Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques

Hélène Serier

▶ **To cite this version:**

Hélène Serier. Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : . tel-00453822

HAL Id: tel-00453822
https://theses.hal.science/tel-00453822

Submitted on 5 Feb 2010

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3845

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hélène SERIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Autour des fluorures et oxydes de zinc : propriétés opto-électroniques et magnéto-électroniques

---

Soutenue le : 2 octobre 2009

Après avis de :

Mr. M. DRILLON	Directeur de Recherche - ICPMS, Strasbourg	Rapporteur
Mr. P. TAILHADES	Directeur de Recherche - CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mr. C. DELMAS	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Président
Mr. M. POUCHARD	Professeur Émérite - Bordeaux I	Examinateur
Mr. P. BORDET	Directeur de Recherche - Institut Néel, Grenoble	Examinateur
Mr. M. JANSEN	Professeur - Institut Max Planck, Stuttgart	Examinateur
Mr. A. DEMOURGUES	Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Mr. M. GAUDON	Maître de Conférence - Bordeaux I	Co-directeur de thèse

Membres invités :

Mr. A. TRESSAUD	Directeur de Recherche Émérite - ICMCB, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Mr. O. TOULEMONDE	Maître de Conférence - Bordeaux I	

-2009-

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe 5, Matériaux fonctionnalisés : Fluor, Hybrides et Nanoparticules. A cet égard, je remercie Monsieur Claude Delmas pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et d'avoir accepter de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Marc Drillon et Monsieur Philippe Tailhades d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également Messieurs Pierre Bordet, Michel Pouchard et Olivier Toulemonde d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Un merci particulier au professeur Martin Jansen qui m'a fait la gentillesse de venir à ma soutenance de thèse avant de travailler prochainement avec moi lors de mon séjour à l'Institut Max Planck de Stuttgart.

Un grand merci à Manuel Gaudon, directeur principal de cette thèse, pour m'avoir guidée tout au long de ces trois ans. Je le remercie aussi pour toutes les petites mésaventures quotidiennes qui ont pu lui arriver et qui ont égayé mes journées.

Je remercie également Alain Demourgues, directeur de thèse et surtout initiateur du sujet (mais je ne lui en veux pas), pour ses qualités humaines et surtout pour sa réactivité scientifique, qui quelquefois conduit à des idées farfelues. Je le remercie également de m'avoir permis d'assister à son HDR car après en avoir beucoup entendu parlé, je n'y croyais plus !!

Je ne peux pas oublier mon dernier directeur de thèse Alain Tressaud, dit le Chef. Je le remercie pour les diverses discussions que nous avons vu et je le félicite de ne pas être sorti trop affecté par ces trois années en ma présence. Je le remercie surtout de ne m'avoir jamais amenée avec lui dans ses déplacements car sinon je n'aurais pas fini ma thèse dans les temps. Je le remercie aussi de m'avoir toujours conté ses séjours et ses voyages en business class et de m'avoir très souvent rapporté un cadeau.

J'aimerais aussi remercier les différentes personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer : Oliver Toulemonde pour les DMS, Dominique Bernard pour la modélisation, Michel Ménétrier et l'équipe de Christophe Legein du Laboratoire des Oxydes et Fluorures du Mans pour les analyses RMN, Antoine Villesuzanne pour les calculs de DFT.

Je ne peux pas oublier les différentes personnes du groupe 5 qui ont rendu ces trois années de thèse fantastiques. Il y a bien sûr mon collègue de bureau Etienne Durand qui, en plus de ses qualités de "fluorateur", possède des qualités footballistiques hors du commun (passement de jambes sans ballon...) et d'immenses qualités humaines. Il y a ensuite Majimix, le roi du jeu de mots "pourrix" mais aussi le roi de la microscopie que je remercie pour sa bonne humeur et pour ses conseils avisés. Je remercie également Maman Emilie, qui oublie une chose sur deux, Romain et son rire, Penini qui gère, mon pote Dambour qui s'est expatrié à Chicago et le petit Jéjé.

Je remercie (ou pas) Stéphane Toulin et Fabien Palencia qui m'ont fait découvrir le logiciel Lyx, logiciel qui m'a permis de rédiger un manuscrit "beau à regarder" même si je me suis souvent arrachée les cheveux plus d'une fois (Ah, les joies de Lyx !!). Je remercie également tous les gens avec qui j'ai pu discuter au long de ces trois années (et ça représente beaucoup de monde) et surtout le groupe des ITA avec qui j'ai passé de bons moments.

Un grand merci aussi aux deux services collectifs que j'ai beaucoup utilisés : le service RX avec Stan Pechev et Eric Lebraud et le service optique avec François Guillen et son jeune disciple Alexandre Fargues.

Et pour finir, je voudrais remercier mon futur mari Loïc pour son soutien inconditionnel et qui a accepté de me laisser partir une année en Allemagne pour poursuivre ma carrière en recherche.

Table des matières

Introduction générale **1**

I Introduction bibliographique **3**

I.1. Les matériaux absorbeurs/réflecteurs dans le domaine IR 5

I.1.1. La propagation de la lumière dans un milieu matériel 5

a) Les différents phénomènes optiques 5

b) L'influence de l'aspect géométrique sur la couleur 5

c) La couleur intrinsèque ou couleur de volume 7

d) La couleur de surface 8

I.1.2. L'application : vitrage à isolation thermique 10

a) La problématique du sujet 10

b) Les caractéristiques optiques d'un matériau anti-IR 11

c) Mise en forme d'un absorbeur/réflecteur IR 13

I.1.3. Les matériaux présentant des propriétés d'absorption/réflexion IR 14

a) Les métaux 14

b) Les semi-conducteurs dopés 15

c) Le cas particulier de ZnO 19

d) Le cas particulier des fluorures dopés 20

I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ou DMS 21

I.2.1. Introduction à la spintronique et problématique 21

I.2.2. Les matériaux aux propriétés DMS 23

a) Les interactions magnétiques dans les DMS 23

b) Les différents DMS 24

c) Le cas particulier de ZnO 25

I.3. Les enjeux de la thèse 26

I.3.1. Matériaux absorbeurs/réflecteurs IR 26

a) Les caractéristiques optiques d'une laque 26

b) Les matériaux choisis pour l'étude 27

I.3.2. Matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués 32

II Etude du dopage aliovalent (Al^{3+},Ga^{3+}) de l'oxyde de zinc 35

II.1. Synthèse et caractérisation des poudres 39

II.1.1. La voie Pechini 39

II.1.2. Données cristallographiques de ZnO 40

II.2. Les propriétés intrinsèques de ZnO 41

II.2.1. Les différents échantillons préparés 41

II.2.2. Les propriétés optiques de ZnO 41

II.2.3. Étude structurale de ZnO 44

II.2.4. Évolution du potentiel zêta avec l'atmosphère 46

II.2.5. Conclusions 49

II.3. Effet du dopage par Al^{3+} ou Ga^{3+} de ZnO 50

II.3.1. Étude des poudres obtenues par voie solide 50

a) Préparation des pastilles 50

b) Corrélation entre propriétés opto-électroniques et structure 52

c) Conclusions 55

II.3.2. Caractérisation des poudres obtenues par Pechini sous air 56

a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al 56

b) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Ga 62

c) Effet du dopage aliovalent sur les propriétés optiques 66

d) Conclusions 69

II.3.3. Caractérisation des phases obtenues par voie Pechini sous faible P_{O_2} 70

a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al 70

b) Les propriétés optiques 76

c) Conclusions 76

II.4. Conclusions générales 77

III Etude du dopage aliovalent (Al^{3+}) du fluorure de zinc partiellement hydroxylé 79

III.1. Synthèse de ZnF_2 par précipitation en solution 82

III.1.1. Données cristallographiques de ZnF_2 82

III.1.2. Phases obtenues à pH $<$ 6 83

III.1.3. Phases obtenues à 6 $\leq$ pH $<$ 8 84

a) Détermination du taux de fluor 85

b) Étude structurale 86

c) Caractérisation par RMN des noyaux ^{19}F 93

d) Fluoration par voie gaz des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ 94

III.1.4. Conclusions . . . 95
III.2. Synthèse et caractérisation de ZnF_2 dopé Al^{3+} . . . 96
III.2.1. Synthèse par voie solide . . . 96
III.2.2. Synthèse par fluoration par voie gaz . . . 97
III.2.3. Synthèse par voie liquide . . . 99
III.2.4. Conclusions . . . 102
III.3. Conclusions générales . . . 102

IV Propriétés magnéto-électroniques des oxydes ZnO co-dopés Co/Al ou Ga 103
IV.1. Synthèse et caractérisation des phases ZnO : Co . . . 107
IV.2. Les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co . . . 108
IV.2.1. Effet du taux de cobalt . . . 108
IV.2.2. Effet de la température . . . 110
IV.2.3. Effet du nombre de porteurs . . . 111
a) Effet des conditions de synthèse . . . 112
b) Effet du dopage . . . 114
IV.2.4. Conclusions . . . 117
IV.3. Simulation des courbes d'aimantation . . . 117
IV.3.1. Présentation de l'étude . . . 117
IV.3.2. Résultats de la simulation . . . 120
IV.3.3. Conclusions . . . 122
IV.4. Conclusions générales . . . 123

Conclusion générale 125

Annexes 127

A La diffraction des rayons X 127
A.1. Principe général . . . 127
A.2. Affinement Le Bail . . . 128
A.2.1. Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF . . . 128
A.2.2. Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF . . . 129
A.3. Affinement Rietveld . . . 129

B La résonance magnétique nucléaire 131
B.1. L'effet Zeeman . . . 131
B.2. Les perturbations de l'effet Zeeman . . . 132
B.2.1. L'interaction de déplacement chimique . . . 132
B.2.2. L'interaction quadripolaire . . . 134

B.3. Acquisition des spectres RMN 135
B.3.1. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) 135
B.3.2. SATRAS (SAtellite TRAnsition Spectroscopy) 136
B.3.3. Conditions expérimentales 136

C Le magnétomètre à SQUID 139

D Mesures opto-électroniques 141
D.1. Mesures électriques 141
D.2. Mesures optiques 142

E Mesures du potentiel zêta 143

Introduction générale

Le rayonnement du soleil qui parvient à la surface de la terre est composé de rayons ultra-violets (UV), visibles et infrarouges (IR). Si la protection contre les rayons UV, provoquant des lésions de la peau, fait partie du quotidien, on ne peut pas en dire autant des rayons IR. Moins énergétiques, ils correspondent néanmoins à 50% de l'énergie solaire totale et sont responsables de l'élévation de la température dans les voitures, les bâtiments... par transmission à travers les vitrages. Cette élévation de température conduit à une utilisation excessive des climatisations et à une sur-consommation des véhicules. Par contraste, la transparence des vitrages aux rayons IR provoque de fortes déperditions de chaleur des bâtiments chauffés. Dans un souci de développement durable, il semble nécessaire d'élaborer de nouveaux "vitrages intelligents" permettant de limiter la transmission des rayons IR, tout en conservant une bonne transparence.

Il existe déjà des composés répondant au cahier des charges : les oxydes transparents conducteurs (TCO). Malgré leurs caractéristiques idéales pour l'application visée, leur mise en oeuvre sous forme de films minces reste toutefois compliquée, trop coûteuse pour des applications à grande échelle et inadaptée pour les vitrages d'une automobile (problème de résistance mécanique et de résistance à l'humidité...). Ainsi, dans le bâtiment, ce sont des films métalliques qui sont apposés au vitrage. Le problème majeur de ces films provient de la diminution considérable de la transparence dans le visible qu'ils génèrent. L'alternative serait d'utiliser des peintures transparentes ou des films adhésifs plastiques dans lesquels serait dispersé un matériau, tel un TCO, présentant les propriétés escomptées. Cependant l'utilisation d'un tel système n'est avantageuse que si la transparence de la peinture est de bonne qualité. Pour ce faire, le matériau dispersé doit présenter un indice de réfraction très proche de celui du milieu dispersant (1,3-1,5).

L'oxyde de zinc est un matériau bien connu qui offre un large panel de propriétés dont celle d'oxyde transparent conducteur lorsqu'il est dopé de manière aliovalente. Cependant son fort indice de réfraction (n = 2) ne permet pas son utilisation dans une peinture. L'abaissement de l'indice de réfraction peut être possible si l'on passe de l'oxyde vers le fluorure ZnF_2 d'indice de réfraction égal à 1,6 avec une structure de bandes plutôt favorable, comme nous le montrerons dans le chapitre I. Il nous est apparu intéressant de travailler sur le dopage aliovalent du fluorure de zinc comme potentiel fluorure transparent conducteur et de comparer ses propriétés à celle de l'oxyde ZnO, étudié ici comme composé de référence.

Par ailleurs, nos recherches nous ont conduit à explorer une autre application de l'oxyde ZnO : la spintronique, domaine très actuel qui correspond à l'électronique de spin. Alors que la miniaturisation des dispositifs électroniques classiques atteint ses limites technologiques, ce nouveau domaine constitue une alternative pour augmenter les capacités de stockage de l'information. Les recherches ont alors abouti à la découverte des semi-conducteurs magnétiques dilués ou DMS (*Diluted Magnetic Semiconductors*). Par définition, les DMS sont des matériaux semi-conducteurs non magnétiques faiblement dopés par une entité magnétique et présentant un comportement ferromagnétique dont l'origine n'est pas bien comprise. Des calculs théoriques ont montré que l'oxyde ZnO était une matrice potentiellement intéressante pour ce genre d'applications. De plus, certains modèles considèrent que le ferromagnétisme est induit par la présence de porteurs libres. Ainsi, nous avons jugé intéressant de combiner le dopage aliovalent de l'oxyde ZnO, précédemment étudié afin de générer de l'absorption NIR par la création de porteurs libres, avec un dopage magnétique par le cobalt et de dégager de nouvelles pistes de réflexion autour d'une thématique soumise à de nombreuses controverses.

Le premier chapitre sera divisé en deux parties. La première partie sera consacrée à la présentation de généralités sur les propriétés optiques des matériaux. Nous discuterons des matériaux susceptibles d'être utilisés dans une application de vitrage intelligent. Plus en détails, un état de l'art sur l'oxyde de zinc dopé par l'aluminium et le gallium et sur certains fluorures conducteurs sera présenté. La seconde partie portera sur les DMS, les enjeux des ces matériaux et les différents mécanismes à l'origine des propriétés magnétiques. Un bref aperçu de la diversité des résultats reportés sur les compositions ZnO : Co sera également présenté.

Le second chapitre sera dédié au dopage aliovalent (Al^{3+} et Ga^{3+}) de l'oxyde ZnO. Dans un domaine où la science des matériaux est prépondérante, nous proposerons une approche plus fondamentale, basée sur la chimie du solide, pour caractériser nos matériaux sous forme de poudres. Après avoir déterminé de manière précise les limites de solubilité des deux dopants pour différentes conditions de synthèse, une corrélation entre la structure et les propriétés d'absorption NIR, évaluées par spectrométrie de réflexion diffuse, sera réalisée.

Le troisième chapitre sera totalement consacré à la synthèse du fluorure ZnF_2 dopé par l'aluminium. Les différentes techniques de synthèse mises en oeuvre seront présentées, le suivi du dopage étant réalisé par plusieurs techniques de caractérisation structurales.

Dans la dernière partie de ce travail, nous discuterons des propriétés magnétiques obtenues pour les phases ZnO : Co avec ou non un co-dopage par l'aluminium ou le gallium. A partir des compétences acquises dans le chapitre II sur le suivi du nombre des porteurs libres, nous avons pu étudier l'influence sur les propriétés magnétiques du taux de cobalt, de la température, du nombre de porteurs libres et de la taille des grains. De plus, une simulation mathématique des courbes d'aimantation a été réalisée conduisant à une nouvelle approche de ces composés.

Chapitre I

Introduction bibliographique

I.1. Les matériaux absorbeurs/réflecteurs dans le domaine IR 5

I.1.1. La propagation de la lumière dans un milieu matériel 5

a) Les différents phénomènes optiques 5

b) L'influence de l'aspect géométrique sur la couleur 5

c) La couleur intrinsèque ou couleur de volume 7

d) La couleur de surface 8

I.1.2. L'application : vitrage à isolation thermique 10

a) La problématique du sujet 10

b) Les caractéristiques optiques d'un matériau anti-IR 11

c) Mise en forme d'un absorbeur/réflecteur IR 13

I.1.3. Les matériaux présentant des propriétés d'absorption/réflexion IR 14

a) Les métaux 14

b) Les semi-conducteurs dopés 15

c) Le cas particulier de ZnO 19

d) Le cas particulier des fluorures dopés 20

I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ou DMS 21

I.2.1. Introduction à la spintronique et problématique 21

I.2.2. Les matériaux aux propriétés DMS 23

a) Les interactions magnétiques dans les DMS 23

b) Les différents DMS 24

c) Le cas particulier de ZnO 25

I.3. Les enjeux de la thèse 26

I.3.1. Matériaux absorbeurs/réflecteurs IR 26

a) Les caractéristiques optiques d'une laque 26

b) Les matériaux choisis pour l'étude 27

I.3.2. Matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués 32

I.1. Les matériaux absorbeurs/réflecteurs dans le domaine IR

I.1.1. La propagation de la lumière dans un milieu matériel

a) Les différents phénomènes optiques

Un matériau apparaît coloré, blanc, opaque, translucide, transparent, brillant, mat... selon les différentes interactions rayonnement-matière mises en jeu (fig. I.1) [1]. Tout d'abord, lorsque le rayonnement arrive à la surface du matériau, une partie de la lumière est réfléchie à l'interface air/matériau. Si la lumière pénètre dans le matériau et en l'absence d'émission radiative ou non radiative, la lumière est soit diffusée soit absorbée. Si une partie du faisceau incident traverse toute l'épaisseur du matériau, celui-ci est qualifié de translucide (partiellement transparent). Dans le cas particulier où la lumière absorbée est réémise par le matériau de manière radiative, mais à plus faible énergie, on parle de luminescence. D'un point de vue énergétique et en considérant un matériau non luminescent, l'intensité lumineuse incidente est égale à la somme des intensités réfléchies, absorbées, diffusées et transmises.

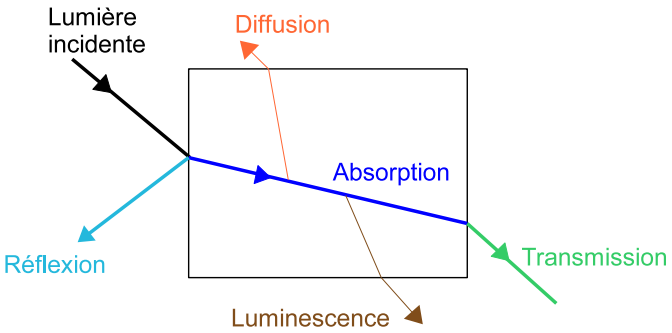

FIGURE *I.1* – *Les différents phénomènes optiques apparaissant lors de l'interaction entre la lumière et un matériau.*

Au delà de l'aspect chimique, la couleur d'un matériau peut également être liée à des aspects de volume ou de surface, mais aussi à des aspects géométriques.

b) L'influence de l'aspect géométrique sur la couleur

La diffusion de la lumière par un objet dépend principalement de la morphologie de celui-ci (taille, forme et rugosité). Ainsi, un matériau pulvérulent n'aura pas le même aspect visuel qu'un matériau massif. Dans le cas de la silice SiO_2, la poudre blanche devient transparente quand elle est sous forme massive, la différence provenant du nombre d'interfaces air/matériau.

Une équation mathématique (eq. I.1) relie l'intensité lumineuse diffusée aux indices de réfraction du centre diffuseur (n) et du milieu (n_0), à la longueur d'onde incidente et à une fonction f(R), appelée facteur de forme, tenant compte de la géométrie de l'objet [2]. Il est à noter que,

pour des objets largement plus grands que la longueur d'onde incidente, la diffusion sera négligeable et le phénomène d'absorption (couleur intrinsèque) sera majoritaire.

$$I_{diff} = I_0 \left(\frac{2\pi}{\lambda n_0} \right)^4 (n^2 - n_0^2)^2 f(R) \tag{I.1}$$

Les phénomènes de réflexion et de transmission peuvent être considérés comme des cas particuliers de diffusion, respectivement diffusion vers l'arrière et vers l'avant.

En réflexion (diffusion arrière), dans la majorité des cas, l'apparence visuelle d'un matériau massif est dominée par l'état de surface du matériau. Si la surface est lisse, la réflexion spéculaire est majoritaire et, dans le cas d'une surface rugueuse, la réflexion est diffuse. La réflexion diffuse augmentera avec la rugosité de la surface et constituera la totalité de la réflexion d'un matériau pulvérulent. L'aspect miroir d'une surface provient en revanche de la réflexion spéculaire sur celle-ci.

En transmission, la diffusion est due à la présence de petites inclusions, impuretés ou inhomogénéités introduites délibérément ou non, au sein du matériau. Même si la matrice est non absorbante, l'ajout de ces centres diffuseurs opacifie le matériau. En raison d'un nombre élevé d'interfaces, un matériau pulvérulent sera opaque à partir de faibles épaisseurs.

Les phénomènes de diffusion sont à l'origine de la couleur orangée du soleil couchant ainsi que de la couleur bleue du ciel. Le champ électromagnétique qui compose la lumière induit des dipôles moléculaires qui réémettent l'énergie lumineuse dans toutes les directions : c'est la diffusion Rayleigh. En effet, tout mouvement de charges positives par rapport à des charges négatives crée un dipôle électrique susceptible d'absorber le rayonnement électromagnétique à la fréquence de ce mouvement. Ainsi, les molécules présentant un moment dipolaire électrique (H_2O, NO, CO_2, CO...) et une taille inférieure à 100 nm vont, selon l'équation précédente (eq. I.1), diffuser préférentiellement les rayons du visible de faibles longueurs d'onde (violet-bleu). Lorsque l'on regarde le ciel (réflexion), seuls les rayons diffusés nous atteignent, d'où la couleur bleue du ciel. Par ailleurs, quand un observateur regarde directement le soleil (transmission), il ne perçoit que les rayons non diffusés c'est-à-dire la lumière blanche du soleil amputée de sa composante bleue, d'où la couleur jaune du soleil. Lorsque le soleil est couchant, l'épaisseur d'atmosphère traversée est plus importante. Ainsi, toutes les "couleurs" du soleil sont beaucoup plus diffusées, seuls les rayons rouges-orangés nous parviennent directement. La position géographique de l'observateur influe donc beaucoup sur l'aspect visuel de l'objet.

c) La couleur intrinsèque ou couleur de volume

La couleur intrinsèque, d'origine chimique, est liée à une transition électronique, provoquant l'absorption, au sein du matériau, d'une partie du spectre du visible (400-800 nm). L'énergie absorbée dépendra de la composition chimique du matériau ainsi que de sa structure cristalline. Les longueurs d'onde non absorbées sont, quant à elles, transmises à travers le matériau. Les transitions électroniques responsables de l'absorption photonique peuvent être intra-atomiques (saut d'électrons d'un niveau atomique profond vers un niveau moins profond) ou inter-atomiques (transfert de charge d'un élément vers un autre élément du solide).

Pour expliquer le phénomène de coloration par absorption des matériaux à transfert de charge, le modèle de bandes électroniques est le plus adapté. Dans ce modèle, on considère que les électrons occupent des niveaux d'énergie discrétisés (énergie quantifiée) et qu'il faut, pour passer d'un niveau de plus faible énergie à un niveau d'énergie supérieure, absorber un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Dans un solide, du fait d'un grand nombre d'électrons, les niveaux énergétiques ne sont plus discrétisés mais forment un continuum. De plus, la périodicité du cristal entraîne un regroupement de ces niveaux pour former des bandes d'énergie. La bande remplie de plus basse énergie est appelée bande de valence et les électrons situés dans cette bande, à caractère liant ou non liant, contribuent à la cohésion locale du cristal. La bande de conduction, à caractère anti-liant, correspond, quant à elle, à la bande vide de plus basse énergie et les électrons qui la peuplent sont dits délocalisés. [3, 4]

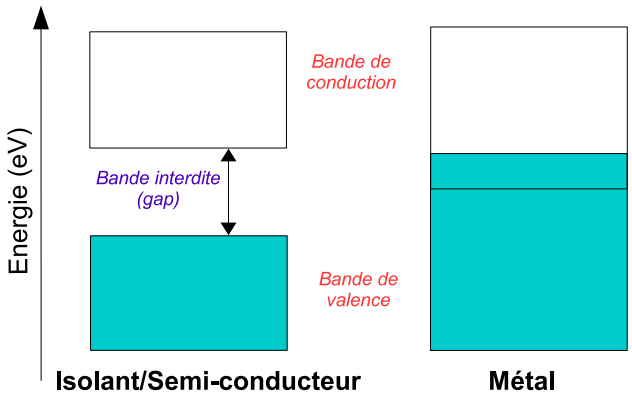

FIGURE *I.2* – *Schémas de bandes de matériaux semi-conducteurs et conducteurs.*

S'il existe une bande interdite ou gap entre la bande de valence et la bande de conduction, alors le matériau sera semi-conducteur ou isolant. Dans le cas où il y a chevauchement de ces deux bandes d'énergie, le matériau sera conducteur et les électrons pourront alors librement circuler dans la bande de conduction (fig. I.2). La distinction entre isolant et semi-conducteur réside uniquement dans la valeur de la largeur de la bande interdite soit, dans l'énergie d'activation nécessaire pour franchir ce gap.

La couleur des matériaux semi-conducteurs provient de l'absorption ou non par le matériau des longueurs d'onde du visible (1,5-3 eV), cette absorption étant associée à une transition électronique inter-bande. Pour un matériau conducteur de type métallique où il y a superposition de la bande de valence et de la bande de conduction, une faible énergie suffit à créer un mouvement électronique. Ainsi toutes les longueurs d'onde du visible seront absorbées et le matériau aura une apparence noire. Dans le cas des isolants ou semi-conducteurs, seuls les photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite seront absorbés. Si le gap est supérieur à 3 eV, aucune longueur d'onde du visible ne sera absorbée : le matériau, sous forme pulvérulente, sera blanc. Le modèle quantique permet donc d'expliquer la couleur blanche d'une poudre isolante et la couleur noire d'une poudre conductrice. En transmission, pour des matériaux sous forme massive, exempts de centres diffuseurs, les isolants seront transparents et les matériaux conducteurs seront absorbants, devenant rapidement opaques puisque l'intensité absorbée augmente avec l'épaisseur traversée selon une loi de Beer-Lambert. Cependant, le modèle quantique ne permet pas d'expliquer pourquoi les métaux possèdent un aspect brillant alors que les isolants sont plutôt mats.

d) La couleur de surface

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent aussi être décrites de manière classique en identifiant les électrons à des oscillateurs harmoniques simples qui, sous l'effet d'un champ électrique (lumière source), oscillent autour de leur position d'équilibre. Le modèle de Lorentz permet de décrire l'absorption sélective en longueur d'onde par les électrons liés du matériau, c'est-à-dire les électrons soumis au potentiel des noyaux (force de rappel). Ce modèle s'applique surtout aux matériaux isolants où tous les électrons sont liés. Pour les métaux, où les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres, il faut appliquer le modèle de Drude, cas particulier du modèle de Lorentz sans force de rappel. Il est à noter que, dans ce modèle, la collection d'électrons de conduction (électrons libres) est appelée gaz électronique et que son comportement est assimilé à celui des gaz parfaits.

Le comportement d'un matériau soumis à un champ électromagnétique est décrit par la fonction diélectrique ε, fonction complexe dépendant de la fréquence ω du rayonnement. Sous l'effet du rayonnement, les électrons vont osciller séparément à leur fréquence propre puis retourner à leur position d'équilibre avec une fréquence de relaxation γ. Il existe alors une fréquence de résonance, appelée fréquence plasma ω_P, pour laquelle les électrons vont vibrer de manière collective, cette fréquence étant définie par la relation suivante [4] :

$$\omega_P^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*} \tag{I.2}$$

où N est le nombre d'électrons par unité de volume (m^{-3}), m^* est la masse effective de l'électron (kg), e sa charge (C), ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$) et ε_∞ la constante diélectrique

(sans unité) associée à l'ensemble des charges positives, appelée aussi permittivité à haute fréquence. La fréquence plasma est reliée aux indices optiques n et k du matériau par l'intermédiaire des parties réelle et imaginaire (ε' et ε'') de la fonction diélectrique, les relations mathématiques étant les suivantes :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \qquad \varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_P^2}{\omega^3 \tau} \tag{I.3}$$

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \qquad \varepsilon'' = 2nk \tag{I.4}$$

avec n l'indice de réfraction, k le coefficient d'extinction ou d'absorption et τ le temps de relaxation (temps moyen entre deux chocs électroniques).

Comme la fréquence de relaxation des électrons est très inférieure aux fréquences optiques, la constante diélectrique d'un matériau conducteur est essentiellement réelle et peut alors s'écrire :

$$\varepsilon(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{I.5}$$

La fréquence plasma peut être assimilée à une fréquence de coupure puisque l'on passe d'une fonction diélectrique négative ($\omega < \omega_P$) à une fonction diélectrique positive ($\omega > \omega_P$). Dans le cas où la fréquence de l'onde électromagnétique est supérieure à la fréquence plasma, l'onde se propage dans le matériau qui est alors transparent (fig. I.3). Dans le cas contraire, on assiste à une évanescence de l'onde suivie d'une réémission par les électrons de la majeure partie de l'onde. Ainsi, pour les matériaux conducteurs, la lumière incidente ne se propage pas dans le matériau mais s'atténue sur une très faible épaisseur, appelée épaisseur de peau et inversement proportionnelle à la fréquence plasma ω_P.

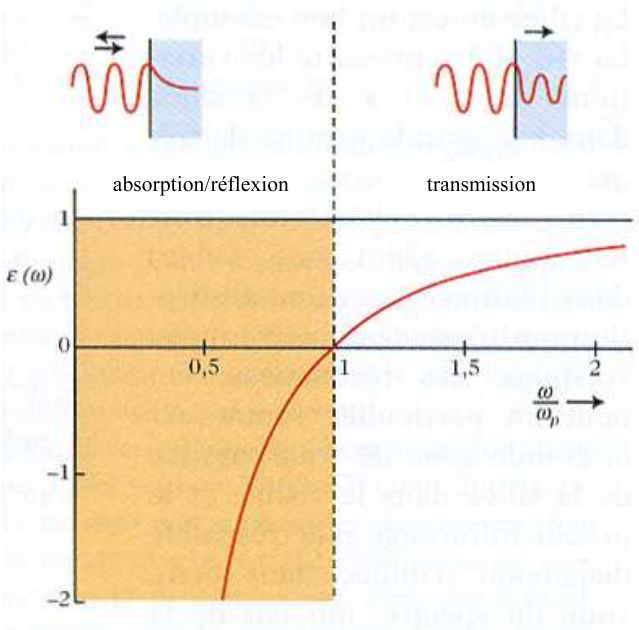

FIGURE *I.3* – *Variation de la fonction diélectrique au voisinage de la fréquence plasma.* [1]

Le carré de la fréquence plasma étant proportionnel au nombre de porteurs libres dans le matériau, les métaux, très conducteurs, auront une fréquence plasma dans l'ultraviolet (haute fréquence) alors que pour les semi-conducteurs dopés, la fréquence plasma se situera dans l'infrarouge. Ainsi, pour un métal sous forme massive, tous les rayons du visible seront réfléchis, d'où son éclat métallique.

Pour conclure, il est possible de visualiser ce système comme un matériau «cœur@écorce». En effet, dans un premier temps, il faudra apporter assez d'énergie afin de traverser le gaz électronique (modèle de Drude) qui constitue l'écorce. Si l'énergie n'est pas suffisante (inférieure à l'énergie plasma), la lumière incidente se propagera uniquement dans l'épaisseur de peau où elle sera absorbée puis réémise. Pour la lumière de plus grande énergie, qui aura pénétré dans le gaz d'électrons, une partie sera absorbée selon le schéma de bandes du matériau, ce qui conférera une couleur ou non au matériau massif ou pulvérulent, transparence, coloration ou opacité pour un film mince.

I.1.2. L'application : vitrage à isolation thermique

a) La problématique du sujet

Le spectre électromagnétique du soleil (fig. I.4) se compose de différents domaines, s'étendant des ondes radio aux rayons γ. Les rayons de très fortes énergies (rayons X et γ) sont arrêtés par les couches supérieures de l'atmosphère alors que ceux faiblement énergétiques (ondes radio) se font rares à la surface de la terre. De ce fait, nous parviennent principalement les ultraviolets (UV), les rayons du visible et de l'infrarouge (IR).

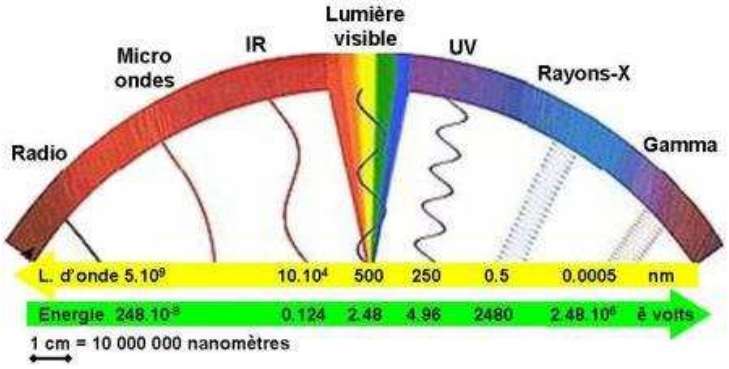

Figure *I.4* – *Spectre électromagnétique.*

Les ultraviolets (0,15-0,4 µm), représentant environ 5% de l'énergie solaire, provoquent, sans aucun échauffement, des dommages irréversibles sur les cellules de la peau, principalement liés aux UVB (280-315 nm). Le domaine du visible (0,4-0,8 µm) représente 45% de l'énergie solaire et correspond au domaine de sensibilité de l'œil humain, permettant ainsi de distinguer les formes et les couleurs. Très étalé en énergie, le domaine infrarouge (0,8-1000 µm) constitue la majeure

partie de l'énergie solaire (50%) et se divise généralement en IR proches (0,8-5 µm), IR moyens (5-30 µm) et IR lointains (30-1000 µm).

Le rayonnement infrarouge met en vibration les atomes d'un corps qui l'absorbe et élève alors sa température (transfert de chaleur par rayonnement). D'ailleurs, de manière réciproque, notons que les corps émettent naturellement des radiations IR variant avec la température et la longueur d'onde selon la loi du corps noir aussi appelée loi de Planck [4] :

$$\rho_T(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 - (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \tag{I.6}$$

Le domaine de l'infrarouge thermique, associé à des élévations significatives de température de corps, est défini entre 8 et 12 µm (caméra thermique, chauffage).

Les parois vitrées transmettent les rayons infrarouges qui vont être confinés à l'intérieur d'une pièce ou d'un véhicule en étant absorbés puis réémis par différents objets (armature métallique, sièges de voiture, mobilier...). Ce phénomène aura tendance à élever la température ambiante (effet de serre). Si un déséquilibre des flux lumineux infrarouges (entrée/sortie) apparaît, on observera alors une consommation importante de l'air conditionné, très énergivore. Dans le cas de l'automobile, cela entraînera une sur-consommation et une augmentation des gaz d'échappements. Dans un souci de développement durable et d'économie d'énergie, il semble nécessaire de diminuer cette transmission de chaleur à travers les vitres. De manière réciproque pour les climats froids, le déséquilibre des flux lumineux entraîne des déperditions de chaleur importantes des locaux chauffés (IR thermique). Ainsi, les matériaux recherchés devront laisser passer les rayons du visible tout en éliminant les rayonnements infrarouges dès le proche-IR dans le cas idéal.

b) Les caractéristiques optiques d'un matériau anti-IR

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être simulées à partir des équations précédentes (eq. I.2, I.3, I.4), reliant les parties réelle et imaginaire de la permittivité à la concentration en porteurs N, le temps de relaxation τ, la masse effective des porteurs libres m^* et la fréquence du champ électrique appliqué ω (lumière source). Les indices optiques n et k peuvent alors être obtenus à partir de la relation suivante :

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} + \frac{\varepsilon'}{2}} \qquad k = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} - \frac{\varepsilon'}{2}} \tag{I.7}$$

Ainsi, pour un matériau de permittivité à haute fréquence égale à $\varepsilon_\infty = 4$ ($n_0 = \sqrt{\varepsilon_\infty} = 2$), dont les porteurs libres ont une masse effective $m^* = 0,3m_{e-}$ [5] et un temps de relaxation de 10^{-14} s, les indices optiques évoluent, avec la longueur d'onde de la manière suivante (fig. I.5).

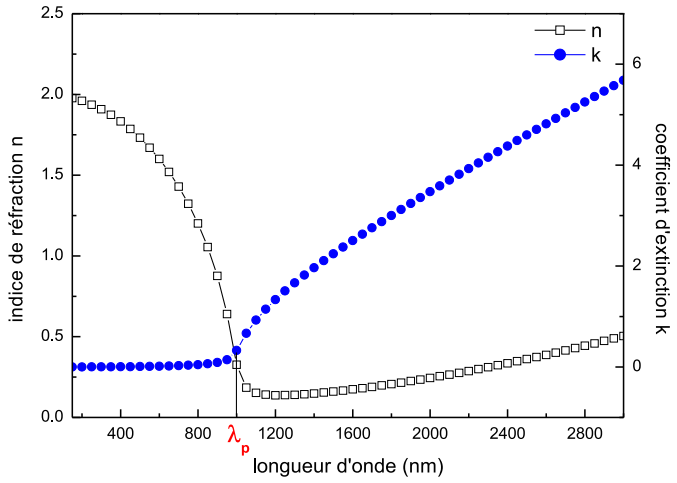

FIGURE *I.5* – *Évolution des indices n et k en fonction de la longueur d'onde pour une longueur d'onde plasma de 1 µm.*

Précédemment, la fréquence plasma a été comparée à une fréquence de coupure pour laquelle l'interaction rayonnement-matière change radicalement. En raisonnant avec les longueurs d'onde, ce changement se matérialise par une augmentation brutale du coefficient d'extinction k couplée à une diminution de l'indice de réfraction n, au-delà de la longueur d'onde plasma (fig.I.5). Ainsi pour des grandes longueurs d'onde (IR), le matériau deviendra très opaque aux IR par absorption/réflexion. Il est à noter qu'à la longueur d'onde plasma (λ_P), les indices n et k sont, par définition, égaux.

Les propriétés optiques d'un film mince, assimilable en première approximation à une interface matériau/milieu extérieur, sont caractérisées par sa réflectivité R et sa transmittance T. Dans le cas d'une incidence normale i.e lumière collimatée et perpendiculaire à l'interface, R et T dépendent des indices optiques n_1 et k_1 du matériau ainsi que de l'indice n_2 du milieu extérieur [3] :

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \qquad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2} \tag{I.8}$$

La réflectivité prend en compte l'aspect absorbant du matériau par l'intermédiaire du coefficient k_1, le milieu d'indice n_2 ayant une capacité d'absorption négligeable. A l'interface milieu extérieur/matériau, le bilan des flux lumineux donne R+T = 1.

Pour un matériau possédant les indices optiques n_1 et k_1 présentés en figure I.5, il est alors possible de calculer la réflectivité et la transmittance d'un film à partir des relations précédentes. Ainsi, à la longueur d'onde plasma, la réflectivité du film avoisine 95% (fig. I.6) et la majeure partie des rayons infrarouge est éliminée. Notons qu'au contraire, le film est quasi-transparent pour les faibles longueurs d'onde.

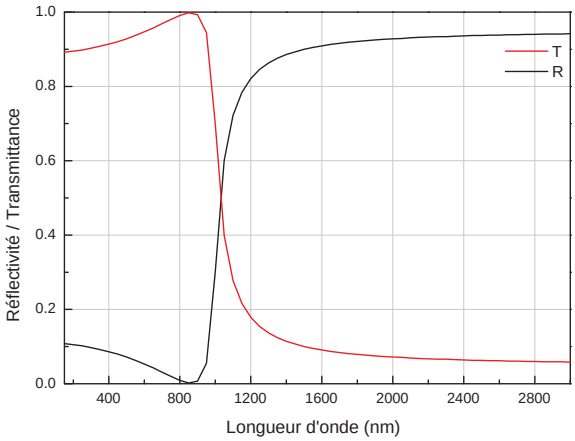

FIGURE *I.6* – *Courbes de réflectivité et de transmittance du matériau d'indices (n_1, k_1) calculés en figure I.5 pour une longueur d'onde plasma de 1 µm.*

Pour un milieu pulvérulent, la transmission totale devient nulle en raison de la multiplication des interfaces milieu extérieur/matériau ; aucun rayon ne traverse alors la poudre. Ainsi la réflectivité, somme de la réflexion diffuse et de l'absorption, devient égale à l'unité. L'étude de la réflexion diffuse permettra donc d'évaluer la capacité d'absorption, reliée à l'indice k, d'une poudre présentant des propriétés anti-IR. Cette propriété sera largement exploitée dans ce rapport.

c) Mise en forme d'un absorbeur/réflecteur IR

Les matériaux pour vitrage à isolation thermique, basés sur les principes précédents, sont majoritairement déposés sous forme de films minces, pas directement sur la ligne de fabrication du verre mais sur des lignes de dépôt sous vide. Diverses techniques de dépôt sont possibles, parmi lesquelles on trouve l'évaporation (thermique, par faisceau d'électrons ou flash), très utilisée pour les métaux, la pulvérisation (cathodique avec ou sans magnétron), le dip-coating ou le spin-coating (fig. I.7) [6–12] ou encore la CVD (Chemical Vapor Deposition).

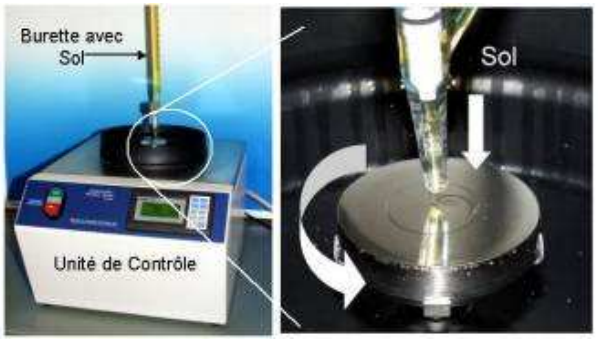

FIGURE *I.7* – *Montage de spin-coating.*

Installer ce genre de vitrage restant encore relativement coûteux, il existe d'autres façons de traiter un vitrage déjà existant : soit en déposant un film adhésif, soit par application d'une "laque solaire". Les films adhésifs existants sont principalement constitués de polymères, polyester dans la majorité des cas, et sont recouverts d'une très fine couche de matériau anti-IR déposée par évaporation thermique. Ce genre de films a été développé dans les années 70 [13], le premier brevet ayant été déposé en 1966 par la société 3M. Cependant l'essor de ces films n'a eu lieu que récemment, alors que le concept de développement durable devient usuel. Ainsi, ces films offrent une alternative intéressante pour l'isolation des bâtiments anciens.

Une autre alternative sous forme de laque solaire peut aussi être envisagée [14, 15]. Il s'agit d'une dispersion d'une poudre anti-IR dans un mélange de polymères. Ces systèmes sont souvent utilisés comme anti-chaleur uniquement, sans souci de la transparence. De manière générale, ces laques solaires s'appliquent sur les faces extérieures des toitures (bulles, verrières...).

I.1.3. Les matériaux présentant des propriétés d'absorption/réflexion IR

a) Les métaux

Comme énoncé précédemment (eq. I.2 et I.8), les propriétés optiques d'un matériau dépendent du nombre de porteurs libres dans le matériau. Ainsi, en raison de leur importante concentration en électrons libres (10^{24}-10^{22} cm^{-3}) [16], responsables de leurs propriétés électriques et thermiques, les métaux sont de bons candidats pour éliminer les rayons IR. Cette grande concentration d'électrons place leur fréquence plasma dans l'ultraviolet, entraînant une importante réflectivité dans le domaine du visible ainsi que dans l'infrarouge (fig. I.8). La forte réflectivité dans le visible (supérieure à 95%), pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur de peau, est responsable de l'éclat métallique caractéristique des métaux.

Certains métaux, comme le cuivre et l'or, sont colorés. Cela vient de leur couleur de corps, associée à des transitions inter-bandes qui provoquent une absorption supplémentaire des électrons liés dans le visible. Pour les trois métaux que sont le cuivre, l'argent et l'or, la bande de valence correspond aux orbitales $(n-1)d^{10}$ alors que les orbitales ns^1 constituent la bande de conduction partiellement remplie. D'après la répartition électronique du cuivre, une transition électronique est possible pour faire passer des électrons de la bande $3d$ vers le niveau de Fermi du métal, niveau d'énergie maximale des états occupés par les électrons. Ainsi pour le cuivre, cette transition représente un saut électronique de 2 eV (620 nm), d'où la coloration rouge-orangé du cuivre. Pour l'or, la transition électronique entre les électrons des orbitales $5d$ et le niveau de Fermi représente 2,5 eV (496 nm), conduisant à la couleur jaune de l'or. En ce qui concerne l'argent, le saut électronique de 4 eV (310 nm) explique l'absence de couleur de ce métal [1].

Même s'ils présentent une importante réflectivité dans le proche-infrarouge, l'inconvénient des métaux pour une application de vitrage à isolation renforcée réside évidemment dans leur faible transparence dans le visible (fig. I.8). Une des solutions pour limiter ce problème est d'utiliser une couche métallique dont l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur de peau (une dizaine de nanomètres [17, 18]), placée entre deux films diélectriques. Ce système de multicouches permet de conserver une assez bonne transparence de l'ensemble (75% de transmission dans le visible) [19, 20].

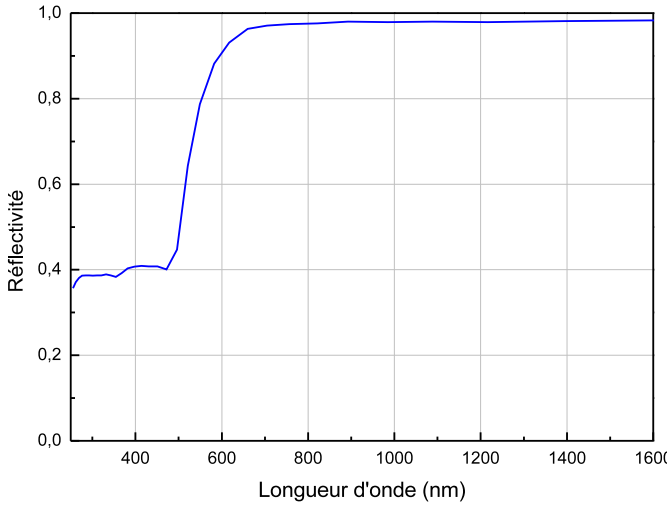

FIGURE *I.8* – *Courbe de réflectivité d'une interface or/air* [21, 22].

b) Les semi-conducteurs dopés

Par opposition aux matériaux conducteurs, les semi-conducteurs possèdent une bande interdite située entre les bandes de valence et de conduction. Le matériau sera alors conducteur si une énergie suffisante est fournie aux électrons pour que ceux-ci occupent partiellement la bande de conduction. La source d'énergie nécessaire pour dépasser cette barrière d'activation peut être thermique ou photonique.

La largeur de la bande interdite impose aux semi-conducteurs leur couleur de corps. Pour obtenir une bonne transparence dans le visible, le gap doit être préférentiellement supérieur à 3 eV. Le matériau absorbera donc uniquement une partie des rayons ultraviolets et non ceux du visible. Étant donné alors l'importance de l'énergie d'activation (assimilable à la largeur de la bande interdite), ces semi-conducteurs à grand gap peuvent être considérés comme isolants et de ce fait, un mécanisme de dopage sera nécessaire pour générer de la conduction électronique. Le dopage aliovalent provoquera l'apparition de porteurs libres afin de conserver l'électroneutralité. Si la charge de compensation est un électron, le semi-conducteur sera de type n et si la charge est un trou, le semi-conducteur sera de type p.

Il existe une classe de semi-conducteurs qui réunit la propriété de transparence à celle de conduction électronique : les TCO (*Transparent Conductive Oxides*) ou oxydes transparents conducteurs. Présentant une grande conductivité, de l'ordre de 10^3 S/cm [23], qui reste néanmoins inférieure à celle des métaux (10^5 S/cm [16]), leur fréquence plasma se situe idéalement autour de la frontière visible-infrarouge.

Pour conférer à un matériau des propriétés de transparence et de conduction électronique, le choix des éléments chimiques et des structures cristallographiques est crucial. Comme énoncé précédemment, pour qu'un matériau oxyde soit transparent dans le visible (non absorbant), les transitions électroniques entre les orbitales $2p$ de l'oxygène, constituant majoritairement la bande de valence, et les premières orbitales vides des cations métalliques (bande de conduction) doivent être d'énergie supérieure à 3 eV. Le métal et l'oxygène doivent donc présenter une différence d'électronégativité suffisante. Cependant, les oxydes présentant des liaisons plutôt ioniques (oxydes d'alcalins, d'alcalino-terreux, de terres rares...) ne sont pas répertoriés dans la littérature comme des conducteurs électroniques potentiels, même après dopage aliovalent. La présence de couches d partiellement remplies crée une absorption dans le visible et ces éléments, au degré d'oxydation approprié, sont à proscrire. Compte tenu de la proximité des orbitales d et s ainsi que des possibilités de recouvrement, il vaut mieux s'orienter vers des oxydes de cations dont la structure électronique est de type $(n-1)d^{10}ns^0$. Ainsi, dans la littérature, la majorité des études sur les TCO portent sur le zinc, l'étain, l'indium, le gallium et le cadmium.

Outre l'avantage de ces cations d'avoir une couche électronique $(n-1)d$ totalement remplie (pas de transitions d-d possibles), la bande de conduction, parce que constituée de l'orbitale ns du cation, est une bande très étalée en énergie. Or, des études [24] ont montré que, pour avoir de bons TCO, il fallait une grande dispersion de la bande de conduction, permettant une meilleure mobilité des électrons et donc une meilleure conduction. La grande dispersion de la bande de conduction est aussi induite par une forte hybridation cation-cation permise par la présence de chaînes infinies de sites tétraédriques ou octaédriques, reliés entre eux par les faces voire les arêtes pour les octaèdres et les sommets pour les tétraèdres. Par ailleurs, il semble qu'une coordination élevée et symétrique des anions (oxygènes) soit aussi plutôt favorable [24].

Il est à noter que, pour les TCO de type n, les structures acceptant facilement des écarts à la stoechiométrie anion-cation, compensant alors le dopage aliovalent sans créer de porteurs libres, sont à bannir. Parmi ces structures, on trouve les perovskites ou encore les pyrochlores.

Matrice	*Dopants usuels*
ZnO	Al, In, Ga, F, B [11,12,25–29]
SnO_2	F, Sb [30,31]
In_2O_3	Sn, Zn [6,7,9,32]

TABLE *I.1* – *Récapitulatif des principaux dopants pour les principales matrices TCO.*

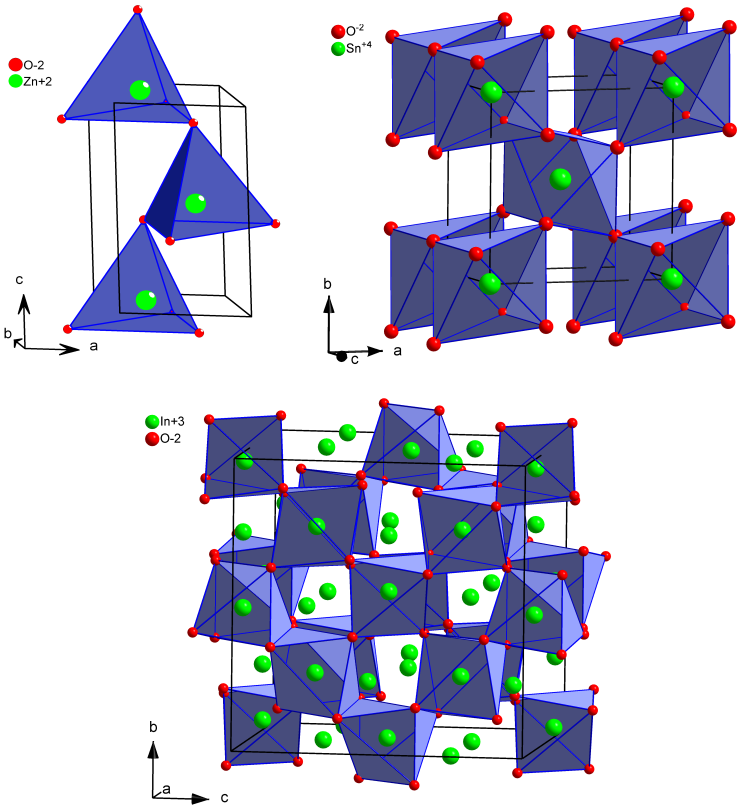

FIGURE *I.9* – *Structures cristallines des matrices TCO les plus usuelles (ZnO, SnO_2 et In_2O_3).*

En combinant toutes ces caractéristiques, on trouve, comme matrices potentielles pour les TCO, des oxydes comprenant les cations zinc, cadmium, gallium, indium et étain. Les matrices binaires les plus courantes (fig. I.9) sont ZnO (SG : $P6_3mc$), SnO_2 (SG : $P4_2mnm$) et In_2O_3 (SG : $Ia-3$). A l'heure actuelle, des matrices multi-éléments de structure spinelle (SG : $Fd-3m$) sont de plus en plus étudiées telles que $ZnIn_2O_4$, Cd_2SnO_4 [23,33–37] ... Les dopants les plus usuels de chaque matrice sont reportés dans le tableau I.1

Actuellement, le TCO le plus performant est l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) qui, sous forme de film, possède la plus forte conductivité à température ambiante (10^4 S/cm) [5]. Cependant, l'ITO reste coûteux aussi bien au niveau des matières premières que de la mise en œuvre.

