ) et le facteur d'idéalité ( $n$ ), caractérisent la jonction Schottky d'après la relation (23). Leur extraction se fait à partir des courbes expérimentales I-V (courants-tensions) dans le domaine des tensions de polarisations positives supérieures à  $\frac{3k_B T}{q}$  ( $V > \frac{3k_B T}{q}$ ), soit 0,075 Volt à température ambiante.

Dans cet intervalle la relation (23) se met sous la forme :

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (26)$$

L'ajustement linéaire du tracé logarithmique des courbes expérimentales (courant-tension) dans cette région permet ainsi l'obtention des paramètres  $I_s$  et  $n$ .

Dans la pratique, l'établissement des contacts électriques sur le semi-conducteur engendre une résistance dite de contact dont la valeur dépend de la nature du contact, du type de métal et de sa méthode de conception. Cette résistance électrique vient s'additionner à celle du semi-conducteur. La résistance série de la diode  $R_s$  est la somme de toutes ces résistances ; elle est introduite en série avec la diode idéale dans le circuit électrique, et l'expression courant-tension (23) devient dans ce cas [7] :

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nk_B T}\right) - 1 \right) \quad (27)$$

Pour les faibles valeurs de  $R_s$ , le produit  $R_s I$  peut être négligé dans (27), et l'extraction des paramètres  $I_s$  et  $n$  se fait en ignorant cette résistance série. Mais lorsque sa valeur est importante l'ajustement linéaire du tracé logarithmique des courbes I-V n'est plus adapté pour l'extraction de ces paramètres.

Norde proposa en 1979 une méthode systématique pour l'ajustement de la caractéristique courant-tension (27) pour les diodes à grande résistance série  $R_s$  [8], mais cette dernière n'est valable que dans le cas où le facteur d'idéalité est unitaire ( $n = 1$ ). D'autres méthodes plus pratiques et moins restrictives inspirées de la méthode de Norde ont été développées par la suite, et nous avons choisi une méthode systématique basée sur une fonction auxiliaire du courant  $F(I)$  pour extraire les trois paramètres  $R_s$ ,  $n$ , et  $I_s$  des jonctions Schottky que nous obtenons [9].

#### IV-2-4. Méthode systématique de détermination de $R_s$ , $I_s$ et $n$

La méthode que nous utilisons a été proposée en 1992 par T.C. Lee, S. Fung, C.D. Belling et H.L. Au [9] qui est une variante améliorée de la méthode proposée par Cibilis et Buitrago en 1985 [10]. Elle consiste à définir à partir des mesures I-V une fonction auxiliaire  $F(I)$  telle que :

$$F(I) = V(I) - V_a \ln(I) \quad (28)$$

où  $V_a$  est une tension arbitraire indépendante des tensions de polarisation  $V$ .

Pour  $V > \frac{3k_B T}{q}$  l'expression (27) peut se mettre sous la forme :

$$I = I_s \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right) \quad (29)$$

En remplaçant la valeur de  $V$  tirée de l'équation (29) dans l'expression de  $F(I)$  (28) nous obtenons :

$$F(I) = I \cdot R_s + \left[ \left( \frac{nk_B T}{q} \right) - V_a \right] \ln(I) - \left( \frac{nk_B T}{q} \right) \ln(I_s) \quad (30)$$

qui est de la forme :

$$F(I) = aI + b \ln(I) + c \quad (31)$$

Avec :

- $a = R_s$
- $b = \frac{nk_b T}{q} - V_a$
- $c = -\frac{nk_b T}{q} \ln(I_s)$

L'équation (31) possède un minimum pour une valeur donnée de courant  $I_{\min}$  :

$$\frac{dF(I)}{dI} = 0 \Rightarrow a + \frac{b}{I} = 0 \Rightarrow I_{\min} = -\frac{b}{a}$$

soit :

$$I_{\min} = \frac{1}{R_s} V_a - \frac{nk_b T}{qR_s} \quad (32)$$

Nous pouvons ainsi calculer pour différentes valeurs de  $V_a$ , les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  par l'ajustement du tracé de (28) par la fonction (31). Le tracer de la droite (32)  $I_{\min} = F(V_a)$  nous permet ensuite d'en déduire finalement les valeurs de  $R_s$  et de  $n$ . Le courant de saturation  $I_s$  quant à lui, est directement obtenu à partir de la valeur du paramètre  $c$ .

### IV-3. Conductivité électrique du ZnO électrodéposé sous la forme de couche mince

L'étude de la conductivité électrique du ZnO consiste en la mesure du courant en fonction de la tension appliquée. Pour cela, il est nécessaire de faire des contacts de type ohmique afin de mesurer la conductance de cette couche mince. Notre choix s'est porté sur l'aluminium, qui est le candidat idéal pour la réalisation de contacts ohmiques sur le ZnO [11].

#### IV-3-1. Préparation d'échantillons

On dépose par évaporation thermique, à l'aide d'un appareil de type EDWARDS AUTO 306, une couche de 500 nm d'aluminium sur du silicium dopé  $p$ . La couche mince du ZnO est ensuite électrodéposée sur ce substrat, à l'aide d'un montage à trois électrodes selon le mode opératoire décrit précédemment.

Un réseau de micro-électrodes d'aluminium de 200 nm d'épaisseur en forme de carré de 80  $\mu\text{m}$  de côté est déposé sur la surface supérieure de la couche mince, et cela par l'évaporation thermique de l'aluminium à l'aide du même appareil, en se servant d'un masque (gille de TEM) possédant les motifs adéquats pour recouvrir la surface de l'échantillon, et à travers lequel on dépose le métal.

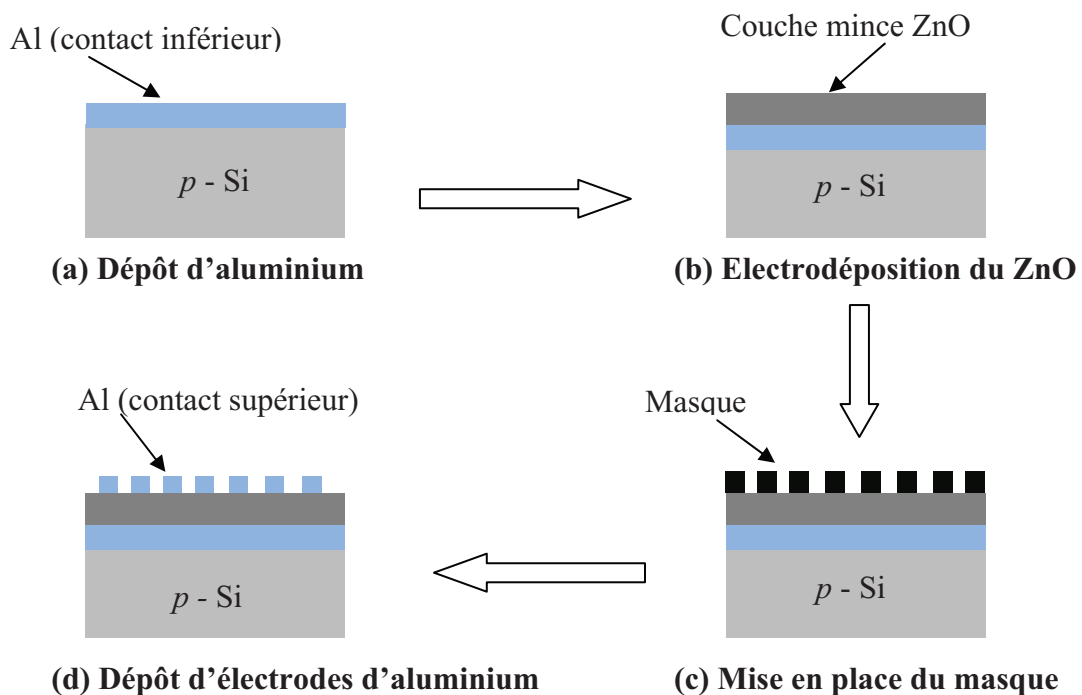


Figure IV-10. Préparation d'échantillons pour les mesures I-V (courant-tension).



### IV-3-2. Mesure de la conductivité électrique du ZnO

Une tension électrique est appliquée entre une des micro-électrodes supérieures et la surface d'aluminium du substrat dans le but de mesurer la résistance de la couche mince du ZnO. La micro-électrode est reliée au dispositif de mesure à l'aide d'une pointe mobile en tungstène ayant un rayon de courbure de  $10\ \mu\text{m}$ , dont le mouvement d'approche sur la micro-électrode est contrôlé par un micro-manipulateur. La surface du substrat est quant à elle reliée au circuit électrique par l'intermédiaire d'un contact électrique de type mécanique (*Figure IV-11 (a)*).

L'échantillon est déposé sur une plateforme sous l'objectif d'un microscope optique ; le tout repose sur une table anti-vibrationnelle (*Figure IV-11 (b)*).

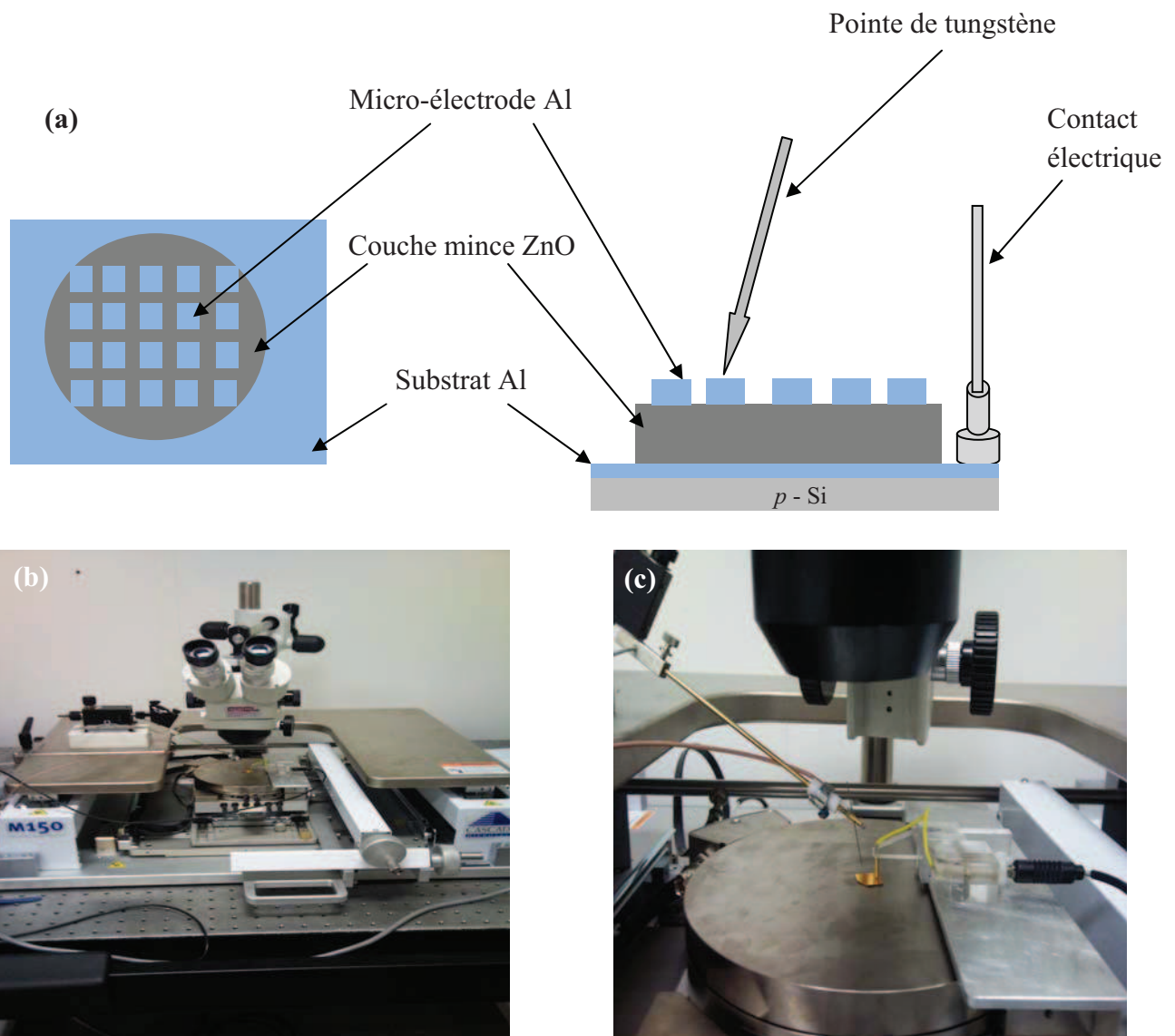


Figure IV-11. Principe de la mesure (I-V) (a). Photos du dispositif expérimental utilisé pour étude de la propriété électrique du ZnO (b) et (c).

La résistivité électrique en régime continu DC est donnée par :

$$\rho = \frac{R S}{L} \quad (33)$$

Avec :

$R$  : la résistance électrique.

$S$  : la section traversée par le courant.

$L$  : la longueur de l'échantillon parcourue par le courant électrique.

La section  $S$  est égale à la surface de l'électrode supérieure  $S = 64 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$ , et la longueur  $L$  est donnée par l'épaisseur de la couche mince du ZnO qui est de  $1,5 \mu\text{m}$  (Figure IV-12).

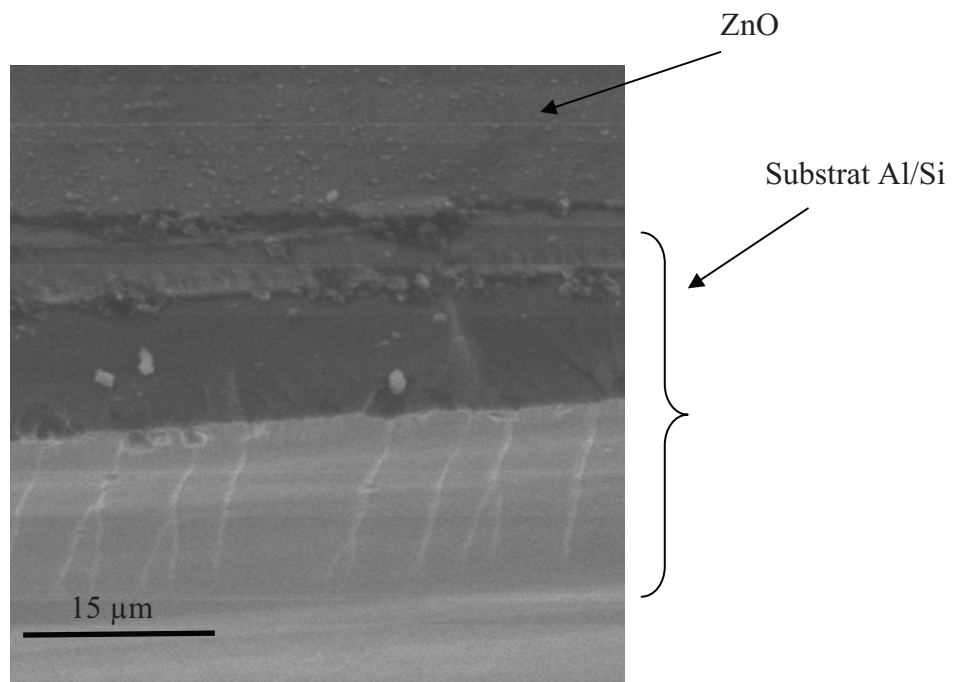


Figure IV-12. Image MEB de la section transverse d'un film de ZnO sur un substrat Al/Si.