Contrairement aux métaux, il est possible de faire varier la fréquence plasma par modulation du taux de dopage. Ainsi, sur un film d'ITO déposé sur un substrat (fig.I.10), la réflectivité augmente avec le taux de dopage qui est directement relié à la densité de porteurs de charges et à leur mobilité. Pour une densité de porteurs de charges égale à 3.10^{21} cm^{-3}, le pourcentage de réflexion des rayons IR s'approche de celui d'un métal, à savoir 90%.

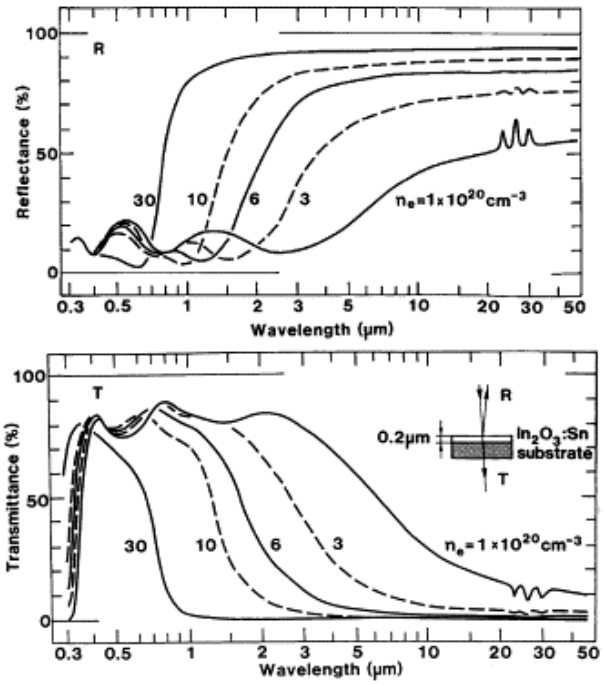

FIGURE *I.10* – *Réflectivité et transmittance de films d'ITO (In_2O_3 : Sn). Les courbes sont présentées pour différentes densités de porteurs.* [38].

Les TCO seront utilisés principalement pour certaines applications avancées, où le cahier des charges en terme de transparence est très sévère et disqualifie ainsi les métaux (électrodes transparentes...). Le problème des oxydes transparents réside dans le coût et la difficulté de la mise en œuvre d'un film mince. En effet, pour les dépôts physiques (pulvérisation, évaporation...), la composition finale du film est difficilement contrôlable. Par ailleurs, les films minces TCO sont fragiles mécaniquement et certains craquellements peuvent poser problème quant à l'application visée : ils provoquent une chute de la transparence, la fissure jouant le rôle de centre diffuseur. Ainsi les TCO sont généralement utilisés pour de petites surfaces.

c) Le cas particulier de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3,3 eV à température ambiante [4]) de structure wurtzite ($P6_3mc$). Cependant, le composé ZnO peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène [39]. La présence de ces défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou lacunes d'oxygène [40–43], qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type n, estimée à 4.10^{-3} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 400°C [44].

L'oxyde de zinc dopé ou non peut être utilisé pour diverses applications : pigment, matériau luminescent, matériau thermoélectrique, transducteur piézoélectrique, électrode transparente conductrice, varistor, détecteur de gaz... [43, 45, 46]. Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor. Ainsi, la conduction intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque de même type. Dans le cadre de cette étude, les recherches se sont centrées sur les poudres d'oxyde de zinc dopées aluminium ou gallium (voies de synthèse, taux de dopant introduit ...).

Dans la littérature, les poudres ZnO dopées sont obtenues par voie solide [41,42,47–50] ou par "chimie douce" (sol-gel [40,51,52], Pechini [53–55], coprécipitation [46,56,57], voie hydrothermale [45]). La détermination de la quantité de dopant introduite dans la matrice ZnO s'effectue soit par analyses de phases (diffraction des rayons X [43, 46, 51], résonance magnétique nucléaire [41,54], analyses chimiques...) soit par des méthodes indirectes qui consistent à mesurer l'évolution d'une propriété en fonction du taux de dopant (résistivité, effet Hall, coefficient Seebeck [40, 54]...). Il est à noter que pour les deux principaux dopants (aluminium ou gallium), l'excès de dopant conduit à la formation d'une phase isolante très stable de structure spinelle ZnM_2O_4 (M = Al, Ga, groupe d'espace : $Fd-3m$) [51, 53].

Pour l'aluminium, la quantité introduite excède rarement 1% molaire. En effet, Cai *et al.* [51] observent par DRX la présence de $ZnAl_2O_4$ dès 1% molaire, par RMN de ^{27}Al, Tsubota *et al.* [41] mettent en évidence une limite de dopage de 0,5% molaire et Shirouzu *et al.* [43] détectent par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 0,3% molaire d'aluminium comme limite de solubilité. Cependant, Nie *et al.* [46] ont obtenu récemment par coprécipitation, des phases ZnO : Al avec un taux de dopage atteignant 2,4% molaire, taux au-delà duquel la phase spinelle apparaît. Pour le gallium, qui a fait l'objet de peu d'études, la quantité introduite est très variable selon les auteurs. Wang *et al.* [44] et Du *et al.* [57] arrivent à incorporer environ 2,5% molaire de gallium alors que de Souza Gonçalves *et al.* [53] observent par DRX la présence de $ZnGa_2O_4$ dès 1% et que Snure *et al.* [55] ont une pureté phasique jusqu'à 5% molaire. Qu'il s'agisse du taux limite

ou optimal d'aluminium ou de gallium vis-à-vis de la conduction, les résultats de la littérature sont assez disparates.

De manière générale, le dopage par le gallium semble plus aisé car le rayon ionique du gallium (0,47 Å), en coordinence tétraédrique, est plus proche de celui du zinc (0,60 Å) que le rayon ionique de l'aluminium (0,39 Å). Ainsi, lors de la substitution du gallium au zinc, la distorsion engendrée sur le tétraèdre est moindre. Par ailleurs, les taux de dopants introduits, pour les échantillons sous forme pulvérulente, peuvent sembler très faibles pour moduler les propriétés opto-électroniques, surtout pour l'aluminium. Cependant, les études sur les oxydes transparents conducteurs sont généralement menées sur des films minces pour lesquels les taux de dopage sont largement supérieurs à ceux obtenus sur les matériaux pulvérulents. En effet, sous certaines conditions de dépôt, certains auteurs avancent qu'il est possible d'introduire jusqu'à 30% molaire d'aluminium [58].

d) Le cas particulier des fluorures dopés

Dans la littérature, il existe peu de fluorures présentant des propriétés de conduction électronique. Parmi eux, on trouve des fluorures métalliques tels que Ag_2F et PdF_3, ce dernier présentant une transition isolant-métal sous pression, mais aussi des fluorures semi-conducteurs tels que CaF_2 [59,60] et CdF_2 [61–74] qui deviennent conducteurs électroniques après dopage par des ions trivalents. Le cadmium étant le seul à avoir une configuration électronique $(n-1)d^{10}ns^0$, les recherches bibliographiques se sont uniquement orientées sur le fluorure de cadmium.

Le fluorure de cadmium CdF_2 est un semi-conducteur à grand gap (Eg = 7,8 eV [73]), voire un isolant, de structure fluorine ($Fm-3m$). Dans cette structure, les cations Cd^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel tous les sites tétraédriques, liés par les arêtes, sont remplis par un anion F^-. Il est possible de transformer cet isolant en semi-conducteur de type n par dopage aliovalent, principalement par des terres rares [61, 73] (Sc, Y, Eu ...) mais aussi par d'autres cations $(n-1)d^{10}ns^0$ tels que l'indium ou le gallium [67, 68, 73].

Une seule technique de préparation de CdF_2, proposée par Rubeinstein et Banks [72], est répertoriée dans la littérature. Les monocristaux sont obtenus à partir d'une poudre de fluorure de cadmium synthétisée par précipitation d'un sel de cadmium dans de l'acide fluorhydrique. La croissance cristalline s'effectue suivant le procédé de Bridgman-Stockbarger. Cela consiste à mettre les précurseurs dans une ampoule scellée qui sera ensuite chauffée avec un gradient de température vertical. Ainsi les matériaux seront en phase liquide dans le haut de l'ampoule (zone chaude) et sous forme solide dans le bas de l'ampoule (zone froide). L'ampoule est ensuite lentement déplacée de la zone chaude vers la zone froide afin de provoquer la cristallisation.

Après cette synthèse, les cristaux de CdF_2 obtenus sont diélectriques et un traitement thermique sous atmosphère hydrogénée ou vapeur métallique de cadmium est nécessaire pour activer

la conduction électronique [73]. En effet, l'excès de charge +1, dû à la substitution d'un ion Cd^{2+} par un ion trivalent, est compensé par des ions F^- interstitiels, défauts natifs de la structure. Pendant le traitement thermique, les ions interstitiels F^- sont éliminés car ceux-ci diffusent alors à la surface pour ce recombiner avec l'agent réducteur (hydrogène ou cadmium), formant HF ou CdF_2.

Malgré l'élimination d'une partie des anions interstitiels, seule une faible proportion de dopants participe à la conduction. Ainsi, la concentration d'électrons libres introduits dans le cristal peut s'écrire sous la forme [68] : $n_\Sigma = N_\Sigma(1-K)$, où N_Σ est la concentration totale de dopants dans la structure et $N_\Sigma K$ est la concentration de F^- interstitiels.

Le facteur de compensation K dépend aussi de la nature du dopant. Pour le gallium, le facteur de compensation est égal à 0,996 alors qu'il est de 0,965 pour l'indium [67], ce qui signifie que pour un même taux de dopant, l'indium sera plus efficace au niveau de la conduction. De plus, la limite de solubilité de l'indium (19% molaire) est largement supérieure à celle du gallium (estimée à 0,02% molaire) dans la matrice CdF_2 [61]. La différence de solubilité provient de la taille des rayons ioniques [75], le rayon ionique de l'indium (0,79 Å) étant plus proche de celui du cadmium (0,95 Å), mais aussi de la stabilité du composé $CdGaF_5$ qui se forme pour de faibles taux de gallium. Cependant, malgré la grande limite de solubilité de l'indium, le nombre limite de porteurs actifs dans CdF_2 n'excède pas 10^{19} cm^{-3} [61].

I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ou DMS

I.2.1. Introduction à la spintronique et problématique

La spintronique ou électronique de spin consiste à utiliser le spin de l'électron, en plus de sa charge, pour coder l'information. Le spin, qui était totalement négligé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes pour le stockage d'informations (vitesse de commutation, consommation...). C'est pourquoi la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique dont la miniaturisation devient de plus en plus compliquée.

En 1988, l'équipe d'Albert Fert met en évidence l'utilisation du spin de l'électron à travers la magnétorésistance géante [76] dans des multicouches Fe/Cr. Cet effet de magnétorésistance se manifeste dans des structures multicouches alternant matériau ferromagnétique et matériau non magnétique. Sous l'application d'un champ magnétique externe, la résistance électrique de l'ensemble diminue considérablement. Ce phénomène s'explique par le passage d'un état antiparallèle à un état parallèle des couches magnétiques successives (fig.I.11).

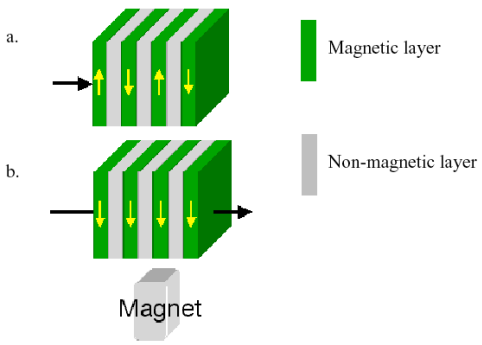

FIGURE *I.11* – *Schéma de principe de la magnétorésistance (la flèche noire indique le passage ou non d'un courant électrique à travers la structure).* [77]

Un autre phénomène, lié au spin de l'électron, a été utilisé par IBM-Almaden pour le stockage des données dans les disques durs d'ordinateurs : la magnétorésistance tunnel. Dans sa forme la plus simple, la structure se compose de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche fine isolante, la résistance de la jonction tunnel variant suivant les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques. A température ambiante, on observe une forte variation de magnétorésistance (trois fois supérieure à celle de la GMR) ainsi qu'une impédance proche de celle des semi-conducteurs usuels en électronique, d'où l'utilisation pour le stockage d'informations. Bien que fonctionnant comme une GMR, la magnétorésistance tunnel présente néanmoins un mécanisme différent basé sur l'asymétrie de spin (les quantités de spins « up » et « down » ne sont pas identiques), la structure électronique de l'isolant ainsi que le caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant.

Afin d'améliorer le magnétorésistance tunnel, des recherches ont été menées sur les semi-métaux, qui possèdent une asymétrie de spin de 100%. Parmi des matériaux, l'utilisation de manganites ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) a permis d'améliorer considérablement l'amplitude de magnétorésistance tunnel. Cependant, d'un point de vue applicatif, la température optimale d'utilisation de ces composés reste trop faible (250 K) pour l'électronique.

Une alternative pour améliorer l'asymétrie de spin de l'ensemble est de remplacer la couche isolante par une couche semi-conductrice. Ainsi à l'interface métal/semi-conducteur, les porteurs libres, créés par dopage, permettront d'établir une plus forte interaction ferromagnétique entre les spins localisés. Cependant, de par la grande différence de densité de porteurs entre les deux matériaux, il est difficile d'obtenir l'effet escompté. Une autre idée consiste alors à remplacer le métal ferromagnétique par un semi-conducteur magnétique dilué qui serait déposé sur le semi-conducteur dopé. Le semi-conducteur magnétique dilué ou DMS (*Diluted Magnetic Semiconductor*) est obtenu par incorporation, en faible quantité, d'entités magnétiques qui, sous certaines conditions, peuvent conduire à un couplage ferromagnétique. Ce ferromagnétisme, induit par les porteurs libres, offre des perspectives intéressantes pour le contrôle du traitement de l'information.

I.2.2. Les matériaux aux propriétés DMS

a) Les interactions magnétiques dans les DMS

Si les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont de plus en plus nombreuses depuis une quinzaine d'années, l'origine du ferromagnétisme dans ces composés n'est pas complètement comprise. Dans la littérature, deux mécanismes semblent être privilégiés pour expliquer les interactions ferromagnétiques entre les entités magnétiques diluées : les échanges magnétiques sont régulés soit par des porteurs libres, soit par la présence de polarons magnétiques liés [77, 78].

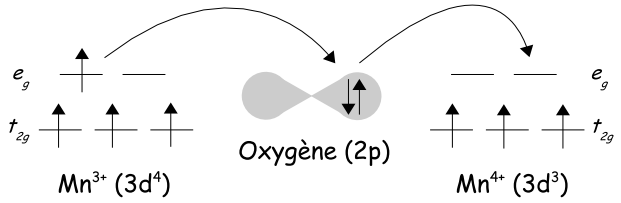

FIGURE *I.12* – *Représentation schématique du double-échange Zéner pour des ions manganèse.*

Dans le cas des échanges régulés par les porteurs, il est possible de distinguer deux cas de figures : le double échange Zéner [79] et les interactions RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [80]. Le double-échange Zéner ne concerne que les oxydes contenant les cations à valence mixte, tels que les manganites à structure perovskite où le manganèse se trouve à l'état +III et +IV. Par l'intermédiaire des orbitales p de l'anion, il y a possibilité de transfert d'électrons entre les deux cations (fig. I.12). Ce couplage ferromagnétique n'est possible que pour des cations de valences différentes, dans le cas contraire, l'interaction régulée par un anion intermédiaire est antiferromagnétique (mécanisme de super-échange direct). Le couplage RKKY, quant à lui, se produit entre les entités magnétiques localisées, proches mais non premiers voisins cationiques, par l'intermédiaire d'un gaz d'électrons.

Le ferromagnétisme dans les DMS peut aussi être expliqué par le concept de polarons magnétiques liés (BMP *: Bond Magnetic Polarons*). Dans ce modèle, les lacunes d'oxygène piègent des électrons de manière à conserver la neutralité. Chaque électron piégé possède une orbitale sphérique dans laquelle les entités magnétiques présentes peuvent se coupler de manière ferromagnétique (fig. I.13). Il est possible d'avoir un recouvrement des orbites des polarons, entraînant ainsi une augmentation du nombre d'entités magnétiques mises en relation.

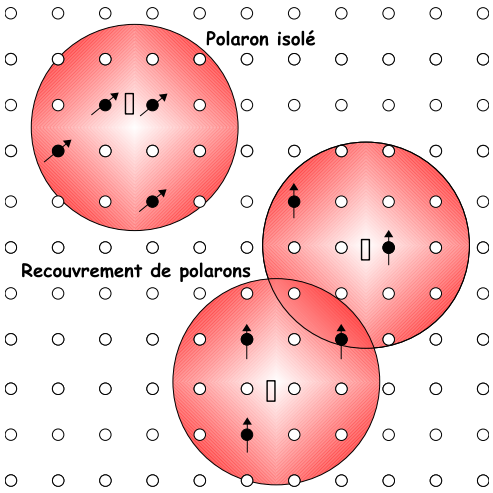

FIGURE *I.13* – *Schéma représentatif d'un polaron (les cations sont représentés par des cercles blancs, les lacunes d'oxygène par des rectangles et leur orbite sphérique par les cercles rouges). [81]*

b) Les différents DMS

Les premiers DMS étudiés furent des semi-conducteurs II-VI, essentiellement tellurures (ZnTe) ou séléniures dopés principalement au manganèse [77,82]. Les propriétés magnétiques de ces DMS sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Cependant, d'après des prédictions théoriques [83], ces DMS peuvent présenter un caractère ferromagnétique induit par les porteurs itinérants. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence cette interaction ferromagnétique induite par les porteurs (puits quantiques) [84, 85]. D'un point de vue applicatif, ces composés ont rapidement été oubliés en raison de leur faible température de Curie (quelques K) ainsi que de la difficulté à créer suffisamment de porteurs.

Au début des années 1990, un comportement ferromagnétique induit par les porteurs a été observé dans des semi-conducteurs III-V, $In_{1-x}Mn_xAs$ [86] puis $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [86,87]. Ce comportement magnétique a offert de nouvelles perspectives, GaAs étant le constituant de base de l'opto-électronique. Contrairement aux semi-conducteurs II-VI où le dopage est découplé des propriétés magnétiques, dans les semi-conducteurs III-V, le manganèse joue le rôle d'entité magnétique ainsi que de dopant électronique. Ces matériaux ont néanmoins une application limitée en raison de la faible solubilité du manganèse dans la matrice ainsi que de la faible température de Curie (60-150 K).

Les recherches se sont alors orientées vers de nouvelles matrices offrant une température de Curie supérieure à la température ambiante afin d'obtenir une utilisation optimale. En se basant sur le modèle de Zéner du champ moyen, Dietl *et al.* [82] ont prédit l'évolution de la température de Curie dans différents semi-conducteurs de type p (10^{20} cm^{-3}) dopés par 5% de manganèse (fig. I.14).

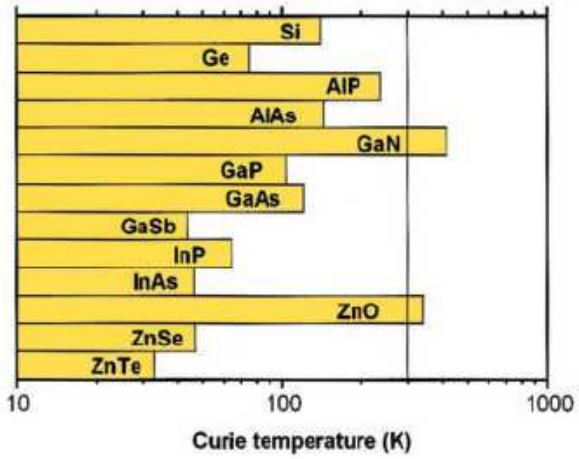

FIGURE *I.14* – *Température de Curie théorique (en K) pour différents semi-conducteurs dopés par 5% de manganèse.* [82]

Ainsi, d'après ces prédictions théoriques, des semi-conducteurs à grand gap, tels que GaN (3,39 eV) et ZnO (3,35 eV) pourraient atteindre une température de Curie supérieure à la température ambiante. A l'heure actuelle, ces deux matrices font en effet l'objet de nombreuses recherches, les dopants magnétiques les plus usuels étant le cobalt et le manganèse [88–91].

c) Le cas particulier de ZnO

Les études sur l'oxyde ZnO dopé par un élément de transition pour une application DMS ont explosé ces dernières années, passant de 70 publications en 2003 à plus de 300 en 2007 [78]. Outre l'intéressant challenge d'avoir un matériau ferromagnétique à température ambiante, l'engouement pour ce sujet réside aussi dans la diversité des résultats. En effet, suivant les auteurs, les matériaux présentent soit un comportement ferromagnétique [90–94] soit un comportement paramagnétique ou superparamagnétique [88, 95–97].

Dans une étude menée récemment [78], les auteurs ont essayé de trouver une corrélation entre les différents paramètres d'entrée (substrat, technique de dépôt, conditions opératoires...) et les propriétés magnétiques des films minces obtenus. Même si aucune corrélation n'a été trouvée, plusieurs auteurs s'accordent à dire que les propriétés magnétiques dépendent de la technique de préparation mais qu'il est cependant difficile d'être reproductible [98, 99]. Par ailleurs, l'ordre magnétique obtenu est sensible à la mise en forme [89]. Ainsi les résultats sont très différents selon que les matériaux sont sous forme pulvérulente ou sous forme massive (films ou céramiques denses).

Outre les aspects de préparation et de mise en forme, le ferromagnétisme dans les phases ZnO : TM, où TM est un métal de transition, semble posséder différentes origines : présence d'impuretés par le dépassement de la limite de solubilité [78,90,100], présence de défauts (lacunes d'oxygène $V_O^{\cdot\cdot}$ ou atomes de zinc interstitiels $Zn_i^{\cdot\cdot}$) engendrant des polarons magnétiques [101,102],

présence d'un gaz d'électrons permettant la mise en relation des entités magnétiques (modèle RKKY) [103, 104]. Cependant, de nombreuses controverses subsistent quant au réel mécanisme mis en jeu. Par exemple, l'effet du codopage par un élément trivalent, tel que l'aluminium ou le gallium (modèle RKKY), n'est pas encore bien compris. En effet, certaines études montrent que l'impact du codopage sur le ferromagnétisme n'est pas significatif [105, 106] mais existe, alors que d'autres auteurs présentent un effet néfaste des porteurs sur les propriétés magnétiques [107]. Certains auteurs [108] observent aussi la création de ferromagnétisme lors de l'ajout d'un élément trivalent.

Finalement, l'intérêt pour ZnO : TM réside dans l'application potentielle de ces matériaux (stockage d'informations) mais surtout dans la volonté de comprendre les différents processus mis en jeu afin de moduler les propriétés magnétiques.

I.3. Les enjeux de la thèse

I.3.1. Matériaux absorbeurs/réflecteurs IR

a) Les caractéristiques optiques d'une laque

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt de TCO sous forme de films minces est coûteux et malgré une transparence dans le visible moins satisfaisante, les verriers utilisent actuellement le dépôt de fines couches métalliques (épaisseur inférieure à l'épaisseur de peau) comme revêtement d'isolation thermique pour de grandes surfaces. Si l'utilisation de laques solaires semble une alternative extrêmement intéressante d'un point de vue économique, l'opacité de telles laques, générée par la diffusion des particules dispersées, reste néanmoins un obstacle. Afin de choisir au mieux les matériaux intéressants pour une telle application, il est important de comprendre les phénomènes optiques mis en jeu lorsque la lumière traverse ce genre de système.

Dans un premier temps, nous définirons une laque comme étant la dispersion d'une poudre, d'indices (n_1, k_1), dans un milieu organique d'indice n_2. Il est possible à partir d'équations simples de modéliser approximativement les propriétés optiques d'une couche de laque. En effet, la réflexion r (incidence normale) à chaque interface poudre/milieu dispersant peut s'écrire à partir de l'équation I.8 alors que l'absorption A, sur un parcours de longueur l au sein d'un matériau d'indice k_1, peut se formuler selon une loi de Beer-Lambert :

$$r = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \qquad A = 1 - exp\left(-\frac{4\pi k_1 l}{\lambda}\right) \tag{I.9}$$

où l correspond ici au trajet optique total de la lumière au sein des particules de poudre, c'est-à-dire à l'épaisseur cumulée des particules traversées. Ces deux relations permettent alors de déterminer le pourcentage de transmission au travers de la laque, en considérant que la lumière

rencontre un nombre N d'interfaces poudre/milieu dispersant : $1 - \%T = N * \%r + \%A$.

Ainsi, pour un matériau (n_1, k_1) au sein d'un milieu dispersant non absorbant dans le domaine du visible ($k = 0$), l'opacité d'une laque dépendra de la réflexion r à chaque interface particule/milieu dispersant, du pouvoir absorbant des particules ainsi que du nombre et de la taille des particules traversées le long du trajet optique. La façon la plus simple d'améliorer la transparence de la laque dans le visible est de travailler sur la formulation de la dispersion (fraction volumique de poudre, morphologie des particules...) afin de réduire le nombre de réflexion mais il est difficile d'avoir un système optimal (problème de sédimentation, nécessité de fonctionnaliser les surfaces des particules afin d'éviter l'agglomération [14]). Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé sur une autre manière d'augmenter la transparence d'une laque, à savoir abaisser la réflexion à chaque interface particule/milieu dispersant. Compte-tenu de son expression mathématique (eq. I.9), le coefficient de réflexion r sera d'autant plus diminué que la différence entre l'indice de réfraction des particules (n_1) et l'indice de réfraction du milieu dispersant (n_2) est faible. Dans les laques solaires commercialisées, les poudres anti-IR sont dispersées dans un milieu polymère (acrylique, polyester... [14]) dont l'indice de réfraction varie entre 1,3 et 1,5.

b) Les matériaux choisis pour l'étude

Dans un premier temps, nous avons choisi de réexaminer les propriétés opto-électroniques des poudres d'oxyde ZnO afin de corréler structure et propriétés. On rappelle que cet oxyde peut présenter une fréquence plasma proche de la frontière visible-NIR et a été très étudié [11, 30, 109, 110]. Cependant, bien que de nombreuses publications soient réalisées sur des films de ZnO, il n'existe que peu d'études portant sur des poudres d'oxyde. De plus, même si l'indice de réfraction de ZnO n'est pas suffisant pour une application de laque solaire, cette première étude, sur un matériau "bien connu", constituera une référence pour la suite du travail. L'étude de l'oxyde ZnO permettra aussi de valider la spectrométrie par réflexion diffuse sur poudre comme technique de caractérisation des propriétés d'absorption/réflexion infrarouge de nos matériaux. L'étude de la réflexion diffuse d'une poudre, qui traduit les propriétés d'absorption UV-visible-NIR, permet en effet de suivre de manière qualitative l'évolution du coefficient d'absorption k, indice relié à la fréquence plasma par les relations I.3 et I.7.

Précédemment, nous avons vu que l'obtention d'une laque solaire transparente dans le visible ne sera possible que si la matériau dispersé possède un indice de réfraction proche de celui du milieu dispersant ($n_{polymère} = 1,3 - 1,5$). Les oxydes transparents (ZnO, SnO_2, In_2O_3), habituellement utilisés sous forme de films minces et présentant un indice de réfraction proche de 2, ne sont donc pas les plus appropriés. La question est donc de savoir vers quel type d'éléments s'orienter pour abaisser l'indice de réfraction. Il est possible de relier la constante diélectrique

ε, et par conséquent l'indice de réfraction (eq. I.4), à certaines caractéristiques intrinsèques des éléments telles que la polarisabilité. Cette relation, appelée relation de Clausius-Mossoti s'écrit de la manière suivante [4], pour un matériau présentant N éléments :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{N} N_j \alpha_j \tag{I.10}$$

avec N_j le nombre d'atomes j par unité de volume et α_j leur polarisabilité électronique. Comme $\frac{1}{3\varepsilon_0} \sum N_j \alpha_j$ est un coefficient inférieur à 1, la relation de Clausius-Mossoti montre la proportionalité entre la constante diélectrique ε et la somme des produits $N_j \alpha_j$ sur tous les éléments du matériau :

$$\varepsilon = \frac{3}{\left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{N} N_j \alpha_j\right)}$$

Ainsi, la constante diélectrique ε, et par conséquent l'indice de réfraction n (eq. I.3 et I.4) augmente avec la densité du cristal (nombre d'atomes par unité de volume) et la polarisabilité électrique des éléments constitutifs. De ce fait, un matériau comportant des éléments très polarisables, c'est-à-dire dont les électrons sont faiblement liés aux noyaux, présentera un fort indice de réfraction (fort ε).

Pour les raisons précédemment indiquées (bande de conduction disperse en énergie...), le choix des cations de configuration électronique $(n-1)d^{10}ns^0$ semble le plus adapté et doit être conservé. Dans ces conditions, la meilleure façon d'abaisser l'indice de réfraction est de passer d'un oxyde à un fluorure, le fluor étant l'anion le plus électronégatif, le plus dur au sens de Pearson (dérivée de l'électronégativité) et donc le moins polarisable.

Au laboratoire, des compétences ont été développées sur la fluoration d'oxydes ou d'hydroxydes principalement par voie liquide (réaction de HF 40% en solution sur un solide) et par voie gazeuse (traitement thermique d'un solide sous flux de F_2 ou de HF anhydre). De ce fait, nos travaux se sont naturellement orientés vers l'étude du fluorure de zinc ($n_0 = 1,53$ [111,112]), de structure rutile ($P4_2/mnm$), c'est-à-dire identique à celle de l'oxyde SnO_2, TCO bien connu. Par ailleurs, le fluorure de zinc ZnF_2 présente l'avantage d'avoir la même structure cristallographique que MgF_2, fluorure présentant un très faible indice de réfraction ($n_0 = 1,38$), et des paramètres de maille voisins. Ainsi, il semble envisageable de moduler l'indice de réfraction de la poudre, par variation de la composition de la solution solide ZnF_2 / MgF_2, et d'adapter cet indice à celui du milieu dispersant utilisé. L'indice de réfraction d'une solution solide peut être calculé à partir de la relation de Gladstone-Dale [113] : $n = 1 + \sum p_i \rho_i k_i$ avec p_i la proportion massique de chaque composé, ρ_i la masse volumique (g.cm^{-3}) et k_i le coefficient de réfraction, constante empirique prenant en compte la polarisabilité des composés (pour un composé pur, $k = (n-1)/\rho$).

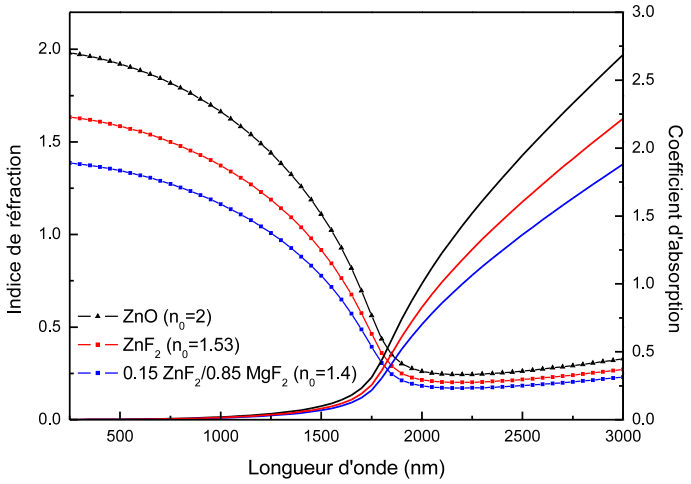

FIGURE *I.15* – *Évolution des indices n et k en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux possédant une longueur d'onde plasma de 1,8 µm (dopage aliovalent de 1% molaire).*

Pour appuyer le choix de disperser des matériaux fluorés dans un polymère pour former des laques solaires, les propriétés optiques de poudres d'oxyde ($n_0 = 2$) et de fluorure de zinc ($n_0 = 1,53$) ainsi que d'une solution solide 0,15 ZnF_2 / 0,85 MgF_2 ($n_0 = 1,4$), dispersées dans un milieu polymère d'indice moyen $n_2 = 1,4$ ont été comparées. Les indices optiques (n, k) des poudres dispersées ont été calculés à partir des relations I.3 et I.7 pour des matériaux présentant une longueur d'onde plasma de 1,8 µm ($N = 4.10^{20}$ cm^{-3}). Ainsi, pour un trajet optique traversant 20 particules sphériques de 50 nm de diamètre, le pourcentage de transmission de la laque en fonction de la longueur d'onde peut être calculé (fig. I.16). La transparence dans le visible de ces systèmes, accessible par l'aire sous la courbe ($\%T = f(\lambda)$) entre 400 et 800 nm, passe de 49% pour ZnO à 88% pour ZnF_2 à finalement 92% pour la solution solide 0,15 ZnF_2 / 0,85 MgF_2.

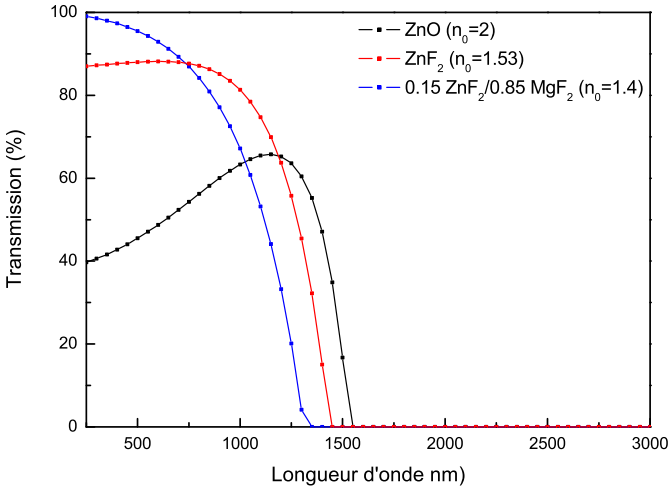

FIGURE *I.16* – *Pourcentage de transmission de dispersion de poudres (20 particules de 50 nm) dans un milieu d'indice $n_2 = 1,4$.*

Par ailleurs, la dispersion contenant la solution solide 0,15 ZnF_2 / 0,85 MgF_2 bloque les rayons IR dès 1,3 µm alors que, pour la dispersion contenant ZnO, la transmission devient nulle à partir de 1,6 µm. Cette différence vient du fait que l'indice de réfraction de la solution solide s'écarte plus vite (en fonction de la longueur d'onde) de l'indice de réfraction de la matrice polymère que l'indice de ZnO (fig. I.15), entraînant une augmentation plus importante de la réflexion à chaque interface et par conséquent, une baisse de la transmission. Le contrôle des indices n_0 permet non seulement une meilleure transparence de la laque mais aussi un contrôle de la longueur d'onde de blocage des rayons NIR.

De structure rutile comme l'oxyde SnO_2, le composé ZnF_2 présente des caractéristiques structurales idéales pour de la conduction électronique. Cependant, une première question subsiste quant à la mobilité des porteurs dans ce réseau très ionique. Tout comme la concentration en porteurs libres, la mobilité est un paramètre important dans le phénomène de conduction électronique et peut être reliée à la dispersion en énergie de la bande de conduction (largeur de bande) mais aussi à la polarisabilité électronique du réseau. Il apparaît évident que la baisse de la polarisabilité du réseau cristallin, nécessaire pour abaisser l'indice de réfraction, se fera au détriment de la mobilité des porteurs. Ainsi, afin d'évaluer la pertinence du choix du fluorure ZnF_2 comme absorbeur/réflecteur infrarouge, des calculs de DFT (Density Functional Theory) ont été réalisés par A. Villesuzanne (ICMCB) avec le code WIEN2k. Pour le calculs des diagrammes de bandes (dispersion en énergie) et des densités d'états (fig. I.17 et fig.I.18), l'approximation des gradients généralisés a été utilisée.

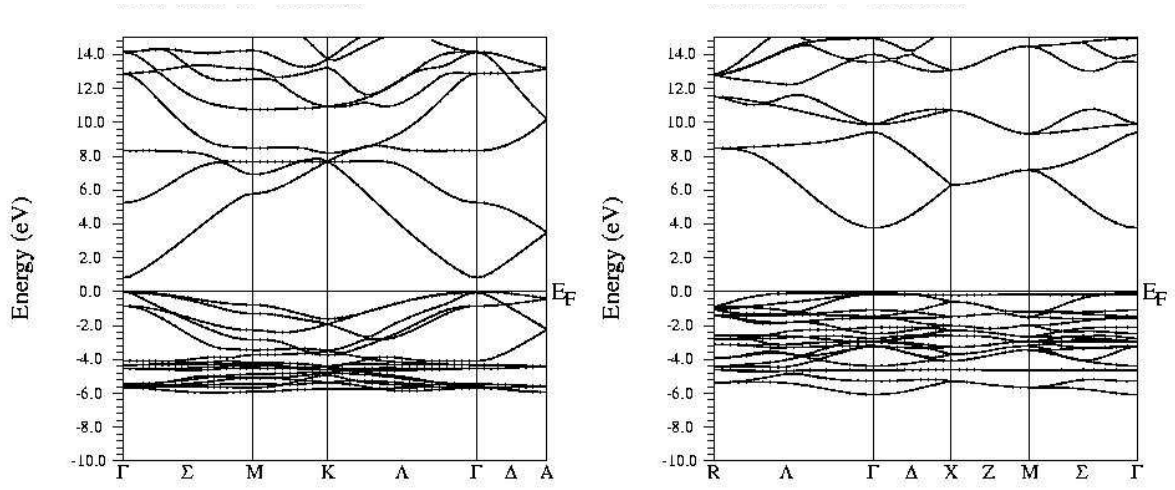

Figure *I.17* – *Diagrammes de bandes calculés dans la première zone de Brillouin pour les composés ZnO (gauche) et ZnF_2 (droite) (coll. A. Villesuzanne, ICMCB).*

Les diagrammes de bandes (fig. I.17) indiquent la présence, aussi bien pour l'oxyde ZnO que pour le fluorure ZnF_2, d'un gap direct avec une largeur de bande interdite plus importante pour le fluorure dû à la plus forte ionicité de la liaison cation-anion.

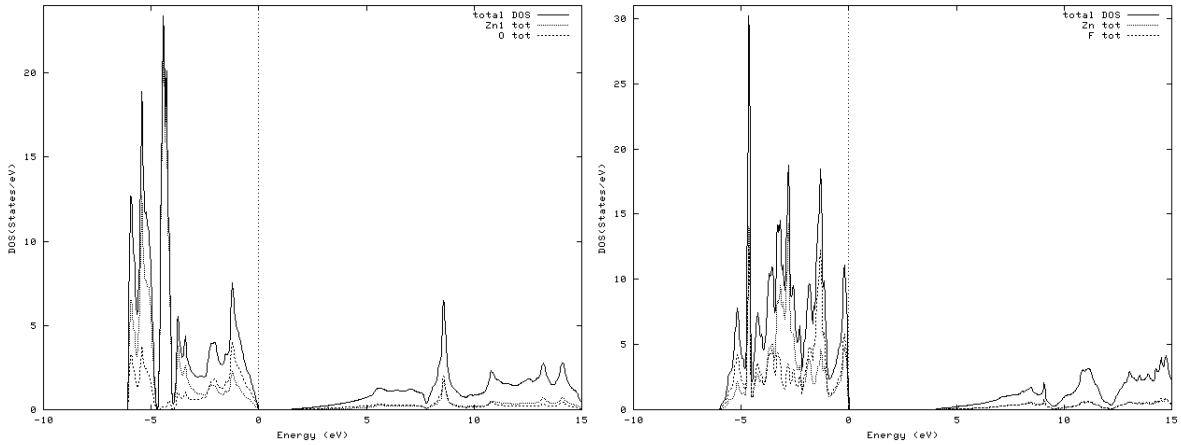

FIGURE *I.18* – *Densités d'états calculées par DFT sur les composés ZnO (gauche) et ZnF_2 (droite) (coll. A. Villesuzanne, ICMCB).*

Sur les courbes de densité d'états (fig. I.18), la forme caractéristique du diagramme de bandes d'un semi-conducteur, à savoir une bande de valence séparée de la bande de conduction par une bande interdite, peut être aisément distinguée. Ainsi pour le composé ZnO, on trouve un gap d'environ 1 eV alors qu'il est d'environ 4 eV pour le fluorure. Ces deux valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales du fait d'approximations liées aux calculs DFT pour lesquels on s'affranchit d'une bonne part des corrélations électroniques. En réalité, l'oxyde de zinc possède un gap de 3,4 eV [114] alors que le gap du fluorure avoisine 7-8 eV [115]. A partir des courbes de densités d'états totales calculées ici, il est possible de comparer la dispersion des bandes de conduction, à caractère $4s$, de chaque composé en calculant l'aire sous la courbe, qui correspond au nombre total d'orbitales sur un domaine d'énergie donné. Pour un total de 4 orbitales, on observe une dispersion en énergie de 7 eV pour l'oxyde ZnO et de 6 eV pour le composé ZnF_2 . Ainsi, même si la dispersion de la bande $4s$ du fluorure est légèrement plus faible que celle de l'oxyde, cet abaissement ne semble pas rédhibitoire vis-à-vis de propriétés d'absorbeur/réflecteur infrarouge de celui-ci.

Une seconde inconnue subsiste néanmoins sur le fluorure ZnF_2 quant à la possibilité de doper ce composé de manière aliovalente. Par ailleurs, si le dopage est possible, la concentration en porteurs libres sera-t-elle suffisante vis-à-vis de l'application recherchée ? Aucune donnée n'est répertoriée sur ce point dans la littérature.

Une première partie des travaux portera sur l'étude fondamentale de poudres ZnO dopées. Ainsi, nous essaierons de corréler de manière pertinente la création de porteurs (défauts intrinsèques et dopage extrinsèque) à la conduction électronique ainsi qu'aux propriétés optiques caractérisées par spectrométrie de réflexion diffuse sur poudre. Une seconde partie de ce travail de thèse portera ensuite sur l'étude de poudre fluorée ZnF_2 comme absorbeur/réflecteur infrarouge. L'introduction de porteurs électroniques sera assurée par un dopage à l'aluminium, dopant le plus usuel du zinc. De plus, l'étude menée en parallèle sur les composés ZnO dopés Al ou Ga

sous forme de poudre, servira de référence et de base de dopants aux travaux menés sur la matrice ZnF_2.

I.3.2. Matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de zinc est un bon candidat comme matrice TCO mais il peut aussi, selon des prédictions théoriques [82], conduire à un DMS présentant une température de Curie supérieure à la température ambiante, propriété très recherchée pour le stockage d'informations. Il subsiste cependant de nombreuses controverses quant à la présence ou non de ferromagnétisme dans les matériaux ZnO dopés par un élément magnétique (Ni, Fe, Mn, Co) et plus particulièrement dans la série des phases ZnO : Co, pour laquelle les recherches s'intensifient [88,89,108,116].

De manière générale pour les phases ZnO dopés par le cobalt, élément de transition présentant la plus grande solubilité dans la matrice zincite [78], les films ou céramiques denses présentent un comportement ferromagnétique au voisinage de la température ambiante [90,93,100]. Cependant quelques doutes subsistent concernant la présence ou non de clusters métalliques aux propriétés ferromagnétiques [100]. Sur poudre, alors que le seuil de percolation n'est pas atteint, un doute peut être émis quant à la possibilité de mettre en relation, au sein d'un même grain, des entités magnétiques diluées. Dans la littérature, les poudres ZnO : Co présentent soit un comportement paramagnétique [88,89,97] associé à un comportement antiferromagnétique dû à des interactions de super-échange entre les ions Co^{2+} premiers voisins en site tétraédrique, soit un comportement ferromagnétique [94]. Cependant, malgré une importante limite de solubilité du cobalt dans la matrice ZnO (jusqu'à 10% molaire [88]), certains attribuent ce ferromagnétisme à la présence de nano-cristallites ferromagnétiques de cobalt métallique [90].

Deux modèles, basés sur la présence de porteurs libres ou piégés dans des défauts, sont les plus fréquemment utilisés pour expliquer le ferromagnétisme : le modèle RKKY (médiation par des porteurs libres) proposé par Dietl *et al.* [82], le modèle BMP (médiation par des polarons magnétiques). Cependant, des controverses subsistent également quant au modèle approprié. Khare *et al.* [117], par exemple, rapportent que la création de porteurs n'a aucun effet sur le ferromagnétisme de films de composition ZnO : Co. De la même façon, Alaria *et al.* [88] n'observent aucun changement de comportement magnétique par incorporation d'aluminium. A l'inverse, He *et al.* [108] montrent la création de ferromagnétisme lors de l'ajout de gallium dans des nanoparticules de ZnO : Co.

Dans la première partie de cette thèse, une étude a été menée visant à déterminer précisément le taux de dopant introduit dans la matrice ZnO (DRX, analyses chimiques, RMN...) mais aussi sur la caractérisation qualitative du nombre de porteurs (réflexion diffuse). Par ailleurs au laboratoire, des études ont également été effectuées sur les phases ZnO dopés cobalt. Ces études

[118] ont permis de mettre en évidence, dans ce pigment vert, la signature optique du cobalt placé en site tétraédrique, c'est-à-dire substitué au zinc. De ce fait, il nous est apparu intéressant de combiner ces deux effets (dopage aliovalent et dopage magnétique) afin de s'orienter vers des semi-conducteurs magnétiques dilués et d'étudier l'influence des porteurs sur le comportement magnétique.

Nous avons donc orienté cette deuxième partie de thèse sur les poudres ZnO : Co dopées de manière aliovalente, par l'aluminium ou le gallium [81,88,108,116]. Cette étude portera sur l'influence du dopant, de la taille des grains et du nombre de porteurs libres, évalué qualitativement par spectrométrie de réflexion diffuse. Cela permettra ainsi de corréler les propriétés optiques, électriques et magnétiques des différents composés élaborés.

Chapitre II

Etude du dopage aliovalent (Al^{3+},Ga^{3+}) de l'oxyde de zinc

---

II.1. Synthèse et caractérisation des poudres 39
II.1.1. La voie Pechini 39
II.1.2. Données cristallographiques de ZnO 40
II.2. Les propriétés intrinsèques de ZnO 41
II.2.1. Les différents échantillons préparés 41
II.2.2. Les propriétés optiques de ZnO 41
II.2.3. Étude structurale de ZnO 44
II.2.4. Évolution du potentiel zêta avec l'atmosphère 46
II.2.5. Conclusions 49
II.3. Effet du dopage par Al^{3+} ou Ga^{3+} de ZnO 50
II.3.1. Étude des poudres obtenues par voie solide 50
a) Préparation des pastilles 50
b) Corrélation entre propriétés opto-électroniques et structure 52
c) Conclusions 55
II.3.2. Caractérisation des poudres obtenues par Pechini sous air 56
a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al 56
b) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Ga 62
c) Effet du dopage aliovalent sur les propriétés optiques 66
d) Conclusions 69
II.3.3. Caractérisation des phases obtenues par voie Pechini sous faible P_{O_2} 70
a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al 70
b) Les propriétés optiques 76
c) Conclusions 76
II.4. Conclusions générales 77

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'oxyde ZnO comme oxyde transparent conducteur. Ce semi-conducteur à grand gap (3,3 eV à température ambiante [4]) peut en effet présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts natifs intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction de dopants extrinsèques (substitution du zinc ou de l'oxygène) [39]. La présence de défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou lacunes d'oxygène [40–43], qui ont pour effet d'augmenter le rapport Zn/O au-dessus de l'unité, conduisent à une conduction de type n. Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou monovalent remplaçant l'oxygène, les plus usuels étant l'aluminium, le gallium, l'indium d'une part et le fluor. Dans ces conditions, la conduction électronique intrinsèque de type n est renforcée par un dopage extrinsèque du même type.

Si l'oxyde de zinc fait l'objet de nombreuses études, la plupart de celles-ci portent sur l'amélioration des techniques de dépôt (magnetron sputtering, spin-coating...) afin d'obtenir des films minces présentant de bonnes propriétés opto-électroniques mais aussi une bonne résistance mécanique ou encore des propriétés de durabilité chimique, ces problèmes étant au coeur des préoccupations des industriels. A l'inverse, peu d'études ont été réalisées sur ZnO sous forme de poudre. Ainsi l'objectif de ce chapitre est de proposer une étude fondamentale de poudres d'oxyde ZnO, d'étudier les propriétés électriques et optiques des phases identifiées et de corréler la structure aux propriétés.

Dans la première partie de ce chapitre, après avoir décrit la voie Pechini, nous étudierons la matrice ZnO non dopée qui peut présenter une conduction électronique intrinsèque de type n due à la présence de défauts natifs. Nous évaluerons l'effet de la température et de l'atmosphère de recuit sur les propriétés optiques des composés ainsi que sur la structure wurtzite. Ensuite, une étude de céramiques ZnO, dopées aluminium ou gallium, sera proposée, l'objectif étant de corréler la conduction électronique, estimée par des mesures électriques, à l'absorption dans le proche-IR (NIR). Cette étude permettra de valider la spectrométrie par réflexion diffuse comme technique de caractérisation idéale pour mettre en évidence l'absorption NIR mais aussi d'approcher les limites de solubilité des deux dopants trivalents dans la zincite. Dans une dernière

partie, nous étudierons des poudres synthétisées par voie Pechini, technique de synthèse devant permettre, par l'utilisation de faibles températures, une plus grande insertion des dopants. Lors de cette dernière étude, différentes techniques d'analyse seront mises en oeuvre pour déterminer, de manière précise, le taux de dopant introduit dans la matrice ZnO selon le traitement thermique utilisé. De la même façon que pour l'oxyde non dopé, les propriétés optiques seront étudiées afin d'estimer l'influence des dopants en ayant, au préalable, discuté de leur effet sur les paramètres structuraux.

II.1. Synthèse et caractérisation des poudres

II.1.1. La voie Pechini

Pour obtenir les poudres d'oxyde de zinc, une technique de synthèse basée sur le brevet Pechini [119] a été utilisée. Cette voie de chimie douce repose sur la capacité des α-hydroxy acides, tels que l'acide citrique, à former des chélates avec différents cations, dissous sous forme de sels (nitrates, chlorures, carbonates..). La solution de complexes métalliques est mélangée à un polyhydroxyl alcool, tel que le diéthylène glycol, puis chauffée à 100°C jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Pendant le chauffage à température modérée (100-120°C), une réaction de polyestérification intervient et une grande partie de l'eau est éliminée, conduisant à la formation d'une résine polymère solide (fig. II.1).

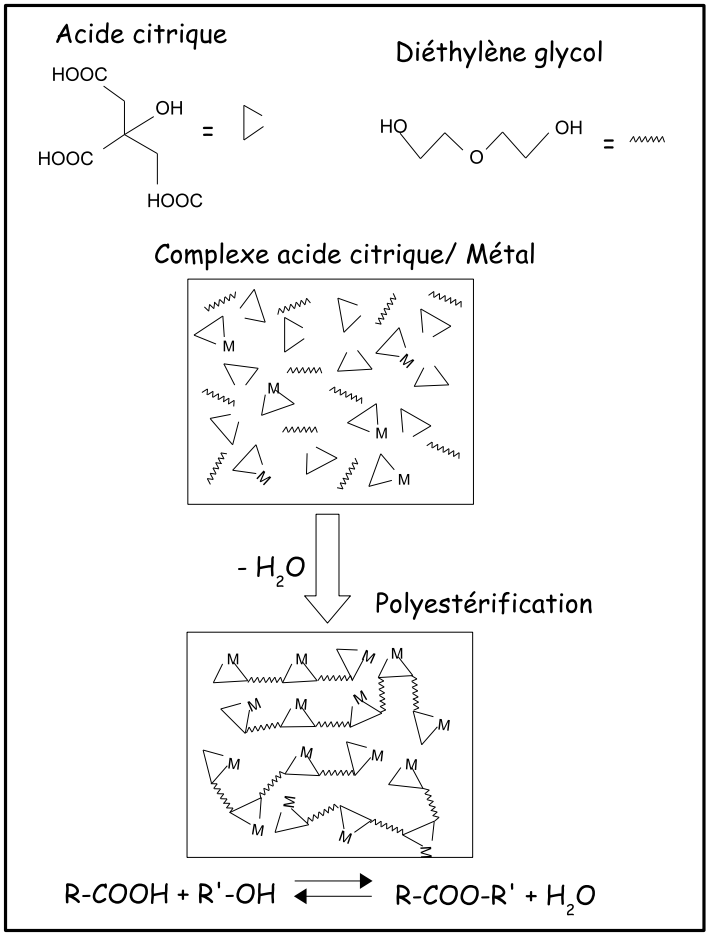

Figure *II.1* – *Schéma représentatif de la polyestérification issue de la synthèse Pechini. [120]*

L'idée générale de cette voie de synthèse est de distribuer les cations de manière aléatoire au sein de la résine, l'importante viscosité du milieu favorisant une faible mobilité de ces derniers. Afin de s'assurer de l'homogénéité de l'ensemble des cations, la quantité d'acide citrique et d'éthylène glycol doit être au moins quatre fois supérieure à la quantité totale de cations présents.

Ainsi, l'ensemble des cations sera chelaté le long des chaînes polymères, ce qui favorise leur répartition aléatoire. Une première calcination (400°C sous air) conduit à la carbonisation de la résine et à l'élimination d'une grande partie des résidus organiques. Les oxydes mixtes sont finalement obtenus après recuit entre 500 et 900°C [121], température variant selon l'enthalpie de cristallisation de la phase désirée.

Cette voie de synthèse permet d'obtenir des poudres multi-éléments finement divisées en raison de la faible température de recuit. Cependant certains cations peuvent former des citrates qui précipiteront avant la réaction de polyestérification. Il est possible d'y remédier en modifiant le pH, la concentration cationique (sursaturation) ou encore en pré-polymérisant partiellement le polyhydroxyl alcool et l'hydroxy acide employés de manière à engager l'acide dans une chaîne polymère et à le stabiliser avant l'introduction des cations.

II.1.2. Données cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc cristallise dans une structure de type wurtzite, de groupe d'espace $P6_3mc$ (n°186, Z = 2). Cette structure (fig. II.2) peut se décrire comme étant un empilement hexagonal compact d'oxygènes (a = 3,250 Å, c = 5,205 Å), dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée par un cation Zn^{2+}, les tétraèdres étant reliés entre-eux par les sommets. L'oxygène, tout comme le zinc, se trouve dans la position de Wyckoff $2b$: Zn^{2+} (1/3; 2/3; 0), O^{2-} (1/3; 2/3; z), avec $z \sim 0,38$. Deux paramètres importants caractérisent cette structure. Tout d'abord, ZnO présente un rapport c/a = 1,601 légèrement inférieur au rapport c/a d'un empilement hexagonal compact (c/a = 1,633), indiquant un faible aplatissement des tétraèdres selon l'axe c (symétrie ponctuelle C_{3v}). De plus, la coordonnée libre z de l'oxygène s'écarte légèrement de 0,375, qui correspond à la coordonnée, selon l'axe c, du centre géométrique d'un tétraèdre.

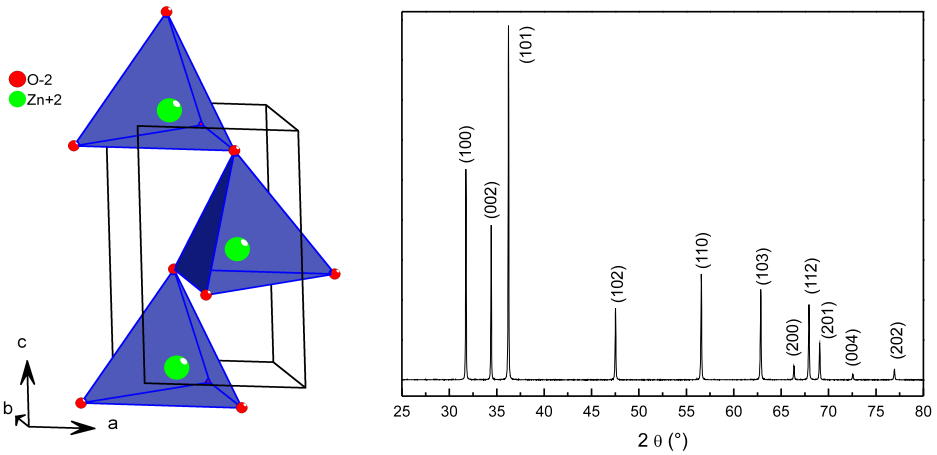

FIGURE *II.2* – *Structure cristallographique de ZnO (gauche) et diffractogramme des rayons X correspondant (droite) sur lequel les indices de Miller des raies de diffraction sont indiquées.*

II.2. Les propriétés intrinsèques de ZnO

II.2.1. Les différents échantillons préparés

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, selon la méthode de synthèse utilisée, l'oxyde ZnO peut présenter une légère conductivité de type n due à la présence de défauts natifs, tels que des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc en site interstitiel [40–43]. Quel que soit le type de défauts, la conductivité provient de la légère sous-stoechiométrie en oxygène et par conséquent, d'un rapport Zn/O supérieur à l'unité, l'électroneutralité de l'ensemble étant assurée par des électrons supplémentaires ($Zn_i^{\cdot\cdot} + 2e^-$, $V_O^{\cdot\cdot} + 2e^-$).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons choisi d'étudier la matrice ZnO non dopée obtenue par synthèse Pechini. Lors de cette étude, nous examinerons l'effet de la température et de l'atmosphère utilisées lors des recuits. Cette étude préalable permettra de juger, par la suite, de l'efficacité ou non d'un dopage extrinsèque. Dans le tableau II.1 sont répertoriés les différents échantillons ZnO préparés, les recuits ayant été réalisés avec une rampe de température de 2°C/min et un palier de 10 h à la température et sous l'atmosphère indiquées.

	Air	***Air + 700°C/Argon***	***Argon***
600°C	✓		✓
700°C	✓		✓
850°C	✓	✓	✓
1000°C	✓		✓
1200°C	✓	✓	

TABLE *II.1* – *Récapitulatif des différents traitements thermiques opérés sur les oxydes ZnO non dopés.*

II.2.2. Les propriétés optiques de ZnO

Dans un premier temps, l'étude a porté sur l'effet de la température de recuit sur les propriétés optiques de l'oxyde ZnO et par conséquent, sur l'effet de la taille des grains et du caractère réducteur (diagramme d'Ellingham) de la température. Les échantillons calcinés entre 600 et 1200°C sous air ont été analysés par spectrométrie de réflexion diffuse. Les spectres, reportés en figure II.3, montrent la présence du front d'absorption à 380 nm (3,3 eV) caractéristique du gap de ZnO [4] ainsi qu'une absorption nulle dans le proche-IR (2500 nm) pour des températures de recuit comprises entre 600 et 1000°C. En revanche, une légère absorption NIR apparaît pour l'échantillon recuit à 1200°C. Par ailleurs, il est à noter que les poudres ne présentent pas une réflexion diffuse maximale de 100% contrairement à ce que l'on pouvait attendre à cause du caractère légèrement transmissif du lit de poudre analysé. Ce phénomène provient de l'indice de réfraction relativement faible de ZnO ($n_0 = 2$) qui rend l'oxyde peu opacifiant.

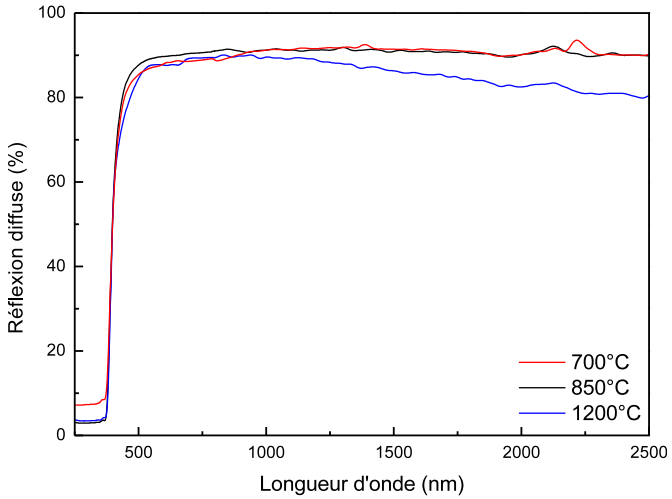

FIGURE *II.3* – *Spectres de réflexion diffuse de l'oxyde ZnO non dopé pour différentes températures de recuits sous air.*

Afin d'évaluer l'impact de l'atmosphère de recuit sur les propriétés optiques, un traitement thermique supplémentaire sous faible pression partielle d'oxygène (argon/700°C) a été effectué sur certains échantillons (tab. II.1). L'argon utilisé lors des expériences présente ici une pression partielle en oxygène de l'ordre de 10^{-6} bar. Les spectres de réflexion diffuse (fig. II.4), montrent une amélioration de l'absorption NIR par le recuit sous faible P_{O2}, les meilleures propriétés étant obtenues lorsque l'on combine haute température et atmosphère réductrice. Ainsi, tout comme observé sur les films minces [11, 110, 122], une atmosphère peu riche en oxygène améliore les propriétés opto-électroniques de ZnO. Par ailleurs, il est à noter la notion de réversibilité des propriétés d'absorption de l'oxyde par recuit. En effet, un recuit sous air, réalisé après le recuit sous faible P_{O2}, conduit aux mêmes propriétés optiques que le recuit sous air initial, ce phénomène ayant aussi été observé sur films minces [28].

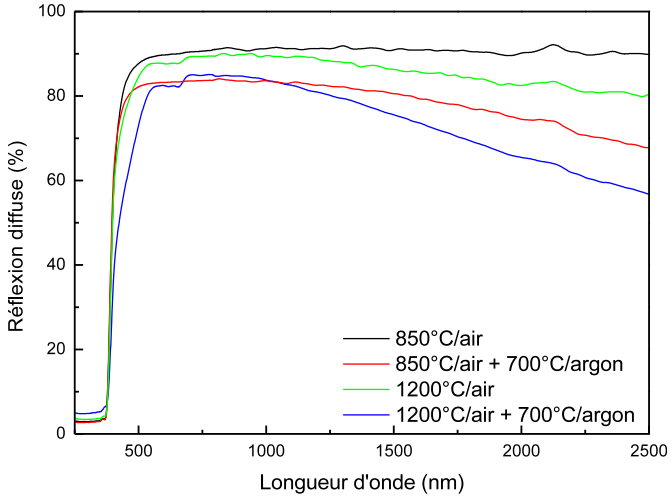

FIGURE *II.4* – *Spectres de réflexion diffuse de l'oxyde ZnO non dopé pour différentes températures de recuits sous air avec un recuit additionnel à 700°C sous faible P_{O2}.*

Les premières observations montrent que l'utilisation d'une atmosphère réductrice est plus efficace, du point de vue de l'absorption NIR, que l'utilisation d'une température élevée. De ce fait, nous avons étudié l'effet d'un recuit direct sous faible P_{O2} (argon), juste après la première calcination à 400°C sous air, qui sert à éliminer les résidus organiques.

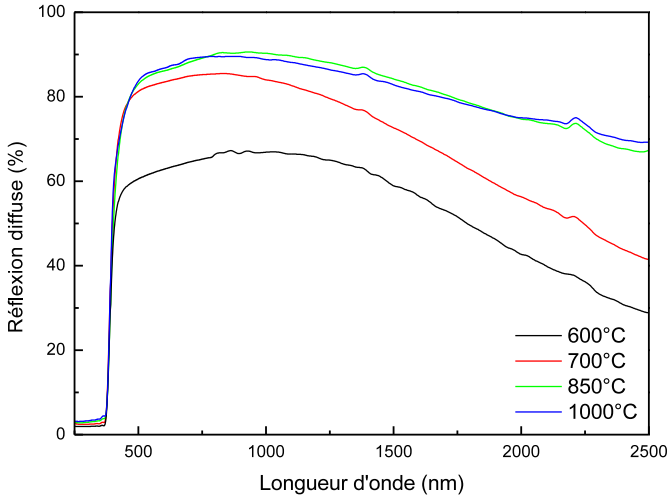

FIGURE *II.5* – *Spectres de réflexion diffuse de l'oxyde ZnO non dopé pour différentes températures de recuits sous faible P_{O2} (argon).*

Contrairement aux échantillons recuits sous air où une haute température de recuit est nécessaire pour avoir de l'absorption NIR, sous faible P_{O2}, les faibles températures conduisent aux meilleures propriétés optiques (fig. II.5). En outre, pour des recuits supérieurs à 850°C, les propriétés d'absorption NIR saturent avec une absence d'évolution.

Au vu des résultats, pour les échantillons recuits sous air, suivi ou non par un recuit sous faible P_{O2}, le maintien d'une surface élevée, favorisée par une faible température, a un effet néfaste sur l'absorption NIR. L'augmentation de la surface pourrait en effet privilégier la création de défauts de type p ou défauts neutres annulant l'effet des défauts de type n de coeur (*electron killers*). Cependant, une amélioration des propriétés optiques est possible à haute température, grâce à l'effet réducteur de la température. En revanche, lors d'un recuit sous faible P_{O2}, la création de surface est plutôt bénéfique et améliore considérablement les propriétés optiques, ce qui laisse à penser que ces conditions opératoires permettent la formation de nombreux défauts additionnels de type n en surface. Il faut également noter l'apparition d'une plus forte absorption dans le visible (couleur grisâtre des poudres) pour les recuits sous faible P_{O2} et à faible température, ce qui témoigne de la création de défauts inhabituels. En outre, la diminution de la surface offerte par l'échantillon entraîne un abaissement graduel de l'absorption NIR jusqu'à une certaine limite : effet de saturation (fig. II.5). Les propriétés obtenues par synthèse directe sous faible P_{O2} (argon) correspondent alors à celles obtenues par synthèse haute température sous air suivie d'un recuit sous argon. Ainsi, les propriétés d'absorption correspondantes peuvent être attribuées au maximum de défauts de type n de coeur.

II.2.3. Étude structurale de ZnO

La température ainsi que l'atmosphère de recuit ont un impact non négligeable sur les propriétés optiques de ZnO. La température tout comme les très faibles pressions partielles d'oxygène dans l'argon entraînent, par leur caractère réducteur, la création de lacunes anioniques ou de sites interstitiels cationiques dont la présence module le rapport de stoechiométrie Zn/O (porteurs de type n). La question est alors de savoir quelle influence ont ces différents recuits sur la structure cristallographique de l'oxyde ZnO.

Pour ce faire, plusieurs affinements ont été réalisés par les méthodes de Le Bail et de Rietveld (voir annexe A). A la suite de ces affinements, aucune variation significative des paramètres de maille n'a été obtenue. De la même façon, aucune évolution de la coordonnée z de l'oxygène n'a pu être observée quel que soit le modèle d'affinement utilisé (covalent ou ionique). Par la suite, des affinements ont été réalisés en introduisant dans la structure des atomes de zinc en position interstitielle correspondant aux sites tétraédriques disponibles dans un empilement hexagonal compact et non remplis par des cations. Dans la structure wurtzite, les sites interstitiels vacants se trouvent en position de Wyckoff 2*b* dont les coordonnées sont (1/3; 2/3; 3/4), ces sites disponibles étant représentés par des sphères noires sur la figure II.6. Il s'avère qu'aucune amélioration n'a été apportée par l'ajout des atomes de zinc interstitiels, conduisant même à des aberrations au niveau des taux d'occupation des sites cationiques.

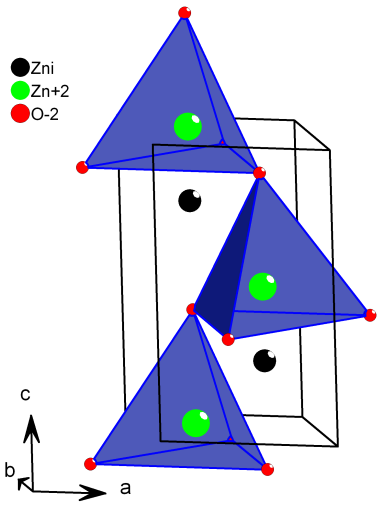

Figure *II.6* – *Structure cristallographique de l'oxyde ZnO dans laquelle sont ajoutés des atomes interstitiels, représentés par des sphères noires.*

Pour finir, une cartographie de transformée de Fourier (fig. II.7), présentant la différence de densité électronique entre le spectre DRX observé et le spectre calculé selon la méthode Rietveld, a été réalisée pour deux échantillons recuits à 700°C sous air ou sous faible P_{O2} (fig.

II.7). Les cartographies sont représentées suivant le plan (ab) de la structure pour des valeurs de z correspondant aux coordonnées du zinc, de l'oxygène et du zinc en site interstitiel. Les résidus électroniques de chaque position atomique sont répertoriés dans le tableau II.2. Il s'avère que la faiblesse des résidus électroniques ne permet pas de conclure quant à la présence éventuelle de défauts dans la structure zincite.

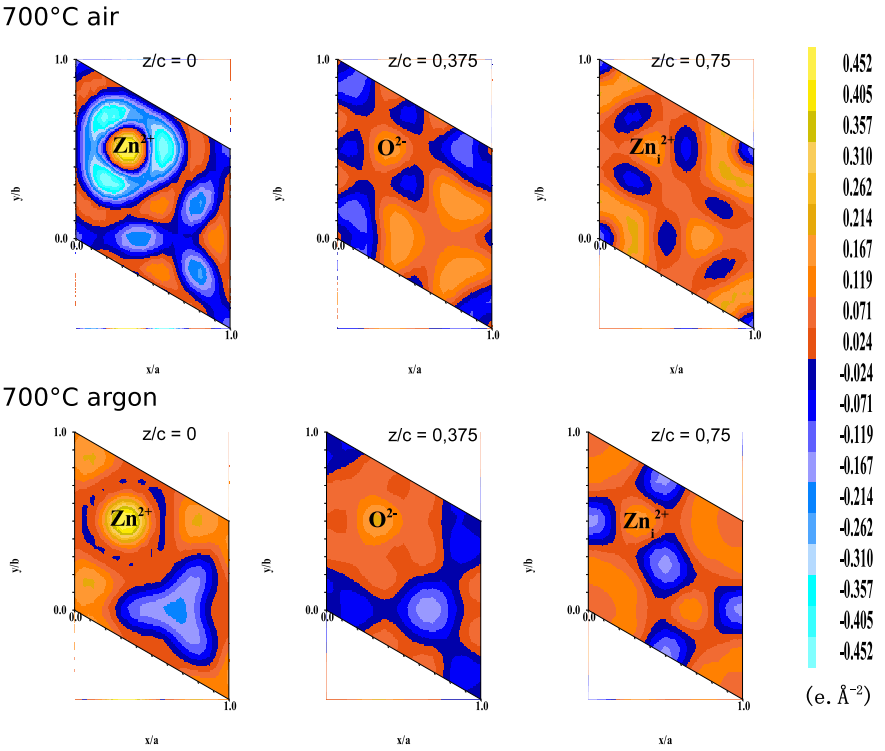

FIGURE *II.7* – *Cartographie de transformée de Fourier (F_{obs}_F_{cacl}) de l'oxyde ZnO recuit à 700°C sous différentes atmosphères.*

	700°C/air	*700°C/argon*
Zn^{2+}	+0,524	+0,154
O^{2-}	+0,152	+0,083
Zn_i^{2+}	+0,139	+0,219

TABLE *II.2* – *Récapitulatif des résidus électroniques (e.Å^{-2}) sur chaque position atomique proposée par la structure zincite pour des phases ZnO synthétisés à 700°C sous air ou faible P_{O2} (argon).*

Au vu de l'exploitation des données DRX, il semble difficile de corréler la structure aux propriétés d'absorption NIR obtenues. En effet, les défauts responsables de l'absorption NIR ne semblent pas être en concentration suffisante pour être observés par diffraction des rayons X. Ainsi, il n'est pas possible de conclure quant à la présence et la nature des défauts qui induiraient ou inhiberaient l'absorption NIR.

II.2.4. Évolution du potentiel zêta avec l'atmosphère

Alors que les propriétés d'absorption NIR sont exaltées par des recuits sous atmosphère réductrice, aucune tendance ne semble se dégager sur la structure cristallographique moyenne de ZnO. On peut penser que les phénomènes mis en jeu, à savoir la création de défauts locaux de type n, ne sont pas assez nombreux pour modifier les paramètres structuraux et ne peuvent donc être observés par une technique macroscopique comme la diffraction des rayons X. Cependant, il peut aussi être envisagé que de tels recuits n'aient pas de répercussions au coeur du matériau mais plutôt à sa surface. Afin de sonder l'état de surface de nos matériaux, des mesures de zétamétrie ont été réalisées (voir annexe E) sur les échantillons ZnO synthétisés sous air ou sous faible P_{O2} pour trois températures (600, 700 et 1000°C).

La préparation des échantillons consiste à disperser les poudres dans de l'eau désionisée et à faire varier le pH de l'ensemble par ajout d'acide ou de base. Des prélèvements sont ensuite réalisés pour diverses valeurs de pH et analysés par zétamétrie. En raison de la solubilité de l'oxyde ZnO dans les solutions aqueuses acides, seuls les pH basiques ont été étudiés. Il est à noter que les échantillons ont été conservés sous air dans les mêmes conditions et que, par conséquent, leurs degrés de carbonatation et d'hydratation initiaux sont identiques.

A partir de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la solution, il possible de déduire le point de charge nulle (PCN) qui correspond au pH de la solution aqueuse pour lequel le solide présente une surface de potentiel électrique neutre ($\zeta = 0$). La valeur du PCN fournit des informations sur le caractère acide ou basique de la surface. Lorsque l'on disperse un oxyde dans l'eau, il y a hydroxylation de la surface et par modulation du pH, la surface peut capter soit un proton H^+ soit un groupe hydroxyle OH^- selon l'équation suivante :

$$MOH_2^+ \xleftarrow{H^+} M-OH \xrightarrow{OH^-} M(OH)_2^-$$

Le comportement du PCN pour un matériau donné est difficilement prévisible car la charge des particules d'oxyde provient de l'ionisation des groupes hydroxylés situés à la surface des particules dont le degré de coordination est variable (mono-, di- ou tri-coordinés). Il existe cependant un modèle, appelé modèle MUSIC, qui permet de rendre compte du caractère acido-basique de ces groupements hydroxylés à partir du degré de compensation de la charge de l'oxygène par les cations environnants [123]. Dans un solide ionique, la valence de chaque ion est compensée, de manière locale, par les ions de charge opposée premiers voisins. Il est alors possible de déterminer une valence formelle de liaison correspondant au rapport de la charge de l'ion considéré à sa coordinence. Pour l'oxyde ZnO, la valence formelle des liaisons Zn-O est de 2/4 soit 0,5. Le modèle MUSIC permet, par l'intermédiaire des valences formelles, de calculer le PCN théorique de divers oxydes ou hydroxydes [123], l'augmentation du PCN pouvant être reliée, en première approximation, à une diminution de la valence formelle moyenne des liaisons du solide considéré.

Il est évident que le PCN sera influencé par l'existence de défauts en surface des oxydes, tout défaut (lacunes ou ions interstitiels) entraînant une modification des valences formelles des liaisons de proche voisinage. La question est de savoir s'il est possible de déduire, à partir des valeurs de PCN, un type de défauts ou une variation de stoechiométrie. En 1964, Parks [124] a relié la valeur du PCN au type de semi-conduction (n ou p) à la surface de particules d'oxydes. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, l'excès d'électrons, accompagnant la lacune d'oxygène ou le zinc interstitiel, serait neutralisé par l'adsorption d'un proton H^+ entraînant ainsi un PCN plus basique que le PCN théorique d'un oxyde ZnO parfaitement stoechiométrique (9,3). A l'inverse, le déficit d'électrons à la surface d'un semi-conducteur de type p serait compensé par l'adsorption de groupements OH^- et le PCN deviendrait acide. Il n'existe cependant pas d'autres études confirmant ou non ces hypothèses. De plus, il peut aussi être affirmé que les électrons, générés par les défauts, seront non pas en surface mais délocalisés en grande partie dans le volume des particules puisque situés dans la bande de conduction. C'est pourquoi par la suite, l'évolution des PCN sera interprétée sur la base du modèle MUSIC.

Selon le modèle MUSIC, l'effet des défauts de type n (lacunes d'oxygène et atomes de zinc interstitiels) ou de type p (lacunes de zinc et atomes d'oxygène interstitiels) sur les valences formelles a été simulé sur l'oxyde ZnO. L'oxygène et le zinc présentent, dans la structure wurtzite, la même coordinence tétraédrique. De ce fait, en présence de lacunes (anioniques ou cationiques), la valence formelle des liaisons Zn-O de premier voisinage devient égale à $2/3 = 0{,}666$ alors qu'en présence d'atomes interstitiels (oxygène ou zinc) la valence formelle devient égale à $2/5 = 0{,}4$. Ainsi, d'après le modèle MUSIC, les lacunes induisent un déplacement du PCN vers les pH acides alors que les atomes interstitiels déplacent le PCN vers les pH basiques, et ce quel que soit le type de défauts (n ou p). Il semble donc difficile de conclure quant au type de conduction (n ou p) à partir des mesures de PCN. En revanche, par des études comparatives des divers échantillons ZnO, il peut être *a priori* extrait des informations quant à l'existence de lacunes ou d'atomes interstitiels.

Afin de découpler l'effet de la température de celui de l'atmosphère, les courbes d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH sont présentées pour chaque température, seule l'atmosphère de recuit variant (fig. II.8). La température a un effet double : réduction et augmentation de la taille des cristallites. Nous avons donc fait l'hypothèse que seul l'effet de réduction affectait la composition chimique en surface et, par conséquent, les densités de charges de surface.

Dans un premier temps, il est possible de remarquer que le PCN des échantillons étudiés se situe plutôt entre 8 et 10, ce qui est légèrement plus acide que les PCN théoriques (9-10) énoncés dans la littérature [124, 125]. Par ailleurs, il est à noter que la rupture de pente, observable autour de pH = 10, est due à la dissolution partielle de ZnO en milieu alcalin selon l'équation suivante [126] : $ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

Ces analyses de zétamétrie montrent également que les échantillons recuits sous air présentent un PCN de tendance plus basique que celui des échantillons recuits sous faible P_{O2}, la différence de PCN augmentant à basse température.

Plus précisément, les oxydes recuits sous air présentent un PCN évoluant avec la température de recuit, variant de 9,5 à 600°C vers 8 à 1000°C. Pour les oxydes obtenus sous faible P_{O2}, le PCN est quasiment indépendant de la température, une évolution triangulaire est même observée. En effet, malgré des propriétés d'absorption NIR très différentes, les échantillons recuits à 600 et 1000°C sous faible P_{O2}possèdent un PCN égal à 8.

Sous air, le PCN diminue de manière continue lorsque la température du traitement thermique augmente, c'est-à-dire avec le caractère réducteur du recuit. Ainsi, le recuit sous air semble affecter la surface des poudres. La diminution du PCN de 9,5 à 8 avec le caractère réducteur du traitement thermique peut s'interpréter alors comme la disparition d'atomes d'oxygène interstitiels et/ou la création de lacunes d'oxygène. L'oxygène formant dans la zincite un réseau de type hexagonal compact, nous pensons que l'augmentation de la température de recuit permet plutôt l'apparition de lacunes d'oxygène de surface. Cette hypothèse explique aussi que le PCN obtenu à 1000°C sous air soit identique à ceux obtenus sous faible P_{O2} (argon). Cependant pour l'échantillon recuit à 1000°C, l'absence de propriétés NIR s'explique par la "superficialité " de ce phénomène de réduction.

D'autre part pour les échantillons recuits sous faible P_{O2}, l'augmentation des propriétés d'absorption NIR avec la diminution de la température, liée à un effet de surface puisque concomittante à l'état de division des poudres, n'est pas corrélée à la faible variation du PCN. Nous pouvons supposer que cela est dû à la création simultanée des deux défauts de surface de type n (lacunes d'oxygène, atomes de zinc interstitiels) ayant un effet contraire sur le PCN.

Pour résumer, la corrélation entre les propriétés optiques et les propriétés de charges de surface a permis de montrer que l'effet de réduction par l'argon (création de défauts de type n bénéfiques à l'absorption NIR) engage à la fois la surface et le volume du matériau, alors que l'effet d'oxydation (annihilant l'absorption NIR) obtenu par recuit sous air semble avant tout être un effet de surface. L'augmentation de la température, et donc de son pouvoir réducteur, tend dans un premier temps à "nettoyer" la surface jusqu'à obtenir la même surface que les échantillons synthétisés sous faible P_{O2}. Il faut une température supérieure à 1000°C pour commencer à atteindre le volume du matériau, l'apparition d'absorption NIR pour l'oxyde ZnO calciné à 1200°C confirmant bien cette interprétation. Enfin, pour générer la meilleure conduction électronique, et, par conséquent l'absorption NIR la plus importante possible, il faut des conditions réductrices suffisantes (faibles pressions partielles d'oxygène) comme sous argon pour provoquer une réduction directement au coeur du matériau et des poudres finement divisées, la surface semblant avoir un caractère de type n plus marqué encore que le volume.

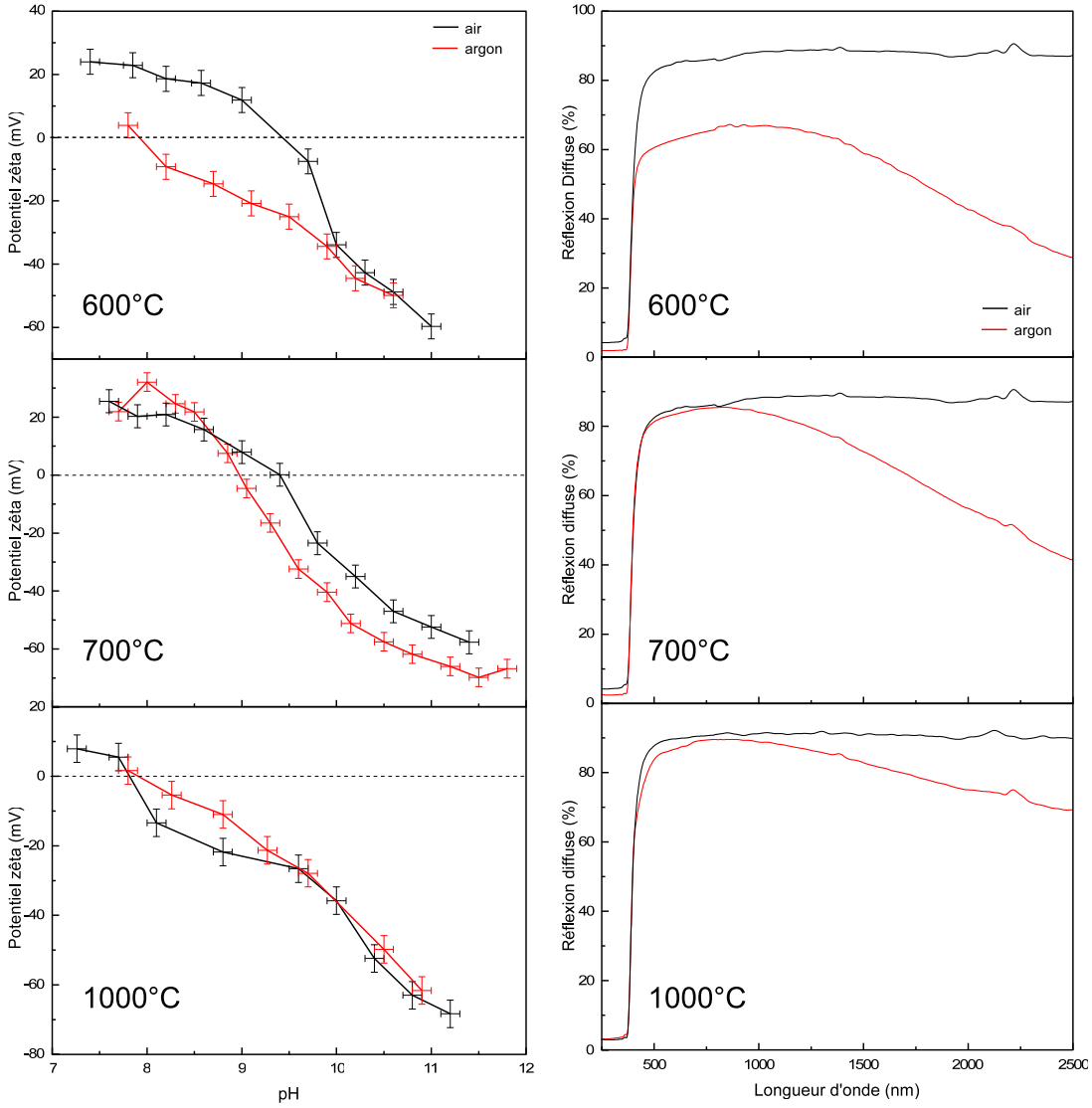

FIGURE *II.8* – *Évolution du potentiel zêta en fonction du pH (gauche) et spectres de réflexion diffuse (droite) des échantillons ZnO synthétisés sous air ou sous argon (faible P_{O2}) à différentes températures.*

II.2.5. Conclusions

Cette première étude sur la matrice ZnO a permis de montrer que la température et l'atmosphère de recuit, ont une influence non négligeable sur ses propriétés d'absorption NIR. L'aspect plus ou moins oxydo-réducteur de ces deux paramètres entraîne en effet, la création plus ou moins significative de porteurs libres de type n par une modulation de la stoechiométrie de l'oxyde ZnO (création de lacunes d'oxygène ou d'atomes de zinc interstitiels). Lors des recuits sous air, une température de recuit élevée (1200°C minimum) est nécessaire pour générer de l'absorption NIR. En revanche, sous faible P_{O2}, une faible température améliore considérablement les propriétés d'absorption NIR.

Dans un premier temps, les analyses DRX n'ont pas permis de conclure quant à la présence de tels ou tels défauts (lacunes d'oxygène ou zinc interstitiels) du fait d'une concentration trop faible de défauts non détectables par DRX. Dans un second temps, une étude de la surface des oxydes a été menée par zétamétrie. Ces analyses ont montré, grâce à une corrélation entre le PCN et les propriétés optiques obtenues pour différentes atmosphères et température de recuit, que les recuits sous air semblent affecter de manière significative l'état de surface des échantillons avec un caractère d'autant plus oxydant que la température de recuit diminue. Au contraire sous faible P_{O2}, l'effet réducteur, bénéfique aux propriétés d'absorption NIR, semble avoir lieu aussi bien à la surface que dans le volume des particules.

II.3. Effet du dopage par Al^{3+} ou Ga^{3+} de ZnO

Dans la partie précédente, il a été montré que le nombre de défauts intrinsèques dans la structure ZnO peut être modulé par l'atmosphère de recuit ainsi que par la température. Cependant, afin d'améliorer encore les propriétés opto-électroniques des poudres ZnO, il est nécessaire d'enrichir le composé en porteurs libres et, pour cela, d'utiliser des dopants extrinsèques. Les dopants extrinsèques doivent être de même nature que les défauts natifs (type n). Dans le cas contraire, il y aurait compensation entre les deux types de porteurs et par conséquent, absence ou diminution de la conduction électronique. Ainsi, deux éléments trivalents, l'aluminium et le gallium, ont été utilisés pour exalter les propriétés d'absorption NIR de la zincite, l'objectif étant de comparer ces deux dopants (limites de solubilité, efficacité du dopage...).

Dans un premier temps, l'étude portera sur des échantillons préparés par voie solide et compactés sous forme de pastilles (céramiques) sur lesquels seront réalisées des mesures électriques, optiques ainsi que des analyses structurales. Dans un second temps, des échantillons sous forme de poudre, synthétisés par la voie Pechini, seront étudiés afin de corréler la composition, la morphologie et plus précisément la taille des cristallites et les propriétés optiques.

II.3.1. Étude des poudres obtenues par voie solide

a) Préparation des pastilles

Outre leur transparence, les oxydes transparents conducteurs (TCO) présentent une importante conductivité électronique. L'évaluation de cette conductivité électronique n'est possible que sur des films minces ou des céramiques où la quantité de joints de grains n'affecte pas la mesure de conductivité. Ainsi, afin d'évaluer les propriétés de conduction, une étude préalable a été réalisée sur des céramiques préparées à partir de poudres compactées sous forme de pastilles puis frittées lors d'un recuit à haute température. Au-delà de la possibilité d'effectuer des mesures

électriques, cette étude permettra aussi d'approcher les limites de solubilité thermodynamiques (accessibles avec le diagramme de phases) de l'aluminium et du gallium dans la matrice zincite. Par la suite, l'hypothèse sera faite que la conductivité est directement proportionnelle à la densité de porteurs liée au taux d'ions trivalents et que la mobilité des porteurs n'évolue quasiment pas dans la solution solide.

Les pastilles ont été obtenues à partir de poudres d'oxyde de zinc dopées, synthétisées par voie Pechini et calcinées à 1500°C pendant 10h sous air (rampe de 2°C/min). Pour de forts taux de dopant (2% molaire), les pastilles de ZnO : Al présentent à leur surface une phase blanche, que l'on peut observer par microscopie optique (fig. II.9), alors que, pour les phases dopés au gallium, ce phénomène n'apparaît pas.

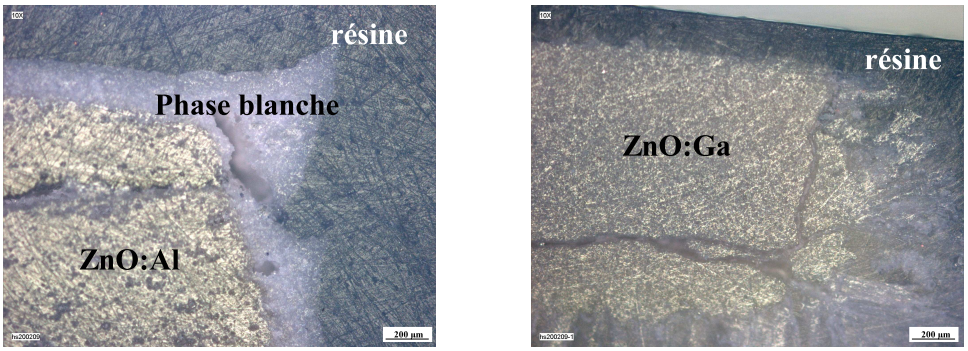

Figure *II.9* – *Clichés de microscopie optique de pastilles de ZnO : Al (gauche) et de ZnO : Ga (droite) dopées à hauteur de 4%.*

La spectroscopie WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) a permis d'obtenir une répartition des différents éléments présents dans les pastilles et notamment de déterminer la composition de la phase blanche. A partir des cartographies X obtenues pour les phases dopées par de l'aluminium (fig. II.10), il est possible d'observer que la phase blanche en surface de la pastille est très riche en aluminium. Au contraire, le coeur de la pastille contient principalement du zinc et une infime proportion d'aluminium. Par ailleurs, l'image X spectrale (analyse WDS globale en chaque point) montre que la phase en surface de la pastille est beaucoup moins dense, d'un point de vue électronique, que le coeur de pastille. Cette phase blanche étant friable, il a été facile de la séparer du coeur de la pastille afin de l'analyser en diffraction des rayons X. L'analyse a révélé que la phase en question était de type spinelle $ZnAl_2O_4$ (SG : $Fd-3m$, fiche ICDD : 05-0669). Cette phase montre donc que le taux d'aluminium initialement introduit est supérieur à la limite de solubilité du dopant dans l'oxyde ZnO. La formation de la phase $ZnAl_2O_4$ à la surface de la pastille peut provenir d'un passage de cette phase secondaire à un état quasi-fondu, favorisant ainsi la formation d'une gangue à la surface de la pastille après refroidissement. En ce qui concerne les échantillons dopés au gallium, les cartographie X révèlent une bonne homogénéité du zinc et du gallium au sein de la pastille (fig. II.11). Contrairement à l'aluminium, le gallium semble pouvoir être introduit à haute température jusqu'à une teneur de 4%.

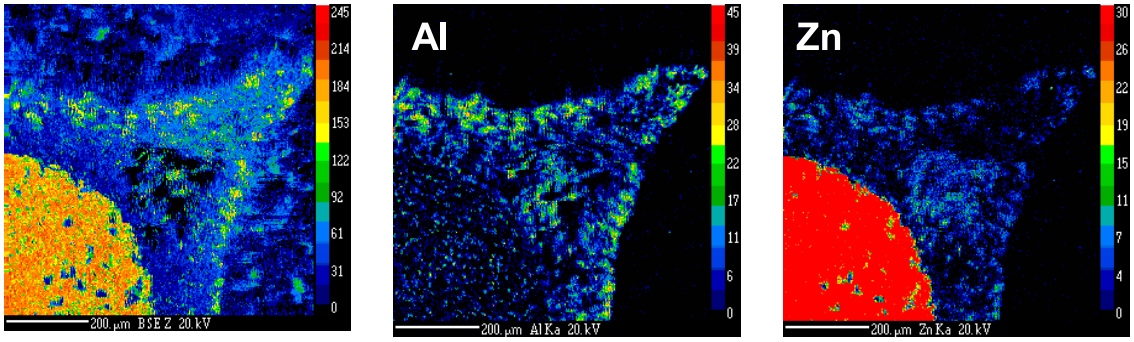

FIGURE *II.10* – *Cartographie X obtenue par spectroscopie X d'une pastille de ZnO : Al (à gauche : image X spectrale, au milieu : cartographie X pour Al, à droite : cartographie X pour Zn).*

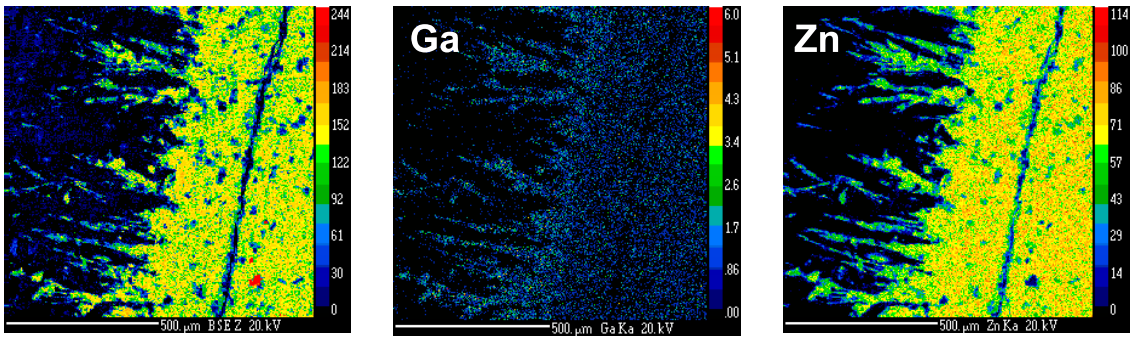

FIGURE *II.11* – *Cartographie X obtenue par spectroscopie X d'une pastille de ZnO : Ga (à gauche : image X spectrale, au milieu : cartographie X pour Ga, à droite : cartographie X pour Zn).*

b) Corrélation entre propriétés opto-électroniques et structure

Les propriétés électriques des pastilles ont été mesurées par la méthode des 4 pointes (voir annexe D), à température ambiante, pour des phases ZnO dopées entre 0 et 2% molaire d'aluminium ou de gallium, le taux de compacité variant entre 93 et 95%. Afin d'optimiser l'état de surface des échantillons, ceux-ci ont été polis à l'aide de disques abrasifs de carbure de silicium. Il est à noter que la phase blanche observée précédemment pour les pastilles ZnO : Al est éliminée par polissage, lorsque celle-ci était formée (2% d'aluminium minimum).

Lors de l'étude de l'évolution de la résistivité en fonction du taux de dopant, deux phénomènes sont *a priori* à considérer. Tout d'abord, en dessous de la limite de solubilité et dans l'hypothèse où la mobilité des porteurs n'est pas affectée par le dopage, la résistivité tend à diminuer lorsque le taux de dopant augmente, une quantité croissante de porteurs libres étant introduite. En revanche, après dépassement de la limite de solubilité, l'excès de dopant forme une phase secondaire qui, si celle-ci est isolante, va entraîner une augmentation de la résistivité globale de l'échantillon.

Pour le dopage par l'aluminium, la résistivité (fig. II.12) diminue progressivement lorsque le

taux de dopant varie entre 0 et 0,3%, laissant penser que de plus en plus d'aluminium est incorporé dans la matrice ZnO et par conséquent, que la conduction du matériau s'améliore. Pour des taux de dopant supérieurs à 2%, pour lesquels la limite de solubilité est dépassée et la phase isolante peut être facilement éliminée, la résistivité devient constante, correspondant à la résistivité de la phase pure ZnO : Al. L'évolution de la résistivité en fonction du taux d'aluminium peut alors être extrapoler à deux droites, représentées sur la figure II.12, dont l'intersection conduirait au taux d'aluminium maximal introduit dans la matrice ZnO, à savoir 0,6-0,7%. Il est à noter que pour un taux de 1%, il y a compétition des deux phénomènes énoncés précédemment (diminution de la résistivité par ajout de dopant et augmentation de la résistivité avec la quantité de phase secondaire), d'où la valeur de la résistivité.

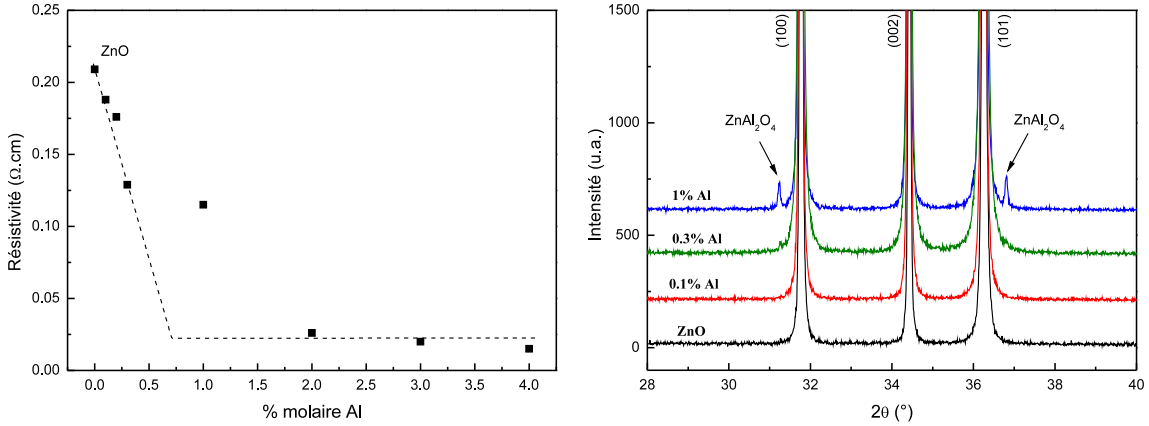

FIGURE *II.12* – *Évolution de la résistivité des pastilles de ZnO : Al en fonction du taux de dopant initial (gauche) et analyses DRX (droite).*

Des analyses complémentaires par DRX ont été effectuées sur les poudres broyées, les diffractogrammes étant présentés en figure II.12. Il est alors possible de voir l'apparition de la phase secondaire de type spinelle $ZnAl_2O_4$ pour 0,3% d'aluminium. De ce fait, la diminution progressive de la résistivité entre 0 et 0,3% d'aluminium semble être réellement due à une légère augmentation du taux de dopant incorporé au sein de la zincite. Ainsi, la corrélation des deux techniques conduit à un taux d'aluminium variant entre 0,1 et 0,3%.

Sur ces échantillons ZnO : Al, des analyses chimiques ont été réalisées par ICP (Induced Coupled Plasma), l'avantage de ces composés étant la non solubilité de la phase d'impureté $ZnAl_2O_4$ dans l'acide contrairement à la phase principale ZnO qui est facilement mise en solution. Ainsi, cette technique permet de déterminer le pourcentage molaire d'aluminium dans la phase ZnO par analyse du filtrat. Les analyses des échantillons conduisent à un taux d'incorporation limite de l'aluminium dans ZnO d'environ 0,15% molaire. Ce résultat est en adéquation avec les résultats obtenus par DRX et peut être considéré comme le résultat le plus juste et le plus précis.

Une étude identique a été menée sur les échantillons dopés au gallium, les résultats étant reportés en figure II.13. La résistivité chute brutalement avec l'introduction de 0,1% de dopant

et reste alors globalement constante. Elle semble augmenter légèrement pour des taux supérieurs à 2%, cette augmentation pouvant être liée à l'augmentation de la quantité d'une phase secondaire isolante. Le taux de gallium introduit dans la matrice ZnO semble être inférieur de 0,1% molaire. Par ailleurs, l'analyse DRX (fig. II.13) montre l'apparition, à partir de 0,3%, d'une phase d'impureté $ZnGa_2O_4$ (SG : $Fd-3m$, fiche ICDD : 38-1240) et d'une seconde phase γ-Ga_2O_3 (fiche ICDD : 06-0527). La présence d'une phase γ-Ga_2O_3 en plus du composé majoritaire semble provenir de la décomposition de la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ dont la température de fusion est relativement faible (Tf $<$ 800°C). Par ailleurs, il est à noter que, pour les phases ZnO : Ga, les analyses ICP n'ont pas permis de quantifier le taux de gallium incorporé dans ZnO puisque la solubilisation partielle dans l'acide s'est avérée impossible.

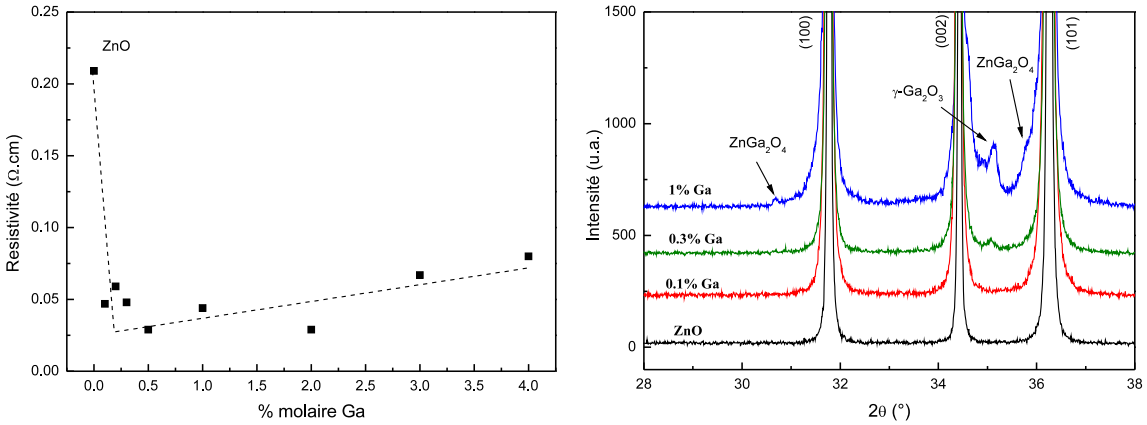

FIGURE *II.13* – *Évolution de la résistivité des pastilles de ZnO : Ga en fonction du taux de dopant initial (gauche) et analyses DRX (droite).*

Malgré les très faibles limites de solubilité mises en évidence, il est possible de constater que le dopage par l'aluminium ou le gallium est efficace puisque les produits dopés sont moins résistifs (fig. II.12 et II.13), et par conséquent plus conducteurs, que l'oxyde non dopé. Pour les phases ZnO : Al, la résistivité minimale est de $0,025\,\Omega.cm$ alors qu'elle est de $0,035\,\Omega.cm$ pour les phases ZnO : Ga. En considérant que chaque entité dopante apporte un électron sans compensation de charge et que la mobilité des porteurs n'est pas affectée par le dopage, il semble qu'une quantité légèrement plus importante d'aluminium a été introduite dans la zincite. Les valeurs de résistivité obtenues pour ces matériaux semblent cohérentes par comparaison avec celles énoncées dans la littérature qui sont très disparates. En effet, Park *et al.* [42] présentent des céramiques ZnO : Al ayant une résistivité de l'ordre de $0,05\,\Omega.cm$ à 430°C. A température ambiante, Cai *et al.* [51] obtiennent une résistivité de $0,002\,\Omega.cm$ pour un taux en aluminium de 5% alors que Jang *et al.* [127] observent une résistivité de $8\,\Omega.cm$ pour les phases ZnO : Al et $1\,\Omega.cm$ pour les phases ZnO : Ga.

Les pastilles dopées étant conductrices, la question est de savoir si cette conduction électronique affecte réellement l'absorption NIR. Pour ce faire, des analyses pas spectrométrie de

réflexion diffuse ont été réalisées sur les pastilles broyées, pour les phases ZnO : Al, la phase blanche ayant été éliminée par polissage. Dans un premier temps, les spectres de réflexion diffuse, présentés en figure II.14, confirment bien l'efficacité du dopage puisque l'absorption NIR des phases dopées est meilleure que celle de ZnO pur. Dans le cas du dopage par l'aluminium, l'évolution de l'absorption NIR avec le taux de dopant peut être corrélée à l'évolution de la résistivité. En effet, l'absorption NIR est améliorée dès l'ajout d'aluminium et à partir d'un taux de dopant de 2%, il est possible d'approcher l'absorption NIR de la phase ZnO : Al, purifiée de la phase isolante. De la même façon pour les phases ZnO : Ga, l'absorption NIR est brutalement améliorée par l'ajout de dopant puis devient constante. Il est à noter que l'augmentation de la résistivité, observée entre 2 et 4% de gallium et due à l'accroissement de la teneur en phase isolante, ne peut avoir d'incidence en réflexion diffuse puisque les phases γ-Ga_2O_3 ou $ZnGa_2O_4$ n'absorbent pas dans le proche-IR. Au regard des spectres de réflexion diffuse, l'absorption NIR des phases ZnO : Al (90% à 2500 nm) est comparable à celle des phases ZnO : Ga (85% à 2500 nm), confirmant ainsi une limite de solubilité de l'aluminium du même ordre de grandeur (légèrement supérieure) que celle du gallium en supposant toujours que le taux d'ions trivalents est directement relié à la densité de porteurs de type n.