Nous faisons un balayage en tension entre  $-1 \text{ V}$  et  $1 \text{ V}$  avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et nous mesurons la valeur du courant électrique qui traverse l'échantillon à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type PGZ100, Radiometer Analytical. Sur deux différents points de contact de la même micro-électrode supérieure, on fait deux balayages aller-retour, et ceci pour cinq électrodes différentes. Des caractéristiques courant-tension ainsi obtenues

(Figure IV-13), nous en déduisons la valeur de la résistivité électrique de la couche mince qui est de  $0,06 \pm 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$ .

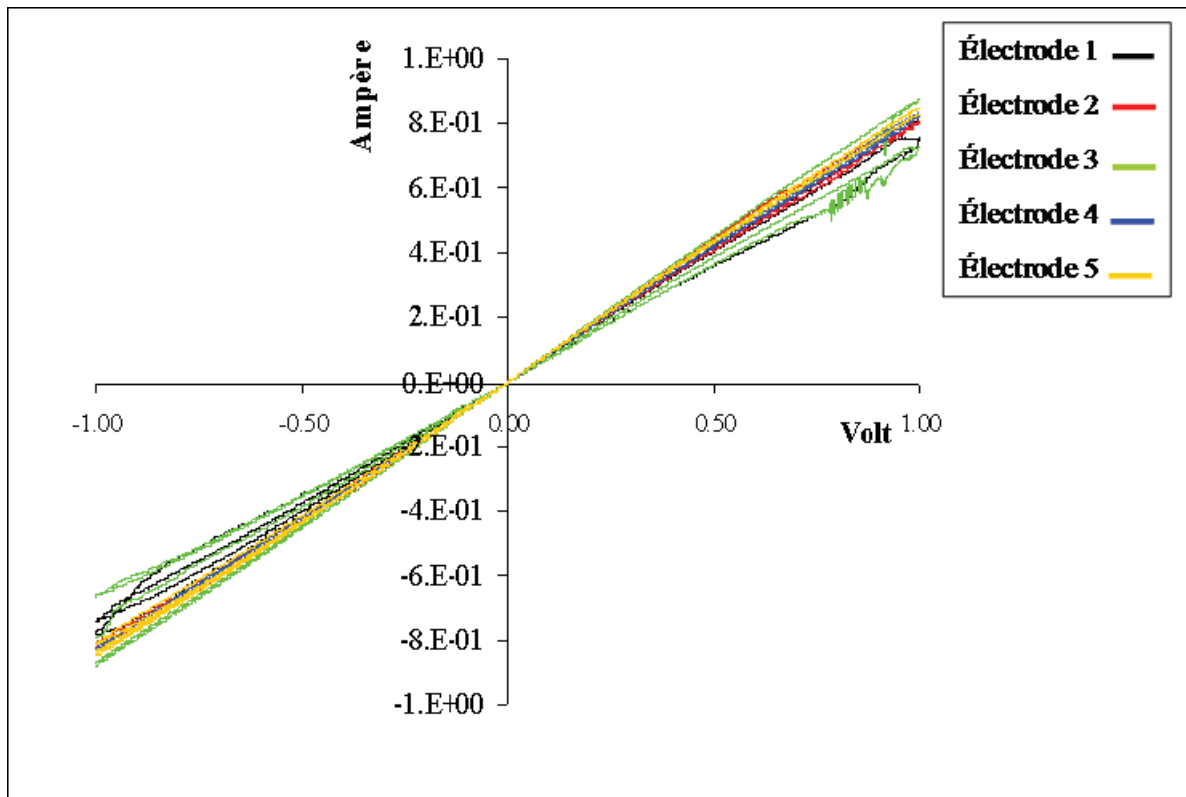


Figure IV-13. Courbes courant-tension en régime DC obtenues sur une couche de ZnO ayant les contacts supérieur et inférieur en Al.

### La concentration des porteurs libres

La conductivité électrique des semi-conducteurs est donnée par :

$$\sigma = q (N \mu_n + P \mu_p) \quad (34)$$

Avec :

$N$  : la concentration des électrons libres.

$P$  : la concentration des trous libre.

$\mu_n$  et  $\mu_p$  sont la mobilité des électrons et des trous dans le ZnO respectivement.

Comme les porteurs de charge libres dans le ZnO sont de type n [12], la relation (27) s'écrit :

$$\sigma = q N \mu_n \quad (35)$$

d'où on obtient :

$$N = \frac{\sigma}{q \mu_n} \quad (36)$$

D'après [11], la valeur de la mobilité des électrons dans le ZnO est comprise entre  $120 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $440 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; en remplaçant la valeur de la conductivité (résistivité) électrique trouvée précédemment dans la relation (29), on trouve que la concentration des porteurs de charges libres dans le ZnO élaboré par voie électrochimique se situerait entre les valeurs de  $2,37 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $8,68 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Cette valeur est comparable à la concentration des porteurs libres dans le ZnO de type n élaboré par :

- La méthode d'évaporation en phase vapeur CVD [13] ( $1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).
- La méthode de pulvérisation cathodique (RF) magnétron ( $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) [14].
- La méthode de pulvérisation cathodique (RF) magnétron à haute température avec un dopage aux atomes d'aluminium  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [15].

Nous pouvons ainsi prétendre que le ZnO élaboré par voie électrochimique présente des propriétés électroniques comparables (en ordre de grandeur) à celles obtenues par les autres méthodes d'élaboration.

Si on calcule la concentration de porteurs de charge intrinsèque à température ambiante, qui est donnée par la relation (8) :

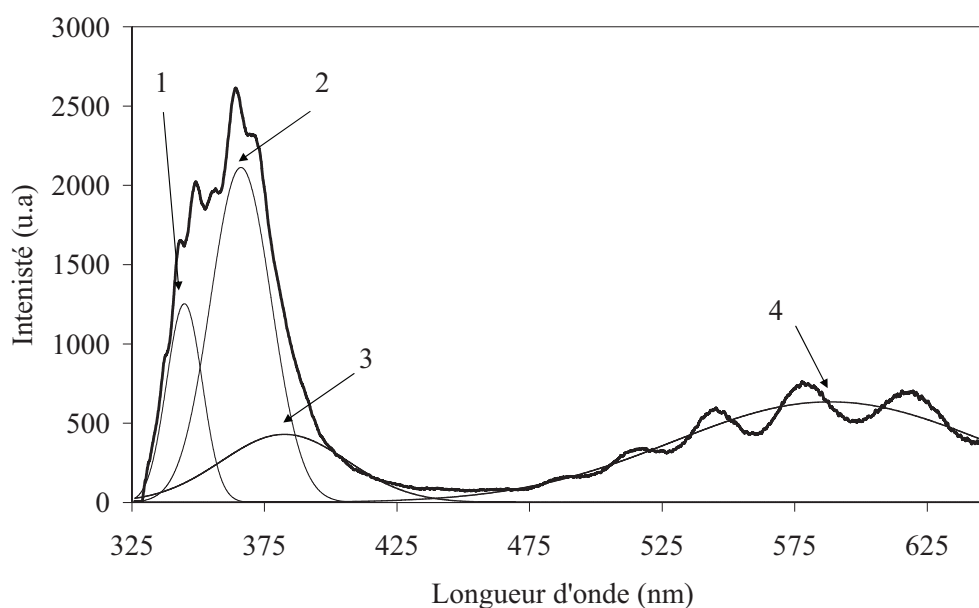
$$n = p = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e m_t)^{\frac{3}{4}} e^{\left( \frac{-E_g}{2k_B T} \right)}$$

en faisant l'application numérique avec des valeurs de :  $m_e^* = 0,24 m_e$ ,  $m_t = 0,59 m_e$ ,  $E_g = 3,40 \text{ eV}$  [16], et  $k_B T = 0,025 \text{ eV}$  (à  $T = 300 \text{ K}$ ), on trouve une valeur quasi nulle de la concentration des porteurs de charge intrinsèque ( $\sim 10^{-11} \text{ cm}^{-3}$ ) dans un cristal parfait de ZnO.

La concentration électronique que nous obtenons expérimentalement sur la couche mince de ZnO est donc de nature extrinsèque : elle est due à un dopage involontaire par des impuretés de type donneur lors de l'élaboration du matériau.

On peut remonter à l'origine de ces impuretés par la mesure de spectroscopie de photoluminescence. La mesure de photoluminescence (*Figure IV-14*) réalisée dans les

travaux antérieurs sur des couches minces de ZnO électrodéposées, a permis d'identifier la nature des impuretés présentes dans la matrice cristalline du ZnO ainsi élaboré [17].



*Figure IV-14. Spectre de photoluminescence obtenu sur une couche mince de ZnO électrodéposée sur un substrat de silicium doré [17].*

La déconvolution du spectre de photoluminescence par des fonctions gaussiennes permet l'isolation des différents pics d'émission qui le compose :

- Un pic (1) situé à 344,8 nm correspondant à la présence des hydroxydes de zinc dans le matériau.
- Un pic (2) de transition entre bande de conduction et bande de valence, situé à 366 nm soit un gap de  $E_g$  de 3,39 eV.
- Emission d'un pic (3) à 382 nm qui est dû aux défauts structuraux présents dans le ZnO, qui est appelé également queue d'Urbach.
- Un large pic (4) d'émission dans le visible centré autour de 580 nm dont l'origine est la présence d'atomes d'oxygène dans les sites interstitiels ou des lacunes en oxygène de la matrice cristalline du ZnO.

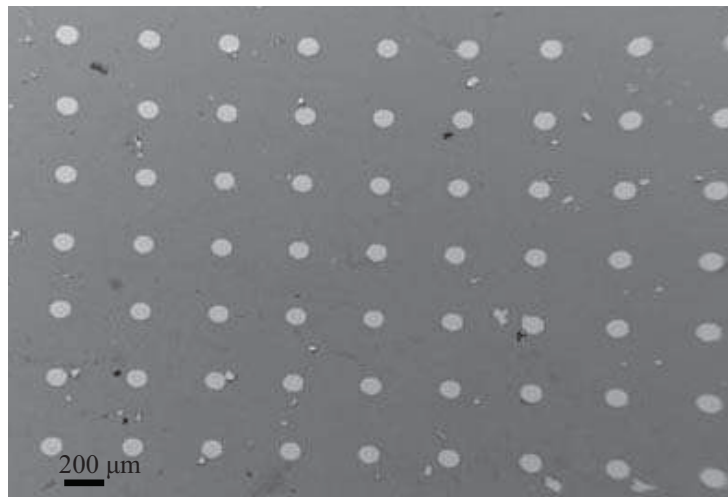
Ce sont donc les lacunes en atomes d'oxygène et les hydroxydes de zinc qui jouent le rôle de dopant dans le ZnO électrodéposé, en libérant directement des électrons de leurs

liaisons cristallines dans le cas des lacunes d'oxygène, et en injectant des électrons libres dans la bande de conduction du semi-conducteur dans le cas des hydroxydes de zinc

#### IV-4. Jonction Schottky entre la couche mince de ZnO et l'or

##### IV-4-1. Introduction

Afin d'étudier la jonction Schottky entre le ZnO et l'or, nous élaborons deux couches minces de ZnO sur le même type de substrat (silicium *p* doré) ; nous déposons ensuite un réseau de micro-électrodes d'aluminium de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre par la technique de *Lift-off*, tel qu'on l'a décrit dans la section II-4 (*Figure IV-15*),



*Figure IV-15. Image MEB d'un réseau de micro-électrodes d'aluminium ( $d = 100\mu\text{m}$ ) déposé sur la surface d'une couche mince de ZnO électrodéposée.*

On relie comme dans la section précédente l'une des électrodes d'aluminium et le contact inférieur d'or (côté substrat) à notre dispositif de mesure électrique, puis on balaye la tension tout en mesurant l'intensité du courant traversant ainsi l'échantillon.

Nous obtenons des courbes courant-tension en régime DC mettant en évidence la diode Schottky au niveau du contact or (substrat) / ZnO (couche mince) (*Figures IV-16, IV-17*) :

- Le 1<sup>er</sup> échantillon (E1) est élaboré avec un temps de dépôt d'une heure ; il nous a servi à faire les premières études préliminaires, en balayant la tension entre  $-1\text{ V}$  et  $+1\text{ V}$ .

- Le 2<sup>nd</sup> échantillon (E2), élaboré avec un temps de dépôt de 1000 secondes, est étudié avec un balayage en tension entre  $-1,5$  V et  $+1,5$  V.

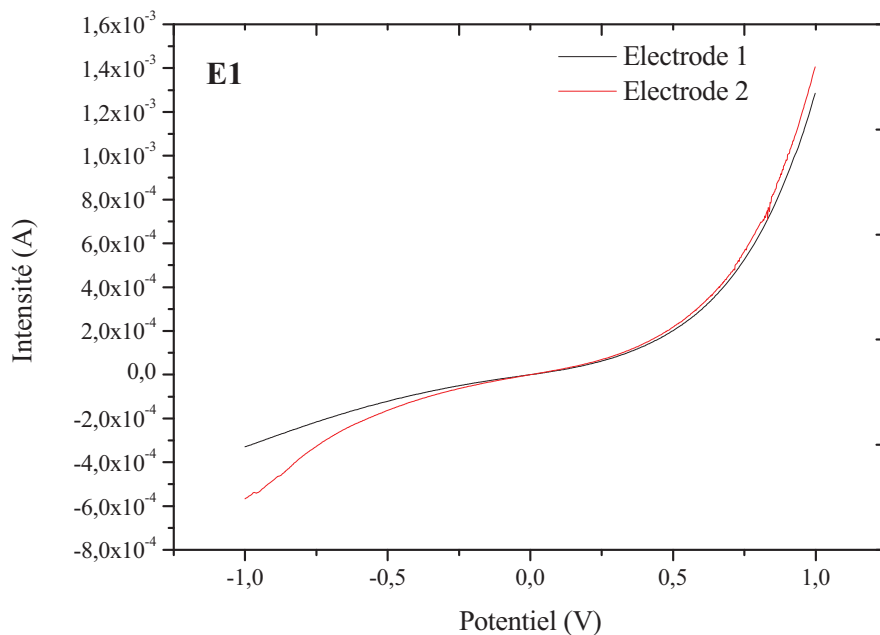


Figure IV-16. Courbes courant-tension en régime DC réalisées sur deux électrodes (disque d'aluminium de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre) de l'échantillon E1 entre  $-1$  V et  $+1$  V.

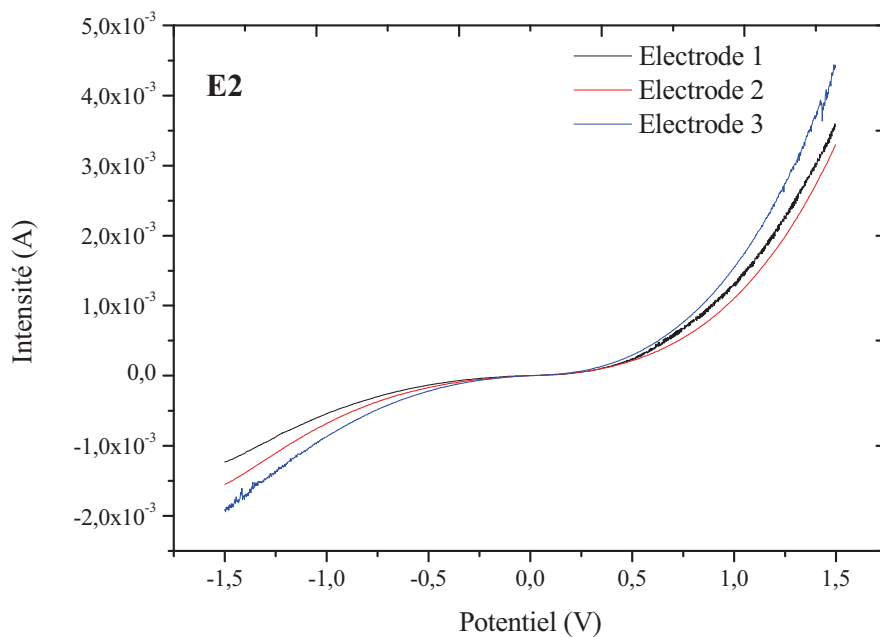


Figure IV-17. Courbes courant-tension en régime DC réalisées sur trois électrodes (disque de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre) de l'échantillon E2 entre  $-1,5$  V et  $+1,5$  V.

#### IV-4-2. Extraction de paramètres de la jonction Schottky

##### Etude préliminaire :

Le tracé logarithmique des mesures I-V réalisé sur les deux échantillons précédents (E1, E2), montre la non linéarité de  $\ln(I) = F(V)$  (Figure IV-18, Figure IV-19), dont l'origine viendrait de la résistance série de la jonction.

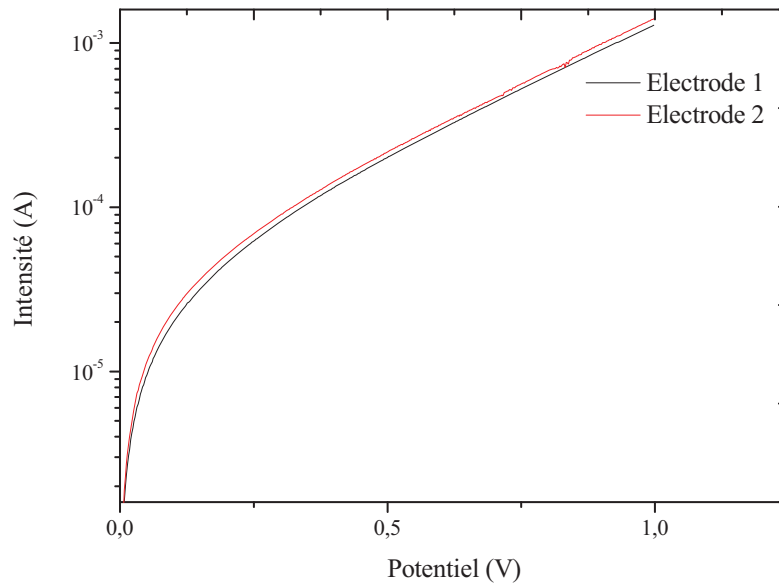


Figure IV-18. Courbes courant-tension en régime DC réalisées sur deux électrodes de l'échantillon E1.

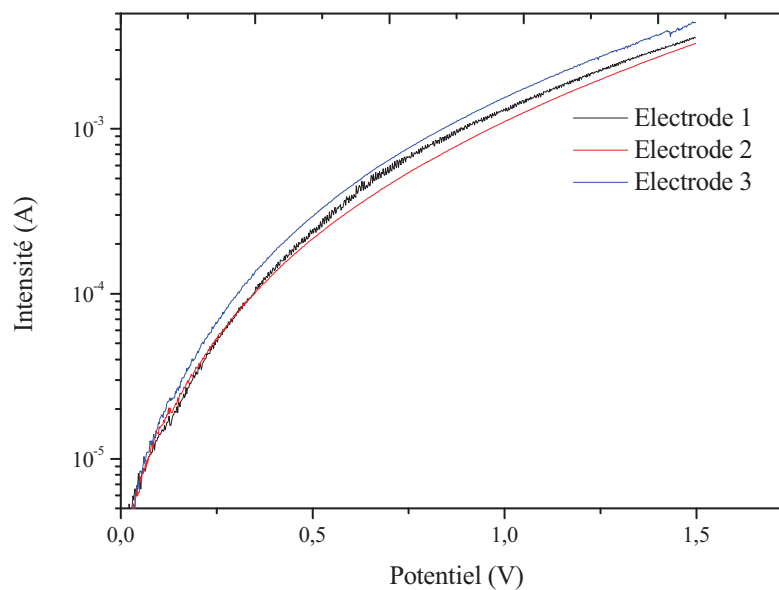


Figure IV-19. Courbes courant-tension en régime DC réalisées sur trois électrodes (disque de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre) de l'échantillon E2.



### Ajustement des courbes I-V :

Nous faisons l'ajustement des parties positives des courbes I-V par les deux relations (23) et (27) afin de comparer les deux modèles :

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right) \quad (23)$$

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (27)$$

L'ajustement par la relation (23) se fait directement à l'aide d'un logiciel (Originprolab) ; la méthode systématique décrite précédemment est utilisée pour faire l'ajustement des courbes expérimentales I-V par la relation (27), en se servant du même logiciel (Originprolab).

Les figures III-20, III-21 et III-22 montrent les courbes d'ajustements, avec et sans compte tenu  $R_s$ , des trois micro-électrodes de l'échantillon E2.

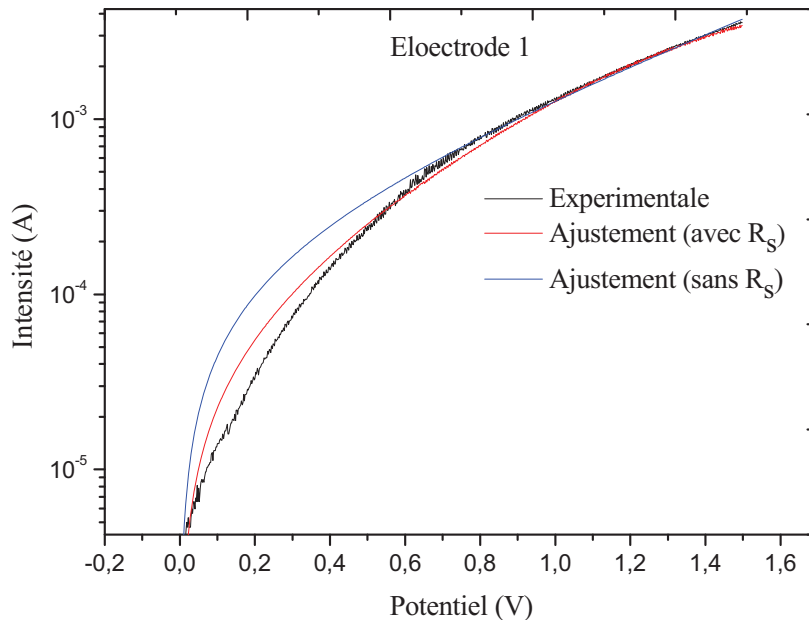


Figure IV-20. Courbe I-V expérimentale obtenue sur l'électrode 1 de l'échantillon E2, et ses deux courbes d'ajustement.

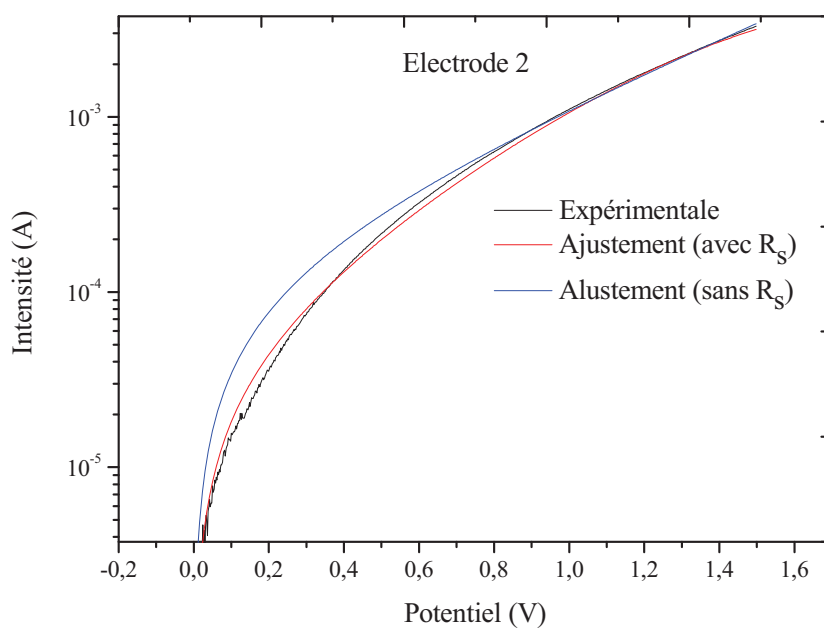


Figure IV-21. Courbes I-V expérimentale réalisée sur l'électrode 2 de l'échantillon E2, et ses deux courbes d'ajustement.

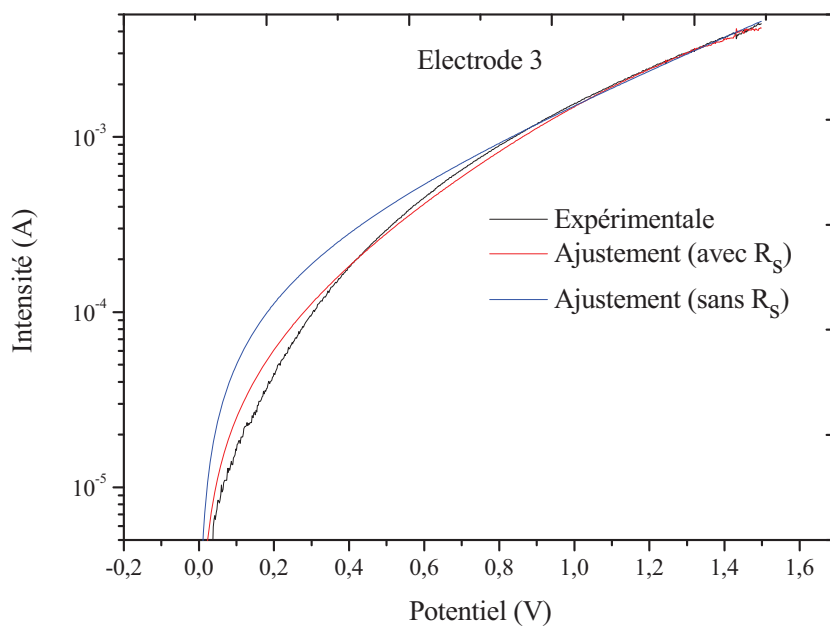


Figure IV-22. Courbes I-V expérimentale réalisée sur l'électrode 3 de l'échantillon E2, et ses deux courbes d'ajustement.

La qualité de l'ajustement peut être appréciée par le calcul de l'erreur relative moyenne  $e_m$  obtenue, ceci en comparant les valeurs expérimentales avec celles obtenues avec les deux modèles telle que :

$$e_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{I^{(i)}_{\text{modèle}} - I^{(i)}_{\text{expérimental}}}{I^{(i)}_{\text{expérimental}}} \right|$$

Avec  $N$  le nombre total des points de mesure.

Le tableau IV- 2 résume les valeurs  $e_m$  obtenues en appliquant la formule ci-dessus. D'où l'on en déduit que l'expression (27) est la plus adaptée pour l'extraction des paramètres de la jonction.

Modèle	Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3
<i>Valeur <math>e_m</math> obtenu sans <math>R_s</math> – relation (23)</i>	0,50	0,32	0,45
<i>Valeur <math>e_m</math> obtenu avec <math>R_s</math> – relation (27)</i>	0,16	0,08	0,11

*Tableau IV-2 Valeurs  $e_m$  obtenues avec deux modèles différents pour les 3 micro-électrodes de l'échantillon E2.*

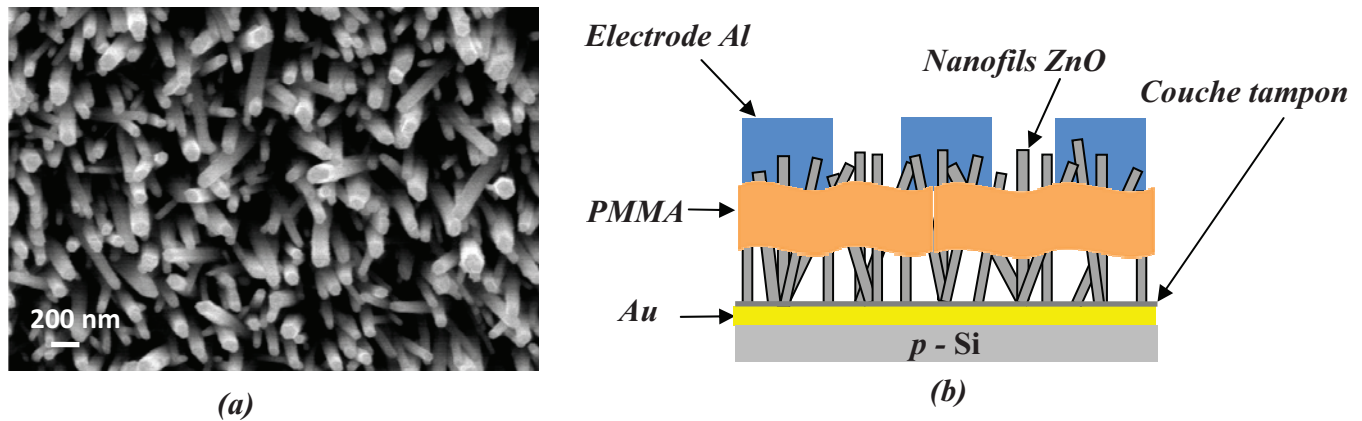
Nous appliquons ainsi le modèle (27) à l'aide de la méthode systématique décrite précédemment pour extraire les paramètres de la jonction Schottky (Annexe I) entre la couche mince de ZnO et le substrat d'or (échantillon E2). Les courbes expérimentales ajustées consistent en deux balayages aller-retour appliqués sur deux différents endroits de la même micro-électrode, répétés sur trois micro-électrodes. Après une série de mesures et de calculs, et en prenant  $A^* = 32 \text{ A}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-2}$  (la constante de Richardson du ZnO) [18] nous obtenons les paramètres suivants pour la jonction Schottky entre la couche minces ZnO et l'or :

- Résistance série :  $R_s = 88,33 \pm 16 \Omega$
- Facteur d'idéalité :  $n = 10,05 \pm 0,87$
- Barrière de Schottky :  $\Phi = 0,39 \pm 0,01 \text{ eV}$

## IV-5. Jonction Schottky entre les nanofils de ZnO et l'or

### IV-5-1. Préparation de système de mesure

Dans le but d'étudier les propriétés électriques collectives des nanofils de ZnO, nous avons élaboré par électrodéposition un réseau de nanofils de 100-150 nm de diamètre sur un substrat de silicium doré dont l'épaisseur de la couche d'or est  $\sim 500$  nm (*Figure IV-23 (a)*), tel que décrit dans le chapitre III. Puis nous avons réalisé un système adapté à la mesure électrique (I-V), schématisé sur la *Figure IV-23 (b)*.