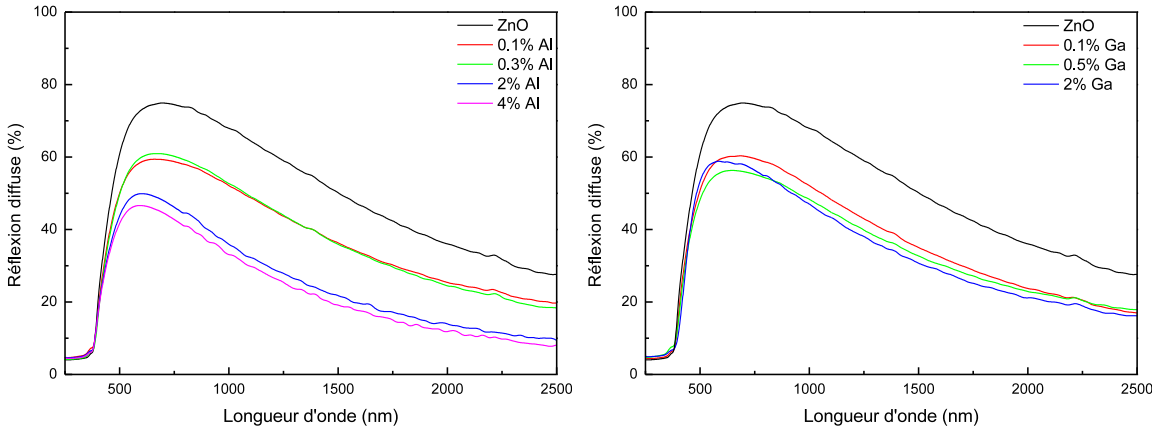

Figure *II.14* – *Spectres de réflexion diffuse des pastilles de ZnO : Al (gauche) et ZnO : Ga (droite).*

c) Conclusions

Dans cette première partie, il a été possible de corréler les analyses chimiques (WDS, ICP) et structurales (DRX) ainsi que les propriétés électroniques et optiques d'oxydes élaborés sous forme de pastilles frittées à haute température afin d'avoir accès aux limites de solubilité thermodynamiques des cations Al^{3+} et Ga^{3+} au sein de la matrice ZnO.

Le dopage aliovalent de l'oxyde ZnO par de l'aluminium ou du gallium s'est avéré efficace en termes d'amélioration des performances opto-électroniques. Cependant, l'utilisation d'une haute température, nécessaire pour obtenir des pastilles denses et accéder aux valeurs de résistivité,

permet de doper la zincite qu'à très faibles taux, autour de 0,15% pour l'aluminium et inférieur à 0,1% pour le gallium.

Par ailleurs, cette étude a également permis de valider la spectrométrie par réflexion diffuse comme technique d'évaluation des performances électroniques, les propriétés d'absorption NIR étant effectivement directement corrélées à la conduction électronique du matériau.

II.3.2. Caractérisation des poudres obtenues par Pechini sous air

Dans cette partie, l'étude portera sur des matériaux pulvérulents, synthétisés par voie Pechini et recuits sous air à basse température, l'objectif étant d'incorporer une plus grande quantité de dopants, et par conséquent de porteurs, que par voie solide à haute température. Dans un premier temps, à l'aide d'analyses DRX, RMN et d'analyses chimiques par ICP, une évaluation relativement précise de la quantité de dopant introduit sera proposée. Ensuite, les propriétés optiques des différents échantillons seront étudiées ainsi que l'influence de la température et de l'atmosphère de recuit sur ces propriétés. De plus, une comparaison entre l'aluminium et le gallium sera proposée.

a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al

Les oxydes de départ ZnO : Al ont été recuits à 850°C pendant 10 heures sous air pour des taux de dopants variant de 0 à 4% molaire. Une première analyse de phases par DRX a été réalisée sur les échantillons de manière à estimer le taux d'aluminium dans la matrice, les diffractogrammes étant présentés en figure II.15. Il apparaît, dès 1% molaire, une phase secondaire de type spinelle $ZnAl_2O_4$ (SG : $Fd-3m$, fiche ICDD : 05-0669), comme il était apparu pour les échantillons préparés par voie solide.

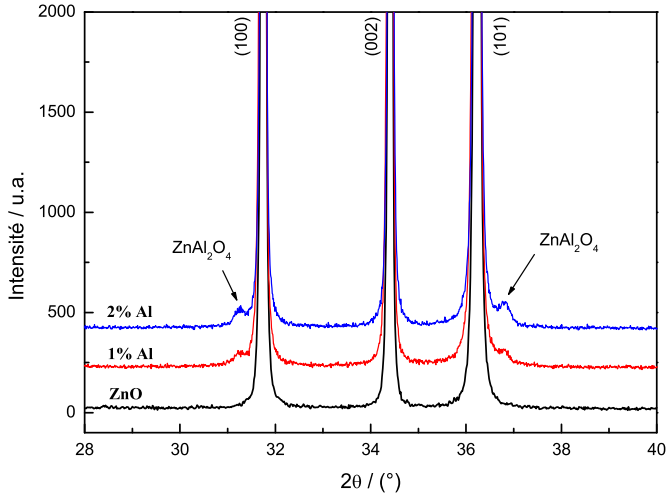

Figure *II.15* – *Diffractogrammes des rayons X pour les phases ZnO : Al calcinées à 850°C sous air.*

A partir des affinements structuraux de type Le Bail réalisés sur les échantillons, il a été possible d'étudier les variations des paramètres de maille en fonction du taux d'aluminium initial. Il s'avère que le paramètre a de la maille ZnO ne varie pas significativement avec l'ajout d'aluminium tout comme la coordonnée z de l'oxygène (tab. II.3) alors que le paramètre c diminue sensiblement entre 0 et 1% d'aluminium puis reste constant (fig. II.16), la quantité maximale d'aluminium étant atteinte.

	ZnO	1%	2%	3%	4%
Paramètre a (Å)	3,25006(6)	3,24988(6)	3,25020(6)	3,25028(6)	3,25031(6)
Coordonnée z(O)	0,3805(8)	0,3816(7)	0,3811(7)	0,3818(6)	0,3821(6)

TABLE *II.3* – *Évolution du paramètre a et de la coordonnée z de l'oxygène de la maille ZnO en fonction du taux d'aluminium initial pour les échantillons ZnO : Al obtenus à 850°C sous air.*

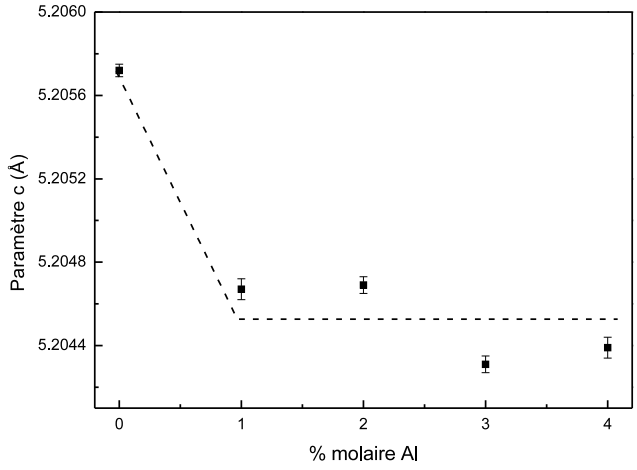

FIGURE *II.16* – *Évolution du paramètre c de la maille ZnO en fonction du taux d'aluminium initial pour les échantillons ZnO : Al obtenus à 850°C sous air.*

Afin de déterminer de manière plus précise la quantité de dopant introduit dans la matrice ZnO, des affinements de type Rietveld ont été réalisés, l'objectif étant d'évaluer les proportions de chacune des phases en présence. La méthode Rietveld, qui consiste à affiner l'ensemble du diffractogramme, a été préférée à la méthode RIR (Reference Intensity Ratio). Cette dernière, qui utilise l'aire des pics, entraînerait en effet une erreur non négligeable pour cette étude puisque le pic le plus intense de la phase secondaire se superpose au pic le plus intense de la phase principale (fig. II.15).

La quantification des phases a été réalisée à partir des facteurs d'échelle de chaque phase, affinés à l'aide de l'application Fullprof. Une calibration préalable a été effectuée sur des mélanges (broyage mécanique dans un mortier) des phases ZnO et $ZnAl_2O_4$ calcinées également à 850°C

sous air. Pour chaque échantillon, il a été possible d'extraire le rapport entre les facteurs d'échelle de la phase $ZnAl_2O_4$ et de la phase ZnO. L'évolution de ce rapport est tracée en fonction du taux de dopant sur la figure II.17. Sur ce graphique, la droite de calibration et la droite expérimentale devraient être parallèles et décalées suivant l'axe des ordonnées par la quantité de dopant introduit. Le taux de dopant peut également être estimé à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe expérimentale ou de l'intersection de celle-ci avec l'axe des abscisses.

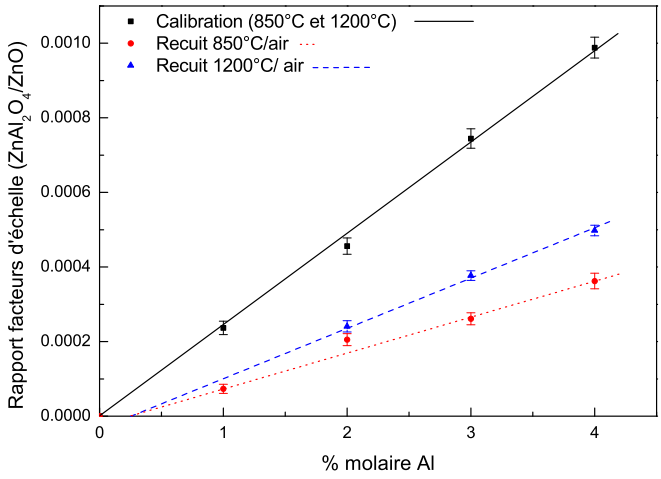

FIGURE *II.17* – *Évolution du rapport entre les facteurs d'échelle de $ZnAl_2O_4$ et de ZnO en fonction du pourcentage molaire d'aluminium initialement introduit.*

Sur la figure II.17, il est possible de déduire un taux d'aluminium introduit proche de 0,3% molaire, ce qui est très légèrement supérieur au taux obtenu par voie solide. Par ailleurs, il est également possible de remarquer que, contrairement à ce qu'il était attendu, la droite expérimentale n'est pas parallèle à la droite de calibration. Deux hypothèses peuvent alors être émises : soit le taux d'aluminium introduit dans la matrice ZnO augmente avec le taux d'aluminium initial, soit une partie de l'aluminium introduit se trouve sous une forme non cristalline et par conséquent, est non détectable aux rayons X. L'obtention d'une droite signifie, pour ce deuxième cas, que la proportion d'aluminium se trouvant sous forme non cristalline, rapportée au taux de $ZnAl_2O_4$ cristallisé, ne varie pas avec le taux d'aluminium initial. Cette deuxième hypothèse peut être facilement vérifiée par l'étude d'échantillons recuits à plus haute température (1200°C sous air), la température améliorant la cristallinité. Une seconde droite de calibration a été réalisée à partir des mélanges de phases ZnO et $ZnAl_2O_4$ préalablement calcinées à 1200°C sous air mais, aucun effet de la taille des cristallites n'a été observé et cette seconde droite d'étalonnage se superpose rigoureusement à la première, obtenue avec des échantillons calcinés à plus basse température (850°C sous air). Pour les échantillons recuits à 1200°C, il est alors possible d'observer que la pente de la droite expérimentale a augmenté, semblant confirmer la présence d'une phase amorphe riche en aluminium. Ici, la quantité de phase amorphe obtenue est plus faible que pour le recuit précédent, le coefficient directeur de la droite expérimentale étant supérieur. Par ailleurs,

la quantité d'aluminium dans la matrice ZnO semble être grossièrement la même à 850°C et à 1200°C, ce résultat devant être considéré avec précautions puisque sur un si faible taux (0,3%), l'erreur reste considérable à cause de l'incertitude liée à l'extrapolation linéaire permettant la déduction de ce taux.

Il est possible de quantifier la proportion d'aluminium en phase amorphe au moyen des pentes des deux droites (calibration et expérimentale). En effet, en considérant que le taux d'aluminium en phase amorphe est proportionnel au taux global d'aluminium et qu'il dépend uniquement des conditions opératoires, alors le taux d'aluminium en phase amorphe peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$\%Al_{amorphe} = \left(1 - \frac{pente_{exp}}{pente_{calib}}\right) * 100$$

Ainsi, les échantillons recuits à 850°C contiennent environ 60% d'aluminium sous forme non cristalline alors qu'il reste encore environ 50% d'aluminium sous phase amorphe après la calcination à 1200°C.

Des analyses chimiques par ICP ont été effectuées de manière à préciser la valeur du taux de dopant limite introduit, la phase d'impureté $ZnAl_2O_4$ étant insoluble dans l'acide contrairement à l'oxyde ZnO. De plus, l'aluminium en phase amorphe s'est lui aussi avéré insoluble comme nous le verrons par la suite. Ainsi, les échantillons recuits à 850°C et 1200°C ont été dosés comme les pastilles précédentes via l'analyse du filtrat après dissolution sélective. Les résultats sont reportés en figure II.18.

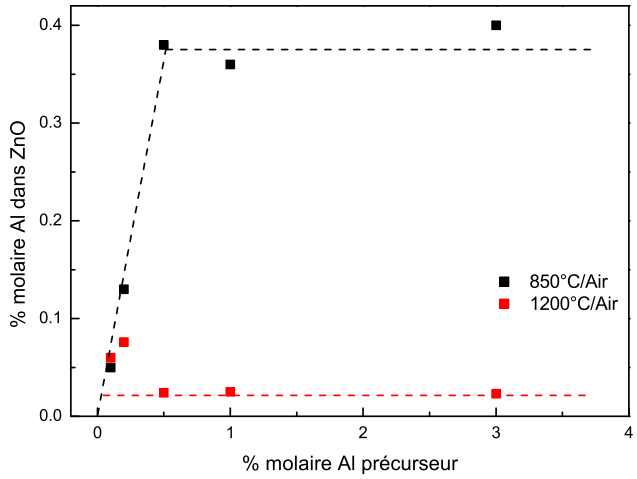

FIGURE *II.18* – *Dosage chimique par ICP du taux d'aluminium dans la matrice ZnO en fonction du taux d'aluminium initial.*

En dessous de la limite de solubilité, le taux d'aluminium introduit dans ZnO et, par conséquent le taux mesuré par ICP, correspond grossièrement au taux de dopant initialement introduit lors de la synthèse. En revanche lorsque la limite de solubilité est dépassée, le taux d'aluminium

dosé atteint sa valeur maximale (limite de solubilité) et n'évolue plus quel que soit le taux de précurseur initial. Ainsi, à 850°C, l'oxyde de zinc accepte environ 0,4% molaire d'aluminium, ce qui est en concordance avec les résultats obtenus par DRX, alors qu'après un recuit à 1200°C, seulement 0,03% d'aluminium est dosé dans la matrice ZnO.

Il peut paraître surprenant que les échantillons ZnO : Al recuits à 1200°C sous air présentent un taux d'aluminium (0,03%) inférieur à la fois à celui obtenu pour les pastilles recuites à 1500°C (0,15%) et à celui obtenu sur poudre après recuit à 850°C (0,35%). Cette évolution triangulaire de la limite de solubilité suivant la température de recuit peut être expliquée à l'aide d'un modèle simple, basé sur le calcul d'énergie globale du système. Par définition, l'énergie totale dépend des énergies de volume et de surface et peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^{n} E_{vol,i} V_i + \sum_{i=1}^{n} E_{surf,i} S$$

avec l'énergie volumique négative, correspondant à l'énergie réticulaire de la phase, et l'énergie de surface positive correspondant à l'énergie des liaisons manquantes par unité de surface et dépendant des plans cristallographiques terminaux. L'énergie de surface des oxydes variant entre 0,05 et 0,1 mJ.cm^{-2} [128], nous avons choisi la valeur maximale (0,1 mJ.cm^{-2}) pour les calculs. Une estimation de l'énergie de Madelung, représentative de la stabilité du réseau cristallin, a été réalisée par un modèle ionique (méthode d'Ewald) pour l'oxyde ZnO [129]. Le résultat obtenu s'est avéré sur-estimé (80 kJ/cm^3) du fait de la relativement forte covalence de l'oxyde ZnO (limite du modèle ionique). Nous avons donc choisi arbitrairement la moitié de cette valeur pour les énergies de volume.

Les calculs d'énergie montrent que les phénomènes de démixtion et de dissolution ne sont pas uniquement gérés par l'énergie de volume des phases présentes mais aussi en grande partie par l'énergie de surface. De ce fait, il est possible de remarquer que la démixtion est retardée lorsque la taille des grains est faible. En effet, plus la taille des grains est faible, plus la démixtion provoquerait une augmentation de la surface spécifique de la poudre (fig. II.19). Or, la création d'une surface trop importante déstabilise le système. Ainsi la voie Pechini, permettant l'obtention d'oxydes à basse température, conduit à des phases métastables non accessibles par voie solide. C'est pourquoi le taux d'aluminium pour les phases calcinées à 850°C est plus important que celui des échantillons obtenus à 1200°C. De manière réciproque dans une céramique, l'augmentation de température peut permettre la dissolution d'une impureté déjà formée dans la matrice. En effet, cette dissolution diminue les interfaces entre la phase d'impureté et la matrice, rendant le système de plus en plus stable (fig. II.20). De ce fait, sous forme pastille, la dissolution de l'impureté est favorisée par l'utilisation d'une température élevée alors que, sous forme de poudre, l'effet de la température provoque la croissance granulaire et la formation des impuretés plus stables

thermodynamiquement.

Ce modèle illustre donc bien la différence de solubilité de l'aluminium dans l'oxyde ZnO obtenue pour les échantillons synthétisés par voie Pechini à 1200°C et ceux compactés sous forme de pastilles puis frittés à 1500°C.

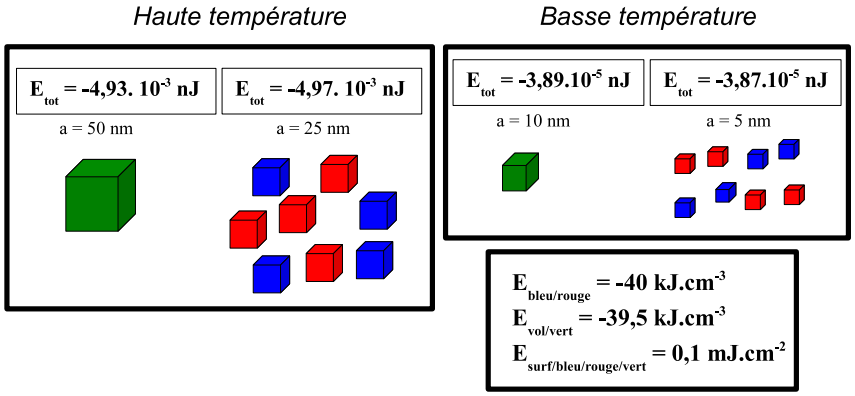

FIGURE *II.19* – *Calcul d'énergie lors de la dissolution d'une impureté dans un matériau pulvérulent.*

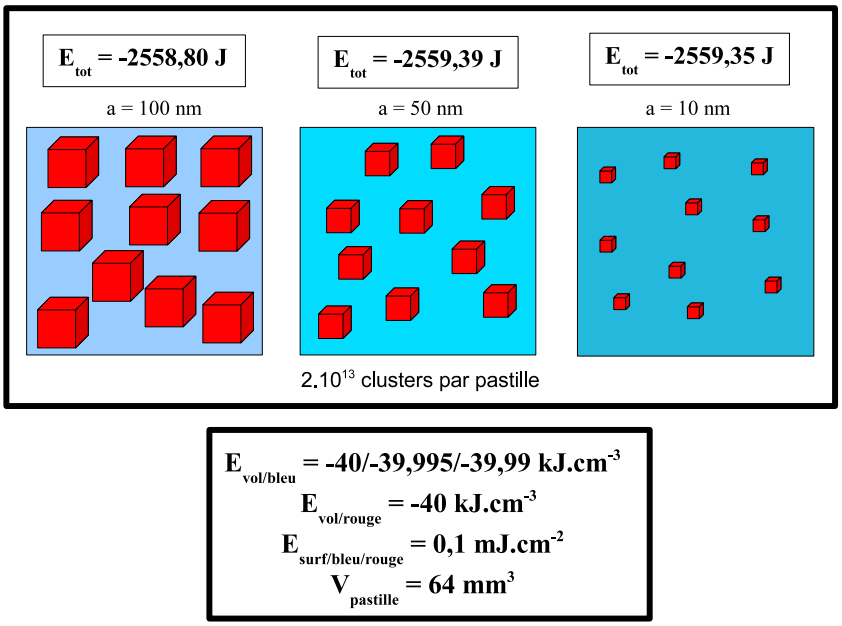

FIGURE *II.20* – *Calcul d'énergie lors de la dissolution d'une impureté dans une pastille.*

Malgré les différentes techniques utilisées pour évaluer la quantité d'aluminium dans la zincite, il s'avère que cette quantité reste faible (0,3-0,4% molaire) dans le meilleur des cas. Il semble donc nécessaire de s'assurer de la présence du dopant en substitution du zinc, c'est-à-dire en site tétraédrique de volume. Pour ce faire, des analyses par résonance magnétique nucléaire (voir annexe B) des noyaux ^{27}Al ont été réalisées sur les échantillons recuits à 850°C. Les spectres RMN obtenus sont présentés en figure II.21. Un échantillon de $ZnAl_2O_4$, préparé dans les mêmes conditions que les phases ZnO : Al, a aussi été analysé de manière à déterminer le taux d'inversion

de ce composé. En effet, si l'aluminium est préférentiellement en site octaédrique dans ce genre de composés, une faible quantité d'aluminium peut se placer en site tétraédrique à la place de quelques ions Zn^{2+}.

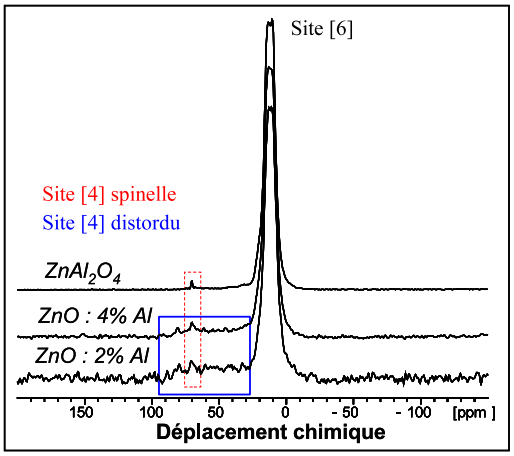

FIGURE *II.21* – *Spectres RMN de ^{27}Al des échantillons ZnO : Al recuits à 850°C sous air (coll. M. Ménétrier, ICMCB).*

Le spectre de $ZnAl_2O_4$ (fig. II.21) présente deux pics, un pic très intense à 15 ppm associé à la présence d'aluminium en site octaédrique et un pic peu intense vers 70 ppm correspondant à la faible quantité d'aluminium en site tétraédrique [130]. Pour les échantillons ZnO : Al, les spectres RMN révèlent les deux pics à 15 ppm et 70 ppm associés à la présence d'aluminium dans $ZnAl_2O_4$, respectivement en site [6] et [4], et une distribution de sites entre 50 et 80 ppm. Cette région, correspondant à la présence d'aluminium en site tétraédrique [131, 132], semble indiquer un environnement mal défini. La distribution de sites peut être attribuée à la présence d'aluminium, en substitution du zinc, mais entouré de défauts (lacunes d'oxygène, zinc interstitiels) qui modulent localement le site ou à la présence d'aluminium à la surface des grains. Les analyses RMN prouvent donc que le dopage, c'est-à-dire la substitution de l'aluminium au zinc a réellement été effectuée mais aucune information ne permet de conclure si le dopage intervient au coeur du matériau ou plutôt à la surface.

b) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Ga

Comme pour les phases ZnO : Al, les oxydes de départ ZnO : Ga ont été recuits à 850°C pendant 10 heures sous air pour des taux de dopants variant de 0 à 4% molaire. L'analyse DRX préalable (fig. II.22) révèle la présence d'une phase secondaire à partir de 2% molaire. Cette phase d'impureté présente une structure spinelle et une composition proche de $ZnGa_2O_4$ (SG : $Fd-3m$, fiche ICDD : 38-1240). A première vue, l'utilisation d'une voie de chimie douce (basse température) permet d'améliorer considérablement le dopage de ZnO par le gallium. Cependant, il est possible de penser que la sublimation à basse température de $ZnGa_2O_4$ (T_f = 800°C),

observée lors de l'étude des pastilles ZnO : Ga, retarde la détection d'une phase secondaire, riche en gallium. Une étude a donc été menée sur les paramètres de maille de la phase principale.

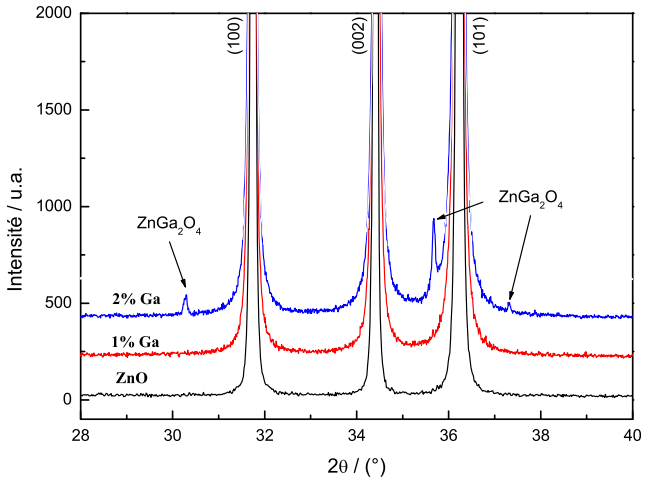

FIGURE *II.22* – *Diffractogrammes des rayons X pour les phases ZnO : Ga calcinées à 850°C sous air.*

Des affinements structuraux ont été réalisés sur les divers échantillons afin d'étudier l'évolution des paramètres de maille (fig. II.23). Si aucune variation significative n'est observée sur la coordonnée z de l'oxygène (tab. II.4), l'introduction du gallium dans la maille zincite provoque une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c. Une fois le taux maximal de dopant atteint, entre 1 et 2% dans ce cas, les paramètres de maille deviennent constants, l'excès de gallium participant à la formation de $ZnGa_2O_4$.

	ZnO	1%	2%	3%	4%
Coordonnée z(O)	0,3805(8)	0,380(1)	0,381(1)	0,382(1)	0,380(1)

TABLE *II.4* – *Évolution de la coordonnée z de l'oxygène en fonction du taux de gallium initial pour les phases ZnO : Ga calcinées à 850°C sous air.*

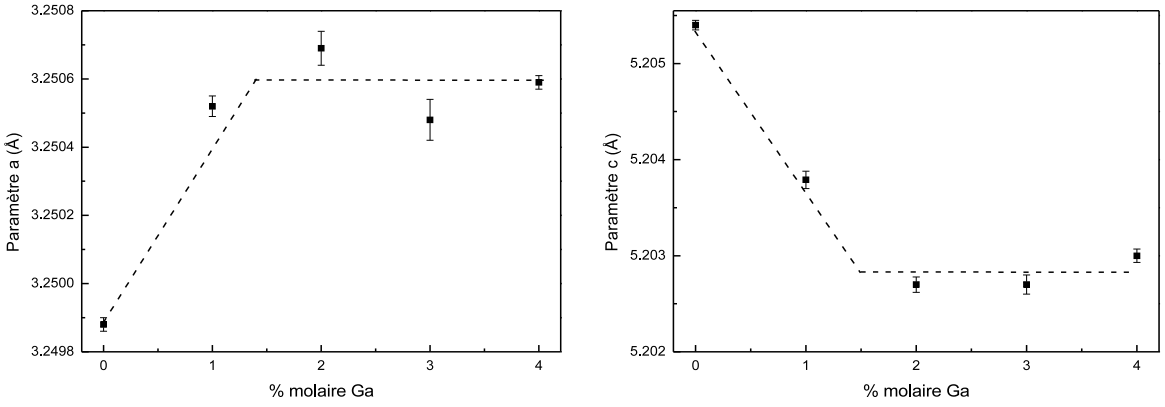

FIGURE *II.23* – *Évolution des paramètres a (gauche) et c (droite) de la maille ZnO en fonction du taux de gallium initial pour les échantillons ZnO : Ga recuits à 850°C sous air.*

La variation opposée des paramètres de maille avec le taux de gallium peut être expliquée par deux effets relatifs à la substitution du gallium au zinc. Le rayon ionique de Ga^{3+} [75] en site tétraédrique (0,47 Å) est plus petit que celui de Zn^{2+} (0,60 Å). Ainsi, une diminution du volume de maille est a priori attendue. Cependant, la substitution d'un trivalent à un divalent entraîne des répercussions au niveau des liaisons oxygène-métal qui peuvent contrer l'effet de taille de l'ion de substitution. Si l'on considère le modèle ionique de Brown et Altermatt [133] qui relie les valences des ions aux longueurs des liaisons ioniques. Une valence partielle relative à la quantité d'électrons échangés sur la liaison (égale à la charge du cation divisée par sa coordinence) est affectée à chaque liaison cation-anion, une baisse de la valence partielle de cette liaison impliquant une augmentation de la longueur de liaison. Dans un site tétraédrique idéal, où les quatre liaisons métal-oxygène sont identiques, la valence partielle des liaisons Ga-O (0,75) est plus importante que la valence partielle des liaisons Zn-O (0,5). Dans le cas de la substitution de Zn^{2+} par du Ga^{3+}, afin de conserver la valence de chaque oxygène, la création de courtes liaisons Ga-O ira de pair avec une augmentation des 12 liaisons Zn-O dans la première sphère de coordination (fig. II.24). Ainsi chaque gallium placé en substitution peut introduire une légère augmentation du volume à cause de la perturbation engendrée par les modifications de valences. Enfin, dans la zincite, les tétraèdres sont anisotropes (aplatis selon l'axe c) et le zinc n'est pas situé au centre géométrique de ces tétraèdres. De ce fait, rien n'indique que les tétraèdres de gallium présenteront la même configuration géométrique.

Pour conclure, les effets de diminution et d'augmentation du volume lors de la substitution de l'ion Ga^{3+} à Zn^{2+} ainsi que l'anisotropie structurale de la zincite peuvent expliquer la variation opposée des paramètres de maille a et c en fonction du taux de dopant (fig. II.23).

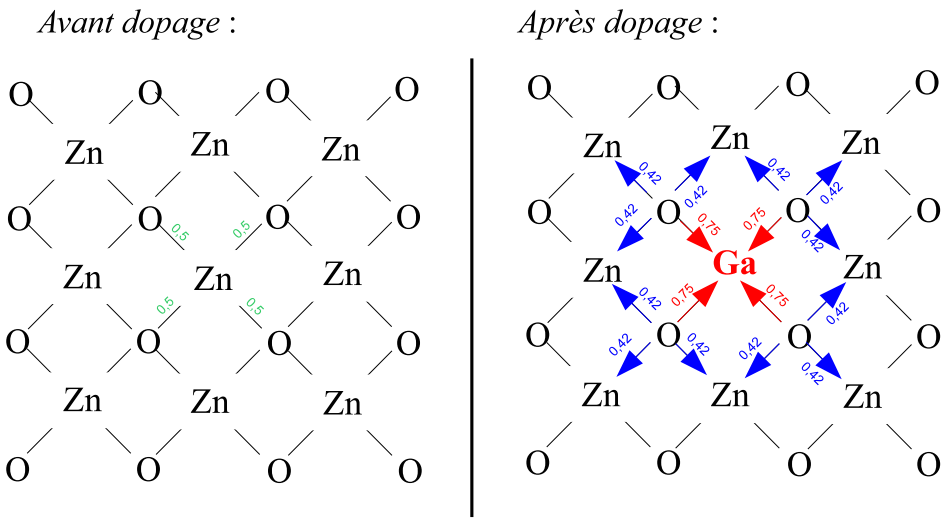

Figure *II.24* – *Représentation schématique des modifications induites (valences et longueurs) sur les liaisons métal-oxygène dans ZnO par la substitution du gallium au zinc.*

De la même manière que précédemment, une évaluation du taux de dopant a été effectuée à partir des affinements structuraux des échantillons (fig. II.25). Contrairement aux oxydes dopés par l'aluminium, les échantillons dopés au gallium ne semblent pas présenter de phase amorphe, aucune divergence de pente entre la courbe de calibration et la courbe expérimentale n'étant observée. Par ailleurs, l'intersection de la droite expérimentale avec l'axe des abscisses conduit à un taux de gallium de l'ordre de 1,5% molaire (fig. II.17), ce qui est 10 fois plus que pour les échantillons synthétisés par voie solide à 1500°C.

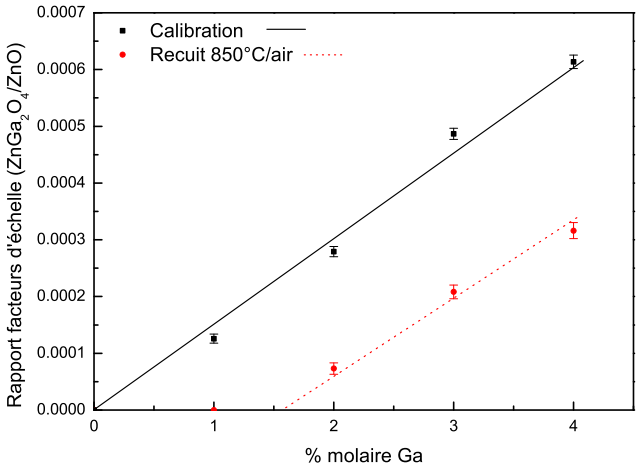

FIGURE *II.25* – *Évolution du rapport entre les facteurs d'échelle de $ZnGa_2O_4$ et de ZnO en fonction du pourcentage molaire de gallium initial pour les échantillons ZnO : Ga synthétisés à 850°C sous air.*

Des analyses chimiques par ICP ont également été réalisées, la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ n'étant pas soluble dans l'acide, seule la phase principale a été mise en solution. Les résultats du dosage chimique du filtrat obtenu par dissolution sélective, conduisent à un taux de gallium de 1,8% molaire et confirment alors les résultats DRX. La parfaite corrélation des deux techniques prouve d'ailleurs l'absence de phase amorphe riche en gallium et partiellement soluble dans une solution acide.

Si un recuit à 850°C permet d'introduire une quantité non négligeable de gallium dans la matrice ZnO, un recuit à 1200°C conduit à la démixtion du gallium sous forme d'une phase $ZnGa_2O_4$ et d'une autre phase γ-Ga_2O_3. L'analyse DRX des échantillons ZnO : Ga recuits à 1200°C sous air, présentée en figure II.26, montre qu'à cette température moins d'1% molaire de gallium est introduit.

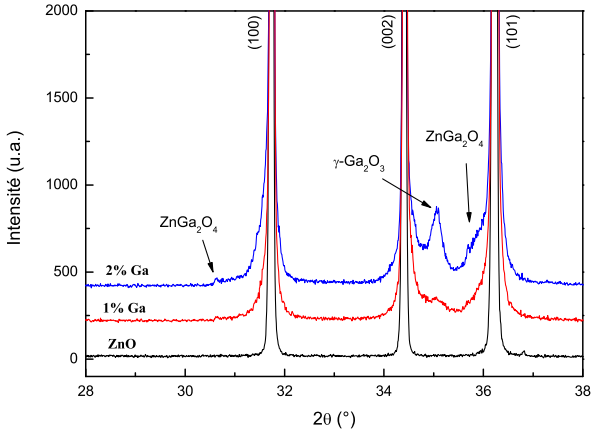

FIGURE *II.26* – *Diffractogrammes des rayons X pour les échantillons ZnO : Ga recuits à 1200°C sous air.*

L'utilisation de la voie Pechini permet donc un dopage par le gallium plus conséquent que la voie solide. Les taux introduits par des recuits modérés, conduisant toutefois à une bonne cristallisation des produits, sont plus de 10 fois supérieurs à la limite de solubilité thermodynamique approchée lors de l'étude préalable sur pastilles recuites à 1500°C (<0,1%). Les bénéfices de cette voie de synthèse sont en grande partie perdus lors d'un recuit intermédiaire à 1200°C, le taux incorporé basculant au-dessous de 1% molaire.

c) Effet du dopage aliovalent sur les propriétés optiques

La synthèse Pechini a permis d'introduire plus de dopants (Al et Ga), et potentiellement plus de porteurs de type n, dans la matrice ZnO. La question est alors de savoir dans quelles mesures les propriétés d'absorption NIR peuvent être améliorées par un dopage plus important. Dans un premier temps, les oxydes de départ dopés ou non, obtenus à 850°C sous air (voie Pechini) ont été analysés par spectrométrie de réflexion diffuse. Les spectres de réflexion diffuse, présentés en figure II.27, ne révèlent aucune absorption NIR significative.

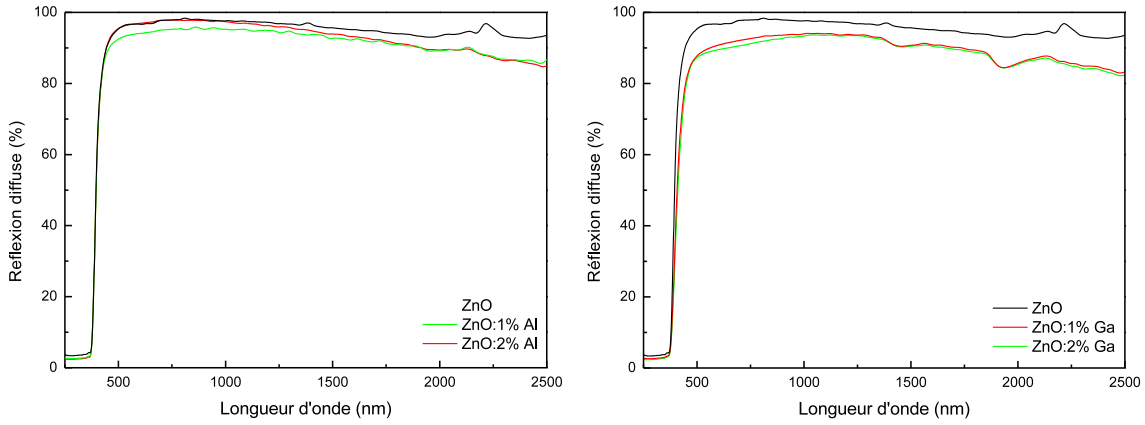

FIGURE *II.27* – *Spectres de réflexion diffuse des oxydes ZnO : Al (gauche) et ZnO : Ga (droite) recuits à 850°C sous air.*

L'absence d'absorption NIR peut être expliquée par la non création de porteurs libres malgré le dopage. De manière théorique, le dopage aliovalent consiste à substituer un ion Zn^{2+} par un élément trivalent (Al^{3+} ou Ga^{3+}) accompagné d'un électron, ce dernier permettant de conserver l'électroneutralité et d'induire de la conduction. Il est cependant possible d'imaginer un autre mécanisme de compensation de charges à la substitution aliovalente, représenté dans le cas de l'aluminium sur la figure II.28. En effet, si trois ions Zn^{2+} sont remplacés par deux éléments trivalents et une lacune cationique, il y a bien dopage mais sans création de défauts de type n. Les lacunes cationiques ainsi créées sont des défauts de type p qui vont s'opposer à la conduction de type n. Ainsi la probable présence de ce mécanisme parasite, favorisé par des conditions de synthèse oxydantes (basse température sous air), conduit à l'absence d'absorption NIR.

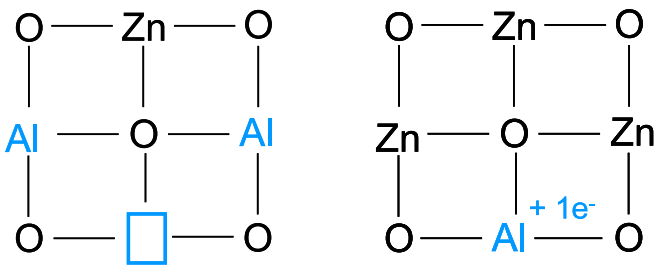

FIGURE *II.28* – *Schématisation des mécanismes envisageables lors du dopage par de l'aluminium (gauche : aucune création de porteurs, droite : création de porteurs).*

Lors de l'étude du dopage de l'oxyde ZnO, il a été montré qu'une élévation de la température de recuit avait une influence positive sur l'absorption NIR en raison d'un effet réducteur. Mais il a été aussi montré qu'une élévation de température tend à diminuer fortement la quantité de dopant (Al et Ga) dans la matrice. Après un recuit à 1200°C, tout le bénéfice de la voie Pechini a donc été effacé.

Par ailleurs, il a été montré qu'un recuit additionnel sous faible P_{O2} (argon) améliore considérablement les propriétés d'absorption NIR des oxydes ZnO non dopés par création de défauts natifs (type n). Ce même traitement thermique plutôt réducteur (700°C sous argon), par opposition aux recuits sous air, a alors été réalisé sur les phases ZnO : Al et ZnO : Ga calcinées préalablement à 850°C (fig. II.29).

Pour les phases ZnO : Al, l'efficacité du dopage aliovalent est évidente, les meilleures propriétés d'absorption NIR étant obtenues lors de l'association d'un recuit additionnel sous faible P_{O2}et du dopage.

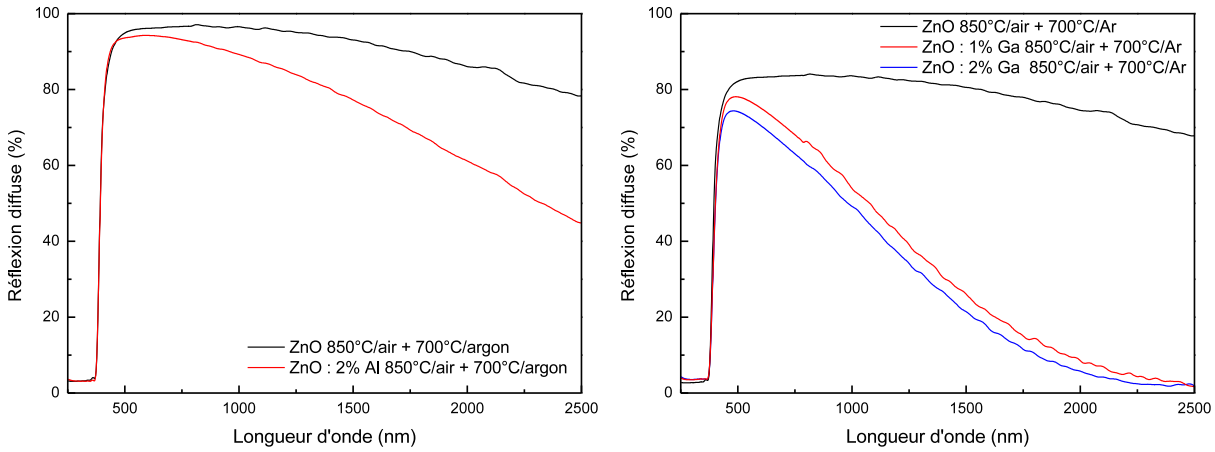

FIGURE *II.29* – *Spectres de réflexion diffuse des composés ZnO : Al (gauche) et ZnO : Ga (droite) recuits à 850°C sous air suivi d'un recuit à 700°C sous argon.*

Il peut aussi être noté que les échantillons dopés au gallium présentent une plus grande efficacité que les phases ZnO : Al, avec une absorption NIR quasiment totale à 2500 nm. Cependant, étant donné que le taux maximal de gallium introduit dans ZnO est de 1,8%, l'effet de saturation des propriétés optiques, entre l'échantillon dopé à 1% et celui dopé à 2%, est surprenant. Il est possible que malgré un fort taux de dopage en gallium, seule une faible quantité de gallium soit efficace et participe à la conduction. Afin de mieux appréhender cet effet de saturation, des échantillons avec des taux de gallium intermédiaires ont été synthétisés et analysés dans les mêmes conditions (fig. II.30). A partir de 0,5% de gallium, les propriétés optiques ne varient quasiment plus. Il semble donc que l'équivalent d'un taux de 0,5% de gallium soit actif et participe à l'absorption NIR. Le surplus de dopant introduit peut être compensé par la création de lacunes cationiques tel que décrit précédemment (fig. II.28).

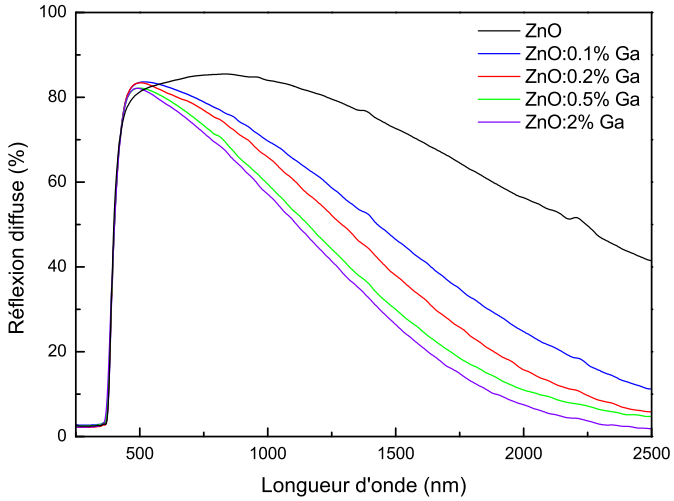

FIGURE *II.30* – *Spectres de réflexion diffuse des échantillons ZnO : Ga recuits à 850°C sous air puis à 700°C sous argon.*

L'étude des propriétés optiques des poudres ZnO : Al et ZnO : Ga par réflexion diffuse a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence l'inefficacité du dopant après un recuit sous air à basse température. Cet effet provient d'une compensation des défauts de type n par des défauts de type p. Lors de l'application *a posteriori* d'une atmosphère réductrice (faible pression partielle d'oxygène) sur les échantillons, les propriétés d'absorption NIR sont améliorées par la création de défauts de type n liés en partie au dopant introduit. Un effet de "saturation" apparaît cependant pour le gallium (dopant le plus efficace) montrant que le nombre d'électrons créés reste apparemment inférieur à la quantité de dopant aliovalent introduit.

d) Conclusions

L'utilisation d'une voie de chimie douce telle que la voie Pechini a permis d'introduire 0,3% d'aluminium et 1,8% de gallium dans la zincite, ce qui correspond à presque 20 fois plus de gallium que par voie solide à haute température. La différence de solubilité entre les deux dopants peut être expliquée par la différence de leurs rayons ioniques. En environnement tétraédrique, l'aluminium présente un rayon ionique de 0,39 Å, celui du gallium et de 0,47 Å alors que celui du zinc est de 0,60 Å [75]. Lors de la substitution du zinc par un de ces deux cations, une contraction du tétraèdre apparaît à cause de la différence de taille du rayon ionique. D'un point de vue théorique, cette contraction du tétraèdre est moins importante pour le gallium que pour l'aluminium et, par conséquent, il semble logique que la zincite, d'un point de vue stérique, accepte plus de gallium que d'aluminium.

Bien que l'utilisation de la synthèse Pechini permette l'incorporation d'un taux plus important de dopant dans la matrice ZnO, surtout dans le cas du gallium, une "activation" par recuit sous atmosphère réductrice est nécessaire pour créer une absorption NIR non négligeable.

En termes d'efficacité du dopage, le gallium est le dopant le plus performant (90% d'absorption à 2500 nm) en raison de son taux d'incorporation plus important que l'aluminium pour des conditions de synthèse équivalentes. Cependant, pour les phases ZnO : Ga, il a été montré que, sur la totalité des ions gallium introduits, seule une faible proportion est efficace et participe à la conduction électronique. En effet, les propriétés d'absorption "saturent" de manière asymptotique alors que le taux limite d'introduction en gallium n'a pas été encore atteint. Il est donc difficile de conclure quant à l'obtention ou non de l'absorption NIR maximale pour ces phases dont les performances semblent être limitées par des défauts de type p. De plus, malgré une limite de solubilité d'aluminium beaucoup plus basse, il est possible de penser que, pour les phases ZnO : Al, des défauts de type p limitent également les propriétés optiques.

Lors de l'étude de ZnO non dopé, les échantillons préparés par synthèse Pechini avec un recuit direct sous faible P_{O2} présentaient les meilleures propriétés d'absorption NIR. Ainsi, il est possible de penser que l'utilisation, sur les échantillons ZnO : Al et ZnO : Ga, d'une faible

température de recuit ainsi qu'une atmosphère réductrice pourrait encore améliorer les propriétés optiques. La partie suivante portera donc sur l'étude des phases dopées préparées par synthèse Pechini à basse température sous faible P_{O2} (argon) et notamment sur les phases ZnO : Al.

II.3.3. Caractérisation des phases obtenues par voie Pechini sous faible P_{O_2}

a) Quantité de dopant introduit pour les phases ZnO : Al

Pour cette étude, les oxydes de départ ZnO : Al ont été recuits sous faible P_{O2} (argon) à 850°C, afin de comparer avec l'étude précédente, mais également à 700°C puisque l'absorption NIR de l'oxyde ZnO non dopée est améliorée, sous faible P_{O2}, par un recuit à une basse température.

Dans un premier temps, les échantillons recuits à 850°C sous faible P_{O2} ont été analysés par diffraction des rayons X, les diffractogrammes étant reportés en figure II.31.

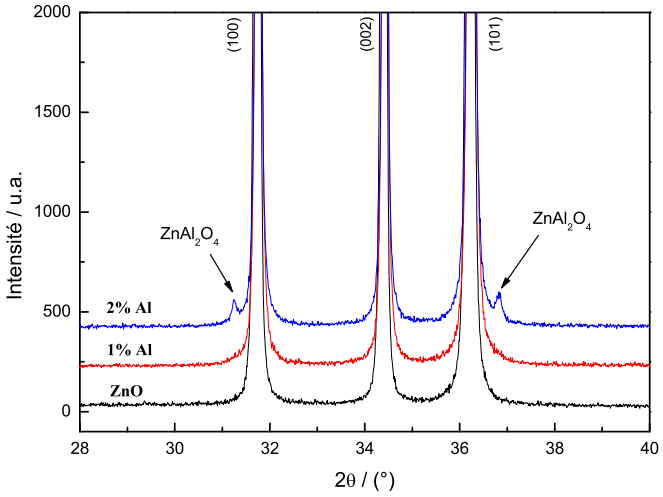

FIGURE *II.31* – *Diffractogrammes des rayons X pour les échantillons ZnO : Al recuits à 850°C sous faible P_{O2} (argon).*

De la même manière que pour les recuits sous air, l'excès de dopant cristallise sous la forme d'une phase spinelle $ZnAl_2O_4$ (SG : $Fd-3m$, fiche ICDD : 05-0669). En revanche, à 850°C sous faible P_{O2}, cette phase secondaire n'apparaît sur les diffractogrammes qu'à partir de 2% molaire contre 1% molaire pour le recuit sous air. A partir des affinements structuraux réalisés sur les échantillons, bien qu'aucune évolution significative des paramètres de maille n'ait été recensée (tab. II.5), il a été possible d'observer une augmentation de la coordonnée z de l'oxygène (fig. II.32) dès l'ajout de 1% de dopant. De plus la position atomique de l'oxygène n'évolue alors plus avec le taux de dopant, indiquant que le taux d'aluminium introduit lors de la synthèse sous faible P_{O2} à 850°C est inférieur à 1% molaire.

	ZnO	1%	2%	3%	4%
Paramètre a (Å)	3,24987(2)	3,24999(2)	3,25017(3)	3,25006(2)	3,24980(2)
Paramètre c (Å)	5,20546(4)	5,20517(5)	5,20551(6)	5,20520(6)	5,20438(4)

TABLE *II.5* – *Évolution des paramètre a et c de la maille ZnO en fonction du taux d'aluminium initial pour les phases ZnO : Al synthétisées à 850°C sous argon.*

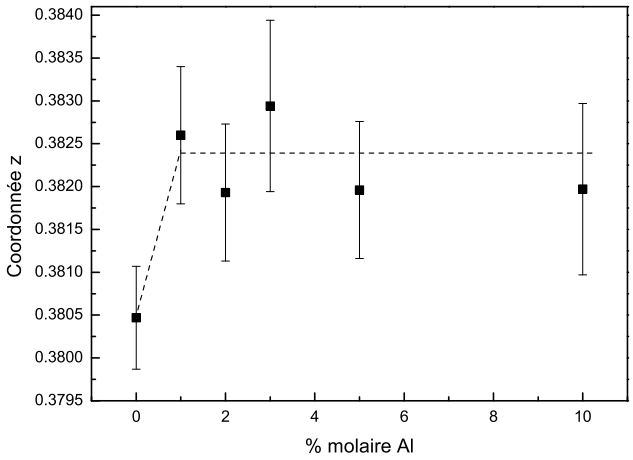

FIGURE *II.32* – *Évolution de la coordonnée z de l'oxygène en fonction du taux d'aluminium initial pour les échantillons ZnO : Al synthétisés sous faible P_{O2} (argon) à 850°C.*

Dans un deuxième temps, l'étude a porté sur les échantillons ZnO : Al recuits à 700°C sous faible P_{O2} (argon). L'analyse de phases de ces phases (fig. II.33) révèle la présence d'une phase spinelle $ZnAl_2O_4$ à partir de 5% molaire. L'abaissement de la température de recuit, conduisant à une diminution de la taille des grains, a donc pour effet soit de stabiliser un plus fort taux de dopant dans la zincite, soit simplement de ralentir la cristallisation des phase secondaires riches en aluminium. Cette dernière hypothèse sous-entend donc la formation de phases amorphes.