*Figure IV-23. Image MEB d'un réseau de nanofils de 100 nm de diamètre (a), Système adapté à la mesure des propriétés électriques (b).*

Une couche de polymère PMMA est étalée (à l'aide de spin-coating) sur la surface de notre échantillon de manière à ce qu'elle recouvre le volume des nanofils tout en laissant leurs extrémités émergées à environ 100 nm en surface. C'est une étape très délicate à contrôler, nous avons du jouer sur plusieurs paramètres dont la vitesse d'étalement du polymère et la densité des nanofils. En suite, un réseau de micro-électrodes est déposé sur la surface de notre échantillon par la même procédure présentée dans le paragraphe II-4-2. Le rôle de la couche PMMA est triple : (1) elle permet de rendre la surface moins rugueuse afin de pouvoir déposer les micro-électrodes ; (2) elle renforce le réseau de nanofils lors de la mesure électrique ; (3) elle réalise par la même occasion une isolation électrique entre la surface (électrode supérieure) et le substrat (électrode inférieure), en évitant ainsi les courts circuits possibles lors de la mesure électrique.

La figure IV-24 montre les différentes images MEB obtenues à partir d'un tel échantillon. Nous précisons qu'une exposition de l'échantillon au rayonnement UV pendant dix minutes, juste après l'étalement de la résine, est nécessaire pour réticuler cette dernière et débarrasser aussi les extrémités supérieures des nanofils du PMMA résiduel.

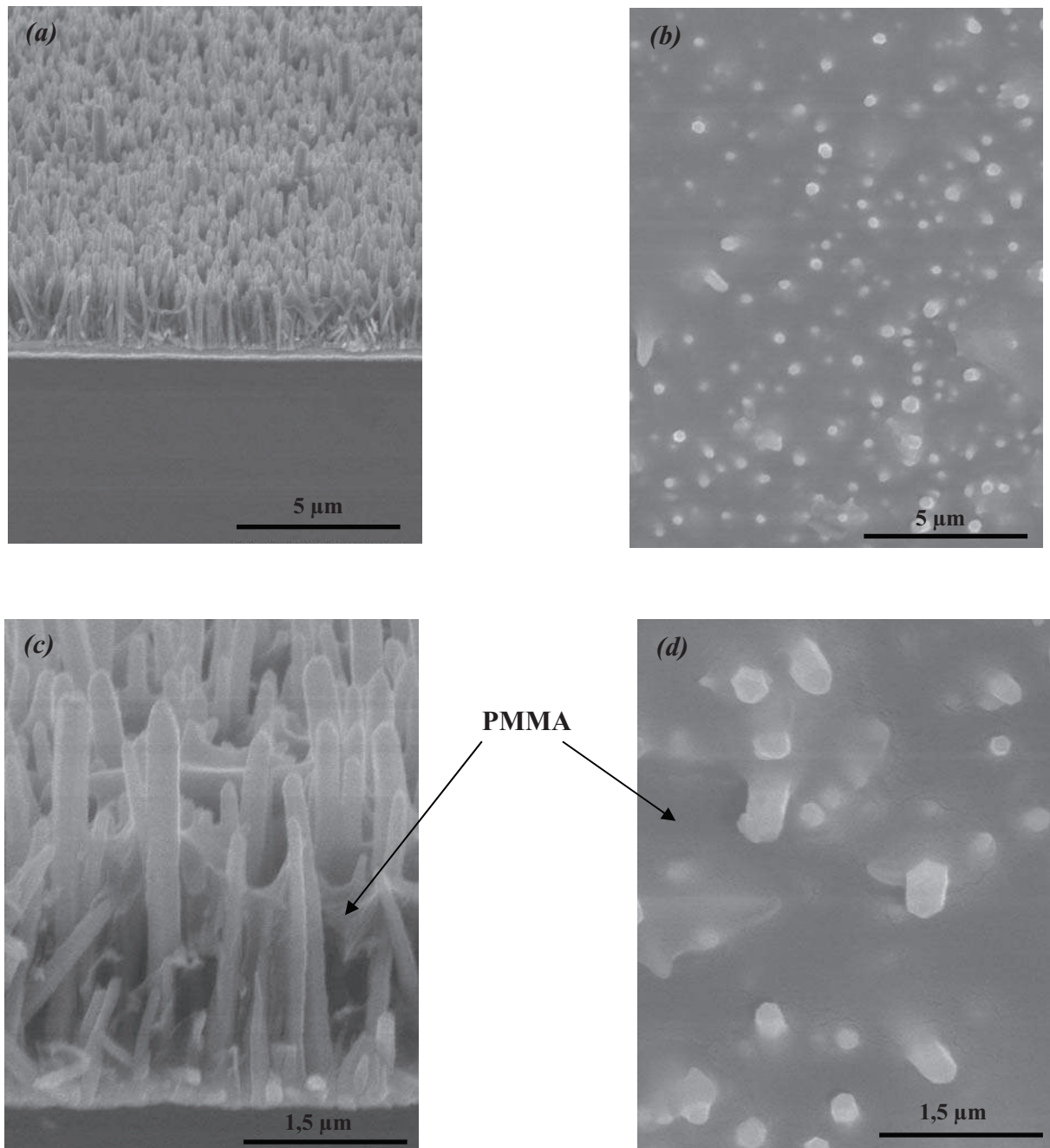
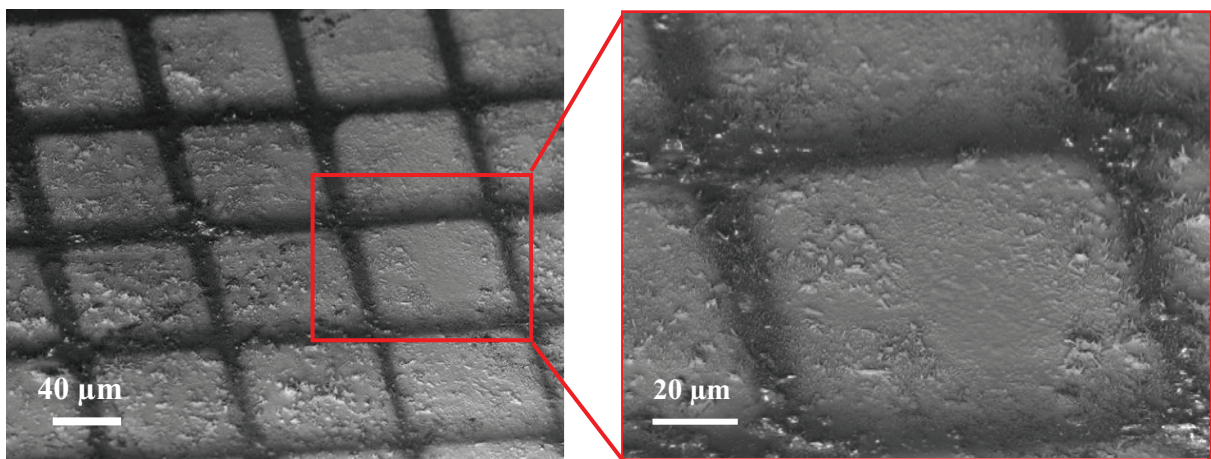


Figure IV-24. Images MEB d'un réseau de nanofils de ZnO 100 nm de diamètre électrodéposés sur un substrat de silicium doré et isolés électriquement par un polymère (PMMA) : Coupe transversale images (a) et (c), vue planaire images (b) et (d).

Cependant, la rugosité de la surface du réseau de nanofils nous empêche d'utiliser la technique *Lift-Off* pour la réalisation du réseau de micro-électrodes en surface. Dans ce cas, nous avons adopté la technique d'évaporation : dépôt d'une couche d'aluminium de 200 nm d'épaisseur à travers d'un masque (grille de TEM) posé en surface de l'échantillon. Cette grille possède un motif adéquat pour l'obtention d'un réseau de micro-électrodes de la forme d'un carré de 80  $\mu\text{m}$  de côté, et séparées de 20  $\mu\text{m}$  (*Figure IV-25*). Sur les images MEB, nous pouvons constater que les nanofils de ZnO sont bien recouverts d'aluminium, ainsi que la séparation entre les électrodes est nette. Ces observations nous rassurent sur la fiabilité de nos mesures électrique tout en sachant que c'est un système très difficile à réaliser et que les mesures peuvent être faussées par les mauvais contacts et par les éventuels courts circuits.

La densité de nanofils étant de  $6/\mu\text{m}^2$ , nous disposons ainsi d'environ 38400 nanofils sous chaque micro-électrode d'aluminium. La surface totale du contact électrique est dans ce cas la somme des sections transverses de tous ces nanofils et vaut  $\sim 300 \mu\text{m}^2$ .



*Figure IV-25. Images MEB du réseau d'électrodes Al sur la surface d'un réseau de nanofils de ZnO + PMMA*

#### IV-5-2. Mesures I-V sur les nanofils de ZnO

Les mesures des propriétés électriques ont été réalisées, comme pour le cas des couches minces de ZnO, par la polarisation du substrat et d'une micro-électrode d'aluminium. Pour cela, nous avons réalisé les mesures du courant électrique sur deux balayages aller-retour de la tension électrique en régime continu DC, allant de la valeur de  $-1,5$  à  $+1,5$  V et sur deux différents points de la surface de chaque micro-électrode.

On obtient ainsi des courbes I-V (*Figure IV-26*) sur quatre différentes micro-électrodes. Ces courbes démontrent la présence d'une jonction Schottky entre l'interface « nanofils + couche tampon de ZnO » et l'or (substrat Si doré).

Il est à noter que le courant inverse mesuré sur la première électrode est supérieur à celui que l'on mesure sur les autres électrodes ; ceci peut être dû au fait que l'épaisseur du PMMA en zone de mesure est relativement faible par rapport à celle des trois autres électrodes, ce qui a conduit à un courant de fuite en polarisation inverse plus important que celui des autres mesures. En fait, ce courant de fuite est produit par la décharge de la capacité électrique formée entre le substrat et l'électrode d'aluminium lorsque la diode est bloquée.

Comme dans le cas de la couche mince de ZnO, nous avons procédé les ajustements I-V à l'aide de deux modèles présentés précédemment (c.à.d, avec et sans  $R_s$ ). Les parties positives des courbes I-V expérimentales obtenues sur les quatre électrodes et leurs ajustements sont représentées sur les Figures IV-27, IV-28, IV-29 et IV-30.

Le tableau IV- 3 résume les valeurs  $e_m$  obtenues à partir de deux modèles. D'où l'on constate, une fois de plus, que l'expression (27) est la plus adaptée pour l'extraction des paramètres de la jonction ZnO/Au.

Modèle	Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4
<i>Valeur <math>e_m</math> obtenu sans <math>R_s</math> – relation (23)</i>	0,12	0,60	1,85	0,98
<i>Valeur <math>e_m</math> obtenu avec <math>R_s</math> – relation (27)</i>	0,11	0,19	0,18	0,32

*Tableau IV-3. Valeurs  $e_m$  obtenues avec deux modèles différents pour les 4 micro-électrodes sur l'échantillon du réseau de nanofils.*

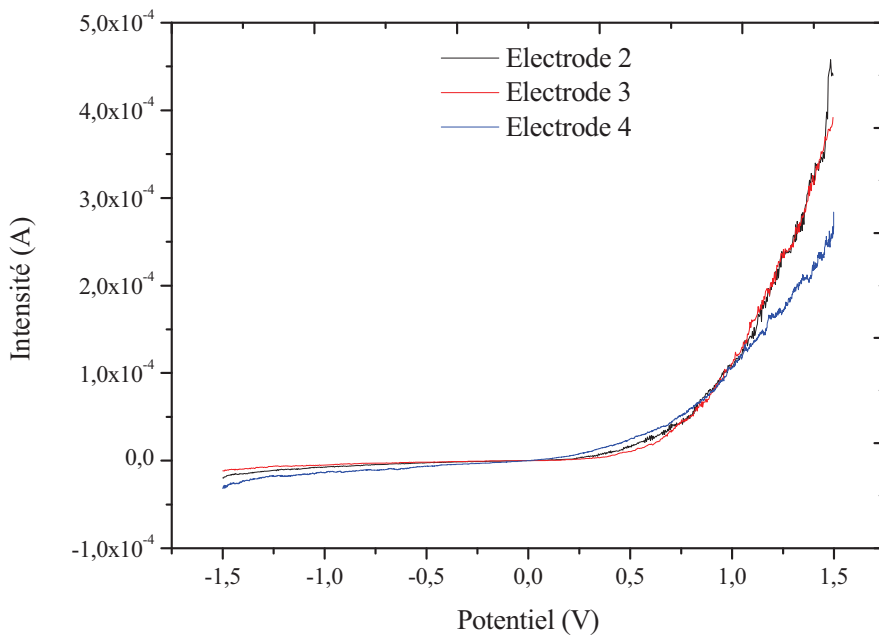
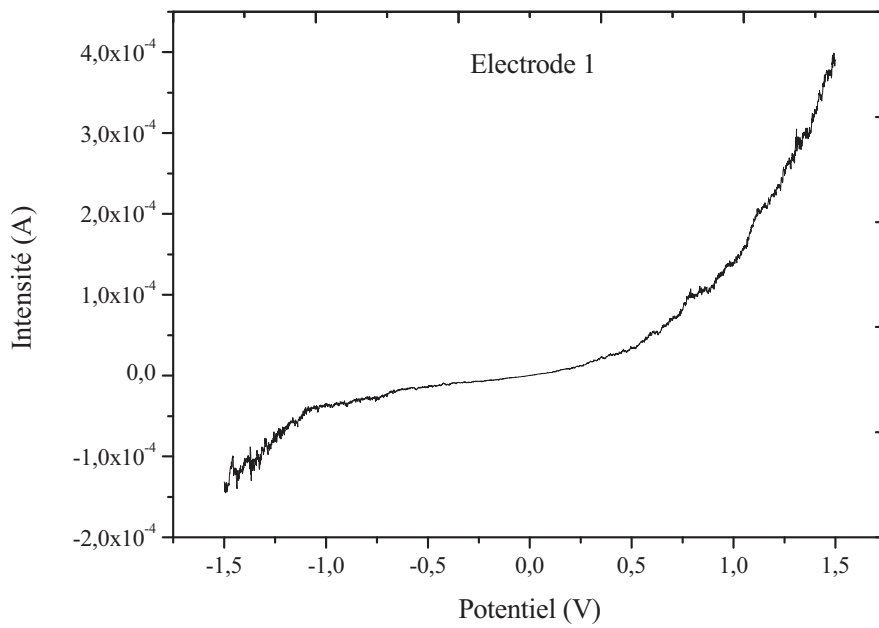


Figure IV-26. Courbes I-V représentant un balayage simple de la tension entre -1,5 V et 1,5 V sur quatre électrodes d'aluminium différentes, chaque électrode à la forme géométrique d'un carré de  $80\ \mu\text{m}$  de côté.



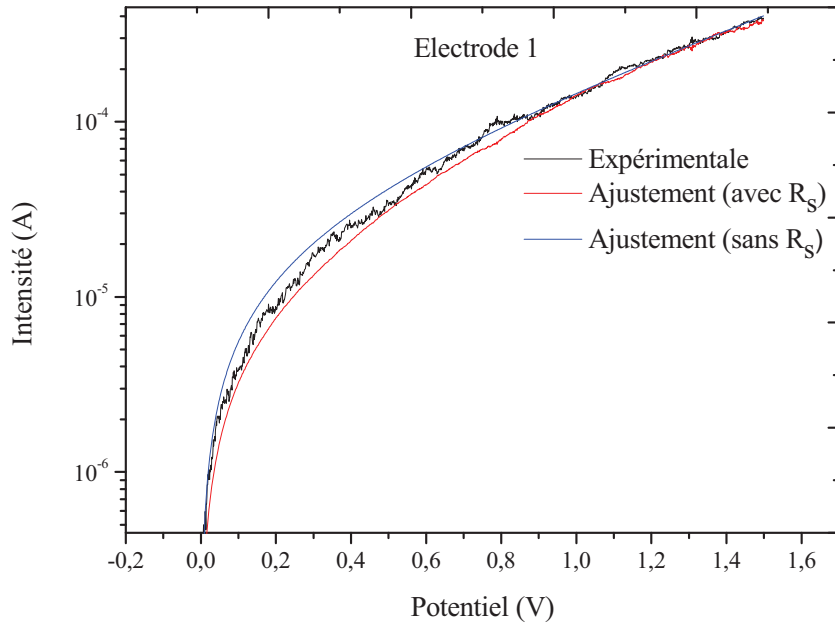


Figure IV-27. Courbes I-V expérimentale réalisé sur l'électrode 1 (carré d'aluminium de  $80 \mu\text{m}$  de largeur), et ses deux courbes d'ajustement.

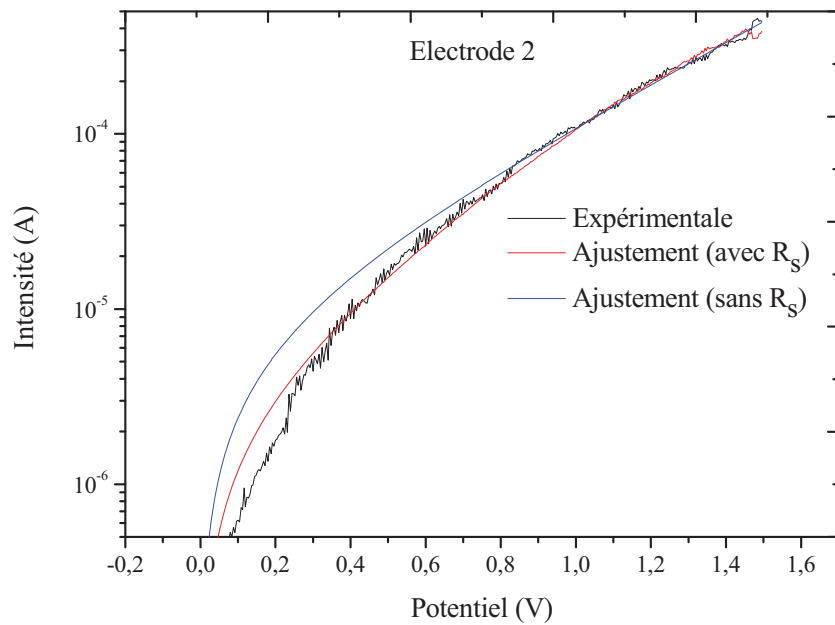


Figure IV-28. Courbes I-V expérimentale réalisé sur l'électrode 2 (carré d'aluminium de  $80 \mu\text{m}$  de largeur), et ses deux courbes d'ajustement.

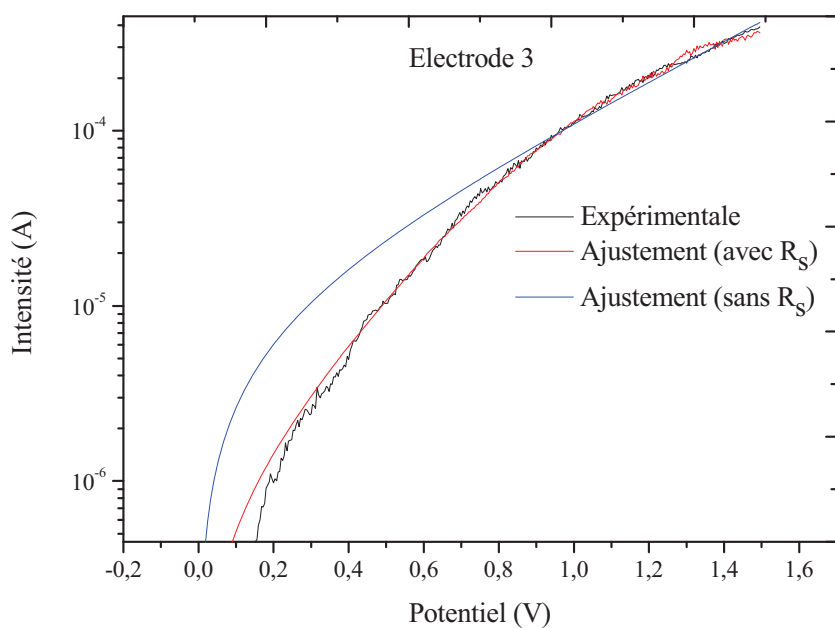


Figure IV-29. Courbes I-V expérimentale et d'ajustements réalisées sur l'électrode 3 (carré  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  d'aluminium), et ses deux courbes d'ajustement.

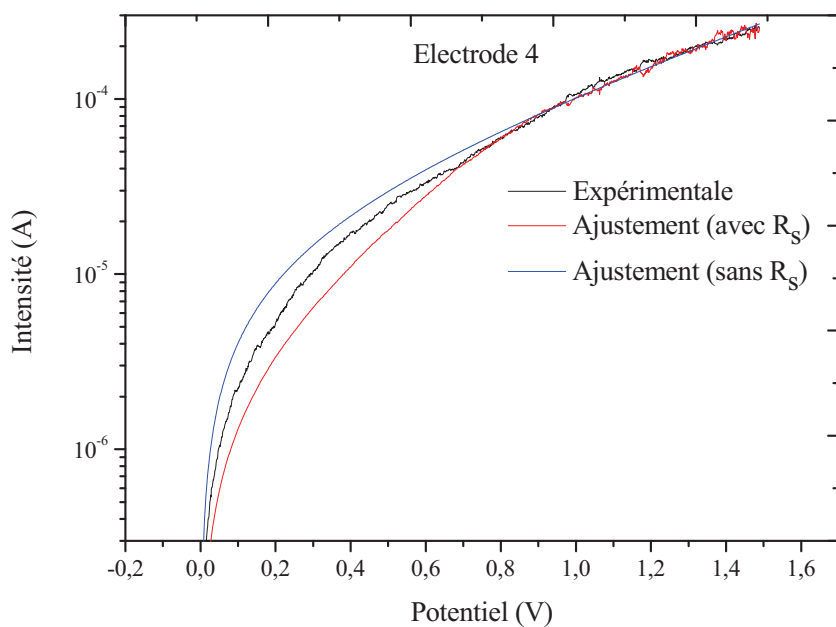


Figure IV-30. Courbes I-V expérimentale et d'ajustement réalisées sur l'électrode 4 (carré  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  d'aluminium).

Nous avons extrait de la même manière les paramètres de la jonction Schottky entre ZnO et Au dans ce système de réseau de nanofils, en utilisant le modèle de la relation (27) et la méthode systématique sur les mesures I-V des quatre électrodes. Cette méthode consiste, comme pour le système de couche mince, en deux balayages aller-retour de la tension électrique entre -1,5 et 1,5 Volt réalisés dans les deux endroits différents de chacune de ces électrodes (Annexe 2).

Après une série de mesures et de calculs, nous obtenons les paramètres suivants pour la jonction Schottky entre les nanofils ZnO et l'or :

- Résistance série :  $R_s = 783 \pm 57 \Omega$ .
- Facteur d'idéalité :  $n = 10,22 \pm 1,59$
- Barrière de Schottky :  $\Phi = 0,36 \pm 0,02 \text{ eV}$

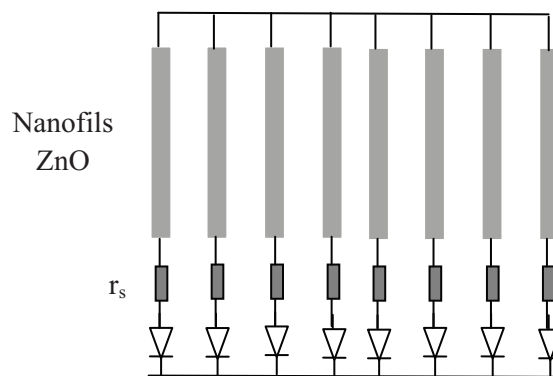
#### IV-6. Comparaison des résultats obtenus sur les deux systèmes : couches minces et nanofils de ZnO

- La résistance série  $R_s$ :

Pour comparer les valeurs des résistances séries des couches minces et des nanofils, nous avons fait l'hypothèse suivante : tous les nanofils sont identiques, c'est-à-dire, ils ont la même longueur  $l$  et le même diamètre  $d$ , et possèdent donc la même valeur de résistance série  $r_s$ .

En régime électrique continu DC, le réseau de nanofils correspond à un circuit électrique contenant N diodes Schottky montées en parallèle (*Figure IV-31*), où N représente le nombre de nanofils connectés sous la même électrode lors de la mesure électrique. La résistance série équivalente pour une micro-électrode sera donnée dans ce cas par la relation suivante :

$$R_s = \frac{r_s}{N} \quad (37)$$



*Figure IV-31. Circuit électrique équivalent d'un réseau de nanofils de ZnO.*

La densité de nanofils de notre réseau est en moyenne de six nanofils par micromètres carrés ( $6/\mu\text{m}^2$ ) (résultat statistique obtenu à partir des photos MEB) ; sous une micro-électrode d'aluminium de  $6400 \mu\text{m}^2$ , il y a donc environ 38400 nanofils.

La résistance  $r_s$  d'un seul nanofil sera donc égale, d'après (37), à :

$$r_s = NR_s$$

En faisant l'application numérique :  $R_s = 783 \Omega$  et  $N = 38400$ , on trouve :  $r_s \approx 30 \text{ M}\Omega$ . Cette valeur nous paraît très grande. Pour avoir une estimation de cette grandeur, nous avons calculé la résistance électrique d'un seul nanofil selon la formule (33) :

$$R = \frac{\rho L}{S}$$

avec :  $\rho = 0,06 \Omega \cdot \text{cm}$  (résistivité du ZnO massif),

$L = 2,5 \mu\text{m}$  (longueur de nanofil estimé à partir de photo MEB en vue transversale)

et  $S = 7,85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$  (section de nanofil en supposant le diamètre est  $\sim 100 \text{ nm}$ )

Nous obtenons alors une résistance de  $\sim 190 \text{ k}\Omega$  qui est très inférieure à la résistance série du nanofil  $r_s \approx 30 \text{ M}\Omega$ .

Afin de mieux évaluer les valeurs des résistances séries  $R_s$  obtenues sur les deux systèmes (couche mince et nanofils), nous les comparons à surface effective de contacts électrique égales : la surface de contact électrique sur la couche mince de ZnO comprise entre l'électrode d'aluminium et le substrat est égale à la somme des sections de  $N^*$  nanofils de  $100 \text{ nm}$  diamètre. Ces derniers peuvent être ainsi considérés comme un système de  $N^*$  diodes Schottky montées en parallèle dans un circuit électrique équivalent.

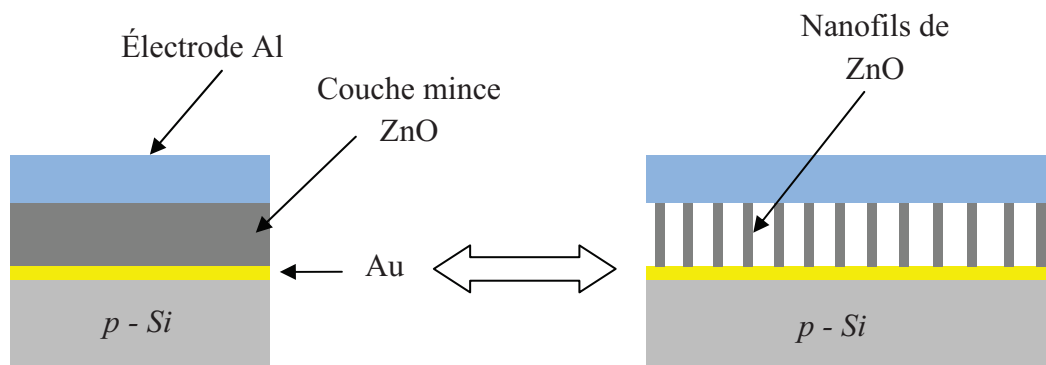
Dans ce cas la résistance électrique série globale  $R_s^*$  sur ces nanofils est donné par la relation (37) :

$$R_s^* = \frac{r_s}{N^*}$$

La surface de l'une des électrodes circulaires d'aluminium de  $100 \mu\text{m}$  (rappel : dans le système de couche mince, les micro-électrodes ont été réalisés par technique *Lift-Off*) de diamètre est égale à la somme de  $N^* = 10^6$  sections circulaires de nanofils de  $100 \text{ nm}$  de diamètre (*Figure IV-32*).