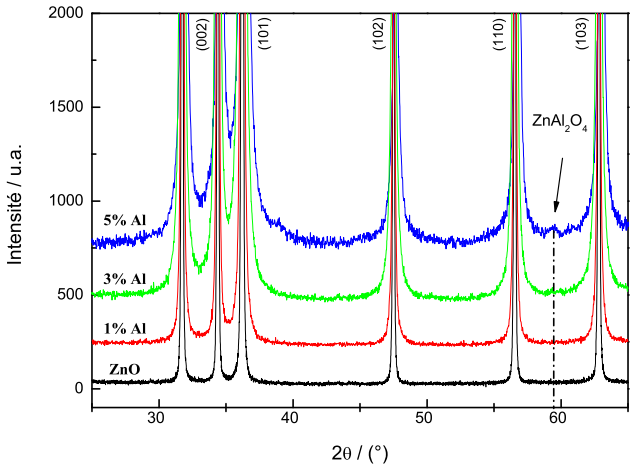

FIGURE *II.33* – *Diffractogrammes des rayons X pour les phases ZnO : Al calcinées à 700°C sous argon.*

En figure II.34 sont présentés des clichés MEB de l'oxyde ZnO non dopé et dopé à 1% et 3% d'aluminium (700°C sous argon). Sur ces clichés, une nette diminution de la taille des grains est observée par ajout de 1% de dopant. De plus, ces clichés montrent que la taille des grains ne varie plus avec le taux de dopant et que les échantillons ne présentent aucune anisotropie morphologique particulière. A l'aide du logiciel ImageTool, les tailles des particules ont pu être estimées. Ainsi, l'oxyde de zinc non dopé est constitué de grains de l'ordre de 150 nm alors que pour les échantillons dopés, les tailles de grains avoisinent 50 nm quel que soit le taux de dopant. Cette différence peut être expliquée par une modification, par l'ajout d'aluminium, de la diffusivité des éléments au sein de ZnO qui inhibent ainsi la croissance des grains. Quoi qu'il en soit, ces clichés MEB semblent montrer que le taux d'aluminium introduit ne dépasse pas 1% molaire.

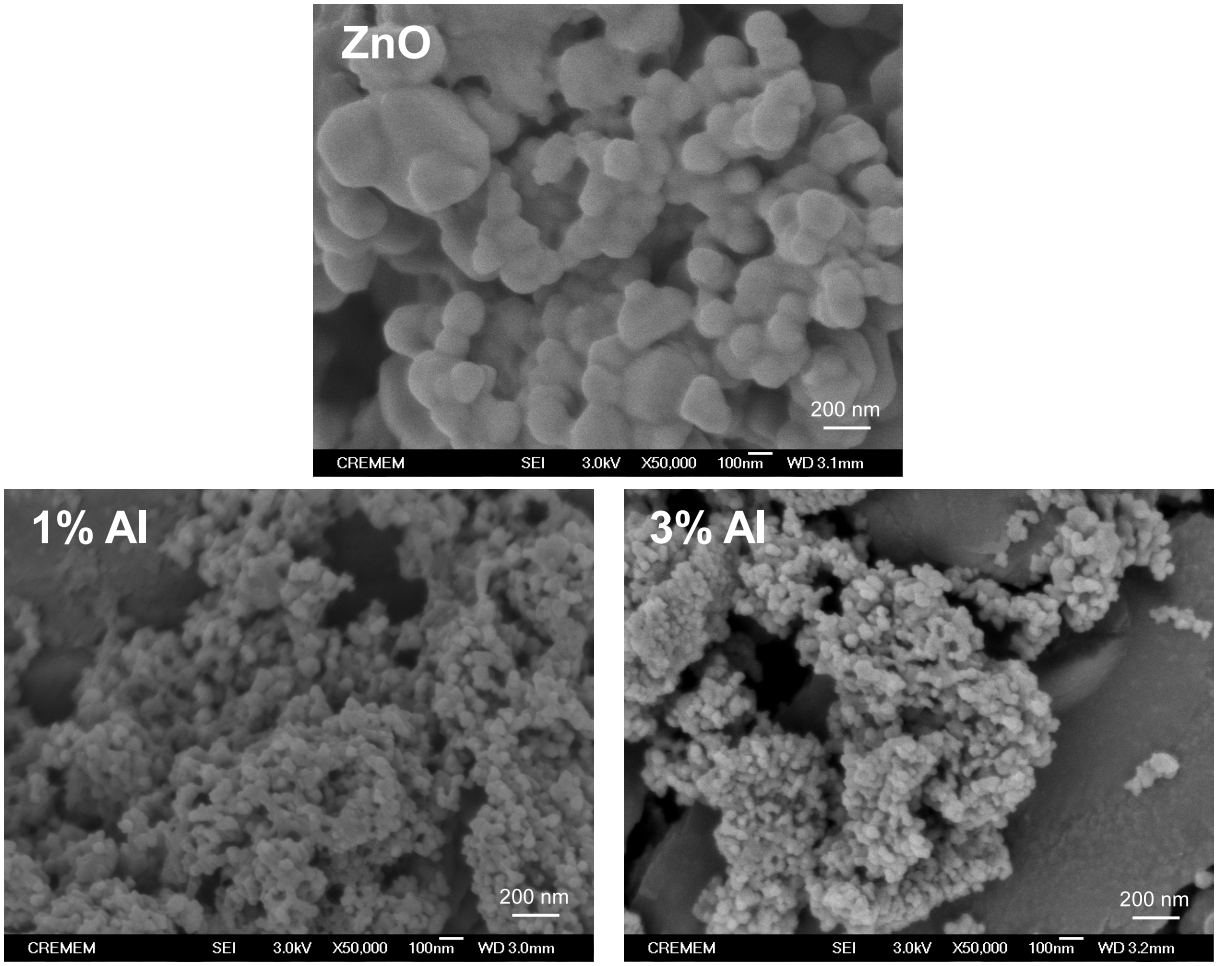

Figure *II.34* – *Clichés MEB des échantillons ZnO : Al recuits à 700°C sous argon.*

Concernant l'analyse par la méthode Rietveld, à partir de 3% d'aluminium, des problèmes surviennent au niveau de la fonction de profil à choisir pour affiner les diffractogrammes. Sur la figure II.35, il est possible de voir que le profil de raies n'est pas identique d'un pic de diffraction à l'autre. En effet, pour le pic correspondant au plan (102), la fonction de profil moyenne à laquelle conduit l'affinement correspond à un pic plus étroit que le pic observé et inversement pour le pic associé au plan (110). Il est à noter qu'un diagramme de Williamson-Hall (largeur à mi-hauteur des pics en fonction du sinus de l'angle de diffraction) a été réalisé mais aucune information n'a été obtenue sur une direction d'anisotropie de forme ou la présence de micro-contraintes selon des orientations privilégiées.

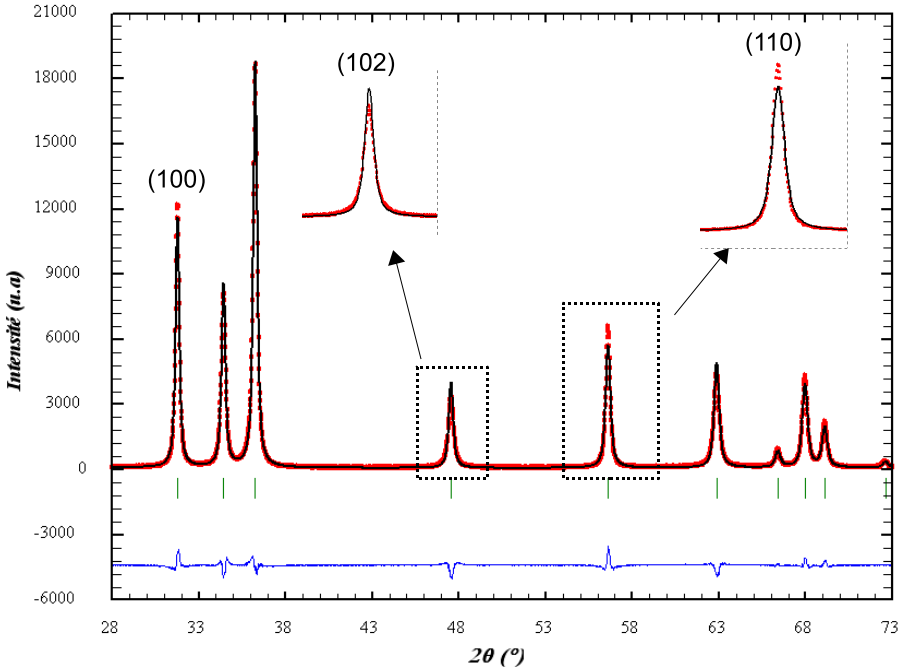

FIGURE *II.35* – *Diffractogrammes expérimentaux et calculés par affinement Rietveld de l'échantillon ZnO : 3% Al recuit à 700°C sous argon (en rouge, le diffractogramme observé, en noir le diffractogramme calculé et en bleu la différence).*

Un affinement des profils de raie a été réalisé de manière individuelle en fonction du taux d'aluminium. Trois pics de diffraction ((100), (102) et (110)) ont été choisis de manière à recouvrir un large domaine angulaire (fig. II.35). Pour chaque pic, seuls les paramètres de maille, le paramètre η (proportion de fonction Lorentzienne et fonction Gaussienne) et le paramètre w de la fonction de Cagliotti ont été affinés. A l'issue de ces affinements, il a été possible de tracer l'évolution du paramètre w, caractéristique de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, en fonction du taux de dopant (fig. II.36). Contrairement à ce que montrent les micrographies MEB, les largeurs de pics de diffraction semblent indiquer la diminution graduelle des tailles des cristallites en fonction du taux d'aluminium initial (évolution de taille de cristallites inversement proportionnelle au paramètre w en supposant que le taux de micro-contraintes n'évolue pas avec

le taux d'aluminium). De plus, il est possible de voir que, pour un taux de 3%, il y a une grande dispersion des valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. La dispersion en largeur des raies de diffraction, non seulement entre elles mais aussi en fonction du taux initial d'aluminium, est difficile à interpréter. Les cristallites étant plutôt isotropes, il est possible de penser que les profils de raies traduisent une dispersion de paramètres de maille due à l'inhomogénéité de distribution de l'aluminium au sein de la matrice ZnO (gradient de concentration au sein des cristallites, variation du taux d'aluminium d'un cristallite à l'autre...). Avec cette hypothèse pour cadre, des analyses MET-STEM (microscopie électronique à transmission couplée à un spectromètre à rayons X) ont été effectuées.

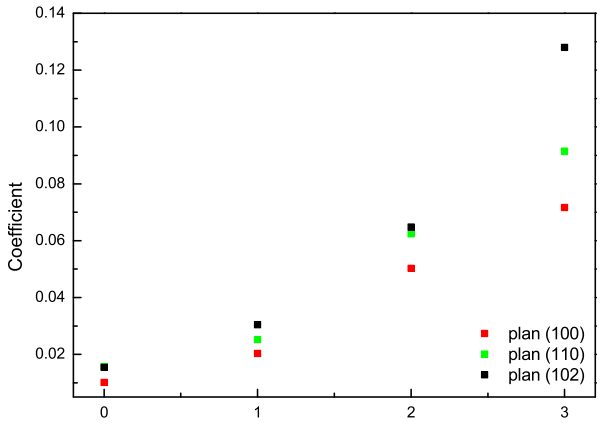

FIGURE *II.36* – *Évolution du paramètre w de la fonction de Cagliotti pour différents plans cristallographiques en fonction du taux d'aluminium pour les échantillons ZnO : Al synthétisés à 700°C sous argon.*

L'analyse TEM de l'échantillon dopé par 3% d'aluminium révèle la présence de grains agglomérés (zone 2 de la figure II.37) ainsi que de grains relativement peu agglomérés (zone 1 de la figure II.37). Une partie de l'échantillon n'a pu être étudiée du fait de l'opacité des agglomérats au faisceau électronique. Pour les deux zones, des analyses chimiques ont été réalisées sur certains des grains les plus individualisés. Les grains contiennent environ 0,5%-1% molaire d'aluminium. Il semble donc qu'une large quantité d'aluminium soit sous forme amorphe. Par ailleurs, au regard de la cartographie STEM-EDX (fig. II.37e), l'aluminium est présent en quantité plus importante dans les zones agglomérées, ce qui laisse à penser que l'aluminium sous forme amorphe joue en réalité le rôle de "ciment" entre les grains, expliquant la forte agglomération de ceux-ci.

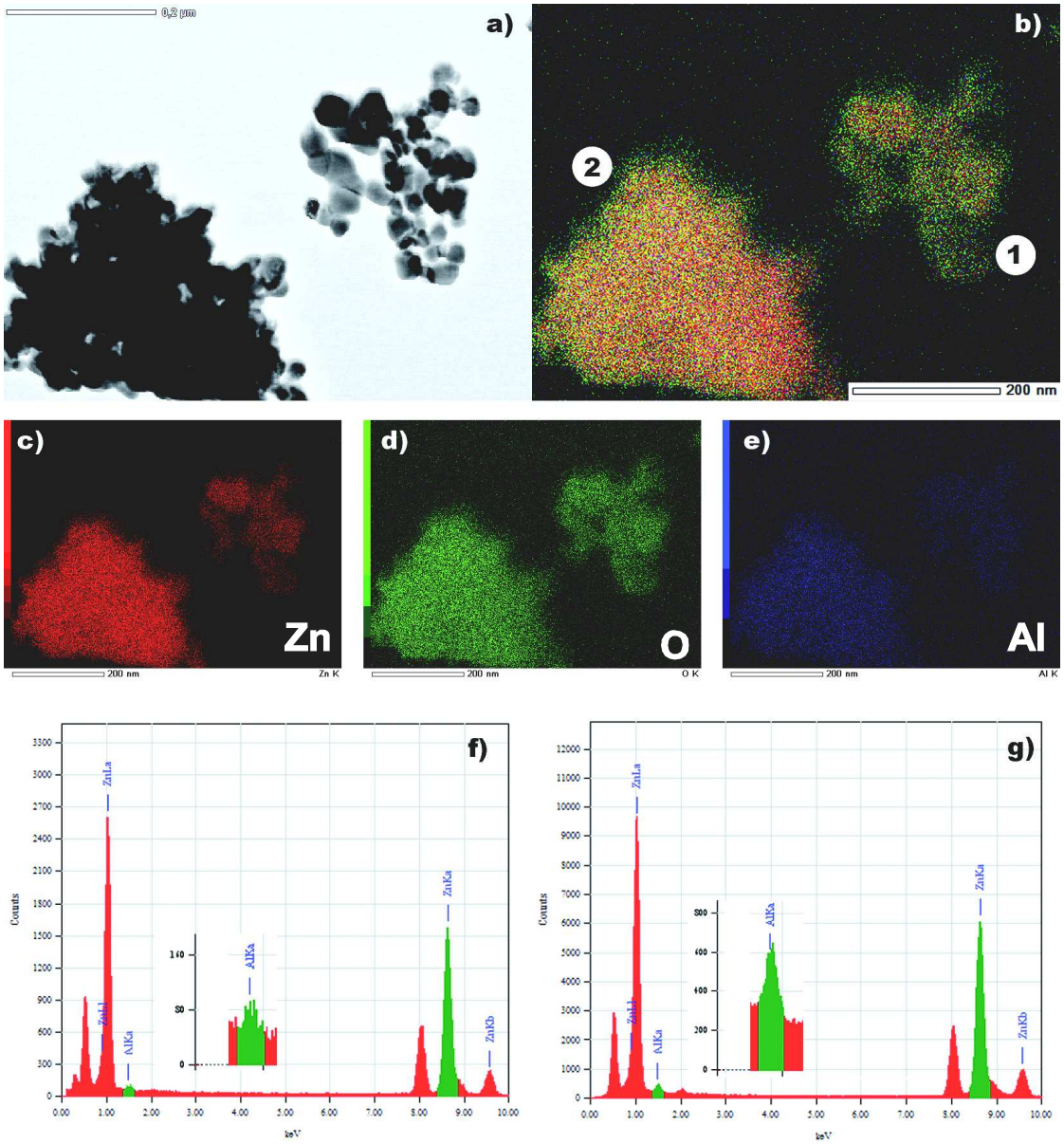

FIGURE *II.37* – *a) Cliché de STEM (champ clair), b) Cartographie 3 couleurs correspondante c) Cartographie STEM-EDX de Zn, d) Cartographie STEM-EDX de O, e) Cartographie STEM-EDX de Al f) Spectre EDX de la zone 1 de l'image b), g) Spectre EDX de la zone 2 de l'image b) (coll. J. Majimel, ICMCB).*

Du point de vue du taux limite d'introduction de l'aluminium dans ZnO, il est difficile de conclure quant à l'apport d'une atmosphère réductrice. Les analyses DRX semblent indiquer une augmentation du taux de dopant lors du recuit sous faible P_{O2}, les phases riches en aluminium apparaissant dès 2% et 5% après recuit à 850°C et 700°C respectivement. En revanche, des analyses plus approfondies par affinements structuraux et par MET-EDX montrent que, comme sous air, une importante quantité d'aluminium est sous phase amorphe et que la quantité moyenne d'aluminium introduite au coeur de la structure zincite ne dépasse pas 1% molaire (entre 0,5 et 1%). De plus, ce taux semble inhomogène d'une cristallite à l'autre.

b) Les propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des phases ZnO : Al calcinées sous faible P_{O2} (fig. II.38) montre une très nette amélioration de l'absorption NIR par rapport aux oxydes non dopés obtenus dans les mêmes conditions mais aussi par rapport aux oxydes de même taux de dopage mais ayant été synthétisés sous air et activés sous faible P_{O2}. Les propriétés d'absorption NIR sont quasiment les mêmes pour les deux températures de synthèse. Par ailleurs, il est possible d'observer une stabilisation des propriétés d'absorption NIR dès 1%. Cet effet confirme que pour les deux échantillons ZnO : Al testés ici, le taux d'aluminium introduit est identique, l'analyse MET-EDX ayant évalué le taux d'aluminium introduit entre 0,5 et 1% molaire.

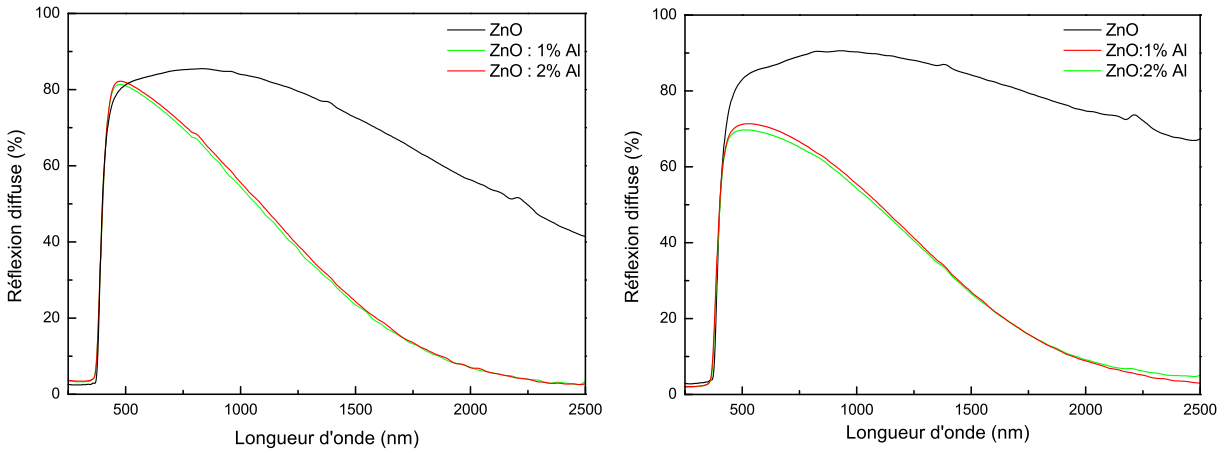

FIGURE *II.38* – *Spectres de réflexion diffuse des échantillons ZnO : Al synthétisés à 700°C (gauche) et 850°C (droite) sous argon (faible P_{O2}).*

Enfin, il est également à noter que les propriétés optiques des phases ZnO : Al, synthétisées sous faible P_{O2}, sont similaires aux propriétés optiques des échantillons ZnO : Ga, recuits sous air puis sous faible P_{O2}. L'hypothèse d'une quantité maximale d'électrons de conduction acceptée par la zincite, quantité atteinte dans le cas des oxydes ZnO : Ga recuits à 850°C sous air puis activés sous faible P_{O2} ou des oxydes ZnO : Al directement obtenus à 700°C ou 850°C sous faible P_{O2}, peut être émise si l'on considère que la mobilité des porteurs libres n'évolue pas avec le taux de dopant.

c) Conclusions

Au vu des résultats obtenus, l'atmosphère de recuit n'influe apparemment pas sur le taux d'aluminium introduit par synthèse Pechini. Il s'avère également que les échantillons présentent une importante quantité d'aluminium sous forme amorphe dès l'introduction d'un taux initial supérieur à 1%. Par ailleurs, les propriétés d'absorption NIR des phases ZnO : Al sont considérablement améliorées par le recuit sous faible P_{O2} (argon), avec une absorption NIR quasiment

totale à 2500 nm. Enfin, l'obtention de la même signature optique pour les échantillons ZnO : Ga (850°C sous air suivi de 700°C sous argon) et ZnO : Al (700°C ou 850°C argon) parle pour une limite "intrinsèque" de la quantité totale de porteurs créés au sein de la zincite si on fait abstraction de la mobilité de ces derniers. En considérant le taux d'aluminium introduit de 0,5% molaire et une compensation de charge par autant d'électrons, cette quantité de porteurs libres peut être approchée à 2.10^{20} cm^{-3}. Cette importante densité de porteurs laisse suggérer que la saturation des propriétés optiques ne provient pas d'un taux maximal de porteurs de charge mais plutôt d'une mobilité électronique qui, diminuant avec l'accroissement du nombre de porteurs de charge, devient le paramètre limitant.

Pour finir, les oxydes ZnO : Ga synthétisés sous faible P_{O2} ont conduit aux propriétés optiques, en tout point identiques à celles obtenues pour les échantillons recuits sous air suivi d'un activation sous faible P_{O2}, confirmant ainsi l'hypothèse avancée ci-dessus d'un taux intrinsèque maximal d'électrons libres au sein de la zincite imposé par la mobilité.

II.4. Conclusions générales

Dans ce chapitre, il a été montré que la conduction intrinsèque de la matrice ZnO, induite par des défauts de type n (lacunes d'oxygène ou atomes de zinc en position interstitielle), pouvait être activée par la température et l'atmosphère de recuit, avec un effet plus prononcé de l'atmosphère. Si l'impact de ces deux paramètres sur la structure zincite n'a pu être mis en évidence, l'étude des charges de surface par zétamétrie a permis de montrer l'effet réducteur en volume et surface de l'argon et l'effet réducteur en surface de la température. Ainsi, les meilleures propriétés optiques pour le composé ZnO ont été obtenues lors d'une synthèse à basse température et sous faible P_{O2}.

Dans un deuxième temps, à partir des échantillons, compactés et frittés sous forme de pastilles, il a été possible de voir l'effet du dopant sur les propriétés de conduction électronique et les propriétés optiques. Cette étude a permis de valider l'utilisation de la spectrométrie par réflexion diffuse comme technique de caractérisation qualitative de la conduction électronique. De plus, cette étude préliminaire sur les phases ZnO : Al et ZnO : Ga a permis d'approcher les limites de solubilité thermodynamiques de ces deux dopants dans la matrice ZnO, soit de l'ordre de 0,1% molaire.

Une étude sur poudre a ensuite été réalisée sur des échantillons obtenus par une voie de chimie douce basse température appelée voie Pechini, l'objectif étant, par la diminution de la taille des grains, d'introduire plus de dopant dans la zincite et d'améliorer les propriétés d'absorption NIR. Cette voie de synthèse a permis d'introduire 0,3% molaire d'aluminium et 1,8% molaire de gallium. Si la voie Pechini permet d'introduire une quantité de gallium beaucoup plus importante

que par voie solide, le dopage par l'aluminium n'est, en revanche, pas ou peu amélioré. Cependant, il a été montré que cette faible quantité de dopant améliorait néanmoins les propriétés de ZnO, tout comme pour le gallium. De la même manière que pour l'oxyde non dopé, une activation, soit par une augmentation de la température de recuit soit par l'utilisation d'une atmosphère réductrice, est nécessaire à la création d'absorption NIR. Par ailleurs, pour les oxydes ZnO : Ga, il a été montré que, malgré l'introduction de 1,8% de gallium dans ZnO, seulement 0,5% étaient efficaces, aucune amélioration des propriétés optiques n'ayant été observées pour des taux de dopants plus élevés.

Dans une dernière partie, il a été montré que l'utilisation d'une atmosphère réductrice lors de la synthèse Pechini améliorait, de manière considérable, les propriétés d'absorption NIR des phases ZnO : Al sans pour autant améliorer l'incorporation du dopant dans la zincite.

Pour les phases ZnO : Al et ZnO : Ga, les meilleures propriétés d'absorption NIR sont obtenues après des traitements thermiques différents. Cependant, il est impossible de conclure quant à l'efficacité de tel ou tel dopant puisque les propriétés optiques, obtenues dans les conditions opératoires optimales, sont similaires. Cette étude sur poudre d'un composé bien connu pour ses propriétés TCO servira ainsi de référence pour l'étude suivante sur ZnF_2.

Chapitre III

Etude du dopage aliovalent (Al^{3+}) du fluorure de zinc partiellement hydroxylé

III.1. Synthèse de ZnF_2 par précipitation en solution 82

III.1.1. Données cristallographiques de ZnF_2 82

III.1.2. Phases obtenues à pH $<$ 6 83

III.1.3. Phases obtenues à 6 $\leq$ pH $<$ 8 84

a) Détermination du taux de fluor 85

b) Étude structurale 86

c) Caractérisation par RMN des noyaux ^{19}F 93

d) Fluoration par voie gaz des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ 94

III.1.4. Conclusions 95

III.2. Synthèse et caractérisation de ZnF_2 dopé Al^{3+} 96

III.2.1. Synthèse par voie solide 96

III.2.2. Synthèse par fluoration par voie gaz 97

III.2.3. Synthèse par voie liquide 99

III.2.4. Conclusions 102

III.3. Conclusions générales 102

Introduction

Le faible indice de réfraction des fluorures rend ces matériaux très intéressants dans le domaines des verres [134–136]. Les principales applications du fluorure de zinc ZnF_2 concernent son utilisation comme constituant de verres [137, 138] et récemment comme catalyseur hétérogène (communication privée Prof. E. Kemnitz, Université Humboldt de Berlin). Dans le chapitre I, la combinaison de divers paramètres : cation $(n-1)d^{10}ns^0$, structure rutile, bande de conduction disperse..., nous ont conduit à penser que ce composé pouvait être utilisé comme matériau transparent dans le visible et conducteur par effet de dopage aliovalent. Il existe peu de fluorures conducteurs reportés dans la littérature. Parmi eux, le fluorure de cadmium CdF_2 qui présente des propriétés de transparence dans le visible mais aussi de conduction électronique par dopage au gallium ou à l'yttrium [59, 61, 73]. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier, pour la première fois, les potentialités de ZnF_2 comme conducteur électronique transparent et de comparer ses performances opto-électroniques celles obtenues pour les oxydes de zinc dans le chapitre précédent.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une voie de synthèse du fluorure de zinc non dopé par précipitation en solution qui représente une alternative à la synthèse classique de ce composé, à savoir le traitement thermique sous gaz fluorés (HF anhydre ou F_2) d'un oxyde ou d'un sel de zinc [139]. Une étude structurale d'un hydroxyfluorure de zinc obtenu par précipitation en solution sera également présentée. Ensuite, nous étudierons le dopage aliovalent du fluorure par l'aluminium et nous présenterons les différentes techniques de synthèse mises en oeuvre. Le suivi du dopage sera réalisé par des affinements des diffractogrammes des rayons X ainsi que par des analyses RMN des noyaux ^{19}F et ^{27}Al. Les performances optiques seront aussi mesurées par spectrométrie de réflexion diffuse.

III.1. Synthèse de ZnF_2 par précipitation en solution

La première partie de ce chapitre porte sur la synthèse de la phase ZnF_2 par précipitation de sels métalliques en milieu fluorure (HF aqueux à 40%). Cette étude préliminaire servira de base pour l'étude du dopage aliovalent de ce composé.

Dans un milieu aqueux, les espèces en présence sont fournies par les diagrammes de Pourbaix du cation considéré. Aucune donnée n'étant disponible pour les milieux fluorures, nous avons étudié l'influence du pH sur la précipitation du sel de zinc dans ces conditions. Les cations ont été introduits sous forme de nitrates et le pH a été régulé par l'ajout d'une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH, toutes les synthèses ayant été réalisées à température ambiante. Dans ces conditions opératoires, un précipité blanc est obtenu pour un pH compris entre 4 et 8. Il est intéressant de noter que les différentes variétés allotropiques des hydroxydes de zinc $Zn(OH)_2$ présentent un produit de solubilité moyen de 10^{-16} mol/L à 25°C [140] et peuvent alors être obtenus à pH supérieur à 6 pour une concentration d'1 mol/L de zinc.

III.1.1. Données cristallographiques de ZnF_2

Le fluorure de zinc ZnF_2 cristallise dans une structure de type rutile, de groupe d'espace $P4_2/mnm$ (n°136, Z=2). Cette structure quadratique (fig. III.1) présente des sites cationiques en coordinence octaédrique et des sites anioniques en coordinence triangulaire (a = 4,703 Å, c = 3,193 Å [141]). Les octaèdres de zinc sont reliés entre eux par les sommets et les arêtes pour former des chaînes infinies d'octaèdres à arêtes communes suivant l'axe c. Le zinc occupe la position de Wyckoff $2a$ de coordonnées (0 ; 0 ; 0) alors que fluor occupe le site $4f$ de coordonnées (0,303 ; 0,303 ; 0) [141].

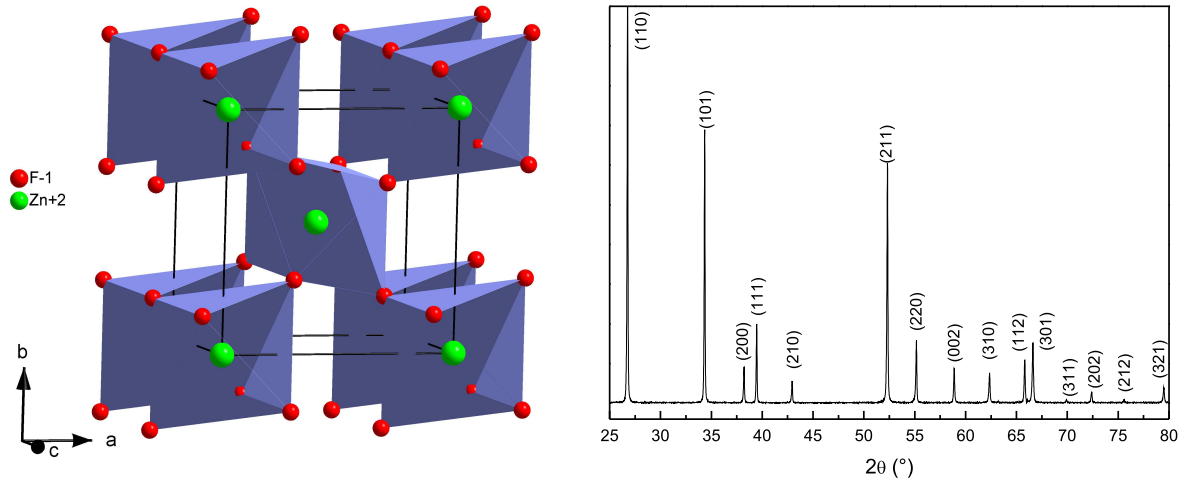

FIGURE *III.1* – *Structure cristallographique du fluorure ZnF_2 (gauche) et diffractogramme des rayons X correspondant (droite) sur lequel les indices de Miller des raies de diffraction sont indiqués.*

III.1.2. Phases obtenues à pH < 6

L'analyse par DRX du précipité obtenu à pH = 4 (fig. III.2) révèle la présence d'une phase de structure ZnF_2 (fiche ICDD : 07-0214) et d'une impureté isotype de "CoOHF" (fiche ICDD : 18-0406) pour les temps de mûrissement les plus courts. Cette impureté a pu être éliminée en augmentant le temps de mûrissement du précipité jusqu'à 24h, temps après lequel une phase pure de structure ZnF_2 a été obtenue et de composition chimique $ZnF_{2-x}(OH)_x$(fig. III.2).

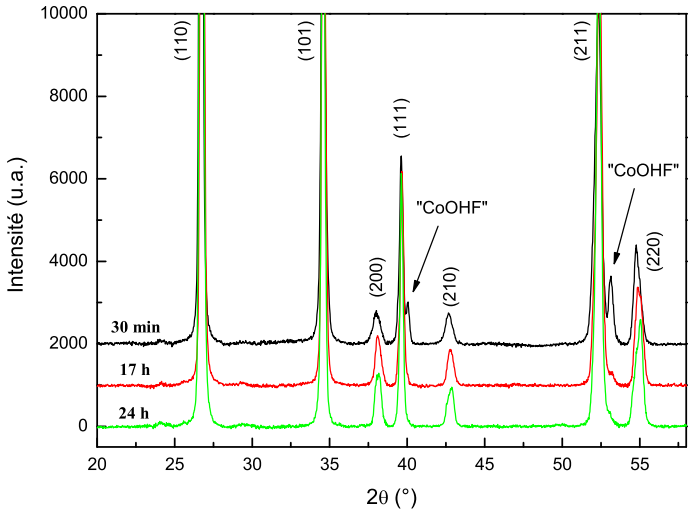

FIGURE *III.2* – *Diffractogrammes des rayons X des précipités de zinc obtenus à pH = 4 en milieu fluorure pour différents temps de mûrissement.*

Pour un pH égal à 5, le précipité est aussi constitué des deux phases énoncées précédemment. Cependant, pour ce pH, la quantité de la phase isotype de "CoOHF" augmente avec le temps de mûrissement. Ainsi la légère augmentation de la concentration en ions OH^-, induite par le passage d'un pH = 4 à un pH = 5, semble être suffisante pour stabiliser thermodynamiquement un hydroxyfluorure, puisque ce dernier est favorisé par un long temps de mûrissement.

La détermination des paramètres de maille, reportés dans le tableau III.1, montre une légère augmentation du volume de la maille avec le pH. Pour une même coordinence, le passage d'une valence de -2 (O^{2-}) à une valence -1 (OH^-) conduit, d'après le modèle de Brown et Altermatt [133], à des liaisons cation-oxygène plus longues et à un rayon ionique du groupement OH^- plus grand que celui de l'ion O^{2-}. En coordinence 3, le rayon ionique de l'ion O^{2-} (1,36 Å) étant déjà plus grand que celui de l'ion F^-(1,29 Å) [75], il en sera de même pour les ions OH^-. De ce fait, il est logique de constater que l'augmentation de la concentration en ions OH^-, conduise à un accroissement du volume de la maille cristalline. Il est également à noter que cette voie de synthèse conduit à des paramètres de maille supérieurs à ceux répertoriés dans la littérature [142, 143] en raison d'un fort degré d'hydroxylation.

pH	*a (Å)*	*c (Å)*	*V (Å^3)*
4	4,7362(8)	3,1161(7)	69,90(4)
5	4,7456(8)	3,1098(6)	70,03(4)
Réf. [142]	4,7021(3)	3,1328(5)	69,26(2)
Réf. [143]	4,7034(2)	3,1335(6)	69,32(2)

Table *III.1* – *Paramètres et volumes de maille des phases $ZnF_{2-x}(OH)_x$ synthétisées à pH = 4 et 5 après affinements Le Bail et comparaison avec la littérature.*

La précipitation d'un sel de zinc en milieu fluorure conduit donc, sous des conditions opératoires adéquates, à la formation d'une phase de type ZnF_2 partiellement hydroxylée.

III.1.3. Phases obtenues à 6 ≤ pH < 8

Si la phase ZnF_2 se forme facilement pour un pH égal à 4-5, à partir d'un pH égal à 6 et inférieur à 8, le précipité blanc obtenu ne présente plus la structure du fluorure ZnF_2 mais celle d'un hydroxyfluorure de zinc de composition type ZnOHF (fiche ICDD : 74-1816). La structure du composé défini ZnOHF [144] et le diffractogramme des rayons X correspondant sont représentés en figure III.3.

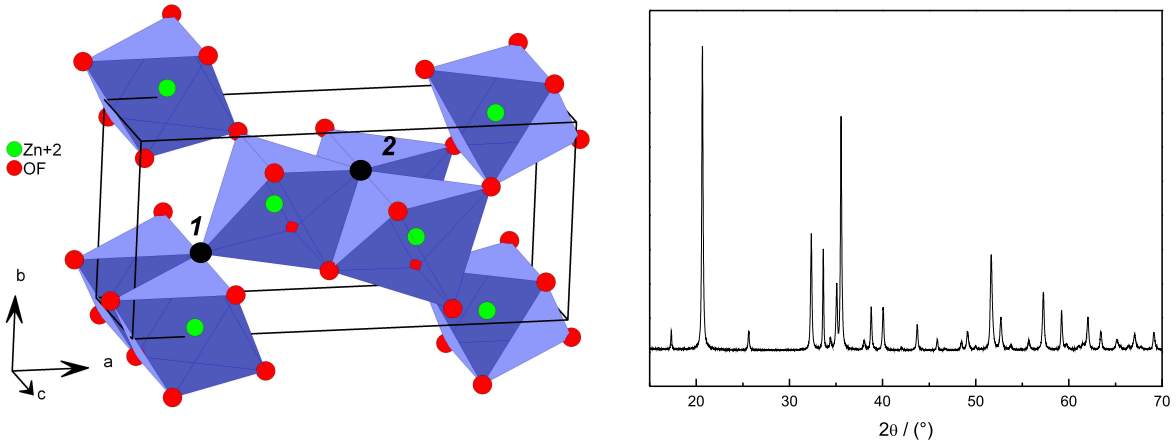

Figure *III.3* – *Structure cristallographique du composé ZnOHF (gauche) et diffractogramme des rayons X correspondant (droite).*

Dérivant de la diaspore α-AlOOH (SG : $Pnma$), l'hydroxyfluorure de zinc ZnOHF cristallise dans une symétrie orthorhombique (a = 10,13 Å, b = 4,76 Å, c = 3,12 Å [144]) dans le groupe d'espace $Pna2_1$ (n°33, Z=4) où tous les atomes sont placés en position de Wyckoff $4a$. Les positions atomiques proposées dans la littérature [144] sont répertoriées dans le tableau III.2. Dans cette structure, les cations sont situés dans des environnements octaédriques alors que les anions sont placés au sommet d'une pyramide à base triangulaire. Par ailleurs, la structure comporte un seul site cationique et deux sites anioniques différents, représentés par des sphères

noires sur la figure III.3 et notés site 1 et site 2. Le site anionique 1 est situé à l'intersection entre deux octaèdres reliés par une arête et associés à un troisième par leur sommet commun alors que le site anionique 2 se trouve à l'intersection de trois octaèdres reliés entre-eux par les arêtes. Notons que, pour le site 2, les distances anion-cation sont plus grandes que pour le site 1 [144]. Ce dernier point sera discuté ultérieurement.

	x	y	z
Zn	0,143	0,044	0
O1	0,310	0,809	0
O2	0,946	0,197	0

Table *III.2* – *Positions atomiques proposées par Volkova et al. [144] pour la structure ZnOHF.*

a) Détermination du taux de fluor

Tout d'abord, il est apparu intéressant d'étudier l'influence du pH sur la composition chimique de l'hydroxyfluorure ZnOHF ainsi que l'effet de la concentration initiale en ions F^- dans la solution de synthèse. Des analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing ont permis le dosage de fluor et du zinc. Les compositions chimiques reportées dans le tableau III.3 ont été déterminées à partir du rapport molaire F/Zn mesuré, la quantité d'ions OH^- ayant été déduite à l'aide de l'équation d'électroneutralité. Pour chaque pastille, cinq zones distinctes, de dimensions 15 μm x 15 μm x 1 μm, ont été analysées, permettant ainsi de déterminer un taux moyen de fluor et un écart-type. Les incertitudes associées aux résultats présentés dans le tableau III.3 ont été calculées par l'intermédiaire de l'écart-type.

$(F/Zn)_{solution}$	pH	$(F/Zn)_{microsonde}$	*Composition*
2	6	0,83 ± 0,01	$Zn(OH)_{1,17}F_{0,83}$
2	7	0,67 ± 0,03	$Zn(OH)_{1,33}F_{0,67}$
8	6	0,79 ± 0,02	$Zn(OH)_{1,21}F_{0,79}$
8	7	0,71 ± 0,01	$Zn(OH)_{1,29}F_{0,71}$

Table *III.3* – *Rapport molaire F/Zn et pH de la solution initiale, rapport molaire F/Zn déterminé par microsonde de Castaing et composition chimique des échantillons $Zn(OH)_{2-x}F_x$.*

Les analyses chimiques ainsi réalisées (tab. III.3) ont tout d'abord permis de montrer que le rapport F/OH est toujours inférieur à l'unité, conduisant à des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$. Par ailleurs, l'augmentation du pH, induite par un accroissement de la concentration en ions OH^- dans le milieu, provoque logiquement une diminution du taux de fluor dans le composé final. Il semble donc possible de moduler la composition de l'hydroxyfluorure de zinc en faisant varier le pH de la solution lors de la précipitation. En revanche, le rapport F/Zn initial ne semble pas jouer de rôle significatif sur la composition finale, au moins dans le domaine étudié.

b) Étude structurale

Des affinements structuraux ont ensuite été réalisés afin d'étudier l'effet du pH sur la structure de ZnOHF, pour un rapport initial F/Zn dans la solution égal à 2. Dans un premier temps, les affinements de type Le Bail en modèle isotrope (profil des raies indépendant des indices (hkl)), ont révélé des problèmes au niveau du profil des pics de diffraction. Par exemple, pour la phase obtenue à pH = 6, l'affinement Le Bail (fig. III.4) présente un pic de diffraction calculé plus large que le pic observé pour le plan (310) et le phénomène inverse pour le plan (201). L'élargissement de certains pics de diffraction peut être provoqué par de l'anisotropie de forme et/ou des micro-contraintes d'orientations privilégiées. Pour accéder à ces informations, l'affinement doit être effectué avec la fonction de profil de Thompson-Cox-Hastings (profil de raie pouvant dépendre des indices (hkl)) et non plus avec la fonction de Cagliotti. Un diagramme de Williamsom-Hall a été établi mais aucune direction d'anisotropie n'a pu être clairement mise en évidence. De ce fait, plusieurs affinements ont été réalisés en tenant compte de différentes orientations et de deux formes de cristallites de référence, aiguilles ou plaquettes. Au final, le meilleur affinement a été obtenu dans l'hypothèse de cristallites sous forme de plaquettes perpendiculaires à la direction [010], les facteurs de confiance étant présentés dans le tableau III.4. L'amélioration obtenue par rapport à l'affinement réalisé avec le modèle isotrope est très peu visible sur les diffractogrammes (fig. III.4) mais elle se traduit par une diminution de l'incertitude associée aux divers paramètres calculés et par la diminution des facteurs de confiance CR_p et CR_{wp} (tab. III.4).

	Modèle isotrope		*Modèle anisotrope plaquettes [010]*	
pH	6	7	6	7
a (Å)	10,228(1)	10,255(1)	10,2276(4)	10,2546(3)
b (Å)	4,7165(6)	4,7177(5)	4,7161(2)	4,7175(2)
c (Å)	3,1125(3)	3,1137(3)	3,1130(1)	3,1113(1)
V (Å^3)	150,15(5)	150,65(5)	150,15(2)	150,63(2)
$\boldsymbol{CR_p}$	13,0	10,9	12,4	9,03
$\boldsymbol{CR_{wp}}$	15,4	13,6	14,4	11,1

Table *III.4* – *Paramètres et volume de maille des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ synthétisées à pH = 6 et 7 après affinements Le Bail avec deux modèles, les facteurs de confiance sont précisés.*

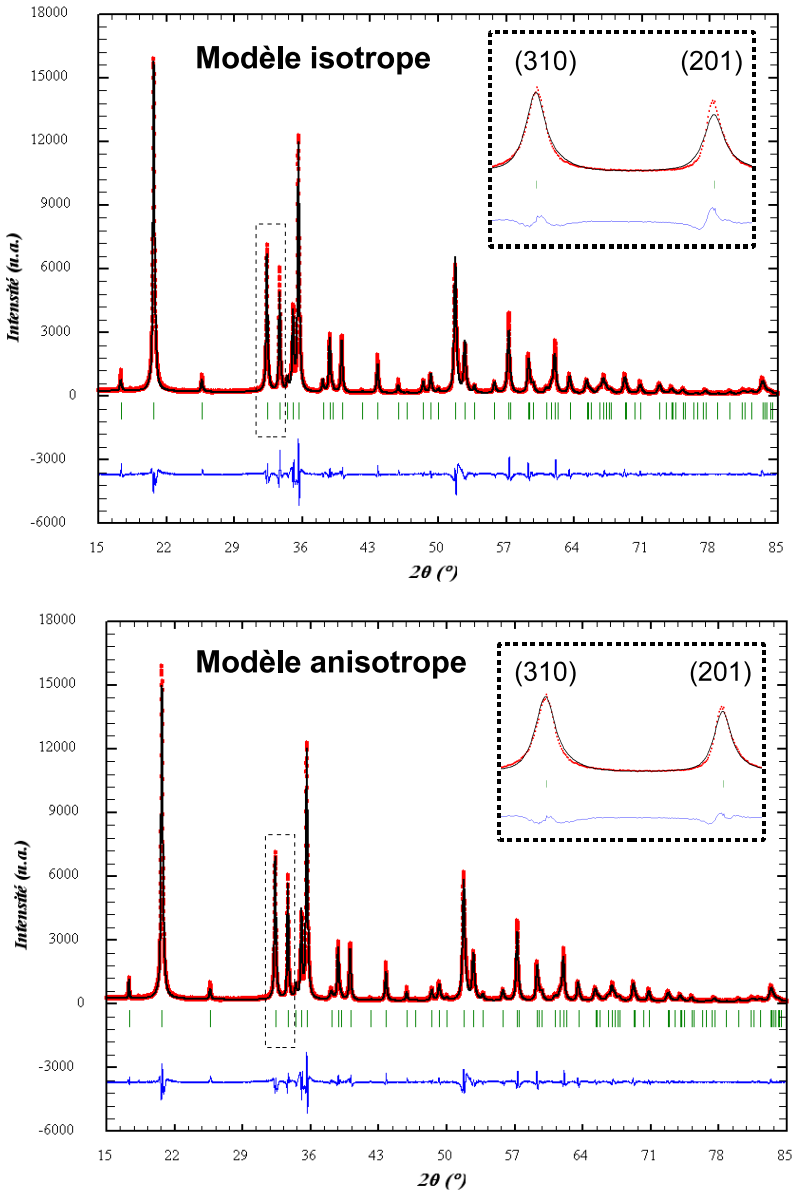

FIGURE *III.4* – *Diffractogrammes expérimentaux et calculés par affinements Le Bail (modèles isotrope et anisotrope) de la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$ synthétisée à pH égal à 6 (en rouge le diffractogramme observé, en noir le diffractogramme calculé et en bleu la différence).*

Quel que soit le modèle utilisé (tab. III.4), le volume de la maille augmente avec le pH ($\Delta V/V = 0{,}3\%$), ceci étant lié à l'accroissement de la quantité d'ions OH^-dans la structure au détriment des ions F^-.

Les affinements réalisés avec le modèle de profil anisotrope suivant la direction [010] ont montré que l'élargissement des pics provenait uniquement d'une anisotropie de forme (plaquettes définies par la direction [010]), les microcontraintes étant négligeables. Dans le tableau III.5 sont indiquées les dimensions moyennes des plaquettes suivant la direction [010] et les directions [100] et [001], perpendiculaires à la première. Avec l'augmentation du pH, la surface des cristallites

plaquettaires (directions [100] et [001]) évolue beaucoup plus sensiblement que leur épaisseur (direction [010]). Par conséquent, l'anisotropie diminue lorsque le pH augmente.

	direction [100]/[001]	***direction [010]***
pH=6	179 nm	28 nm
pH=7	62 nm	23 nm

TABLE *III.5* – *Taille des plaquettes selon deux directions obtenue par affinement des diagrammes DRX des phases* $Zn(OH)_{2-x}F_x$.

Bien que les affinements aient été améliorés de manière significative par l'introduction du modèle de profil anisotrope, ceux-ci présentent encore des problèmes au niveau du profil des raies de diffraction. Les clichés MEB d'un échantillon type obtenu à pH = 6 (fig. III.5) révèlent la coexistence de différentes morphologies : des particules tridimensionnelles de taille micrométrique plutôt isotropes (cadre 1), des particules sous forme de plaquettes (cadre 2) mais aussi des particules sous forme de bâtonnets (cadre 3). Ainsi, les affinements ayant été effectués en attribuant une forme moyenne à l'ensemble des cristallites de l'échantillon ne peuvent qu'être imparfaits.

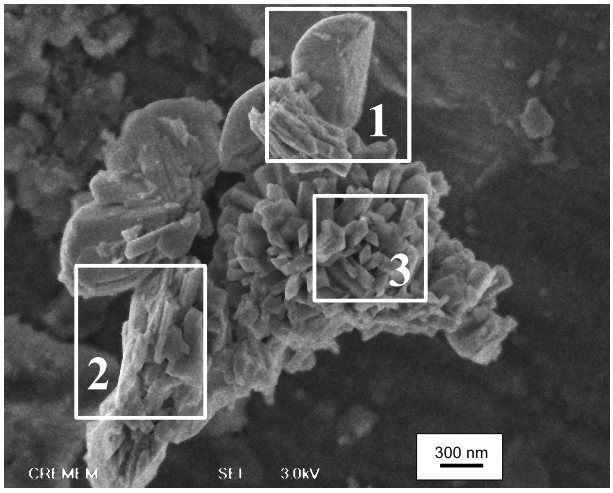

FIGURE *III.5* – *Cliché MEB d'un échantillon* $Zn(OH)_{2-x}F_x$.

Des affinements de type Rietveld ont ensuite été effectués sur les échantillons précédents. Avec 10 électrons chacun, les ions F^- et OH^- ne peuvent être différenciés par diffraction des rayons X, leurs facteurs de diffusion atomique étant similaires. De ce fait, le facteur de diffusion de l'ion F^- a été utilisé de manière arbitraire lors des affinements structuraux, les positions atomiques étant reportées dans le tableau III.6. Les positions atomiques ne varient pas de manière significative avec le pH. Par ailleurs, pour les deux échantillons, le facteur isotrope de déplacement atomique B du site 1 est relativement élevé par rapport à celui du site 2, ceci étant associé à un désordre F^-/OH^- discuté ultérieurement. De plus, pour les trois sites cristallographiques, les facteurs B sont plus élevés pour un pH de synthèse égal à 7 que pour un pH égal à 6.

Atome	*pH*	*x*	*y*	*z*	*B (Å²)*
Zn	6	0,1382(3)	0,0313(8)	0	0,72(8)
	7	0,1385(1)	0,0318(4)	0	0,85(5)
F1	6	0,303(1)	0,793(3)	0	1,5(4)
	7	0,3047(6)	0,800(1)	0	2,1(2)
F2	6	0,949(1)	0,213(2)	0	0,8(3)
	7	0,948(1)	0,210(1)	0	1,3(2)

Table *III.6* – *Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique obtenus après affinement Rietveld des échantillons $Zn(OH)_{2-x}F_x$.*

Dans l'étude qui va suivre, nous allons essayer, à l'aide d'une étude approfondie des analyses DRX, de vérifier les compositions chimiques trouvées précédemment, de positionner le fluor dans un des deux sites anioniques proposés par la structure voire de distinguer les sous-positions atomiques pour les ions F^- et OH^-. Pour réaliser cette étude, le raisonnement sera basé sur le calcul des valences des différents ions à partir des distances anion-cation de la première sphère de coordination. Les valences ont été calculées à partir du modèle ionique de Brown et Altermatt [133] selon la relation suivante :

$$V_i = \sum_{j=1}^{n} exp\left(\frac{r_0^{'} - r_{ij}}{B}\right)$$

avec V_i la valence totale de l'ion considéré, r_0' la distance moyenne (valeur tabulée) entre l'ion considéré et l'ion j, r_{ij} la distance entre les ions i et j dans le site considéré et B un paramètre empirique défini par Brown et Altermatt, qui dans le cas des oxydes est égal à 0,37. Dans le cas de ZnOHF, seules les liaisons Zn-F et Zn-O sont à considérer pour le calcul des valences. Pour la liaison Zn-O, la littérature propose 1,704 pour r_0' alors que pour la liaison Zn-F aucune valeur n'est indiquée. De ce fait, la valeur de r_0' pour la liaison Zn-F a été estimée à partir de distances Zn-F identifiées dans une structure ZnF_2 reportée dans la littérature [145].