La résistance  $r_s$  estimée sur un nanofil était de  $30 \text{ M}\Omega$ , ceci nous donne une résistance de contact globale sur les  $N^*$  nanofils :  $R_s^* = 30 \Omega$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur qu'on a obtenu par la mesure I-V sur la couche mince de ZnO :  $R_s = 88 \text{ M}\Omega$ .



(a) Couche mince sous l'électrode  
(Diamètre de l'électrode = 100  $\mu\text{m}$ )

(b)  $10^6$  Nanofils de 100 nm de diamètre.

*Figure IV-32. Vue en épaisseur de l'aire de contact équivalente entre une couche mince de ZnO (a) et  $N^*$  nanofils identiques de ZnO de 100 nm de diamètre (b).*

La différence entre ces résistances peut être expliquée par le fait que nous avons pris un modèle idéal en considérant une parfaite homogénéité des nanofils sous la même électrode ; or, en réalité, tous les nanofils ne participent pas effectivement à la mesure. Sur les images MEB, nous pouvons constater que certains nanofils sont inclinés et que tous les nanofils n'ont pas la même longueur. Ces observations nous imposent à supposer que la participation des nanofils à la mesure électrique ne peut être que partielle. Si l'on se fie aux résultats expérimentaux de  $R_s$  obtenus aussi bien par le système de nanofils que par le système de couche mince, nous pouvons dire que dans notre système, il y a presque un tiers de nanofils qui participent à la mesure électrique ( $30/88 \sim 0,34$ ). Ce chiffre est très encourageant pour les applications potentielles de ces nanofils telles que la génération de courant électrique ou encore la cellule solaire où les mesures de propriétés électriques sont indispensables.

De plus, la diminution de la résistance série de la jonction augmenterait l'efficacité du rendement piézoélectrique de ces nanofils, ceci en limitant les pertes d'énergie par effet Joule dans le circuit à travers cette résistance. En effet, sous une contrainte, le schéma électrique équivalent d'un de ces nanofils dans un circuit (*Figure IV 33*) sera donné par une capacité électrique ( $C_p$ ). Cette capacité est due à la génération de charges électriques par effet piézoélectrique, et à leur accumulation sous l'effet de la diode Schottky lorsqu'elle est bloquante. Cette capacité se met en parallèle avec la résistance intrinsèque du nanofils ( $R_i$ ), ces dernières sont montées en série avec la résistance de la jonction ( $R_j$ ).

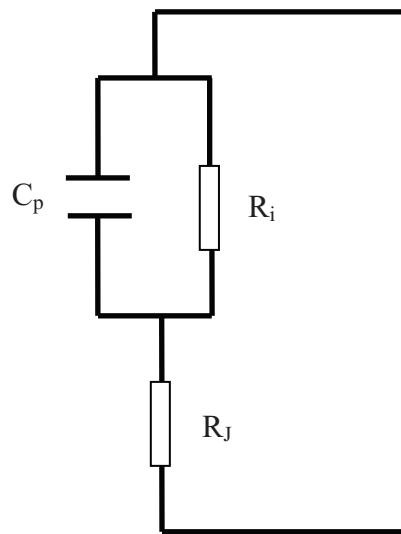


Figure IV-33. Schéma électrique équivalent d'un seul nanofil du réseau.

Nous pouvons diminuer la résistance  $R_J$  en faisant un recuit thermique sur notre système, ou en choisissant d'autres substrats qui constituent avec les nanofils de ZnO des jonctions Schottky ayant une faible valeur de résistance  $R_s$ .

- **La barrière Schottky  $\Phi$  :**

Nous obtenons des hauteurs de barrière Schottky quasi identique sur les deux systèmes étudiés (0,36 eV et 0,39 eV pour les couches minces et les nanofils de ZnO respectivement), ceci en dépit de l'hétérogénéité de l'interface nanofils ZnO-couche de nucléation de ZnO/Au.

D'autre part la valeur que nous mesurons sur la jonction ZnO électrodéposé /or est inférieure à celle obtenue avec différentes méthodes d'élaboration (Tableaux IV-2, IV-4). Cette différence aurait pour origine :

- L'accumulation de charge sur la surface du substrat (Au) lors des premiers instant de l'électrodéposition du ZnO. Ainsi après la formation de la jonction, une partie de ces charges est piégée dans cette interface, et cela se traduit par le renforcement des états d'interfaces qui contribuent à l'abaissement de la barrière potentielle Schottky selon l'hypothèse de Bardeen.

Méthode d'élaboration du ZnO	Méthode de déposition de l'or	Barrière Schottky $\Phi$ (eV)	Méthode de mesure
Epitaxie en phase liquide	Evaporation sous vide	0,50 [19]	I-V
CVT (Bulk)	Evaporation sous vide	0,65 [20]	C-V
Bulk	Evaporation thermique	0,71 [21]	Photo-réponse
CVD (Bulk)	Evaporation thermique	0,66 [22]	I-V et C-V
CVT (Bulk)	Faisceau à électrons	0,67 [23]	I-V
Nanofils de ZnO (Chimie aqueuse)	Evaporation thermique	0,70 [24]	I-V
<i>ZnO (nos travaux)</i>	<i>ZnO électrodéposé/Au</i>	<i>0,39</i>	I-V

Tableau IV-4. Valeurs de la barrière Schottky ZnO/Au.

- **Le facteur d'idéalité  $n$  :**

Nous avons obtenu, à partir de nos deux systèmes (couche mince et nanofils), des valeurs de l'ordre de 10 pour le facteur d'idéalité  $n$  ; cette valeur est très supérieure à la valeur unitaire attendue dans le cas d'une diode idéale. Ceci nous indique que des mécanismes de conduction électrique autres que l'émission thermoïonique régissent le transport électronique à travers l'interface ZnO électrodéposé/Au.

Certains mécanismes peuvent devenir non négligeables dans nos systèmes, tels que :

- L'effet tunnel activé thermiquement.
- L'effet tunnel assisté par les défauts structuraux.
- Recombinaison des paires électrons-trous.

Effectivement si on calcule  $E_{00}$  donnée par la relation (25) :



$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s m^*}}$$

en prenant les valeurs de :  $\epsilon_s = 8,56 \cdot 10^{-11}$  F/m [25] ,  $m^* = 0,24 m_0$  [26] et  $N_D = 8 \cdot 10^{-17}/m^3$ , on obtient  $E_{00} = 0,011$  eV.

Cette valeur est comparable à l'énergie thermique à température ambiante ( $T = 300$  K) qui vaut  $k_B T = 0,025$  eV. Ceci confirme que la contribution des autres modes de transports électroniques parcourant la jonction ZnO électrodéposé/Au devient non négligeable devant le transport thermoïonique, en accord avec la valeur élevée du facteur d'idéalité obtenue.

Par ailleurs, des valeurs élevées du facteur d'idéalité de l'ordre de 7,6 a été trouvé sur une jonction Schottky entre un nanofil de ZnO (élaboré par une méthode de chimie douce - hydrothermale) et une pointe d'AFM recouverte d'or ; les auteurs attribuent ceci à la présence des états d'interface entre le nanofil de ZnO et la pointe d'or, dont l'origine serait due à l'absorption des impuretés par la surface du ZnO [27].

#### IV-7. Conclusion

L'étude de la conductivité électrique nous a démontré que le ZnO électrodéposé est un semi-conducteur extrinsèque, cela étant dû aux lacunes d'oxygène et aux hydroxydes de zinc présent au sein de sa matrice cristalline.

Cette étude nous a aussi montré que la résistance série liée à la jonction Au/couche mince de ZnO à la même valeur à surface égale que celle de la jonction Au/nanofils de ZnO. Et il est possible sur un réseau de nanofils de ZnO tel que nous les concevons, de solliciter électriquement un nombre important de ces nanofils. Ainsi on arrive à solliciter environ un tiers des nanofils de notre système lors de la mesure électrique, ce qui est un rendement très encourageant, et prometteur pour l'étude et le développement des générateurs de courant électrique à base de nanofils de ZnO. Car actuellement, on arrive en ne sollicitant que seulement quelques pourcents des nanofils de ZnO à produire une puissance électrique de l'ordre de  $10^{-4}$  W/mm<sup>2</sup> [28].

Nos mesures nous ont conduit à l'obtention d'une hauteur de barrière Schottky, entre le ZnO électrodéposé et l'or, de 0,36 eV pour le système de nanofils et 0,39 eV pour le système de couche mince. Ces valeurs sont relativement basses par rapport à celle de la littérature qui est de l'ordre de 0,50-0,70 eV ; cela peut provenir de la méthode d'élaboration du ZnO. L'électrodéposition peut induire une accumulation de charges en surface du substrat (Au) lors de la croissance.

Les valeurs élevées du facteur d'idéalité  $n$  et du paramètre  $E_{00}$  que nous avons relevées, indiquent que le courant thermoionique n'est pas le seul mécanisme qui contribue au courant total traversant l'interface ZnO électrodéposé/Au, d'autres courants produits par d'autres mécanismes tels que le courant tunnel, la recombinaison des paires électrons- trous franchissent également cette interface.

#### **IV-8. Bibliographie**

- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide 5<sup>e</sup> édition*. Paris : Dunod Université, Bordas (1983)  
ISBN 2-04-010611-1.
- [2] Neil W. Aschcroft et N. David Mermin *Physique des solides* College Publishing(1976)  
ISBN 0-03-083993-9.
- [3]. W.J. Fan, X.B.Xia et al, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 013702.
- [4] W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26** (1938) 843.
- [5] S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, *Phys. Rev. Lett.* **22**, (1969) 1433.
- [6] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **71** (1947) 717.
- [7] S.M. Size, 'Physics of Semiconductor devices', Ed. John wiley & Sons, New York, 1981
- [8].H. Norde, *Journal of applied physics*, **50** (1979) 5052.
- [9] T.C. Lee, S. Fung, C.D. Bellin, H.L. Au. *Journal of applied physics*, **72** (1992)4739.
- [10] R. M. Cibilis, R. H. Buitrago, *Journal of applied physics*, **58** (1985) 1075.
- [11] Ozgur et al *Journal of applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [12] T.Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. Journal of Applied physics, Part 2*, **24**  
(1985) L781.
- [13] H. Sheng, N. W. Emanetogolu, S. Feng, and Y. Lu, *J. Electron. Mater.* **31** (2002) 811.
- [14] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, *Applied physics letters* **77** (2000)  
1647.
- [15] H. K. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong and I. Adesida, *journal of Applied  
Physics*, **94**, (2003) 4225.
- [16] Shokhovets, G. Gobsch, O. Ambacher, *Supperlattices and microstructures*, **39** (2005)  
299.

- [17] K. Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxyde métalliques ( $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$ ) synthétisés par voie électrochimique », Thèse Université Paris-Est, juillet 2008.
- [18] H. VonWenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2002) 79.
- [19] N. Ohachi, J. Tanaka, T. Ohgaki, H. Haneda, M. Ozawa, and T. Tsurumi, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 1529.
- [20] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, E. A. Kozhukova, V. I. Vdodin, K. Ip, Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Letter.* **83** (2003) 1575.
- [21] C. A. Mead, *Phys. Lett.* **18** (1965) 218.
- [22] R. C. Neville and C. A. Mead, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3795.
- [23] B. J. Koppa. R. F. Davis. And R. J. Nemannich, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 400.
- [24] P. Klason, O. Nur and M. Willander, *Nanotechnology* **19** (2008) 475202.
- [25] F.S. Mahmood, R.D. Gould, A.K. Hassan, H.M. Salih, *Thin Solid Films* **770** (1995) 376.
- [26] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan and G. Kido, *Physica B condensed matter*, **298** (2001) 472.
- [27] Ke Cheng, Gang Cheng, Shujie Wang, Linsong Li, Shuxi Dai, Xingtang Zhang, Bingsuo Zou and Zuliang Du, *New Journal of Physics* **9** (2007) 214.
- [28] X.D Wang, J.H Song, J.Liu and Z.L Wang *Science*, **316** (2007) 102-105



## Conclusion générale et perspective

Au cours de cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse électrochimique du ZnO, aussi bien sous forme de couche mince, micro- et nano-plots que sous forme de réseau libre de nanofils. L'influence de différents paramètres d'élaboration a été étudiée en détail dans l'objectif d'améliorer la qualité du dépôt, par exemple, la relation entre la morphologie des nanofils et la concentration des différents réactifs composant le bain électrolytique a été établie.

Deux méthodes d'élaboration électrochimique ont été ainsi exposées : la première utilise le  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme élément précurseur, et l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) remplissait ce rôle dans la deuxième méthode. Les micro- et nano-structuration des substrats ont été obtenues à l'aide des techniques de lithographie optique et de nanoimpression respectivement. Ensuite, nous avons réussi à démontrer la bonne maîtrise de la méthode *Template* en réalisant la synthèse électrochimique du ZnO dans les milieux confinés qui nous a permis d'obtenir des réseaux de micro- et nano-plots de ZnO à géométrie contrôlée.

L'étude par diffractométrie de rayons X (DRX) a montré que nos micro- et nano-plots, ainsi que les réseaux de nanofils de ZnO se cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (type Würtzite) et possèdent une direction préférentielle de la croissance : l'axe  $c$  de la structure cristalline. La caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé la structure de la croissance observée par DRX. Les observations en microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) ont révélé une excellente monocristallinité de nos nanofils avec une direction de croissance selon l'axe  $c$ .

L'étude en spectroscopie de photoluminescence (PL) des nanofils du ZnO nous a conduit à une valeur du gap de 3,32 eV. Elle a montré aussi l'existence des vacances en atomes d'oxygène pour la seconde méthode d'élaboration (réduction de  $\text{O}_2$ ), contrairement à la première méthode électrochimique (réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) où d'autres impuretés de type hydroxyde de zinc ont été détectées en plus.

L'analyse en spectroscopie Raman nous a permis de constater une quasi-absence de contrainte résiduelle dans les nanofils de ZnO électrodéposé, or, cette contrainte a été observée dans les couches minces de ZnO électrodéposé dans les travaux précédents de l'équipe de recherche.

Les propriétés électriques du ZnO sous forme de couche mince et de réseau de nanofils ont été étudiées, par des mesures courant-tension (I-V) à température ambiante dans la configuration métal/semi-conducteur/métal. Pour cela, une série de micro-électrodes en aluminium a été élaborée afin d'obtenir un contact ohmique sur l'électrode supérieure sachant que le contact Schottky est établi entre le ZnO et l'électrode inférieure Au.