Les liaisons cation-anion, obtenues à partir des affinements structuraux réalisés précédemment, sont reportées dans le tableau III.7. Il est à noter que les distances obtenues sont voisines de celles obtenues par Volkova *et al.* [144]. Dans un premier temps, la valence de Zn^{2+} a été calculée pour trois cas : (a) tous les ions F^- sont placés dans le site 1, (b) tous les ions F^- sont placés dans le site 2, (c) les ions F^- sont répartis de manière uniforme sur les deux sites, les calculs ayant été réalisés avec les taux de fluor déterminés par microsonde. Il s'avère que, dans les trois cas énoncés précédemment, aucune variation significative de la valence de Zn^{2+} n'a pu être mise en évidence, celle-ci étant dans les trois cas proche de +2. En revanche, le fait de trouver une valence pour l'ion Zn^{2+} égale à $+2 \pm 0{,}2$ confirment les stoechiométries F/OH extraites des analyses chimiques précédentes. Les valences des anions ont alors ensuite été calculées pour chaque site anionique en tenant compte des distances moyennes affinées. Les résultats

sont reportés dans le tableau III.7. Ces résultats montrent clairement que la valence calculée du fluor est proche de celle théorique pour le site 1 alors qu'au contraire, la valence des ions OH^- se rapproche de la valeur -1 pour le site 2. Ainsi, cette étude indique une préférence des ions F^- pour le site 1 et des ions OH^- pour le site 2. Ce premier résultat semble logique avec le fait que le site 1 soit légèrement plus petit que le site 2, pouvant ainsi accueillir plus facilement l'ion F^-.

	pH = 6		***pH = 7***	
	Site 1	*Site 2*	*Site 1*	*Site 2*
$d_{Zn-anion}$ (Å)	2,026(12)	2,116(10)	2,025(6)	2,125(6)
	2 x 2,075(9)	2 x 2,132(7)	2 x 2,089(4)	2 x 2,125(4)
V_{F^-}	-0,94	-0,78	-0,91	-0,78
V_{OH^-}	-1,15	-0,96	-1,23	-0,96

TABLE *III.7* – *Distances Zn-anion pour les deux sites anioniques de la structure ZnOHF et valence théorique des ions F^- et OH^- placés dans chacun de ces sites.*

Les analyses chimiques précédentes ont montré que la rapport molaire F/OH était toujours inférieur à l'unité. Par conséquent, si tous les ions F^- occupent le site 1, ceux-ci sont accompagnés de groupements OH^- afin de satisfaire les compositions chimiques déterminées précédemment. Par ailleurs pour le site 1, la valence du fluor est légèrement supérieure à -1, indiquant des distances moyennes cation-anion trop longues alors que pour les groupements hydroxyles la valence est inférieure à -1 indiquant, à l'inverse, des distances moyennes cation-anion trop courtes.

A partir de ces observations, nous avons choisi de considérer deux sous-positions atomiques pour le site 1, une pour le fluor et une autre pour le groupement hydroxyle. La transformée de Fourier du diffractogramme des rayons X d'un des échantillons (fig. III.6) montre une certaine anisotropie du site 1 (représentée par la double-flèche), qui permet d'expliquer la forte valeur du facteur isotrope d'agitation thermique observée précédemment (tab. III.6). De ce fait, il semble possible de substituer à ce nuage électronique distordu deux contributions isotropes se recouvrant partiellement.

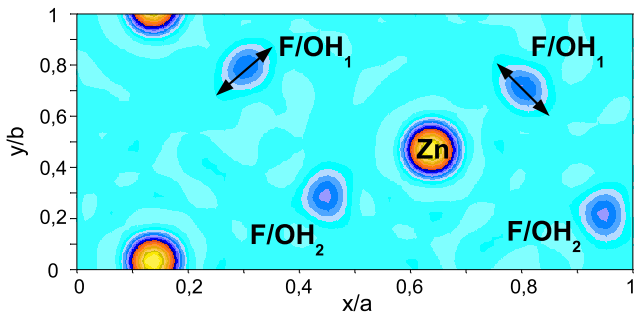

FIGURE *III.6* – *Transformée de Fourier du diffractogramme des rayons X de l'échantillon $Zn(OH)_{2-x}F_x$ synthétisé à pH = 6 (plan z = 0).*

Des affinements Rietveld ont donc été effectués en dédoublant le site 1 en deux contributions. Ainsi, pour chaque affinement, deux séries de distances ont été obtenues pour le site 1. Par ailleurs, les affinements ont été réalisés pour différents taux d'occupation de chacune des sous-positions créées. En effet, le pourcentage relatif des deux sous-positions créées affecte leur position et donc la valence calculée des anions occupant la sous-position. L'évolution des valences des ions F^- et OH^- en fonction de différents taux d'occupation des sous-positions a pu alors être suivie (fig. III.7). La variation des taux d'occupation de chacune des sous-positions du site 1 permettra donc de déterminer le taux de fluor idéal pour lequel les valences de chaque anion sont respectées. Par l'intermédiaire de cette technique de dosage indirect du taux de fluor dans les deux échantillons $Zn(OH)_{2-x}F_x$, les compositions chimiques obtenues ont été extraites des courbes d'évolution des valences des ions F^- et OH^- (fig. III.7).

Comme montré précédemment par les analyses chimiques, le taux de fluor diminue lorsque le pH augmente. En outre, le taux de fluor obtenu par le suivi des valences est plus faible que celui déterminé par microsonde ($Zn(OH)_{1,17}F_{0,83}$ à pH = 6 et $Zn(OH)_{1,33}F_{0,67}$ à pH = 7), semblant indiquer qu'une majorité du fluor se situe dans le site 1 mais aussi qu'une faible proportion est placée dans le site 2. Par ailleurs, il est possible de constater que la sous-position atomique correspondant au fluor présente des distances cation-anion plus courtes que celles de la sous-position correspondant à l'ion OH^- (tab. III.8). Il est aussi intéressant de noter qu'en raison de la labilité du proton, la sous-position affectée au groupement hydroxyle présente un important facteur d'agitation thermique B (tab. III.9).

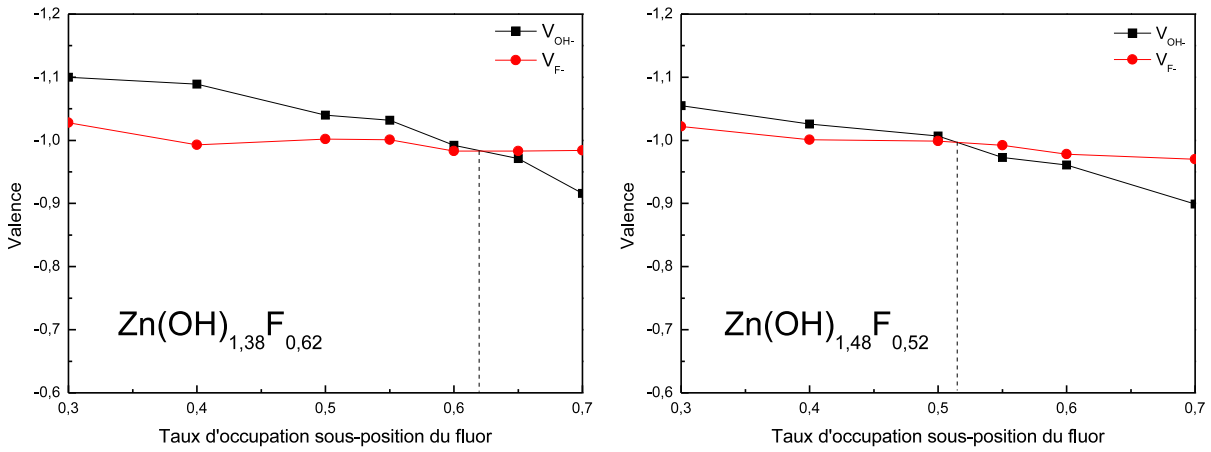

FIGURE *III.7* – *Évolution des valence des anions situés dans le site 1 en fonction du taux d'occupation dans la sous-position correspondant au fluor pour les échantillons* $Zn(OH)_{2-x}F_x$ *synthétisés à pH = 6 (gauche) et pH = 7 (droite).*

	Site 1-1	*Site 1-2*	*Site 2*
$pH = 6$	2,019(6)	2,062(11)	2,113(2)
$d_{Zn-anion}$ (Å)	2 x 2,046(4)	2 x 2,143(7)	2 x 2,134(1)
$pH = 7$	1,973(5)	2,100(6)	2,126(1)
$d_{Zn-anion}$ (Å)	2 x 2,075(4)	2 x 2,123(4)	2 x 2,123(1)

Table *III.8* – *Distances Zn-anion obtenues pour les sites anioniques de la structure ZnOHF en considérant deux contributions pour le site anionique 1 et pour les taux d'occupation optimisés.*

Atome	*pH*	*x*	*y*	*z*	*B* ($Å^{-2}$)	*Taux d'occupation*
Zn	6	0,1382(3)	0,0314(8)	0	0,75(9)	1
	7	0,1386(1)	0,0320(4)	0	0,88(4)	1
F1-1	6	0,296(4)	0,774(8)	0	0,5(7)	0,62
	7	0,293(2)	0,781(5)	0	0,7(5)	0,52
F1-2	6	0,317(6)	0,83(1)	0	2,1(9)	0,38
	7	0,319(2)	0,824(5)	0	2,4(7)	0,48
F2	6	0,949(1)	0,213(2)	0	0,84(3)	1
	7	0,948(1)	0,209(1)	0	1,3(2)	1

Table *III.9* – *Positions atomiques, facteurs d'agitation thermique et taux d'occupation obtenus après affinement Rietveld des échantillons $Zn(OH)_{2-x}F_x$ en considérant deux contributions pour le site anionique 1 et pour les taux d'occupation optimisés.*

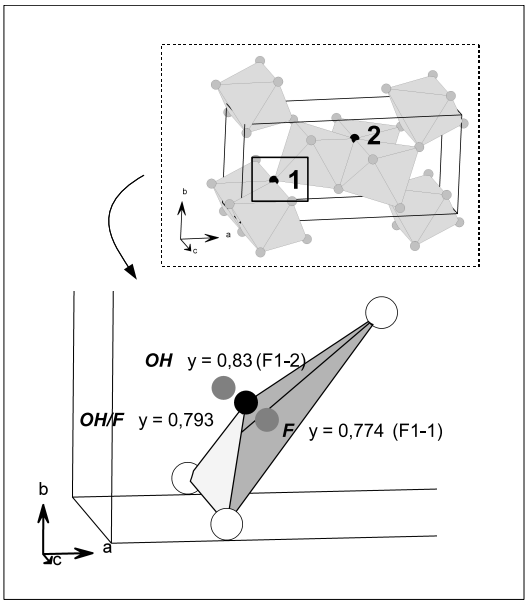

Figure *III.8* – *Représentation des deux sous-positions atomiques du site 1 représentées par des sphères grises, la sphère noire correspondant à la position atomique moyenne (échantillon synthétisé à pH = 6).*

Il peut aussi être noté que les deux sous-positions "idéales" du site 1, notées F1-1 et F1-2, divergent principalement par leur coordonnée y (tab. III.9). Sur la figure III.8 sont représentées, pour l'échantillon $Zn(OH)_{2-x}F_x$ synthétisé à pH = 6, les deux sous-positions du site 1 (sphères grises) ainsi que la position moyenne (sphère noire) avant découplage de chaque contribution. Il est alors possible de voir que l'éclatement en deux sous-positions s'effectue principalement selon l'axe de la pyramide triangulaire, cette direction offrant le plus de possibilité de mouvement à cause de son orientation vers un des "canaux" offerts par la structure.

c) Caractérisation par RMN des noyaux ^{19}F

Une étude par RMN de ^{19}F a ensuite été menée sur la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$ obtenue pour un pH égal à 6. Le spectre RMN, présenté en figure III.9, a été reconstruit avec cinq raies dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.10. Le nombre et la largeur des raies utilisées pour reconstruire le spectre montrent, dans ce composé, l'existence d'une distribution d'environnements pour les ions fluorures. La présence de deux pics principaux, à -145 ppm et -175 ppm environ, indique que le fluor présente deux types d'environnement dans la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$, renvoyant très probablement à la présence de fluor dans les deux sites anioniques de la structure ou encore à une distribution de distances cation-anion. Par ailleurs, le spectre RMN de ^{19}F ne comporte pas le pic à -204,8 ppm correspondant à l'environnement du fluor dans le fluorure ZnF_2. Le fort décalage des déplacements chimiques vers les hautes valeurs est un phénomène dû à la présence d'ions hydroxyles dans le proche voisinage du fluor, ce décalage ayant déjà été observé dans les hydroxyfluorures d'aluminium [146–149] et de magnésium [150]. La forte influence des groupements hydroxyles sur le déplacement chimique des pics de RMN du fluor peut être interprétée comme l'interaction partielle des ions F^- avec un proton H^+ [151]. L'importance du déplacement peut alors être reliée à la force de cette "protonation partielle" des ions F^-, soit indirectement liée à la quantité de groupements hydroxyles situés dans la première sphère de coordination des ions F^-. Les deux pics distincts sur le spectre RMN de ^{19}F renvoient à la présence de fluor dans les deux sites anioniques pour lesquels les taux de fluor diffèrent (intensités de pics différentes).

δ_{iso} *(ppm)*	*Largeur de pic (ppm)*	*Intensité relative (%)*
-142,8	7,7	23,3
-149,5	8,5	27,9
-158,6	9,4	11,1
-173,1	14,6	36,1
-189,2	6,6	1,6

Table *III.10* – *Caractéristiques des cinq raies utilisées pour la simulation du spectre RMN des noyaux ^{19}F de la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$ obtenue à pH = 6.*

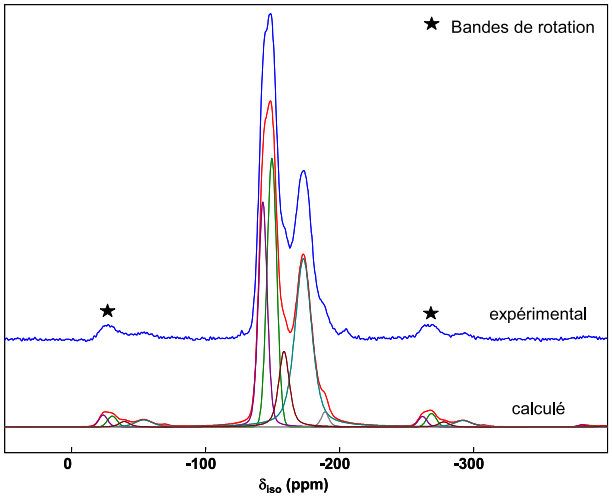

FIGURE *III.9* – *Spectres (expérimental et calculé) RMN des noyaux ^{19}F pour l'hydroxyfluorure $Zn(OH)_{2-x}F_x$ obtenu à pH = 6 (coll. C. Legein, LOF Le Mans).*

d) Fluoration par voie gaz des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$

L'hydroxyfluorure de zinc ainsi obtenu a subi un traitement thermique sous gaz fluoré (F_2 ou HF anhydre) pour conduire au fluorure ZnF_2. Le choix de la source fluorante est important lorsque le matériau est constitué d'éléments à valence mixte car le gaz F_2 présente des propriétés oxydantes alors que le gaz HF anhydre est plutôt réducteur. Les deux sources fluorantes étant disponibles au laboratoire, elles ont toutes les deux fait l'objet d'une étude. Les traitements thermiques sous F_2 ont été effectués dans un four tubulaire en nickel, la température ne dépassant pas 500°C (5h). Les poudres placées dans des creusets en nickel ont été traitées pendant 5 heures. Sous HF anhydre, des traitements thermiques de 2 heures ont été réalisés dans un four en platine, chauffé par induction jusqu'à une température de 800°C. Pour ce type de traitements, les échantillons sont placés dans des creusets en platine.

L'étude a d'abord porté sur la fluoration sous F_2 de l'hydroxyfluorure $Zn(OH)_{2-x}F_x$ à différentes températures (200-500°C). Il s'avère qu'en dessous de 300°C, la transformation de $Zn(OH)_{2-x}F_x$ en ZnF_2 est très incomplète. Il faut en effet une température supérieure ou égale à 400°C pour obtenir, d'après le diffractogramme des rayons X, une phase pure ZnF_2.

En ce qui concerne la fluoration sous HF anhydre, les températures utilisées varient entre 200 et 800°C. La transformation de $Zn(OH)_{2-x}F_x$ en ZnF_2 semble s'effectuer dès 200°C. Cependant, il est possible que l'utilisation d'une température peu élevée ne permette pas d'éliminer tous les groupements OH^- et qu'en réalité la phase obtenue, isotype de ZnF_2, présente une composition de type $ZnF_{2-x}(OH)_x$. Afin d'étayer cette hypothèse, des analyses par RMN du ^{19}F ont été réalisées (fig. III.10) pour différentes températures de fluoration.

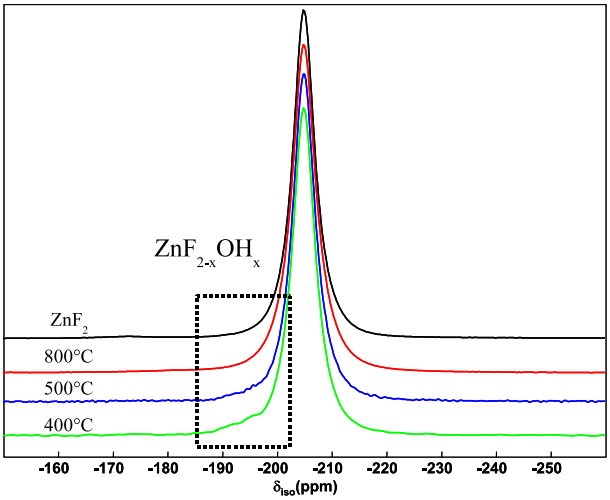

FIGURE *III.10* – *Spectre RMN de ^{19}F des échantillons obtenus après fluoration de* $Zn(OH)_{2-x}F_x$ *sous HF pour différentes températures (coll. C. Legein, LOF Le Mans).*

Les spectres RMN de ^{19}F présentent tous un pic intense à -204,8 ppm typique des ions F^- dans ZnF_2. Mais on peut distinguer pour la phase traitée à 400°C un épaulement aux alentours de -194 ppm dû à une petite quantité d'ions OH^- encore présents. L'intensité relative de cet épaulement et donc la quantité d'ions OH^- diminue lorsque la température de traitement augmente. L'épaulement n'est pas visible pour le composé traité à 800°C. La spectroscopie RMN permet ici suivre l'avancement de la réaction de fluoration de la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$ c'est-à-dire de vérifier la pureté des composés obtenus. L'utilisation d'une température élevée lors du traitement thermique sous HF tend à purifier le fluorure obtenu, la déshydroxylation pouvant être considérée comme complète à 800°C.

III.1.4. Conclusions

La précipitation de sels de zinc en milieu fluoré conduit à la formation d'un précipité blanc pour un pH compris entre 4 et 8. Pour un pH inférieur à 6 et dans des conditions de synthèse adéquates, le précipité obtenu présente un diffractogramme RX semblable à celui du fluorure ZnF_2 avec, de manière évidente, un certain degré d'hydroxylation. Dès que le pH est supérieur à 6, un hydroxyfluorure de zinc de structure type ZnOHF se forme. Des analyses chimiques ont montré que le rapport molaire F/OH était inférieur à l'unité conduisant à des compositions $Zn(OH)_{2-x}F_x$ pouvant être modulées en modifiant le pH de synthèse. En revanche, la concentration initiale en ions F^- dans la solution n'a aucune influence sur le taux final en fluor. L'effet du pH sur le taux de fluor a été corrélé à l'augmentation du volume de la maille avec le taux d'ions OH^-. A l'aide d'une étude des valences anioniques, il a été montré que le fluor se plaçait préférentiellement dans le site 1, présentant les plus petites distances anion-cation. La position atomique correspondant à ce site a été dédoublée en deux sous-positions, chacune associée à un anion (F^-/OH^-). Les affinements réalisés pour différents taux d'occupation de ces deux sous-positions ont permis, à partir du suivi

des valences anioniques calculées par le modèle de Brown et Altermatt [133], de doser de manière indirecte le taux de fluor. La même tendance a été observée quant à l'effet du pH sur le taux de fluor. En revanche, les taux de fluor obtenus par cette méthode, inférieurs à ceux obtenus par les analyses chimiques, laissent sous-entendre qu'une partie du fluor se situe également dans le site 2 de la structure. Par conséquent, la tentative de distinguer une sous-position atomique pour chaque anion peut paraître ambitieuse, d'autant que le facteur d'agitation thermique B du site 1-2 reste élevé. Les analyses RMN des noyaux ^{19}F corroborent cette dernière hypothèse puisque deux environnements ont été observés pour le fluor, faisant très probablement référence aux deux sites anioniques avec des proportions en bon accord avec les analyses DRX.

L'hydroxyfluorure de zinc $Zn(OH)_{2-x}F_x$ ainsi obtenu a été utilisé comme précurseur à la synthèse du fluorure ZnF_2 par traitement thermique sous gaz F_2 ou HF anhydre. Une étude par RMN des noyaux ^{19}F des phases fluorées obtenues sous gaz HF pour différentes températures a permis de montrer que l'obtention d'un fluorure pur, sans présence résiduelle de groupements hydroxyles, nécessitait une haute température, à savoir 800°C. Les différentes voies de synthèse, mises en oeuvre pour obtenir le fluorure de zinc ZnF_2, seront utilisées pour obtenir ce même fluorure dopé à l'aluminium.

III.2. Synthèse et caractérisation de ZnF_2 dopé Al^{3+}

Dans cette deuxième partie, nous nous sommes consacrés au dopage de ZnF_2 par l'aluminium et plus particulièrement aux différentes techniques de synthèse possibles pour réaliser ce dopage. Les voies de synthèse présentées précédemment pour obtenir le fluorure non dopé seront utilisées ainsi que d'autres techniques telles que la voie solide ou encore la fluoration d'oxyde.

III.2.1. Synthèse par voie solide

Afin de doper le fluorure de zinc, nous avons d'abord envisagé la voie solide conventionnelle à partir des fluorures commerciaux ZnF_2 et AlF_3. Lors de l'étude de l'oxyde ZnO dopé, le taux d'aluminium était relativement faible quelle que soit la voie de synthèse utilisée, à cause de la faible stabilité de l'aluminium en coordinence tétraédrique. Le fluorure de zinc présente des sites cationiques octaédriques, coordinence bien acceptée par l'aluminium. De ce fait, nous avons choisi un taux cible d'aluminium de 2% molaire, en supposant que le taux d'aluminium introduit dans le fluorure serait plus conséquent que pour l'oxyde. Pour éviter toute contamination par l'oxygène lors de la synthèse, le mélange de poudres a été préparé dans une boîte à gants. Après broyage dans un mortier en agate, le mélange de poudres a été recuit à 500°C ou à 700°C pendant 10h dans un tube de platine scellé. Il est à noter que les températures de synthèse ont été choisies en fonction de la température de fusion du fluorure ZnF_2 (872°C).

Quelle que soit la température de synthèse, les analyses DRX des produits obtenus ont révélé la présence des deux phase fluorées de départ avec des intensités relatives très proches. Afin de conclure quant à la présence ou non d'aluminium au sein de la matrice ZnF_2, les paramètres de maille des phases ZnF_2 obtenues ont été affinés par la méthode de Le Bail (tab. III.11), puis comparés à ceux d'un fluorure ZnF_2 de référence recuit aux mêmes températures. Il s'avère qu'aucune variation des paramètres de maille n'a pu être observée entre ZnF_2 non dopé et ZnF_2 : 2% Al, ce qui semble indiquer que le dopage n'est pas effectif. Les résultats obtenus peuvent être expliqués par la température de fusion élevée du fluorure AlF_3 (T_f = 1260°C) traduisant la très faible réactivité de ce dernier. Il est à noter une légère évolution des paramètres de maille de ZnF_2 avec la température de recuit. Cet effet peut être attribué à une faible dilatation du volume de la maille avec l'augmentation de la température de recuit.

	500°C		***700°C***	
Taux d'aluminium	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0%	4,7139(3)	3,1336(2)	4,7151(3)	3,1335(2)
2%	4,7138(2)	3,1340(2)	4,7147(2)	3,1335(1)

Table *III.11* – *Paramètres de maille de la phase ZnF_2 obtenue après réaction par voie solide avec le fluorure AlF_3.*

A ce stade de l'étude, il semble que le fluorure de zinc soit difficile à doper par l'aluminium. Deux raisons peuvent être avancées : soit la limite de solubilité de l'aluminium est intrinsèquement très faible, soit la différence de réactivité entre les phases AlF_3 et ZnF_2 empêche toute possibilité de mélange par voie solide. Afin de conclure, nous avons, par la suite, tenté d'élaborer des phases ZnF_2 : Al à partir d'oxyde ZnO : Al, c'est-à-dire à partir d'une solution solide d'oxydes au sein de laquelle le mélange des éléments zinc et aluminium est réalisé à l'échelle de la maille.

III.2.2. Synthèse par fluoration par voie gaz

La voie solide conventionnelle ne permettant pas le dopage de la matrice ZnF_2 par l'aluminium, nous avons envisagé une autre alternative qui consiste à traiter un oxyde sous gaz fluoré. Cette technique a été de nombreuses fois utilisée au laboratoire pour obtenir des fluorures [139]. Ainsi, certains oxydes ZnO : Al préparés précédemment ont été traités sous HF anhydre, le gaz F_2 ne permettant pas une fluoration complète à des températures raisonnables (résidus d'oxyde ZnO). L'idée principale de cette synthèse est de convertir les phases ZnO : Al en ZnF_2 : Al. Précédemment, il a été montré que la fluoration d'un hydroxyfluorure sous HF anhydre n'était complète qu'à partir d'une température de 800°C. De ce fait, les phases ZnO : Al ont été traitées sous HF anhydre à 800°C, les taux d'aluminium variant de 1 à 3%. Pour chaque échantillon, les analyses DRX ont révélé la présence d'une phase de structure ZnF_2 accompagnée d'une phase

de type AlF_3. Des affinements Le Bail montrent, une fois encore, que les paramètres de maille de la phase principale (tab. III.12) sont, à l'incertitude près, identiques à ceux obtenus pour le fluorure ZnF_2 non dopé.

Taux d'aluminium	*a (Å)*	*c (Å)*
0%	4,7038(1)	3,1341(2)
1%	4,7036(4)	3,1346(2)
3%	4,7038(3)	3,1347(2)

TABLE *III.12* – *Paramètres de maille des phases ZnF_2 obtenues par fluoration d'oxydes ZnO : Al sous gaz HF à 800°C (2h).*

Afin de montrer que l'aluminium, présent initialement dans les phases ZnO : Al, avait bien démixé en totalité lors des traitements thermiques sous gaz fluorés, des analyses RMN de ^{19}F et ^{27}Al ont ensuite été réalisées. En figure III.11 est présenté le spectre RMN de ^{19}F de l'échantillon contentant 3% d'aluminium sur lequel il est possible de voir une raie intense vers -205 ppm caractéristique du site 3 du fluor dans ZnF_2 mais aussi une raie moins intense à -173 ppm, qui correspond à l'environnement du fluor dans AlF_3 [146]. Puisque le pic principal à -206 ppm est très fin, indiquant un environnement de type ZnF_2 très peu perturbé, il semble donc que l'aluminium soit uniquement sous la forme AlF_3. L'enregistrement du spectre RMN de ^{27}Al a en effet confirmé ce résultat puisque seule la raie caractéristique du fluorure AlF_3 [146, 152] a été observée.

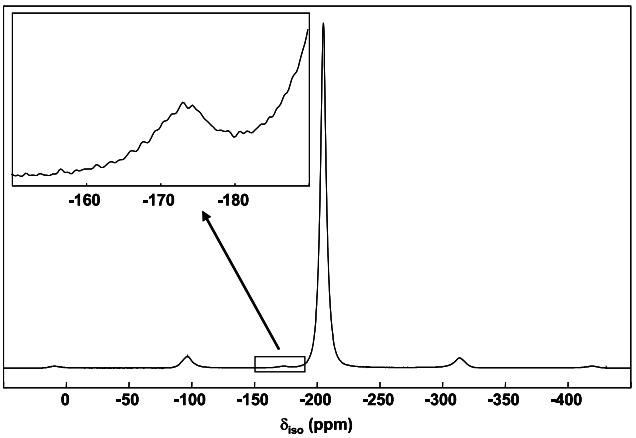

FIGURE *III.11* – *Spectre RMN de ^{19}F de la phase ZnO : Al traitée sous HF anhydre à 800°C (coll. C. Legein, LOF Le Mans).*

Il est donc maintenant clair que la limite de solubilité de l'aluminium dans le fluorure ZnF_2 à 800°C est nulle. Une dernière chance d'obtenir une phase ZnF_2 : Al est de synthétiser, de manière métastable à basse température, des poudres finement divisées pouvant provoquer des limites de solubilité de dopant plus conséquentes, comme déjà discuté dans la chapitre précédent.

III.2.3. Synthèse par voie liquide

Nous avons utilisé la technique de coprécipitation de sels métalliques en milieu fluoré. Précédemment, il a été montré que l'obtention de ZnF_2 était possible par précipitation d'un sel de zinc en milieu fluoré à pH égal à 4-5. De ce fait, nous avons essayé de doper le fluorure par l'aluminium dans de telles conditions. Comme pour la voie solide, le taux d'aluminium initial a été fixé à 2% molaire. Il s'avère que l'ajout d'aluminium conduit à la précipitation, en plus de ZnF_2, d'hydroxyfluorures d'aluminium (fiche ICDD : 41-0380) ainsi que de la phase isotype de "CoOHF" (fiche ICDD : 18-0406), qui semble être stabilisée par l'ajout d'aluminium dans la solution. Ainsi, le dopage par l'aluminium n'est pas possible dans ces conditions.

Une autre alternative consiste à doper l'hydroxyfluorure, obtenu facilement par précipitation de sels de zinc en milieu fluoré pour un pH compris entre 6 et 8. En effet, s'il est possible de doper $Zn(OH)_{2-x}F_x$ par l'aluminium, un traitement thermique sous gaz fluoré (HF anhydre ou F_2) pourrait conduire à un hydroxyfluorure très riche en fluor pour des températures beaucoup plus basses que pour l'oxyde ZnO. De plus, les groupements hydroxyles éventuels ne sont *a priori* pas dommageables vis-à-vis de l'application recherchée. Par ailleurs, il est à noter le léger impact de l'aluminium sur les propriétés d'absorption NIR de la phase $Zn(OH)_{2-x}F_x$. En figure III.12, les spectres de réflexion diffuse révèlent pour les phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$: 10% Al, en plus des bandes d'absorption associées à la présence de groupements OH^-, une légère inflexion de la courbe provenant de la création de porteurs. Il est donc possible d'envisager l'obtention d'un fluorure dopé à partir l'hydroxyfluorure dopé.

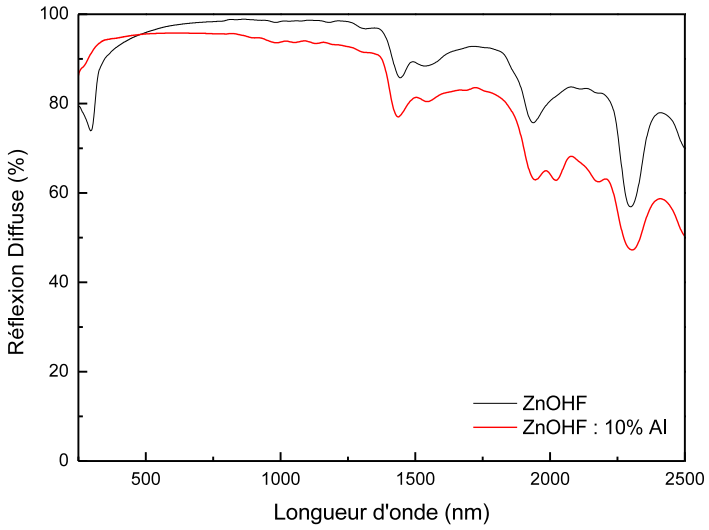

Figure *III.12* – *Spectre de réflexion diffuse des phases* $Zn(OH)_{2-x}F_x$ *dopées ou non par l'aluminium.*

Les analyses DRX des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$: Al ont montré que, pour des taux d'aluminium variant entre 0 et 10% molaire, la structure ZnOHF était conservée (fig. III.13). Lorsque le taux d'aluminium dépasse 10% molaire, il apparaît, aux côtés de la phase ZnOHF, des phases d'impuretés riches en aluminium ou en zinc faisant aussi intervenir les contre-ions (nitrate, ammonium). Par ailleurs, il est possible d'observer que l'augmentation de la concentration molaire en aluminium dans la solution conduit à une diminution des tailles de cristallites (pics de diffraction plus larges). Deux hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer cette "amorphisation" des précipités : soit les ions Al^{3+} en solution ont un effet direct sur la constante diélectrique du solvant au détriment de l'avancement de la croissance des germes, soit la déstabilisation de la structure ZnOHF provoquée par l'introduction d'aluminium entraîne une diminution de la taille moyenne des germes en solution.

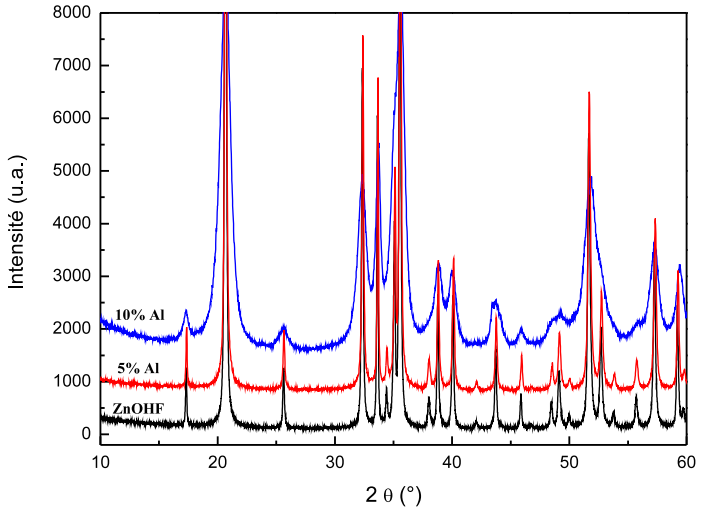

FIGURE *III.13* – *Diffractogrammes des rayons X des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ dopées par l'aluminium.*

Des affinements structuraux de type Le Bail ont été réalisés de manière à suivre l'incorporation d'aluminium dans $Zn(OH)_{2-x}F_x$. Aucune évolution significative des paramètres de maille n'a pu être clairement mise en évidence. Il est possible que l'introduction de l'aluminium dans $Zn(OH)_{2-x}F_x$ entraîne des variations du rapport F/OH qui, combinées avec les légères fluctuations de pH, conduisent à des évolutions triangulaires des paramètres de maille (tab. III.13). Des analyses chimiques ont également été réalisées par ICP sur les filtrats obtenus après dissolution dans l'acide des précipités $Zn(OH)_{2-x}F_x$, les résultats étant reportés dans le tableau III.14. Il s'avère que la quantité d'aluminium réellement présente dans la structure $Zn(OH)_{2-x}F_x$ est toujours inférieure à la quantité visée. Cependant, il semble que l'hydroxyfluorure $Zn(OH)_{2-x}F_x$ puisse être dopé jusqu'à 5% molaire d'aluminium, ce qui est conséquent pour un dopage aliovalent.

Taux d'Al	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*
0%	10,2169(2)	4,7255(1)	3,1163(1)
1%	10,1963(6)	4,7225(3)	3,1124(2)
2%	10,2213(8)	4,7160(4)	3,1110(2)
5%	10,2059(3)	4,7251(2)	3,1146(1)
10%	10,220(3)	4,719(1)	3,1025(8)

Table *III.13* – *Paramètres de maille issus des affinements Le Bail des phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ dopées Al.*

Taux d'Al visé	*Taux d'Al expérimental*
2%	0,49%
5%	1,05%
10%	4,95%

Table *III.14* – *Taux d'aluminium dans les phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$ dopées Al.*

De la même manière que précédemment pour l'hydroxyfluorure non dopé, des traitements sous gaz fluorés (F_2 et HF anhydre) ont été réalisés sur les phases $Zn(OH)_{2-x}F_x$: Al. Dans un premier temps, les gaz fluorés ont été utilisés pour des traitements thermiques à 400°C et 500°C. Dans ces conditions, le traitement conduit à la formation d'AlF_3 dès 400°C. Il semble donc que, dès 400°C, l'aluminium introduit au sein du précurseur soit expulsé de la structure de ZnF_2. Ainsi, même en partant de poudres divisées, la stabilité intrinsèque du fluorure AlF_3 empêche la stabilisation d'ions Al^{3+} dans la matrice ZnF_2.

Les analyses de réflexion diffuse (fig. III.14), menées sur ces échantillons, n'ont révélé aucune absorption optique dans le proche-NIR et aucun effet de l'aluminium. Il est à noter que la réflexion diffuse dans le visible des fluorures ne dépasse pas 60% à cause du caractère très transmissif de la poudre dû au faible indice de réfraction du fluorure dans le visible (1,53 [111, 112]) et par conséquent de son très faible pouvoir opacifiant.

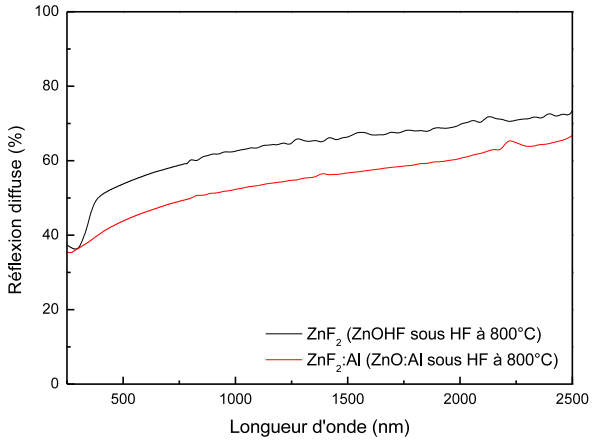

Figure *III.14* – *Réflexion diffuse de fluorures de zinc obtenus par fluoration, sous HF anhydre, de $Zn(OH)_{2-x}F_x$ et d'un composé ZnO :Al.*

III.2.4. Conclusions

Différentes techniques de synthèse ont été mises en oeuvre afin de doper le fluorure ZnF_2 par l'aluminium mais aucun résultat probant n'a été obtenu. Par ailleurs, les traitements thermiques sous gaz fluorés du précurseur $Zn(OH)_{2-x}F_x$, qui peut être dopé jusqu'à 5%, ont conduit à la cristallisation du fluorure AlF_3 aux côtés de la phase ZnF_2. Les analyses structurales par DRX et RMN de ^{19}F et ^{27}Al ont permis de montrer, pour chacune des voies de synthèse utilisées, l'impossibilité de doper le fluorure ZnF_2 par de l'aluminium en quantité observable. En effet, malgré la présence de sites cationiques octaédriques dans la structure ZnF_2, coordinence privilégiée de l'aluminium, ce dernier présente une importante affinité pour le fluor sous la forme AlF_3.

III.3. Conclusions générales

La synthèse du fluorure ZnF_2 par précipitation en solution peut conduire, dans certaines conditions, à la formation d'un fluorure de zinc partiellement hydroxylé, le taux d'hydroxylation augmentant avec le pH de la solution de synthèse. A partir d'un pH égal à 6, la concentration en ions OH^- est telle que la phase obtenue ne présente plus la structure du fluorure mais d'un hydroxyfluorure de type ZnOHF, de composition chimique $Zn(OH)_{2-x}F_x$ modulable par la valeur du pH. A l'aide du suivi des valences anioniques, calculées à partir du modèle de Brown et Altermatt [133], il a été montré que le fluor se plaçait préférentiellement dans un des deux sites anioniques proposés par la structure. Deux sous-positions atomiques, correspondant chacune à un anion, ont alors été créées. Les affinements réalisés pour différents taux d'occupation de ces deux sous-positions ont permis, à partir du suivi des valences anioniques, de déterminer de manière indirecte le taux de fluor. Les teneurs de fluor obtenues par cette méthode se sont avérées inférieures à celles obtenues par les analyses chimiques, laissant à penser qu'une partie du fluor se trouve également dans le deuxième site anionique proposé par la structure. Les analyses RMN du ^{19}F ont corroboré ce dernier résultat puisque deux environnements ont été observés pour le fluor, faisant très probablement référence aux deux sites anioniques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, diverses techniques de synthèse ont été mises en oeuvre pour doper le fluorure ZnF_2 par l'aluminium. A l'aide de techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X ou encore la RMN du ^{19}F ou de ^{27}Al, nous avons suivi de manière précise le dopage. Il s'avère qu'à l'heure actuelle, aucune voie de synthèse n'a permis de doper, de manière détectable par DRX ou par RMN, le fluorure ZnF_2 par l'aluminium, celui-ci étant très stable sous la forme AlF_3. Dans ces conditions, aucune propriété d'absorption NIR n'a pu être observée. Cependant, il semble rester une chance de doper de manière aliovalente le fluorure de zinc, non pas avec l'aluminium mais avec le gallium.

Chapitre IV

Propriétés magnéto-électroniques des oxydes ZnO co-dopés Co/Al ou Ga

---

IV.1. Synthèse et caractérisation des phases ZnO : Co 107
IV.2. Les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co 108
IV.2.1. Effet du taux de cobalt 108
IV.2.2. Effet de la température 110
IV.2.3. Effet du nombre de porteurs 111
a) Effet des conditions de synthèse 112
b) Effet du dopage 114
IV.2.4. Conclusions 117
IV.3. Simulation des courbes d'aimantation 117
IV.3.1. Présentation de l'étude 117
IV.3.2. Résultats de la simulation 120
IV.3.3. Conclusions 122
IV.4. Conclusions générales 123

Introduction

A partir de calculs théoriques, Dietl *et al.* [82] ont prédit que le dopage de l'oxyde de zinc ZnO par une entité magnétique pouvait conduire à des propriétés ferromagnétiques à température ambiante. Cette étude a été l'élément déclencheur de multiples recherches qui conduisent à de nombreux résultats et interprétations. En effet, si certains mettent en évidence un comportement ferromagnétique de leurs matériaux [101–104, 117], d'autres observent, au contraire, un comportement paramagnétique parfait [88, 89].

De nombreuses controverses existent à propos de l'origine du ferromagnétisme dans les phases ZnO : TM, où TM est un métal de transition. La première des controverses porte sur l'existence même de ferromagnétisme pour de tels composés, de nombreux auteurs n'observant aucune signature ferromagnétique [88, 89, 153]. Si l'on écarte l'hypothèse de la présence d'impuretés liées au dépassement de la limite de solubilité pour expliquer le ferromagnétisme quand il est observé [78, 90, 100], deux modèles prédominent : la présence de défauts ponctuels de type $V_O^{\cdot\cdot}$ ou $Zn_i^{\cdot\cdot}$ engendrant des polarons magnétiques [81, 101, 102] ou la présence d'un gaz d'électrons permettant la mise en relation des entités magnétiques (modèle RKKY) [103, 104]. Pour ce dernier modèle, l'effet du co-dopage par un élément trivalent, tel que l'aluminium ou le gallium, afin d'augmenter le nombre de porteurs de charges, n'est pas encore bien déterminé. En effet, des études montrent que l'impact du co-dopage sur le ferromagnétisme n'est pas significatif mais existe [105, 106], alors que d'autres présentent un effet nul, voire néfaste, des porteurs sur les propriétés magnétiques [107]. Certains auteurs [108] observent aussi le basculement d'un comportement paramagnétique à ferromagnétique lors de l'ajout d'un élément trivalent. Une dernière controverse existe aussi vis-à-vis de l'effet de mise en forme puisque la plupart des composés ferromagnétiques répertoriés dans la littérature sont sous forme de films minces [78, 102, 105–107].

Dans ce chapitre, l'étude portera sur des phases ZnO co-dopées par le cobalt et un élément trivalent (aluminium ou gallium) sous forme de poudre. Les propriétés magnétiques des phases identifiées seront étudiées afin de mettre en évidence les paramètres influant sur le comportement magnétique. Ainsi, nous étudierons l'effet du taux de cobalt, de la température d'ordre éventuelle liée aux interactions magnétiques (rupture de pente sur les courbes d'aimantation ou de susceptibilité magnétique) ainsi que l'influence des porteurs libres dont l'efficacité sera

suivie par spectrométrie de réflexion diffuse. Pour finir, une étude plus théorique basée sur la simulation des courbes d'aimantation sera proposée afin de montrer que les matériaux obtenus présentent un comportement global superparamagnétique en raison de la présence d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques faibles pour une température variant entre 3 et 300K.

IV.1. Synthèse et caractérisation des phases ZnO : Co

Les échantillons ZnO : Co ont été synthétisés pour des taux de cobalt compris entre 0,5 et 6% par voie Pechini, voie déjà détaillée dans le chapitre II. Les oxydes ont été obtenus après calcination sous air ou sous faible P_{O2} (argon) entre 700°C et 1300°C.

L'effet du cobalt sur la structure zincite est observable sur les paramètres de mailles comme reportés au tableau IV.1. La variation opposée des paramètres de maille, augmentation de a et diminution de c, a déjà été expliquée dans la littérature [118] par des phénomènes de relaxation mis en jeu pour contrecarrer la contrainte imposée par le caractère isotrope du cobalt en site tétraédrique.

	ZnO	*ZnO :6% Co*
a (Å)	3,24983(2)	3,25135(8)
c (Å)	5,20532(4)	5,2048(1)

Table *IV.1* – *Paramètres de maille des oxydes ZnO dopés ou non au cobalt et calcinés à 850°C sous air.*

La substitution du cobalt en site tétraédrique a été confirmée par des analyses de réflexion diffuse présentées en figure IV.1. Le spectre de réflexion diffuse révèle la présence, dans le domaine du visible, de trois bandes d'absorption situées à 575, 610 et 650 nm [89, 118] associées à la transition $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ et au couplage de Russel-Saunders (couplage spin-orbite) ainsi que d'une autre série placée dans le proche-IR à 1304, 1414, et 1642 nm et associée à la transition $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ [89]. La présence de ces transitions confirme un environnement tétraédrique pour le cobalt, l'intensité des bandes étant par ailleurs reliée au taux de cobalt. Il est important de noter que les énergies des transitions optiques ne varient pas avec le taux de cobalt et que leurs positions correspondent à un site tétraédrique régulier (symétrie ponctuelle C_{3v} proche de Td).

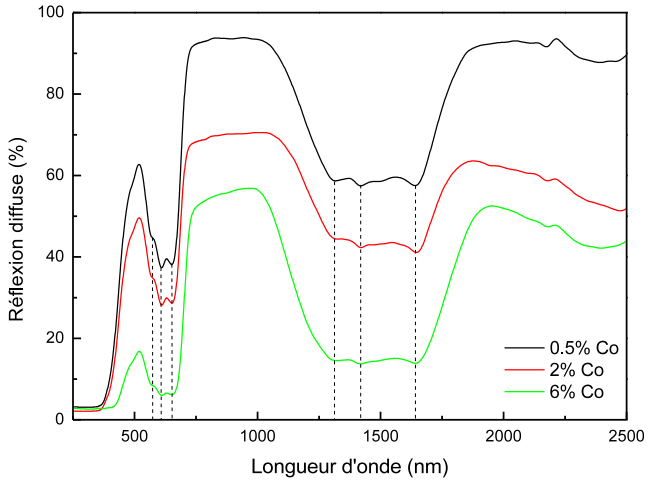

Figure *IV.1* – *Spectres de réflexion diffuse des phases ZnO : x% Co calcinées à 850°C sous air.*

IV.2. Les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co

Des mesures magnétiques ont ensuite été réalisées sur les échantillons précédents à l'aide d'un SQUID (voir annexe C) pour différentes températures (3, 4, 5, 10 et 300K), le champ magnétique appliqué H variant entre -50000 et 50000 Oe. Quelle que soit la température utilisée, tous les échantillons présentent un comportement paramagnétique. Les courbes d'aimantation (fig. IV.2) ne révèlent, en effet, aucune hystérèse ni rémanence, associée à un ordre ferromagnétique. Elles montrent au contraire une évolution de type "Langevin", l'inflexion des courbes d'aimantation diminuant avec l'augmentation de la température.

Dans ce chapitre, les valeurs brutes du moment magnétique ont été rapportées à la masse de l'échantillon (emu.g^{-1}) et converties en magnéton de Bohr μ_B. De plus, une correction diamagnétique a été effectuée correspondant à la contribution de l'ensemble porte-échantillon/matrice ZnO. Enfin, toutes les courbes d'aimantation présentées sont normalisées à l'aimantation à saturation Ms qui correspond à l'état où tous les spins sont parfaitement alignés.

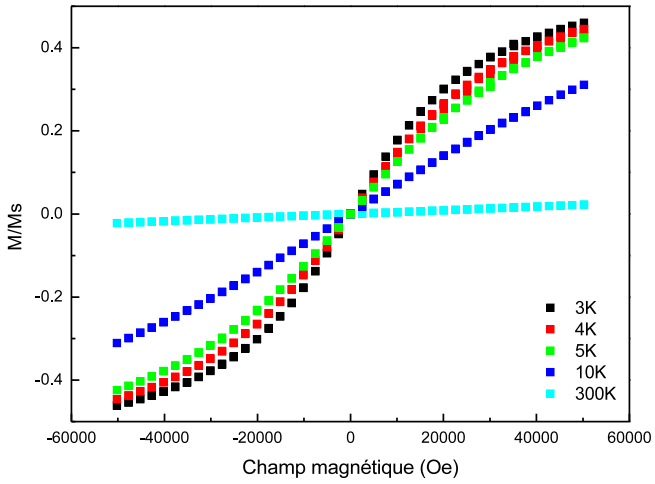

Figure *IV.2* – *Courbes d'aimantation, rapportée à l'aimantation à saturation, d'un échantillon ZnO : 6% Co analysé à différentes températures.*

IV.2.1. Effet du taux de cobalt

Le taux de cobalt présent dans la matrice ZnO s'est avéré avoir un effet important sur les propriétés magnétiques des matériaux. Sur les courbes d'aimantation présentées en figure IV.3, il est possible de voir que le signal magnétique est altéré par l'augmentation du taux de cobalt. L'aimantation à saturation Ms n'est en effet jamais atteinte, quel que soit le taux de cobalt bien que les courbes d'aimantation présentent une nette inflexion (saturation) dès 30000 Oe. De plus, l'aimantation normalisée maximale diminue de manière drastique quand le taux de cobalt augmente comme le montre la figure IV.3. Il semble donc que tous les ions Co^{2+} ne participent

pas au signal paramagnétique. Ce phénomène, déjà reporté dans la littérature [88,89], provient d'interactions antiferromagnétiques dues à un couplage par super-échange via l'oxygène entre deux ions Co^{2+} premiers voisins (tétraèdres reliés par les sommets). La probabilité d'avoir deux ions Co^{2+} en premier voisinage augmente avec le taux initial de cobalt ce qui tend, par corrélation, à diminuer le signal paramagnétique.

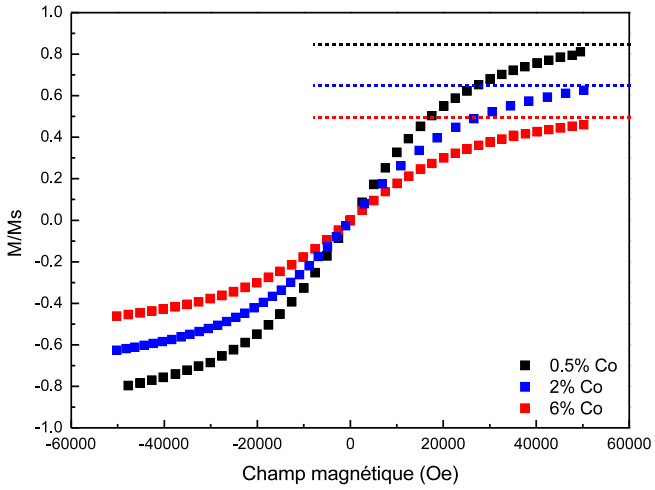

FIGURE *IV.3* – *Courbes d'aimantation à 3K, rapportée à l'aimantation à saturation, pour des échantillons ZnO : x% Co recuits à 850°C sous air.*

Pour chaque échantillon, le taux d'ions Co^{2+} effectif expérimental $x_{eff-exp}$ peut être déduit à partir de la valeur de l'asymptote M/Ms atteinte pour les forts champs magnétiques. Cette asymptote est facilement accessible en simulant les courbes d'aimantation obtenues à basse température par une courbe en "S" telle une loi de Boltzmann (exp^{-E_a/k_BT}).

Par ailleurs, le taux de cobalt paramagnétique effectif théorique peut être aussi calculé par une loi de distribution. En effet, il semble évident qu'il faille décrire l'origine du comportement magnétique de nos composés comme un mélange d'entités paramagnétiques ou ions Co^{2+} libres et de paires d'ions en interactions antiferromagnétiques. La fraction d'ions Co^{2+} isolés (sans ions Co^{2+} de premier voisinage) peut être calculée par une loi binomiale si l'on considère les ions Co^{2+} aléatoirement distribués dans la matrice ZnO. Dans la structure zincite, où chaque cation présente 12 premiers voisins cationiques, le taux de cobalt paramagnétique effectif théorique est égal à $x(1-x)^{12}$, x étant le taux de cobalt initial. Sur la figure IV.4, sont reportées les valeurs des taux effectifs obtenus par la loi binomiale et les valeurs déduites des courbes d'aimantation précédentes (fig. IV.3). La figure IV.4 montre une bonne corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs théoriques. Les valeurs déduites de la loi binomiale sont cependant légèrement supérieures aux valeurs expérimentales. Sur la figure IV.4, il est possible de voir que l'écart à la loi binomiale augmente légèrement avec le taux de cobalt initial. Cela traduit peut-être une légère ségrégation des ions Co^{2+} entraînant une probabilité de premier voisinage supérieure à la prédiction statistique d'une distribution parfaitement aléatoire.