La résistivité électrique du ZnO électrodéposé est comparable à celui élaboré par d'autres techniques. Cependant les jonctions Schottky réalisées par l'électrodéposition du ZnO sur l'or (substrat) sont assez différentes de celles obtenues avec ces deux matériaux par d'autres méthodes d'élaboration. Nous avons obtenu une hauteur de barrière Schottky nettement inférieure à celle de littérature. Ceci peut-être dû au phénomène de piégeage de charges à l'interface entre le substrat et le ZnO électrodéposé.

Une étude plus approfondie nous permettra de savoir si ces dernières sont piégées dans cette interface au début de la croissance du ZnO, ou si elles sont présentes dans le ZnO en son volume ou en sa surface durant la croissance. Par exemple, nous pouvons d'abord déposer une couche d'aluminium sur la surface du substrat et réaliser des micro-électrodes en Au sur la surface de l'échantillon. Une étude comparative entre ces nouvelles mesures et celles que nous avons réalisées, nous permettra d'élucider la question posée ci-dessus.

L'étude des propriétés électriques a aussi montré que nous arrivons à solliciter électriquement environ un tiers des nanofils, ce qui est très prometteur du point de vue des applications potentielles pour les dispositifs à base de nanofils de ZnO dans le domaine de la micro- et nanotechnologie, telles que la cellule photovoltaïque nanostructurée, le nano-générateur de courant électrique...

## Annexes

### A-I. Extraction des paramètres de la jonction Schottky

Nous présenterons dans cette section plus en détail l'extraction des paramètres de la jonction Schottky par la méthode systématique décrite dans le chapitre IV. Pour cela nous prenons en exemple les mesures obtenues lors d'un balayage de la tension électrique entre  $-1,5$  V et  $+1,5$  V, à température ambiante, sur une couche mince de ZnO (Echantillon E2, cf. chapitre IV).

On obtient ainsi une courbe du courant en fonction du potentiel (I-V) (Figure A-1).

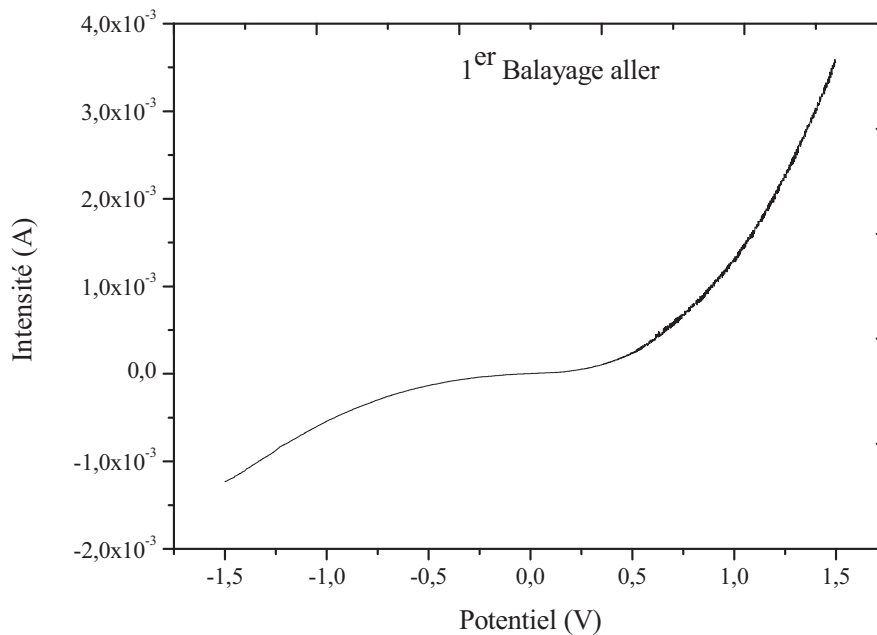


Figure A-1. Mesure I-V : un balayage aller de la tension sur une couche mince de ZnO.

On construit ensuite les différentes fonctions  $F(I)$  pour  $V_a = 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$  et  $1,1$  Volt tel que :  $F(I) = V(I) - V_a \ln(I)$  (Figure A-2)



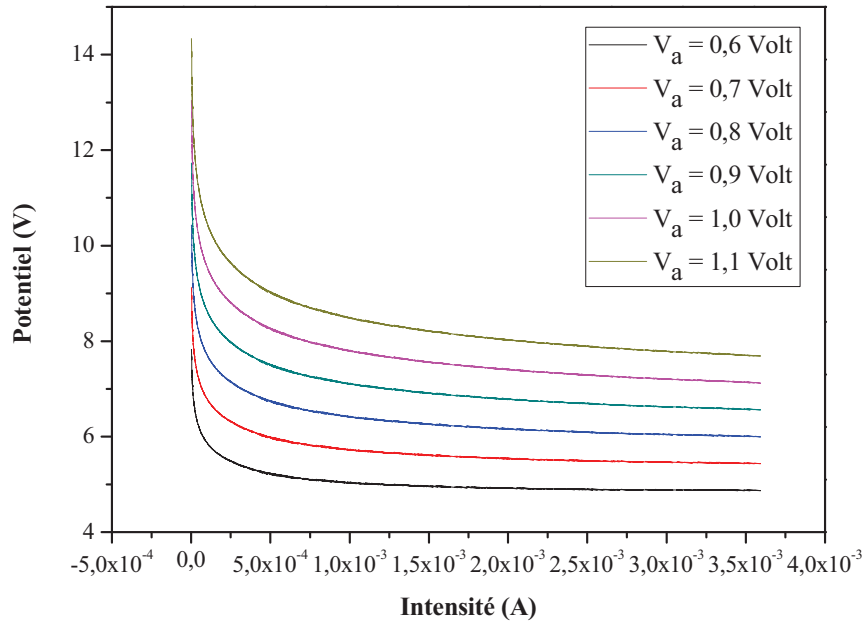


Figure A-2. Tracé de la fonction  $F(I)$  pour différentes valeurs de  $V_a$ .

L'effet de la résistance série dans notre cas commence à avoir de l'importance sur la caractéristique courant-tension à partir de la valeur de 0,6 V (Figure A-3), où le tracé logarithmique de l'intensité du courant en fonction de la tension s'écarte de la forme linéaire. Nous effectuons ainsi l'ajustement des différentes fonctions  $F(I)$  par la fonction  $F(I) = aI + b\ln(I) + c$  dans un intervalle de tension de polarisation allant de 0,6 à 1,5 Volt, afin d'extraire les valeurs les plus proches des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Ceci se fait à l'aide du logiciel informatique Origin ProLab, (Figure A-4, A-5 et A-6). Ensuite nous construisons le tableau

suivant où :  $I_{\min} = -\frac{b}{a}$

$V_a$ (Volt)	$a$	$b$	$c$	$I_{\min}$ (Ampère)
0,6	107,619	-0,338	2,596	0,003143
0,7	107,619	-0,438	2,596	0,004072
0,8	107,619	-0,538	2,596	0,005002
0,9	107,619	-0,638	2,596	0,005931
1,0	107,619	-0,738	2,596	0,006860
1,1	107,619	-0,838	2,596	0,007789

D'après la relation (31) la fonction  $F(I)$  ainsi que les différents paramètres  $a$ ,  $b$ , et  $c$  sont donnés par :

$$F(I) = aI + b\ln(I) + c$$

Avec :

- $a = R_s$
- $b = \frac{nk_bT}{q} - V_a$
- $c = -\frac{nk_bT}{q} \ln(I_s)$

Nous traçons  $I_{\min}$  en fonction de  $V_a$  (*Figure A-7*) dont l'expression analytique est donnée par (32) :

$$I_{\min} = \frac{1}{R_s} V_a - \frac{nk_bT}{qR_s}$$

L'ajustement linéaire de  $I_{\min} = F(V_a)$  nous permet ensuite de déterminer la valeur de la résistance série de la jonction  $R_s$  et du facteur d'idéalité  $n$ , qui valent dans ce cas :

- $R_s = 107,619 \Omega$ .
- $n = 10,46$ .

La barrière Schottky est déduite à partir de la valeur de  $c$ , en utilisant la relation (24) :

$$I_s = A^* T^2 S \exp\left(-\frac{q\Phi_{sb}}{k_B T}\right)$$

Où :

- La constante de Richardson du ZnO  $A^* = 32 \text{ A}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-2}$  [1].
- La surface de contact  $S = 7,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ .

On trouve ainsi  $\Phi_{sb} = 0,38 \text{ eV}$ .

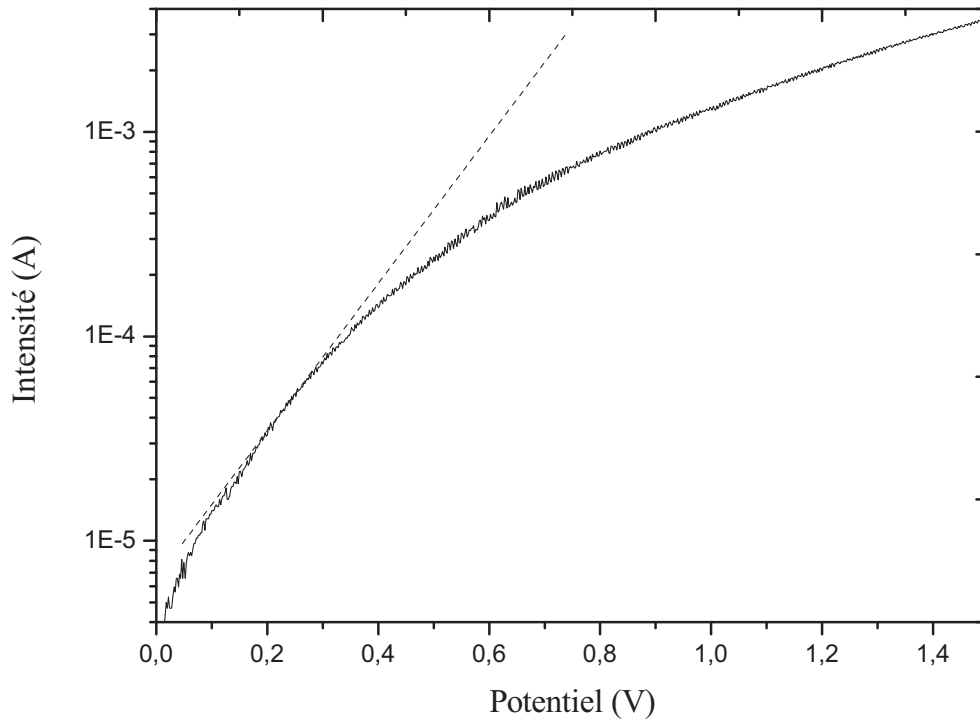


Figure A-3. Tracé  $\ln(I) = F(V)$  d'un balayage.

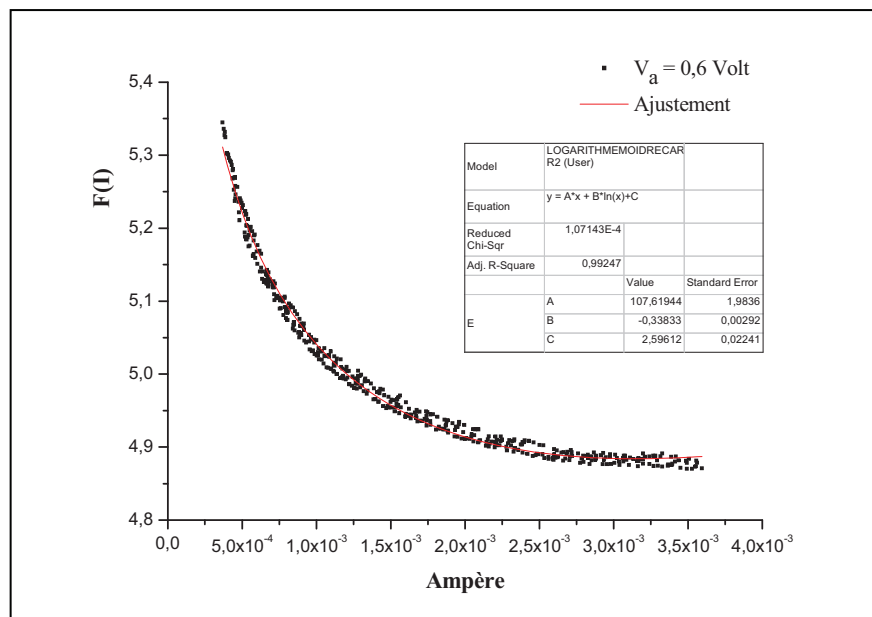


Figure A-4. Ajustement de  $F(I)$  par la fonction  $a I + b \ln I + c$  pour  $V_a = 0,6$  Volt.

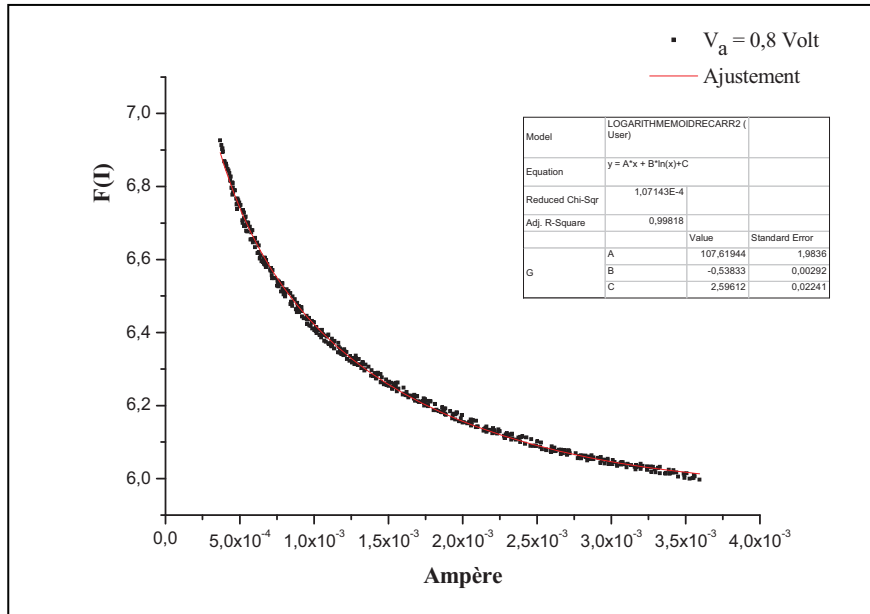


Figure A-5. Ajustement de  $F(I)$   $V_a = 0,8 \text{ Volt}$ .