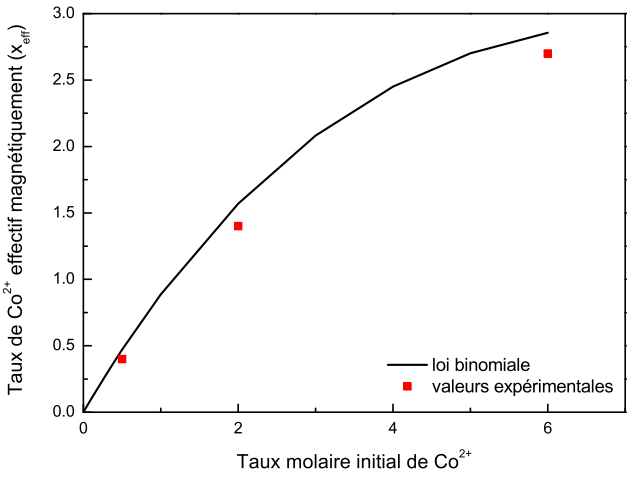

FIGURE *IV.4* – *Évolution du taux de cobalt effectif en fonction du taux de cobalt initial (valeurs expérimentales et loi binomiale de premier voisinage).*

IV.2.2. Effet de la température

Il s'avère que le paramagnétisme de nos échantillons n'évolue pas de manière classique avec la température puisque les courbes M/Ms en fonction du rapport H/T (champ magnétique/température) ne sont pas superposables (fig. IV.5). De plus, les courbes M/Ms sont de pente à l'origine supérieure à celle d'une fonction de Brillouin, caractéristique d'un comportement paramagnétique classique [4] et calculée pour une fraction effective d'ions Co^{2+} correspondant à la composition étudiée, pour un facteur de Landé g strictement égal à 2 et pour un spin égal à 3/2 (moment orbital L = 0).

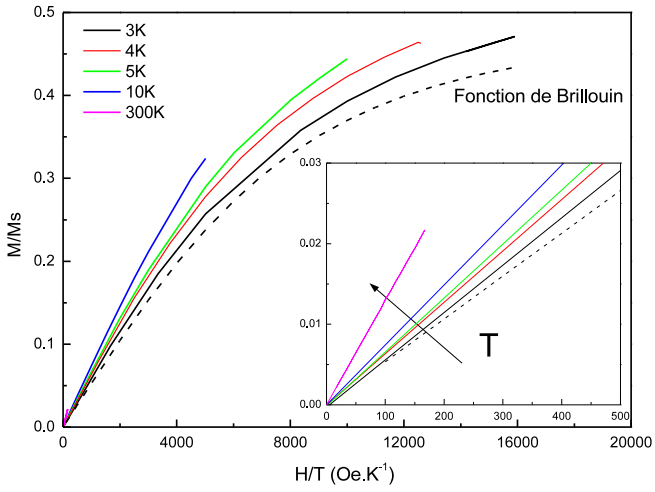

FIGURE *IV.5* – *Évolution de l'aimantation normalisée en fonction du rapport entre le champ magnétique appliqué et la température d'acquisition pour un échantillon ZnO : 6% Co (1300°C/air). La fonction de Brillouin est celle prédite pour un pourcentage effectif d'ions Co^{2+} de 2,8% (loi binomiale).*

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'évolution en température de l'aimantation. L'effet de la température peut tout d'abord provenir d'un couplage spin-orbite lié à une anisotropie cristalline. La principale conséquence du couplage spin-orbite intervient sur le facteur de Landé g qui peut alors varier selon les orientations cristallines. L'anisotropie cristalline discutée ici est celle du tétraèdre de cobalt. D'après les analyses de réflexion diffuse, nous savons que le tétraèdre de cobalt est isotrope à température ambiante. La configuration d^7 du cobalt est d'ailleurs elle-même source d'isotropie. Cependant, les tétraèdres de zinc formant la matrice ZnO sont quant à eux anisotropes (symétrie ponctuelle C_{3v}). A priori, par un effet de matrice exalté à basse température, les tétraèdres de cobalt peuvent se déformer et cela d'autant plus que la température sera basse et que le taux de cobalt sera faible. Afin de mettre en évidence cette anisotropie et son évolution thermique, des mesures de RPE et de DRX en température sont en cours.

L'effet de la température sur le magnétisme des phases ZnO : Co peut aussi être provoqué par la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} isolés. Le comportement magnétique peut dans ce cas s'interpréter comme l'effet d'un renforcement de l'aimantation avec la température (fig. IV.5). Le fait que les courbes s'écartent de plus en plus du comportement paramagnétique théorique (fonction de Brillouin) lorsque la température augmente jusqu'à 300K, alors que l'anisotropie des sites tétraédriques de cobalt aurait due devenir négligeable, nous incite à pencher vers la deuxième hypothèse. Quelle que soit l'interprétation considérée, la température a un effet évident même si aucun basculement vers un comportement ferromagnétique n'est observé.

IV.2.3. Effet du nombre de porteurs

De nombreux modèles sont proposés pour expliquer la présence de ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Parmi eux, le modèle RKKY qui considère que les interactions ferromagnétiques entre les ions Co^{2+} isolés sont régulées par la présence de porteurs libres au sein du cristal. En se basant sur ce modèle, nous avons étudié l'influence des porteurs libres sur les propriétés magnétiques de nos matériaux. Dans le chapitre II, il a été montré que la création de porteurs libres dans la matrice ZnO peut être obtenue par l'utilisation d'une forte température de calcination, d'une atmosphère de recuit réductrice (faible pression partielle d'oxygène) ou encore par dopage aliovalent. L'influence de ces deux paramètres : conditions de synthèse et effet du dopage, a alors été étudiée d'un point de vue magnétique.

a) Effet des conditions de synthèse

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de ces conditions de synthèse sur les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co. Afin de découpler l'effet d'augmentation de taille de grains provenant de l'utilisation d'une importante température de recuit, de l'effet de réduction de cette dernière, des oxydes ZnO : Co ont été calcinés sous air à 850°C et 1300°C avec ou non un recuit additionnel sous faible P_{O2} (argon) à 700°C. L'étude complète a été réalisée sur les échantillons ZnO dopés à hauteur de 6% en cobalt.

L'effet de taille initié par la température a été observé par microscopie électronique à balayage. A partir des clichés MEB réalisés (fig. IV.6), la taille moyenne des particules, supposées être monocristallines, a été estimée à 450 nm après un recuit à 850°C et à 6 µm pour le recuit à 1300°C, soit une variation de plus d'un facteur 10.

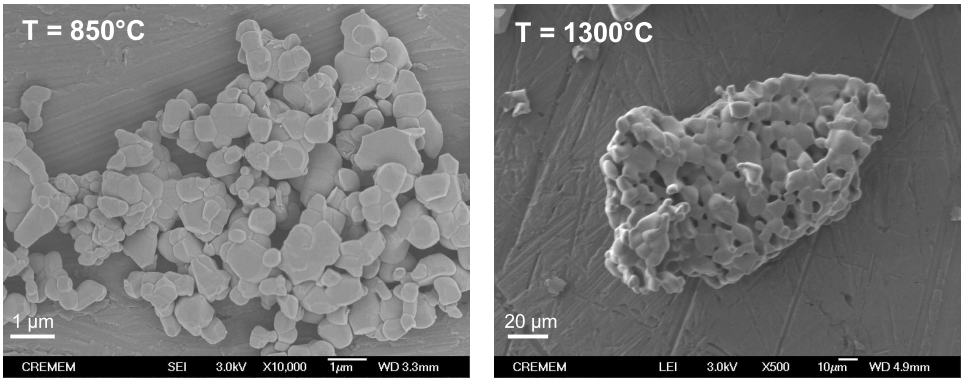

Figure *IV.6* – *Clichés MEB des échantillons ZnO : 6% Co recuits respectivement à 850°C (gauche) et 1300°C (droite) sous air.*

Le suivi de la création de porteurs libres a été réalisé par spectrométrie de réflexion diffuse. Les spectres, présentés en figure IV.7 pour les phases ZnO : 6% Co, montrent une augmentation nette, avec la température de recuit, des bandes d'absorption (diminution de la réflexion diffuse) associées au tétraèdre régulier de Co^{2+}. L'accroissement de la température de calcination améliore la cristallinité du composé, ce qui tend à diminuer le caractère diffusif de la poudre et par conséquent le bruit de fond en réflexion diffuse du signal mesuré. Ainsi, l'effet de la température de recuit sur les propriétés optiques provient principalement d'une modification de l'état de cristallinité des échantillons, l'effet de réduction devenant alors difficile à estimer. Par ailleurs, l'effet de réduction associé au recuit sous faible P_{O2} n'est pas significatif pour les composés analysés par réflexion diffuse (fig. IV.7). Il est possible que l'augmentation de l'absorption NIR provoquée par un recuit sous atmosphère réductrice soit masquée par la bande d'absorption vers 2500 nm associée à la présence de cobalt (transition d-d).

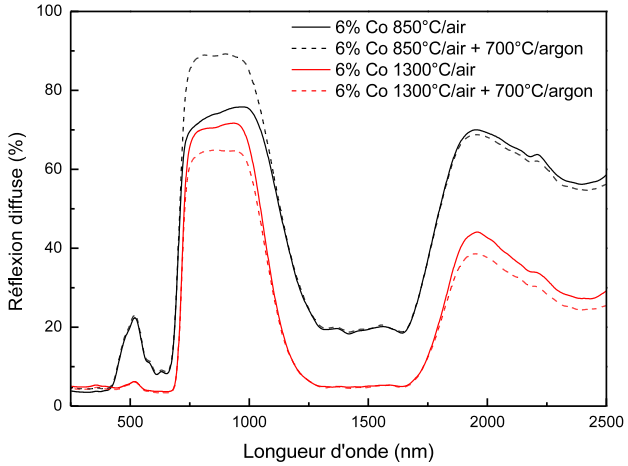

FIGURE *IV.7* – *Réflexion diffuse des phases ZnO : 6% Co calcinées sous air (850°C ou 1300°C) suivi d'un recuit additionnel à 700°C sous argon.*

L'étude des propriétés magnétiques n'a révélé aucun effet significatif de l'atmosphère réductrice sur les courbes d'aimantation. La superposition quasi-parfaite des courbes enregistrées à 3K, pour des phases ayant subi différentes conditions de synthèse, est reportée sur les figures IV.8. Il semble donc que le caractère réducteur de l'élévation de la température ou d'une atmosphère de recuit comme l'argon, plus réductrice (faible pression partielle d'oxygène), n'influe pas sur le comportement magnétique des phases ZnO : Co. En revanche, la figure IV.9 semble révéler un faible effet de la taille des grains. Cependant, pour conclure définitivement, il faudrait balayer une plus large gamme de tailles de grains en utilisant des voies de synthèse appropriées (précipitation en solution d'oxalates, synthèse hydrothermale...).

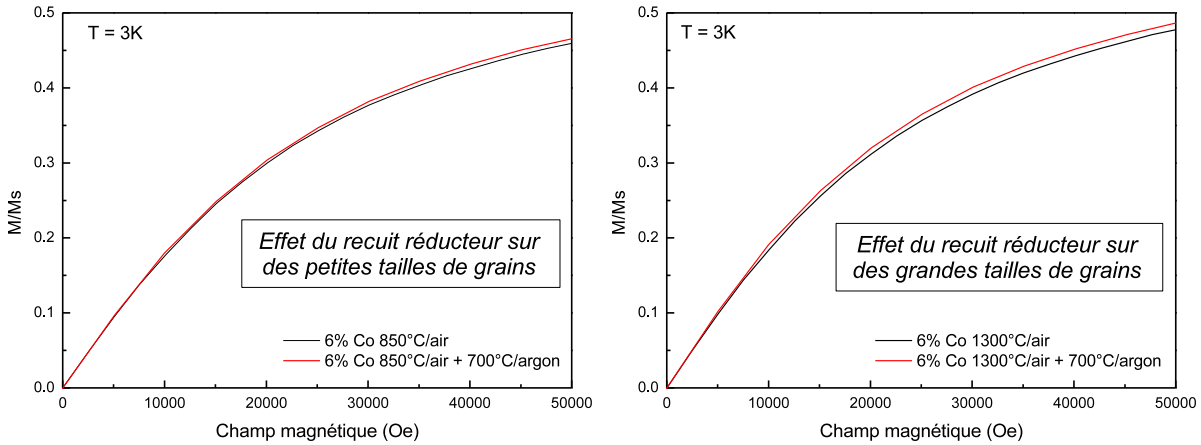

FIGURE *IV.8* – *Courbes d'aimantation normalisées des échantillons ZnO : 6% Co recuits à 850°C et 1300°C sous air suivi d'un recuit additionnel à 700°C sous argon. L'acquisition a été réalisée à T = 3K.*

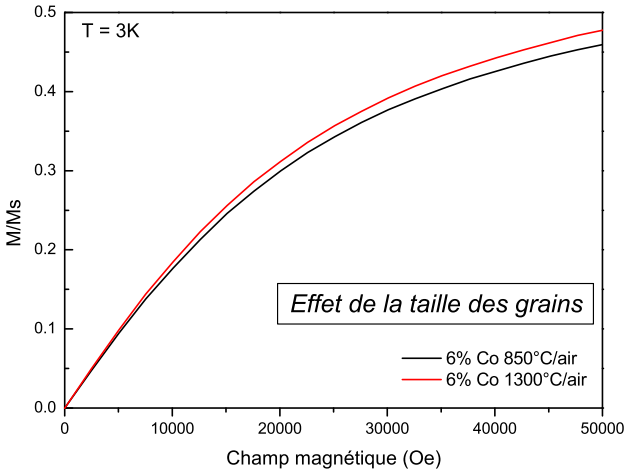

FIGURE *IV.9* – *Courbes d'aimantation normalisées pour des échantillons ZnO : 6% Co recuits respectivement à 850°C et 1300°C sous air. L'acquisition a été réalisée à T = 3K.*

b) Effet du dopage

La meilleure façon d'augmenter significativement le nombre de porteurs libres dans la matrice ZnO est de doper celle-ci de manière aliovalente (cf. Chapitre II). Des échantillons ZnO co-dopés par le cobalt et l'aluminium ou gallium ont alors été synthétisés par voie Pechini et recuits dans les conditions adéquates pour optimiser le dopage aliovalent (700°C sous argon pour l'aluminium, 850°C sous air suivi de 700°C sous argon pour le gallium). Les analyses de réflexion diffuse réalisées au préalable (fig. IV.10) ont permis de s'assurer de l'efficacité du dopage et de la création de porteurs de charge. Les spectres de réflexion diffuse présentent en effet une importante absorption par plasmon (gaz électronique) dans le domaine proche-IR.

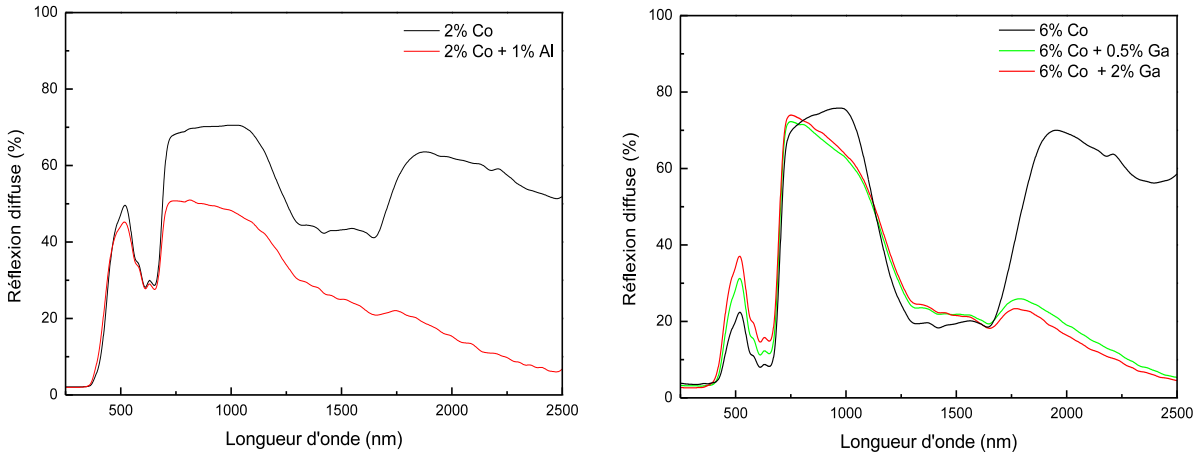

FIGURE *IV.10* – *Réflexion diffuse des phases ZnO : x% Co dopées par Al (gauche) ou Ga (droite) et recuites dans les conditions adéquates (700°C/argon pour Al, 850°C/air + 700°C/argon pour Ga) pour activer le dopage.*

Les mesures magnétiques effectuées sont présentées en figure IV.11. Pour le co-dopage par l'aluminium, les courbes d'aimantation montrent une nette diminution du signal magnétique signifiant que la quantité de spins paramagnétiques est réduite de manière conséquente. Il semble que l'ajout d'aluminium dans une phase ZnO : Co conduise à une ségrégation du cobalt. Il est possible de penser que le cobalt ségrège avec l'aluminium excédentaire (limite de solubilité de 0,3%) pour former des clusters riches de ces deux cations et non détectables en DRX. En effet, au-delà de la limite de solubilité de l'aluminium dans la zincite, nous avons vu précédemment que ce dernier formait avec le zinc des phases secondaires spinelles de type $ZnAl_2O_4$ qui forment avec le cobalt une solution solide totale $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$. Par ailleurs, le composé $CoAl_2O_4$ est reporté dans la littérature [154] comme présentant un comportement antiferromagnétique et ne participe donc pas au signal observé. Le choix de dépasser la limite de solubilité de l'aluminium, pour assurer l'optimisation des propriétés électroniques, est préjudiciable pour les propriétés magnétiques.

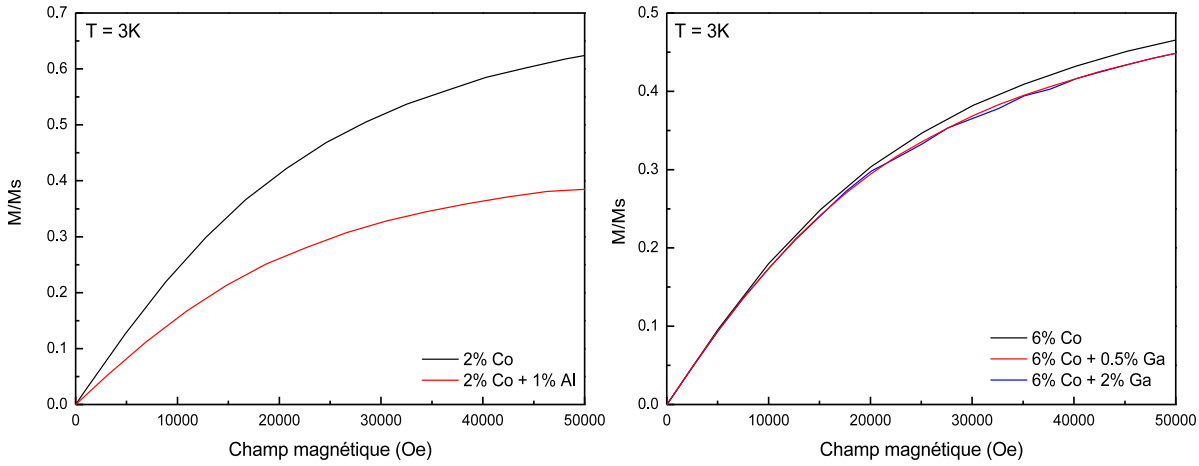

FIGURE *IV.11* – *Courbes d'aimantation à 3K normalisées des échantillons ZnO : x% Co dopés par Al (gauche) ou Ga (droite) et recuits dans les conditions adéquates (700°C/argon pour Al, 850°C/air + 700°C/argon pour Ga) pour activer le dopage.*

Des analyses MET-STEM ont été effectuées dans l'objectif de mettre plus clairement en évidence cette ségrégation entre l'aluminium et le cobalt (fig. IV.12). Les analyses chimiques réalisées sur certains grains (non agglomérés) n'ont cependant montré aucune ségrégation particulière entre les deux cations, comme le montrent la répartition homogène de chacun des éléments sur les cartographies présentées en figure IV.12. Ainsi la ségrégation entre le cobalt et l'aluminium ne correspond pas à une réelle démixtion observable par une technique d'analyse locale telle que le MET-STEM. Cependant, il existe bel et bien une ségrégation à l'échelle atomique qui est mise en évidence par les analyses magnétiques (diminution de l'aimantation). Au vu de ces résultats, le dopage aliovalent par l'aluminium a un effet néfaste sur les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co.

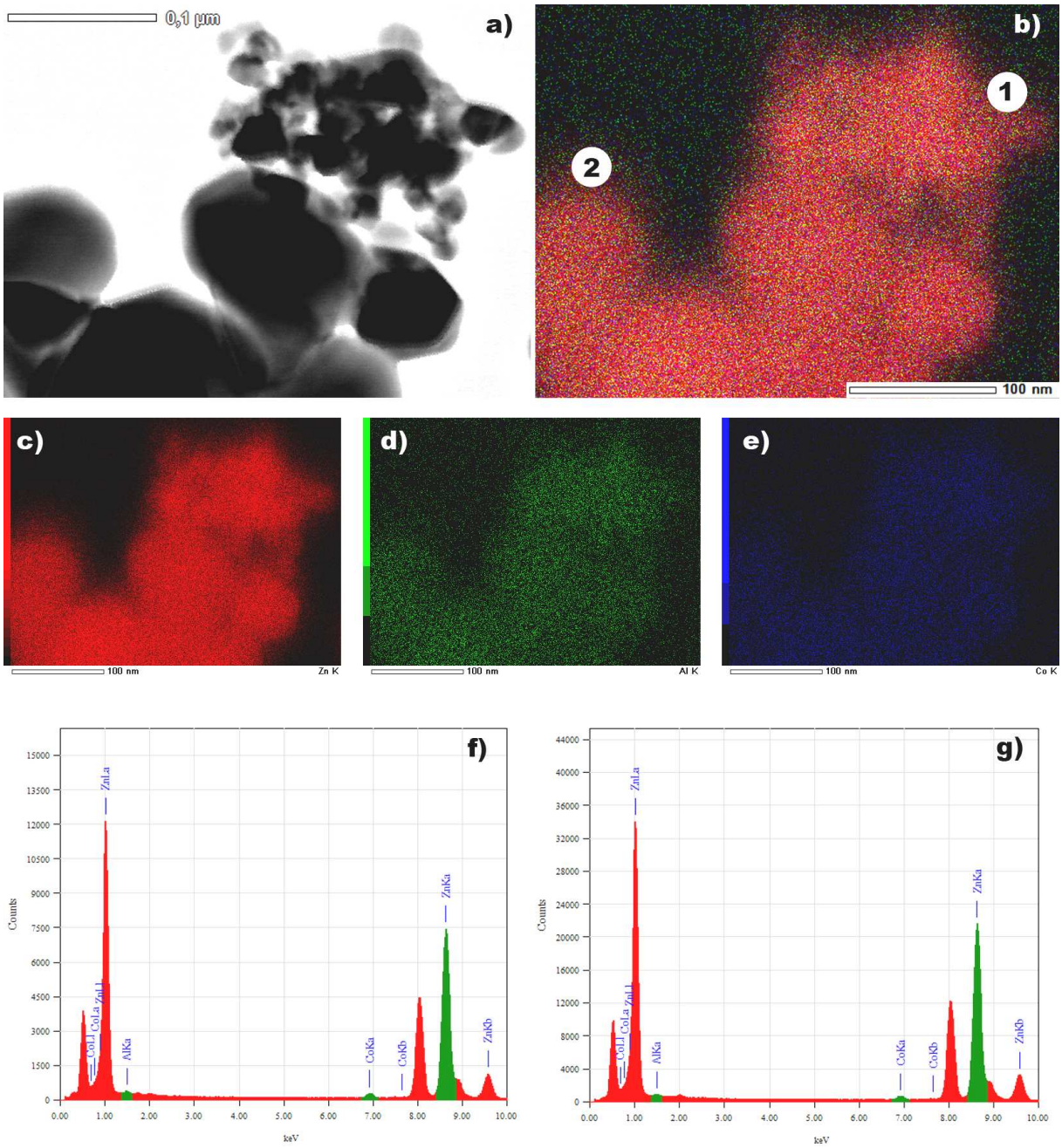

FIGURE *IV.12* – *a) Cliché de STEM (champ clair), b) Cartographie 3 couleurs correspondante c) Cartographie STEM-EDX de Zn, d) Cartographie STEM-EDX de Al, e) Cartographie STEM-EDX de Co f) Spectre EDX de la zone 1 de l'image b), g) Spectre EDX de la zone 2 de l'image b) (coll. J. Majimel, ICMCB).*

Concernant le co-dopage par le gallium, celui-ci n'affecte quasiment pas le signal magnétique. Une légère ségrégation du cobalt et du gallium déduite de la diminution de l'intensité de l'aimantation peut être toutefois constatée (fig. IV.11).

A ce stade de l'étude, malgré l'efficacité prouvée du dopage aliovalent d'un point de vue opto-électronique (augmentation du nombre de porteurs libres), celui-ci s'est avéré non concluant voire néfaste vis-à-vis des propriétés magnétiques. L'effet des porteurs libres, facilement observable par réflexion diffuse à température ambiante, peut devenir nul à basse température en raison d'une diminution importante de la mobilité des porteurs. Cependant, à 300K, aucun basculement vers un comportement ferromagnétique n'a été observé. Dans l'hypothèse où la dépendance en température des courbes d'aimantation, pour une même composition, provient de la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les porteurs de spins Co^{2+}, les résultats précédents ne plaident pas en faveur d'une activation par les électrons libres de cette mise en relation des ions Co^{2+}.

IV.2.4. Conclusions

Dans ce chapitre, il a été montré que les matériaux étudiés présentaient une population d'ions en état paramagnétique, les ions Co^{2+} isolés, et une seconde population en état antiferromagnétique, les ions Co^{2+} premiers voisins en interaction par super-échange via l'oxygène. Ainsi pour de forts taux de cobalt, la probabilité de premier voisinage augmente et l'aimantation magnétique du matériau diminue. Une bonne estimation de la proportion d'ions Co^{2+} participant au signal magnétique a été possible à l'aide d'une loi binomiale. Par ailleurs, une étude en température a révélé un comportement de type superparamagnétique avec ce qui a été interprété comme la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} isolés.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme de régulation des interactions ferromagnétiques par des porteurs libres (modèle RKKY), l'influence de ces derniers a été étudiée. Les trois possibilités permettant l'amélioration de la conduction électronique de l'oxyde de zinc ZnO (température, atmosphère réductrice, dopage aliovalent) ont été testées. Aucun effet significatif n'a été recensé sur les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co. De plus, malgré une réelle dépendance des propriétés magnétiques avec le taux de cobalt et la température, à ce stade de l'étude, aucun basculement vers un comportement ferromagnétique n'a pu être observé.

IV.3. Simulation des courbes d'aimantation

IV.3.1. Présentation de l'étude

Les propriétés magnétiques des phases ZnO : Co dépendent beaucoup du taux de cobalt et de la température d'acquisition. La dépendance en température peut être expliquée par un couplage spin-orbite lié à une anisotropie cristalline ou par la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} isolés. Dans sa configuration $3d^7$, l'ion Co^{2+} placé en site tétraédrique

présente une configuration spin fort (S = 3/2) qui peut suggérer l'absence d'un couplage spin-orbite (L = 0, moment orbital bloqué) comme certains auteurs l'avancent [89]. De plus, le fait que la divergence entre les courbes d'aimantation expérimentales et la fonction de Brillouin (fig. IV.5), augmente avec la température nous a conduit à considérer plutôt la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+}. Pour caractériser la force de ces interactions, une simulation des courbes d'aimantation a été envisagée.

Rappelons que sous l'influence d'un champ magnétique H, un milieu contenant N atomes indépendants (gaz de spins) par unité de volume présente une aimantation M qui peut s'écrire sous la forme suivante [4] :

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad avec \quad x = gJ\mu_B H/k_B T \tag{IV.1}$$

avec g le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr ($J.T^{-1}$), J le moment cinétique des atomes, k_B la constante de Boltzmann (J/K^{-1}), T la température (K) et $B_J(x)$ la fonction de Brillouin qui s'écrit sous la forme suivante :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} coth\left(\frac{x}{2J}\right) \tag{IV.2}$$

Lors de cette étude, les courbes d'aimantation sont toujours reportées à l'aimantation à saturation qui correspond à l'état où tous les spins sont parfaitement alignés. L'aimantation à saturation étant égale à $NgJ\mu_B$, le rapport M/Ms devient alors égal à la fonction de Brillouin $B_J(x)$ explicitée précédemment. L'aimantation à saturation est calculée pour la valeur théorique en cobalt. Les incertitudes de pesée des nitrates de zinc et de cobalt sont la seule variable d'ajustement du taux de cobalt et peuvent être négligées. Présentant une configuration électronique $3d^7$ et par conséquent, une couche 3d plus qu'à demie-remplie, le moment cinétique J de l'ion Co^{2+} est alors égal à la somme du moment cinétique orbital L et du moment cinétique de spin S (L+S). Pour une configuration tétraédrique d'un ion $3d^7$, le moment cinétique J est égal au spin S c'est-à-dire 3/2 (3 électrons célibataires) puisque le moment orbital est bloqué (L = 0).

L'étude sur l'effet du taux de cobalt a montré qu'une partie des ions Co^{2+} ne participaient pas au signal paramagnétique à cause d'interactions antiferromagnétiques liées à un couplage par super-échange entre deux ions Co^{2+} premiers voisins. Ainsi, les courbes d'aimantation doivent être simulées par une fonction de Brillouin affectée d'un coefficient multiplicateur correspondant au pourcentage effectif d'ions Co^{2+} noté x_{eff}. La simulation, dans ces conditions, de la courbe d'aimantation de l'échantillon ZnO : 6% Co est présentée en figure IV.13. Le pourcentage effectif x_{eff} obtenu à partir de cette première simulation (x_{eff} = 0,491 ± 0,001) est en accord avec la valeur estimée précédemment par la loi binomiale (x_{eff} = 0,47 pour 6% de cobalt). Cette simulation, déjà reportée dans la littérature [89], n'est pas suffisante car, malgré un facteur de

confiance χ^2 faible, des problèmes de courbure subsistent pour un champ magnétique compris entre 20000 et 50000 Oe, comme le montre l'encart de la figure IV.13. Il semble donc qu'un signal magnétique supplémentaire apparaisse à haut champ magnétique. En outre, cette autre contribution au signal magnétique augmente à peu près linéairement avec le champ magnétique.

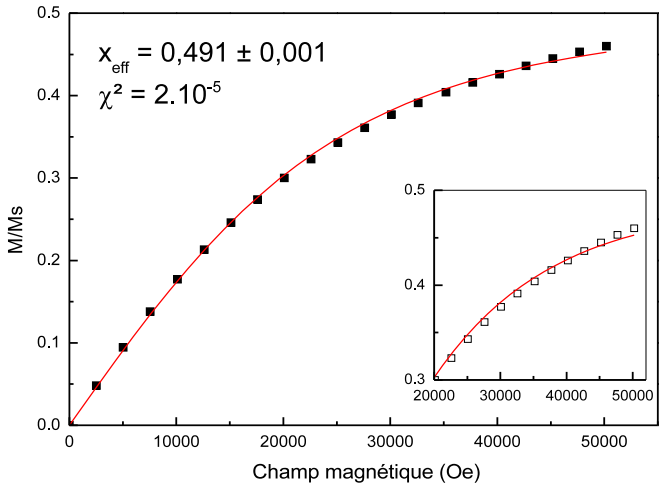

FIGURE *IV.13* – *Simulation d'une courbe d'aimantation (ZnO : 6% Co, T = 3K) par la fonction de Brillouin affectée d'un coefficient multiplicateur.*

Dans l'hypothèse d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+} isolés, il ne faut plus uniquement considérer le spin d'un ion $Co^{2+}(S = 3/2)$ comme dans un comportement paramagnétique classique mais plutôt, par analogie au comportement superparamagnétique des colloïdes de maghémite [155], prendre en compte un "macrospin" rendant compte de la force de ces interactions. La simulation précédente a, par ailleurs, montré que le signal magnétique provenait du caractère paramagnétique d'une certaine proportion d'ions Co^{2+} isolés et d'une autre contribution affectée principalement par les forts champs magnétiques et augmentant linéairement avec ces derniers. Ce signal magnétique additionnel peut provenir d'un *canting* des paires antiferromagnétiques (résultante magnétique non nulle) qui participent alors à l'aimantation totale de l'échantillon. Ce phénomène a déjà été recensé dans la littérature [156] sur l'oxyde CoO antiferromagnétique. L'ensemble des ions Co^{2+} va donc être divisé en deux sous-populations : une première considérant le comportement paramagnétique d'une fraction x_{eff} d'ions Co^{2+} (ions isolés) avec la présence d'interactions ferromagnétiques faibles caractérisées par le macrospin S_{macro} et une deuxième tenant compte des interactions antiferromagnétiques faibles pour les paires d'ions Co^{2+}, 1/K (Oe^{-1}) caractérisant la force de ces interactions. Mathématiquement, l'expression utilisée pour la simulation des courbes d'aimantation est la suivante :

$$\frac{M}{Ms} = \frac{x_{eff}}{S_{macro}} B_j(x,\, S_{macro}) + K * H \quad avec\, x = gJ\mu_B H/k_B T$$

L'amélioration apportée par cette dernière simulation s'est avérée significative puisque que le facteur de confiance χ^2 a été diminué d'un ordre de grandeur par rapport à la simulation précédente. La valeur obtenue pour le macrospin S_{macro}, égale à 1,89 ± 0,02, est supérieure à la valeur du spin de l'ion Co^{2+} (3/2) confirmant ainsi la présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions Co^{2+}. En outre, la valeur du paramètre K permet d'estimer la force des interactions antiferromagnétiques.

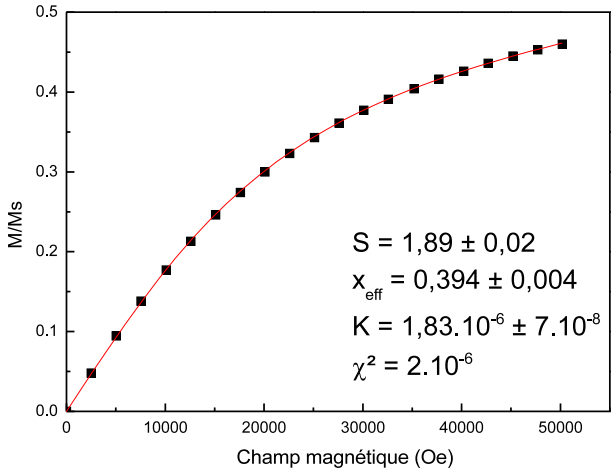

FIGURE *IV.14* – *Simulation d'une courbe d'aimantation (ZnO : 6% Co, T = 3K) en considérant un comportement paramagnétique avec des interactions ferromagnétiques faibles et un comportement antiferromagnétique canté.*

IV.3.2. Résultats de la simulation

Cette dernière simulation a été utilisée afin d'estimer, de manière quantitative, l'effet de la température (3-300K) sur le renforcement des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques pour un oxyde ZnO dopé par 6% de cobalt. Il est à noter qu'avec l'augmentation de la température, le signal devenant de plus en plus linéaire, il s'opère une nette perte d'informations à extraire du signal. Ainsi, entre 3 et 5K, le signal permet l'ajustement de trois paramètres (S_{macro}, x_{eff} et K) alors qu'au-delà de 50K, un seul paramètre devient accessible. Une première étude à basse température, notamment à 3 et 4K, a révélé une légère augmentation du taux de cobalt effectif x_{eff} avec la température. Cette variation peut provenir d'un basculement de certains spins de la population antiferromagnétique vers la population ferromagnétique par *"canting"* des paires antiferromagnétiques sous l'influence de la température. Le taux de cobalt effectif x_{eff} (x_{eff} = 0,408) ayant été obtenu à 5K a été conservée pour toutes les autres simulations. Il est à noter que cette valeur est inférieure à la valeur théorique de 0,476 issue de la loi binomiale pour un taux de cobalt de 6%. Comme il a été déjà discuté, cette différence peut provenir d'une distribution du cobalt pas tout à fait aléatoire. En effet, il peut être imaginé raisonnablement de légères ségrégations du cobalt par paires afin de relaxer les contraintes induites par le dopage (effet de matrice) ou un faible gradient coeur-surface provoqué par les mêmes causes.

Les simulations ont été réalisées, entre 3 et 25K et pour le taux effectif choisi précédemment, afin d'estimer les valeurs du macrospin S_{macro} et du paramètre K. L'étude de S_{macro} dans ce domaine de température montre une évolution asymptotique du macrospin à partir de 50K (fig. IV.15). Cette évolution asymptotique étant monotone, elle a été extrapolée entre 50K et 300K.

A partir des valeurs de S_{macro} issues de cette extrapolation entre 50 et 300K, nous avons suivi l'évolution du paramètre K (fig. IV.16). Il est alors possible de voir que les forces d'interactions ferromagnétiques, inversement proportionnelles à K, augmentent aussi de manière asymptotique pour se stabiliser vers 200K.

Ainsi, l'augmentation continue de S_{macro} et la diminution du paramètre K extraites de l'évolution en température des courbes d'aimantation montrent le renforcement respectivement des interactions ferromagnétiques faibles et antiferromagnétiques avec la température. Enfin, la concordance des résultats expérimentaux, c'est-à-dire la monotonie des évolutions des deux paramètres (S_{macro} et K), semble valider le modèle utilisé.

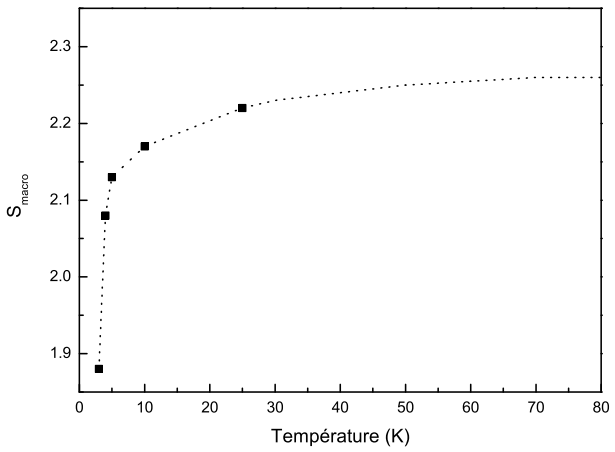

FIGURE *IV.15* – *Évolution du macrospin S_{macro} en fonction de la température d'acquisition.*

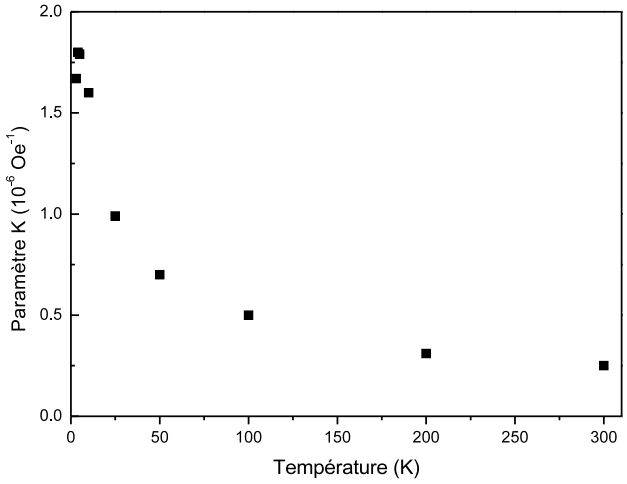

FIGURE *IV.16* – *Évolution du paramètre K, inversement proportionnel à la force des interactions antiferromagnétiques, en fonction de la température d'acquisition.*

IV.3.3. Conclusions

Une nouvelle approche a été proposée afin de simuler les courbes d'aimantation obtenues. Deux sous-populations, présentant des comportements magnétiques différents, ont été considérées. La première sous-population tient compte de la proportion x_{eff} d'ions Co^{2+} participant au signal paramagnétique avec présence d'interactions ferromagnétiques faibles entre les ions isolés dont la force est caractérisée par le "macrospin" S_{macro}. La deuxième sous-population est , quant à elle, constituée des ions Co^{2+} appariés de manière antiferromagnétique mais légèrement "cantés", la force des interactions antiferromagnétiques étant inversement proportionnelle au facteur K.

La simulation présentée ici a été effectuée pour une température variant entre 3 et 300K et pour une composition en cobalt s'étendant de 0,5% à 6%. Ces analyses ont montré une indépendance des paramètres S_{macro} et K vis-à-vis de la composition chimique, ces paramètres variant à l'opposé avec la température. Au contraire, le taux x_{eff}, lié à la composition chimique par une loi binomiale comme montré précédemment, varie avec le taux de cobalt.

Ces simulations permettent aussi de confirmer la non influence sur S_{macro}, x_{eff} et K du nombre de porteurs libres et de la taille des grains. La variation la plus nette, observée précédemment entre les échantillons dopés par 6% de cobalt et recuits à 850°C et 1300°C, se traduit par une légère variation du macrospin à 3K et à taux x_{eff} constant de 1,79 $\pm$ 0,01 pour les petites tailles de grains à 1,92 $\pm$ 0,04 pour les échantillons de taille micronique. Il est à noter que l'effet de la taille des grains n'est pas significatif en raison peut-être d'une trop faible variation celle-ci.

Enfin, les études en température ont permis de quantifier le renforcement des forces d'interactions ferromagnétiques (S_{macro}) et antiferromagnétiques (K) avec cette dernière. L'activation thermique des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques doit s'interpréter d'un même mouvement. Si les interactions ferromagnétiques se renforcent avec la température alors qu'aucun effet des porteurs libres n'est observé, on peut pencher vers le modèle RKKY pour lequel la composante limitante devient le mobilité des porteurs et non leur concentration. Quant aux interactions antiferromagnétiques, leur renforcement n'est qu'une conséquence du renforcement des interactions ferromagnétiques, les clusters antiferromagnétiques étant à l'intersection de clusters ferromagnétiques de plus en plus importants (fig. IV.17).

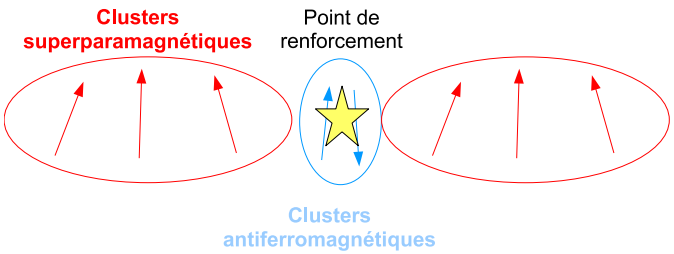

FIGURE *IV.17* – *Schématisation du renforcement des clusters antiferromagnétiques favorisé par celui des clusters superparamagnétiques.*

Par ailleurs, le choix de dissocier deux sous-populations a été renforcé par la forte reproductibilité des résultats même si aucune piste n'a été dégagée sur le basculement d'un comportement superparamagnétique/antiferromagnétique vers un comportement ferromagnétique/antiferromagnétique, en raison de l'absence d'influence du nombre de porteurs libres et de la taille des grains.

IV.4. Conclusions générales

L'oxyde de zinc ZnO dopé par le cobalt fait actuellement l'objet de nombreuses études [88, 89, 95, 102, 104, 108, 116, 117, 153] mais de multiples incertitudes demeurent quant à la présence d'un comportement ferromagnétique, l'origine de ce dernier lorsqu'il est observé ainsi que les mécanismes permettant de favoriser ce comportement magnétique. Nous avons donc choisi de dégager de nouvelles pistes sur cette thématique.

Grâce aux connaissances acquises précédemment sur la variation du nombre de porteurs et le contrôle de celle-ci, nous avons pensé apporter un éclairage sur l'effet des porteurs sur les propriétés magnétiques (modèle RKKY). Nous sommes, en effet, les premiers à confronter, pour une même voie de synthèse, quatre paramètres : le taux de cobalt, la température, la taille des grains et le nombre de porteurs libres. Dans les conditions étudiées, les résultats montrent l'absence de ferromagnétisme dans les phases ZnO : Co.

Pour la première fois, une simulation des courbes d'aimantation a été réalisée en considérant une population d'ions Co^{2+} en état paramagnétique avec présence d'interactions ferromagnétiques faibles et une seconde population en état antiferromagnétique (ions Co^{2+} en premier voisinage). Les résultats de ces simulations ont permis d'évaluer l'intensité des interactions ferromagnétiques faibles et antiferromagnétiques. De plus, les résultats semblent montrer que l'élément limitant est la mobilité des porteurs libres et/ou la taille des grains, c'est-à-dire le nombre d'ions Co^{2+} en interactions directes. En revanche le nombre de porteurs libres n'a eu aucune influence.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de poudres d'oxyde et de fluorure de zinc. Dans une premier temps, l'étude a porté sur les propriétés d'absorption dans le proche-IR de ces composés, propriétés obtenues par dopage aliovalent des matériaux.

Pour la première fois, une étude fondamentale a été réalisée sur les poudres d'oxyde ZnO dopées ou non par l'aluminium ou le gallium et synthétisées par voie Pechini. Une étude préliminaire sur l'oxyde de zinc non dopé, connu pour présenter de la conduction électronique intrinsèque, a montré que cette conduction nécessitait une activation par l'utilisation d'une haute température ou d'une atmosphère réductrice. L'activation par une atmosphère réductrice s'est avérée plus efficace que la température, permettant la création de porteurs libres au coeur du matériau. L'activation a aussi été nécessaire pour rendre le dopage aliovalent efficace. Une estimation précise des limites de solubilité de chaque dopant a été possible à l'aide d'analyses DRX poussées mais aussi à l'aide de techniques de caractérisation plus locales telles que la RMN ou encore la microscopie électronique à transmission. Ainsi, quelles que soient les conditions de synthèse, le taux molaire maximal d'aluminium introduit dans la zincite est de 0,3% alors que 1,8% de gallium a pu être introduit. Si les différentes atmosphères des traitements thermiques n'ont eu que peu d'influence sur les taux de dopants introduits, leur effet est considérable sur les propriétés d'absorption NIR. Les meilleures propriétés optiques ont été obtenues pour les phases ZnO : Al et ZnO : Ga synthétisées sous faible P_{O2} (argon) démontrant la nécessité d'associer atmosphère de synthèse pauvre en oxygène au dopage aliovalent. Enfin, même si le taux d'insertion du gallium reste important, la saturation des propriétés observée avant d'atteindre la limite de solubilité semble mettre en évidence l'effet limitant de la mobilité des porteurs libres, celle-ci diminuant avec l'accroissement de la concentration en porteurs.

En raison de l'importante stabilité du composé AlF_3, le dopage par l'aluminium du fluorure ZnF_2 n'a pas été possible malgré les nombreuses voies de synthèse mises en oeuvre. Lors de cette étude, un hydroxyfluorure $Zn(OH)_{2-x}F_x$ a fait l'objet d'une analyse approfondie et semble prometteur vis-à-vis de l'obtention d'une fluorure conducteur. En effet, une légère absorption NIR de ce précurseur hydroxyfluoré dopé par l'aluminium prouve la possibilité de générer de la conduction électronique dans un composé fluoré. De plus, cette matrice, très souple d'un point de

vue structural, accepte jusqu'à 5% molaire d'aluminium. Il est donc toujours possible d'envisager l'obtention d'un fluorure de zinc conducteur mais en testant d'autres dopants comme le gallium.

La dernière partie de ce travail a été dédiée à l'étude des propriétés magnétiques des oxydes ZnO co-dopés par le cobalt et un élément trivalent (aluminium ou gallium). Différents paramètres ont été étudiés : le taux de cobalt, la température d'acquisition, la densité de porteurs et la taille des grains. Les phases obtenues présentent un comportement pseudo-paramagnétique entre 3 et 300K, seuls le taux de cobalt et la température ayant une influence. Une simulation des courbes d'aimantation a apporté une nouvelle approche sur ces composés en décrivant le comportement magnétique comme provenant d'un mélange d'entités magnétiques en état superparamagnétique, avec la présence d'interactions ferromagnétiques faibles, et d'entités magnétiques en interactions antiferromagnétiques avec une légère composante ferromagnétique ("*canting*"). Actuellement, l'équipe essaye de modéliser la répartition statistique des ions Co^{2+} dans la matrice ZnO afin de mieux comprendre les éléments gouvernant les propriétés magnétiques et inhibant ici l'apparition d'un comportement ferromagnétique, pourtant déjà recensé dans la littérature sur toute une série de composés.

Annexe A

La diffraction des rayons X

A.1. Principe général

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique permettant la caractérisation des phases cristallisées (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). A partir de cette analyse, il est possible d'obtenir des informations structurales (symétrie, groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques, taille et forme des cristallites) .

Le faisceau de rayons X, provenant d'une anti-cathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,540562\,\text{Å}$, $K\alpha_2 = 1,54439\,\text{Å}$), provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau de chaque atome. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence (diffusion Rayleigh) qui interféreront entre-elles de manière constructive ou destructive. Les directions suivant lesquelles les interférences seront constructives donneront lieu à des pics de diffraction, ces directions étant données par la relation de Bragg :

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

avec d_{hkl} la distance entre deux plans cristallographiques ou distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les pics de diffraction sont définis par trois paramètres que sont la position, l'intensité et la forme. Tout d'abord, la position des pics dépend des paramètres a, b, c, α, β, γ de la maille cristalline, qui permettent d'exprimer d_{hkl}, ainsi que de la longueur d'onde utilisée pour l'analyse.

L'intensité diffractée est, quant à elle, reliée au facteur de structure qui est associé aux positions atomiques. La forme des raies de diffraction résulte du produit de convolution de trois fonctions :

- une fonction de distribution de la longueur d'onde incidente
- une fonction instrumentale liée à l'appareillage utilisé
- une fonction liée à la nature de l'échantillon (taille et morphologie des cristallites, micro-contraintes)

Pour déterminer une structure cristalline à partir d'un traitement global d'un diffractogramme, il existe deux approches : l'affinement sans contraintes structurales (méthode Le Bail) ou affinement avec contraintes structurales (méthode Rietveld).

A.2. Affinement Le Bail

La méthode de Le Bail permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Ce genre d'affinement nécessite de connaître, au préalable, le groupe d'espace du composé et d'avoir une bonne estimation des paramètres de maille.

Dans un diffractogramme de poudre, les raies apparaissent au-dessus d'un fond continu qui est généralement exprimé par un polynôme d'ordre 5 au maximum. Pour rendre compte de la forme des pics de diffraction, la fonction analytique la plus utilisée est la fonction Pseudo-Voigt (PV), combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G$$

Dans le programme FULLPROF, les fonctions n°5 (Pseudo-Voigt "classique") et n°7 (Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings) ont été utilisées pour réaliser les affinements présentés dans cette thèse.

A.2.1. Utilisation de la fonction n°5 de FULLPROF

Dans cette situation, l'évolution de la largeur à mi-hauteur H en fonction de l'angle de Bragg θ provient principalement de 3 contributions : l'instrument de mesure, la taille des domaines cohérents et les micro-contraintes. La largeur à mi-hauteur s'exprime alors de la manière suivante :

$$H^2 = (U + DST^2)\, tan^2\theta + V\, tan\theta + W + IG/cos^2\theta = H_{ins}^2 + H_L^2 + H_d^2$$

La contribution instrumentale est donnée par la loi de Caglioti :

$$H_{ins}^2 = U\, tan^2(\theta) + V\, tan(\theta) + W$$

où U,V et W sont des valeurs issues de l'affinement d'un diffractogramme d'un composé de référence, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. La contribution due à la taille des cristallites s'écrit, quant à elle, sous la forme $H_L^2 = IG/cos^2\theta$ et la contribution due aux micro-contraintes sous la forme $H_d^2 = (DST^2)\,tan^2\theta$.

A.2.2. Utilisation de la fonction n°7 de FULLPROF

Pour éviter de nombreuses hypothèses simplificatrices, il est plus judicieux d'utiliser la fonction n° 7 de FULLPROF. Cette fonction permet, en effet, de prendre en compte les contributions gaussiennes et lorentziennes associées à chaque source d'élargissement de pic (taille des cristallites, micro-contraintes). La largeur à mi-hauteur s'exprime alors à partir de deux relations :

$$H_g^2 = H_{ins,g}^2 + H_{L,g}^2 + H_{d,g}^2 = H_{ins,g}^2 + IG/cos^2\theta + DST^2\,tan^2\theta$$

$$H_l = H_{ins,l} + H_{L,l} + H_{d,l} = H_{ins,l} + Y/cos\theta + X\,tan\theta$$

Comme précédemment, les contributions instrumentales gaussiennes $H_{ins,g}$ et lorentziennes $H_{ins,l}$ sont obtenues à partir d'un diffractogramme d'un composé de référence. Dans le cadre de cette étude, le composé LaB_6 a été utilisé comme référence.

A.3. Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique tenant compte des contraintes structurales. Ce type d'affinement permet d'obtenir des informations sur les positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques ainsi que sur les facteurs d'agitation thermique. Outre la nécessité, tout comme pour l'affinement Le Bail, de connaître au préalable les paramètres de maille et le groupe d'espace, la nature des atomes constituant la maille doit être également connue.

Afin de juger de la qualité de l'affinement, différents facteurs de confiance sont mis à disposition :

$$cR_p = \frac{\sum \mid y_{i,obs} - y_{ic} \mid}{\sum \mid y_{i,obs} - y_{if} \mid} \quad cR_{wp} = \left[\frac{S}{\sum w_i \mid y_{i,obs} - y_{if} \mid^2}\right]^{1/2} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum \mid I_{k,obs} - I_{k,cal} \mid}{\sum I_{k,obs}}$$

avec $S = \sum w_i (y_{i,obs} - y_{ic})^2$ et $w_i = 1/\sigma_i^2$.

i : numéro du pas de mesure

$y_{i,obs}$: nombre de coups observés au pas "i"

y_{ic} : nombre total de coups calculés au pas "i"

y_{if} : nombre de coups de fond calculés au pas "i"

σ_i : écart-type sur y_i

k : indice de la réflexion considérée

$I_{k,cal}$: intensité calculée de la raie k (surface du pic théorique)

$I_{k,obs}$: intensité "observée" estimée de la raie k

Les valeurs cR_p et cR_{wp}, calculées sans le fond continu, sont les plus significatives de la validité des paramètres de forme de raies. Quant au facteur R_{Bragg}, il est considéré comme le meilleur indicateur "cristallochimique", c'est-à-dire le plus sensible aux paramètres structuraux.

Annexe B

La résonance magnétique nucléaire

B.1. L'effet Zeeman

La RMN utilise la propriété magnétique (rapport gyromagnétique non nul pour les spins nucléaires I $\neq$ 0) de certains isotopes des atomes constitutifs de l'échantillon observé. Sous l'effet d'un champ magnétique intense $\overrightarrow{B_0}$, ces noyaux porteurs d'un moment magnétique s'orientent et précessent autour de ce champ $\overrightarrow{B_0}$, avec une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor, proportionnelle à leur rapport gyromagnétique et au champ appliqué. Une expérience de RMN consiste à perturber l'équilibre d'aimantation ainsi établi en émettant, au niveau de l'échantillon, un champ radiofréquence (RF) à la fréquence du noyau observé, puis à enregistrer le signal de résonance cohérent généré par le retour à l'équilibre.

La RMN est donc une spectroscopie basée sur les transitions entre les niveaux d'énergie des moments de spins des noyaux. Sous l'effet du champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, pour les noyaux de spin nucléaire I $\neq$ 0, il se produit une levée de dégénérescence des états de spins en 2I+1 niveaux d'énergie équidistants. C'est l'effet Zeeman. Le référentiel du laboratoire est choisi tel que son axe Oz soit dirigé suivant $\overrightarrow{B_0}$, le Hamiltonien Zeeman correspondant s'écrit :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi\nu_0 I_Z$$

où ν_0 correspond à la fréquence de Larmor, généralement de l'ordre de la centaine de MHz, I_z est la composante du spin nucléaire $\vec{I}$ suivant Oz et γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

L'application d'un champ RF transversal $\overrightarrow{B_1}$, tournant à la fréquence de Larmor, permet

d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman. Ce sont ces transitions qui sont détectées en RMN. La précession libre du moment magnétique nucléaire permet de recueillir un signal (Free Induction Decay, FID) dans une bobine de réception. Le spectre final est obtenu par transformée de Fourier du signal recueilli.

Les caractéristiques des deux noyaux étudiés dans ce manuscrit sont rassemblées dans le tableau B.1.

Noyau	***Spin nucléaire***	***Abondance naturelle (%)***	***Fréquence de Larmor (MHz) à 2,3488 T (^1H = 100 MHz)***
^{19}F	1/2	100	94,06
^{27}Al	5/2	100	26,07

Table *B.1* – *Spin nucléaire, abondance naturelle et fréquence de Larmor des noyaux étudiés.*

Pour chaque type de noyau de l'élément observé, la condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement et des interactions qu'il subit. Ces perturbations de l'effet Zeeman affectent la position, le nombre et la forme des raies de résonance.

Dans le cas de la RMN du solide, pour des matériaux diélectriques, on distingue quatre types principaux de perturbations ou d'interactions qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et leurs intensités : l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction de couplage scalaire (ou couplage J) et l'interaction quadripolaire. Elles sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du cristallite dans le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$. Elles peuvent toutes se mettre sous la forme d'un tenseur de rang 2.

Les deux interactions étudiées dans ce manuscrit sont décrites ci-dessous.

B.2. Les perturbations de l'effet Zeeman

B.2.1. L'interaction de déplacement chimique

Elle traduit l'écrantage du champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$ par les électrons autour du noyau. Elle est donc directement liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé. Comme son nom l'indique, l'interaction de déplacement chimique provoque le déplacement de la raie de résonance. Elle est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est la principale grandeur mesurée en RMN du solide pour les noyaux de spin nucléaire égal à 1/2.

Le champ magnétique auquel est soumis le noyau est perturbé par son environnement électronique. Une contribution diamagnétique σ_d, positive, générée par la précession de Larmor des électrons périphériques dans le champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, tend à écranter le champ magnétique

vu par le noyau. Une contribution paramagnétique σ_p, négative, provient de la déformation des couches électroniques sous l'effet du champ magnétique et amplifie le champ magnétique au niveau du noyau. Ces deux contributions sont proportionnelles au champ $\overrightarrow{B_0}$ et le champ magnétique auquel est soumis le noyau peut donc s'écrire :

$$\vec{B} = \overrightarrow{B_0}(1 - \widetilde{\sigma})$$

avec σ le coefficient d'écran, tel que $\widetilde{\sigma} = \sigma_d + \sigma_p$, tenseur de rang 2 et de trace non nulle.

Du fait de cette interaction, chaque atome ayant un environnement électronique différent résonne à une fréquence caractéristique différente. Cette perturbation fait varier la fréquence de résonance de l'ordre de quelques kHz.

Le Hamiltonien d'écrantage électronique prend la forme suivante : $H_\sigma = \gamma \vec{I}.\widetilde{\sigma}.\overrightarrow{B_0}$. Dans le repère de ses axes propres, le tenseur d'écran s'écrit :

$$\widetilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & & \\ & \sigma_{yy} & \\ & & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{avec } |\sigma_{zz} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{yy} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{xx} - \bar{\sigma}| \text{ et } \bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

En général, c'est l'échelle de déplacement chimique δ qui est utilisée. La relation entre σ et δ est la suivante :

$$\delta(ppm) = \left(\frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}}\right).10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma).10^6$$

$$\text{où } \delta_{xx} = \tfrac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{xx}).10^6,\ \delta_{yy} = \tfrac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{yy}).10^6 \text{ et } \delta_{zz} = \tfrac{1}{3}(\sigma_{ref} - \sigma_{zz}).10^6$$

sont les composantes du tenseur de déplacement chimique dans ses axes propres. Trois paramètres décrivant le tenseur de déplacement chimique δ peuvent être définis :

- le déplacement chimique isotrope : $\delta_{iso}(ppm) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$
- l'anisotropie de déplacement chimique : $\delta_{aniso}(ppm) = \delta_{zz} - \delta_{iso}$
- le paramètre d'asymétrie : $\eta = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$

L'effet de la partie anisotrope dépend de l'orientation du tenseur par rapport au champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$. Dans le cas d'un spectre de poudre, on observe la superposition des contributions liées à l'orientation de chaque cristallite, ce qui se traduit par un élargissement des raies.

B.2.2. L'interaction quadripolaire

Les noyaux de spin nucléaire supérieur à 1/2 possèdent un moment électrique quadripolaire, dû à une distribution non sphérique des charges du noyau. Sauf en symétrie cubique, ils sont le siège d'une interaction quadripolaire ayant pour origine le couplage entre le moment électrique quadripolaire et le gradient de champ électrique (GCE) créé par la distribution des charges électriques autour du noyau. L'interaction quadripolaire traduit donc directement l'anisotropie de l'environnement électrique du noyau observé. Elle peut atteindre plusieurs MHz et conduit à un fort élargissement du spectre dans le cas des solides. Dans le cas des liquides, le mouvement brownien des molécules permet de la moyenner. Les spectres des liquides ne sont donc pas sensibles à cette interaction.

Le Hamiltonien quadripolaire décrivant l'interaction entre le moment quadripolaire électrique d'un noyau et le GCE peut s'écrire :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar}\vec{I}.\widetilde{V}.\vec{I}$$

où e est la charge de l'électron, $\hbar$ la constante de Planck h divisée par 2π, Q le moment quadripolaire du noyau et $\widetilde{V}$ le tenseur de rang 2 et de trace nulle du GCE au noyau de spin $\vec{I}$. Les valeurs propres V_{xx}, V_{yy} et V_{zz} de ce tenseur, exprimées dans son système d'axes propres, vérifient les relations suivantes :

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad (\text{ou} \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|) \text{ et } \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

En définissant le paramètre d'asymétrie $\eta_Q = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}$ avec $0 \leq \eta_Q \leq 1$, le Hamiltonien prend la forme :

$$H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)\hbar}\left[3I_z^2 - I^2 + {}^1\!/_2\eta_Q(I_x^2 - I_y^2)\right]$$

Selon les auteurs, sont définies la fréquence quadripolaire $\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h}$ ou la constante de couplage quadripolaire $C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h}$.

La fréquence quadripolaire ou la constante de couplage quadripolaire et le paramètre d'asymétrie sont mesurables sur un spectre RMN. La fréquence quadripolaire est proportionnelle à l'intensité de l'interaction. Le paramètre d'asymétrie caractérise l'écart à la symétrie axiale du GCE.

B.3. Acquisition des spectres RMN

Dans les liquides, le mouvement brownien des molécules permet de moyenner la partie anisotrope du tenseur de déplacement chimique et du couplage J, ainsi que les interactions dipolaire et quadripolaire. Les spectres obtenus présentent alors des raies très fines. Pour les échantillons solides, des techniques expérimentales ont été développées pour reproduire l'effet du mouvement brownien des liquides afin d'augmenter la résolution spectrale, en affinant les raies. La technique systématiquement mise en œuvre est la rotation à l'angle magique (MAS) [157].

B.3.1. La rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS)

La méthode consiste à placer l'échantillon dans un rotor en rotation rapide autour d'un axe faisant un angle θ avec la direction du champ magnétique uniforme $\overrightarrow{B_0}$. Pour les interactions de déplacement chimique et dipolaire, et pour l'interaction quadripolaire au premier ordre, on peut montrer que la pulsation de résonance ω des noyaux dans un échantillon en rotation et soumis à ces interactions, s'écrit sous la forme :

$$\omega = \omega_0 + \omega_2 P_2(cos\theta) \quad \text{avec } P_2(cos\theta) = \frac{3cos^2\theta - 1}{2}$$

où ω_2 est une quantité dont l'expression dépend de l'interaction considérée.

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de 54,74° (angle magique, fig. B.1) par rapport à la direction du champ $\overrightarrow{B_0}$, permet d'annuler le polynôme de Legendre d'ordre 2 ($P_2(cos\theta)$) et de ce fait, de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire au premier ordre. La fréquence de rotation doit être supérieure ou égale à l'interaction pour annuler son effet.

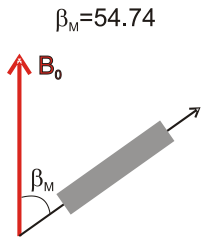

FIGURE B.1 – *Orientation du rotor par rapport à B_0.*

Pour un noyau de spin I = 1/2 (absence d'interaction quadripolaire), seule la contribution isotrope δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation. Plus la vitesse de rotation est grande, plus l'effet de l'interaction dipolaire est réduit, donc plus les raies sont fines. Les spectres à haute vitesse donnent les raies les plus

fines et permettent une bonne précision sur la mesure du déplacement chimique isotrope.

La technique MAS introduit une nouvelle périodicité temporelle et fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Ainsi, plus la fréquence de rotation est élevée, plus les bandes de rotations sont distantes des raies de résonance.

Leurs intensités dépendent des interactions de déplacement chimique, de couplage dipolaire et de la vitesse de rotation. Les intensités relatives des raies sur un spectre MAS sont proportionnelles à la multiplicité des sites du noyau observé.

B.3.2. SATRAS (SAtellite TRAnsition Spectroscopy)

Pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier, le spectre est composé d'une raie centrale correspondant à la transition $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ et de raies satellites correspondant aux autres transitions $m \leftrightarrow m + 1$. Du fait que la raie centrale n'est sensible qu'à l'interaction au second ordre des perturbations, elle est très intense sur un spectre de poudre. Les expériences SATRAS mettent en œuvre la rotation à l'angle magique dans des expériences à une impulsion sur les noyaux quadripolaires. L'irradiation doit être non sélective, avec un temps de pulse court de façon à avoir une irradiation large sur toutes les transitions, pour tous les cristallites qui composent la poudre. On parle alors de régime linéaire, pour lequel la condition à satisfaire est [158] :

$$\left(I + \frac{1}{2}\right) \nu_{RF} t \leq \frac{1}{12}$$

Les intensités relatives des raies sont alors proportionnelles à la multiplicité des sites des noyaux étudiés, les spectres sont quantitatifs.

B.3.3. Conditions expérimentales

Lors de cette thèse, les analyses RMN de ^{27}Al sur les oxydes de zinc ont été effectuées à l'ICMCB par Michel Ménétrier. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 500 à la fréquence de Larmor de 130,3 MHz. Les échantillons ont été placés dans des rotors de zircone de 2,5 mm de diamètre dont la vitesse de rotation est de 30 kHz. Une impulsion magnétique de 1 µs a été appliquée sur les échantillons, le champ alternatif appliqué étant décalé d'un angle $\pi/12$ par rapport au champ B_0. Le temps de recyclage choisi est de de 30 s. Pour l'aluminium, les références utilisées sont une solution de nitrate de concentration 1 mol/L (0 ppm) et un échantillon solide de $Al(PO_3)_3$ de déplacement chimique -21,4 ppm.

En ce qui concerne l'étude des fluorures de zinc ZnF_2, les analyses RMN de ^{19}F et ^{27}Al ont été effectuées au Mans par Monique Body (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, LPEC)

et Christophe Legein (Laboratoire des Oxydes et des Fluorures, LdOF). Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 (B_0 = 7 T, fréquences de Larmor de ^{19}F et ^{27}Al respectivement égales à 282,2 MHz et 78,2 MHz). Les échantillons ont été placés dans des rotors de 2,5 mm de diamètre, pour lesquels la fréquence de rotation peut atteindre 35 kHz. Les spectres RMN MAS de ^{19}F ont été acquis en utilisant l'expérience d'écho de Hahn [159] car elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort après chaque impulsion radiofréquence. Une impulsion $\pi/2$ de 2,7 µs et un temps de recyclage de 10 s ont été appliqués. $CFCl_3$ a été utilisé comme référence (0 ppm). Pour les spectres RMN SATRAS de ^{27}Al, une impulsion de 1 µs et un temps de recyclage de 1 s ont été appliqués. Une solution de nitrate d'aluminium, de concentration 1 mol/L, a été utilisée comme référence (0 ppm).

Annexe C

Le magnétomètre à SQUID

Le SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) est un interféromètre quantique supraconducteur utilisé comme détecteur de flux magnétique dans les magnétomètres. Il s'agit d'un anneau supraconducteur avec une ou deux zones de faible épaisseur, appelées jonctions Josephson, qui peuvent être, par exemple, une barrière isolante de l'ordre du nanomètre. Josephson a, en effet, montré qu'à travers une telle barrière, les paires de Cooper, porteurs à l'origine de la supraconductivité, peuvent circuler par effet tunnel, créant ainsi un supracourant qui peut être modifié par un champ magnétique extérieur. Cependant, la supraconductivité n'existe que si le courant créé n'excède pas le courant critique, au-delà duquel la jonction retourne à son état conducteur classique [160].

Figure *C.1* – *Magnétomètre SQUID MPMS5 (galerie photos ICMCB).*

Quand un matériau supraconducteur est soumis à un champ magnétique, il apparaît un courant d'écrantage, qui circule à la surface du matériau, générant un champ magnétique qui annule exactement le champ appliqué. De la même façon, si le courant d'écrantage dépasse le courant critique, le matériau supraconducteur transite vers son état conducteur normal. Le flux magnétique

pénètre alors dans l'espace délimité par l'anneau et le courant d'écrantage diminue en-dessous de sa valeur critique : la matériau redevient supraconducteur. Ainsi, le courant d'écrantage est une fonction périodique du flux magnétique appliqué ($T.m^{-2}$), de période $\phi_0 = 2{,}07.10^{-7}$ $G.cm^{-2}$, flux quantique élémentaire. Pour de faibles variations de flux magnétiques externes, le courant d'écrantage varie linéairement, ce qui permet de mesurer de très faibles variations de flux.

L'appareil utilisé lors de cette thèse est un appareil commercial Quantum Design, modèle MPMS-5. Les acquisitions ont été réalisées en *Zero-Field Cooled* (ZFC), la gamme de température analysée variant de 3 à 300K avec un champ maximal de 50 kOe (pas de 5000 Oe).

Annexe D

Mesures opto-électroniques

D.1. Mesures électriques

La résistivité des pastilles de ZnO a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure 4 pointes, représenté en fig. D.1. La mesure consiste à alimenter l'échantillon par une source de courant constante et à mesurer la différence de potentiel qui en découle.

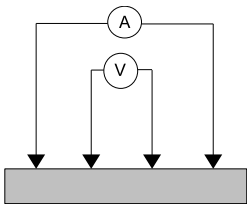

Figure *D.1* – *Dispositif de mesures électriques 4 pointes.*

Cette technique donne accès directement à la conduction électrique qui doit être corrigée par le facteur de forme K de manière à déterminer la résistivité de l'échantillon : $\rho = {}^{I}/_{UK}$, avec I l'intensité en A, U la tension en V et K le facteur de forme en cm^{-1}.

De manière générale pour le dispositif 4 pointes, le facteur de forme est décrit par l'équation de Laplume [161] :

$$K = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{z} ln\left[ch\frac{\pi a}{y}\right] + f\left(\frac{a}{z}\right)\right)$$

$$f(\frac{a}{z}) = \frac{1}{4a} + \frac{1}{z}\sum\left[\frac{1}{\sqrt{({}^{a}/_{z})^2 + n^2}} - \frac{1}{\sqrt{({}^{2a}/_{z})^2 + n^2}}\right]$$

avec a la distance entre deux pointes, y la largeur de l'échantillon et z son épaisseur.

D.2. Mesures optiques

Les propriétés optiques des matériaux ont été étudiées par spectrométrie de réflexion diffuse entre 200 et 2500 nm. L'appareillage commercial utilisé est un spectrophotomètre Cary 5000E équipé d'une sphère d'intégration. Pour réaliser la mesure, les poudres sont placées dans une cellule en Suprasil® munie d'une fenêtre en quartz. La sphère d'intégration est recouverte de halon (PTFE dont quelques groupements F^- sont remplacés par des groupements Cl^-), matériau très réfléchissant sur la gamme de longueur d'onde étudiée. Par ailleurs, chaque spectre de réflexion diffuse est corrigé par le spectre du halon (1 $g.cm^{-3}$), utilisé comme "blanc" (matériau réfléchissant quasiment 100% de la lumière).

Annexe E

Mesures du potentiel zêta

La plupart des particules dispersées en milieu aqueux acquièrent une charge de surface soit par ionisation des groupements de surface soit par adsorption d'espèces chargées. Dans le cas des oxydes, le phénomène de ionisation de surface est prépondérant puisque ceux-ci présentent, en surface, un grand nombre de groupements hydroxyles amphotères (capables de se protoner ou se déprotoner) :

$$MOH_2^+ \overset{H^+}{\longleftarrow} M-OH \overset{OH^-}{\longrightarrow} M(OH)_2^-$$

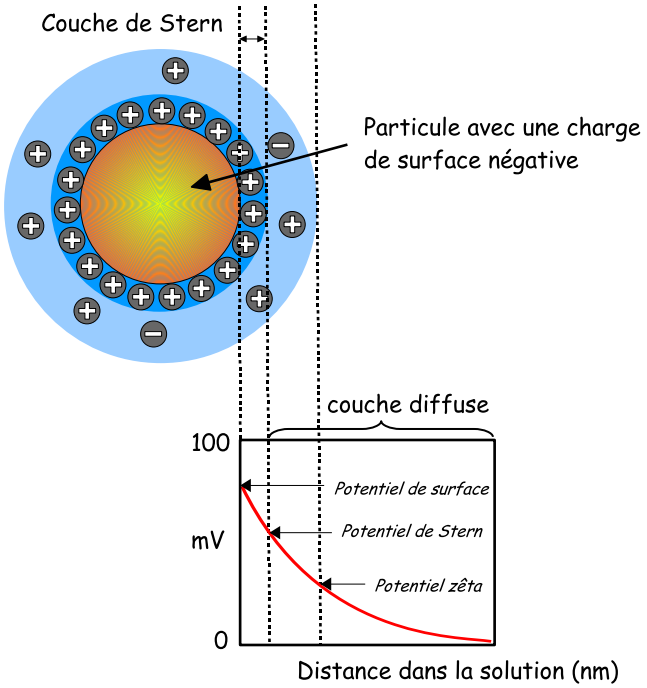

Figure E.1 – *Représentation schématique de la variation du potentiel électrique en fonction de la distance à l'interface dans le modèle de la double couche électrique (modèle de Gouy-Chapman). [155]*

Selon le modèle de Gouy-Chapman (fig. E.1), il existe deux domaines à la surface d'une particule : la couche de Stern et la couche diffuse. La couche de Stern est une couche d'eau fortement structurée dans laquelle les ions H^+ et OH^- peuvent diffuser de manière à générer des charges par protonation ou déprotonation des sites M-OH de surface. La couche diffuse est, quant à elle, constituée par des contre-ions soumis au potentiel de surface et répartis suivant la distance à l'interface.

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est généralement très proche du plan délimitant la couche de Stern. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta ou ζ. Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel de Stern, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zéta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

Pour connaître les charges à la surface des particules, il faut étudier l'évolution du potentiel ζ en fonction du pH afin de déterminer le point de charge nulle, noté PCN. Le PCN correspond au pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre ($\zeta = 0$). Quand le pH est inférieur au PCN, la surface est chargée positivement et quand le pH est supérieur, la surface est chargée négativement.

Les mesures du potentiel ζ ont été réalisées avec un appareil Zetâsizer 3000HD de la société Malvern Instruments par une méthode d'électrophorèse capillaire associée à un interféromètre laser à effet Doppler. La dispersion est injectée dans une cellule capillaire dans laquelle est appliqué un champ électrique impulsionnel. Au centre de la cellule de mesure, deux faisceaux laser s'entrecroisent, créant ainsi des franges d'interférences. Les vitesses des particules traversant les franges d'interférences constructives sont mesurées par effet Doppler en fonction du champ appliqué [155].

Bibliographie

[1] M. Elias and J. Lafait. *La couleur, Lumière, vision et matériaux.* Belin, Paris, 2006. ISBN 2-7011-4192-3.

[2] B. Di Bartolo. *Luminescence of Inorganic solids.* Plenum Press, 1977. ISBN 0306400340.

[3] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-state physics : an introduction to principles of materials science.* Berlin, 2ème édition edition, 1996. ISBN 3-540-58573-7.

[4] C. Kittel, E. Kolb and N. Bardon. *Physique de l'état solide.* Paris, 7ème édition edition, 1998. ISBN 2-10-003267-4.

[5] T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li. Characterization of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25 :58–65, 2000.

[6] I. Hamberg and C. G. Granqvist. Optical properties of transparent and heat-reflecting indium-tin-oxide films : experimental data and theoretical analysis. *Solar Energy Materials*, 11 :239–48, 1984.

[7] A. Hjortsberg, I. Hamberg, and C. G. Granqvist. Transparent and heat-reflecting indium tin oxide films prepared by reactive electron-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 90 :323–6, 1982.

[8] R. P. Howson, J. N. Avaritsiotis, M. I. Ridge, and C. A. Bishop. Formation of transparent heat mirrors by ion plating onto ambient temperature substrates. *Thin Solid Films*, 63 :163–7, 1979.

[9] C. M. Lampert. Heat mirror coatings for energy conserving windows. *Solar Energy Materials*, 6 :1–41, 1981.

[10] M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro, and N. Al-Dahoudi. Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials (Amsterdam, Netherlands)*, 26 :155–162, 2004.

[11] D. C. Altamirano-Juarez, G. Torres-Delgado, S. Jimenez-Sandoval, O. Jimenez-Sandoval, and R. Castanedo-Perez. Low-resistivity ZnO :F :Al transparent thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82 :35–43, 2004.

[12] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan. Electrical and optical studies of ZnO :Ga thin films fabricated via the sol-gel technique. *Thin Solid Films*, 410 :142–146, 2002.

[13] Material Distribution Corporation. Solar control film. US Patent 3,775,226, 27-11-1973.

[14] Mitsubishi Materials Corporation. Infrared ray cutoff material and infraref cutoff powder use for same. US Patent 5,518,810, 21-05-1996.

[15] J. Park. Powder for isolating infrared rays and isolating solution and goods using the same. WO 2004/090049, 07-04-2003.

[16] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles.* New York, 1998. ISBN 0471293407.

[17] C. Guillen and J. Herrero. Transparent conductive ITO/Ag/ITO multilayer electrodes deposited by sputtering at room temperature. *Optics Communications*, 282 :574–578, 2009.

[18] Saint Gobain Glass France. Glazing provided with stack thin layers reflecting infrared rays and/or solar radiation. WO 03/010105, 06-02-2003.

[19] P. Grosse, R. Hertling, and T. Mueggenburg. Design of low emissivity systems based on a three-layer coating. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218 :38–43, 1997.

[20] R. J. Martin-Palma, R. Gago, M. Vinnichenko, and J. M. Martinez-Duart. In-depth optical and structural study of silver-based low-emissivity multilayer coatings for energy-saving applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37 :1554–1557, 2004.

[21] A. D. Rakic. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films : application to aluminum. *Applied Optics*, 34 :4755–67, 1995.

[22] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B : Solid State*, 6 :4370–9, 1972.

[23] Roy G. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25 :52–57, 2000.

[24] H. Mizoguchi and P. M. Woodward. Electronic structure studies of main group oxides possessing edge-sharing octahedra : Implications for the design of transparent conducting oxides. *Chemistry of Materials*, 16 :5233–5248, 2004.

[25] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, and S. Alaya. Electrical and optical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtered from an aerogel nanopowder target. *Nanotechnology*, 18 :445702/1–445702/6, 2007.

[26] H. Gomez, A. Maldonado, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, and M. de la L. Olvera. Properties of Al-doped ZnO thin films deposited by a chemical spray process. *Materials Characterization*, 58 :708–714, 2007.

[27] M. Sugiyama, A. Murayama, T. Imao, K. Saiki, H. Nakanishi, and S. F. Chichibu. Helicon-wave-excited plasma sputtering deposition of Ga-doped ZnO transparent conducting films. *Physica Status Solidi A*, 203 :2882–2886, 2006.

[28] S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra. Annealing studies of undoped and indium-doped films of zinc oxide. *Thin Solid Films*, 122(1) :31–43, 1984.

[29] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai. Electrical and optical properties of boron-doped zinc oxide thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 70 :7119–23, 1991.

[30] G. Frank, E. Kauer, and H. Koestlin. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors. *Thin Solid Films*, 77 :107–17, 1981.

[31] G. Frank, E. Kauer, H. Koestlin, and F. J. Schmitte. Transparent heat-reflecting coatings for solar applications based on highly doped tin oxide and indium oxide. *Solar Energy Materials*, 8 :387–98, 1983.

[32] I. Hamberg and C. G. Granqvist. Optical properties of transparent and heat-reflecting indium tin oxide films : the role of ionized impurity scattering. *Applied Physics Letters*, 44 :721–3, 1984.

[33] D. R. Kammler, T. O. Mason, D. L. Young, T. J. Coutts, D. Ko, K. R. Poeppelmeier, and D. L. Williamson. Comparison of thin film and bulk forms of the transparent conducting oxide solution Cd1+xIn2-2xSnxO4. *Journal of Applied Physics*, 90 :5979–5985, 2001.

[34] D. R. Kammler, T. O. Mason, D. L. Young, and T. J. Coutts. Thin films of the spinel Cd1+xIn2-2xSnxO4 transparent conducting oxide solution. *Journal of Applied Physics*, 90 :3263–3268, 2001.

[35] H. Kawazoe and K. Ueda. Transparent conducting oxides based on the spinel structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 :3330–3336, 1999.

[36] D. Ko, K. R. Poeppelmeier, D. R. Kammler, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. L. Williamson, D. L. Young, and T. J. Coutts. Cation distribution of the transparent conductor and spinel oxide solution Cd1+xIn2-xSnxO4. *Journal of Solid State Chemistry*, 163 :259–266, 2002.

[37] D. Segev and S. Wei. Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxides. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 71 :125129/1–125129/11, 2005.

[38] C. G. Granqvist and A. Hultaker. Transparent and conducting ITO films : new developments and applications. *Thin Solid Films*, 411 :1–5, 2002.

[39] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide : relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33 :R17–R32, 2000.

[40] H. Rafla-Yuan and J. F. Cordaro. Optical reflectance of aluminum-doped zinc oxide powders. *Journal of Applied Physics*, 69 :959–64, 1991.

[41] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 7(1) :85–90, 1997.

[42] K. Park, K. Y. Ko, W.-S. Seo, W.-S. Cho, J.-G. Kim, and J. Y. Kim. High-temperature thermoelectric properties of polycrystalline Zn1-x-yAlxTiyO ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 :813–817, 2007.

[43] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, and J. Hojo. Distribution and solubility limit of Ai in Al2O 3-doped ZnO sintered body. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, 115(1340) :254–258, 2007.

[44] R. Wang, A. W. Sleight, and D. Cleary. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders. *Chemistry of Materials*, 8 :433–9, 1996.

[45] T. Strachowski, E. Grzanka, W. Lojkowski, A. Presz, M. Godlewski, S. Yatsunenko, H. Matysiak, R. R. Piticescu, and C. J. Monty. Morphology and luminescence properties of zinc oxide nanopowders doped with aluminum ions obtained by hydrothermal and vapor condensation methods. *Journal of Applied Physics*, 102 :073513/1–073513/9, 2007.

[46] D. Nie, T. Xue, Y. Zhang, and X. Li. Synthesis and structure analysis of aluminum doped zinc oxide powders. *Science in China, Series B : Chemistry*, 51 :823–828, 2008.

[47] V. J. Norman. Diffusion of aluminum and gallium in zinc oxide. *Australian Journal of Chemistry*, 22 :325–9, 1969.

[48] N. Roberts, R.-P. Wang, A. W. Sleight, and W. Jr. Warren. 27Al and 69Ga impurity nuclear magnetic resonance in ZnO :Al and ZnO :Ga. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 57 :5734–5741, 1998.

[49] M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Park, H.K. Kim, and M.S. Jang. Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO. *Journal of Materials Science Letters*, 21(21) :1703–1704, 2002.

[50] K.H. Kim, S.H. Shim, K.B. Shim, K. Niihara, and J. Hojo. Microstructural and thermoelectric characteristics of zinc oxide-based thermoelectric materials fabricated using a spark plasma sintering process. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3) :628–632, 2005.

[51] K. F. Cai, E. Muller, C. Drasar, and A. Mrotzek. Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. *Materials Science & Engineering, B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, B104 :45–48, 2003.

[52] G. Westin, M. Wijk, and A. Pohl. Preparation and studies of ZnO :Al films and powders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 31 :283–286, 2004.

[53] A. de Souza Goncalves, S. A. Marques de Lima, M. R. Davolos, S. G. Antonio, and C. Paiva-Santos. The effects of ZnGa2O4 formation on structural and optical properties of ZnO :Ga powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 :1330–1334, 2006.

[54] S. Katsuyama, Y. Takagi, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, H. Sakai, K. Yoshimura, and K. Kosuge. Thermoelectric properties of (Zn1-yMgy)1-xAlxO ceramics prepared by the polymerized complex method. *Journal of Applied Physics*, 92 :1391–1398, 2002.

[55] M. Snure and A. Tiwari. Band-gap engineering of Zn1-xGaxO nanopowders : Synthesis, structural and optical characterizations. *Journal of Applied Physics*, 104 :073707/1–073707/5, 2008.

[56] W. Shao, R. Ma, and B. Liu. Fabrication and properties of ZAO powder, sputtering target materials and the related films. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 13 :346–349, 2006.

[57] S. Du, Y. Tian, H. Liu, J. Liu, and Y. Chen. Calcination effects on the properties of gallium-doped zinc oxide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 :2440–2443, 2006.

[58] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao, and Q. L. Liang. Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions. *Journal of Applied Physics*, 100 :073714/1–073714/11, 2006.

[59] A. S. Shcheulin, T. S. Semenova, L. F. Koryakina, M. A. Petrova, A. K. Kupchikov, and A. I. Ryskin. Additive coloration of crystals of calcium and cadmium fluorides. *Optics and Spectroscopy*, 103 :660–664, 2007.

[60] P. F. Weller. Electrical and optical studies of doped CdF2-CaF2 crystals. *Inorganic Chemistry*, 5 :736–9, 1966.

[61] P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, S. P. Ivanov, B. P. Sobolev, A. S. Shcheulin, and A. I. Ryskin. A new class of holographic materials based on semiconductor CdF2 crystals with bistable centers. part ii. growth of optically perfect crystals. *Optics and Spectroscopy (Translation of Optika i Spektroskopiya)*, 92 :125–132, 2002.

[62] D. Hilger, S. A. Kazanskii, A. I. Ryskin, and W. W. Warren. NMR investigation of CdF2 :Ga. *Physica B : Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 308-310 :1020–1022, 2001.

[63] S. A. Kazanskii, D. S. Rumyantsev, and A. I. Ryskin. Dielectric response of semiconducting and photochromic CdF2 on microwaves. *Physica B : Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 308-310 :1038–1041, 2001.

[64] S. A. Kazanskii, A. I. Ryskin, A. S. Scheulin, R. A. Linke, and A. E. Angervaks. Dx center gratings in real-time holography. *Physica B : Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 308-310 :1035–1037, 2001.

[65] S. A. Kazanskii, D. S. Rumyantsev, and A. I. Ryskin. Ionized donor pairs and microwave and far-infrared absorption in semiconducting CdF2. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 65 :165214/1–165214/12, 2002.

[66] S. A. Kazanskii. Microwave measurements of electrical conductivity of CdF2 semiconductor crystals. *Physics of the Solid State (Translation of Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg))*, 46 :1622–1626, 2004.

[67] S. A. Kazanskii, A. S. Shcheulin, A. I. Ryskin, N. A. Sobolev, D. Hilger, and W. W. Warren. Electron statistics and cluster formation in CdF2 semiconductors with dx-centers. *Physica B : Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 401-402 :282–285, 2007.

[68] S. A. Kazanskii, A. S. Shcheulin, and A. I. Ryskin. Energy barrier between states of a bistable center in photochromic crystals CdF2 :Ga and CdF2 :In. *Optics and Spectroscopy*, 102 :419–425, 2007.

[69] J. D. Kingsley and J. S. Prener. Free charge carrier effects in cadmium fluoride. *Physical Review Letters*, 8 :315–16, 1962.

[70] E. A. Lebedev, Z. Frukacz, and T. Niemyski. Carrier mobility in cadmium fluoride. *Applied Physics Letters*, 11 :388, 1967.

[71] J. S. Prener and J. D. Kingsley. Mechanism of the conversion of CdF2 from an insulator to a semiconductor. *Journal of Chemical Physics*, 38 :667–71, 1963.

[72] M. Rubinstein and E. Banks. Color centers in cadmium fluoride. *Journal of the Electrochemical Society*, 106 :404–9, 1959.

[73] I. I. Saidashev, E. Yu. Perlin, A. I. Ryskin, and A. S. Shcheulin. The conductivity and Hall effect in CdF2 :In and CdF2 :Y. *Semiconductors*, 39 :506–513, 2005.

[74] V. A. Vazhenin, A. P. Potapov, A. D. Gorlov, V. A. Chernyshev, S. A. Kazanskii, and A. I. Ryskin. Structure of paramagnetic defects in cadmium fluoride doped with yttrium and gadolinium. *Physics of the Solid State*, 48 :686–692, 2006.

[75] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxide and fluorides. *Acta Crystallographica, Section B : Structural Science*, 25 :925–46, 1969.

[76] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)iron/(001)chromium magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61 :2472–5, 1988.

[77] A. Fouchet. *Croissance et caractérisation de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé.* PhD thesis, Université de Caen, Basse-Normandie, 2006. Chimie des Matériaux, 172 p.

[78] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science & Engineering*, R62 :1–35, 2008.

[79] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 82 :403–5, 1951.

[80] K. Yosida. *Theory of Magnetism*. Springer, 1996. ISBN-13 978-3540606512.

[81] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4 :173–179, 2005.

[82] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science (Washington, D. C.)*, 287 :1019–1022, 2000.

[83] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle. d'Aubigne. Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B : Condensed Matter*, 55 :R3347–R3350, 1997.

[84] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle D'aubigne. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Physical Review Letters*, 79 :511–514, 1997.

[85] P. Kossacki, D. Ferrand, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigne, J.-L. Staehli, J.-D. Ganiere, W. Bardyszewski, K. Swiatek, M. Sawicki, J. Wrobel, and T. Dietl. Ordered magnetic phase in Cd1-xMnxTe/Cd1-y-zMgyZnzTe :N heterostructures : magnetooptical studies. *Physica E : Low-Dimensional Systems & Nanostructures (Amsterdam)*, 6 :709–712, 2000.

[86] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Lye. (GaMn)As : a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69 :363–365, 1996.

[87] M. A. Chuev, B. A. Aronzon, E. M. Pashaev, M. V. Koval'chuk, I. A. Subbotin, V. V. Rylkov, V. V. Kvardakov, P. G. Medvedev, B. N. Zvonkov, and O. V. Vikhrova. Diluted magnetic semiconductors : Actual structure and magnetic and transport properties. *Russian Microelectronics*, 37 :73–88, 2008.

[88] J. Alaria, H. Bieber, S. Colis, G. Schmerber, and A. Dinia. Absence of ferromagnetism in Al-doped Zn0.9Co0.10O diluted magnetic semiconductors. *Applied Physics Letters*, 88 :112503/1–112503/3, 2006.

[89] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, J. Kortus, and A. Dinia. Antiferromagnetism in bulk Zn1-xCoxO magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. *Applied Physics Letters*, 87 :052501/1–052501/3, 2005.

[90] L. Peng, H-W. Zhang, Q-Y. Wen, Y-Q. Song, H. Su, and J. Q. Xiao. Origin of room-temperature ferromagnetism for cobalt-doped ZnO diluted magnetic semiconductor. *Chinese Physics Letters*, 25 :1438–1441, 2008.

[91] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, 2 :673–677, 2003.

[92] D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, S. E. Lofland, S. Dhar, C. J. Metting, S. R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K. V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, and T. Venkatesan. On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system. *Nature Materials*, 3 :709–714, 2004.

[93] X-C. Liu, E-W. Shi, Z-Z. Chen, B-Y. Chen, T. Zhang, L-X. Song, K-J. Zhou, M-Q. Cui, W-S. Yan, Z. Xie, B. He, and S-Q. Wei. Effect of oxygen partial pressure on the local structure and magnetic properties of Co-doped ZnO films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :025208/1–025208/5, 2008.

[94] B-B. Li, H-L. Shen, R. Zhang, X-Q. Xiu, and Z. Xie. Structural and magnetic properties of codoped ZnO based diluted magnetic semiconductors. *Chinese Physics Letters*, 24 :3473–3476, 2007.

[95] J. H. Park, Min G. Kim, Hyun M. Jang, Sangwoo Ryu, and Young M. Kim. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 84 :1338–1340, 2004.

[96] S. Venkataraj, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, T. Ohgaki, H.i Ryoken, and H. Haneda. Structural and magnetic properties of Mn-ion implanted ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 102 :014905/1–014905/7, 2007.

[97] Z. H. Wang, D. Y. Geng, S. Guo, W. J. Hu, and Z. D. Zhang. Ferromagnetism and superparamagnetism of ZnCoO :H nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 92 :242505/1–242505/3, 2008.

[98] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. *Applied Surface Science*, 223 :62–67, 2004.

[99] T. Fukumura, H. Toyosaki, and Y. Yamada. Magnetic oxide semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 20 :S103–S111, 2005.

[100] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox, and G. A. Gehring. Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature. *New Journal of Physics*, 8 :No pp. given, 2006.

[101] C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, X. B. Wang, Y. X. Shen, F. Pan, Y. N. Xie, T. Liu, H. T. Zhou, and Z. Fan. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator : Co-doped ZnO. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 73 :024405/1–024405/6, 2006.

[102] J. L. MacManus-Driscoll, N. Khare, Y. Liu, and M. E. Vickers. Structural evidence for Zn interstitials in ferromagnetic Zn1-xCoxO films. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, 19 :2925–2929, 2007.

[103] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 79 :988–990, 2001.

[104] S. Ramachandran, A. Tiwari, and J. Narayan. Zn0.9Co0.1O-based diluted magnetic semiconducting thin films. *Applied Physics Letters*, 84 :5255–5257, 2004.

[105] N. H. Hong, V. Brize, and J. Sakai. Mn-doped ZnO and (Mn,Cu)-doped ZnO thin films : does the Cu doping indeed play a key role in tuning the ferromagnetism? *Applied Physics Letters*, 86 :082505/1–082505/3, 2005.

[106] X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, and F. Pan. Enhancement of electrical and ferromagnetic properties by additional Al doping in Co :ZnO thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19 :296208/1–296208/10, 2007.

[107] D. Chakraborti, S. Ramachandran, G. Trichy, J. Narayan, and J. T. Prater. Magnetic, electrical, and microstructural characterization of ZnO thin films codoped with Co and Cu. *Journal of Applied Physics*, 101 :053918/1–053918/7, 2007.

[108] Y. He, P. Sharma, K. Biswas, E. Z. Liu, N.i Ohtsu, A. Inoue, Y. Inada, M. Nomura, J. S. Tse, S. Yin, and J. Z. Jiang. Origin of ferromagnetism in ZnO codoped with Ga and Co : Experiment and theory. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 78 :155202/1–155202/7, 2008.

[109] N. R. Aghamalyan, E. A. Kafadaryan, R. K. Hovsepyan, and S. I. Petrosyan. Absorption and reflection analysis of transparent conductive Ga-doped ZnO films. *Semiconductor Science and Technology*, 20 :80–85, 2005.

[110] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, and I. Sieber. Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO :Al films. *Thin Solid Films*, 342 :167–173, 1999.

[111] L. Zhang, F. Gan, and P. Wang. Evaluation of refractive-index and material dispersion in fluoride glasses. *Applied Optics*, 33 :50–6, 1994.

[112] D. Y. Popov. Optical properties of oxides and fluorides with a rutile-type structure in terms of the point-dipole model. *Crystallography Reports (Translation of Kristallografiya)*, 47 :829–831, 2002.

[113] R. J. D Tilley. *Colour and the optical properties of materials.* Wiley, Paris, 2000. ISBN 0-471-85197-3.

[114] V. A. Karpina, V. I. Lazorenko, C. V. Lashkarev, V. D. Dobrowolski, L. I. Kopylova, V. A. Baturin, S. A. Pustovoytov, A. J. Karpenko, S. A. Eremin, P. M. Lytvyn, V. P. Ovsyannikov, and E. A. Mazurenko. Zinc oxide : Analogue of GaN with new perspective possibilities. *Crystal Research and Technology*, 39 :980–992, 2004.

[115] Y. Nakanishi, S. Naito, T. Nakamura, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka. The influence of residual O2 gas in vacuum on the structural and luminescent properties of ZnF2 :Mn thin films. *Applied Surface Science*, 92 :400–3, 1996.

[116] D. Chakraborti, G. Trichy, J. Narayan, J. T. Prater, and D. Kumar. Effect of Al doping on the magnetic and electrical properties of Zn(Cu)O based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 102 :113908/1–113908/7, 2007.

[117] N. Khare, M. J. Kappers, M. Wei, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll. Defect-induced ferromagnetism in Co-doped ZnO. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, 18 :1449–1452, 2006.

[118] M. Gaudon, O. Toulemonde, and A. Demourgues. Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond considerations. *Inorganic Chemistry*, 46(26) :10996–11002, 2007.

[119] M. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 11-07-1967. US 3,330,697.

[120] J. Lin, M. Yu, C. Lin, and X. Liu. Multiform oxide optical materials via the versatile pechini-type sol-gel process : Synthesis and characteristics. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 :5835–5845, 2007.

[121] P. A. Lessing. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, 68 :1002–7, 1989.

[122] R. Das and S. Ray. Zinc oxide-a transparent, conducting IR-reflector prepared by rf-magnetron sputtering. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36 :152–155, 2003.

[123] J-P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde.* CNRS Editions, 1994. ISBN-2 7296 0526 6.

[124] G. A. Parks. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews (Washington D.C.)*, 65 :177–98, 1965.

[125] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z. Yuan, T. Ren, M. Halasa, and B. Su. Hierarchically assembled porous ZnO nanoparticles : synthesis, surface energy, and photocatalytic activity. *Chemistry of Materials*, 19 :5680–5686, 2007.

[126] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong, and Y. Zhu. Photocorrosion suppression of ZnO nanoparticles via hybridization with graphite-like carbon and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 :gl2368–2374, 2009.

[127] M.S. Jang, M.K. Ryu, M.H. Yoon, S.H. Lee, H.K. Kim, A. Onodera, and S. Kojima. A study on the Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics. *Current Applied Physics*, 9(3) :651–657, 2009.

[128] C. Noguera. *Physique et chimie des surface d'oxydes.* Eyrolles, 1995. ISBN 2-212-05801-2.

[129] A. Demourgues. *Intercalation électrochimique de l'oxygène dans des réseaux d'oxydes dérivés de la perovskite : corrélation structure-propriétés électroniques.* PhD thesis, Université de Bordeaux I, 1992. Chimie, 237 p.

[130] N. Kashii, H. Maekawa, and Y. Hinatsu. Dynamics of the cation mixing of MgAl2O4 and ZnAl2O4 spinel. *Journal of American Ceramic Society*, 82 :1844–1848, 1999.

[131] N. Pellerin, C. Dodane-Thiriet, V. Montouillout, M. Beauvy, and D. Massiot. Cation sublattice disorder induced by swift heavy ions in MgAl2O4 and ZnAl2O4 spinels : 27Al solid-state NMR study. *Journal of Physical Chemistry B*, 111 :12707–14.

[132] J. F. Stebbins. Aluminum substitution in rutile titanium dioxide : New constraints from high-resolution 27Al NMR. *Chemistry of Materials*, 19 :1862–1869, 2007.

[133] I. D. Brown and D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica, Section B : Structural Science*, B41 :244–7, 1985.

[134] Jean-Luc. Adam. Optical properties and applications of fluoride glasses., 2000.

[135] F. Gan. Optical properties of fluoride glasses : a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184 :9–20, 1995.

[136] J. Lucas. Fluoride glasses for modern optics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 72 :177–81, 1995.

[137] S. D. Patil, V. M. Jali, and R. V. Anavekar. Synthesis and structural studies of Na2O-ZnO-ZnF2-B2O3 oxyfluoride glasses. *Bulletin of Materials Science*, 31 :631–634, 2008.

[138] J. Zhu, Z. Li, T. Liu, Y. Zhu, G. Tang, and C. Bai. EXAFS study of 20GaF3-15InF3-20CdF2-15ZnF2-20PbF2-10SnF2 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 :1182–1184, 2008.

[139] J. Grannec and L. Lozano. *Inorganic Solid Fluorides*, chapter Preparative Methods, pages 17–76. Materials Science Series. Academic Press, 1985. ISBN 0-12-313370-X.

[140] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. CEBELCOR, 1963.

[141] W. H.. Baur. Refinement of the crystal structure determination of some compounds of the rutile type. ii. the difluorides of manganese, iron, cobalt, nickel, and zinc. *Acta Crystallographica, Section B : Structural Science*, 11 :488–90, 1958.

[142] Helmut M. Haendler, Jr. Patterson, Wm. L., and Walter J. Bernard. The reaction of fluorine with zinc, nickel, and some of their binary compounds. some properties of zinc and nickel fluorides. *Journal of the American Chemical Society*, 74 :3167–8, 1952.

[143] J. W. Stout and Stanley A. Reed. The crystal structure of MnF2, FeF2, CoF2, NiF2, and ZnF2. *Journal of the American Chemical Society*, 76 :5279–81, 1954.

[144] L. M. Volkova, L. V. Samarets, S. A. Polishchuk, and N. M. Laptash. Crystal structure of zinc and cadmium fluoride hydroxides. *Kristallografiya*, 23 :951–5, 1978.

[145] J. N. O'Toole and A. V. Streltsov. Synchrotron x-ray analysis of the electron density in CoF2 and ZnF2. *Acta Crystallographica, Section B : Structural Science*, 57 :128–35.

[146] P. J. Chupas, M. F. Ciraolo, J. C. Hanson, and C. P. Grey. In situ X-ray diffraction and solid-state NMR study of the fluorination of gamma -Al2O3 with HCF2Cl. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :1694–1702, 2001.

[147] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.-Y. Buzare, F. Fayon, and A. Tressaud. Structural investigations and acidic properties of high surface area pyrochlore aluminum hydroxyfluoride. *Journal of Materials Chemistry*, 18 :2483–2492, 2008.

[148] R. Koenig, G. Scholz, R. Bertram, and E. Kemnitz. Crystalline aluminium hydroxy fluorides-suitable reference compounds for 19F chemical shift trend analysis of related amorphous solids. *Journal of Fluorine Chemistry*, 129 :598–606, 2008.

[149] R. Koenig, G. Scholz, A. Pawlik, C. Jaeger, B. van Rossum, H. Oschkinat, and E.. Kemnitz. Crystalline aluminum hydroxy fluorides : Structural insights obtained by high field solid state NMR and trend analyses. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 :15708–15720, 2008.

[150] H. A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, and H. Lieske. New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for michael additions. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :4616–4628, 2005.

[151] P. J. Chupas, D. R. Corbin, V. N. M. Rao, J. C. Hanson, and C. P. Grey. A combined solid-state NMR and diffraction study of the structures and acidity of fluorinated aluminas : Implications for catalysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 :8327–8336, 2003.

[152] G. Silly, C. Legein, J. Y. Buzare, and F. Calvayrac. Electric field gradients in fluoride crystalline powders : correlation of NMR measurements with ab initio calculations. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25 :241–251, 2004.

[153] S. Deka, R. Pasricha, and P. A. Joy. Synthesis and ferromagnetic properties of lightly doped nanocrystalline Zn1-xCoxO. *Chemistry of Materials*, 16 :1168–1169, 2004.

[154] T. Suzuki, H. Nagai, M. Nohara, and H. Takagi. Melting of antiferromagnetic ordering in spinel oxide CoAl2O4. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19 :145265/1–145265/5, 2007.

[155] S. Mornet. *Synthèse et modification chimiqu de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2002. Chimie, 201 p.

[156] N. Kernavanois, E. Ressouche, P. J. Brown, J. Y. Henry, and E. Lelievre-Berna. Magnetization distribution in paramagnetic CoO : A polarized neutron diffraction study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :3433–3443, 2003.

[157] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades. Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature (London, U. K.)*, 183 :1802–3, 1959.

[158] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, and H. J. Jakobsen. Satellite transitions in MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei. *Journal of Magnetic Resonance*, 95 :88–117, 1991.

[159] E. L. Hahn. Nuclear induction due to free larmor precession. *Physical Review*, 77 :297–8, 1950.

[160] E. du Tremolet de Lacheisserie. *Magnétisme. II- Matériaux et applications.* EDP Sciences, 2000. ISBN 2.86883-464-7.

[161] J. Laplume. Bases théoriques de la mesure de la résistivité et de la constante de Hall par la méthode des pointes. *L'onde électrique*, 335 :113–125, 1955.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés opto- et magnéto-électroniques des oxydes et fluorures de zinc. Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés d'absorption/réflexion dans le proche-IR de poudres d'oxyde de zinc dopées de manière aliovalente par l'aluminium ou le gallium. Une grande partie du travail a consisté en la détermination précise du taux de dopant introduit pour les différentes conditions expérimentales utilisées. Les taux de dopant déterminés ont ensuite été corrélés aux propriétés optiques mesurées par spectrométrie de réflexion diffuse. Nous avons voulu réaliser le même travail sur le fluorure de zinc mais nous avons été confrontés à la difficulté de doper ce composé par l'aluminium à cause de la grande stabilité chimique du fluorure AlF_3. En revanche, une étude structurale approfondie a été réalisée sur un hydroxyfluorure de zinc ZnOHF, précurseur pouvant être dopé de manière aliovalente. Dans la dernière partie du manuscrit, nous avons utilisé nos compétences relatives au suivi du dopage pour étudier l'effet des porteurs libres sur les propriétés magnétiques des oxydes de zinc dopés au cobalt. D'un point de vue expérimental, aucun effet des porteurs n'a été recensé, seul un comportement paramagnétique ayant été observé.

Mots-clés :

- absorption/réflexion NIR
- réflexion diffuse
- oxydes
- fluorures
- spintronique
- semi-conducteurs magnétiques dilués

Title :

Investigation of zinc oxides and fluorides : opto-electronic and magnetic properties

Abstract :

This work deals with the opto-electronic and magnetic properties of zinc oxides and fluorides. In a first part, NIR absorption/reflection properties of aluminium and gallium doped zinc oxides powders have been studied. Dopant rates have been accurately determined for different experimental conditions and correlated with optical properties which were measured by diffuse reflection spectrometry. The same investigation has been performed on zinc fluoride but this compound could not have been doped by aluminium because of high chemical stability of aluminium fluoride. However, a structural study has been carried out on zinc hydroxyfluoride, which can be doped by aluminium. The last part of this dissertation deals with the investigation of carriers effect, which can be followed by diffuse reflection, on magnetic properties of cobalt doped zinc oxide. Free carriers have been no effet, only a paramagnetic behaviour has been observed.

Keywords :

- NIR absorption/reflection
- diffuse reflection
- oxides
- fluorides
- spintronic
- diluted magnetic semiconductors