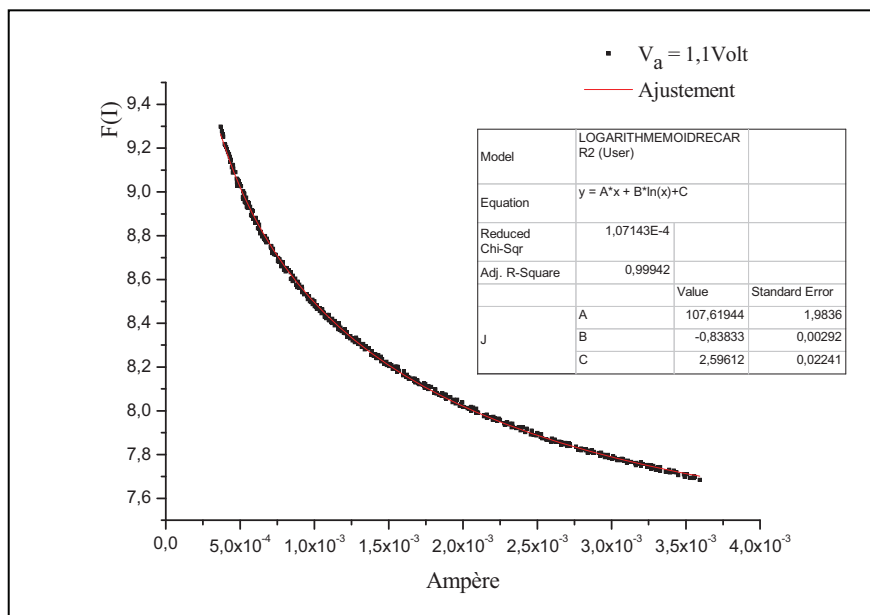


Figure A-6. Ajustement de  $F(I)$  pour  $V_a = 1,1 \text{ Volt}$ .

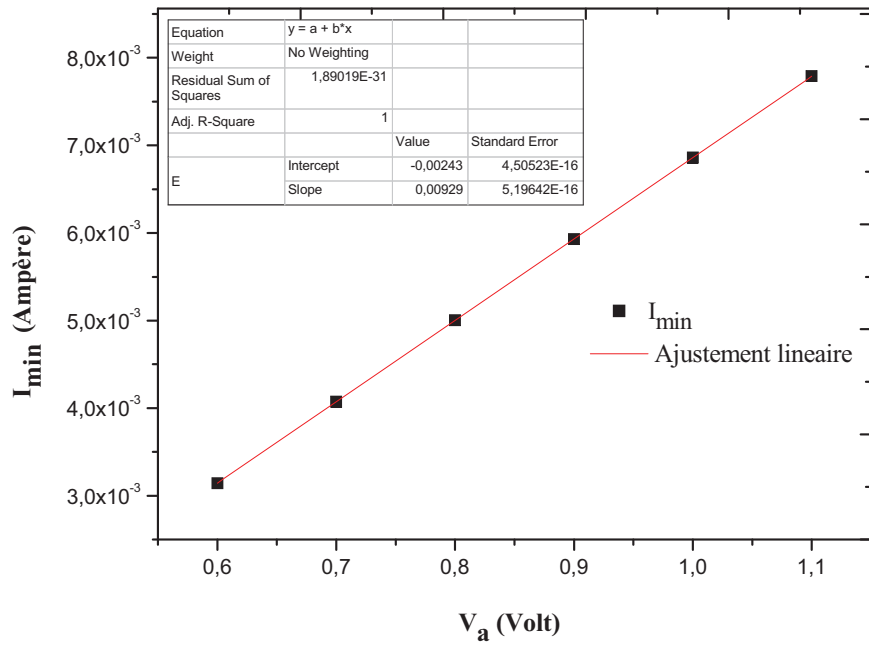


Figure A-7.  $I_{min}$  en fonction  $V_a$  expérimentale et son ajustement linéaire.

## **A-II. Propriété électrique du contact Ag / ZnO**

Nous avons aussi étudié le comportement électrique en régime continu DC du ZnO sous forme de couche mince et de réseau de nanofils électrodéposé sur des substrats de silicium doré (Si-*p* doré), avec le même montage et dans la même configuration que ceux étudiés dans le chapitre IV, mais cette fois-ci un réseau de microélectrode en argent a été évaporé sur la surface supérieur du ZnO.

La plupart des travaux de la littérature ont montré que le contact électrique entre l'argent et le ZnO est Schottky [2]. Cependant, d'après la référence [3] le contact entre Ag/ZnO est considéré comme étant ohmique. C'est la raison pour laquelle notre première série de mesures électriques a été réalisée sous la configuration Ag/ZnO/Au, ceci est pour les couches minces, les micro- et nano-plots.

### **A-II-1.Contact Ag / couche mince de ZnO**

On a élaboré par électrodéposition trois couches minces (E1, E2, E3) de ZnO sur des substrats doré (Si-*p*/Au) avec un temps de dépôt de une heure, en suivant le procédé décrit dans le chapitre III.

On a déposé ensuite un réseau de micro-électrodes d'argent à travers d'une grille de TEM (électrode en forme de carrée de  $64 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$  de superficie). L'épaisseur des micro-électrodes était de 250 nm sur l'échantillon E1, et 750 nm sur E2 et E3.

Les mesures I-V enregistrées sur les trois échantillons étaient semblables (*Figure A-8*). La caractéristique courant-tension présentait un comportement qui ressemble à celle d'une diode, mais le courant maximum enregistré (en  $\mu\text{A}$ ) était inférieur de trois ordres de grandeur à celui obtenu sur des couches minces de ZnO dans le système Al/ZnO/Au (en mA, cf *Chapitre IV*). Cette faible valeur du courant s'explique par le fait que l'argent établit une jonction Schottky avec le ZnO électrodéposé, qui se rajoute à celle située entre le substrat d'or et la couche mince de ZnO, et ainsi, on se retrouve dans une situation de deux diodes inversées montées en série. D'autre par la non symétrie des courbes I-V résulte de celle des deux diodes, autrement dit la diode Ag/ZnO et la diode ZnO/Au ne sont pas identiques d'un point de vue électrique.

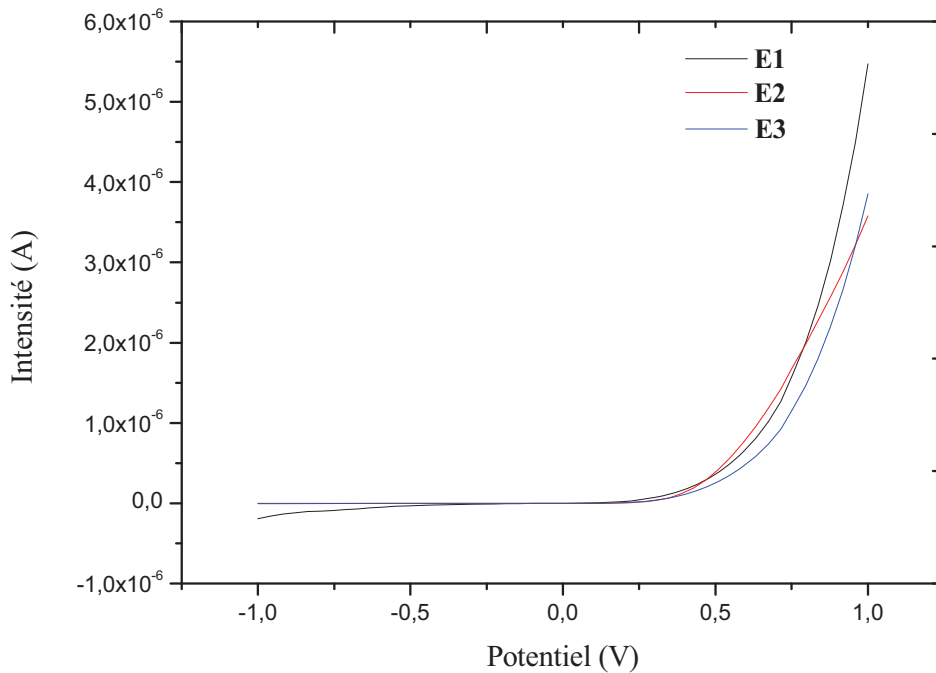


Figure A-8. Mesure I-V : un balayage allé de la tension sur trois couches minces de ZnO (E1, E2, et E3) entre  $-1,0$  Volt et  $+1,0$  Volt.

### A-II-2.Contact Ag / nanofils de ZnO

Les propriétés électriques ont été aussi étudiées sur les réseaux de nanofils de ZnO sous la configuration Ag/ZnO/Au. L'élaboration d'échantillon et la procédure de mesure sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre IV. Les micro-électrodes en argent Ag ont été évaporées à travers une de TEM, chacune de ces micro-électrodes est sous forme de carrée de  $64 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$  de superficie.

La figure A-9 montre les mesures I-V réalisées sur trois micro-électrodes entre  $V = -1,5$  Volt et  $+1,5$  Volt. Ces courbes montrent une allure qui ressemble à un comportement d'une diode, mais avec une valeur de la tension de seuil très importante : de l'ordre du volt, or une simple jonction Schottky possède une tension de seuil se situant entre les valeurs de  $0,15$  Volt et  $0,45$  Volt.

On note aussi une valeur très élevée du courant en régime direct, qui est beaucoup plus importante à celle obtenue sur les trois couches minces précédentes. Nous pouvons attribuer cela à un effet d'amplification (effet transistor), car en réalité les nanofils se touchent entre eux et les différents points de contact remplissent ainsi le rôle de la base du transistor. Ceci

dit, nous n'écartons pas l'existence d'autres effets non linéaire étant donné la complexité du système considéré.

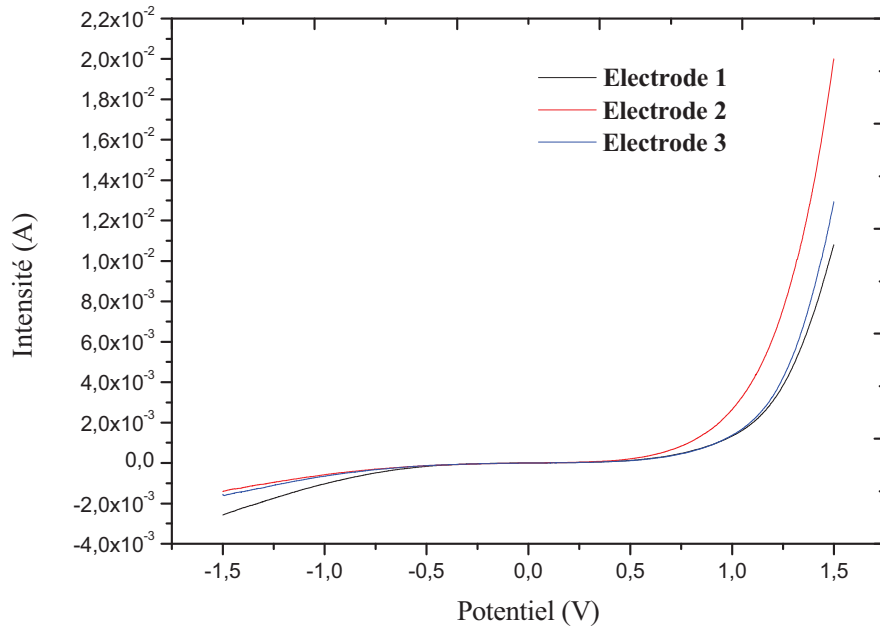


Figure A-9. Mesure I-V : un balayage allé de la tension sur trois micro-électrodes du réseau de nanofils entre -1,5 Volt et 1,5 Volt.

L'interprétation de ces mesures est très compliquée. Ceci montre l'importance du choix du type du métal constituant les électrodes dans le cadre de l'étude des propriétés électriques du ZnO et plus généralement des matériaux semi-conducteurs. Pour cette raison nous avons étudié par la suite des systèmes électriques simples, où nous avons utilisé l'aluminium à la place de l'argent afin d'établir un contact électrique ohmique.



### ***A-II-3. Bibliographie***

- [1] *H. VonWenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 84 (2002) 79.*
- [2] *Ozgur et al., Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301*
- [3] *X.D Wang, J.H Song, J.Liu and Z.L Wang Science, 316 (2007) 102-105*



## Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large gap direct (3,37 eV) qui possède de nombreuses propriétés intéressantes (piézoélectrique, optique, catalytique, chimique...). Un large champ d'applications fait de lui l'un des matériaux les plus étudiés de la dernière décennie, notamment sous forme nanostructurée.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la synthèse par électrochimie de couches minces, de micro- et nano-plots, ainsi que de nanofils de ZnO. Deux méthodes ont été utilisées : la première, dite *Template*, consiste en la fabrication de micro- et nanopores ordonnés en réseau par diverses techniques de lithographie, dans lesquels a lieu la croissance du ZnO ; la seconde consiste en la croissance libre de réseau de nanofils.

Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques du ZnO ainsi élaboré ont été réalisées par diffractométrie de rayons-X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie Raman, spectroscopie UV et photoluminescence (PL).

Les propriétés électriques des couches minces et des réseaux de nanofils de ZnO ont été étudiées par des mesures « courant tension » (I-V) à température ambiante dans la configuration métal/semi-conducteur/métal à l'aide d'un réseau de micro-électrodes métalliques déposé en surface du ZnO. Cette étude permet de déterminer qualitativement la conductivité électrique du ZnO et les différents paramètres de la jonction Schottky entre le ZnO et le substrat doré. Celle-ci est fondamentale et indispensable pour la réalisation d'un dispositif de récupération d'énergie tel que le nanogénérateur de courant piézoélectrique à base de nanofils de ZnO.

**Mots clés :** *ZnO, électrodéposition, nanoimpression, microstructures, nanofils, Jonction Schottky*

## Abstract

Zinc oxide (ZnO) is direct wide band gap semiconductor (3.37 eV) with many interesting properties (piezoelectric, optical, catalytic, chemical ...). A wide range of applications makes it one of the most studied materials in the past decade, particularly when elaborated as nanostructures.

In this work, we focus on electrochemical synthesis of ZnO thin films, micro- and nano-pillars as well as nanowires. Two methods were used: the first, called "Template", consists of growing ZnO into organized arrays of micro- and nanopores made by lithographic methods; the second consists of the free growth of nanowires array.

The morphological and optical characterizations of the obtained ZnO were carried out using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and UV spectroscopy, and photoluminescence (PL).

Electrical properties of the electrodeposited ZnO (thin films and nanowire networks) were studied using I-V measurements at room temperature in metal/semiconductor/metal configuration, by the use of an array of metallic micro-electrodes deposited on the surface of ZnO. This allows determining qualitatively the electrical conductivity of ZnO and the different parameters of the Schottky junction between ZnO and the substrate (Au). This study is necessary for future applications based on ZnO nanowires array such as the solar cell and the piezoelectric nanogenerator.

**Key words:** *ZnO; Electrodeposition; Nanoimprint; Microstructures; Nanowires; Schottky Junction*